

**Федеральное агентство научных организаций
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический
институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук
(ФИАН)**

Научно-квалификационная работа (диссертация)

**ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УРАНИЛОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ
И ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

Аспирант
Лобойко Алексей Андреевич

Научный руководитель
Горелик В.С. проф., д.ф.-м.н.

«Допустить к защите»
«___»_____ г.

Москва
2018

Оглавление

| | |
|--|----|
| Введение..... | 3 |
| 1. Спектроскопия стоп-зон в пористых фотонных кристаллах..... | 22 |
| 2. Конверсионное отражение света в глобулярных фотонных кристаллах при возбуждении ультрафиолетовыми светодиодами..... | 29 |
| 3. Резонансное возбуждение фотолюминесценции в кристаллогидрате уранилацетата..... | 36 |
| 4. Резонансное возбуждение фотолюминесценции в кристаллах уранилацетата и натрий-уранилацетата..... | 41 |
| Заключение..... | 51 |
| Список литературы..... | 53 |

Введение

Ураниловые соединения представляют собой класс веществ, содержащих ураниловую группу UO_2 . Уран – это химический элемент, проявляющий активные свойства. Он вступает в реакцию с очень большим числом химических элементов, за исключением благородных газов.

При взаимодействии с воздухом, оксидная пленка покрывает уран. Но она не защищает уран от последующего окисления. При окислении урана образуются UO_2 . В виде порошка уран проявляет пирофорные свойства. Уран при непосредственном нагреве на воздухе горит.

Уран — это химический элемент с порядковым номером в таблице Менделеева девяносто два. Внешне уран представляет собой серебристо-белый глянцеватый металл, в таблице Менделеева обозначается английской буквой U. Без примесей уран немного мягче, чем сталь, ковкий, гибкий, содержится в литосфере и в гидросфере. Но в без примесном виде встречается редко. Уран является важным компонентом ядерного топлива.

Уран находит множество применений:

- Если при изготовлении стекла к нему добавить небольшое количество урана, то стекло приобретет зелено-желтый цвет
- Художники в своей палитре используют уран натрия желтого цвета
- Небольшие добавки урана придают краскам для росписи фарфоровых и керамических изделий самые разные цвета, отличающиеся по степени окисления урана
- В прошлом веке уранилнитрат широко применялся в процессе фотосъемки
- Особо мощные магниты удастся производить благодаря существованию сплавов железа и обедненного урана.

Уран, так же как и другие его соединения представляет серьезную угрозу для экологии. Весьма опасны аэрозоли на основе урана и его соединений. Для аэрозолей, способных к растворению в воде предельно допустимая концентрация (ПДК) в воздухе 0,015 мг/м³. А для нерастворимых в воде форм урана ПДК — 0,075 мг/м³. Если уран или его соединения случайно попадают в организм, то уран воздействует на все органы, являясь ядом. Уран образует необратимые связи с белками (в первую очередь с сульфидными группами аминокислот), как и множество подобных тяжёлые металлы, и приводит к полному нарушению их функций. Уран обладает способностью подавлять активность ферментов. При критическом уровне воздействия интоксикации возможны нарушения нервной системы.

В следствие этого крайне важно иметь возможность контроля присутствия ионов уранила в окружающей среде и в технологических процессах при его использовании. Таким образом представляется актуальным установление вида спектров фотолюминесценции и комбинационного рассеяния этих соединений.

Целью данной работы является установление условий повышения эффективности процессов фотолюминесценции и комбинационного рассеяния в ураниловых соединениях.

Решение поставленной задачи осуществляется за счёт резонансного возбуждения спектров фотолюминесценции (ФЛ) и комбинационного рассеяния (КР) ураниловых соединений, а также за счёт их введения в поры фотонных кристаллов.

Новизна данной работы заключается в повышении эффективности процессов фотолюминесценции и комбинационного рассеяния в ураниловых соединениях за счёт использования процессов резонансного возбуждения, использования волоконно-оптических устройств, мезопористых фотонных кристаллов и современных источников возбуждающего излучения (светодиодов и лазеров) для анализа спектров фотолюминесценции.

Применение мезопористых фотонных кристаллов в качестве несущих матриц, позволяет повысить интенсивность вторичного излучения при приближении частоты возбуждающего излучения к краям стоп-зоны фотонного кристалла.

Особенности запрещенной зоны в глобулярном фотонном кристалле

Первые попытки использования полученных результатов в микроволновой области были осуществлены в [1]. Группа исследователей из BellCommunicationResearch применила теорию запрещенных фотонных зон для описания свойств материала с гранецентрированной кубической решеткой. Авторы указанной работы предложили метод изготовления требуемых структур, а также произвели измерения положения запрещенной зоны в выращенных образцах. В соответствии с предсказаниями теории энергетическая щель в кристалле находилась в гигагерцовом диапазоне частот (13-15 ГГц).

Однако результаты численных расчетов на основе векторной модели электромагнитного поля приводили к противоречию с экспериментом. В работе [2] Льянг и Лю отмечают, что теория предсказывает отсутствие настоящей запрещенной зоны в кристаллах с ГЦК-решеткой. В лучшем случае, удастся определить провал в плотности фотонных состояний [3].

В 1990 году в Nature выходит статья под заголовком «Фотонные зонные щели ниспровергнуты» [4]. В ней Джон Мэддокс пишет, что «надежды на диэлектрические материалы, в которых распространение некоторых частот запрещено, похоже, должны быть разбиты трудностями реализации ожидаемых эффектов, а теперь и расчетами».

Но уже в декабре 1990-го в работе [5] Хо, Чан и Сукулис на основе данных, полученных при изучении стопки диэлектрических сфер в вакууме и сферических отверстий в диэлектрической среде, подтвердили, что в уже

изученной ГЦК-структуре действительно отсутствует запрещенная зона, тогда как в энергетическом спектре алмазоподобной кристаллической решетки имеется отчетливая щель. Это был большой успех, но оставалось неясным, как синтезировать подобный кристалл.

Наконец, в мае 1991 года в статье под заголовком «Надежда для фотонных зонных щелей» Яблонович отвечает на пессимизм Мэддокса: «Сэр, исследования фотонных зонных щелей не ниспровергнуты» [6]. Яблонович предлагает метод конструирования ГЦК-решетки из несферических атомов. Пластинка материала покрывается маской, образованной треугольным массивом отверстий, просверленных под углом $35,26^\circ$ к нормали и рассредоточенных на 120° по отношению к азимуту. Результирующее пересечение отверстий под поверхностью пластинки воспроизводит полностью трехмерную кубическую гранецентрированную структуру. Сверление может быть осуществлено либо реальным микро сверлением, либо реактивным ионным травлением, что создаст ГЦК-структуру в оптической области длин волн. Такой кристалл получил название яблоновита.

В том же 1991 году было осуществлено первое моделирование двумерных структур [7], а затем и квадратных, треугольных, шестиугольных решеток и т. д. [8].

Первые практические реализации двумерных структур со щелью в микроволновом диапазоне относятся к 1991-1992 гг. В работах [9] и [10] впервые были осуществлены экспериментальные исследования двумерных микроволновых фотонных кристаллов.

Предложенный в [11] метод синтеза фотонных кристаллов на основе яблоновита был развит в [12], где на основе трехцилиндрической структуры был создан кристалл с микроволновой запрещенной зоной, а также в [13], где

была получена щель в ближнем ИК-диапазоне для инверсной структуры яблоновита.

Из сказанного выше следует, что кристаллы, состоящие из фотонов, представляют собой объекты, интересные прежде всего своими многочисленными применениями в самых различных областях. Поэтому важной задачей является получение фотонных кристаллов искусственным образом.

С помощью современных технологий, получение таких структур как одномерные и двумерные фотонно-кристаллические структуры не представляют больших затрат. Применяются такие структуры в основном для того, чтобы подтвердить решение задачи, полученное теоретическими методами. Однако такие структуры имеют и практические приложения, например, они применяются для построения оптических фильтров и резонаторов.

Поэтому наиболее вероятно, что фотонные кристаллы выйдут на уровень массового производства в сфере телекоммуникаций [5]. Это можно объяснить тем, что в настоящее время хорошо исследованы двумерные фотонные кристаллы, на основе которых можно построить новые оптические волокна, которые можно представить, как несколько скрепленных вместе жил, центральная из которых пустая. Поэтому в поперечном сечении такая конструкция является двумерным фотонным кристаллом. Отличным проводником волокно становится при продольном направлении. Эксперименты показали, что такого рода конструкции имеют большой коэффициент полезного действия и дают возможность передавать значительно большую мощность, чем обычные волокна.

Что касается трёхмерных фотонно-кристаллических структур, то соответствующая теория рассеяния для фотонов на подобных решётках

начала развиваться с рентгеновского диапазона длин волн, здесь в качестве узлов являются атомы.

Особенность запрещённых зон для случая рентгеновского спектра состоит в том, что ширина их относительно невелика и возможны на малых участках кристалла, именно поэтому практически невозможно реализовать полную запрещенную зону.

Это можно объяснить тем, что диэлектрическая проницаемость изменяется на малую величину. Впервые полная фотонная запрещённая зона была получена эмпирически при исследовании на искусственной структуре с гранецентрированной решёткой в микроволновом диапазоне длин волн. Однако возникают большие сложности в создании таких фотонных кристаллов длина волны, запрещённой зоны которых приближается к диапазону видимого света. Примером фотонного кристалла, с полной запрещённой зоной являются искусственные опалы, при этом область запрещённой зоны находится в спектре собственных электромагнитных возбуждений.

Оправданным является использование фотонных кристаллов в качестве элементов квантовых компьютеров. Однако, здесь можно столкнуться с проблемой декогеренции, когда распад когерентности состояний происходит быстрее, чем требуется для вычисления, т.е. для того, чтобы уйти от этой проблемы нужно найти изолированную от окружения квантовую систему. Примером такой изолированной системы является трёхмерный фотонный кристалл, идеально запирающий фотоны определённого диапазона спектра частот внутри кристалла. Изоляция в данном случае очень велика. При взаимодействии определённого атома с фотонами должно наблюдаться генерирование монохроматического излучения, а также замораживание спонтанного распада.

Необходимо также отметить, что фотонные кристаллы открывают новые перспективы в исследовании нелинейных оптических эффектов. Например линейные волны, частоты которых лежат в диапазоне запрещённой зоны данного фотонного кристалла не могут распространяться в нём, однако волны нелинейные, частоты которых также попадают в диапазон запрещённой зоны для этого же кристалла имеют возможность распространения в кристалле. [6-7]

Управляя дисперсией и фазовой самомодуляцией фотонно-кристаллических структур, имеющих запрещённую зону посредством фотонных кристаллов с кубической оптической нелинейностью можно получить лазерные импульсы с длительностью, которая соответствует нескольким периодам оптического поля.

Процесс образования запрещённых зон в фотонном кристалле имеет ту же самую природу, что и явления процесса образования в диэлектриках или полупроводниковых материалах. Этот механизм можно объяснить распространением волны в среде, в которой присутствует периодическое поле. Поэтому, теория распространения волн в фотонно-кристаллических структурах имеет аналогию с квантовой теорией электронов в кристаллах, таким образом, позволяя прибегать к таким понятиям как блоховские волны, зоны Бриллюэна, обратная решётка.

Интересен также случай, когда фотонная запрещённая зона перекрывает запрещённую зону электрона. В таком случае начинают проявляться квантовые свойства фотонного кристалла. Что касается времени жизни возбуждённого атома, то оно существенно увеличивается.

У фотонно-кристаллических одномерных структур есть особенность: повышение эффективности преобразования излучения во вторую оптическую гармонику [11-13]. В работах [14-15] был установлен тот факт, что эффективность изменения во вторую гармонику может быть повышена в

случае, когда длины волн полей располагаются рядом с областями селективного отражения фотонных кристаллов. При наличии определённых сред в фотонном кристалле, наблюдаются дополнительные пики в спектрах интенсивности – вторая и третья оптические гармоники.

Если сравнивать с другими применениями фотонных кристаллов, распространению таких нелинейных волн в фотонном кристалле уделялось не так много внимания. Сильная зависимость направления луча от длины волны была обнаружена при исследовании образцов фотонных кремниевых кристаллов [16]. Таким образом, даже при вариации длины волны падающего излучения на малую величину (порядка 1%), преломлённый луч отклоняется на существенный угол (50 градусов). Заметим, что в обычных кристаллах преломлённый луч почти не менял бы свою траекторию. Поэтому если сравнивать угловую дисперсию в обычной призме или решётке с угловой дисперсией в фотонном кристалле, то последняя на два порядка больше. Такая сильная зависимость направления отражённого луча от угла падения, включая отрицательные показатели преломления, находит своё объяснение в [17].

Известны также другие примеры фотонных кристаллов с отрицательными показателями преломления [18-19]. Особенностью таких кристаллов является необычность некоторых основных оптических явлений. Например, при прохождении луча в кристалл из вакуума наблюдается преломление луча в сторону противоположную отклонению в обычном случае, т.е. луч падающий и луч преломлённый лежат с одной стороны от перпендикуляра к поверхности. Это явление можно полностью описать, если показатель преломления в законе Снеллиуса меньше нуля.

Очень важно в некоторых применениях фотонных кристаллов иметь возможность регулировать параметры запрещённой зоны, через ряд электрооптических эффектов. Таким образом, можно реализовать управление прохождением сигналов через совокупность оптических связей. Конечно,

одна из главных особенностей фотонных кристаллов состоит в наличии в них пор; эти поры позволяют заполнять фотонные кристаллы различными материалами, благодаря которым меняются параметры запрещённой зоны фотонного кристалла. Регулирование параметров стоп-зон фотонного кристалла может быть произведено путём управления анизотропией заполняющих фотонный кристалл электрооптических материалов. Высокая чувствительность к внешнему полю и анизотропия диэлектрической проницаемости являются свойствами жидких кристаллов. Жидкие кристаллы обладают свойством текучести и физическими свойствами, характерными для твёрдых тел.

В работе [20] была показана возможность перестройки спектра возбуждений одномерного фотонного кристалла, одна из подрешёток которого являлась слоем жидкого кристалла. Что касается двумерных фотонных кристаллов с включением нематического жидкого кристалла, то их физические свойства исследовались в работе [21]. В этих работах показано, что параметры фотонной запрещённой зоны изменяются при внедрении нематического жидкого кристалла в фотонно-кристаллическую матрицу, а также вблизи перехода нематического жидкого кристалла в изотропное состояние. Что касается исследования трёхмерных фотонных кристаллов, которые состоят из капсул, содержащих жидкие кристаллы, то в этом случае установлено, что при изменении направления внешнего электрического поля можно включать или отключать запрещённую зону фотонного кристалла.

Наиболее простым примером в одном измерении фотонного кристалла является слоистая среда, которая состоит из чередующихся веществ с разными показателями преломления. Такие материалы представляют интерес при исследовании поверхностных возбуждений, имеющие значимость в физике поверхности из-за чувствительности их характеристик к поверхностным свойствам твёрдых тел. Спектр объёмных и поверхностных волн перестраивается существенно при изменении директора нематического

жидкого кристалла. Этот результат подтверждён экспериментом, в котором для микроволновой области частот реализован жидкокристаллический переключатель, состоящий из слоёв нематического жидкого кристалла и слоя алюминия [3]. В этой работе также были зарегистрированы несколько резонансных частот пропускания для микроволн, падающих на одномерный фотонный кристалл при наличии электрического поля, которое направлено перпендикулярно к слоям кристалла. Эти резонансы появляются путём возбуждения поверхностных плазмонов. Таким образом, можно управлять положением резонансных частот путём изменения напряжения, приложенного к металлическим слоям.

