

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Кубанский государственный университет  
Научный совет РАН по физике конденсированного состояния  
АО «Концерн «Калашников»  
Академия инженерных наук им. А.М. Прохорова

ОПТИКА  
И СПЕКТРОСКОПИЯ  
КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

Материалы XXV международной конференции

Краснодар  
2019

УДК 538.9  
ББК 22.34  
О-627

Организационный комитет:

В.А. Исаев (*председатель*), Mikhail G. Brik, Yu.V. Orlovskii, D. Richter,  
С.С. Ануфрик, Е.В. Жариков, В.Б. Кравченко, Г. П. Яблонский,  
М.Г. Барышев, Н.М. Богатов (*зам. председателя*), Е.П. Чукалина,  
А.В. Шестаков, Н.А. Яковенко, Б.В. Игнатъев, С.А. Аванесов, А.В. Лебедев

О-627            Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы  
XXV Междунар. науч. конф. (под науч. ред. В.А. Исаева,  
А.В. Лебедева) – Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2019. – 488 с. –  
500 экз.  
ISBN 978-5-6043165-4-2

Настоящее издание содержит материалы XXV Международной конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», посвященные современным исследованиям в области физики конденсированного состояния. Рассматриваются вопросы, связанные с теоретическими и экспериментальными аспектами синтеза оптических материалов, их люминесцентных, генерационных, парамагнитных и нелинейных свойств.

Адресуются специалистам в области физики конденсированного состояния, преподавателям, магистрантам и аспирантам высших учебных заведений.

Конференция проводится при финансовой поддержке АО «Концерн «Калашников» (г. Ижевск), ООО НПК «Люминофор» (г. Фрязино), ООО НПЦ «ЭЛС-94» (г. Москва), Промышленной группы "Тегас" (г. Краснодар).

УДК 538.9  
ББК 22.34

ISBN 978-5-6043165-4-2

©Кубанский государственный  
университет, 2019

# РАДИАЦИОННО-ИНИЦИИРУЕМЫЕ ФАЗОВЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ОПТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

**Ф.Н. Игнатьев**

*Московский авиационный институт  
(Национальный исследовательский университет)  
Москва, А-80, ГСП-3, 125993, Волоколамское ш., д. 4  
e-mail: f.n.ignatyev@mail.ru, тел. +7(903)7208283*

В рамках исследования радиационно-инициируемых фазовых явлений в оптических системах полезно обратиться к простейшей оптической системе – диафрагмированной тонкой линзе. Проанализируем изменения в структуре оптического изображения бесконечно удаленного точечного источника монохроматического света, формируемого этой оптической системой при воздействии на нее ионизирующего излучения.

Для проведения исследования введем ортогональную систему координат  $x, y, z$  с центром в фокусе  $o$  невозмущенной системы, ось  $z$  направим вдоль оптической оси системы. Координаты точек  $Q$  на волновом фронте по прохождении линзы обозначим через  $\xi, \eta, \zeta$ , предполагая их обезразмеренными радиусом  $a$  диафрагмы ограничивающей световое поле на выходе из линзы.

В приведенных обозначениях волновой фронт по прохождении линзы, в параксиальном приближении, может быть описан выражением

$$\zeta = -f + \frac{1}{2} \frac{a^2 \rho^2}{f}, \rho^2 = \xi^2 + \eta^2, \quad (1)$$

где  $f$  - фокусное расстояние линзы в пространстве изображений.

Радиационно-инициируемые изменения диэлектрических и, в общем случае, геометрических характеристик линзы приведут к тому, что линза будет осуществлять дополнительную амплитудную и уже отличную от исходной (1) фазовую модуляции световой волны. Комплексная амплитуда  $U(P)$  световой волны в точке  $P$ , вблизи фокуса, в подобной ситуации может быть описана выражением

$$U(P) = -\frac{i}{\lambda} \frac{Aa^2}{f^2} \exp\left[-i \frac{f}{a} u\right] * \int_0^1 \int_0^{2\pi} \exp\left\{-\frac{1}{2} \alpha d(\rho) + i\left[k\Phi - v\rho \cos(\theta - \psi) - \frac{1}{2} u\rho^2\right]\right\} \rho d\rho d\theta \quad (2)$$

где:  $A$  - амплитуда световой волны на входе в ОС,  $u = \frac{2\pi}{\lambda} \left(\frac{a}{f}\right)^2 z$ ,

$v = \frac{2\pi}{\lambda} \left(\frac{a}{f}\right) (x^2 + y^2)^{1/2}$  - оптические координаты [1],  $\theta$  и  $\psi$  - углы, которые образуют радиус - векторы точек  $Q$  и  $P$  с меридиональной плоскостью, соответственно,  $\Phi$  - функция иницируемых ИИ аббераций,  $\lambda$  - длина световой волны.

$d(\rho) = d_0 - \frac{a^2 \rho^2}{2f(n-1)}$  - функция толщины линзы,  $d_0$  - толщина линзы на оптической оси,  $\alpha$  - коэффициент иницируемого ИИ поглощения материала линзы.

Для оценки радиационно-иницируемого разрушения качества оптического изображения воспользуемся функцией рассеяния точки (ФРТ),  $I(x, y)$ , одной из наиболее общих характеристик структуры оптического изображения. Согласно определению [1]

$$I(x, y) = |U(x, y) \cdot U^+(x, y)|, \quad (3)$$

где символ  $+$  обозначает комплексное сопряжение.

При проведении анализа ФРТ воспользуемся рядом упрощающих математический аспект этого анализа предположений:

- предположим что поглощенная доза ИИ постоянна в объеме линзы, т. е.  $D(\vec{r}, t) \equiv D(t)$ . Подобное предположение адекватно описывает ситуацию, в которой длина свободного пробега частиц ИИ существенно превышает толщину оптического элемента в направлении распространения ИИ. Например, приведенное приближение может быть использовано в практических оценках эффектов, иницируемых высокоэнергетическим фотонным излучением в элементах реальных ОС.

- предположим, что рассматриваемая ОС является длиннофокусной, тогда, с точностью порядка  $(a/f)^2$  ( $\ll 1$ ),

функция aberrаций, инициируемых ИИ может быть описана выражением

$$\Phi = fD \frac{\beta_i(\lambda)}{n(\lambda) - 1} \left(1 - \frac{a \rho^2}{2f^2}\right) \equiv \varepsilon_0 + \varepsilon_1 \rho^2, \quad (4)$$

В принятых обозначениях комплексная амплитуда  $U(P)$  световой волны в точке  $(x, y)$ , вблизи фокуса, может быть записана в виде

$$U(x, y) = \hat{C} \int_0^1 \int_0^{2\pi} \exp\left\{-\alpha_1 \rho^2 + i\left[k\varepsilon_1 \rho^2 - v\rho \cos(\theta - \psi) - \frac{1}{2}u\rho^2\right]\right\} \rho d\rho d\theta \quad (5)$$

Здесь:  $\hat{C} \equiv -\frac{i}{\lambda} \frac{Aa^2}{f^2} \exp\left(-\frac{1}{2}\alpha d_0 + ik\varepsilon_0 - i\frac{f}{a}u\right)$ ,  $\alpha_1 \equiv -\frac{1}{2}\alpha \frac{a^2}{2f(n-1)}$ .

Интегрирование по  $\theta$  приводит выражение (5) к виду

$$U(x, y) = 2\hat{C} \int_0^1 \exp\left\{-\alpha_1 \rho^2 + i\left[k\rho^2 - \frac{1}{2}\varepsilon_1 \rho^2\right]\right\} J_0(v\rho) \rho d\rho. \quad (6)$$

Здесь  $J_0(v\rho)$  - функция Бесселя нулевого порядка.

В практически актуальных случаях величина  $\alpha_1 \ll 1$ . Это обстоятельство позволяет упростить процедуру оценки интеграла в (6). Разлагая  $\exp(-\alpha_1 \rho^2)$  в ряд и ограничиваясь первым значимым членом, выражение (6) можно привести к виду

$$U(x, y) = 2\hat{C} \int_0^1 \exp\left\{i\left[k\varepsilon_1 \rho^2 - \frac{1}{2}u\rho^2\right]\right\} J_0(v\rho) \rho d\rho - \\ - 2\hat{C} \alpha_1 \int_0^1 \exp\left\{i\left[k\varepsilon_1 \rho^2 - \frac{1}{2}u\rho^2\right]\right\} J_0(v\rho) \rho^3 d\rho \quad (7)$$

Используя рекуррентное соотношение

$$J_{n-1}(x) + J_{n+1}(x) = 2n \frac{J_n(x)}{x} \quad (8)$$

интегральные выражения в (7) могут быть приведены к табличному виду [2]

$$\int_0^a x^{\nu+1} \begin{Bmatrix} \sin b(a-x^2) \\ \cos b(a-x^2) \end{Bmatrix} J_\nu(cx) dx = (2b)^{-\nu-1} c^\nu U_{\nu+(3\pm 1)/2}(2a^2b, ac) \quad (9)$$

Здесь  $U_n(u, v)$  - функции Ломмеля.

Таким образом, искомая комплексная амплитуда светового поля может быть оценена выражением

$$\begin{aligned}
U(x, y) = & \hat{C} \frac{\exp(-ib)}{b} \{U_1(2b, v) + iU_2(2b, v)\} - \\
& - \hat{C} \alpha_1 \frac{\exp(-ib)}{b^2} \{U_2(2b, v) + iU_3(2b, v)\} + \\
& + \hat{C} \alpha_1 \frac{\exp(-ib)v^2}{4b^3} \{U_3(2b, v) + iU_4(2b, v)\}
\end{aligned} \tag{10}$$

Здесь  $b = \frac{1}{2}u - k\varepsilon_1$ .

Используя (10), следуя определению ФРТ (3), можно получить искомое выражение для распределения интенсивности в изображении точки. Ввиду его громоздкости ограничимся линейным по параметру  $\alpha_1$  приближением

$$\begin{aligned}
I(u, v) = & I_0 \cdot \exp(-\alpha d_0) \\
& \cdot \frac{4}{u_i} \left\{ U_1^2 + U_2^2 - \frac{\alpha_1}{u_i} \left[ 2U_1U_2 - \frac{v^2}{2u_i} U_1U_3 + 2U_2U_3 - \frac{v^2}{2u_i} U_2U_4 \right] \right\}
\end{aligned} \tag{11}$$

Здесь:  $U_l \equiv U_l(u_i, v), l = 1, \dots, 4$  - функции Ломмеля [1],  $u_i \equiv u - \frac{2\pi a^2}{\lambda f} \frac{\beta_i}{n-1} D$ ,

$I_0 = \left( \frac{\pi a^2 A}{\lambda f^2} \right)$  - интенсивность в геометрическом фокусе.

Выражение (11) позволяет получить ответ на принципиальный вопрос о том, существует ли вообще спектральная область, в которой, в условиях радиационного воздействия, с одной стороны, уже имеет место значимое снижение качества изображения, а с другой стороны, светопропускание системы изменилось незначительно.

Для ответа на поставленный вопрос воспользуемся тем обстоятельством, что показатель преломления и коэффициент поглощения не являются независимыми величинами, а связаны соотношениями Крамерса-Кронига. В силу линейности этих соотношений связь между их изменениями имеет вид [3]

$$\Delta n(\omega) = \frac{c}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\Delta \alpha(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \tag{12}$$

Распределение интенсивности в изображении монохроматического точечного источника света формируемого невозмущенной ОС описывается формулой Эри. Воздействие на систему ИИ сопровождается изменениями распределения в картине изображения. Для сопоставления влияния (ролей) инициируемых ИИ изменений показателя преломления и

коэффициента поглощения в изменении структуры изображения воспользуемся в качестве критерия величины этих изменений величиной потерь интенсивности в центральном пятне картины Эри.

Потери интенсивности  $\Delta I_n(u)$ , вызываемые возмущением фазовой модуляции, могут быть оценены выражением

$$\Delta I_n(u) = \left[ 1 - \sin^2 \left( \frac{\Delta u}{4} \right) \right] I_0. \quad (13)$$

Здесь  $\Delta u = \frac{\omega a^2 \beta_i(\omega)}{c f (n-1)} D$  - величина дефокусировки выраженная в оптических координатах [1];  $I_0$  - интенсивность в геометрическом фокусе системы.

Потери интенсивности  $\Delta I_k$  обусловленные возмущением амплитудной модуляции можно оценить выражением [4]

$$\Delta I_k = [1 - \exp(-\Delta k(\omega) d_0)] I_0, \quad (14)$$

здесь  $d_0$  - толщина линзы вдоль оптической оси.

Условие преобладания эффектов, вызываемых изменением показателя преломления над эффектами, вызываемыми изменением коэффициента поглощения может быть записано в виде

$$\Delta I_n > \Delta I_k \quad (15)$$

Практический интерес представляют ситуации, в которых потери интенсивности малы, как правило не превышают несколько процентов исходной величины. Это обстоятельство позволяет привести выражение (15) к виду

$$b_2 \frac{\omega^2 a^4 \beta_i^2(\omega)}{8c^2 f^2 [n(\omega) - 1]^2} D^2 > \Delta k(\omega) d_0 \quad (16)$$

Здесь  $b_2 = 0,16605$  [2].

Вновь ограничиваясь качественным анализом проблемы, опишем иницируемые ИИ центры поглощения света совокупностью эквивалентных лоренцовых осцилляторов. В таком подходе выражение (16) может быть приведено к виду

$$(\delta - d_0) \omega^4 - [2(\delta - d_0) \omega_0^2 + d_0 g_0^2] \omega^2 + (\delta - d_0) \omega_0^4 > 0, \quad (17)$$

где

$$\delta = \frac{1}{32} b_2 \frac{a^4 \gamma(\omega_0)}{f^2 (n-1)^2} D^2, \quad (18)$$

здесь  $\omega_0$  и  $g_0$  - резонансная частота и коэффициент затухания лоренцовых осцилляторов.

Анализ неравенства (17) показывает, что для его реализации необходимо выполнение условия

$$\delta > d_0 \left( 1 - \frac{g_0^2}{4\omega_0^2} \right) \quad (19)$$

Условие (19) показывает, что величина изменений диэлектрических характеристик, обеспечивающих выполнение неравенства (17), зависит (нелинейно) от фундаментальных параметров оптической системы  $f$  и  $a$ . Увеличение относительного отверстия оптической системы сопровождается повышением ее критичности к радиационному воздействию, в смысле деградации качества изображения. Кроме того, как условия реализации разрушения структуры изображения, так и положение соответствующих спектральных областей зависят от положения и “структуры” радиационно-инициируемой полосы поглощения.

### Литература

1. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М.: Наука. 1978. 719 с.
2. Справочник по специальным функциям. / Под ред. М. Абрамовича и И. Стиган М.: Наука. 1979. 830 с.
3. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука. 1982. 620 с.
4. Тудоровский А.И. Теория оптических приборов. М.-Л.: АН СССР, 1948.



# РАСЧЕТ И АНАЛИЗ ВОЛЬТАМПЕРНОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ В ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫХ СИСТЕМАХ

М.Х. Уртенов<sup>1</sup>, А.В. Коваленко<sup>1</sup>, Н.О. Чубырь<sup>2</sup>,  
А.В. Письменский<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Кубанский государственный университет, ул. Ставропольская  
149, 350040, Краснодар, Россия, [urtenovm@mail.ru](mailto:urtenovm@mail.ru)

<sup>2</sup>Кубанский государственный технологический университет,  
ул. Московская 2, 350042, Краснодар, Россия

Вольтамперная характеристика (ВАХ) является общей, интегральной и наиболее важной характеристикой процессов тепломассопереноса в электромембранных системах.

В статье выводится формула, позволяющая рассчитать теоретические ВАХ на основе 2D модели переноса ионов соли в канале обессоливания электродиализного аппарата (ЭДА) с гомогенными, идеально селективными ионообменными мембранами с учетом диффузии, электромиграции, пространственного заряда, вынужденной конвекции, электроконвекции и гравитационной конвекции, в виде краевой задачи для системы уравнений Нернста-Планка-Пуассона и Навье-Стокса [1].

Пусть проточный канал обессоливания в электрической схеме имеет вид как на рис. 1. Для теоретического расчета ВАХ в потенциодинамическом режиме предположим, что рассчитана плотность тока  $\vec{I}(t, x, y)$  в каждой точке (x,y) области в момент времени  $t$ , по заданному скачку потенциала с использованием математической модели.

$$\text{Обозначим } i_A = \frac{1}{L} \int_0^L I_x(t, 0, y) dy, \quad i_K = \frac{1}{L} \int_0^L I_x(t, H, y) dy,$$

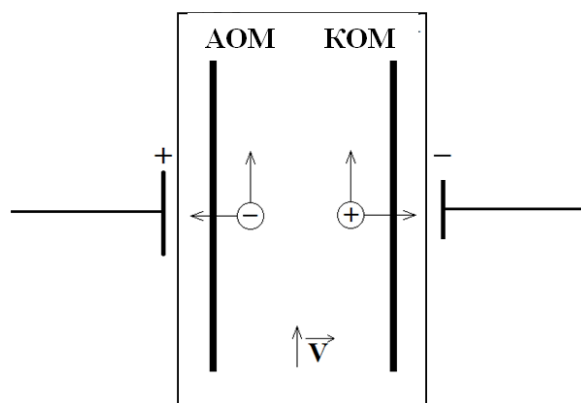


Рис. 1. Схема 2D - изображения канала обессоливания в электрической схеме. Здесь АОМ - анионообменная мембрана, КОМ - катионообменная мембрана, знак  $\uparrow \vec{V}$  показывает направление вынужденной конвекции

В стационарном случае  $i_A$  и  $i_K$  - это усредненные плотности токов, проходящих через АОМ и КОМ, поэтому при изменении скачка потенциала они представляют собой вольтамперную характеристику АОМ и КОМ, соответственно. В нестационарном случае, при фиксированном скачке потенциала, они являются усредненными гальванограммами АОМ и КОМ. Среднее арифметическое этих величин может рассматриваться во многих случаях как характеристика всего канала. Именно  $i_A$  и  $i_K$  являются искомыми величинами. На первый взгляд,  $i_A$  и  $i_K$  несложно рассчитать по этим формулам, если известна  $\bar{I}(t, x, y)$ . Однако эти формулы используют значения ординаты плотности тока на границе, которые, в свою очередь зависят от производных концентраций и скачка потенциалов по переменной  $x$  на границе. Небольшие ошибки в вычислении этих производных приводят к большим погрешностям в вычислении  $I_x(t, x, y)$  при  $x=0$  и  $x=H$ . Казалось бы, интегралы исправят эти ошибки, но это не происходит, поскольку интегралы берутся по переменной  $y$ . Поэтому необходимо вывести формулу для вычисления  $i_A$  и  $i_K$ , устойчивую относительно ошибок округления.

Формула для расчета ВАХ основана на законе Гаусса:

$$\int_0^L I_x(t, H, y) dy - \int_0^L I_x(t, 0, y) dy + \int_0^H I_y(t, x, L) dx - \int_0^H I_y(t, x, 0) dy = \iint_{\Omega} \operatorname{div} \vec{I}(t, x, y) dx dy \quad (1)$$

Обозначим через  $i_{cp} = \frac{1}{2}(i_A + i_K)$  средний ток.

Нами показано, что из (1) следует формула:

$$i_{cp} \approx \frac{1}{HL} \int_0^H \int_0^L I_x(t, s, y) dy ds - \frac{1}{2HL} \int_0^H \int_0^L (H - 2x) \operatorname{div} \vec{I} dx dy \quad (2)$$

где первое слагаемое дает основной вклад в средненнюю плотность тока, а второе слагаемое  $i_{cpn} = \frac{1}{2HL} \int_0^H \int_0^L (H - 2x) \operatorname{div} \vec{I} dx dy$

связано с несоленоидальностью плотности тока.

Для описания процесс переноса используются уравнения Нернста-Планка-Пуассона и Навье-Стокса [1-7]:

$$\begin{aligned} \vec{j}_i &= \frac{F}{RT} z_i D_i C_i \vec{E} - D_i \nabla C_i + C_i \vec{V}, \quad i = 1, 2 \\ \frac{\partial C_i}{\partial t} &= -\operatorname{div} \vec{j}_i, \quad i = 1, 2 \\ \varepsilon \Delta \varphi &= -F(z_1 C_1 + z_2 C_2) \\ \vec{I} &= F(z_1 \vec{j}_1 + z_2 \vec{j}_2) \\ \frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + (\vec{V} \nabla) \vec{V} &= -\frac{1}{\rho_0} \nabla P + \nu \Delta \vec{V} + \frac{1}{\rho_0} \vec{f}, \\ \operatorname{div}(\vec{V}) &= 0. \end{aligned} \quad (3)$$

где  $C_1, C_2$  – концентрации катионов и анионов в растворе, соответственно,  $z_1, z_2$  – зарядовые числа катионов и анионов,  $D_1, D_2$  – коэффициенты диффузии катионов и анионов,  $\varphi$  – потенциал электрического поля,  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость электролита,  $F$  – постоянная Фарадея,  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура. При этом  $P, \vec{V}, \varphi, C_1, C_2$  – неизвестные функции, зависящие от времени  $t$  и координат  $x, y$ ,  $\vec{f}$  – плотность электрической и архимедовой сил.

В работе проведен анализ теоретической ВАХ и ее сравнение с экспериментальными ВАХ (рис. 2). Получено качественное соответствие теоретической и экспериментальных

ВАХ. Численное различие объясняется идеализированным характером расчетной ВАХ, так как в математической модели мембраны считаются идеальными селективными плоскостями, не имеющими толщины. Кроме того, в математической модели не учтено влияние реакции диссоциации/рекомбинации воды.

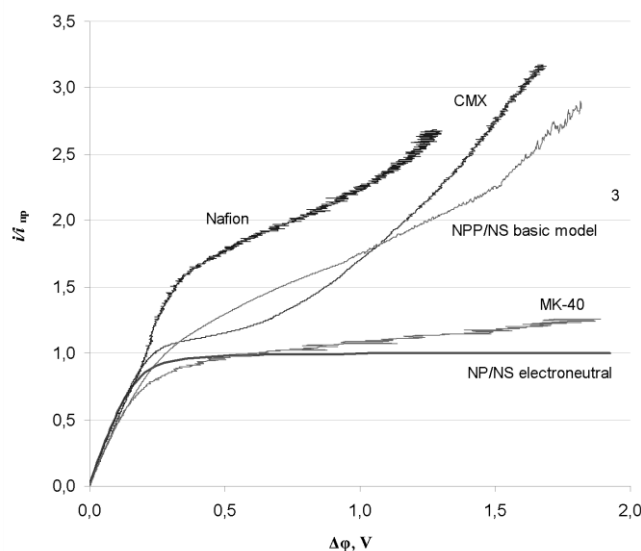


Рис. 2. Сравнение теоретической (NPP/NS) и экспериментальных ВАХ

Показано, что ВАХ имеет сложный нестационарный характер с нерегулярными колебаниями. Для анализа ВАХ используется Фурье- и Вейвлет-анализы. Установлена связь главной частоты колебания ВАХ с размерами, бифуркацией и скоростью протекания вихревых структур, образующихся в результате электроконвекции и гравитационной конвекции в канале обессоливания. В дальнейшем необходимо обобщить результаты работы с учетом реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды, температурных эффектов, в том числе джоулевым нагревом раствора [8,9].