Основным свойством фотонных кристаллов является также локализация электромагнитного поля в дефектных модах. Подобные эффекты исследовались ранее на основе исследования дисперсионных кривых фотонного кристалла, которые позволяют судить о спектре пропускания фотонно-кристаллических структур. Другим путём исследования эффектов локализации является решение системы дифференциальных уравнений Максвелла с помощью численных методов. Таким образом, интерес представляет исследование управления положением дефектных мод, а также управление свойствами электромагнитного поля, локализованного в модах одномерного фотонного кристалла, дефектный слой которого представляет собой нематический жидкий кристалл. Образцы фотонных кристаллов с дефектом решётки обладает той особенностью, что дают возможность управлять поляризацией излучаемого света, прошедшего через эти образцы.

Локализованные моды, которые располагаются в окрестностях дефекта в фотонном кристалле, имеют ряд особенностей, характерных для резонаторов. Уменьшения добротности такого резонатора можно добиться благодаря смещению дефекта к разделу двух сред – фотонного кристалла и вакуума. Спектр пропускания существенно меняется при увеличении

расстояния между дефектными слоями, благодаря чему две кривые пропускания дефектных мод объединяется в одну кривую. В этом случае наблюдается вырождение частот локализованных электромагнитных мод. Такое вырождение во многом можно объяснить, например, в случае нормальной ориентации директора нематического жидкого кристалла.

Таким образом, спектр дефектных мод и распределение поля в них в случае одномерного фотонного кристалла обладают несколькими особенностями. Во-первых, это связано с анизотропией диэлектрической проницаемости. Во-вторых, это связано с чувствительностью к полям нематика, который в данном случае играет роль дефектного слоя. Существует также определённые значения оптической толщины слоя жидкого кристалла, при которых изменяется спектр дефектных мод, при изменении оптической оси нематика на тангенциальную. Изменение директора нематического жидкого кристалла приводит к сдвигу частот дефектных мод, которые находятся внутри запрещённой зоны фотонного кристалла, при этом ширина кривых пропускания дефектных мод почти не изменяется. Пропускательная способность фотонного кристалла также не изменяется на частоте дефектных мод. При наличии нескольких дефектов решётки фотонного кристалла наблюдается расщепление частот, которое можно объяснить резонированием дефектных мод. Температурный фазовый переход нематического жидкого кристалла в изотропную фазу приводит к изменению спектра пропускания.

Явление комбинационного рассеивания в фотонном кристалле

Когда для фотонных ветвей закон дисперсии ясен, то в этом случае возможно вычислить для электромагнитных волн групповую скорость. Около центра зоны бриллюэна скорость фотонов стремится к нулю. Точно такая же ситуация находится вблизи края зоны бриллюэна с учётом закона дисперсии. Фотоны, характеризующиеся малыми значениями скорости

распространения, имеют название слоутоны. Плотность фотонных состояний в одномерном фотонном кристалле обладает зависимостью в степени минус один от групповой скорости. Из-за этого вероятность зарождения слоутонов при вариационных комбинационных процессах, пропорциональная плотности конечных состояний, должна резко увеличиться в глобулярном фотонном кристалле, по сравнению с подобными процессами излучения фотонов в изотропной среде.

С помощью соотношений для эффективной массы квазичастиц можно вычислять эффективную массу фотонов в ГФК в зависимости от волнового вектора. Таким образом, эффективная масса фотона является конечной и может быть как положительной, так и отрицательной. Следует отметить, что знак показателя преломления в фотонном кристалле положителен для первой и третьей фотонных ветвей и отрицательным для второй фотонной ветви. Около точек краев зоны бриллюэна обнаруживаются аномальность. Изучая свойства вариационного рода элементарных возбуждений квазичастиц, на стартовом этапе процесса анализа пренебрегается содействием между квазичастицами. Затем внимание фокусируется на взаимодействии между квазичастицами, которое приводит к отталкиванию или притяжению. Если имеется притяжение между квазичастицами, тогда возникают связанные состояния из двух или более частиц. Если связанное состояние из двух частиц является с коротким временем жизни, тогда существуют так называемые резонансы. Если связанное состояние из двух частиц является с долгим временем жизни, тогда существуют так называемые связанные состояния, соответствующие новым квазичастицам. Свойства и условия существования связанных состояний двух фононов, ротонов, магнонов, и плазмонов, являющихся элементарными возбуждениями бозе-типа до этого подробно анализировались. Таким образом, было выявлено, что при явлении резонанса Ферми условия для связывания квазичастиц выполняются. В этом случае энергия связанного состояния подобна энергии фундаментальных

возбуждений аналогичного типа симметрии. Требование присутствия аномальности плотности состояния в области энергий свободных квазичастиц является обязательным условием связанности квазичастиц даже при наличии слабого притяжения между ними.

Достижимость появления зависимого состояния двух фотонов с заключительной массой в фотонном глобулярном кристалле была спрогнозируема в последнее время. Теоретически анализ возможностей возникновения зависимого парных состояний фотонов с заключительной массой основополагается на основные знания в области зависимых состояний двух квазичастиц.

Влияющие друг на друга фотоны с заключительной массой, как пример самых простых возбуждений электромагнитных волн, принимающих участие в операции возникновения состояний зависимых фотонов. В кристалле фотонном в натуральную величину возникновение состояний зависимых фотонов может быть объяснено определённой суперпозицией как четырёхчастичных и трёхчастичных процессов. Иными словами, в среде с ярко выраженной центральной симметрией есть возможность для наличия дарктонов в виде зависимых двух фотонов псевдовекторного или скалярного типов. Излучение, обусловленное дарктонами в средах с ярко выраженной центральной симметрией, по своим оптическим основополагающим свойствам должно кардинально различаться от простых электромагнитных волн. Идея заключается в том, что дарктонному излучению необходимо быть невидимым для человеческого глаза в частности и без основополагающего сорбирования может проходить через существенно материальные среды. При заполнении глобулярных фотонных кристаллов нецентросимметричными структурами вместе с изменением координат максимального свечения было обнаружено, что интенсивности излучения стала больше. Однако засечено, что значение коэффициента, отвечающего за изменения излучения возбуждения во вторичное становится равным нескольким десяткам

процентов. Точно такой же эффект увеличения производительности излучения устанавливается для образцов опалов, если в них поместить ультрадисперсное серебро [22]. Увеличение в этом случае интенсивности рассеяния можно характеризовать наблюдением такого эффекта как: эффект фундаментального возрастания величины поля внутри, которое возникает при освещении фотонного глобулярного кристалла, содержащего наночастицы серебра, электромагнитным излучением ультрафиолетового или видимого диапазона спектра.

Аморфный кварц – это фундамент матрицы искусственных опалов. Разумеется, структура, похожая на аморфный кварц находится в стёклах, основанных на кремнезёме. В спектре комбинационного рассеяния такого кварца наблюдается очень интенсивная поляризованноотраженная полоса, объясняемая колебаниями октаэдров SiO_4 . При уменьшении длины волны в спектре наблюдаются незначительные полосы, объясняющиеся присутствием кремния и кислорода. В области большой длины волны при всех геометриях поляризующих данную систему возникает значительная в ширину полоса, относящаяся к «бозонному пику» и вызвана формированием кластеров квазикристаллических размеров 2-4 нм. Если рассматривать вместо плавленого кварца самый популярный глобулярный фотонный кристалл, то возникает очень сложная молекулярная структура. Таким образом, натуральные аморфные глобулы кварца имеют составную часть из не одного типа кластеров, осцилляции которых также должны возникать в спектре рассеяния неупругого света в аналогичной области частот. Таким образом, наибольший интерес представляет исследование вида спектров комбинационного рассеяния в исходных, пустых опалах. Исследование такого рода спектров становится сложнее из-за связи с увеличением доли «неправильного» рассеяния, объясняемого наличием неоднократных микронеоднородностей в натуральных опалах, так и из-за проявления не помогающего для обнаружения КР фона параметрического рассеяния,

появляющегося в том самом случае, если частота падающего излучения почти равна значению частоты края фотонной зоны. Это происходит и при использовании аргонового лазера. Из-за этого самым перспективным для исследования спектров комбинационного рассеяния в тех самых типах опалов является в качестве падающего излучения линий генерации, располагающихся в ближней инфракрасной или красной областях спектра.

Самый интересный случай представляет достижимость обнаружения комбинационного резонансного рассеяния в молекулах, помещенных в поры матрицы опаловой, а также возможность обнаружения мощного комбинационного рассеяния, если в поры опаловой матрицы помещаются наночастицы такого вещества как серебро и исследуемое соединение молекул. Тогда опаловые матрицы, содержащие диэлектрики, могут приносить пользу в качестве суперчувствительных сенсоров структур молекул. Самые перспективные возможности становятся доступны также для вариации до наилучшего режимов облучения ВКР при заполнении матриц опалов ВКР-активными веществами: бензолом, сероуглеродом, жидким азотом, нитробензолом.

Стоячие волны реализуются во всех глобулах фотонного кристалла. Моды в глобулярном фотонном кристалле, соответствующие резонансу, аналогичны движениям, из-за которых возникает вариация диаметров глобул. В глобулярном фотонном кристалле энергия от каждой глобулы может распространяться к соседней глобуле. Таким образом, в кристалле может образоваться волна возбуждений глобул. Тогда глобулярным рассеянием света можно назвать неупругое рассеяния света с возбуждениями. При малых энергиях излучения такое рассеяние носит хаотичный характер. Глобулярное рассеяние, в отличие от Манделъштама - Бриллюэна рассеяния, может быть обнаружено как для геометрии «вперёд», так и для рассеяния назад. Частотный сдвиг для глобулярного рассеяния, и этим оно не похоже на комбинационное рассеяние света, составляет несколько процентов обратных

сантиметров. До последнего времени изучение в глобулярных фотонных кристаллах вынужденного рассеяния света не производилось.

Остановимся на экспериментальных результатах по наблюдению вынужденного глобулярного рассеяния света в матрицах опалов и в промышленных опалах, содержащих молекулярные жидкости. Источником падающего излучения в этом эксперименте являлся лазер на рубине.

Использовались линзы с различными фокусными расстояниями и при неодинаковой ориентации в пространстве образца исследования относительно фокуса линз. Таким образом стало возможным проводить исследования для неодинаковых удельных плотностей мощности при входе в изучаемый образец и для неодинаковых градиентов распределений поля внутри образца. Образцом послужил промышленный кристалл опала. Некоторое количество измерений выполнено для кристаллов, где в пустоты вокруг глобул были помещены нелинейные жидкости (этанол, изопропанол, этилацетат, ацетон). С помощью интерферометрического прибора Фабри проводились спектральные исследования. В итоге работы были достигнуты результаты отраженные в спектры, подходящие к стоксовым компонентам и возбуждающему излучению, обусловленным колебаниями глобул кварца в чистых опалах осцилляциями глобул, вокруг которых находятся молекулярные жидкости, в опалах насквозь пропитанными этими жидкостями. При этом наблюдалась система очень тонких колец с общим одинаковым центром. Их ширина отражает линии генерации спектральную ширину.

Две стоксовы компоненты были обнаружены при увеличении интенсивности накачки. Они характеризуют два типа осцилляций глобул кварца. Этот эффект был замечен для опалов, пропитанных насквозь этиловым спиртом или ацетоном. При освещении матриц опала, содержащих диэлектрики, сверхмощными импульсными лазерными пучками можно предположить наличие разных процессов, не являющихся

прямопропорциональной зависимостью от одной координаты, например, комбинационного вынужденного рассеяния света, люминесценции нелинейно-возбуждаемой, четырёхфотонных и трёхфотонных параметрических операций, генерации оптических гармоник, гиперрелеевского и гиперкомбинационного рассеяний света. Отметим, что вынужденное и спонтанное глобулярное рассеяние дает возможность видеть всю нужную информацию о спектре осцилляций глобул неодинаковой природы, в том числе белковые глобулы, вирусы, сферические наночастицы в гетерогенных средах и т.д.

Интерес к соединениям урана [23] в настоящее время обусловлен его применениями в атомной энергетике и возникающими вследствие этого проблемами переработки и утилизации его соединений. Глобальные исследования [24-25] ведутся после начала применения урана в ядерной энергетике [26]. Кроме того, соединения урана представляют интерес в связи с их особыми кристаллохимическими и физико-химическими свойствами [27-28]. Одним из таких свойств является наличие интенсивного люминесцентного свечения [29] в видимой области спектра у многих урановых соединений, обусловленного электронным строением иона уранила $(\text{UO}_2)^+$ [30].

В спектре электронных состояний этого иона имеется большое число энергетических переходов. Переходы находятся в ультрафиолетовой, инфракрасной и видимой областях. В монографии [31] можно ознакомиться с основной информацией и анализом соединений ураниловой группы. Ранее в работах [32-39] были исследованы спектры фотолюминесценции (ФЛ) и поглощения органических и неорганических комплексов на основе уранила: силиката, перхлората, нитрата, сульфата, фторида и оксалата уранила при разных температурах. В этих работах было установлено, что спектры ФЛ ураниловых соединений при комнатной температуре обычно состоят из системы эквидистантно расположенных диффузных полос, занимающих

область спектра около 450 нм. В зависимости от условий регистрации обнаруживается 4-8 полос с расстоянием между максимумами (в шкале частот) около 860 cm^{-1} . Положения этих полос несколько различны и зависят от химического состава соединения. Охлаждение кристаллических образцов до температуры кипения жидкого кислорода или азота сопровождается расщеплением спектров ФЛ большинства ураниловых соединений на линии полушириной до $20\text{-}40 \text{ cm}^{-1}$. В результате этого расщепления формируется структура спектров ФЛ при возбуждении различными длинами волн видимого и ультрафиолетового диапазонов [32], [40]. Образовавшаяся структура индивидуальна для каждого соединения и очень чувствительна к наличию примесей.

Уранилацетат (наряду с уранилнитратом) является одним из основных урансодержащих соединений, встречаемых в природе [41]. В работе [42] проводились исследования оптических свойств, связанных со спектрами поглощения и фотолюминесценции уранилацетата и уранилнитрата. В этой работе удалось зарегистрировать надёжные спектры фотолюминесценции только при низких температурах (4-78 К). Само возбуждение ФЛ производилось при помощи ртутной лампы, излучающей на длине волны 365 нм. У исследуемых образцов спектр ФЛ представлял собой четыре полосы с максимумами интенсивности на длинах волн: 480, 505, 535 и 555 нм соответствующими переходам с первого возбуждённого электронного уровня на колебательные подуровни ураниловой группы основного электронного состояния [43].

В работе [44] был зарегистрирован спектр ФЛ в кристаллах натрий-уранилацетата $\text{NaUO}_2\text{CH}_3(\text{COO})_3$ при комнатной температуре. При этом в качестве источников возбуждающего излучения применялись полупроводниковые светодиоды и лазер с длиной волны генерации 266 нм. В этой работе было зарегистрировано излучение ФЛ с длинами волн: 479, 498, 521 и 546 нм. Также было обнаружено, что при импульсно-периодическом

лазерном возбуждении твердотельным лазером с длиной волны 266 нм наблюдалось перераспределение интенсивности в спектре ФЛ на полосе, соответствующей 498 нм (21000 cm^{-1}). Это перераспределение представляло собой увеличение интенсивности и сужение соответствующей полосы. Авторы этой работы высказывали предположение о возможности лазерной генерации в ионах уранила, аналогично генерации излучения на красителях [45].

Для реализации поставленных целей в процессе работы решаются следующие конкретные задачи:

1. Установление закономерностей в спектрах ФЛ при ее возбуждении в ураниловых соединениях импульсными и непрерывными лазерными источниками света. Сравнение результатов для различных ураниловых соединений, находящихся в твердой и жидкой фазах.
2. Установление возможности регистрации спектров КР света ураниловых соединений в поликристаллической фазе, от малого количества исследуемого вещества на основе использования современных методов спектроскопии КР с применением волоконно-оптической техники.
3. Сопоставление обнаруженных в спектрах КР ураниловых структур частот с теорией колебательного спектра в соответствующих кристаллах.
4. Исследование возможности наблюдения вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР) света на полносимметричной моде ураниловой группы при возбуждении интенсивным импульсно-периодическим лазером с малой энергией в импульсе.
5. Анализ условий наблюдения лазерной генерации в ураниловых соединениях.

Положения, выносимые на защиту:

1. При волоконно-оптическом возбуждении фотолюминесценции в ураниловых соединениях возможна регистрация предельно малых количеств этих соединений в объёме до 10^{-10} см³.
2. Групповая скорость электромагнитных волн в ураниловых соединениях при резонансном возбуждении становится предельно малой и достигает 1-10 м/с.
3. При резонансном возбуждении ураниловых соединений излучением светодиода с длиной волны 468 нм наблюдается суперлюминесценция, интенсивность которой более, чем на порядок превышает обычную фотолюминесценцию.

Глава 1. Спектроскопия стоп-зон в пористых фотонных кристаллах

В настоящее время открываются интересные перспективы для использования пористых фотонных кристаллов, открывающими беспримерные возможности для реализации новых типов мониторов, лазеров, солнечных батарей вообще любых высокоточных устройств, работающих со светоизлучающими устройствами (светофильтров, селективных зеркал и эффективных сред для лазерной генерации и наблюдения нелинейно-оптических процессов) [46, 47]. Вопреки тому, что существует большое число работ, посвященных исследованию фотонных кристаллов, до настоящего времени сохраняются вопросы с изучением закономерностей спектров отражения и спектров пропускания от поверхности пористых фотонных кристаллов при использовании различных источников излучения. В спектрах отражения становятся ясными основные параметры так называемых запрещенных зон фотонных кристаллов, а также характеристики вторичного излучения.

В связи с этим была поставлена задача экспериментального изучения спектров на отражение фотонных кристаллов (пористых) при помощи разных источников внешнего излучения: белого диода, галогенной лампой и ультрафиолетовых диодов.

Пористые фотонные кристаллы представляют собой важный класс фотонных структур. Их ключевая особенность состоит в периодическом расположении пор. Размер этих пор можно изменять в диапазоне 10-50 нм. Оптическими свойствами фотонных кристаллов (пористых) очень легко управлять, поскольку поры позволяют помещать внутрь различные вещества. Таким образом легко создавать гибридные материалы: диэлектрики – металлы, диэлектрики-сегнетоэлектрики, диэлектрики-полупроводники, и т.д. Была установлена (благодаря электронной микроскопии) зависимость расположения пор относительно друг друга и их размеры в различных

опалах. Глобулы, образующие опалы, всегда различаются своими диаметрами располагаются в объеме беспорядочно. Только лишь в опалах, используемых для производства драгоценностей, у глобул одинаковый диаметр и они располагаются идеальными слоями, образующими пространственную геометрическую структуру [48]. Для самых плотных шаровых упаковок характерно наличие между глобулами пор тетраэдрического и октоэдрического типа. Чтобы соединение глобул более крепким в неблагородных опалах в разных частях этих пор может находиться кремнезем гидратированный аморфный. Количество пор заполненных кремнеземом и пустых пор не совпадает между собой для различных типов опалов. Так же естественным образом большое число глобул имеют не сферическую, а многогранную форму (полигональную). Это является следствием деформации структуры.

Практически во всех опалах можно обнаружить деформированные глобулы и нарушение упакованных слоев. Из-за этого такие опалы значительно хуже способны поглощать различные жидкости. Очевидно, что в опале с идеально сферическими глобулами и недеформированной структурой абсолютно все поры соединены друг с другом и с окружающей средой. Тем не менее, при наличии большого числа деформированных глобул возникают изолированные поры. В зависимости от количества и степени деформации глобул растет число изолированных пор и снижаются способности опала поглощать различные жидкости.

В современном мире прилагаются огромные усилия для разработки целого ряда различных устройств и материалов базирующихся на синтетических опалах, таких как: нанокомпозиты на основе опаловых матриц с 3D-структурой, устройства на основе оптико-акустических эффектов опаловых матриц, композитные материалы с управляемыми оптическими свойствами: диэлектрики-полупроводники, диэлектрики-сегнетоэлектрики, диэлектрики – металлы [49-54].

Кроме этого в настоящее время появилась возможность производства нанокompозитов, базирующихся на синтетических опалов, заполняя межглобулярное пространство сверхпроводящими, полупроводниковыми, ферромагнитными и оптически активными материалами [53].

Опаловые матрицы, внутри которых расположены и плотно упакованы глобулы кремнезема диаметром 250-450 нм, стали объектом исследования.

На экспериментальной установке, схема которой приведена на рис.1. производились исследование оптических свойств пористых фотонных кристаллов. Образец фотонного кристалла (4) с плоскостью (111) помещался на тефлоновой пластине (2).

Свет от источника опорного излучения (галогенной лампы или светодиода) (1) по оптоволокну подавался на входной канал двухжильного световода (3) После отражения от поверхности (111) фотонного кристалла по другому оптоволоконному каналу излучение поступало на вход цифрового спектрометра (5), подключенного к компьютеру (6).

Посредством специального программного обеспечения обнаруженные и зарегистрированные спектры преобразовывались в табличную форму и сохранялись в базу данных для последующего хранения и изучения. Из-за сверх высокой чувствительности оборудования спектры имели зашумленный характер. Таким образом, для выделения сигнала использовались специальные алгоритмы отсеивания шумов, основанные на нелинейной аппроксимации данных, встроенные в пакет программного обеспечения Origin [56].

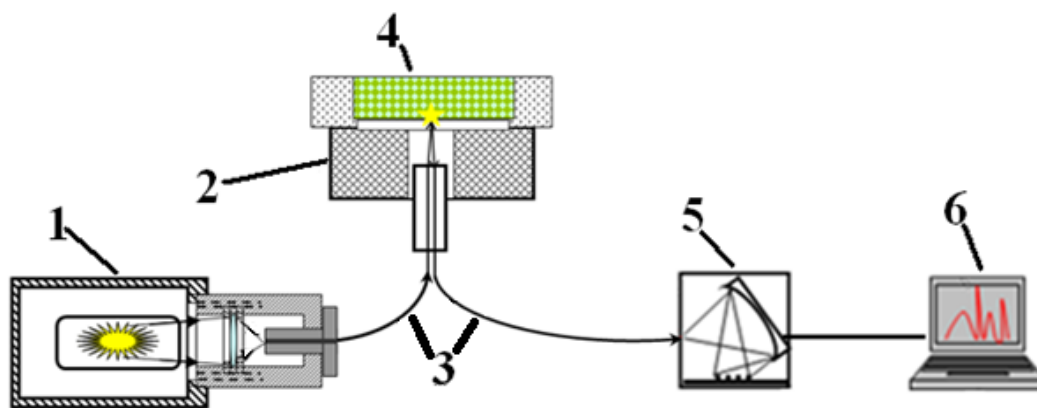


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для получения спектров отражения от широкополосных и квазимонохроматических источников излучения. Цифрами обозначены: 1 – галогенная лампа; 2 – тефлоновая поверхность; 3 – световоды; 4 – опал; 5 – спектрометр; 6 – компьютер.

На рис. 2(а) представлен спектр отражения галогенной лампы, полученной от поверхности (111) опаловой матрицы, заполненной воздухом. Как видно на длине волны $\lambda=566$ нм наблюдается характерный пик интенсивности (кривая 1), соответствующий положениям первой стоп-зоны рассматриваемого кристалла. Кривая 2 соответствует спектру галогеновой лампы.

На рис. 2(б) представлен спектр отражения излучения белого диода от поверхности опаловой матрицы. При этом спектральные положения наблюдаемого пика интенсивности ($\lambda=566$ нм) оказывается близким к соответствующему максимуму на рис. 2(а).

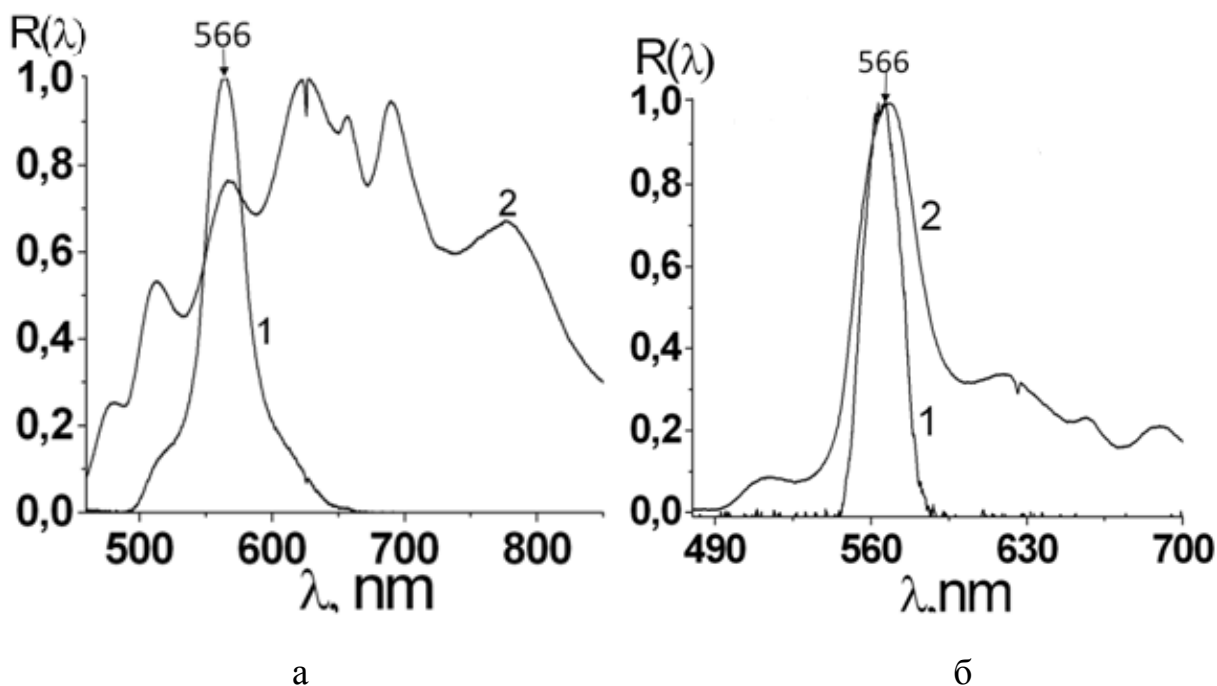


Рис.2. Спектр отражения источников излучения от поверхности опаловой матрицы; а) Спектр отражения галогенной лампы от поверхности (111) опаловой матрицы и спектр галогенной лампы (2); б) спектр отражения излучения белого диода от поверхности опаловой матрицы (1) и спектр белого диода(2).

На рис. 3(а) представлен спектр галогенной лампы(кривая 1); спектр конверсии монохромного излучения(кривая 2); спектр 385 нм монохромного диода(кривая3). Как видно, на длине волны $\lambda=566$ нм наблюдается характерный пик интенсивности (кривые 1 и 2). Возникающие дополнительные пики связаны с явлением люминесценции (кривая 2).

На рис. 3(б) представлен спектр галогенной лампы(кривая 1); спектр конверсии монохромного излучения(кривая 2); спектр 410 нм монохромного диода(кривая3). Как видно, на длине волны $\lambda=566$ нм наблюдается характерный пик интенсивности (кривые 1 и 2). Возникающие дополнительные пики связаны с явлением люминесценции (кривая 2). При этом спектральные положения наблюдаемого пика интенсивности ($\lambda=566$ нм) оказывается близким к соответствующему максимуму на рис. 3(а).

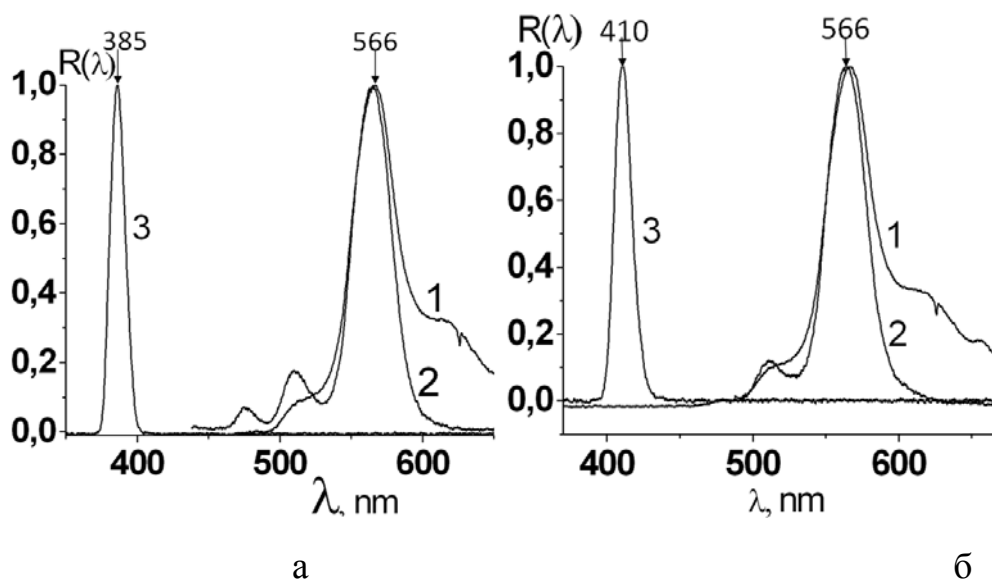


Рис. 3. Спектр монохромных источников излучения диода; а) спектр галогенной лампы(1); спектр конверсии монохромного излучения(2); спектр 385 нм монохромного диода(3); б) спектр галогенной лампы(1); спектр конверсии монохромного излучения(2); спектр 410 нм монохромного диода(3).

На рис. 4(а) представлен нормированный спектр отражения от поверхности красной опаловой матрицы светодиода $\lambda=382$ нм и нормированный спектр отражения широкополосного излучения галогенной лампы от поверхности (111) опаловой матрицы(1). Как видно, максимумы интенсивности идентичны на длине волны излучения порядка 605 нм.