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 19-08-00252 А «Теоретическое и экспериментальное исследование вольтамперных характеристик электромембранных систем»

### Литература

1. Mani A., Bazant M.Z. Deionization shocks in microstructures / Physical Review E. –2011, V. 84. P. 061504.

2. Urtenov M.K., Uzdenova A.M., Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D., Kovalenko A.V., Vasil'eva V.I., Sistas P., Pourcelly G. Basic mathematical model of overlimiting transfer enhanced by electroconvection in flow-through electro dialysis membrane cells // *Journal of Membrane Science* – 2013. Т. 447, pp 190-202. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2013.07.033>
3. Zaltzman, I. Rubinstein, D.S. Deng, A. Mani, M.Z. Bazant // *Phys. Rev. Let.* – 2011 – V. 107. P. 118301
4. Rubinstein, I. Maletzki F. Electroconvection at an electrically inhomogeneous permselective membrane surface / *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II.* – 1991. – V. 87, № 13. – P. 2079-2087
5. Уртенов М.Х. Математическое моделирование электроконвекции в ЭМС с вынужденной конвекцией. Конденсированные среды и межфазные границы/ Уртенов М.Х. .[и др.] – : научный журнал. - Т. 13, № 4. 2011. с. 317-324
6. Коваленко А.В. Расчет и анализ временных характеристик электроконвекции в мембранных системах / А.В. Коваленко, Е.Н. Евдоченко, М.Х. Уртенов // *Научный журнал КубГАУ*, 2015. – №05(109). <http://ej.kubagro.ru/2015/05/pdf/66.pdf>
7. Коваленко А. В. Моделирование и экспериментальное исследование гравитационной конвекции в электромембранной ячейке / А.В. Коваленко, А.В. .[и др.] // *Электрохимия* –Т.48 №7, 2012. С.830-842
8. Коваленко А.В. Математическое моделирование влияния основных температурных эффектов на стационарный перенос ионов соли в диффузионном слое // Коваленко А.В.[и др.] - *Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества*. 2018. № 3. С. 78-86.
9. Коваленко А.В., Влияние температурных эффектов, связанных с реакцией диссоциации/рекомбинации молекул воды и Джоулевым нагревом раствора на стационарный перенос ионов соли в диффузионном слое// Коваленко А.В.[и др.] - *Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества*. 2018. № 4. С. 67-84.

# ВЛИЯНИЕ ФОНОВОЙ ПРИМЕСИ МАГНИЯ НА СПЕКТР ЭПР В КРИСТАЛЛАХ CVD ZnSe

Е.М. Гаврищук<sup>1</sup>, М.А. Мусаев<sup>2</sup>, И.И. Аббасов<sup>2</sup>,  
Дж.И. Гусейнов<sup>3</sup>, Р.Ш. Рагимов<sup>4</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии высокочистых веществ Российской АН,  
Н. Новгород*

<sup>2</sup>*Азербайджанский Университет Нефти и Промышленности,  
Баку*

<sup>3</sup>*Азербайджанский Государственный Педагогический  
Университет, Баку*

<sup>4</sup>*Бакинский Государственный Университет, Баку*

**Abstract.** In CVD ZnSe polycrystals the EPR spectrum has been studied and the X-ray spectral analysis has been performed. It is supposed that the observed broad line in the EPR spectrum is associated with the presence of background magnesium impurities in zinc selenide sample. The number of paramagnetic centers has been determined.

Кристаллы селенида цинка – светло-желтое твердое вещество, прямозонный полупроводник, ширина запрещенной зоны которого составляет 2,7 эВ, являются типичными представителями соединений типа  $A^{II}B^{VI}$  - одного из наиболее важных в прикладном и теоретическом отношении классов полупроводниковых материалов. В виде монокристаллов селенид цинка используют для изготовления оптических окон, линз, призм и зеркал, в частности для ИК-техники. Поликристаллический селенид цинка активно используется в приборах ночного видения, тепловизионных системах переднего обзора, применяются в устройствах ИК-оптики с диапазоном прозрачности 0,5– 13 мкм [1].

Одним из важнейших требований, предъявляемых к окну, является требование внесения минимальных искажений в информационный сигнал от объекта и высокая чувствительность системы в целом, которая определяется отношением сигнал/шум и которая ухудшается при увеличении температуры окна из-за

возрастания тепловых шумов. В случае использования окна из ZnSe ухудшения качества системы по этому параметру практически не происходит, а оптические свойства германия и кремния быстро ухудшаются с повышением температуры за счет резкого увеличения концентрации свободных носителей заряда [2].

Исследование энергетических состояний 3d-примесей привело к выявлению универсальной тенденции изменения донорных и акцепторных уровней для 3d-ряда в соединениях II–VI, что отражено в работах обзорного характера [3]. Совокупность физико-химических свойств обеспечивает ему широкое применение в оптике инфракрасного диапазона. Практическая инфракрасная техника использует крупногабаритные оптические элементы. Выращивание ZnSe из расплава позволяет достичь диаметра заготовок до 200 мм, однако сквозные поры и примесные неоднородности ограничивают реальные возможности их применения. Применение и дальнейшее совершенствование технологии ZnSe-CVD (Chemical Vapor Deposition) позволило устранить присущие другим методам недостатки и создать оптический материал для CO<sub>2</sub>-лазеров.

Выращивание кристаллов из паровой фазы происходит при более низкой температуре, по сравнению с расплавной технологией. Это способствует снижению концентрации объемных дефектов, а также позволяет уменьшить загрязнение растущего кристалла материалом ампулы. В данной работе исследовался ЭПР поликристаллического ZnSe толщиной 3 мм, полученного методом химического осаждения из газовой фазы с помощью спектрометра ЭПР «Elexsys 580» (производство фирмы Bruker), работающего на частоте 9,9 ГГц (X-диапазон). Чувствительность прибора составляет  $1.2 \times 10^9$  спин/г.

На рис.1 показаны спектры ЭПР образца селенида цинка. Сигнал ЭПР представляет собой первую производную от спектра поглощения. Форму линий поглощения парамагнитных центров можно считать гауссовой, и, как известно, это возможно, если между парамагнитными частицами существует взаимодействие.

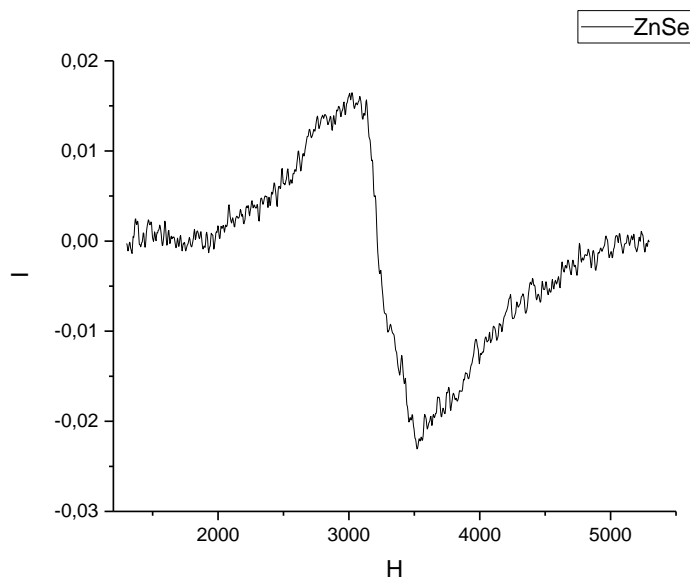


Рис. 1. Спектры ЭПР образца CVD ZnSe

Ширина спектра ЭПР зависит от взаимодействия магнитного момента электрона с магнитными моментами окружающих ядер (решетки) (спин-решеточное взаимодействие) и электронов (спин-спиновое взаимодействие). Именно присутствие широкой линии в спектре ЭПР образца селенида цинка показывает, что обязательно присутствуют комплексы, образовавшиеся в процессе роста кристаллов, и известно, что вокруг этих комплексов всегда наблюдается повышенная концентрация примесей и других точечных дефектов.

Рентгеноспектральный анализ (рентгеноспектрометр RFA, универсальный S8Tiger) результаты которые приведены в таблице, показывает, что образец селенида цинка, который мы исследуем содержит кроме кислорода еще следующие фоновые примеси: Al (0,57%), Mg (0,48%), Si (0,17%), Cu (0,05%), Ga (0,03%). При этом фоновая примесь Mg может присутствовать не только в узлах решетки, но и в комплексах, которые образуются за счет другой фоновой примеси – кислорода вместе с его собственными точечными дефектами [4, 5]. Даже авторы [6, 7] утверждают, что отдельные примесные атомы Mg должны быть окружены атомами кислорода, так как атомы примеси с меньшей концентрацией полностью окружены атомами примеси с большей концентрацией. В результате такой самоорганизации образуются тетраэдрические ячейки из 4 связей Mg-O вокруг



атомов кислорода. Поэтому мы предполагаем, что наблюдение широкой линии в спектре ЭПР именно связано с присутствием Mg в данном образце селенида цинка.

Масштаб ин	Compton	Se	Zn	Al	Mg	Si	Cu	Ga
	0.7KCps	170.8KCps	269.2KCps	0.1KCps	0.2KCps	0.0KCps	0.3KCps	0.5KCps
0.881	50.854%	63.89%	34.53%	0.57%	0.48%	0.17%	0.05%	0.03%

Известно, что наблюдение спектра ЭПР говорит о том, что хотя бы какая-то часть образца содержит парамагнитные частицы или центры, то есть имеет неспаренные электроны.

Число парамагнитных центров, которые формируют широкую линию поглощения, можно оценить, используя спектры ЭПР (рис. 1.). Выражение, которым можем определить число парамагнитных центров образца, имеет вид [8]:

$$N_{\text{образца}} = N_{\text{эт}} \frac{(I_{\text{max}} \cdot H_{\text{max}}^2)_{\text{образца}}}{(I_{\text{max}} \cdot H_{\text{max}}^2)_{\text{эталон}}} \quad (1),$$

где  $I_x$  и  $H_x$  - соответственно амплитуда и ширина производной сигнала поглощения образца и эталона. Используя выражение (1), можно написать отношение числа парамагнитных центров селенида цинка к сульфиду цинка (ZnS-Mn,Al):

$$\frac{N_{\text{образца}}}{N_{\text{ZnS}}} = \frac{(I_{\text{max}} \cdot H_{\text{max}}^2)_{\text{образца}}}{(I_{\text{max}} \cdot H_{\text{max}}^2)_{\text{ZnS}}}$$

Значения  $I_x$  и  $H_x$  для исследуемого образца и сульфида цинка (легированного) можно брать, используя спектры ЭПР соответственно рис. 1 в работе [9], и далее, подставив соответствующие значения в формулу (1), можно найти количество парамагнитных центров в исследуемом образце:

$$\frac{N_{\text{образца}}}{N_{\text{ZnS}}} = 3,24$$

$$N_{\text{образца}} = 3,24 \cdot N_{\text{ZnS}}.$$

В работе [13] показано, что  $N_{\text{ZnS}} \sim (10^{13} - 10^{14})$ .

Таким образом, получается, что число парамагнитных центров в исследуемом образце в несколько раз больше чем в сульфиде цинка.

## Литература

1. Кульчицкий Н., Наумов А., Семенов В., Современные оптоэлектронные приборы на основе Селенида цинка // Фотоника 2015, №6/54/, с. 90-99.
2. Дунаев А.А., Егорова И.Л. Свойства и оптическое применение поликристаллического селенида цинка, полученного физическим осаждением из газовой фазы // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2015. Том 15. № 3. С. 449–456.
3. Ильиных Н. И., Ковалёв Л. Е. Влияние фоновой примеси железа на ИК-поглощение и диэлектрический отклик высокоомных монокристаллов ZnSe. Неорганические Материалы, 2018, том 54, No 8, с. 799–802.
4. Морозова Н.К., Мидерос Д.А, Гаврищук Е.М. и др. Роль фоновых примесей О и Си в оптике кристаллов ZnSe с позиций теории непересекающихся зон. ФТП, 42(2), 131, 2008
5. В. В. Блинов. Автореф. канд. диссерт., Оптика центров, обязанных присутствию кислорода и меди в соединениях  $A^2B^6$  (на примере ZnSe) Москва - 2003, Московский энергетический институт (Технический университет)
6. Елюхина О.В., Соколовский Г.С., Кучинский В.И. Самоорганизация изоэлектронных примесей Mg и O в ZnSe. ФТП, 41(2),129, 2007
7. Elyukhin V.A., S´anchez-R. V.M., Elyukhina O.V.. Appl. Phys. Lett., 85, 1704 (2004).
8. В.Ю.Петухов, Н.Р.Хабибуллина Исследование тонких пленок методом ЭПР, Казань, 2009
9. Хмеленко О.В. Аномальное изменение проводимости кристаллов ZnS:Mn:Al при пластической деформации. Нові технології ♦ № 3-4 (41-42) – 2013 ♦ Науковий вісник КУЕІТУ Матеріалознавство і розробка електронної техніки. стр.40-45

## КОЭФФИЦИЕНТЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ПРОПУСКАНИЯ В КРИСТАЛЛАХ CVD ZnSe

И.И. Аббасов<sup>1</sup>, М.А. Мусаев<sup>1</sup>, Дж.И. Гусейнов<sup>2</sup>,  
Е.М. Гаврищук<sup>3</sup>, М.В. Мурадов<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Азербайджанский Университет Нефти и Промышленности,  
Баку

<sup>2</sup>Азербайджанский Государственный Педагогический  
Университет, Баку

<sup>3</sup>Институт химии высокочистых веществ Российской АН, Н.  
Новгород

<sup>4</sup>Бакинский Государственный Университет, Баку

**Abstract.** The method of transmittance measuring was used to investigate the spectral absorption coefficient in zinc selenide crystals obtained by chemical vapor deposition technique at room temperature. Furthermore, the dependence of the transparency coefficient on the wave number was measured using a Fourier spectrometer in the mid-infrared range. Based on the joint analysis of the absorption coefficient values obtained in the proposed work and the literature values of other authors, the recommended and most reliable values of the CVD ZnSe absorption coefficient are presented.

Развитие техники специального назначения и соответствующих технологий привело к существенному прогрессу в области разработки высококачественных ИК материалов. Требование прозрачности материала в видимом диапазоне делает селенид цинка несомненным лидером при использовании одновременно как в видимой, так и в ИК-областях спектра. Основными областями применения селенида цинка являются лазерная оптика и устройства приема и регистрации слабого ИК-излучения. Для применения в мощных лазерных системах в области 10,6 мкм селенид цинка в настоящее время практически является незаменимым материалом.

Развитие технологии химического осаждения из газовой фазы (Chemical Vapour Deposition, методом-CVD) дало возможность получить селенид цинка с предельными

оптическими и механическими характеристиками [1]. Благодаря CVD-технологии удаётся получать материал с низким содержанием примесей и собственных дефектов структуры с использованием в качестве исходных реагентов цинка и смеси газообразного селеноводорода.

В настоящей работе исследовалась зависимость коэффициента пропускания и поглощения от длин волн для поликристаллического CVD ZnSe. Поликристаллический CVD - ZnSe получают в реакторах – установках, использующих процессы химического осаждения вещества из газовой фазы. CVD-ZnSe осаждается на графитовую подложку, исходные реагенты – пары цинка и газ селеноводород  $H_2Se$ . Метод CVD осуществляется в проточной системе с непрерывной подачей реагентов, разбавляемых газом-носителем в зону осаждения.

Используются различные варианты технологических установок, схема процесса в которых является общей и представлена на рис. 1. В цилиндрической трубе, изготовленной из кварцевого стекла или металлических материалов, создается необходимый профиль температуры и пониженное давление. Внутри трубы размещаются реактор в виде прямоугольного параллелепипеда и ванна с цинком.

Селенид цинка, получаемый методом химического осаждения из паров, является предпочтительным материалом для различных ИК-приложений. Прозрачный, желтый поликристаллический материал с размером зерна 50-70 мкм ZnSe характеризуется высокой пропускающей способностью в диапазоне 0,5-15 мкм и низким поглощением при 10,6 мкм.

При измерении коэффициента пропускания и поглощения в качестве источника излучения использовалась галогенная лампа с кварцевым цоколем, измерения проводились в режиме модуляции интенсивности света с частотой 470 Гц. Измерение коэффициента пропускания проводилось в области длин волн от 0.5 мкм до 1.04 мкм.

Измерения проводились при комнатной температуре, как показано на рис. 1. При длине волны 1.04 мкм пропускание составляет около 80%.

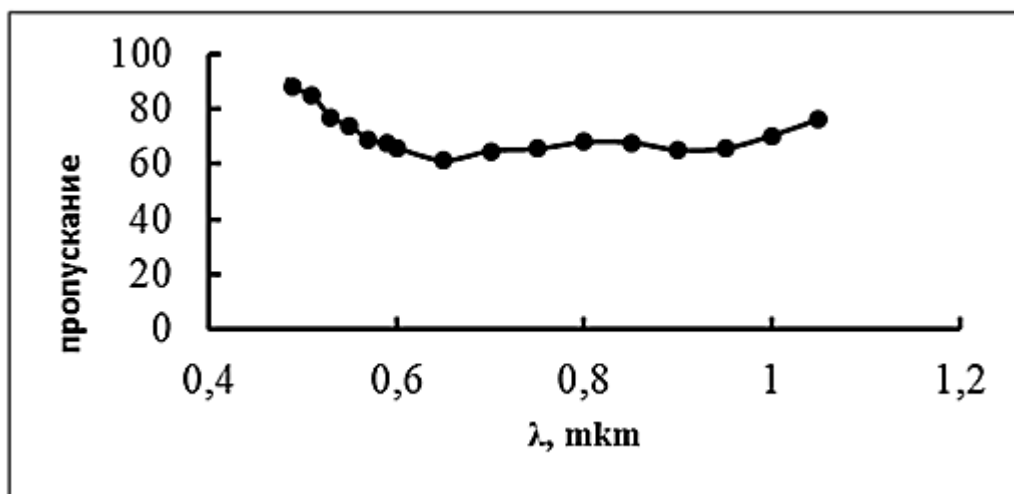


Рис. 1. Спектр пропускания поликристаллического ZnSe

Во многих случаях для неупорядоченных систем за экспоненциальным краем поглощения следует зависимость [2].

$$(\alpha \cdot hv)^2 = A^2(hv - E_g) \quad (1)$$

которая должна быть линейной с параметрами  $A^2$  и  $E_g$ , определяемыми теоретической зависимостью. Зависимость квадрата коэффициента поглощения от энергии кванта для прямых разрешённых переходов вблизи краёв запрещённой зоны позволяет определить ширину запрещенной зоны. Экстраполируя эту квадратичную зависимость, находят ширину запрещенной зоны на предположении о параболических зонах. Как видно из рисунка, величина  $E_g$  определяется экстраполяцией прямой (1) до пересечения с осью абсцисс, а величина  $A^2$  – наклоном прямой.

На основе зависимости коэффициента пропускания от длин волн построили зависимость коэффициента поглощения от энергии фотона падающего света в области от 1.08 eV до 2.8 eV (рис. 2a), а также определена ширина запрещенной зоны  $E_g = 2.68$  eV (рис. 2b). Коэффициент поглощения в области 1.078 eV имеет порядок  $0.015 \text{ см}^{-1}$ . Кроме этого проводилось измерение зависимости коэффициента прозрачности от волнового числа с помощью Фурье спектрометра (FT-IR Varian 3600) в среднем инфракрасном диапазоне (рис. 3).

Получено, что в области длин волн 2.5-3 мкм и 5.5-7.5 мкм наблюдается поглощение и при длине волны 4.4 мкм происходит резонанс (решеточный резонанс). В этой области от 2.5 мкм до 22 мкм прозрачность полукристаллического ZnSe меняется по

известным литературным данным [3,4]. Как видно при  $\lambda=10,6$  мкм прозрачность максимальна. Для практического использования кристаллов ZnSe в качестве выводных окон CO<sub>2</sub>-лазеров ( $\lambda=10,6$  мкм) достаточно, чтобы коэффициент поглощения был меньше  $5 \times 10^{-3}$  см<sup>-1</sup>.

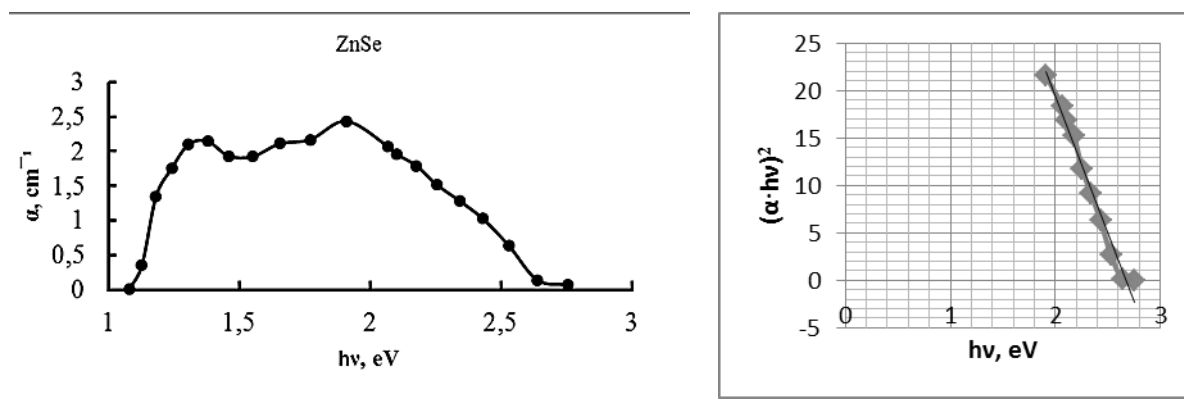


Рис. 2. Спектр поглощения поликристаллического ZnSe (a,b)

Минимальная величина поглощения предполагает высокую устойчивость к лазерному излучению. Можно утверждать, что область прозрачности имеет два предела: коротковолновой – определяемый шириной запрещенной зоны и связанный с поглощательным переходом электронов при возбуждении из валентной зоны в зону проводимости и длинноволновой – соответствующий решеточному поглощению матрицы и определяемый резонансными колебаниями атомов кристаллической решетки селенида цинка. Анализ длинноволнового (ДВ) края поглощения показал, что усиление поглощения в области ДВ-края определяется многофононными спектрами решеточных колебаний, в основном оптических фононов LO и TO, чаще всего 2LO-компонентами спектра.

Пропускание или прозрачность поликристаллического ZnSe зависит от присутствия избыточных компонентов Zn и Se в исследуемом образце. В зависимости от стехиометрического состава кристаллы ZnSe с избытком Se могут иметь красный или оранжевый цвет, а с избытком Zn – зеленоватый; с селенидом цинка стехиометрического состава (Zn – 45,3 масс %, Se – 54,7 масс %) – светло-желтый [4].

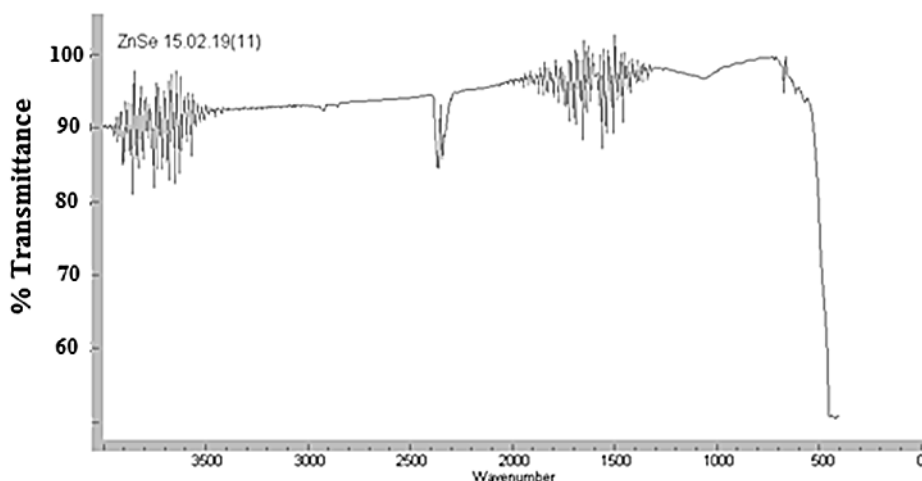


Рис. 3. Спектр прозрачности поликристаллического ZnSe

При наличии массовой доли избыточного Se  $>0,005$  % наблюдается рассеяние света от видимой до ИК-области спектра 7 мкм, а при наличии избытка Zn при высоких концентрациях свободных носителей [4] – заметное поглощение, начиная с 7 мкм и выше. Составы, близкие к стехиометрическому, с массовыми долями по Zn – 45,6 %, Se – 54,8-54,9 % обладают спектральным пропусканием в видимой области 0,5 мкм – 45% и выше, а на длине волны 10,6 мкм – 69-70% [4]. Прозрачность поликристаллического CVD-ZnSe зависит не только от стехиометрического состава образца, но также от фоновых примесей кислорода, меди и т.д.

### Литература

1. Гаврищук Е.М. Поликристаллический селенид цинка для инфракрасной оптики // Неорганические материалы, 2003, т.39, № 9, с. 1030-1050.
2. Петер Ю. Кардона М. Основы Полупроводников. 3-е издание (Физматлит, 2002) [ISBN 5-9221-0268-0].
3. Qi Zhang, Huiqiao Li, Ying Ma, Tianyou Zhai. ZnSe nanostructures: Synthesis, properties and applications, Progress in Materials Science, 83 (2016) 472–535
4. В. В. Блинов. Автореф. канд. диссерт. Оптика центров, обязанных присутствию кислорода и меди в соединениях  $A^2B^6$  (на примере ZnSe) Москва - 2003, Московский Энергетический Институт.

# РАЗРАБОТКА СТЕКОЛ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЛАЗЕРНЫХ КОМПОЗИТНЫХ ЛАЗЕРНЫХ И ОПТИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ ПАЙКИ

**Р.М. Бойко, Д. Добровольский, И.А. Шестакова,  
А.В. Шестаков**

*АО «НИИ «Полюс» им.М.Ф. Стельмаха», г. Москва*

В последние годы наметились новые направления в развитии твердотельных лазеров с полупроводниковой накачкой, что связано, во-первых, с разработкой мощных полупроводниковых лазеров, работающих в широком спектральном диапазоне 0,4...2мкм, которые пригодны для использования в лазерах на основе кристаллов, активированных ионами редкоземельных или переходных металлов (Nd, Yb, Er, Tm, Cr, Ti). Для обеспечения высокой эффективности, целесообразно применять активные элементы, состоящие из областей, с различным легированием. Ярким примером являются активные элементы высокомошных лазеров на основе Nd/Yb содержащих кристаллов энергетические параметры которых ограничиваются конструкцией активного элемента однородного состава из-за влияния суперлюминесценции и/или возбуждении галереи «шепчущих мод». В последние годы интерес к разработке композитных лазерных элементов возрос.

Наиболее распространенным методом создания кристаллических композитов является метод диффузионного сращивания кристаллов с близкими физическими параметрами [1]. Сегодня доступны и используются на практике композиты из кристаллов YAG/YAG:Nd/YAG:Cr, при этом процесс сращивания кристаллов, как правило, проводится при высоких температурах 1600-1700С, обеспечивающих высокие коэффициенты диффузии и необходимое качество оптического и механического качество контакта. Этот метод технически сложен и малопригоден для композитов из материалов с различными коэффициентами теплового расширения или изготовления широкоапертурных оптических элементов.



Первые результаты исследований по разработке технологии и материалов альтернативного способа изготовления из кристаллов YAG с различным легированием уже докладывались ранее [2], основанного на пайке стеклами с низкими температурами размягчения. В настоящей работе сообщается о результатах исследований по поиску стекол с различными активаторами, с параметрами пригодными для создания композиций из кристаллов YAG/GSGG/YSGG/YAP и генерационных параметров лазерных композитных элементов.

Были исследованы ряд легкоплавких стекол из системы  $PbO - B_2O_3 - ZnO - SiO_2 - Al_2O_3 - Re_2O_3$ . Стекла этой системы обладают коэффициентами теплового расширения (ТКЛР) изменяющимся в широком диапазоне  $(30 - 100) \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$ , температурой размягчения  $460 - 580 \text{ }^\circ\text{C}$ . Они не склонны к расстеклованию и технологичны в изготовлении. Другим важным параметром, которым должны обладать стекла для пайки - это показатель преломления, который должен быть близким к показателям преломления сопрягаемых материалов и изменяться в диапазоне 1,7-1,8. Нами было установлено, что стекла этой системы обладают достаточной текучестью и хорошей адгезией к материалам соединяемых элементов. Корректировку значений ТКЛР и показателя преломления в зависимости от сопрягаемых материалов проводили путем увеличения или уменьшения содержания оксидов свинца, алюминия, цинка, кремния.

Варку стекол проводили в платиновом тигле емкостью до 100 мл при температуре  $900^\circ\text{C} - 1000^\circ\text{C}$  в силитовой печи сопротивления в воздушной среде. Исходные материалы для синтеза шихты имели квалификацию «хч» или «осч».

Дилатометрические свойства стекол (ТКЛР, температуру стеклования, температуру начала размягчения) определяли на кварцевом дилатометре, показатели преломления и их дисперсионные зависимости определяли с помощью эллипсометра/рефрактометра. В качестве примера в таблице 1 приведены сравнительные параметры YAG и разработанных стекол для пайки граната (МС-UN) и подавления суперлюминесценции (МС-Sm).

Таблица 1

Параметр	YAG	MG	MGSm
Активатор/концентрация	1% Nd	-	7% Sm
плотность, г/см <sup>3</sup>	4,55	5,34	5,32
показатель преломления	1,815	1,810	1,82
КТЛР, град -1	$7,8 \times 10^{-6}$	$7,92 \times 10^{-6}$	$7,8 \times 10^{-6}$
T/T <sub>g</sub> плавления/размягчения, °C	1930	570	520

Использование стекла MG позволяет создавать широкоапертурные механически прочные неразъемные кристаллические активные элементы состава YAG/YAG:Nd с толщиной зазора несколько микрон с предельно низким тепловым сопротивлением контактной области и более высокой, по сравнению с поверхностной лазерной прочностью кристаллов YAG для лазеров с высокими энергетическими и мощностными характеристиками.

Использование стекла MGSm позволило создать композитные активные элементы для твердотельных лазеров с полупроводниковой накачкой в 1,5-2 раза более высокой эффективностью по сравнению с элементами из YAG:Nd цилиндрической геометрией, которые нашли применение в малогабаритных импульсных лазерах. На рис.1 изображены активные элементы YAG:Nd, с наплавленным стеклом MG-Sm, выполняющим роль концентратора излучения накачки и эффективного поглотителя лазерного излучения.

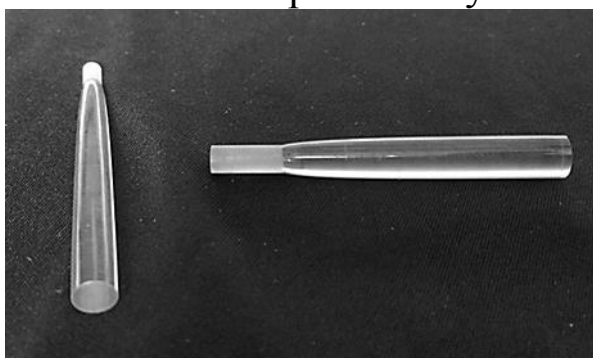


Рис.1 Лазерный элемент YAG:Nd/MGSm, размеры стержня YAG:Nd 4x50мм, размер конической части 7x35мм

Сообщается о параметрах стекол активированных ионами Nd, Yb и о возможности создания на их основе планарных

волноводов на основе стеклокристаллических композитов и обсуждаются возможности создания микролазеров на их основе.

### **Литература**

1. I.Mukhin, E.Perevezentsev, O.Palashov. Fabrication of composite laser elements by a new thermal diffusion bonding method Optical Materials Express, Vol. 4, Issue 2, pp. 266-271, (2014)
2. Бойко Р.М., Шестаков А.В., Шестакова И.А. Разработка композитных лазерных элементов на основе кристаллов и стекол. ОСКС 2016, стр. 298-299

# ВЛИЯНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ ФОРМЫ, УСЕЧЕНИЯ И УПРУГИХ НАПРЯЖЕНИЙ НА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ КТ InAs/GaAs

В.В. Плотин<sup>1</sup>, Э.М. Данилина<sup>1</sup>, Ю.И. Рыжонкова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук, Россия, 344006, Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41.*

*plotin1604@gmail.com, el.m.danilina@gmail.com,  
Ryzonkova2604@gmail.com*

**Abstract.** Paper presents research results of band structure of a pyramidal and a truncated pyramidal quantum dot. Effect of elastic objects are shown. Analysis of the band structure of a pyramidal and semi-truncated quantum dot is carried out.

Для улучшения полупроводниковых приборов, например, для понижения порогового тока в лазерах, используются квантоворазмерные структуры. Наиболее интересными свойствами обладают трехмерные потенциальные ямы – квантовые точки (КТ). На данный момент идет активная разработка приборов на КТ, но, в виду, ограниченности ресурсов и дороговизны производства, задача моделирования КТ для изучения ее свойств становится крайне актуальной.

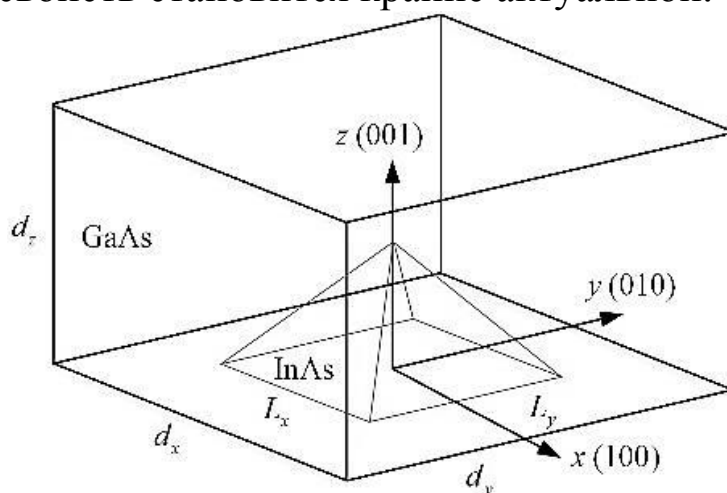


Рис. 1. Геометрическая модель пирамидальной квантовой InAs точки в барьерном слое GaAs

В работе было проведено исследование влияния геометрической формы, размера и упругих напряжений КТ на энергетические состояния гетероструктуры InAs/GaAs. В качестве примера была рассмотрена КТ (рис. 1) со следующими параметрами:  $L_x = L_y = 13,6$  нм, высота точки задается функцией  $h = 6(1 - f)$  нм,  $f = \{0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9\}$ , где  $f$  – коэффициент усечения. Параметры материала приведены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры квантовой точки InAs/GaAs

Качество	Обозначение	Ед. изм.	InAs	GaAs
Постоянная решетки	$a$	А	6.0583	5.6533
Фундаментальный разрыв	$E_g$	эВ	0.417	1.519
Смещение валентной зоны	VBO	эВ	-0.59 <sup>a</sup>	-0.8 <sup>a</sup>
Энергия спин-орбитальной связи	$\Delta_o$	эВ	0.39	0.341
Оптический матричный параметр	$E_p$	эВ	21.5	28.8
СВ эффективная масса	$m_e$	$m_0$	0.026	0.067
Параметр Латтинжера	$\gamma_1^L$		20.0	6.98
Параметр Латтинжера	$\gamma_2^L$		8.5	2.06
Параметр Латтинжера	$\gamma_3^L$		9.2	2.93
СВ гидростат. пот. деф.	$a_c$	эВ	-5.08	-7.17
VB гидростат. пот. деф	$a_v$	эВ	-1	-1.16
VB пот. деф. сдвига	$b$	эВ	-1.8	-2.0
VB пот. деф. сдвига	$d$	эВ	-3.6	-4.8
Эластичное соответствие	$C_{11}$	GPa	83.29	122.1
Эластичное соответствие	$C_{12}$	GPa	45.26	56.6
Эластичное соответствие	$C_{44}$	GPa	39.59	60

На рис. 2-3 показаны профили энергетических зон пирамидальной квантовой точки до (---) и после (—) учета деформации вдоль направления [001](а) и [100](б) соответственно. Из графиков видно, что наличие упругих

напряжений приводит к увеличению запрещенной зоны и уменьшает потенциальную яму в зоне проводимости (CB). Однако, валентная зона (VB) в условиях присутствия упругих напряжений становится более сложной. На рис. 2 а видно, что потенциальные ямы тяжелых дырок (HH) и легких дырок (LH) отклоняются друг от друга. HH смещаются ко дну пирамиды, в то время как LH смещаются к острию пирамиды. Таких явлений не наблюдается для усеченной пирамиды, представленной на рис. 3 а, ввиду отсутствия наконечника.

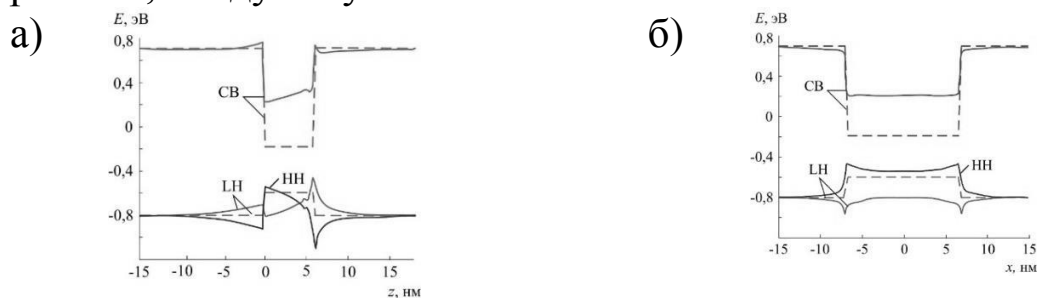


Рис. 2. Профили энергетических зон пирамидальной квантовой точки ( $h = 6$  нм)

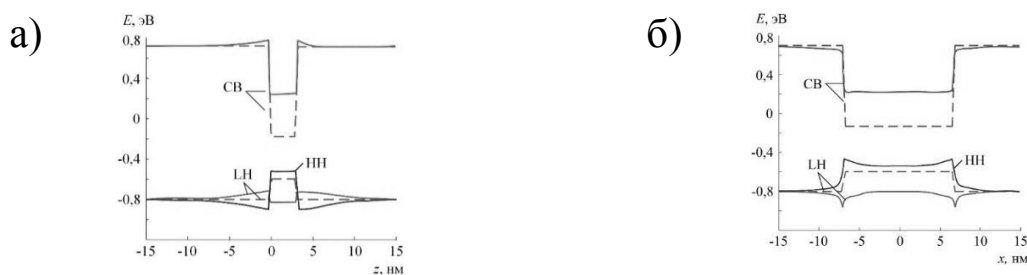


Рис. 3. Профили энергетических зон усеченной пирамидальной квантовой точки ( $h = 3$  нм)

Нет существенной разницы между графиками на рис. 2 б и 3 б, в виду того, что основание пирамиды не изменилось. Здесь также наблюдается значительное искажение профилей VB на двух углах основания пирамиды, эти результаты согласуются с линейной теорией упругой деформации сплошной среды [1–2].

На рис. 4 показано изменение энергий основного состояния для коэффициента усечения в диапазоне от 0 до 0,9. CB намного более чувствительна к изменению размеров точки, чем HH и LH из-за меньшей эффективной массы электрона.

Как видно из рис. 4, наличие деформации смещает уровни энергии в разной степени для разных коэффициентов усечения  $f$ .

Влияние деформации на СВ и ЛН является доминирующим при малых  $f$  или для резко пирамидальной квантовой точки. Более сильное влияние деформации на СВ и ЛН при меньшем значении  $f$  обусловлено концентрированным напряжением на острие пирамиды, как показано на рис. 2 а. Основным вкладом увеличения энергетической щели в основном состоянии электрон-дырка является изменение профиля СВ, что согласуется с результатами эмпирических работ по сильной связи [3-5].

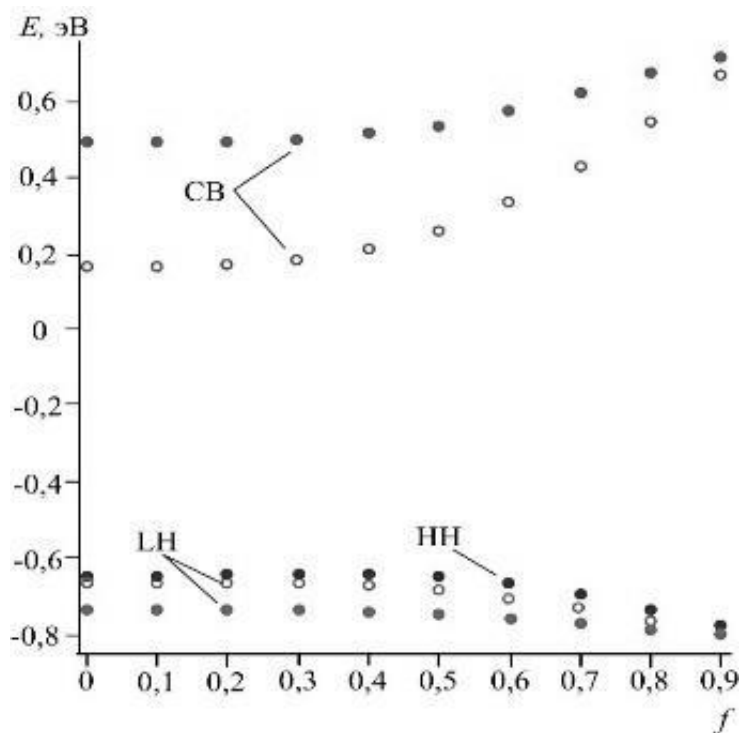


Рис. 4. Зависимость основных энергетических состояний от коэффициента усечения пирамидальной КТ; ● – с учетом деформации; ○ – без учета деформации

В ходе проведенного выше анализа было установлено, что учет упругих напряжений в модели позволяет увидеть расслоение VB на зоны НН и ЛН. Пирамидальная КТ и усеченная пирамидальная КТ отличаются распределением потенциальной энергии дырок. Потенциальная энергия ЛН возрастает на пике, а НН у основания. Таким образом, на вершине пирамидальной КТ будут преобладать легкие дырки, что будет препятствовать нахождению там тяжелых дырок. Обратная ситуация будет наблюдаться у оснований пирамидальной и усеченной КТ.

### **Литература**

1. Болотин В. В. Динамическая устойчивость упругих систем. М.: Гостехиздат, 1956. 600 с.
2. Ильюшин А. А. Механика сплошной среды. — М.: Изд-во М. ун-та, 1978. 287 с.
3. Brus L. E., Chem J. Electron–electron and electronhole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. *Journal of chemical physics*. 79, 5566 (1983)
4. Brus L. E., Chem J. A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites. *Journal of chemical physics*. 80, 4403 (1984)
5. Ngo C. Y., Yoon S. F., Fan W. J., Chua S. J. Effects of size and shape on electronic states of quantum dots. *Physical review B* 74, 245331 (2006).



# ВЛИЯНИЕ ЛИГАНДНОГО ОКРУЖЕНИЯ НА МЕХАНИЗМЫ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ В КОМПЛЕКСАХ $\text{Eu}^{3+}$

**В.М. Коршунов<sup>1,2</sup>, В.О. Компанец<sup>3</sup>, И.В. Тайдаков<sup>1</sup>,  
С.А. Амброзевич<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, 119991 Москва,  
Россия*

<sup>2</sup> *Московский государственный технический университет им.  
Н.Э. Баумана, Москва, Россия*

<sup>3</sup> *Институт спектроскопии Российской академии наук, 108840  
Троицк, Московская обл.  
E-mail: vladkorshunov@bk.ru*

Координационные соединения иона  $\text{Eu}^{3+}$  с органическими лигандами из класса  $\beta$ -дикетонатов являются перспективными для применения в органических светоизлучающих диодах (OLED) [1]. Важным недостатком таких комплексов является ограничение квантового выхода люминесценции из-за процессов безызлучательной релаксации электронного возбуждения на колебаниях C-H осцилляторов. Для уменьшения вероятности таких процессов можно замещать C-H группы на C-F [2]. Введение дополнительных C-F связей позволяет дополнительно уменьшить вероятность безызлучательной дезактивации. Однако было показано, что удлинение фторированной углеродной цепи лиганда приводит сначала к росту, а затем к насыщению квантового выхода люминесценции комплекса на уровне 55%. Данное явление неоднократно наблюдалось другими исследовательскими группами [3], но до сих пор не имеет объяснения.

В настоящей работе исследовалось влияние длины фторированной углеродной цепи лиганда на вероятности переносов электронного возбуждения внутри лиганда и с лиганда на ион. Из данных теоретических расчётов с помощью модели Sparkle были получены скорости переноса с синглетных ( $\gamma_3$  и  $\gamma_4$ ) и с триплетных уровней лиганда на ион ( $W_1$  и  $W_2$ ), вместе с вероятностями процессов обратного переноса. С помощью

методики фотоиндуцированного поглощения (ТА) света были установлены скорости переноса энергии электронного возбуждения в лиганде ( $\gamma_1$  и  $\gamma_2$ ).