На рис. 4(б) представлен нормированный спектр отражения от поверхности красной опаловой матрицы светодиода $\lambda=410$ нм и нормированный спектр отражения широкополосного излучения галогенной лампы от поверхности (111) опаловой матрицы(1). При этом спектральные положения наблюдаемых пиков интенсивности ($\lambda=605$ нм) оказывается близким к соответствующим максимумам на рис. 4(а).

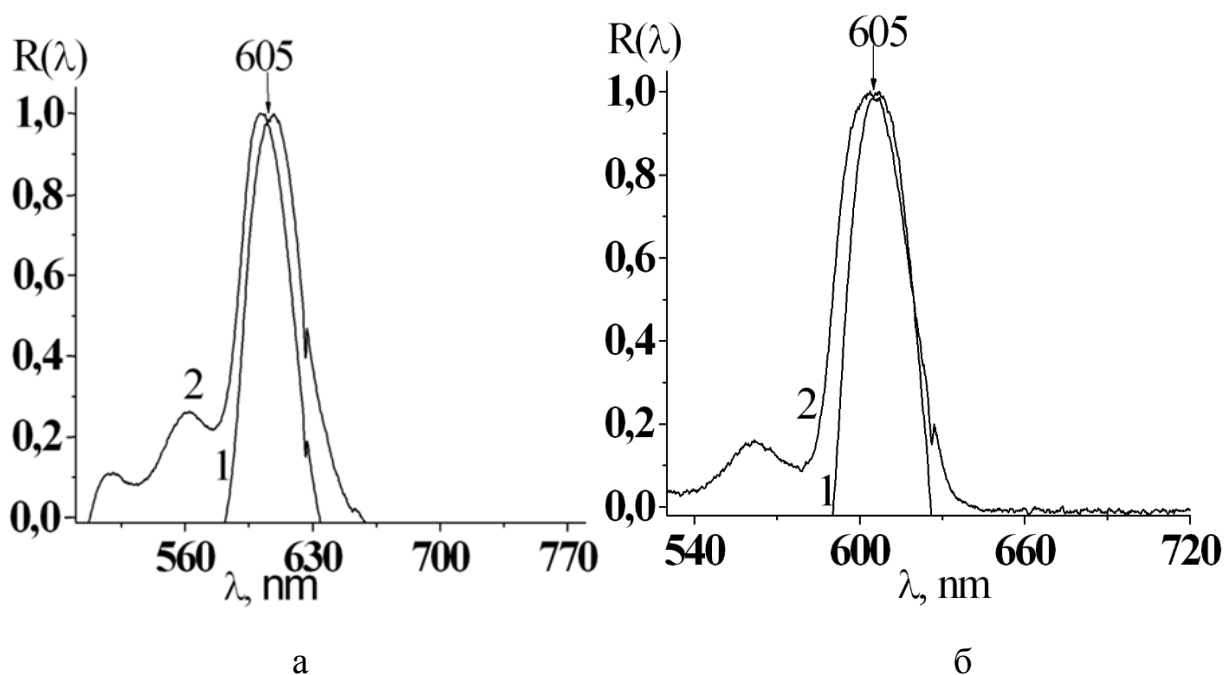


Рис. 4. Нормированный спектр отражения от поверхности красной опаловой матрицы светодиода а) 382 нм и б) 410 нм (2) и нормированный спектр отражения широкополосного излучения галогенной лампы от поверхности (111) опаловой матрицы(1).

Одним из примеров практического применения фотонных кристаллов является использование на их основе селективных зеркал для лазеров определенной длины волны.

Для нахождения длины волны максимума интенсивности широкополосного излучения отраженного от поверхности (111) фотонного кристалла используем известную формулу Брегга-Вульфа:

$$m\lambda_0 = 2a \sqrt{n_{ef}^2 - \sin^2(\theta)} \quad (1)$$

Здесь $m=1, 2, 3$; $a = \sqrt{\frac{2}{3}} D$; D -диаметр глобул; θ -угол падения излучения на поверхность; значение n_{ef} находится по формуле:

$$n_{ef}^2 = n_i^2 \eta + n_s^2 (1 - \eta) \quad (2)$$

В случае глобулярного фотонного кристалла, состоящего из глобул кремнезема, $n_1=1,36$; $n_2=1$; $\eta=0,74$. При этом, в соответствии с (2), для нормального падения ($\theta=0$), при $m=1$ и $\lambda_0=0,566$ мкм (см. рис. 2 и 3) получаем, что $n_{sf} = 1,276$

Для расчета значения угла θ , при котором фотонный кристалл может быть использован как селективный светофильтр, отражающий лазерное излучение с длиной волны $\lambda_L=0,532$ мкм, с учетом (1) получаем формулу:

$$\theta = \arcsin\left(n_{sf} \left(\sqrt{1 - \left(\frac{\lambda_L}{\lambda_0}\right)^2}\right)\right) \quad (3)$$

В соответствии с этим $\theta=26,6^\circ$.

Таким образом, нами установлено, что при отражении излучения галогенной лампы и белого диода от поверхности (111) фотонного кристалла в спектре отражения наблюдается максимум интенсивности излучения на длине волны порядка 566 нм. При отражении коротковолнового монохроматического излучения наблюдается характерный максимум интенсивности излучения с этой же длиной волны. Такой эффект соответствует конверсии коротковолнового излучения в видимый спектральный диапазон. В случае галогенного источника излучения на спектре наблюдается один пик. В случае монохроматического излучения появляются дополнительные пики, связанные с явлением люминесценции.

Глава 2. Конверсионное отражение света в глобулярных фотонных кристаллах при возбуждении ультрафиолетовыми светодиодами.

Для создания новых типов лазеров, селективных зеркал, солнечных элементов и светофильтров перспективными материалами являются пористые фотонные кристаллы [57, 58]. В настоящее время существует некоторое количество работ и статей про фотонные кристаллы, до сих пор существуют

вопросы. Например, посвященные установлению логики и обоснованности спектров отражения от поверхности кристаллов фотонных пористых. Различные источники излучения при этих исследованиях использовались. В спектрах отражения можно обнаружить отличительные черты так называемых запрещенных зон фотонных кристаллов и кроме того специфику вторичного излучения.

Опаловые матрицы по своей сути являются глобулярными фотонными кристаллами и состоят из очень плотно упакованных глобул (шариков) SiO_2 . Тетраэдрические и октаэдрические поры (пустоты) размером 20-60 нм находятся между глобулами. Во внутреннем объеме таких пор кристалла можно поместить различные жидкие соединения, что дает возможность придать таким фотонным кристаллам различные оптические свойства и создавать метаматериалы: диэлектрики-полупроводники, диэлектрики-сегнетоэлектрики, диэлектрики – металлы и т.д. Электронная микроскопия дает возможность установить закономерность их расположения относительно друг друга и диаметры в различных опалах. В искусственных опалах (используемых в драгоценных украшениях) глобулы имеют схожий размер диаметров и они располагаются идеальными слоями, образующими пространственную геометрическую структуру [59]. В реальных опалах глобулы испытывают деформации сферической структуры и приобретают самые различные формы. В идеальной кристаллической решетке идеальных сферических глобул все октаэдрические и тетраэдрические поры связаны между собой и с окружающей средой. Изолированные от соседних поры, тем не менее, возникают при сильной деформации глобул. Возможности опала для поглощения жидкости уменьшаются, чем больше степень и величина деформации, и чем больше таких изолированных пор. Современные научные исследования направлены на активные работы с целью изобретения целого ряда новых и перспективных устройств на основе синтетических опалов [60-65]. Например, с помощью искусственных опалов предоставляется

возможность для дальнейшего развития нанокompозитов, которые можно заполнять оптически активными, сверхпроводящими и полупроводниковыми материалами.

У фотонных кристаллов существует очень важное свойство. В них существуют разрешённые и запрещённые зоны для фотонов. Это стало возможным благодаря наличию периодической структуры в веществе с периодом, близким к длине электромагнитной волны. Это стало известно в результате экспериментальных исследований [66-70]. Экспериментальное изучение спектров пропускания и отражения электромагнитного излучения, выполненные с глобулярными кристаллами фотонными, смогло подтвердить, что это является общим свойством фотонных кристаллов. Необходимо также отметить, что ранее [57] стало известно об обнаружении в глобулярных кристаллах фотонных вторичного излучения в сине-голубой области спектра. Оно возникает из-за воздействия гигантского импульсного лазера на рубине (694.3 нм) и проявляющегося в виде послесвечения в течение нескольких секунд после лазерного импульса. Стоит отметить, что эксперимент протекал при температуре образца, охлажденного до точки кипения жидкого азота (77 К).

Таким образом, была поставлена задача экспериментального исследования спектров отражения и излучения фотонных пористых глобулярных кристаллов благодаря различным источникам излучения: импульсного азотного лазера, белого и ультрафиолетовых диодов, галогенной лампы.

В качестве образцов для исследования использовались опаловые матрицы, состоящие из плотно упакованных глобул кремнезёма диаметром 200-400 нм. Исследование оптических свойств пористых фотонных кристаллов проводилось на экспериментальной установке, схема которой приведена на рис.5. Образец фотонного кристалла (4) с плоскостью (111) размещался на тефлоновой пластине (2). Свет от источника опорного

излучения (светодиода или галогенной лампы) (1) по оптоволокну подавался на входной канал двухжильного световода (3). После отражения от поверхности (111) фотонного кристалла по другому оптоволоконному каналу излучение поступало на вход цифрового спектрометра (5), подключенного к компьютеру (6). Зарегистрированные спектры посредством специального программного обеспечения переводились в табличную форму и заносятся в базу данных для последующего хранения и обработки. В силу высокой чувствительности установки спектры имели зашумленный характер, поэтому для выделения сигнала использовались специальные алгоритмы фильтрации шумов, основанные на нелинейной аппроксимации данных.

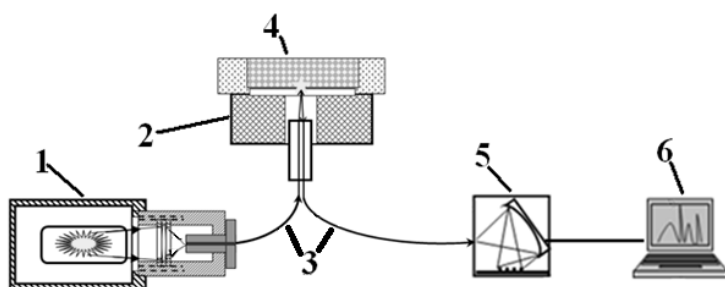


Рис. 5. Схема экспериментальной установки для получения спектров отражения от широкополосных и квазимонохроматических источников излучения. Цифрами обозначены: 1 – галогенная лампа; 2 – тефлоновая поверхность; 3 – световоды; 4 – опал; 5 – спектрометр; 6 – компьютер.

Измерения спектров отражения излучения галогенной лампы от поверхности (111) опаловых матриц проводились на установке, схема которой приведена на рисунке 5. На рисунке 6 приведены результаты измерений спектров отражения для трёх образцов с различными диаметрами глобул.

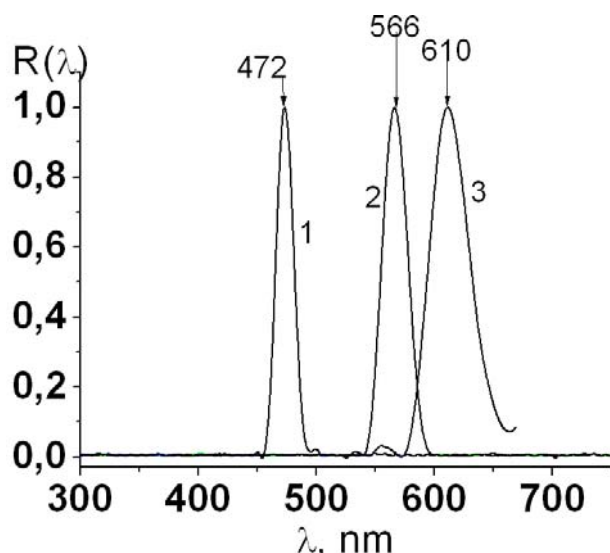


Рис. 6. Нормированные спектры отражения широкополосного излучения галогенной лампы от поверхности опаловых матриц; кривая (1)- соответствует диаметру глобул $D=226$; (2)- 271 нм; (3)- 292 нм.

Как видно из этого рисунка, в спектрах отражения проявляются резкие полосы, соответствующие первой стоп-зоне исследуемых фотонных кристаллов. С увеличением диаметра глобул наблюдается спектральный сдвиг максимумов интенсивности обсуждаемых полос в длинноволновую область. Это согласуется с известным соотношением Брэгга-Вульфа (для нормального падения на поверхность (111) глобулярного фотонного кристалла)):

$$m\lambda_0 = 2\sqrt{\frac{2}{3}}Dn_{ef}; n_{ef} = \sqrt{n_1^2\eta + n_2^2(1-\eta)}. \quad (1)$$

Здесь $m=1,2,3\dots$ номер стоп-зоны, В случае глобулярного фотонного кристалла, состоящего из глобул кремнезема; $n_1=1,36$; $n_2=1$; $\eta=0,74$; D - диаметр глобул; n_{ef} — эффективный показатель преломления.

На рис. 7(а,б) приведены нормированные спектры вторичного излучения(кривые 2), полученные при возбуждении светодиодами (а – 385 нм, б - 410 нм) глобулярного фотонного кристалла по схеме, представленной на Рис.5. На этих рисунках приведены также нормированные спектры

светодиодов (кривые 3) и спектры отражения от поверхности (111) излучения галогенной лампы (кривые 1), соответствующие полосе с максимумом на длине волны 566 нм (см. рис.5.). Как видно из рис. 8(а,б), наблюдаемые спектры, полученные при освещении поверхности фотонного кристалла галогенной лампой и светодиодами, очень близки по форме; длина волны максимумов интенсивности в обсуждаемых спектрах практически совпадают. Эффект возникновения полосы вторичного излучения в области стоп-зоны фотонного кристалла с преобразованием частоты возбуждающего излучения в длинноволновый диапазон спектра классифицируется как конверсионное отражение – «даун-конверсия».