Обнаружено, что удлинение фторированной углеродной цепи лиганда приводит к уменьшению вероятности внутренней конверсии  $S_2-S_1$  ( $\gamma_1$ ) в 3 раза. При этом в одном комплексе (с 13 атомами фтора) этот процесс не наблюдается в спектрах и кинетиках ТА. Была построена энергетическая модель, описывающая процессы передачи и релаксации энергии электронного возбуждения в исследованных комплексах.

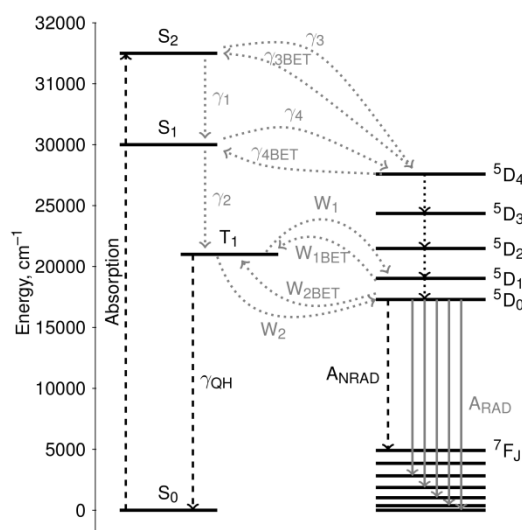


Рис. 1: Энергетическая диаграмма исследованных комплексов

Таким образом, впервые выдвигается модель, объясняющая насыщение внешнего квантового выхода на уровне 55% в координационных соединениях ионов лантаноидов.

Синтетическая часть работы поддержана грантом РФФ №17-72-20088. Спектроскопические исследования были проведены при поддержке гранта РФФИ № 18-02-00653.

### Литература

1. Weissman S. I. Intramolecular Energy Transfer The Fluorescence of Complexes of Europium. / S. I. Weissman // J.Chem. Phys. – 1942-V.10 No4. – 214-218 p
2. A. Beeby, I. Clarkson, R. Dickins, S. Faulkner, D. Parker, L. Royle, 18A. de Sousa, J. Williams, M. Woods, J. Chem. Soc., Perkin Trans 2 (2) (1999) 493.

3. E. A. Varaksina, A. G. Vitukhnovsky, N. P. Datskevich, I. V. Taidakov, S. A. Ambrozevich. Experimental Determination of Energy Transfer in Eu(III) Complexes Based on Pyrazole-Substituted 1, 3-Diketones, *Journal of Russian Laser Research*, 36 (6) (2015) 602-607.

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ТОНКИХ ПЛЕНОК AlGaAsSbP НА ПОДЛОЖКАХ GaSb

А.С. Пащенко, Л.С. Лунин, Э.М. Данилина, М.Л. Лунина,  
О.С. Пащенко, В.В. Плотин, Ю.И. Рыжонкова

*Федеральный исследовательский центр Южный научный центр  
Российской академии наук, 344006, Ростов-на-Дону, Россия  
as.pashchenko@gmail.com*

**Abstract.** The aspects of the inclusion of phosphorus as an isovalent additive in AlGaAsSb solid solution to produce layers isoparametric with a GaSb substrate with independent control of the crystal lattice period, band gap, and thermal expansion coefficient are considered. The thermodynamic stability of the AlGaAsSbP – GaSb heterosystem was studied.

Интерес к пятикомпонентным твердым растворам соединений III-V обусловлен необходимостью расширения спектрального диапазона и повышения структурного совершенства гетерограниц. Одной из таких гетеросистем является AlGaAsSb/GaSb. В пределах существования AlGaAsSb твердого раствора, выращенного на подложке GaSb можно перекрыть спектральный диапазон энергий от 0,8 до 2,7 eV. AlGaAsSb твердый раствор находит широкое применение в качестве потенциальных барьеров в фотодетекторах среднего ИК диапазона 2-5 мкм, светодиодах, лазерных диодах, сенсорах газов и биомолекул, солнечных элементах с квантовыми точками, буферных сверхрешетках в полевых транзисторах III-V [1]. Проблема структурного совершенства гетеропереходов за счет согласования эпитаксиальных слоев по параметру решетки и коэффициенту термического расширения (КТР) в четырехкомпонентных твердых растворах решается лишь частично. Одним из возможных способов решения является введение пятого компонента в твердый раствор. Включение фосфора в качестве изовалентной добавки в твердый раствор AlGaAsSb позволяет получить тонкие пленки изопараметрические с подложкой GaSb с независимым

регулированием (изменением, варьированием) периодом кристаллической решетки  $a$ , шириной запрещенной зоны  $E_g$  и КТР  $\alpha$ . На момент написания работы отсутствовали сведения о синтезе или выращивании твердого раствора AlGaAsSbP каким-либо эпитаксиальным способом. Экспериментальные построения фазовых равновесий для многих материалов достаточно затруднены, поэтому теоретическое исследование термодинамической стабильности гетеросистемы AlGaAsSbP–GaSb становится весьма важным. Целью работы является изучение термодинамической стабильности, концентрационных зависимостей изопериодных линий и согласования по КТР в гетеросистеме AlGaAsSbP–GaSb.

В качестве модели фазового равновесия системы AlGaPAsSb–GaSb было использовано приближение регулярных твердых растворов Илегемса-Паниша [2, 3]. В твердом состоянии (фазе) возможно протекание трех реакций обмена, которые могут быть выражены через взаимосвязь химических потенциалов бинарных компонент. Для твердого раствора AlGaAsSbP эта система принимает вид:

$$\begin{cases} \mu_{AlP}^S + \mu_{GaSb}^S - \mu_{GaP}^S - \mu_{AlSb}^S = 0 \\ \mu_{AlAs}^S + \mu_{GaSb}^S - \mu_{GaAs}^S - \mu_{AlSb}^S = 0, \\ \mu_{AlP}^S + \mu_{GaAs}^S - \mu_{GaP}^S - \mu_{AlAs}^S = 0 \end{cases} \quad (1)$$

где  $\mu_{ij}^S$  – химический потенциал бинарных компонент в твердой фазе. Для ненапряженного состояния твердого раствора связь между химическими потенциалами в твердой и жидкой фазах описывается уравнением:

$$\mu_{ij}^{S0} = \mu_i^{l0} + \mu_j^{l0} + \frac{1}{2} \alpha_{ij}^l - RT \ln 4 - \Delta S_{ij}^F (T_{ij}^F - T), \quad (2)$$

где  $\alpha_{ij}^l$  – коэффициент активности бинарной компоненты в твердом растворе,  $T$  – температура,  $-S$  – энтропия.

Для расчетов мы использовали экспериментальные данные [4, 5].

Результаты расчетов приведены на рис. 1. Особенностью гетеросистемы  $Al_zGa_{1-z}As_ySb_{1-x-y}P_x - GaSb$  является то, что для получения изопериодического состава требуются небольшие концентрации фосфора (рис. 1, а).

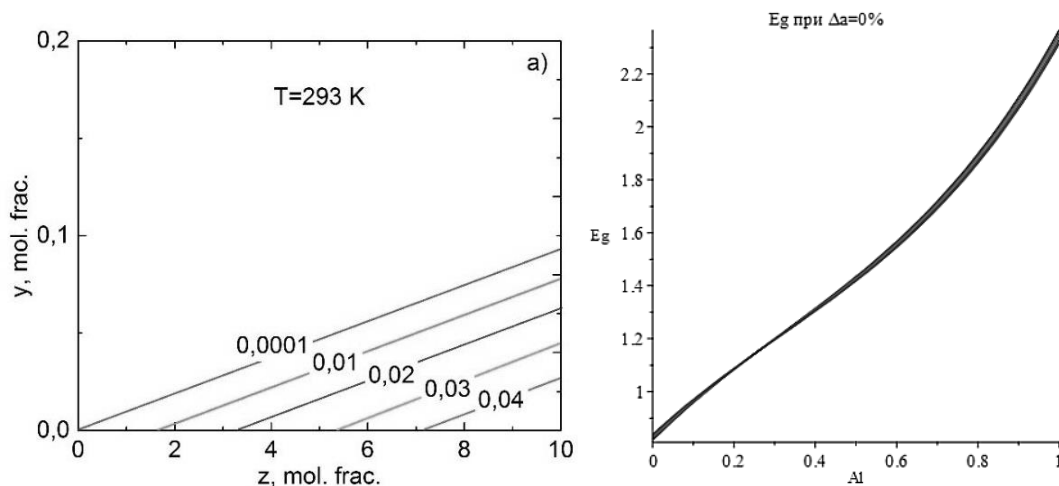


Рис. 1 – Концентрационные зависимости в гетеросистеме  $\text{Al}_z\text{Ga}_{1-z}\text{P}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-x-y}-\text{GaSb}$  (цифровые обозначения на кривых соответствуют концентрации  $x_p$ ): а) изопериодических линий; б) ширины запрещенной зоны от концентрации P и Al,  $\Delta a=0\%$

В пределах существования твердого раствора  $\text{Al}_z\text{Ga}_{1-z}\text{As}_y\text{Sb}_{1-x-y}\text{P}_x$  на подложке GaSb максимально возможная концентрация P достигает  $x=0.058$  мол. доли. В силу того, что содержание  $x_p$  мало, то упорядочение твердого раствора  $\text{AlGaPAsSb}$  приблизительно соответствует твердому раствору  $\text{AlGaAsSb}$ , но с увеличением  $x_p$  области существования  $\text{AlGaPAsSb}$  уменьшаются. Следует отметить, что степень упорядоченности носит нелинейный характер и стремится к единице (полному упорядочению) с увеличением  $z_{\text{Al}}$  не зависимо от температуры фазового равновесия. Видно, что изменение температуры фазового равновесия приводит к неодинаковому упорядочению компонентов. При  $T=900\text{ K}$  (рис. 2, а) степень упорядоченности выше во всем диапазоне  $z$ , чем при  $T=293\text{ K}$  (рис. 2, б). Этот эффект сохраняется и для случая увеличения концентрации P. Величина  $x_{\text{AlP}}/xz$  тем больше единицы, чем ниже температура фазового равновесия. Для  $x_{\text{GaAs}}/y(1-z)$  будет наблюдаться обратная зависимость от температуры. Результаты на рис. 2, б показывают, что для выращивания упорядоченных твердых растворов  $\text{AlGaPAsSb}$  необходимо увеличивать концентрацию Al. В общем случае при упорядочении твердого раствора изменяется период решетки, однако с одновременным увеличением концентрации P и Al можно достичь стабилизации периода решетки слоя, и тем самым улучшить структурное совершенство гетерограницы

$\text{Al}_z\text{Ga}_{1-z}\text{P}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-x-y}/\text{GaSb}$ . Результаты рис. 2 хорошо согласуются с результатами рис. 1, а для концентраций  $0,5 < z_{\text{Al}} < 0,8$  и  $x_{\text{P}} > 0,01$ .

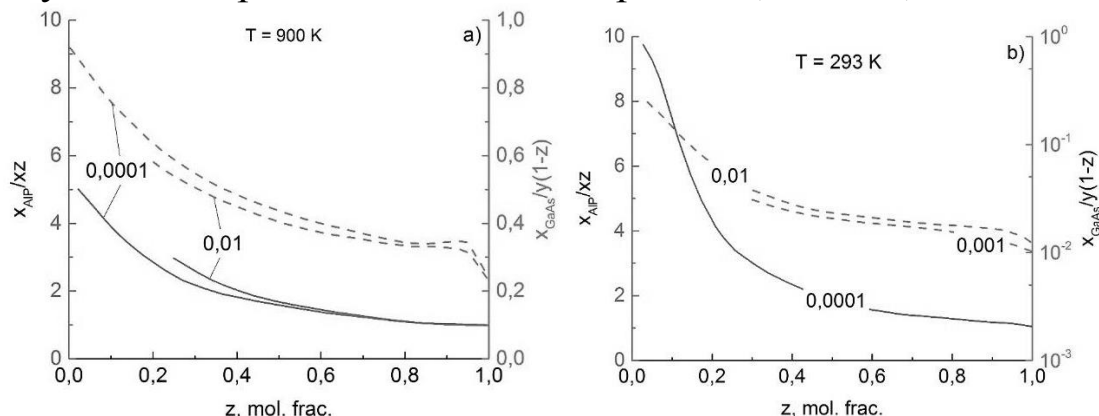


Рис. 2 – Концентрационные зависимости отклонения упорядоченного распределения молекул от случайного в твердом растворе  $\text{Al}_z\text{Ga}_{1-z}\text{P}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-x-y}$ .

при:  
а)  $T=900$  К, б)  $T=293$  К

Рассмотрены фазовые равновесия в гетеросистеме  $\text{AlGaPAsSb}-\text{GaSb}$ . Показано, что введение фосфора в твердый раствор  $\text{AlGaAsSb}$  сопровождается уменьшением области его существования со смещением в сторону увеличения концентрации Al. Расчеты показали, что в пределах существования изопериодического твердого раствора  $0 < x < 0,058$ ,  $0 < y < 0,08$ ,  $0 < z < 1$  на подложках GaSb могут быть выращены гетероструктуры с шириной запрещенной зоны 0,8–2,7 eV.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект 19-79-10024), а также гранта РФФИ № 17-08-01206.

### Литература

1. A.P. Craig, A.R.J. Marshall, Z.-B. Tian, S. Krishna // *Infrared Physics and Technology*. 2014. Vol. 67. pp. 210–213.
2. M. Ilegems, M.V. Panish // *J. Phys. Chem. Sol.* 1974. Vol. 35, pp. 409-420.
3. В.Н. Лозовский, Л.С. Лунин. Пятикомпонентные твердые растворы соединений  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  (Новые материалы оптоэлектроники). Ростов-н/Д: Изд-во Ростовского университета. 1992. 193 с. ил.

4. I. Vurgaftman, J.R. Meyer, L.R. Ram-Mohan // Journal of Applied Physics. 2001. Vol. 89. p. 5815.
5. S. Adachi. Properties of semiconductor alloys : group-IV, III V and II VI semiconductors. 2009. Chichester. John Wiley & Sons.



# ФЕМТОСЕКУНДНАЯ ДИНАМИКА ФОТОВОЗБУЖДЕНИЙ В ГИБРИДНЫХ АССОЦИАТАХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdS/TGA И МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО

О.В. Овчинников<sup>1</sup>, М.С. Смирнов<sup>1</sup>, О.В. Буганов<sup>2</sup>,  
С.А. Тихомиров<sup>2</sup>

*Воронежский государственный университет, Россия, 394018 г.  
Воронеж, Университетская пл., 1., 473-2208-780,*

*Smirnov\_M\_S@mail.ru*

*Институт физики им Б.И. Степанова НАН Беларуси, Беларусь,  
220072 г. Минск, пр-т Независимости, 68-2*

**Abstract.** This article presents the results of the electronic excitations dynamics study by means femtosecond transient absorption in hybrid associates of colloidal CdS quantum dots, passivated with thioglycolic acid (CdS/TGA) and molecules of cationic methylene blue dye (MB<sup>+</sup>). It was found that there is a strong acceleration of the absorption recovery in the band at 405 nm due to the exciton dynamics in CdS QDs during associate formation. It was concluded that in the exciton decay dynamics in hybrid associates, based on CdS/TGA QDs and methylene blue the non-radiative energy transfer from CdS/TGA QDs to reduced MB• and MBOH• dye forms, formed at the stage of sample synthesis is the main excitation transfer channel.

Исследование оптических свойств коллоидных квантовых точек (КТ) и наноструктур, сконструированных на их основе, является одним из актуальных направлений современной нанофотоники. Динамика электронных возбуждений в подобных структурах имеет принципиальное значение для понимания основных каналов их распада. Наносекундная кинетика люминесценции для гибридных ассоциатов коллоидных квантовых точек и молекул красителей демонстрирует резонансный безызлучательный перенос энергии. Наносекундная время-разрешённая люминесценции в случае быстрого переноса носителей заряда ( $10^{-12}$  с) показывает динамику возбуждений только от молекул красителей или КТ, не участвующих в

процессе переноса энергии. Данные о скорости и направлении переноса фотовозбужденных носителей заряда между компонентами ассоциата остаются неустановленными. Необходимым временным разрешением обладает методика спектроскопии наведённого поглощения с фемтосекундным разрешением (памп-проб).

В данной работе приведены закономерности фемтосекундной динамики электронных возбуждений для гибридных ассоциатов коллоидных КТ CdS, покрытых тиогликолевой кислотой (КТ CdS/TGA) и катионного красителя метиленового голубого (MB<sup>+</sup>), учитывающие каналы быстрого тушения люминесценции КТ.

На рис. 1 представлены спектры наведённого поглощения для гибридных ассоциатов КТ CdS/TGA+MB<sup>+</sup>. В области около 405 нм возникает полоса наведённого отбеливания, которая затем исчезает. Эта полоса обусловлена возбуждением экситона. Также имеются полосы просветления в области 450-600 нм. Длинноволновая полоса с максимумом около 565 нм появляется постепенно, достигая максимума при 200 пс. Одновременно наблюдается исчезновение сигнала на длине волны 405 нм, обусловленного экситоном.

Динамика восстановления поглощения в полосе с максимумом при 405 нм, представленная на врезке к рис 1 неэлементарна, и может быть аппроксимирована суммой двух экспонент:

$$\Delta D(t) = -0.066 \cdot \exp[-t/5.5] - 0.115 \cdot \exp[-t/50], \quad (1)$$

где время измеряется в пс.

Оценка среднего числа возбуждённых КТ при выбранном уровне возбуждения в 2  $\mu\text{J}$ , основанная на оценке сигнала наведённого просветления по сравнению с уровнем линейного поглощения и использовании закона Бугера даёт величину 0.3. С учётом Пуассоновского распределения числа экситонов (для  $\langle N \rangle = 0.3$ ) по QDs получим, что вероятность образования биэкситона в 7 раз меньше чем экситона. Таким образом, по-видимому, быстрое восстановление поглощения на начальном этапе обусловлено Оже-рекомбинацией биэкситона.

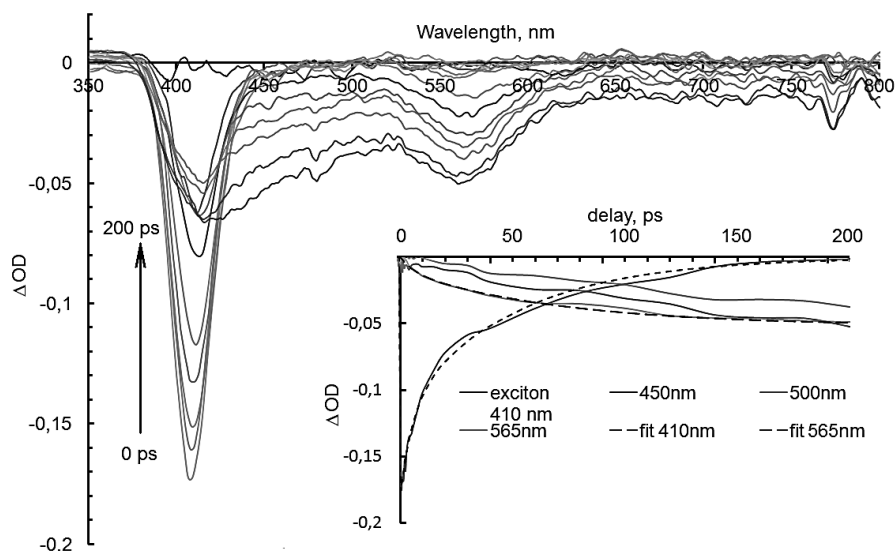


Рис. 1. Спектры наведённого поглощения ассоциатов КТ CdS/TGA + MB<sup>+</sup> при 2 μJ. На врезке кривые восстановления поглощения

Для построения кривых восстановления поглощения для каждого времени задержки пробного импульса в области 380-430 нм осуществляли разложение суммарного спектра по составляющим, поскольку наблюдается перекрытие полос поглощения КТ и новой формой красителя. Результат представлен на врезке к рис. 1. Наглядно видно, что восстановление поглощения для ассоциатов в экситонной полосе КТ происходит значительно быстрее, чем в чистых КТ. За 100 ps сигнал падает примерно в 11 раз, в то время как для чистых КТ эта величина достигает всего 1.35 раза (рис. 2).

Итак, длинноволновая полоса наведённого просветления имеет максимум около 565 нм. Согласно литературным данным эту полосу относят к радикальной MB-OH<sup>•</sup> форме. Имеются данные о наличии вблизи этого пика широкой полосы, относящейся MB<sup>•</sup>. Особенно примечательно, что полоса просветления, соответствующая мономерной и димерной формам красителя MB<sup>+</sup> в спектрах наведённого поглощения не проявляются, в отличие от чистых растворов MB<sup>+</sup> (рис. 3).

В спектрах наведённого поглощения водного раствора MB<sup>+</sup> присутствуют несколько полос: с максимумами около 610 нм и 665 нм обусловлены соответственно димерной и мономерной формой MB<sup>+</sup>. Имеется также широкая и бесструктурная полоса наведённого поглощения в области от 500 нм до 1000 нм которая обусловлена триплет-триплетным поглощением молекул MB<sup>+</sup>.

Аппроксимация кривой триплетного поглощения при помощи выражения

$$\Delta D(t) = -0.0175 \cdot (1 - \exp[-t/80]), \quad (2)$$

где время измеряется в пс, позволяет определить константу интерспиновой конверсии, которая соответственно равна  $k_{isc} = 1/\tau = 1.25 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ .

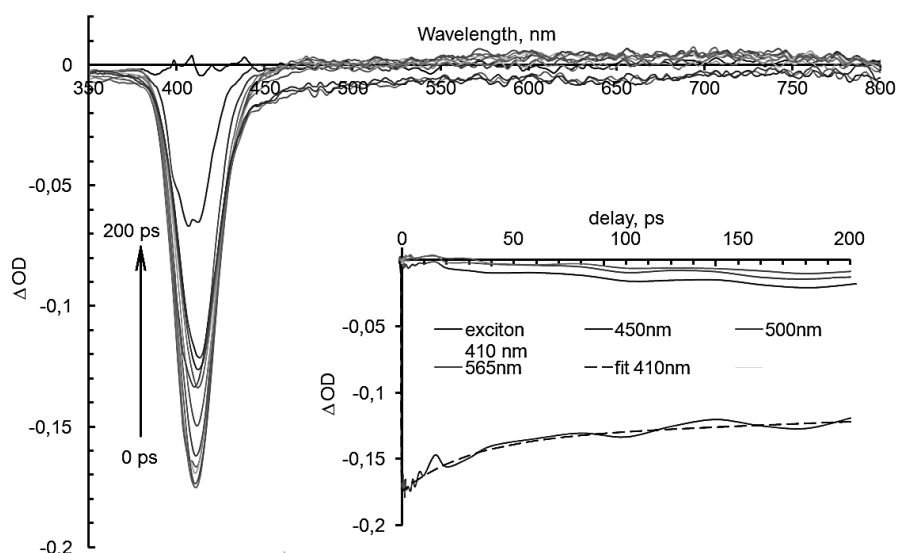


Рис. 2. Спектры наведённого поглощения КТ CdS/TGA при 2 μJ. На врезке кривые восстановления поглощения

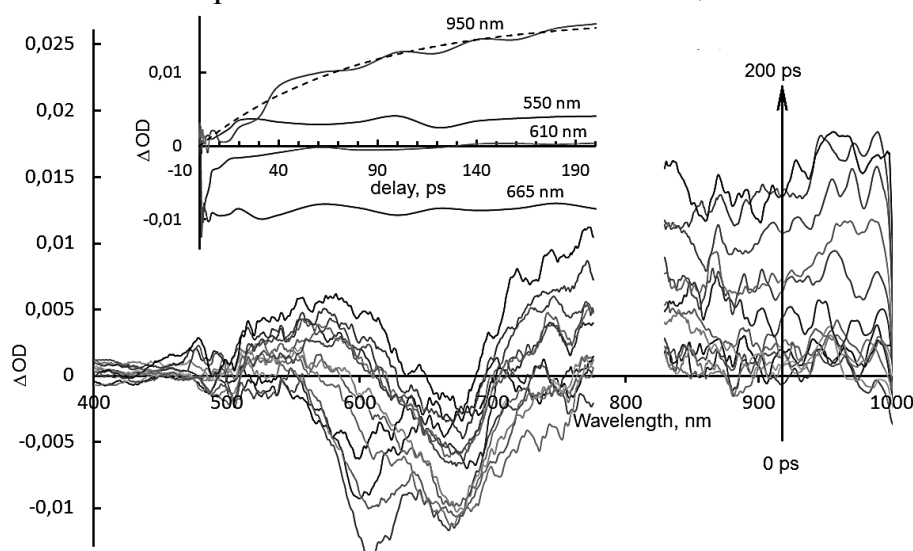


Рис. 3. Спектры наведённого поглощения водного раствора  $\text{MB}^+$ . На врезке приведена кинетика наведённого поглощения и просветления водного раствора  $\text{MB}^+$

Итак, полученные экспериментальные данные показывают, что для рассматриваемых гибридных ассоциатов ускоряется

распад сигнала в полосе КТ CdS (405 нм). В экспериментальных работах по наведённому поглощению в КТ CdSe показано, что такая полоса обусловлена только динамикой электрона.

Кроме того, обнаружена дополнительная полоса просветления восстановленными формами красителя  $MB^{\bullet}$  и  $MBON^{\bullet}$ . Однако в спектрах наведённого поглощения не обнаружено полос других зарядовых форм красителя  $MB^{+}$ , что указывает на то, что преимущественным каналом быстрого распада электронных возбуждений в КТ является перенос энергии к восстановленным формам красителя  $MB^{\bullet}$  и  $MBON^{\bullet}$ , сформированным на стадии синтеза образцов, чему способствует, вероятно, молекула пассиватора TGA.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№18-52-00037 Бел\_а) и BRFFI (№ F18R-202).

# ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНОГО ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ В ГИБРИДНЫХ СИСТЕМАХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdS/TGA И МОЛЕКУЛ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО

М.С. Смирнов, О.В. Овчинников

*Воронежский государственный университет, Россия, 394018 г.*

*Воронеж, Университетская пл., 1., 473-2208-780,*

*Smirnov\_M\_S@mail.ru*

**Abstract.** This paper presents the results of the temperature features study of nonradiative energy transfer in CdS/TGA+MB+ a hybrid system using the methods of absorption spectroscopy, stationary and time-resolved luminescence. Spectral shifts of MB+ absorption bands with simultaneous increase in the dimers fraction were found. It was found that in the case of hybrid system formation CdS/TGA QDs luminescence intensity decreases and MB+ luminescence intensity increases both at 300 and 80 K. At the same time, the average lifetime of luminescence in QDs band is decreasing. It is concluded that a hybrid system is formed in which nonradiative energy transfer (FRET) is carried out from CdS/TGA to MB+ molecules.

Свойства, зависящие от размера для коллоидных полупроводниковых квантовых точек (КТ), такие как фотостабильность, широкий диапазон возбуждения, возможность функционализации поверхностными лигандами обеспечивают широкий круг потенциальных приложений, например, в качестве основы биологических меток, сенсоров и разнообразных сенсibilizаторов. Перспективным оказывается создание гибридных систем типа: КТ + краситель, КТ + металлическая наночастица, КТ + КТ. Их успешное применение определяется знанием процессов обмена электронными возбуждениями между компонентами ассоциатов. Выявление доминирующего канала передачи возбуждения в ассоциатах требует обоснования.

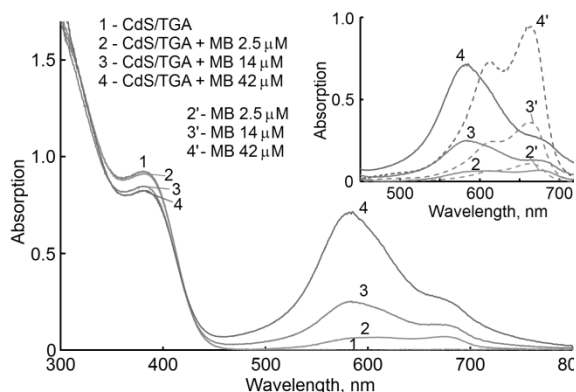


Рис. 1. Спектры поглощения водных растворов коллоидных КТ CdS/TGA и гибридных ассоциатов с молекулами MB. На врезке участок спектра от 450 до 750 нм.

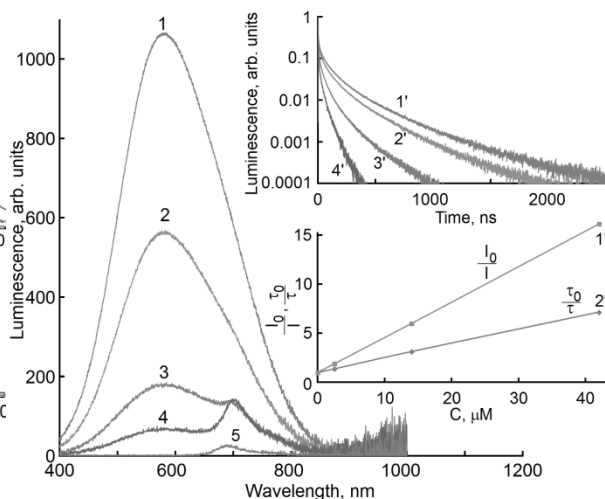


Рис. 2. Спектры люминесценции водных растворов коллоидных КТ CdS/TGA и гибридных ассоциатов с молекулами MB

В данной работе мы представляем анализ температурных эффектов в процессах безызлучательного переноса энергии от КТ CdS, к молекулам метиленового голубого ( $MB^+$ ).

Гибридные ассоциаты получали смешиванием водных растворов  $MB^+$  с КТ CdS/TGA. Концентрация  $MB^+$  была 2.5, 14, 42  $\mu M$ . Отношение концентраций было  $[nMB^+]:[nKT] = 1:10, 1:2, 2:1.2$ .

На рис. 1 представлены спектры поглощения водных растворов коллоидных КТ CdS/TGA и их гибридных ассоциатов с молекулами  $MB^+$  в различных концентрациях. В спектрах поглощения для гибридных систем в области 450 – 750 нм присутствует несколько особенностей: полоса с максимумом около 676 нм обусловленная мономерной формой красителя  $MB^+$  оказывается сдвинутой в длинноволновую сторону (от 662 нм к 676 нм); полоса с максимумом около 590 нм, связанная с поглощением димерами  $(MB^+)_2$ , также оказывается сдвинутой относительно поглощения красителя в растворе (606 нм) – кроме того при сборке ассоциатов равновесие смещается в сторону димеров. По-видимому, димеризации  $MB^+$  способствует заряд интерфейса КТ CdS/TGA (карбоксильная группа  $COO^-$ ).

При возбуждении УФ излучением КТ CdS/TGA люминесцируют в полосе, расположенной около 590 нм и полушириной 200 нм. При сборке гибридных систем CdS/TGA +

МВ<sup>+</sup> по мере увеличения концентрации красителя падает интенсивность люминесценции КТ (рис. 3) и одновременно появляется люминесценция в области 670-700 нм, обусловленная мономерами МВ<sup>+</sup>. Эти факты указывают на безызлучательный перенос энергии (FRET). Используя данные о тушении люминесценции КТ, построили диаграмму Штерна-Фольмера, которая представлена на врезке к рис. 2 кривая 1". Константа Штерна-Фольмера, оцененная с использованием выражения

$$\frac{I_0}{I} = 1 + k_q \tau_0 [C] = 1 + K_{S-V} [C], \quad (1)$$

оказалась равной  $K_{S-V} = 0.36 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$ . Данные, полученные методом время-разрешённой спектроскопии (рис. 2) подтвердили вывод о FRET - при увеличении концентрации молекул МВ<sup>+</sup> затухание люминесценции ускоряется. Кривые затухания описывали суммой нескольких экспонент.

$$I(t) = \sum_i a_i \exp[-t/\tau_i], \quad \langle \tau \rangle = \int_0^{\infty} t f(t) dt = \sum_i a_i \tau_i / \sum_i a_i. \quad (2)$$

Для исходных КТ CdS/TGA среднее время затухания люминесценции оказалось 25 нс. Эти данные позволили построить диаграмму Штерна-Фольмера, учитывающую динамическое тушение (рис. 2). Константа Штерна-Фольмера:

$$\frac{\tau_0}{\tau} = 1 + k_{dyn} \tau_0 [C] = 1 + K_{dyn}^{S-V} [C], \quad (3)$$

оказалась равной  $K_{dyn}^{S-V} = 0.15 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$ , т.е. в 2.5 раза меньше константы  $K_{S-V}$ , определённой по тушению интенсивности люминесценции. Константы тушения (выр. 1 и 3) равны  $1.4 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$  и  $0.6 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$ , определённые для интенсивности люминесценции и времени ее жизни, соответственно. Различие в константах тушения обусловлены, по-видимому, более быстрыми конкурирующими каналами тушения.

На рис. 3 представлены спектры люминесценции коллоидных КТ CdS/TGA в диапазоне температур от 80 до 300 К. Обнаружено сильное температурное тушение. Интенсивность люминесценции увеличивается в 12 раз при охлаждении до 80 К. Для гибридных систем, при 80 К наблюдалось тушение



люминесценции КТ CdS/TGA в полосе с максимумом при 540 нм при росте концентрации  $MB^+$  (рис. 4). Одновременно усиливается люминесценция обусловленная мономерами  $MB^+$ . При этом спектр поглощения молекул MB простирается от 500 до 750 нм (рис. 1) и сильно перекрывается со спектром люминесценции КТ CdS/TGA (рис. 4), что является необходимым условием для FRET. Таким образом, наблюдающееся тушение люминесценции КТ и разгорание люминесценции MB также указывает на FRET. Диаграмма Штерна-Фольмера, использующая данные о тушении люминесценции КТ представлена на врезке к рис. 4, 1". Константа Штерна-Фольмера (3), равна  $K_{S-V} 0.64 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$ . Кривые затухания люминесценции, записанные при 80 К (рис. 4) также демонстрируют признаки FRET. Для чистых КТ CdS/TGA среднее время жизни оказалось равным 72 нс. Построение диаграммы Штерна-Фольмера (рис.4, 2") позволило определить константу Штерна-Фольмера  $K_{dyn}^{S-V} = 0.27 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$ . Константы тушения из выр. (1) и (3) оказались равными  $0.9 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$  и  $0.4 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$ . Они несколько меньше, чем при 300 К.

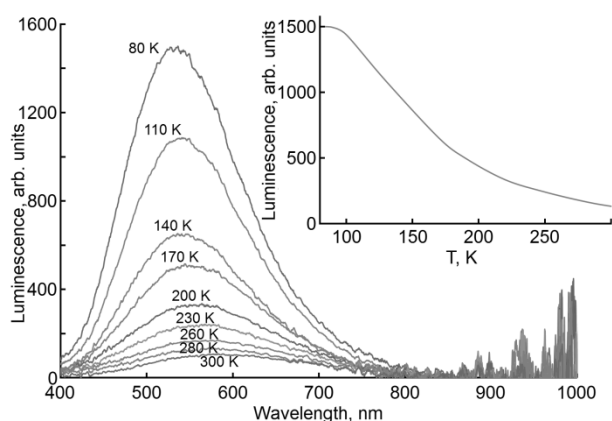


Рис. 3. Спектры люминесценции КТ CdS/TGA при различных температурах. На врезке зависимость интенсивности люминесценции от температуры.

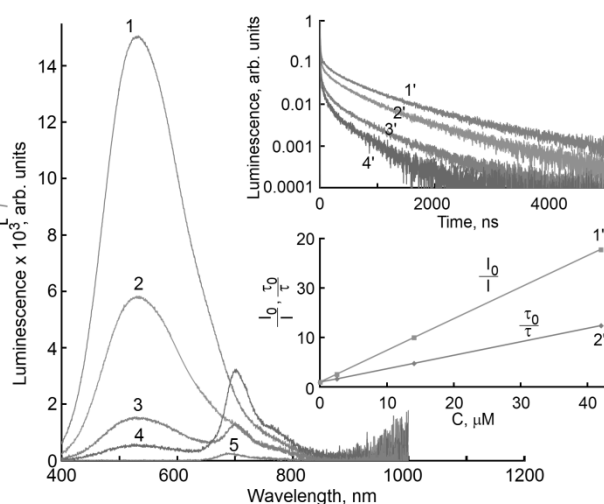


Рис. 4. Спектры люминесценции КТ CdS/TGA +  $MB^+$  при 80 К в зависимости от концентрации красителя

Итак, для гибридных систем CdS/TGA +  $MB^+$  обнаружены признаки FRET. Тушение люминесценции КТ CdS/TGA

сопровождается разгоранием люминесценции  $MB^+$ . Интеграл перекрытия спектра люминесценции КТ и поглощения  $MB^+$ :

$$J_{overlap} = \frac{\int I_{lum}^{CdS}(\lambda) \varepsilon(\lambda) \lambda^4 d\lambda}{\int I_{lum}^{CdS}(\lambda) d\lambda}, \quad (4)$$

где  $I_{lum}^{CdS}(\lambda)$  – спектр излучения КТ CdS - донора энергии,  $\varepsilon(\lambda)$  [ $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ ] – молярный коэффициент экстинкции акцептора, равен  $J_{overlap} = 4.0 \cdot 10^{-12}$  моль $^{-1} \cdot cm^3$ . Учитывая квантовый выход люминесценции КТ CdS, равный  $QY^{CdS} = 0.2$ , радиус Фёрстера

$$R_0 = (8.875 \cdot 10^{-25} \chi^2 n^{-4} QY^{CdS} J_{overlap})^{1/6}, \quad (5)$$

где  $n = 1.33$  показатель преломления воды;  $\chi^2$  – пространственный фактор равный  $0.475$  моль $\cdot cm^3$ , оказался равным  $R_0 = 6.82$  нм. Оценка среднего расстояния между молекулой  $MB^+$  и КТ при максимальной концентрации, в случае отсутствия ассоциации даёт величину  $r_0 = 29$  нм. Тогда константа переноса  $k_{ET} = \langle \tau \rangle^{-1} (R_0/r_0)^6$  даёт величину  $6.7 \cdot 10^4$  с $^{-1}$ , что много меньше, определённой из эксперимента  $k_{ET}^{emp} = k_{dyn} C = 2.5 \cdot 10^8$  с $^{-1}$ . Таким образом, показано формирование гибридной системы CdS/TGA +  $MB^+$  с эффективным FRET как при 300 К так и при 80 К.

Работа поддержана грантом РФФИ № 17-02-00748.

# ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ ПРОЯВЛЕНИЙ ПРОЦЕССОВ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В АССОЦИАТАХ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК $\text{Ag}_2\text{S}$ С ИНДОЦИАНИНОМ ЗЕЛЕНЫМ

Т.С. Кондратенко, О.В. Овчинников, А.С. Перепелица,  
И.Г. Гревцева, С.В. Асланов

*Воронежский государственный университет, Россия, 394018 г.  
Воронеж, Университетская пл., 1., 473-2208-780, tamara-  
shastskikh@rambler.ru*

**Abstract.** The regularities of spectral-luminescent properties in the system, formed from colloidal  $\text{Ag}_2\text{S}$  quantum dots (QDs) (average size 2.1 nm and 2.5 nm) and Indocyanine Green dye (ICG) with the molecule and J-aggregate states are considered. It has been shown that ICG manifests itself as a sensitizer and desensitizer. It was found that for  $\text{Ag}_2\text{S}$  QDs conjugated with ICG J-aggregates, the absorption bands of which are in the spectral region intersecting with the spectral region of QD luminescence, the selective (resonance) decrease in the intensity of their luminescence occurs (Fano antiresonance).

Разработка устойчивых мультифункциональных комплексов, обеспечивающих направление и локализацию действующих и люминесцентных агентов *in vivo*, является актуальной проблемой для тераностики онкологических заболеваний. Одним из перспективных материалов в данной области являются комплексы на основе индоцианина зеленого (ICG) с поглощением и люминесценцией в ближней ИК области (780-910 нм), совпадающей с терапевтическим окном прозрачности биотканей. Основными проблемами его использования являются сравнительно невысокий квантовый выход его ИК люминесценции ( $\sim 0.14$ ), заметное фотообесцвечивание, выход триплетов ( $\sim 0.25$ ). Одним из вариантов улучшения люминесцентных характеристик может быть сопряжение красителя с квантовыми точками. При этом крайне актуальной задачей является управления фотопроцессами в молекулах красителя ICG, обеспечивающими оптимальные ИК

люминесцентные свойства. Данная работа посвящена исследованию спектральных закономерностей процесса сенсibilизации/десенсibilизации люминесценции гибридных конструкции на основе индоцианина зеленого, сопряженного с коллоидными квантовыми точками сульфида серебра, пассивированными тиогликолиевой кислотой (КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ ).

Для получения КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  использовали однокомпонентную методику синтеза, подробно описанную в работе [1]. В рамках данной методики были получены ансамбли КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  с преобладанием двух размеров 2.1 нм, 2.5 нм. Сопряжение полученных квантовых точек  $\text{Ag}_2\text{S}$  с молекулами и J-агрегатами ICG осуществляли путем смешивания водного раствора красителя с коллоидным раствором КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ . J-агрегаты красителя предварительно получали выдерживанием водного раствора ICG в концентрации  $10^{-3}$  моль/л при температуре 65-67<sup>0</sup>С в течение 32 часов. В работе использован ICG высокой чистоты фирмы Sigma–Aldrich. Концентрация при смешивании с КТ определялась из расчета  $10^{-2}$  моль ICG/моль КТ (далее моль.д.), содержащихся в данном объеме коллоидного раствора.

Исследования проводили с помощью люминесцентных и абсорбционных методик. Спектры стационарного поглощения приготовленных образцов исследовались с помощью абсорбционного спектрофотометра USB2000 (Ocean Optics, USA). Исследования спектров люминесценции коллоидных квантовых точек и их смесей с молекулами ICG проводили с помощью автоматизированного спектрального комплекса на базе дифракционного монохроматора МДР-23 (ЛОМО) с высокостабильным малощумящим фотодиодом PDF10C/M (ThorlabsInc., USA) со встроенным усилителем. Возбуждение люминесценции осуществляли полупроводниковым импульсным лазером LPC-826 (Mitsubishi, Japan) на длине волны 532 нм с мощностью 200 мВт. Представляемые результаты получены при комнатной температуре.

На рис. 1 представлены спектры оптического поглощения смесей КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  и молекул ICG, а также их отдельных компонент. Для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  спектры оптического поглощения представляют собой размытую кривую с особенностью в области 500-550 нм и

максимумом в 800 нм, которые обусловлены преобладанием в ансамбле КТ двух различных размеров (2.1 нм и 2.5 нм).

Для исследуемых концентраций свежеприготовленных растворов красителя и его смесей с КТ  $Ag_2S$  наблюдается полоса поглощения с максимумом 780 нм, соответствующая поглощению мономеров ICG, и особенность в области 718 нм, соответствующая поглощению димером красителя (Рис.1). Для водных растворов красителя, выдержанных при температуре 65-67<sup>0</sup>С в течение 32 часов, и их смесей с КТ наблюдается узкий интенсивный пик в области 900 нм, который обусловлен поглощением J-агрегатами ICG.

Спектры поглощения смесей КТ  $Ag_2S$ /TGA с молекулами ICG не претерпевают существенных изменения при сопряжении и представляют и собой сумму спектров поглощения отдельных компонент.

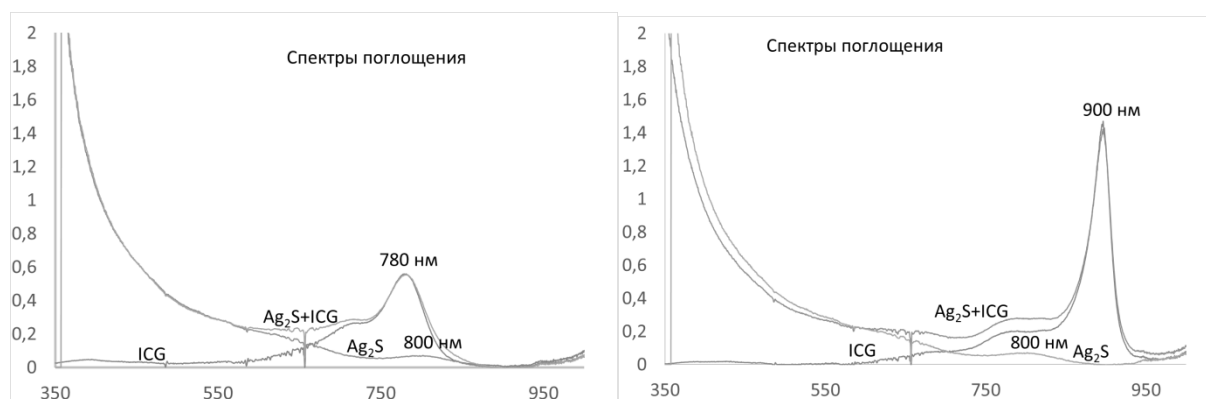


Рис. 1. Спектры оптического поглощения ассоциатов КТ  $Ag_2S$ /TGA + ICG

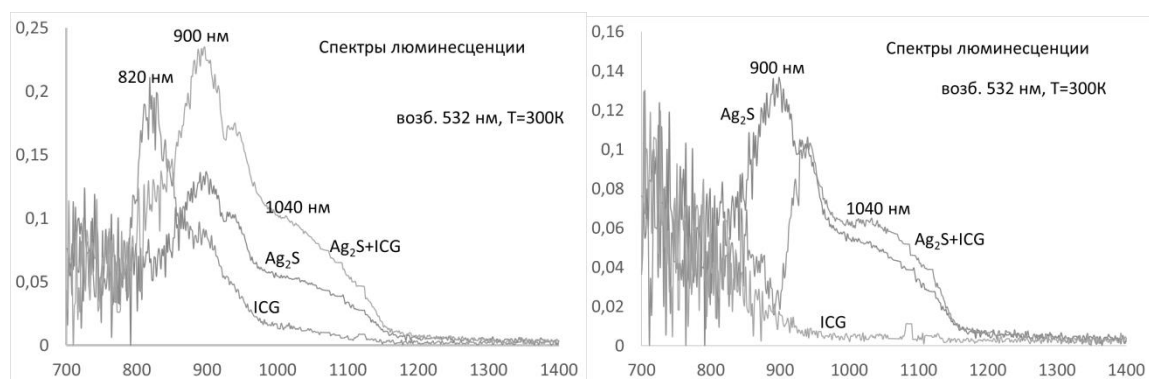


Рис. 2. Спектры люминесценции ассоциатов КТ  $Ag_2S$ /TGA + ICG, возбуждаемой излучением с долиной волны 532 нм при T=300 К

Для полученных смесей ICG с КТ исследовали спектрально-

люминесцентные свойства. На рис. 2 представлены спектры фотолюминесценции для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ , сопряженных с мономерами и J-агрегатами ICG, возбуждаемой излучением 532 нм, приходящегося на область поглощения КТ, и в меньшей степени поглощения мономеров красителя. В спектрах люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  наблюдали свечение в двух областях 900 нм и 1040 нм. Обе полосы люминесценции имеют значительный стоксов сдвиг относительно положения экситонного перехода в оптическом поглощении и полуширину, что свидетельствуют о рекомбинационной природе наблюдаемого свечения. Основным механизмом свечения является рекомбинация свободных дырок с электронами, локализованными на центрах свечения [1]. В спектрах люминесценции красителя с преобладанием количества мономеров в растворе наблюдается максимум в 820 нм, а в случае преобладания в растворе J-агрегатов – интенсивность люминесценции в данной полосе существенно падает, что обусловлено уменьшением числа мономеров. Сопряжение с КТ ведет к уменьшению интенсивности полосы свечения красителя, а интенсивность в полосах свечения КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  возрастает. Снижение интенсивности свечения мономера ICG не является проявлением фильтр-эффекта, а в совокупности с имеющим место увеличением интенсивности свечения КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  обусловлено резонансным безызлучательным переносом энергии электронного возбуждения от красителя к центрам рекомбинационной люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ .