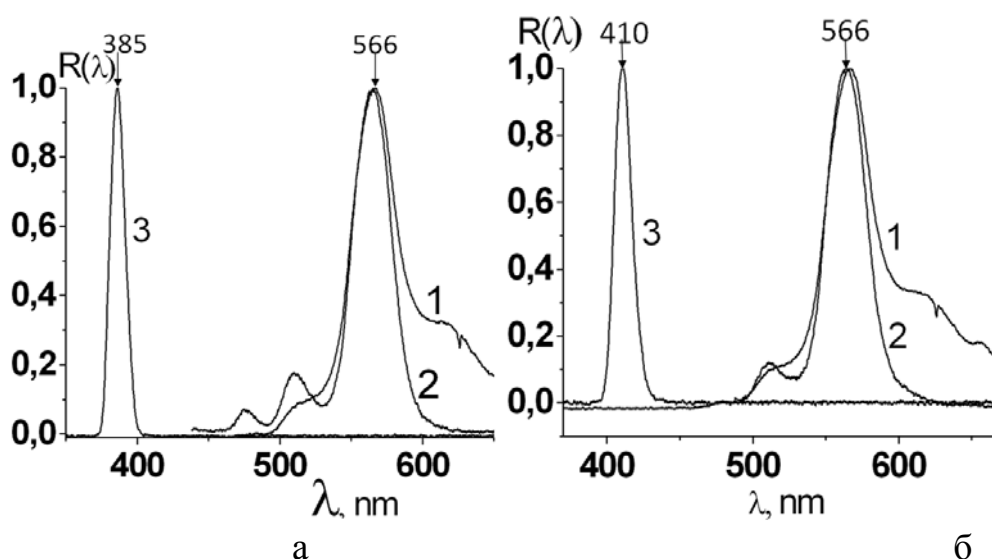
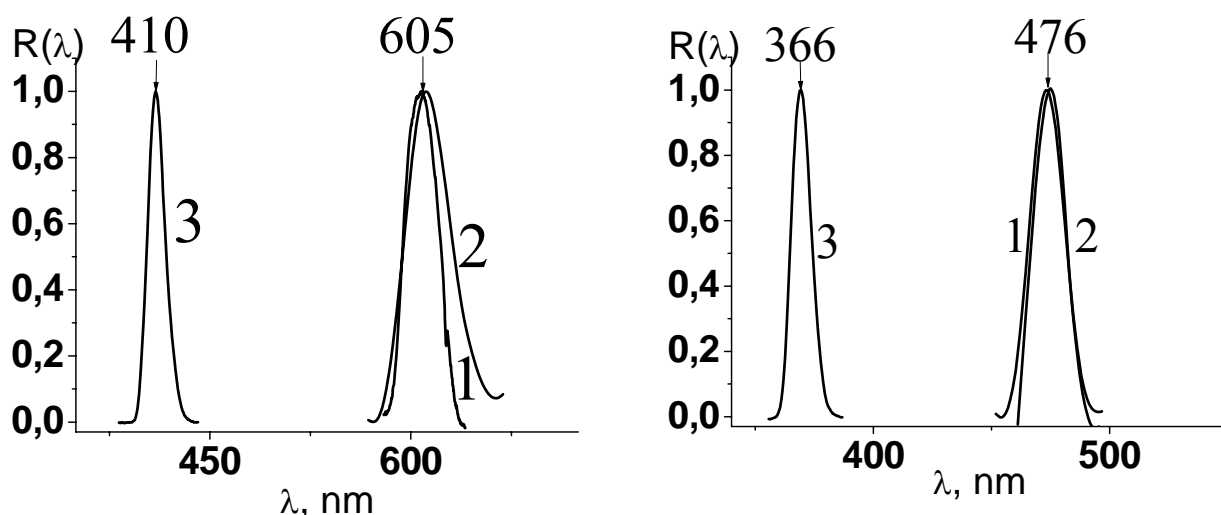


Рис. 7. Нормированный спектр конверсионного отражения излучения светодиодов от поверхности (111) опаловой матрицы(2) при диаметре глобул $D=271$ нм; а- возбуждение светодиодом с длиной волны $\lambda=385$ нм (кривая 3а); б- возбуждение светодиодом с длиной волны $\lambda=410$ нм (кривая 3б); кривые 1 соответствуют нормированным спектрам отражения широкополосного излучения галогенной лампы от поверхности (111) опаловых матриц.

На рис. 8 (а, б) представлены конверсионные спектры отражения от поверхности (111) опаловой матрицы излучения светодиодов; а-с длиной волны $\lambda=410$ нм для опала с диаметром глобул $D=292$ нм (кривая 2), б- с длиной волны $\lambda=366$ нм для опала с диаметром глобул $D=226$ нм (кривые 2). Кроме того, на этом рисунке приведены нормированные спектры отражения

широкополосного излучения галогенной лампы от поверхности (111) опаловых матриц (кривая 1) и нормированные спектры излучения светодиодов (кривые 3). Как видно из этого рисунка, длины волн максимумов интенсивности конверсионного отражения близки к длинам волн максимумов интенсивности излучения галогенной лампы. ($\lambda=476$ и 605 нм).



а

б

Рис. 8. Конверсионные спектры отражения от поверхности (111) опаловой матрицы светодиодов; а- $\lambda=410$ нм, $D=292$ нм и б- $\lambda=366$ нм, $D=226$ нм (2) и нормированный спектр отражения широкополосного излучения галогенной лампы от поверхности (111) опаловой матрицы(1).

Таким образом, нами установлено, что при освещении образцов опаловых матриц квазимонохроматическим излучением азотного лазера наблюдается вторичное излучение в длинноволновой области спектра. При освещении образцов опаловых матриц излучением полупроводниковых светодиодов наблюдается конверсионное отражение возбуждающего излучения в виде полосы, спектральная форма которой близка к полосе отражения широкополосного излучения от поверхности опаловых матриц.

Глава 3. Резонансное возбуждение фотолюминесценции в кристаллогидрате уранилацетата

Целью данной работы было исследование спектров ФЛ поликристаллов кристаллогидрата уранилацетата $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при волоконно-оптическом возбуждении полупроводниковыми светодиодами и сопоставление их со спектрами фотолюминесценции натрий-уранилацетата и некоторых других соединений.

Уранилацетат существует в виде кристаллогидрата $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [71]. Поликристалл относится к орторомбической сингонии и характеризуется пространственной группой симметрии R_{nam} (D_{2h}^{14}) с параметрами решетки: $Z = 4$, $a = 9.622$, $b = 14.833$, и $c = 6.808$ Å. Линейные группы UO_2 расположены вдоль оси D_{2h} точечной группы симметрии кристалла. Исследуемый образец представлял собой желтый порошок, помещенный в кварцевую кювету. Размер микрочастиц поликристаллов уранилацетата составлял около 100 мкм. Исследования спектров ФЛ проводились при комнатной температуре. Схема используемой экспериментальной установки представлена на рис.9. Установка состояла из следующих элементов: 1 – источник возбуждающего излучения, 2,5 – кварцевые световоды, 3 – предметный столик, 4 – кварцевая кювета с исследуемым образцом, 6 – спектрометр, 7 – компьютер. Излучение по кварцевому световоду диаметром 100 мкм направлялось на поверхность кристалла в направлении, близком к нормальному. ФЛ, возникающая в кристалле в схеме «на отражение», попадала в другой световод [72] и регистрировалась цифровым спектрометром FSD-8, подключенным к компьютеру. Рабочий спектральный диапазон используемого спектрометра составлял 200 – 1000 нм при разрешении около 1 нм. Экспозиции при

регистрации спектров варьировались в диапазоне 0,1 – 128 мс. Спектры ФЛ кристалла уранилацетата регистрировались при возбуждении квазимонохроматическими полупроводниковыми светодиодами с длинами волн 369 нм (3.36 эВ), 382 нм (3.24 эВ), 410 нм (3.02 эВ), 466 нм (2.64 эВ). Спектр всех используемых источников возбуждающего излучения попадал в полосу электронного поглощения [31,73] иона уранила. Возбуждающее излучение вследствие сильного поглощения микрокристаллов уранилацетата проникало на небольшую глубину образца ($\sim 10^{-5}$ см); при этом площадь освещаемой возбуждающим излучением поверхности образца составляла $\sim 10^{-4}$ см². Таким образом, объем люминесцирующего вещества составлял $\sim 10^{-9}$ см³.

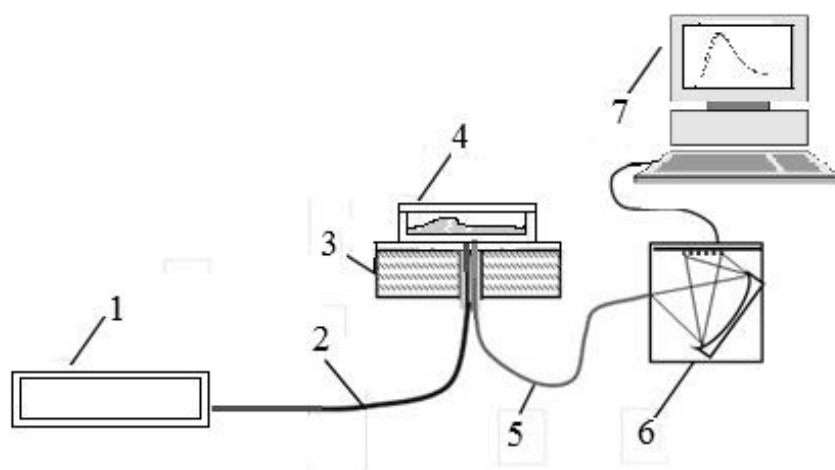


Рис. 9: Схема экспериментальной установки.

Полученные спектры флуоресценции поликристаллов кристаллогидрата уранилацетата при возбуждении полупроводниковыми светодиодами с длинами волн (а – 369, b – 385, с – 410, d–466 нм) приведены на рис. 10. Из этого рисунка видно, что наблюдаемые спектры ФЛ состоят из хорошо разрешенных четырех полос (рис. 2а-с). Также можно заметить, что с уменьшением частоты возбуждающего излучения происходит искажение

спектра ФЛ. На рис. 2d видно, что не наблюдается одна из полос максимумов ФЛ на частоте 17853 cm^{-1} .

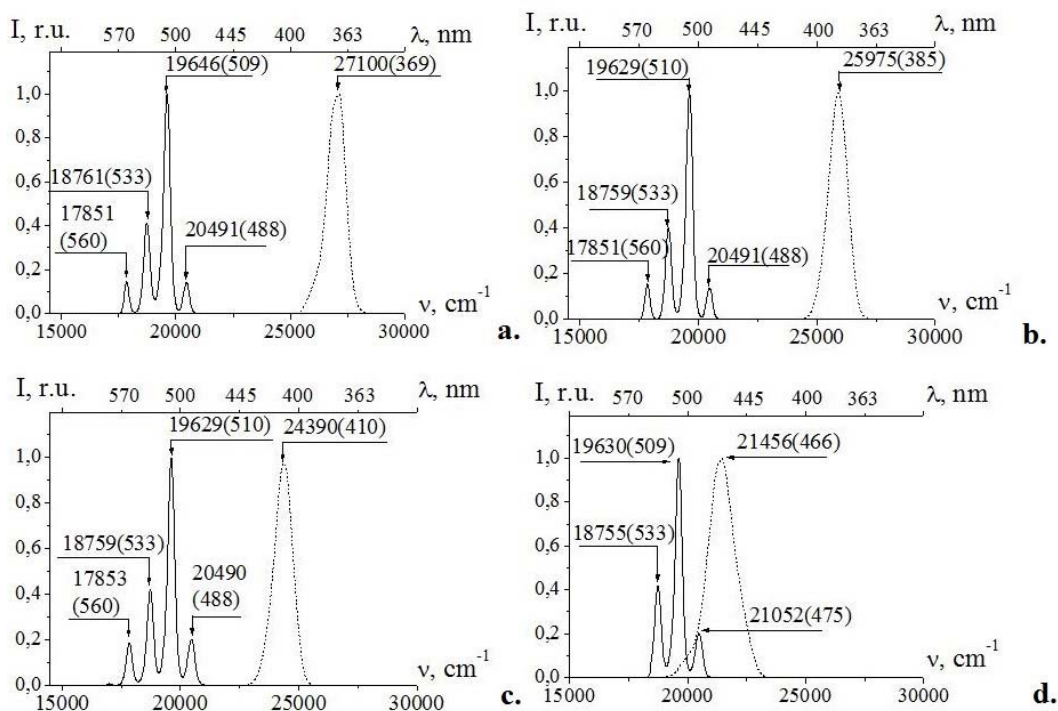


Рис. 10: Спектры фотолюминесценции при возбуждении диодами с различными длинами волн: *a* – 369 нм, *b* – 385 нм, *c* – 410 нм. *d* – 466 нм

Таким образом, в данной работе были зарегистрированы спектры ФЛ поликристаллов кристаллогидрата уранилацетата, возбуждаемой излучением полупроводниковых светодиодов. При этом возбуждающее излучение попадало в полосу поглощения исследуемого твердотельного соединения, что обеспечило возможность регистрации ФЛ от предельно малого объема вещества (10^9 cm^3) при экспозициях $\sim 10^{-3}$ с. Полученный спектр имел вид четырех хорошо разрешенных полос с максимумами интенсивности на частотах 17851 , 18757 , 19630 и 20491 cm^{-1} и не зависел от длины волны возбуждающего излучения.

Поглощение и испускание света хорошо иллюстрирует диаграмма энергетических уровней [74] кристаллогидрата уранилацетата. В этой диаграмме основное и возбужденное электронные состояния обозначены как S_0 и S_1 . Каждый из этих уровней энергии может состоять из множества

колебательных энергетических подуровней, обозначаемых 0, 1, 2 и т. д. Поглощение иона уранила(UO_2)⁺ соответствует переходам с самого нижнего основного электронного состояния S_0 в возбужденное S_1 , а также на его подуровни. Наблюдаемые спектры ФЛ соответствуют [43] излучательным переходам с самого нижнего электронного энергетического уровня S_1 иона уранила в основное энергетическое состояние S_0 или на его колебательные подуровни основного состояния. Таким образом, наибольшая частота излучательного перехода $\nu_1 = 20490 \text{ cm}^{-1}$ соответствует резонансной частоте перехода электрона на основной невозбужденный электронный уровень. Переходы с частотами $\nu_2 = 19630$, $\nu_3 = 18762$, $\nu_4 = 17852 \text{ cm}^{-1}$ соответствуют переходам с возбужденного электронного состояния в основное – на первый, второй и третий колебательные подуровни соответственно.

Резонансное возбуждение иона (UO_2)⁺ и возбуждение источниками спектральной области, соответствующей сильному электронному поглощению иона уранила обеспечивает эффективную люминесценцию кристалла. При этом полоса ФЛ с максимумом на частоте 19630 cm^{-1} является самой интенсивной. Эта полоса представляет собой узкий пик. Ее ширина не превышает 20 нм. Такая спектральная картина и проявление узкого интенсивного пика свидетельствуют о высокой доле вероятности молекулы испустить фотон с частотой 19630 cm^{-1} .

Следует отметить, что в работе [44] при возбуждении ФЛ натрий-уранилацетата под действием импульсно-периодического лазерного возбуждения твердотельным лазером с длиной волны 266 нм при накачке по четырехуровневой схеме наблюдалось явление суперлюминесценции. Суперлюминесценция была выражена усилением интенсивности ФЛ в полосе соответствующей 498 нм (20100 cm^{-1}). Наблюдение суперлюминесценции свидетельствует о возможности лазерной генерации в ионах уранила, аналогичной лазерам на красителях. Однако, в отличие от лазеров на красителях, источники, использующие эффект

суперлюминесценции, обладают значительно большим коэффициентом усиления, что позволяет получать направленное и перестраиваемое по частоте излучение без использования резонатора. Можно предположить проявление суперлюминесценции и в случае кристаллогидрата уранилацетата в связи с близостью соответствующих спектров ФЛ. Усиление интенсивности должно проявляться на частоте порядка 19630 cm^{-1} (в связи с отличием значений положений первых возбужденных уровней на величину порядка 385 cm^{-1}). При этом в качестве источника накачки предлагается использовать аналогичный твердотельный лазер с длиной волны 266 нм.

В результате получен спектр энергетических уровней кристаллогидрата уранилацетата в результате резонансного возбуждения иона уранила $(\text{UO}_2)^+$. Наблюдаемые спектры фотолюминесценции соответствуют излучательным переходам с электронных энергетических уровней иона уранила на основное энергетическое состояние или на колебательные подуровни, соответствующие полносимметричным колебаниям иона уранила. Полученные результаты свидетельствуют о возможности обнаружения уранилацетатных комплексов в окружающей среде при резонансном возбуждении ФЛ ионов уранила (положения максимумов ФЛ на частотах 17851 , 18757 , 19630 и 20491 cm^{-1}). При этом достаточно небольшой концентрации уранового соединения в смесях для однозначного выявления вещества при комнатной температуре.

В работе также проведено сравнение спектров фотолюминесценции $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и натрий-уранилацетата. Выявлена схожая картина фотолюминесценции; при этом тонкая структура в спектре вызвана проявлением полносимметричных колебаний иона уранила. Наблюдаемые отличия вызваны тем, что положение первого электронного возбужденного уровня у натрий-уранилацетата находится выше, чем у кристаллогидрата уранилацетата на величину 384 cm^{-1} .

Высказано предположение о возможности лазерной генерации в $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, аналогичной генерации лазеров на красителях при накачке по четырехуровневой схеме. В качестве активной среды при такой генерации предлагается использовать соединения, содержащие ионы уранила.

Глава 4. Резонансное возбуждение фотолюминесценции в кристаллах уранилацетата и натрий-уранилацетата

В настоящее время весьма актуальными являются исследования спектров редкоземельных ионов для детектирования соединений с редкоземельными элементами и создания новых источников излучения на их основе. Примером такого рода соединений являются молекулярные структуры, содержащие ион уранила $(\text{UO}_2)^+$, в частности, кристаллы уранилацетата $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и натрий уранилацетата $\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$. Температура плавления кристаллов уранилацетата $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ равна 110°C , а температура кипения - 275°C . В природном уране изотопы находятся в следующей пропорции: U^{238} - 99.3%, U^{235} - 0,7%. Особенность иона уранила состоит в том, что в нём реализуется большое число энергетических переходов, находящихся в ультрафиолетовой, инфракрасной и видимой областях спектра. Уранилацетаты и уранилформиаты могут быть использованы как вещества, поглощающие электроны в электронной просвечивающей микроскопии, для большего улучшения контраста тонких биологических объектов, а также для окрашивания макромолекул, вирусов, клеток [31, 75]. Уранаты типа $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ («желтый уранил») могут быть применены в качестве красителей для керамических глазурей и эмалей (окрашивают в цвета зелёный, жёлтый и чёрный, в зависимости от степени окисления). $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ в живописи используется также как жёлтая краска. В начале XX века уранилнитрат широко применялся в качестве вирулирующего агента для усиления негативов и получения тонированных фотографических отпечатков (окрашивание

позитивов в коричневый или бурый цвет). Уранилацетат $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ используется в аналитической химии. В рентгеновской трубке металлический уран используется в качестве мишени для генерации высокоэнергетического рентгеновского излучения [43, 75].

Исследования спектров фотолюминесценции и оптического поглощения иона уранила, в бромиде натрия были выполнены в работе [73]. В работе [31] были зарегистрированы спектры фотолюминесценции и поглощения органических и неорганических комплексов на основе ураниловых соединений: перхлората, нитрита, сульфида, фторида, а также оксалата уранила.

В работах [31, 43, 73, 75-78] регистрация спектров фотолюминесценции в ураниловых соединениях осуществлялось с использованием аппаратуры, включающей себя ксеноновую лампу, излучающую в широком диапазоне ультрафиолетовой области спектра, и монохроматор, задающий длину волны возбуждающего излучения. Полученный в работе [77] спектр фотолюминесценции $\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$ был схематически представлен в виде дискретных полос. В этой работе использовались двойной монохроматор, фотоэлектронный умножитель и макроскопические образцы (десятки грамм) для исследований. Регистрация спектра проводилась в аналоговом виде и требовала довольно больших экспозиций (около 60 мин.).

Исследования оптических свойств, связанных со спектрами поглощения и фотолюминесценции, в кристаллах уранилацетата $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ранее проводились в работах [43, 76-78].

В работах [57, 68, 79-85] сообщалось об исследовании свойств фотонных кристаллов, характеризующихся присутствием спектра фотолюминесценции вблизи стоп-зон фотонного кристалла. При этом наблюдалось изменение интенсивности в спектре, по сравнению со спектрами фотолюминесценции исходных люминофоров.

В целях повышения чувствительности при регистрации спектров фотолюминесценции кристалла ураниловых соединений в данной работе была поставлена задача световодного резонансного возбуждения этих спектров полупроводниковыми светодиодами и лазерами, излучающими в ультрафиолетовом и видимом спектральных диапазонах.

В качестве исследуемых образцов нами использовались поликристаллы натрия уранилацетата и уранилацетата с размером микрочастиц ~ 100 мкм. Кристалл натрия уранилацетата относится к кубической сингонии и характеризуется пространственной группой симметрии $T^4(P_2,3)$ с четырьмя молекулами в примитивной ячейке. Линейные группы UO_2 расположены вдоль оси C_3 точечной группы симметрии кристалла. Кристалл уранилацетата относится к орторомбической точечной группе симметрии D_{4h} [30].

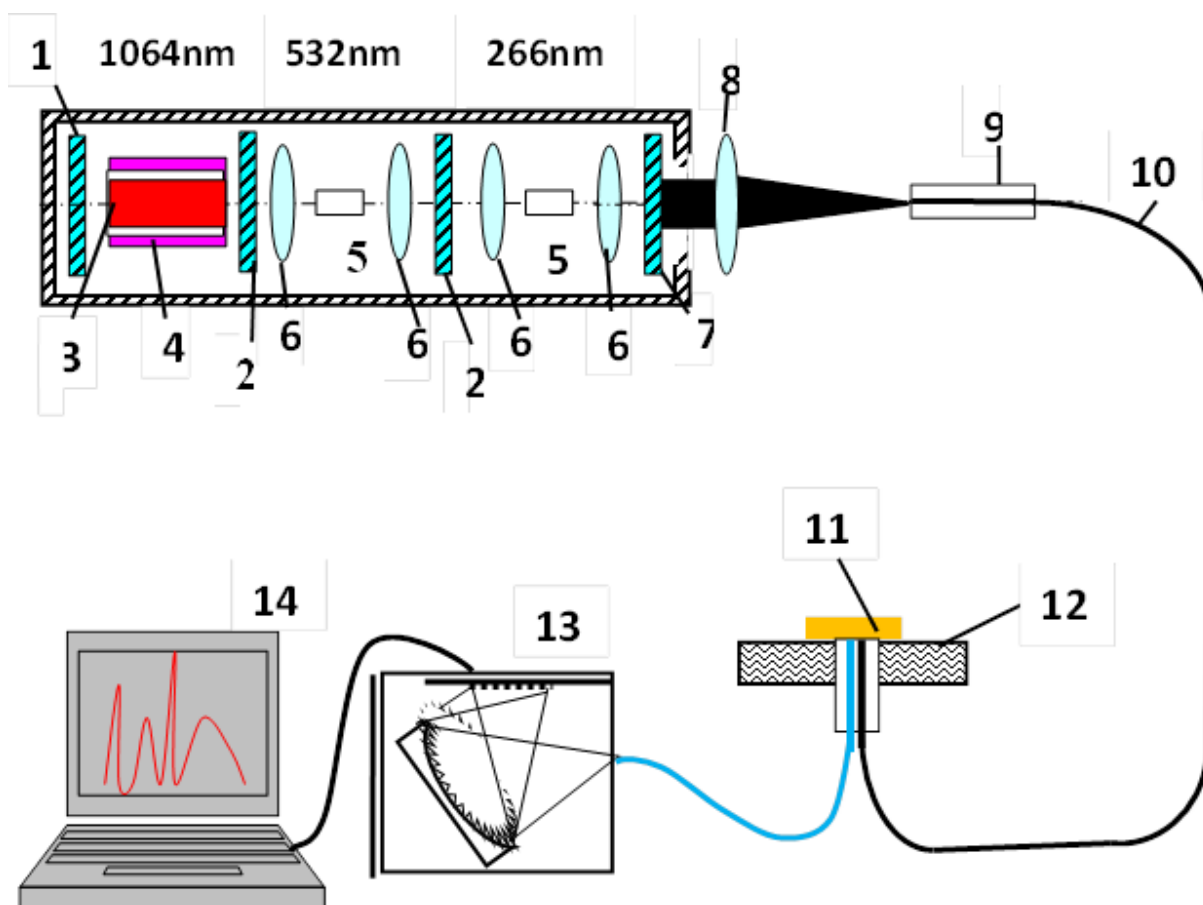


Рис. 11. Схема экспериментальной установки для исследования спектров фотолюминесценции при геометрии «на отражение» с использованием

четвёртой гармоники лазера (1064 нм); 1,2, 7 – зеркала; 3 – активный элемент лазера; 4 – отражатель; 5 – нелинейно-оптический кристалл; 6, 8 – линзы; 9 – зонд; 10 – световоды; 11 – исследуемый образец; 12 – тефлоновое кольцо; 13 – спектрометр; 14 – компьютер.

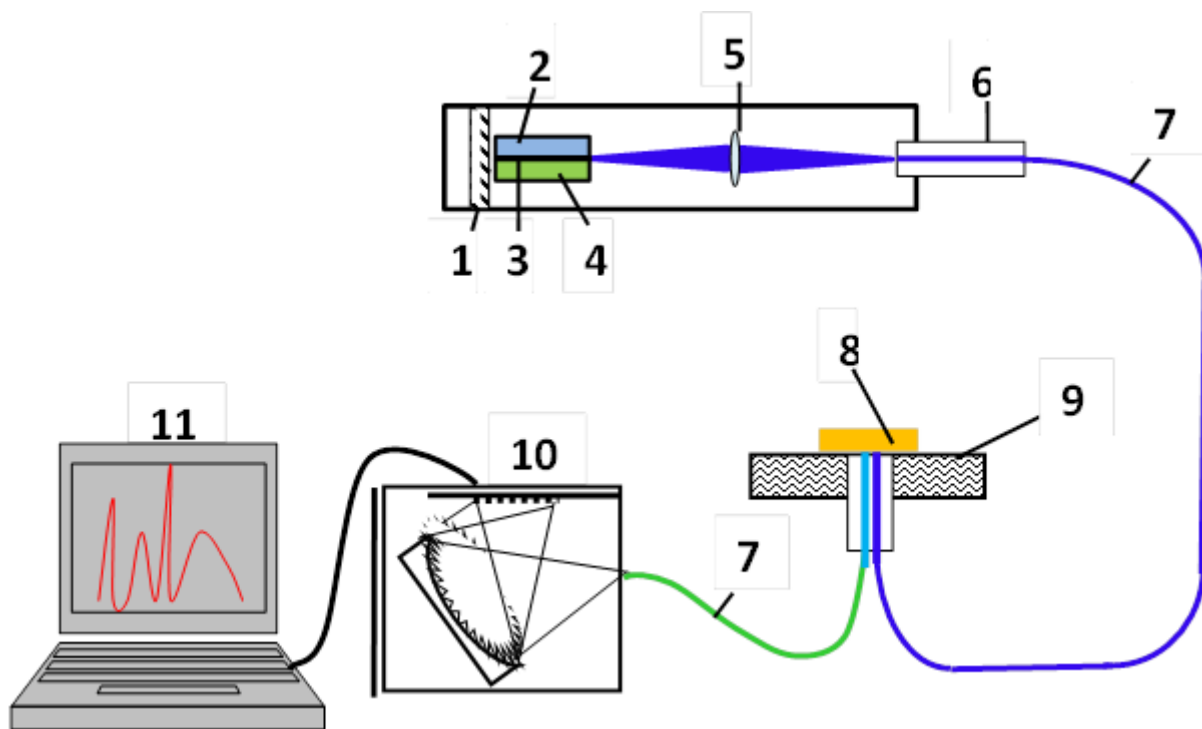


Рис. 12. Схема экспериментальной установки для исследования спектров фотолюминесценции при геометрии «на отражение» с использованием светодиодов; 1 – непрозрачное зеркало, 2-4 – светодиод; 5 – линза; 6-зонд; 7 – световод; 8 – исследуемый образец; 9 – тефлоновое кольцо; 10 – мини-спектрометр; 11 – компьютер.

Схемы используемых экспериментальных установок представлены на рис. 11 и 12. Установки состоят из следующих элементов: источников возбуждающего излучения, кварцевых световодов, предметного столика с исследуемым образцом, спектрометр, компьютер. Излучение по кварцевому световоду диаметром 100 мкм направлялось на поверхность кристалла в направлении близком к нормальному. Так как оба световода находились в контакте с исследуемым образцом и поскольку люминесценция

распространяется во все стороны, то процент перекрытия области возбуждения и регистрации люминесценции составлял около 50 процентов. Фотолюминесценция, возникающая в кристалле в схеме «на отражение», попадала в другой световод и регистрировалась цифровым спектрометром FSD-8, подключенным к компьютеру [30, 86-87]. Рабочий спектральный диапазон используемого спектрометра составлял 200 – 1000 нм при разрешении около 1 нм. Экспозиции при регистрации спектров варьировались в диапазоне 0,1 – 128 мс. Спектры фотолюминесценции кристалла натрия уранилацетата регистрировались при возбуждении квазимонохроматическими полупроводниковыми светодиодами, работающими в непрерывном режиме, с длинами волн 369 нм (3.36 эВ), 382 нм (3.24 эВ), 410 нм (3.02 эВ), 479 нм (2.63 эВ). Плотность мощности излучения на образце при освещении светодиодом составляла порядка 1 Вт/см². Кроме того, использовался работающий в непрерывном режиме полупроводниковый лазер с длиной волны 442 нм (2.82 эВ). Средняя мощность излучения составляла 5 мВт. Таким образом, плотность мощности этого лазера 100 Вт/см². Твердотельный лазер работал в импульсно периодическом режиме с частотой повторения импульсов 3000 Гц при их длительности 10 нс. Плотность мощности этого лазера 1 кВт/см². Спектр всех используемых источников возбуждающего излучения попадал в полосу электронного поглощения [31, 73] иона уранила.

Как выяснилось из экспериментов, регистрация спектров ФЛ оказалась возможной для небольших объёмов ураниловых соединений: до 10⁻¹⁰ см³. Минимальные экспозиции при регистрации спектров составляли 10⁻³ с.

Спектр фотолюминесценции кристаллов натрия уранилацетата, зарегистрированный при возбуждении непрерывным полупроводниковым лазером ($\lambda=442$ нм), представлен на рис. 13 (а), а соответствующий спектр, зарегистрированный при возбуждении импульсным твердотельным лазером

($\lambda=266$ нм), приведен на рис. 13 (b). Как видно из рис. 13 а,b, наблюдаемые спектры ФЛ состоят из нескольких хорошо выраженных полос.