В спектре люминесценции смесей коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  с раствором ICG, где преимущественно преобладают J-агрегаты при возбуждении из области собственного поглощения КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  наблюдается резкое падение интенсивности в области 900 нм (приходящейся на поглощение J-агрегатами красителя). Такое избирательное (резонансное) уменьшение интенсивности люминесценции нанокристаллов, вероятно, вызвано эффектом Фано, наблюдаемым при квантовой интерференции возбужденных состояний красителя и КТ. По-видимому, сопряжение КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  с J-агрегатами ICG обеспечивает непосредственный контакт взаимодействующих компонент системы, при котором возможно наблюдать антирезонанс.

В полосе свечения КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  1040 нм при этом наблюдается увеличение интенсивности, которое может быть обусловлено переносом энергии электронного возбуждения от слабо люминесцирующих J-агрегатов, возбуждаемых свечением нанокристаллов меньшего размера.

Таким образом, сопряжение молекул ICG с коллоидными КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  обеспечивает возможность управления положением и интенсивностью полосы свечения.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№19-42-363007 р\_мол\_а).

### **Литература**

1. О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Т.С. Кондратенко, А.С. Перепелица, И.Г. Гревцева, С.В. Асланов, *Опт. и спектр.*, 125 (1), 105 (2018).

## О ВЗАИМОСВЯЗИ СТРОЕНИЯ И ГИРОТРОПИИ КРИСТАЛЛОВ $R[UO_2(L)_3]$

**В.Н. Серезкин, Л.Б. Серезкина**

*Самарский национальный исследовательский университет  
имени академика С. П. Королева*

*Россия, 443011, Самара, ул. акад. Павлова, 1. тел.:*

*8(846)3345445*

*e-mail: serezhkin@samsu.ru*

Уже более полувека известно, что некоторые карбоксилаты уранила, содержащие в структурах кристаллов комплексы  $[UO_2(L)_3]^-$ , где L – анионы алифатических или непредельных монокарбоновых кислот, обладают гиротропией - оптической активностью, вызванной нецентросимметричностью кристаллов [1, 2]. Известной особенностью строения комплексов  $[UO_2(L)_3]^-$  является гофрировка экваториальной плоскости в координационных полиэдрах атомов U(VI), которые имеют форму гексагональной бипирамиды  $UO_2O_6$ . Именно наличие такой гофрировки позволило авторам [1, 2] предположить, что гиротропия карбоксилатов уранила имеет молекулярное происхождение, то есть вызвана особенностью строения комплексов  $[UO_2(L)_3]^-$ , а не спецификой межмолекулярных взаимодействий в структурах кристаллов (кристаллическая гиротропия). Заметим, что мнение авторов [1, 2] о молекулярной, а не кристаллической природе гиротропии опиралось на сведения о строении только  $Na[UO_2(CH_3COO)_3]$  [3], который долго являлся единственным структурно изученным представителем указанных карбоксилатов.

За последнее десятилетие число охарактеризованных карбоксилатов  $R[UO_2(L)_3]$  значительно выросло за счет ряда впервые изученных ацетат-, пропионат-, *n*-бутират-, *n*-валерат-, акрилат-, метакрилат- и кротонатсодержащих производных [4-10]. Полученные данные показали, что симметрия и состав образующихся кристаллов зависит от соотношения объемов ионов  $R^+$  и  $L^-$ , а также разной склонности катионов  $R^+$  к гидратации [4, 5]. Кроме того, в работах [6-9] впервые были



количественно охарактеризованы нелинейные оптические (НЛО) свойства нецентросимметричных карбоксилатов  $R[UO_2(L)_3]$ , которые оценивали по способности кристаллических веществ к генерации второй гармоники. На основании совокупности результатов, полученных при использовании параметров атомных и молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле (ПВД), авторы [9] заключили, что гиротропия и НЛО активность карбоксилатов  $R[UO_2(L)_3]$  вызваны особенностями невалентных взаимодействий в структурах кристаллов.

Целью данной работы явилась проверка влияния галогенирования карбоксилат-ионов  $L$  на симметрию, а в конечном итоге и на потенциальные НЛО свойства кристаллов карбоксилатов  $R[UO_2(L)_3]$ . Поскольку замещение части атомов  $H$  в карбоксилат-ионах атомами галогенов сопровождается усложнением состава анионов, можно было ожидать, что в общем случае комплексные анионы  $[UO_2(L)_3]^-$  понизят свою симметрию, в том числе и за счет асимметрии межмолекулярных взаимодействий в процессе кристаллизации. Для проверки указанной гипотезы мы впервые получили и охарактеризовали два новых галогенкарбоксилатных комплекса уранила. Сведения о структуре кристаллов одного из них -  $NH_4[UO_2(C_6H_4FCOO)_3]$  (далее **I**) недавно опубликованы [10], а для другого -  $\{N(C_2H_5)_4\}[UO_2(C_2H_4BrCOO)_3]$  (далее **II**) – находятся в печати.

Согласно полученным данным, несмотря на более сложный состав, 2-фторбензоатный комплекс **I** кристаллизуется в той же кубической пространственной группе  $P2_13$ , что и большинство известных соединений состава  $R[UO_2(L)_3]$  (табл. 1). Примечательно, что в уже охарактеризованных таких соединениях роль карбоксилатных лигандов  $L$  играют анионы насыщенных или ненасыщенных алифатических кислот [9]. Поэтому **I** является первым изученным комплексом  $R[UO_2(L)_3]$ , который содержит в своем составе анионы ароматической карбоновой кислоты и при этом кристаллизуется в кубической пространственной группе симметрии  $P2_13$ . Учитывая результаты [9], можно ожидать, что кристаллы **I** обладают НЛО свойствами. Интересно, что  $NH_4[UO_2(hmba)_3]$  [11], который содержит в своем составе 4-гидроксиметилбензоат-ионы, также как и **I** кристаллизуется в нецентросимметричной пространственной

группе, но уже не кубической, а гексагональной сингонии (табл. 1).

Таблица 1. Некоторые характеристики известных  $R[UO_2(L)_3]$

Пространственная группа	Сайт-симметрия атомов U(VI) в структуре	Природа катионов $R^+$	Природа анионов $L^-$ *
$P 2_13$	$C_3 = 3$	Na, K, Rb, Cs, $NH_4$ , Tl	acet, prop, acryl, crot
$R 3$	$C_3 = 3; C_1 = 1$	Cs	mak
$P 2_12_12_1$	$C_1 = 1$	K	butir
$P 2_1$	$C_1 = 1$	K, Rb, $NH_4$	mak
$C 222_1$	$C_2 = 2; C_1 = 1$	K, Rb	valer
$P \bar{6}2c$	$C_{3h} = \bar{6}$	$NH_4$	hmba
$P 2_13$	$C_3$	$NH_4$	fbox
$P 2_1/c$	$C_1$	$N(C_2H_5)_4$	bprop

\* Сокращенные обозначения карбоксилат-ионов: acet – ацетат, prop – пропионат, butir – *n*-бутират, valer – *n*-валерат, acryl – акрилат, mac – метакрилат, crot – кротонат, hmba – 4-гидрокси-метилбензоат, fbox – 2-фторбензоат, bprop – 3-бромпропионат.

В то же время согласно результатам рентгеноструктурного анализа монокристаллов 3-бромпропионатный комплекс II кристаллизуется в centrosymmetric пространственной группе  $P2_1/c$  и, как следствие, не может обладать НЛО свойствами. По данным метода молекулярных ПВД [12] комплекс  $[UO_2(C_2H_4BrCOO)_3]^-$  в II отличается от безгалогенного аналога  $[UO_2(C_2H_5COO)_3]^-$  (далее III) при  $R^+ = K, Rb, Cs$  или  $NH_4$ . Наиболее существенное различие строения ацидокомплексов II и III наблюдается при их рассмотрении вдоль направления, совпадающего с любой из экваториальных связей U-O. Из таких проекций видно, что в комплексах II три связи C-Br (и содержащие их карбоксилат-ионы) располагаются по разные стороны от экваториальной плоскости уранила: две связи лежат ниже этой плоскости, а одна – выше. Обозначим такую конфигурацию карбоксилат-ионов как  $(up)^1(down)^2$  или сокращенно  $u^1d^2$ . Отметим, что при повороте на  $180^\circ$  вокруг любой линии, перпендикулярной иону уранила и проходящей

через атом урана, конфигурация  $u^1d^2$  превратится в эквивалентную  $u^2d^1$ . В то же время в комплексах III, которые в изоструктурных кристаллах с  $R = K^+, NH_4^+, Tl^+, Rb^+, Cs^+$  имеют точечную симметрию  $3 = C_3$ , пропионат-ионы реализуют конфигурацию  $u^0d^3$  или эквивалентную ей  $u^3d^0$ . Поэтому возникает вопрос: почему бромпропионатным комплексам  $[UO_2(L)_3]^-$  в II соответствует конфигурация  $u^1d^2 = u^2d^1$ , а не  $u^0d^3 = u^3d^0$ , характерная для трипропионатуранилатов с вышеуказанными одновалентными катионами R.

Анализ межмолекулярных взаимодействий в структурах кристаллов II с помощью метода молекулярных ПВД [12] показал, что атомы N ионов тетраэтиламмония (ТЕА) образуют искаженные плоские сетки  $4^4$ , в которых  $d(N \cdots N)$  лежат в области  $\approx 7.0 - 8.3 \text{ \AA}$ . Такие сетки проходят перпендикулярно  $[001]$  при  $z \approx 0.25$  и  $0.75$ , поэтому расстояние между сетками равно  $c/2 \approx 10.9 \text{ \AA}$ . Между сетками находятся комплексы  $[UO_2(C_2H_4BrCOO)_3]^-$ , причем именно благодаря диаметрально противоположной ориентации L (т.е.  $u^1d^2$ , а не  $u^0d^3$ ) каждый карбоксилат-ион способен образовать водородные связи  $Br \cdots H$  с атомами H ионов ТЕА двух соседних сеток  $4^4$ . Поэтому разносторонняя ( $u^1d^2 = u^2d^1$ ) ориентация лигандов L в комплексах  $[UO_2(L)_3]^-$  в II обусловлена тем, что такие комплексы (в отличие от односторонних  $u^0d^3 = u^3d^0$ ) способны связывать соседние параллельные сетки  $4^4$  из ионов  $N(C_2H_5)_4^+$  системой водородных связей с участием атомов H катионов ТЕА и атомов Br комплексов  $[UO_2(C_2H_4BrCOO)_3]^-$ .

В заключение заметим, что полученные данные о строении I и II согласуются с результатами [9], согласно которым гиротропия и нелинейная оптическая активность кристаллов карбоксилатов  $R[AnO_2(L)_3]$  вызваны особенностями невалентных взаимодействий, которые зависят от состава лигандов L и их конформационной гибкости.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России по проекту 4.5037.2017/8.9.

## Литература

1. Кизель В.А., Красилов Ю.И., Бурков В.И. // Успехи физич. наук. 1974. Т. 114. № 2. С. 295-349.
2. Кизель В.А., Бурков В.И. Гиротропия кристаллов. М.: Главная редакция физико-математической литературы издательства "Наука", 1980. 304 с.
3. Zachariasen W.H., Plettinger H.A. // Acta Crystallogr. 1959. V. 12. № 7. P. 526.
4. Savchenkov A.V., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B., Pushkin D.V., Serezhkin V.N. // Polyhedron. 2015. V. 91. P. 68.
5. Serezhkin V.N., Grigoriev M.S., Abdulmyanov A.R., Fedoseev A.M., Savchenkov A.V. // Inorg. Chem. 2016. V. 55. P. 7688.
6. Klepov V.V., Serezhkina L.B., Vologzhanina A.V., Pushkin D.V., Sergeeva O.A., Stefanovich S.Yu., Serezhkin V.N. // Inorg. Chem. Comm. 2014. V. 46. P. 5.
7. Savchenkov A.V., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B., Pushkin D.V., Stefanovich S.Yu., Serezhkin V.N. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2015. V. 641. P. 1182.
8. Klepov V.V., Serezhkina L.B., Grigoriev M.S., Shimin N.A., Serezhkin V.N. // Polyhedron. 2017. V. 133. P. 40.
9. Сережкин В.Н., Савченков А.В., Клепов В.В., Стефанович С.Ю., Пушкин Д.В., Сerezhкина Л.Б. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 5. С. 616.
10. Сerezhкин В.Н., Григорьев М.С., Федосеев А.М., Буданцева Н.А., Сerezhкина Л.Б. // Радиохимия. 2019. Т. 61. № 3. С. 217.
11. Andrews M.B., Cahill C.L. // Angew. Chem. 2012. V. 51. № 27. P. 6631.
12. Serezhkin V. N., Serezhkina L. B. // Crystallography Reports. 2012. V. 57. № 1. P. 33.

**СВЕРХТОНКАЯ СТРУКТУРА  
ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ ИОНОВ  
 $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mo}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{2+}$  в  $\text{YAlO}_3$**

**А.П. Потапов<sup>1</sup>, В.А. Важенин<sup>1</sup>, А.Г. Петросян<sup>2</sup>, А.В. Фокин<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Уральский федеральный университет имени первого  
Президента России*

*Б.Н. Ельцина, Россия, 620002 Екатеринбург, ул. Мира, 19*

<sup>2</sup>*Институт физических исследований НАН РА, Армения,  
Аштарак-2*

*e-mail: alexander.potapov@urfu.ru тел.(343)3899723*

**Abstract.** The parameters of the hyperfine interaction of the  $^{53}\text{Cr}^{3+}$ ,  $^{95}\text{Mo}^{3+}$ ,  $^{97}\text{Mo}^{3+}$  и  $^{151}\text{Eu}^{2+}$  isotopes in  $\text{YAlO}_3$  single crystals are determined.

В работе [1] был исследован электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) кристаллов ортоалюмината иттрия ( $\text{YAlO}_3$ ), легированных изотопом  $^{151}\text{Eu}$ . Указанное легирование было осуществлено с целью определения параметров спинового гамильтониана (СГ), описывающих сверхтонкую структуру (СТС) спектра ЭПР  $\text{Eu}^{2+}$ , т.к. монокристаллы  $\text{YAlO}_3$  с естественным содержанием изотопов (распространенность  $^{151}\text{Eu}$  - 48%,  $^{153}\text{Eu}$  - 52%, ядерные спины обоих  $I=5/2$ ) имели сложную слабо разрешенную СТС [2].

Оказалось, что в выращенных с  $^{151}\text{Eu}$  (97.5%) кристаллах, наряду с легко идентифицируемыми (используя [2]) группами сигналов, принадлежащих этому изотопу, а также иону  $\text{Gd}^{3+}$ , наблюдаются достаточно интенсивные спектры ЭПР ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Mo}^{3+}$  [1], демонстрирующие СТС от соответствующих изотопов с отличным от нуля ядерным спином.

Настоящая работа посвящена описанию СТС изотопов  $^{53}\text{Cr}^{3+}$ ,  $^{95}\text{Mo}^{3+}$ ,  $^{97}\text{Mo}^{3+}$  и  $^{151}\text{Eu}^{2+}$  в  $\text{YAlO}_3$ . Для этого спиновые гамильтонианы, использованные в [1], были дополнены членами ответственными за СТС:

$$\begin{aligned}
H_{hfs} = & A_z S_z I_z + A_x S_x I_x + A_y S_y I_y \\
& + Q_z \left( I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right) + \frac{1}{3} Q_{xy} (I_x^2 - I_y^2) \\
& - g_n \beta_n (\mathbf{B} \mathbf{I}), \quad (1)
\end{aligned}$$

где  $A_x, A_y, A_z$  – параметры сверхтонкого взаимодействия,  $Q_{xy}, Q_z$  – квадрупольного взаимодействия,  $g_n$  и  $\beta_n$  – ядерные g-фактор и магнетон,  $S_i$  и  $I_i$  – операторы проекций ядерного и электронного спинов,  $\mathbf{B}$  – индукция магнитного поля.

Кристаллы  $\text{YAlO}_3$  обладают структурой искаженного перовскита с пространственной группой  $P_{bnm}(D_{2h}^{16})$ . Центры хрома и молибдена, замещая в кристалле ионы  $\text{Al}^{3+}$ , имеют магнитную кратность 4 (группа симметрии позиции  $\bar{1}(C_i)$ ). Центры европия замещают ионы  $\text{Y}^{3+}$  (группа точечной симметрии –  $C_s$ ) и имеют, соответственно, магнитную кратность 2. Расщепление в произвольной ориентации магнитного поля сигналов от центров в позициях  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Y}^{3+}$  на соответствующее число линий в сочетании с общей “перегруженностью” спектра ЭПР в X-диапазоне интенсивными сигналами (рис.1 в [1]), делают возможным достоверную регистрацию СТС перечисленных выше ионов практически только в ориентациях магнитного поля вдоль кристаллографических осей  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ , где центры становятся эквивалентными.

СТС иона  $\text{Cr}^{3+}$  обусловлена изотопом  $^{53}\text{Cr}$  ( $S = 3/2, I = 3/2$ , природная распространенность 9.55% [3]). Характерный вид этой структуры на электронных переходах типа  $1/2 \leftrightarrow -1/2$  в ориентациях  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  при 300К и 110К показан на рис.1. Видно, что СТС симметрична относительно сигнала четных изотопов иона хрома и сформирована как разрешенными электронно-ядерными переходами с сохранением проекции ядерного спина (четыре интенсивных и практически эквидистантных компоненты), так и запрещенными переходами с изменением ядерной проекции (три группы из двух близких по полю и слабых компонент).

На электронных переходах типа  $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$  вид СТС другой. Так как сигнал от четных изотопов здесь заметно шире плохо видны средние интенсивные компоненты, зато появляются дополнительные слабые, симметрично расположенные по полю

выше и ниже крайних интенсивных компонент (рис.2а). На описанном в [1] запрещенном электронном переходе при  $\mathbf{V} \parallel \mathbf{c}$  между уровнями энергии  $2 \leftrightarrow 4$  (нумерация снизу) наблюдаемая СТС также заметно другая (рис.2b).

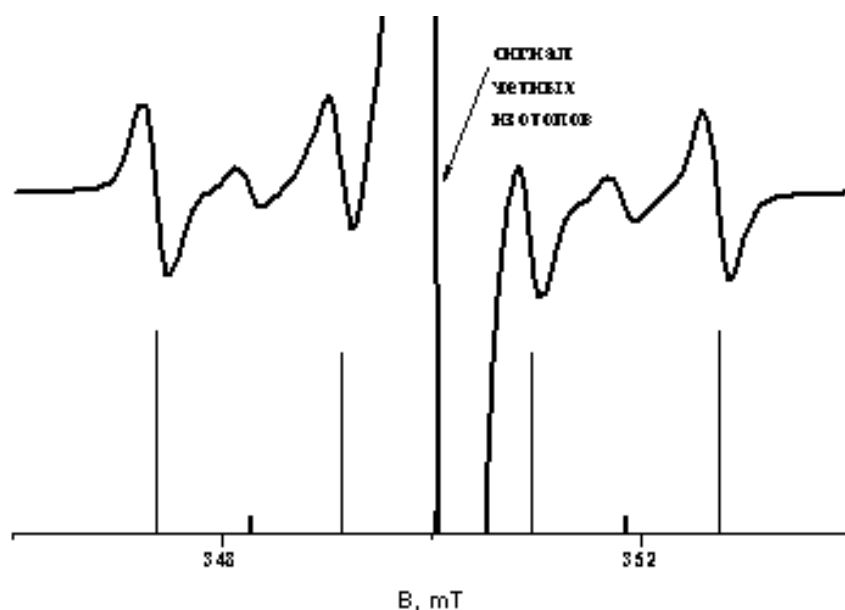


Рис. 1. Экспериментальный и расчетный спектры СТС изотопа  $^{53}\text{Cr}^{3+}$  на переходе  $1/2 \leftrightarrow -1/2$  в ориентации  $\mathbf{V} \parallel \mathbf{a}$  при 300K

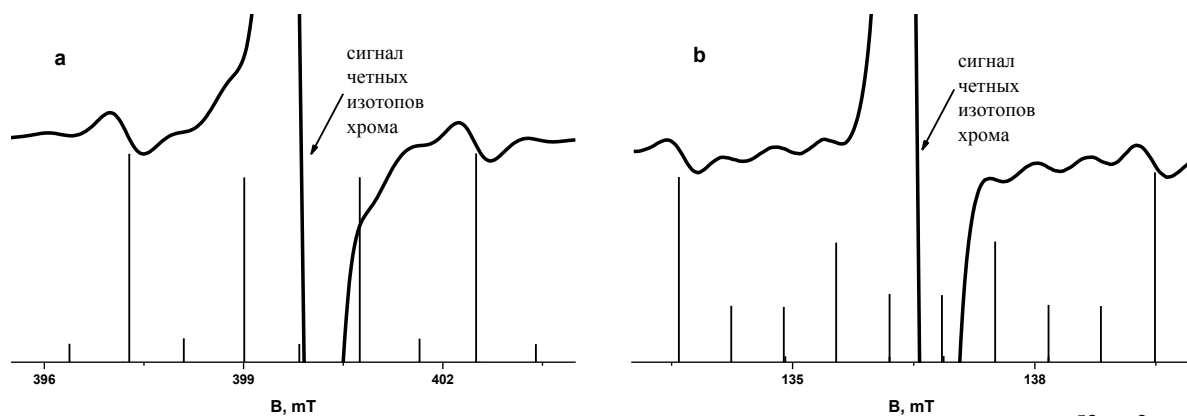


Рис. 2. Экспериментальный и расчетный спектры СТС изотопа  $^{53}\text{Cr}^{3+}$ :  
 а – на разрешенном электронном переходе между уровнями  $1 \leftrightarrow 2$  при  $\mathbf{V} \parallel \mathbf{c}$  (110K)  
 б – на запрещенном электронном переходе между уровнями  $2 \leftrightarrow 4$  при  $\mathbf{V} \parallel \mathbf{c}$  (110K)

Несмотря на существенное отличие вида СТС на разных электронных переходах минимизацией среднеквадратичного отклонения экспериментальных и расчетных частот в резонансных полях всех достоверно зарегистрированных компонент на переходах в ориентациях  $\mathbf{V}||\mathbf{a},\mathbf{b},\mathbf{c}$  получено, что наблюдаемая структура  $^{53}\text{Cr}^{3+}$  практически может быть описана изотропной константой сверхтонкого взаимодействия  $A_x = A_y = A_z = 49(1)$  МГц (знак не определен, среднеквадратичное отклонение  $F = 1.5$  МГц). Данный факт дает основания утверждать, что основное влияние на вид СТС оказывают параметры триклинного СГ [1], обусловленные кристаллическим полем в позиции ионов  $\text{Al}^{3+}$ . Попытка определить параметры квадрупольного взаимодействия в (1) не дала результата. Скорее всего это обусловлено тем, что влияние этих параметров на наблюдаемые компоненты СТС мало, а уже имеющаяся точность описания центров широких (рис.1, рис.2) компонент СТС только константой  $A$  не позволяет достоверно выделить безусловно имеющие место из-за квадрупольного взаимодействия смещения наблюдающихся сигналов или появление новых. СТС в спектре ЭПР иона  $\text{Mo}^{3+}$  обусловлена изотопами  $^{95}\text{Mo}$  и  $^{97}\text{Mo}$ , имеющими ядерный спин  $I = 5/2$  (распространенность 15.7% и 9.45% соответственно, ядерные магнитные моменты изотопов отличаются всего на 2%, а квадрупольные – на порядок [3]). Согласно [1], регистрируемый в  $\text{YAlO}_3$  примесный центр ионов  $\text{Mo}^{3+}$  - это центр с  $S = 3/2$  и большим начальным расщеплением ( $\sim 75$  GHz [4]). Вследствие этого в X-диапазоне в каждой из ориентаций  $\mathbf{V}||\mathbf{a},\mathbf{b},\mathbf{c}$  наблюдаются только два внутридублетных перехода (рис.3), на каждом из которых, за исключением перехода 3 на рис.3, наблюдается СТС из 6 интенсивных компонент. Лучше всего (без наложений с другими сигналами) структура проявляется на переходе 1 (рис.3) и показана на рис.4.



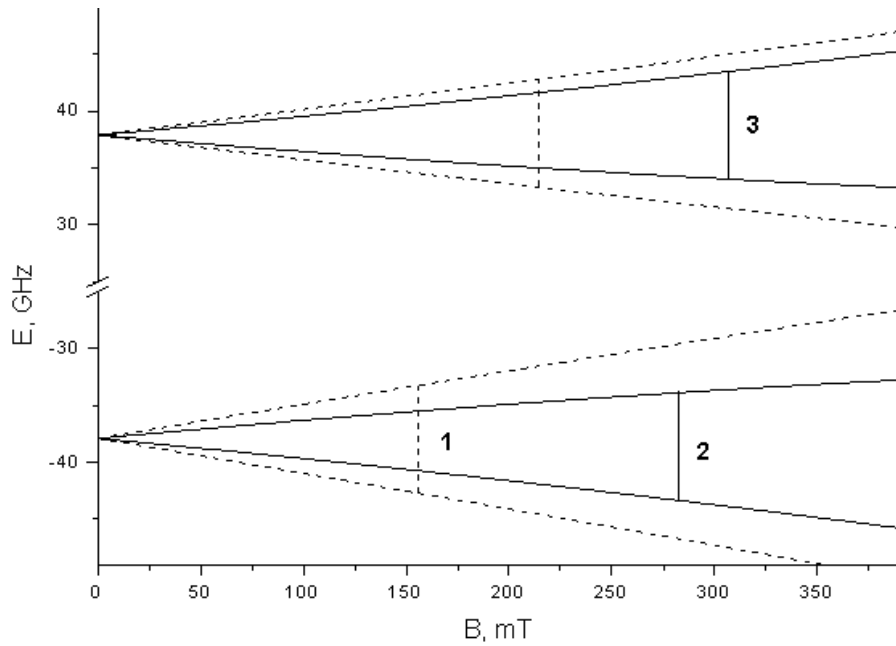


Рис. 3. Уровни энергии и положения электронных переходов центров  $\text{Mo}^{3+}$  для изотопов без ядерного спина при 110К на частоте 9456МГц (штриховые линии и отрезки – при  $\mathbf{V}||\mathbf{c}$ , сплошные – при  $\mathbf{V}||\mathbf{a}$ )

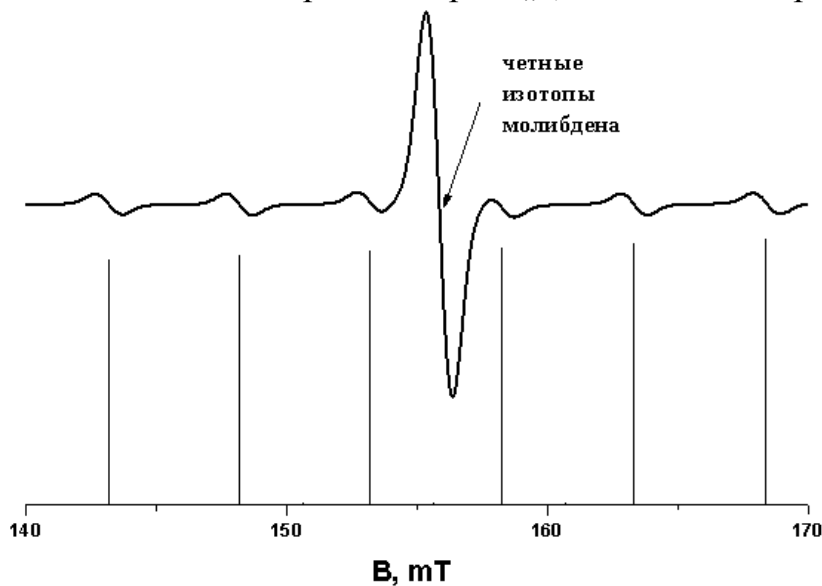


Рис. 4. Экспериментальная и расчетная СТС при 110К и  $\mathbf{V}||\mathbf{c}$  на переходе, помеченном на рис.3 цифрой 1

Используя данные из ориентаций магнитного поля вдоль кристаллографических осей с применением матрицы энергии 24-го порядка  $((2S+1) \cdot (2I+1))$  положения наблюдаемых компонент СТС ионов  $\text{Mo}^{3+}$  в системе координат  $\mathbf{X}||\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{Y}||\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{Z}||\mathbf{c}$  (как и для ионов  $\text{Cr}^{3+}$ ) удалось описать только константами сверхтонкого взаимодействия ( $A_x=121.5(9)$  МГц,  $A_y=124(1)$  МГц,  $A_z=120(1)$  МГц, знак параметров не определен,  $F=2$  МГц). Отсутствие

расщепления даже на крайних компонентах СТС электронных переходов (рис.4, рис.5) свидетельствует, что 2%-разница в ядерных магнитных моментах изотопов Мо в спектрах ЭПР не проявляется, поэтому приведенные константы правильнее будет считать константами “гипотетического” изотопа. Влияния квадрупольного взаимодействия на наблюдаемые компоненты СТС пяти электронных переходов не было выявлено по тем же причинам, что и для  $^{53}\text{Cr}^{3+}$ .

Расчет с приведенными константами для упомянутого выше перехода 3 при  $\mathbf{B}||\mathbf{a}$  (рис.3) приведен на рис.5.

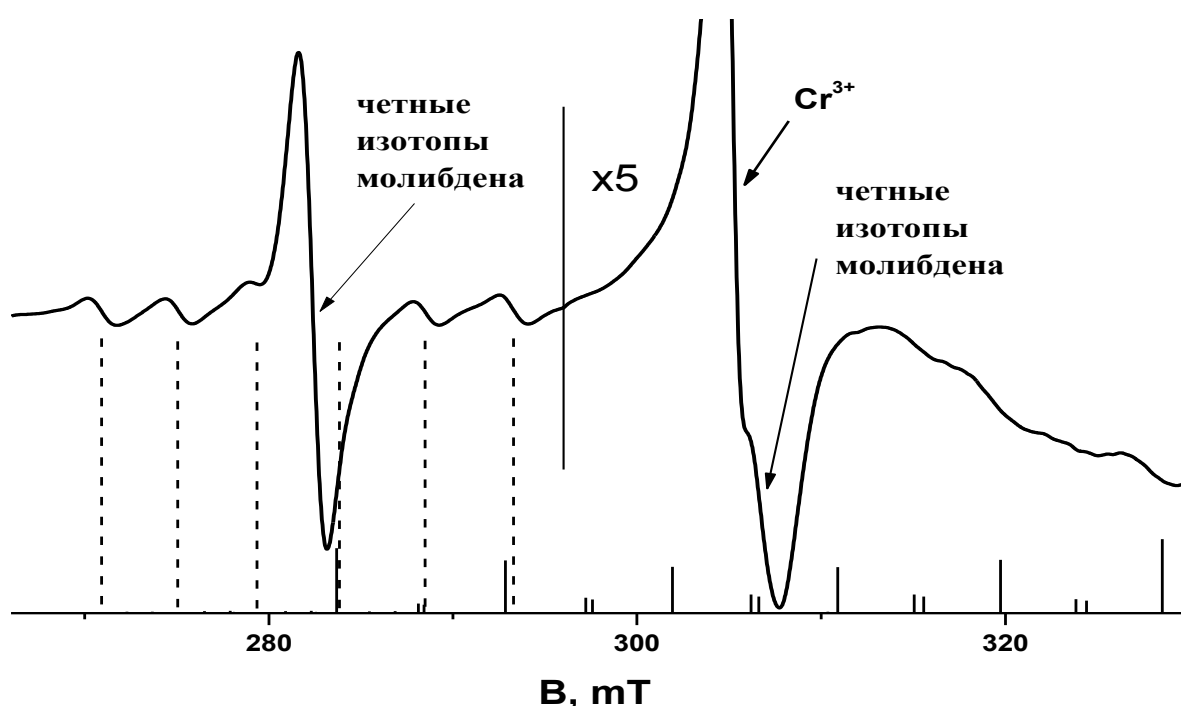


Рис.5. Экспериментальная и расчетная СТС при 110К и  $\mathbf{B}||\mathbf{a}$  на электронных переходах, отмеченных на рис.3 цифрами 2 и 3. Штриховые отрезки - расчетная интегральная интенсивность компонент СТС на переходе 2, сплошные – на переходе 3. Высокополевая часть экспериментального спектра (после вертикальной линии) усилена в 5 раз по сравнению с низкополевой

Видно, что расчетная структура на нем заметно шире по полю, в несколько раз слабее и в ней появляются запрещенные переходы, соизмеримые по интенсивности с шестью разрешенными. Сравнение с экспериментальным спектром (рис.5), где переход 3, попал под интенсивный сигнал иона  $\text{Cr}^{3+}$ , а

его низкополевая часть СТС под более интенсивную СТС перехода 2, подтверждает корректность расчета. К сожалению, из-за большой ширины и малой интенсивности запрещенных электронно-ядерных переходов в высокополевой части СТС перехода 3 (рис.5), их не удалось использовать для оценки квадрупольных параметров, хотя это могло бы стать эффективным способом их определения для каждого изотопа Мо из-за большого различия квадрупольных моментов. Получается, что для ионов Сг и Мо наблюдаемая СТС в ориентациях  $\mathbf{V}||\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  формируется в первую очередь интенсивными разрешенными переходами, число которых определяется ядерным спином иона, что позволяет легко идентифицировать соответствующие электронно-ядерные подуровни.

Другая ситуация в случае ионов  $\text{Eu}^{2+}$ . Его СТС в данном кристалле определяется изотопом  $^{151}\text{Eu}$  ( $I=5/2, S=7/2$ ). В  $\text{YAlO}_3$  с естественным содержанием изотопов СТС из 6 эквидистантных компонент, была зарегистрирована только на двух очень слабых электронных переходах при  $\mathbf{V}||\mathbf{a}$  и  $\mathbf{V}||\mathbf{b}$ , что позволило оценить константу СТВ  $^{151}\text{Eu}$  [2]. В кристалле, обогащенном  $^{151}\text{Eu}$ , такая СТС была зарегистрирована дополнительно еще только на двух электронных переходах при  $\mathbf{V}||\mathbf{c}$  (один показан на рис.6.).

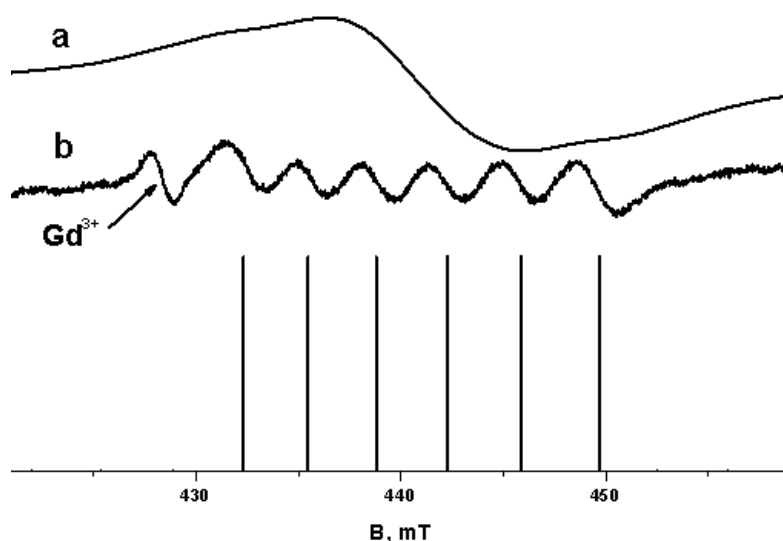


Рис. 6. Экспериментальные и расчетная СТС самого высокополевого перехода  $\text{Eu}^{2+}$  при  $\mathbf{V}||\mathbf{c}$  и 110К на частоте 9456 МГц:

- а – в кристалле с природным содержанием изотопов европия,
- б - в кристалле обогащенном  $^{151}\text{Eu}$

В системе координат  $\mathbf{X}||\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{Y}||\mathbf{c}$ ,  $\mathbf{Z}||\mathbf{b}$  СТС на этих четырех переходах описывается параметрами  $A_x = A_y = A_z = -95(2)$  МГц. Согласно расчетам, структура из 6 интенсивных компонент должна наблюдаться и на других электронных переходах при  $\mathbf{V}||\mathbf{c}$ , однако регистрация этого невозможна из-за очень сильного перекрывания СТС пяти переходов в магнитных полях (220-260) мТ. В ориентациях  $\mathbf{V}||\mathbf{a}$  и  $\mathbf{V}||\mathbf{b}$  также часто имеет место наложение СТС разных электронных переходов (см. рис.6 в [1]),

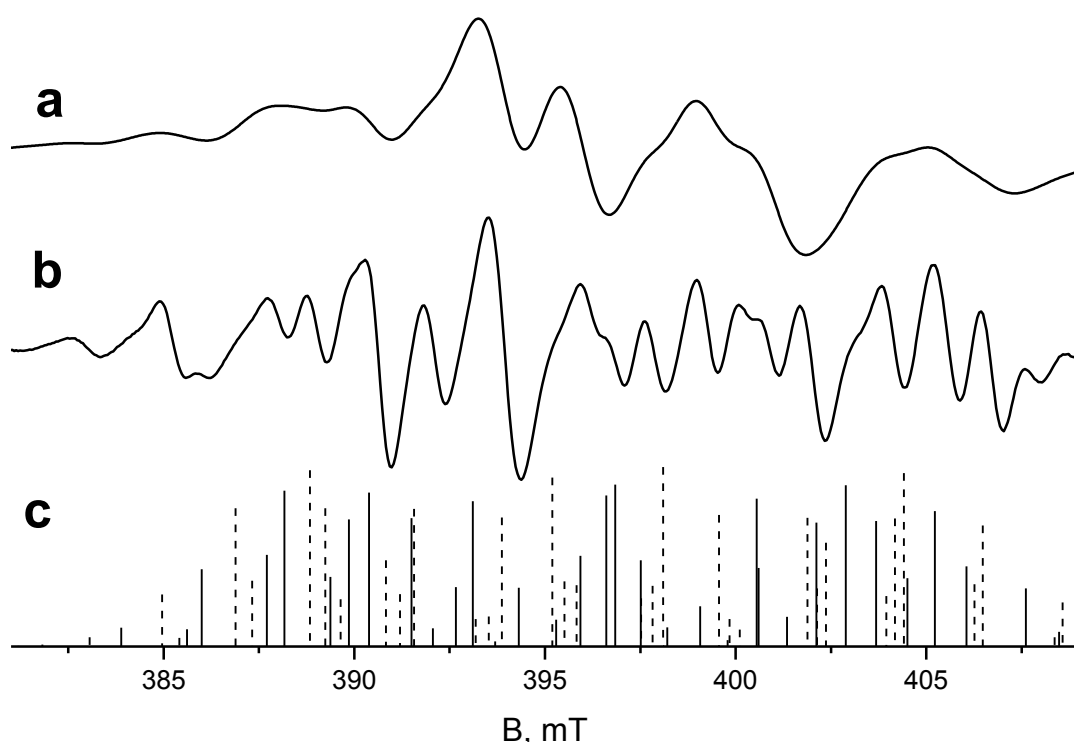


Рис.7. Экспериментальные и расчетные СТС на одном из переходов в ориентации  $\mathbf{V}||\mathbf{b}$  при 110К: а – в кристалле с естественным содержанием изотопов европия, б – в кристалле, обогащенном  $^{151}\text{Eu}$ , с – расчет вероятностей только с константой  $A = -95\text{МГц}$  (сплошные отрезки – константы  $b_{20}$  [1] и  $A$  разного знака, пунктирные – одного)

но даже и те, которым этого удалось избежать, демонстрируют очень сложную (рис.7), не поддающуюся описанию структуру, что может быть обусловлено несколькими причинами. Из-за отсутствия четных изотопов параметры тонкой структуры спектра ЭПР ионов  $\text{Eu}^{2+}$  определялись для гипотетического изотопа с нулевым ядерным спином, практически - по

положениям центров СТС переходов, но где (рис. 7а, 7б) эти центры? Согласно рис. 7с имеет место зависимость вида СТС от соотношения знаков параметров СГ, но знак начального расщепления не определен, а знак сверхтонкой константы приписан по аналогии с другими кристаллами [2]. И, наконец, невозможность учета квадрупольного взаимодействия из-за сложности отнесения регистрируемых компонент СТС (рис. 7б) к конкретным электронно-ядерным переходам (комплексная матрица 48 порядка), формирующим эту структуру, так как расчет только с константой А (рис. 7с) уже приводит к появлению практически максимально возможного для электронного перехода числа соизмеримых по интенсивности компонент.

Таким образом, СТС изотопов  $^{53}\text{Cr}^{3+}$ ,  $^{95}\text{Mo}^{3+}$ ,  $^{97}\text{Mo}^{3+}$  и  $^{151}\text{Eu}^{2+}$  в  $\text{YAlO}_3$  может быть описана практически только параметрами изотропного сверхтонкого взаимодействия. Влияние квадрупольного взаимодействия мало, а наблюдаемые особенности структур обусловлены в первую очередь влиянием низкосимметричных параметров тонкой структуры.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России для Уральского федерального университета (3.6115.2017/8.9). Измерения проведены на спектрометре Центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии» Уральского федерального университета.

### **Литература**

1. В.А. Важенин, А.П. Потапов, А.Г. Петросян, Г.Р. Асатрян, А.В. Фокин, М.Ю. Артемов. ФТТ 61, 1143 (2019).
2. В.А. Важенин, А.П. Потапов, Г.Р. Асатрян, А.Г. Петросян, К.Л. Ованесян, А.В. Фокин. ФТТ 59, 1787 (2017).
3. Таблицы физических величин. Справочник /Под ред. акад. И.К. Кикоина. М., Атомиздат, 1976, 1008 с.
4. V.A. Vazhenin, A.V. Fokin, A.P. Potapov, G.S. Shakurov, A.G. Petrosyan, M.Yu. Artyomov. Magn. Reson. Solids 21, 19415 (2019).

# МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ ЛАТУННЫХ СПЛАВОВ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

**Н.Н. Курьян, С.С. Ануфрик**

*Гродненский государственный университет им. Янки Купалы,  
Беларусь, 230023, Гродно, ул. Ожешко, 22; тел +375291212905  
e-mail: anufrick@grsu.by*

**Abstract.** The surface of brass alloys was modified with single and double laser pulses of a YAG: Nd<sup>3+</sup>-laser. The linear dimensions of the formed craters and microhardness in various zones of the crater were measured. It was found that, in the double-pulse regime of laser irradiation, the microhardness of the irradiated surface increases by ~1.5 times, which is due to structural-phase transformations and the quantitative elemental composition of brass samples.

Латунь — это двойной или многокомпонентный сплав на основе меди, где основным легирующим элементом является цинк. Латунни могут иметь в своем составе до 45 % цинка. Повышение содержания цинка до 45 % приводит к увеличению предела прочности до 450 МПа. Максимальная пластичность имеет место при содержании цинка около 37 % [1]. Данный сплав хорошо поддается различным методам обработки. Так, из этого сплава можно получать различные изделия методамиковки, штамповки и протяжки, а благодаря относительно невысокой температуре плавления и хорошей текучести в расплавленном состоянии его активно используют в литейном производстве [2].