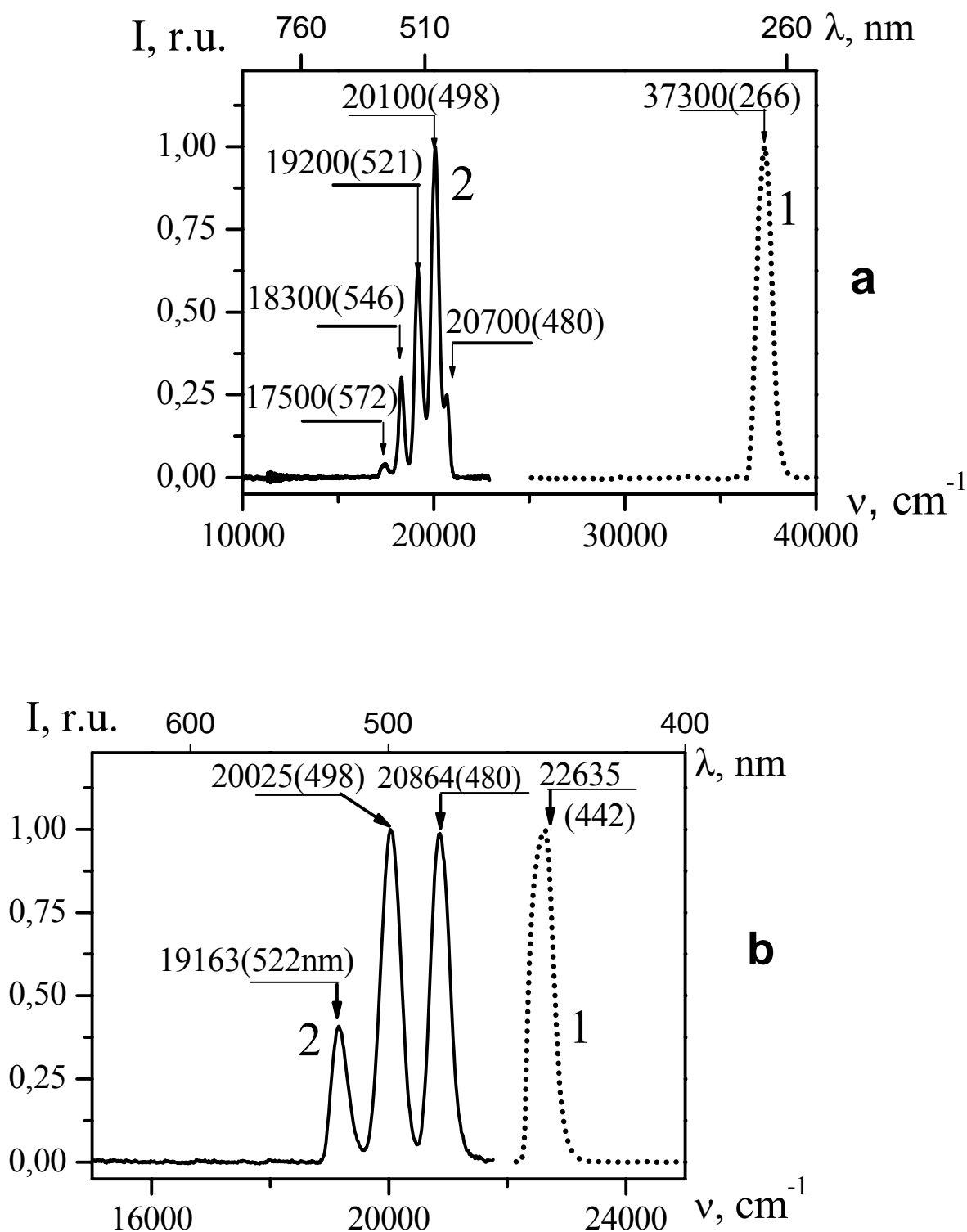
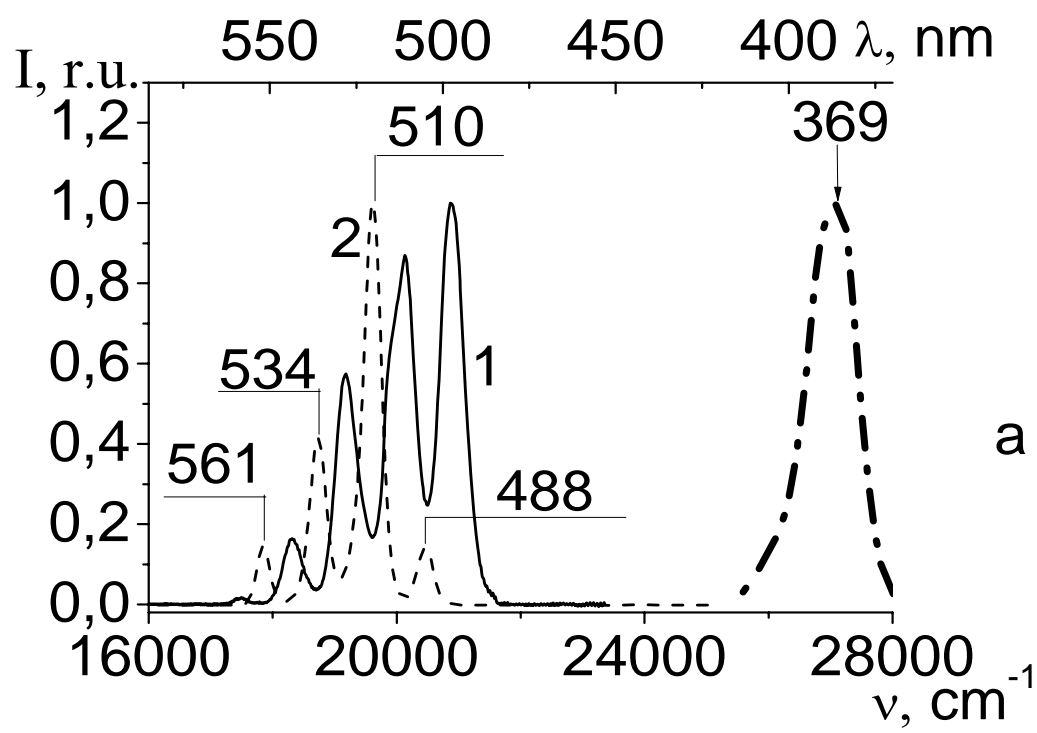


Рис. 13. Спектры фотолуминесценции кристаллов натрия уранилацетата при возбуждении лазерами с различными длинами волн: а –

266 нм, b– 442 нм. Пунктирные кривые 1 соответствуют возбуждающему излучению, сплошные кривые 2 – спектрам фотолюминесценции.

При возбуждении лазером с длиной 442 нм интенсивность полосы люминесценции с максимумом на 480 нм в несколько раз превышает (см. Рис. 13a,b) интенсивность аналогичной полосы, возбуждаемой коротковолновым излучением (266 нм). Это может быть обусловлено изменением инверсной заселенности при резонансном возбуждении натрий уранилацетата, приводящем к проявлению суперлюминесценции.

Зарегистрированные спектры фотолюминесценции поликристаллов натрий уранилацетата и уранилацетата при возбуждении полупроводниковыми светодиодами с длинами волн (a – 369, b – 385, c – 410 нм) приведены на рис. 14. Как видно из сравнения вида спектров, приведенных на Рис. 13 и 14, при переходе от полупроводниковых диодов к лазеру с длиной волны 442 нм наблюдается перераспределение интенсивностей полос с длинами волн 480 и 498 нм. Ещё заметнее это перераспределение обнаруживается при возбуждении фотолюминесценции импульсно-периодическим лазером с длиной волны 266 нм; при этом полоса с длиной волны 498 нм оказывается существенно интенсивней полосы с длиной волны 480 нм. Такой эффект может быть обусловлен изменением заселенности электронных уровней уранилового иона при резонансном возбуждении.



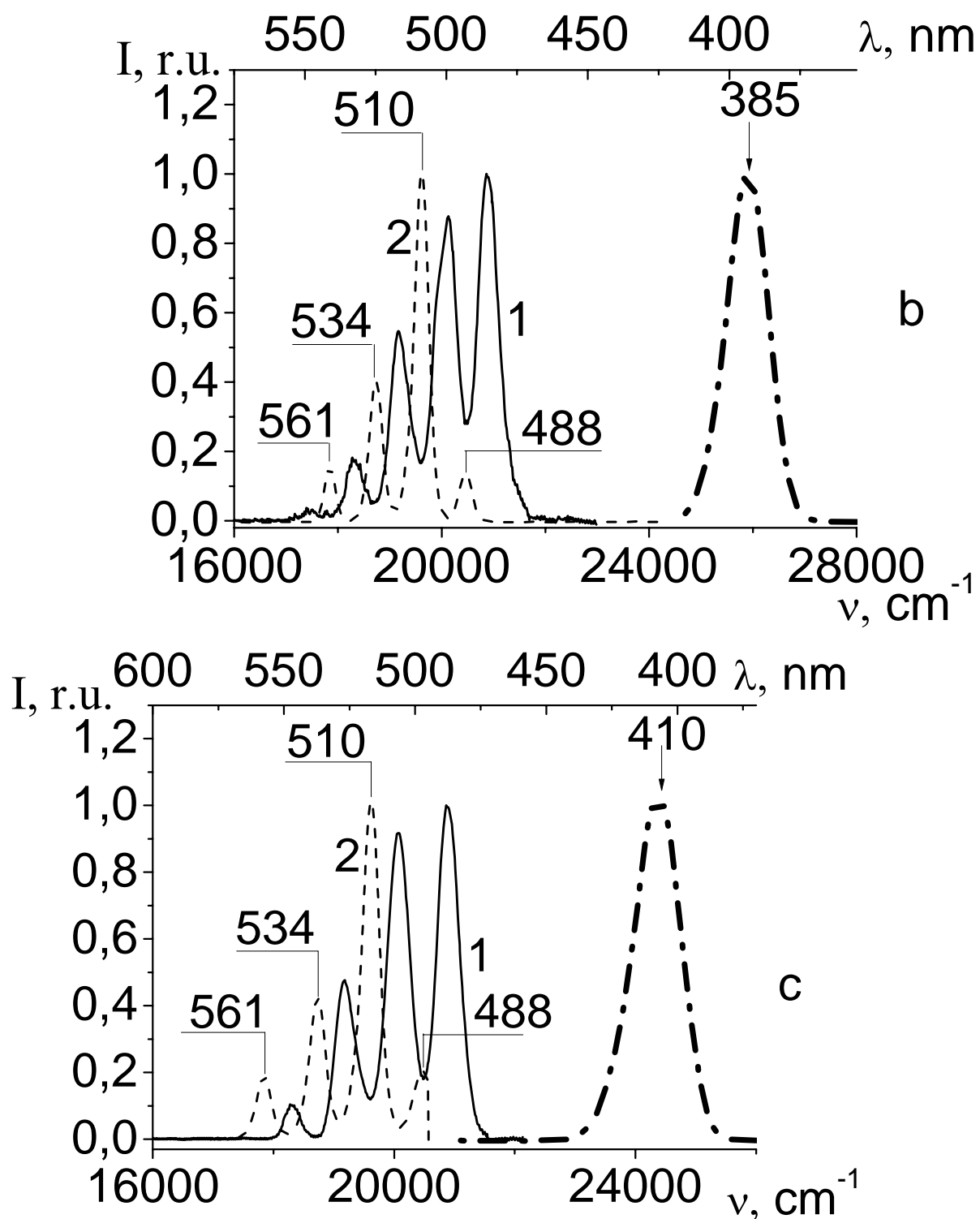


Рис. 14. Спектры фотолуминесценции при возбуждении полупроводниковыми светодиодами с различными с длинами волн: а – 369, б– 385, с– 410. 1 соответствуют кристаллам натрия-уранилацетата, 2 – кристаллам уранилацетата.

Как видно из сравнения вида спектров фотолюминесценции кристаллов уранилацетата, зарегистрированных при возбуждении полупроводниковыми светодиодами с различными с длинами волн (см. рис. 14), вид спектров фотолюминесценции несущественно изменяется при изменении длины волны возбуждающего излучения светодиодов. При этом самая длинноволновая полоса (488 нм) оказывается слабее соседней полосы (510 нм). В то же время для натрийуранилацетата (сплошные кривые на рис.14) наблюдается обратная ситуация.

Таким образом, при возбуждении кристаллов уранилацетата и натрий уранилацетата ультрафиолетовыми источниками наблюдались четыре хорошо выраженные полосы фотолюминесценции (Рис. 13 и 14), соответствующие переходам с первого возбуждённого электронного состояния иона U_3^+ на колебательные подуровни, соответствующие полносимметричным колебаниям иона уранила.

Использование волоконно-оптических кварцевых световодов позволило подводить возбуждающее ультрафиолетовое излучение к небольшому количеству анализируемого вещества. При этом длина волны возбуждающего излучения была близка к полосам поглощения исследуемых поликристаллов, т.е. возбуждение фотолюминесценции проводилось в резонансных условиях. Это обеспечило возможность регистрации фотолюминесценции от предельно малого объёма вещества: 10^{-10} см³, при небольших экспозициях (до 10^{-3} с).

Заключение

Таким образом, в данной работе установлено, что при резонансном возбуждении фотолюминесценции поликристаллов натрий уранилацетата и уранилацетата непрерывными и импульсно-периодическими источниками света (полупроводниковыми светодиодами и твердотельными лазерами) удаётся существенно повысить интенсивность спектров фотолюминесценции в этих материалах. Наблюдаемые спектры фотолюминесценции.

соответствуют излучательным переходам с электронных энергетических уровней иона уранила в основное энергетическое состояние или на колебательные подуровни, соответствующие полносимметричным колебаниям иона уранила.

Резонансное возбуждение иона $(\text{UO}_2)^+$ обеспечило эффективную люминесценцию исследованных поликристаллов. Полученные результаты свидетельствуют о возможности экспрессного обнаружения ионов уранила в окружающей среде при небольшой концентрации уранилового соединения при резонансном возбуждении фотолюминесценции.

Обнаружено, что при возбуждении уранилацетата и натрий ураниацетата лазером наблюдается перераспределение интенсивности полос 480 и 498 нм в спектре фотолюминесценции этих соединений, Такой эффект свидетельствует о проявлении суперлюминесценции и возможности лазерной генерации в ионах уранила, аналогичной лазерам на красителях. Реализация лазерной генерации в ураниловом соединении представляет как общетеоретическое значение, так и практический интерес в связи с возможностью непрерывной перестройки частоты лазерного излучения в большом спектральном диапазоне: 480-550 нм.

Из сравнения вида спектров фотолюминесценции кристаллов уранилацетата и натрий уранилацетата следует, что наблюдается смещение длин волн (частот) максимумов интенсивности полос. Величина смещения не зависит от длины волны возбуждающего излучения. Независимо от типа источника возбуждающего излучения спектральное расстояние между соседними полосами ФЛ в ураниловых соединениях приблизительно одинаково и совпадает с частотой полносимметричной моды иона уранила: 853 см^{-1} . Применение волоконно-оптической методики позволило регистрировать очень малое количество люминофора при небольших экспозициях, что открывает возможность контролировать наличие уранила в окружающей среде.

Перспективы дальнейшей разработки:

–Исследования возможности лазерной генерации в ураниловых соединениях.

–Дополнительные исследования хлорида уранила.

–Выбор наиболее эффективного люминофора.

Список литературы

1. Yablonovitch E., Gmitter T.J. Photonic Band Structure: The Face-Centered-Cubic Case // Journal of the Optical Society of America A. 1990. Vol. 7(9). P. 1792-1800.
2. Leung K.M., Liu Y.F. Full Vector Wave Calculation of Photonic Band Structures in Face-Centered-Cubic Dielectric Media // Physical Review Letters. 1990. Vol. 65(21). P. 2646-2649.
3. Zhang Ze, Satpathy S. Electromagnetic Wave Propagation in Periodic Structures: Bloch Wave Solution of Maxwell's Equations // Physical Review Letters. 1990. Vol. 65(21). P. 2650-2653.
4. Maddox J. Photonic band-gaps bite the dust // Nature. 1990. Vol. 348(6301). P. 481.
5. Ho K.M., Chan C.T., Soukoulis C.M. Existence of Photonic Gap in Periodic Dielectric Structures // Physical Review Letters. 1990. Vol. 65(25). P. 3152-3155.
6. Plihal M., Shambrook A., Maradudin A.A., Sheng P. Two-dimensional photonic band structures // Optics communications. 1991. Vol. 80 (3, 4). P. 199-204.
7. Yablonovitch, E., Leung K. M. Hope for photonic bandgaps. Nature. 1991. Vol. 351(6324). P. 278.
8. Plihal M., Maradudin A.A. Photonic band structure of two-dimensional systems: The triangular lattice // Physical review B. 1991. Vol. 44(16). P. 8565-8571.
9. McCall S.L., Platzman P.M., Dalichaouch R., Smith D., Schultz S. Microwave propagation in two-dimensional dielectric lattices // Physical review letters. 1991. Vol. 67 (15). P. 2017-2020.
10. Robertson W.M., Arjavalingam G., Meade R.D., Brommer K.D., Rappe A.M., Joannopoulos J.D. Measurement of photonic band structure in a two-dimensional periodic dielectric array // Physical review letters. 1992.

Vol.68(13). P. 2023-2026.

11. Cheng C. C., Arbet-Engels V., Scherer A., Yablonovitch E. Nanofabricated three dimensional photonic crystals operating at optical wavelengths // *Physica Scripta* 1996. Vol. T68. P. 17-20.
12. Feiertag G., Ehrfeld W., Freimuth H., Kolle H., Lehr H., Schmidt M., Sigalas M. M., Soukoulis C. M., Kiriakidis G., Pedersen T., Kuhl J., Koenig W. Fabrication of photonic crystals by deep x-ray lithography // *Appl. Phys. Lett.* 1997. Vol. 71(11). P.1441-1443.
13. Yablonovitch E., Gmitter T.J., Leung K.M. Photonic band structure: the face-centered-cubic case employing nonspherical atoms // *Physical review letters.* 1991. Vol. 67(17). P. 2295-2298.
14. Soukoulis C.M. (Ed.) *Photonic Band Gaps and Localization. Proceedings of a NATO ARW on Localization and Propagation of Classical Waves in Random and Periodic Structures held in AghiaPelaghia, Heraklion, Crete, May 26-30, 1992.* Springer, 1993. 530 p.
15. Yablonovitch E., Gmitter T.J., Meade R.D., Rappe A.M., Brommer K.D., Joannopoulos J.D. Donor and acceptor modes in photonic band structure // *Physical review letters.* 1991. Vol. 67(24). P. 3380-3383.
16. Krauss T., Song Y.P., Thoms S., Wilkinson C.D.W., DelaRue R.M. Fabrication of 2-D photonic bandgap structures in GaAs/AlGaAs // *Electronics letters.* 1994. Vol. 30(17). P.1444-1445.
17. Gerard J.M., Izraël A., Marzin J.Y., Padjen R., Ladan F.R. Photonic bandgap of two-dimensional dielectric crystals // *Solid State Electronics.* 1994. Vol. 37. P.1341-1344.
18. McGurn A.R., Maradudin A.A. Photonic bandgap structures of two- and three-dimensional periodic metal or semiconductor arrays // *Phys. Rev. B.* 1993. Vol. 48(23). P. 17576–17579.
19. Ho K.M., Chan C.T., Soukoulis C.M., Biswas R., Sigalis M. Photonic band gaps in three dimensions: new layer-by-layer periodic structures // *Solid state communications.* 1994. Vol. 89(5). P. 413-416.

20. Dongbin Mei, Bingying Cheng, Wei Hu, Zhaolin Li, Daozhong Zhang.
Three-dimensional ordered patterns by light interference // *Optical letters*.
1995. Vol. 20(5). P. 429-431.
21. Villeneuve P.R., Fan S., Joannopoulos J.D., Lim Kuo-Yi, Petrich G.S.,
Kolodziejski L.A., Reif R. Air-bridge microcavities // *Appl. Phys. Lett.* 1995.
Vol. 67(2). P. 167-169.
22. Smith D.R., Schultz S., Kroll N., Sigalas M., Ho K.M., Soukoulis C.M.
Experimental and theoretical results for a two-dimensional metal photonic
band-gap cavity // *Appl. Phys. Lett.* 1994. Vol. 65(5). P. 645-647.

23. G. Audi, O. Bersillon, J. Blachot and A. H. Wapstra. "The NUBASE
evaluation of nuclear and decay properties". *Nuclear Physics A* 729. (2003).

24. Липилина И.И. Уранил и его соединения (М.: Изд-во АН СССР, 1959,
с. 316).

25. Ahrland S. – *Acta Chem. Scand.*, v.3, p.321-783, 1067 (1949).

26. "Reactors Designed by Argonne National Laboratory: Fast Reactor
Technology". U.S. Department of Energy, Argonne National Laboratory.
Retrieved 25 July 2012 (2012).

27. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* Volume 37, Issue 9, Pages
1933–1935 (1975).

28. Lide, David R., *Handbook of Chemistry and Physics* (87 ed.), Boca Raton,
FL: CRC Press, pp. 3–566 (1998).

29. Brewster D. *Trans. Roy. Soc.*, p. 12 (1833).

30. Л. В. Володько, А. И. Комяк, Д. С. Умрейко Ураниловые соединения

- (спектры, строение) Т.1. (Минск: Изд-воБГУ, 1981 с. 432).
31. Rabinowitch E., R. Linn.
Belford Spectroscopy and Photochemistry of Uranyl Compounds. (NY.:
The Macmillan Company. 1964, P. 375.).
32. E. L. Nichols and H. L. Howes, Fluorescence of the Uranyl Salts, Carnegie
Inst. Wash. Pub., 298. (1919).
33. G. H. Dieke and A. B. F. Duncan, Spectroscopic Properties of Uranium
Compounds, National Nuclear Energy Series, Div. III, 2, McGraw-Hill, New
York. (1949).
34. A. N. Sevchenko, V. M. Vdovenko, and T. V. Kovaleva, Zhur. Eksptl.
Teoret. Fiz., 21: 204 (1951).
35. Zheming Wang, John M Zachara, Wassana Yantasee, Paul L Gassman,
Chongxuan Liu and Alan Joly, "Cryogenic Laser Induced Fluorescence
Characterization of U(VI) in Hanford Vadose Zone Pore Waters". US
Department of Energy Publications. p.224 (2004).
36. L. V. Volod'ko and A. N. Sevchenko, Optics and Spectroscopy, 4: 40
(1958).
37. D. D. Pant and D. P. Khandelwal, Sei. Industr. Res., 18B: 126 (1959).
38. H. C. Jones and W. W. Strong, Carnegie Inst. Wash. Pub., 130 (1910).
39. Zheming Wang, John M Zachara, Paul L Gassman, Chongxuan Liu,
Odeta Qafoku, Wassana Yantasee, Jeff G Catalano, "Fluorescence
spectroscopy of U(VI)-silicates and U(VI)-contaminated Hanford Sediment,

- Geochimica et Cosmochimica Acta", Vol. 69, No. 6, pp. 1391–1403 (2005).
40. Van Heel A.S.C. Leiden Comm., Suppl., 1925 v.55B; Leiden Comm., v.187. p. 3 (1927).
41. Mentzen B., Georgio G. – J. Inorg. Nucl. Chem., v. 32. p. 1509 (1970).
42. L. V. Volod'ko and E. A. Turetskaya, Zh. Prikl. Spektrosk., 4, No. 4, 327 (1966).
43. H. D. Burrows, T. J. Kemp, Chem. Soc. Rev., 3, p. 139-165 (1974).
44. В. С. Горелик, В. М. Коршунов, Ю. П. Войнов. РЕЗОНАНСНОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В КРИСТАЛЛАХ НАТРИЙУРАНИЛАЦЕТАТА. ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ, том 121, № 6, с. 881–884 (2016).
45. V. A. Babenko, V. I. Malyshev, A. A. Sychev, A. N. Shibanov, Kvant. electron., Volume 2, Number 9, 1923–1929 (1975).
46. Третьяков Ю.Д. Нанотехнологии. Азбука для всех. // М.: Физматлит, 2010. 368 с.
47. Kiyoshi Asakawa, Yoshimasa Sugimoto, Yoshinori Watanabe, Nobuhiko Ozaki, Akio Mizutani, Yoshiaki Takata, Yoshinori Kitagawa, Hiroshi Ishikawa, Naoki Ikeda, Koichi Awazu, Xiaomin Wang, Akira Watanabe, Shigeru Nakamura, Shunsuke Ohkouchi, Kuon Inoue, Martin Kristensen, Ole Sigmund, Peter Ingo Boreland Roel Baets. Photonic crystal and quantum dot technologies for all-optical switch and logic device // New Journal of Physics. 2006. Vol. 8. P.208.

48.Опал // Все о минералах и их свойствах. 2008.URL.<http://mineral-inf.ru/stones/Opal> (дата обращения 02.01.2015)/

49.Белянин А.Ф.Нанокompозиты на основе опаловых матриц с 3D-структурой,образованной магнитными наночастицами.//Технология и конструирование в электронной аппаратуре. 2008. № 4.С. 55-63.

50.Самойлович М.И.Оптико-акустические эффекты в решетчатых упаковках(опаловые матрицы как метаматериал). //Технология и конструирование в электронной аппаратуре. 2010. № 1.С. 49-57.

51.Белянин А.Ф.Оптические, магнитные и диэлектрические свойства опаловыхматриц с заполнением межсферическихнанополостей редкоземельнымиманганитами. // Нано- и микросистемная техника. 2012.№ 10. С. 31–36.

52.Самойлович М.И.Особенности метаматериалов (нанокompозитов) на основерегулярных упаковок наносфер SiO₂. // Наука и технологии в промышленности. 2009. № 3. С. 61–68.

53.Самойлович М.И.Трехмерные нанокompозиты на основе упорядоченных упаковокнаносфер кремнезема. // Микросистемная техника.2004. № 6. С. 3-7.

54.Самойлович М.И.Фотонные кристаллы и нанокompозиты на основе опаловыхматриц. // М.: Издательство ОАО ЦНИТИ«Техномаш». 2007. 303 с.

55. Камашев Д.В. Экспериментальное изучение процессов образования надмолекулярных структур кремнезема // Кристаллогенезис и минералогия: Тез. докл. Международ. конф. Санкт-Петербург. 2007.С. 386-388.
56. OriginLab – Origin and Origin Pro – Data Analysis and Graphing Software. URL: <http://www.originlab.com/> (dateofaccess: 9.01.2015).
57. В.С. Горелик, Квантовая электроника**37**(5), 409(2007).
58. К.Asakawa, Y. Sugimoto, New Journal of Physics**8**, 208(2006).
59. P. Russell, PhysicalReview. **33**(5), 3232 (1986).
60. А.Ф.Белянин,Технология и конструирование в электронной аппаратуре**4**, 55 (2008).
61. М.И.Самойлович,Технология и конструирование в электронной аппаратуре**1**, 49 (2010).
62. А.Ф.Белянин,Нано- и микросистемная техника**10**, 31 (2012).
63. М.И.Самойлович,Наука и технологии в промышленности**3**, 61(2009).
64. М.И.Самойлович,Микросистемная техника**6**, 3 (2004).
65. Н. Yokooyama, Science**256**, 66 (1992)
66. E.Yablonoich,Phys.Rev.Lett. **58**, 2059(1987).
67. В.П. Быков, ЖЭТФ**62**, 505 (1972).
68. S. John, Phys.Rev.Lett.**58**, 2486 (1987).
69. В.Г. Голубев, В.А. Кособукин, Д.А. Курдюков, ФТП**35**, 710 (2001).
70. Y.A.Vlasov, V.N.Astratov, A.V.Baryshev, Phys. Rev.**61**, 5784,(2000).
71. Howatson J., Grev D.M., and Morosin B. Crystal and molecular structure of uranyl acetate dehydrate Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, Volume 37, Issue 9, P. 1933–1935 (1975).
72. В.С. Горелик, А.О. Литвинова, М.Ф.Умаров, Волоконно-

оптическая регистрация спектров вторичного излучения молекулярных соединений. Краткие сообщения по физике Физического института им. П.Н. Лебедева Российской Академии Наук... № 11, с. 3-9 (2014).

73. Xiaoping Sun, Derrick R.J. Kolling, Hajer Mazagri, *Inorganica Chimica Acta* 435, p. 117–124 (2015).

74. Jablonski Aleksander "Efficiency of Anti-Stokes Fluorescence in Dyes" *Nature*, volume 131, pp. 839-840 (1933).

75. Умрейко Д. С., Вилейшикова Е. В., Комяк А. И. // Вестник БГУ. Серия 1, Физика. 2014, №2. С. 3-7.

76. Narasimham K. V. // *Journal of molecular spectroscopy*, 1963, V. 11, P. 128-138

77. Volod'ko L. V., Komyak A. I., Sleptsov L. E. // *Journal of Applied Spectroscopy*, 1965, V. 3, № 2, P. 134-141

78. Brittain H., Perry D. // *Journal of Physical Chemistry*, 1980, V. 84 (20), P. 2630–2634

79. Горелик В.С., Ведерников А.А. // Краткие сообщения по физике. 2014. Т. 41, №6, С.23-30.

80. Bushuev V.A., Mantsyzov B.I., Skorynin A.A. // *Phys. Rev. A*. 2009. V. 79. P. 5-9.

81. Antipov A. E., Rubtsov A. N. // *JETP Lett.* 2007. V. 85. P. 156-159.

82. Campbell M., Sharp D. N., Harrison M. T., Denning R. G., Turberfield A. J. // *Nature*. 2000. V. 404. P. 53-56.

83. Maldovan M., Thomas E. L. // *Nature Mater.* 2004. V. 3. P. 593-600.

84. Jiang P., McFarland M.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. P. 13778-13786.

85. Tikhonravov A. V., Trubetskov M. K., DeBell G. W. // *Appl. Opt.* 1996. V. 35. P. 5493-5508.

86. Горелик В.С., Войнов Ю.П., Злобина Л.И., Свербиль П.П. // Российский химический журнал. 2012. Т. 56, №№1-2, С. 5-10.

87. Lehmann V. // Electrochemistry of Silicon: Instrumentation, Science, Materials and Applications (Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002). DOI: 10.1002/3527600272