Для получения латунных сплавов высокого качества и коррозионной устойчивости, хороших механических характеристик, высокой устойчивости к распаду материала, огромное значения имеют знание его структуры, свойств и состава. В современной науке известно огромное количество методов исследования состава различных материалов, как физико-химические, спектроскопические и т. д. Особое место среди них занимают спектральные, а именно - метод лазерно-эмиссионного спектрального анализа. Данный метод позволяет за достаточно короткий промежуток времени определить состав

исследуемого вещества, либо материала, без его пробоподготовки [3].

В качестве объектов исследования были взяты образцы латунных сплавов марок: ЛС64-2; ЛАН59-3-2. Количественный и качественный элементный состав образцов исследовался на рентгено-флуоресцентном анализаторе Elva X. Перед проведением исследований, поверхность образцов тщательно зашлифовывалась, после чего промывалась спиртом. Результаты исследования количественного и качественного состава образцов латунных сплавов, представлены в таблице 1.

Таблица 1. Количественный элементный состав образцов латунных сплавов

Ат. номер	Элемент	ЛС64-2	ЛАН59-3-2
29	Cu	56.248 %	64.315 %
30	Zn	42.675 %	35.158 %
40	Zr	0.169 %	0.156 %
42	Mo	–	0.198 %
82	Pb	0.888 %	0.178 %
25	Mn	0.019 %	–

Модификация поверхности латунных сплавов осуществлялась YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазером. Излучение лазера с длительностью импульсов ~15 нс направлялось на исследуемый образец, расположенный в фокусе. Фокусное расстояние оптической системы равнялось 100 мм. Радиус сфокусированного лазерного пятна равнялся ~1 мм. По исследуемым образцам осуществлялось воздействие одиночным импульсом с энергией 32,3 мДж и сдвоенным лазерным импульсами с такой же суммарной энергией. При двухимпульсном режиме, задержка между первым и вторым импульсами составляла 10 мкс. Данная задержка была выбрана в связи с тем, что при исследовании элементного состава латуни интенсивность свечения спектральных линий: Cu I (324 нм); Cu I (327 нм), Zn I (330,6 нм) и Zn I (334,6 нм) была максимальной, что обеспечивало оптимальное возбуждение лазерно-эмиссионной плазмы.

Под воздействием лазерного излучения на исследуемом образце образовывался кратер. Форма и размеры кратеров исследовались с помощью оптического микроскопа.

Микроскопические изображения поверхностей латунных сплавов, подвергнутых воздействию одиночных (1) и двойных (2) лазерных импульсов, представлены на рис. 1.

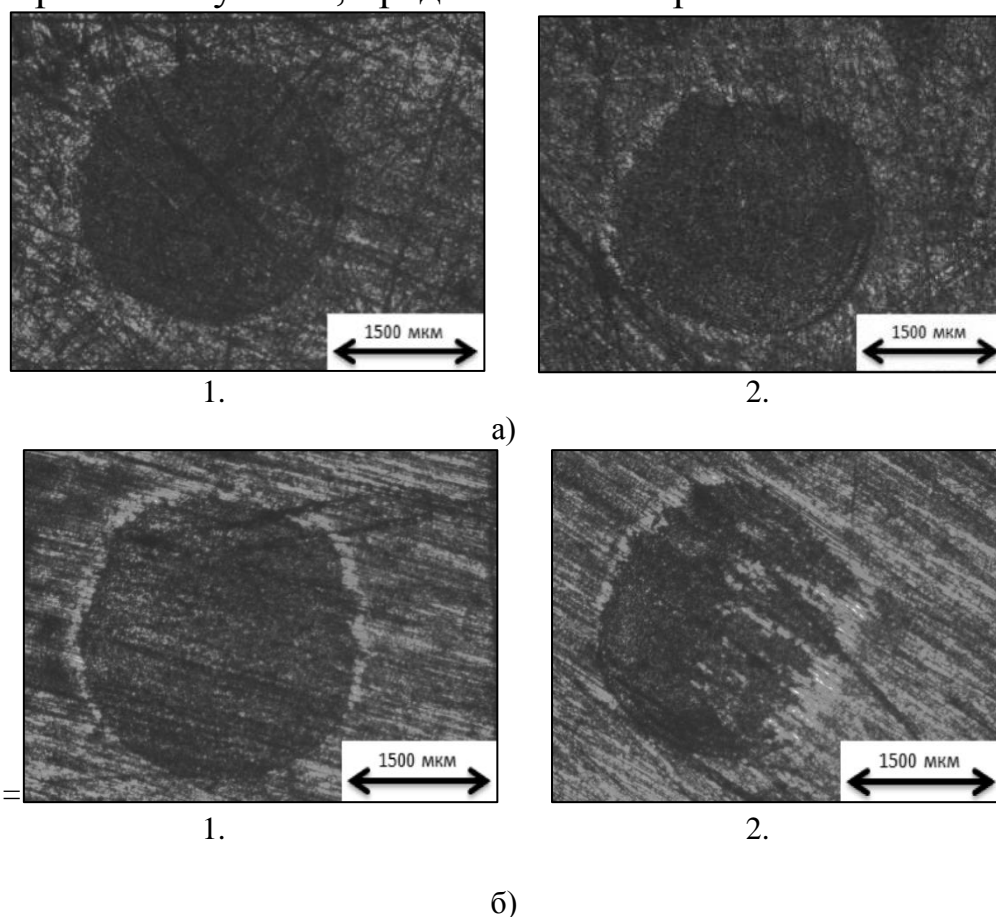


Рис. 1. Микроскопические изображения поверхностей латунных сплавов марок: а) ЛС64-2, б) ЛЖС58-1-1, подвергнутых воздействию: одиночных (1) и двойных (2) лазерных импульсов

Анализ микроскопических изображений, представленных на рис. 1, позволил вычислить площади и объемы кратеров. Результаты представлены в таблице 2. Глубина кратеров, полученных при одно- и двухимпульсном режиме работы лазера была идентична и равнялась 50 мкм.

Таблица 2. Площади и объемы кратеров на образцах латунных сплавов

Режим работы лазера	Одноимпульсный		Двухимпульсный	
	Площадь, $\times 10^{-6} \text{ м}^2$	Объем, $\times 10^{-12} \text{ м}^3$	Площадь, $\times 10^{-6} \text{ м}^2$	Объем, $\times 10^{-12} \text{ м}^3$
Исследуемые образцы				
ЛС64-2	1,75	14,61	1,81	15,34
ЛЖС58-1-1	2,23	18,96	1,83	15,56



Сравнительный анализ линейных размеров, площадей и объемов кратеров, полученных при воздействии на латунные сплавы одиночным и сдвоенным импульсом, показывает, что режим облучения практически не влияет на вынос вещества с поверхности исследуемых образцов.

Далее производилось измерение микротвердости поверхности в трех зонах кратера: в центре кратера; в зоне термического воздействия (бруствер) и на необлученном участке поверхности сплава. Микротвердость исследовалась твердомером модели HVS-1000. Результаты исследования микротвердости поверхности латунных сплавов марок ЛС64-2 и ЛАН59-3-2 представлены в таблице 3.

Таблица 3. Микротвердость поверхности латунных сплавов марок ЛС64-2 и ЛАН59-3-2 в различных зонах кратера

ЛС64-2	Режим работы лазера	Одноимпульсный режим	Двухимпульсный режим
	Зоны воздействия	Среднее значение твердости по Микровиккерсу, МПа	Среднее значение твердости по Микровиккерсу, МПа
ЛАН59-3-2	центр кратера	166,6	194,5
	зона термического влияния	176,5	219,5
	необлученная область	147,4	176,6
ЛАН59-3-2	центр кратера	211,3	243,4
	зона термического влияния	235,8	287,3
	необлученная область	188,2	228,3

Анализ полученных результатов, представленных в таблице 3, показывает, что при воздействии сдвоенными лазерными импульсами увеличивается микротвердость исследуемых образцов латунных сплавов во всех зонах кратера. При двухимпульсном воздействии микротвердость возросла в ~1,2 раза по сравнению с одноимпульсным режимом и в ~1,5 раза по сравнению с необлученной поверхностью. Наблюдаемые различия микротвердости образцов латуни марок ЛС64-2 и ЛАН59-3-2 связаны, вероятно, с различием в количественном элементном составе основных компонентов сплава (Cu и Zn).

Увеличение микротвердости в зоне лазерного воздействия связано с изменением структуры поверхности латуни.

Увеличение микротвердости при двухимпульсном лазерном воздействии может быть обусловлено большим испарением Zn и последующим его осаждением в зоне термического влияния. Вследствие этого зона термического влияния отличается от центральной более развитой геометрией поверхности, за счет наличия крупных оплавленных зерен Zn. Наблюдаемые изменения в количественном соотношении элементов в зоне лазерного воздействия, связаны со структурно-фазовыми превращениями в кратерах латунных сплавов, которые определяют микротвердость поверхности образца и соответственно порог лазерной модификации [4].

Таким образом, двухимпульсный режим работы YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазера может применяться для модификации латунных сплавов путем изменения морфологии поверхности и, соответственно, увеличения микротвердости.

### Литература

1. Латунь сплав. Латунь состав. Свойства латуни. Применение латуни. Литейная латунь. Диаграмма состояния медь-цинк [Электронный ресурс]. /МТОМД.инфо/ – 2019. – Режим доступа: <http://www.mtomd.info/archives/1741/description>: 27.07.2019.
2. Е.С.Воропай К.Ф. Ермалицкая // 8-я международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом»: сб. науч. ст. / Белорус. госуд. университет – Минск, 2009 – С.163-165.
3. С.С. Ануфрик, Н.Н. Курьян, [и др.] ЖПС., 85 № 2. – 2018. – С. 285-292.
4. С.С. Ануфрик, Иванов А.Ю., Валько Н.Г. Васильев // Оптика и спектроскопии конденсированных сред : материалы XXI Всерос. науч. конф., Краснодар, 13-19 сентября 2015 г.,- Краснодар : Кубанский гос. ун-т, 2015.- С. 312-314

# ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР НИЗКОРАЗМЕРНОЙ ГЕТЕРОСИСТЕМЫ АНТИМОНИДА-ВИСМУТИДА ИНДИЯ

А.В. Благин<sup>1</sup>, Л.В. Благина<sup>2</sup>, О.Е. Драка<sup>3</sup>, И.Г. Попова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Донской государственный технический университет, a-  
blagin@mail.ru*

<sup>2</sup>*Институт технологий ДГТУ, г. Волгодонск,  
blagina\_larisa@mail.ru*

<sup>2</sup>*Волгодонский инженерно-технический институт – филиал  
научно-исследовательского ядерного университета «МИФИ»*

В настоящее время в инфракрасной оптоэлектронике возрастает привлекательность многокомпонентных твердых растворов АЗВ5, которые находят применение в фоторегистрирующих устройствах, фильтров систем коммутации и излучателей с перестраиваемой длиной волны [1]. Твердые растворы, традиционно используемые в указанных системах, генерируют излучение на длинах волн до 8 мкм. Одним из путей расширения диапазона излучения является изменение энергетического спектра излучающей структуры повышением величины упругих напряжений в твердом растворе. Для этого можно, например, легировать бинарные системы – такие, как InAs, GaAs, InSb, GaSb, висмутом. Этот материал относится к металлоидам, у которых имеет место перекрытие разрешенных энергетических зон. Электроны в них обладают малой эффективной массой (порядка нескольких процентов массы покоя) и низкой концентрацией. Такие носители имеют энергию, близкую к энергии Ферми, скорость около 0,1 м/с и длину волны де Бройля порядка 30 нм. Из этого следует возможность проявления квантово-размерных эффектов на больших масштабах, чем в случае использования нелегированных бинарных соединений АЗВ5.

Базовой структурой со сверхрешеткой можно считать систему слоев с различными значениями ширины запрещенной зоны. Если слои достаточно тонки, носители заряда представляют собой двумерный газ. Для успешной реализации и

совершенствования приборов с использованием таких материалов необходимо развитие как теории, так и технологических методов формирования указанных гетероструктур.

В настоящем докладе приведены результаты исследования энергетического спектра носителей заряда в системе квантовых ям, разделенных туннельно прозрачными барьерами. Состояния носителей в работе описаны с использованием метода огибающей волновой функции ( $\Psi$ -функция раскладывается по функциям чередующихся слоев). Метод имеет хорошую сходимость и результаты расчета на его основе хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Основа метода – поиск нахождения собственных значений уравнения Шредингера с потенциалом, задающим положение границ зоны проводимости на поверхности раздела слоев

$$\left[ -\frac{\hbar}{m^*} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + V_s(z) \right] f_c(z) = \varepsilon \cdot f_c(z), \quad (1)$$

здесь  $f_c$  – огибающая волновая функция,  $V_s$  – скачок положения зоны проводимости на поверхности раздела.

В случае квантовой ямы ширины  $h$ , ограниченной бесконечно высокими барьерами, условия на гетерогранице сводятся к обращению  $\Psi$ -функции в ноль, и решение (1) несложно найти в явном виде [3].

$$\varepsilon_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mh^2} n^2, \quad (2)$$

$$f_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi \cdot n}{h} x. \quad (3)$$

В случае структур, состоящих из множества ям, уравнение (1) решается численными методами.

В отсутствие внешнего поля потенциал в (1) является кусочно-постоянным [4,5]. На каждом интервале, где он имеет постоянное значение, решение представимо в виде линейной комбинации плоских волн

$$f_n(z) = A_n \exp(i\alpha_n z) + B_n \exp(-i\alpha_n z), \quad (5)$$

где  $\alpha_n^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(\varepsilon - U_n)$ ,  $U_n$  – потенциал в  $n$ -слое. При  $\varepsilon > U_n$ ,  $\alpha^2 > 0$  и решение представляет собой сумму двух распространяющихся плоских волн, при  $\varepsilon < U_n$ ,  $\alpha_n$  является чисто мнимым и решение есть сумма затухающей и нарастающей экспонент. В случае связанных состояний условия обращения волновой функции при  $z \rightarrow \pm\infty$  в нуль дают решения в областях бесконечно широких барьеров:

$$\begin{cases} f = A \exp \alpha \cdot z & \text{при } z < 0, \\ f = B \exp -\alpha \cdot z & \text{при } z > D, \end{cases} \quad (6)$$

здесь  $D$  – общая длина структуры.

Дисперсионное уравнение, определяющее дискретные уровни энергии:

$$m_{11}\alpha + m_{12}\alpha^2 + m_{21} + m_{22} = 0, \quad (7)$$

где  $m_{ij}$  – элементы матрицы переноса  $M$ . Исходное уравнение является трансцендентным, его решение осуществляется численным методом относительно  $\alpha$ , в котором заключены значения энергии.

Результаты расчета представлены на рис. 1-2. В случае резонансов имеет место разбегание уровней – так называемый антикроссинг [2]. Происходит формирование разрешенных и запрещенных минизон в гетеросистеме. Развивается иерархическая система уровней (рис. 3), при этом уменьшаются значения энергий запрещенных зон, расширяются разрешенные зоны. Каждая новая пара слоев обеспечивает образование двух уровней. Когда число ям достигает шести, спектр стабилизируется – межзонные интервалы далее не изменяются. Это значение для структуры InSb<Bi> составляет 13 мэВ; энергия запрещенной зоны – 62 мэВ. Величина межуровневых интервалов – от 0,1 до 1 мэВ. Результаты моделирования отражают классификационное правило [2], связывающее структуру спектра со структурой системы: чем более старшей является иерархия потенциала, тем в более внутренней структурной иерархии уровней она отображена и наоборот.

Принципиально новым эффектом является подбарьерное прохождение электронов в электрическом поле решетки в случае, если основное состояние одной ямы совпадает с возбужденным состоянием следующей.

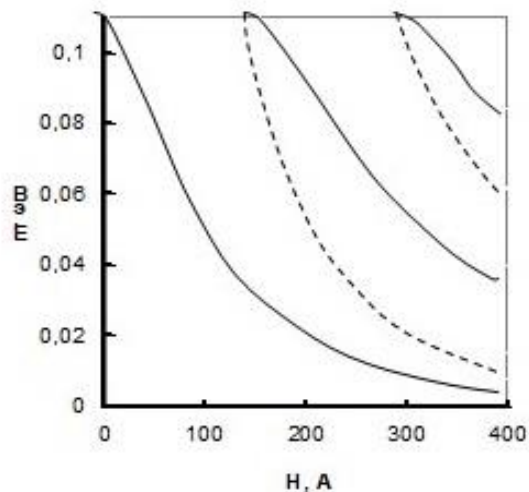


Рис.1. Энергетическая структура бесконечно глубокой квантовой ямы

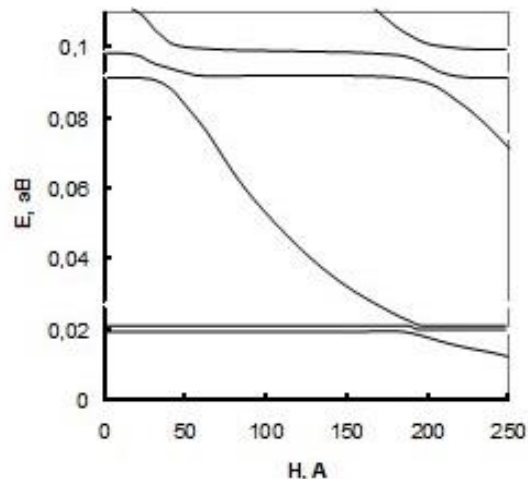


Рис.2. Энергетическая структура системы из 3-х ям

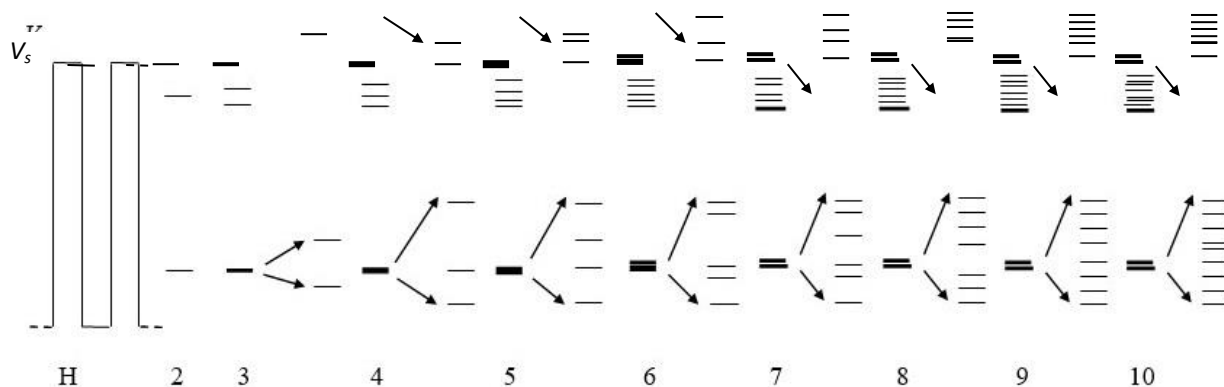


Рис 3. Иерархическая система уровней твердого раствора  $\text{InSb}\langle\text{Bi}\rangle - \text{InSb}$ . Расчет произведен для системы 10 ям

Может также иметь место отрицательная дифференциальная проводимость, что используется в негатронных устройствах. Также возможна генерация колебаний с частотой свыше 1 ТГц.

### Литература

1. A. Rogalski. New ternary alloy systems for infrared detectors (Bellingham, Washington, SPIE Press, 1994).
2. Е.Я Глушко, В.Н. Евтеев. Расчет иерархической сверхрешетки  $\text{PbS-S}$  в поляямной модели. ФТП. Т. 31, №7. - 1997.

# СУБМИКРОННЫЕ И МИКРОСТРУКТУРЫ, ОБРАЗУЮЩИЕСЯ НА ПОВЕРХНОСТИ БРОНЗЫ CuCrZr ПРИ ОБРАБОТКЕ СКАНИРУЮЩИМ ЛАЗЕРНЫМ ПУЧКОМ

Т.В. Малинский, С.И. Миколуцкий, В.Е. Рогалин,  
Ю.В. Хомич, В.А. Ямщиков

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт электрофизики и электроэнергетики РАН, Россия,  
191186, Санкт-Петербург, Дворцовая наб. 18. E-mail:  
mikolserg@mail.ru*

**Abstract.** The paper presents the results of surface treatment of CuCrZr-bronze with a scanning beam of NdYAG laser. The formation of spherical structures with a diameter of about 500 nm, located on legs up to 1 micron in height, in a certain range of energy densities was revealed. The influence of the energy density of laser radiation on the formation of these submicron structures has been found. The possibility of increasing the temporal resistance of the compound of metal alloys in diffusion welding due to laser surface treatment of the workpieces is investigated.

Легирующие добавки хрома (Cr) и циркония (Zr) в медь мало влияют на её теплопроводность, но значительно улучшают механические свойства сплава [1]. Поэтому данный сплав активно применяется в промышленности. Часто для этого требуется подготовка поверхности. Известно, что воздействие интенсивного лазерного излучения способно модифицировать поверхность металла, существенно изменяя поверхностные свойства [2].

В работе исследовалось многократное воздействие на поверхность сплава CuCrZr жёстко сфокусированным одиночным сканирующим лазерным пучком [3]. Поскольку средняя мощность лазера была сравнительно невелика, то нагревом образца можно было пренебречь.

Использовались образцы со следами токарной обработки в виде борозд с шириной 30÷40 мкм, высотой ~ 10 мкм и периодом

~ 50 мкм (рис. 1). Лазерная обработка поверхности на длине волны 355 нм (3-я гармоника импульсно-периодического NdYаG лазера с длительностью импульса 10 нс и энергией до 8 мДж) проводилась методом прямого лазерного наноструктурирования [4,5]. Исследование топографии поверхности производилось на оптическом профилометре NewView 7300, атомно-силовом микроскопе (АСМ) Alpha 300 и сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Phenom Pro. В работе изменялись следующие параметры эксперимента: энергия, длительность и число импульсов; диаметр лазерного пучка; скорость его сканирования по поверхности; атмосфера (воздух или аргон).

На рис. 2 представлено АСМ изображение трехмерного профиля облученного образца из бронзы. Из рис. видно, что высота субмикронных структур составляет величину от 300 до 1000 нм. Более общий вид поверхности бронзы, обработанной пучком NdYаG лазера, показан на рис. 3. На СЭМ изображении видны светлые участки бороздок холмообразных структур, расположенных на расстоянии нескольких микрометров друг от друга. На вершинах холмов наблюдаются шарообразные структуры на ножках. Плотность новых структур около 20 на 100 мкм<sup>2</sup> наблюдается при плотностях энергии в лазерном импульсе 0,85 Дж/см<sup>2</sup>. Отметим, что при плотностях энергии от 0,16 до 0,25 Дж/см<sup>2</sup> их плотность невысока – несколько структур на 100 мкм<sup>2</sup>. На рис. 4 представлено увеличенное изображение полученной шарообразной структуры на ножке. Верхняя сферическая часть структуры имеет диаметр около 600 нм. У ножки, на которой расположена сфера, длина составляет порядка 1 мкм. Диаметры конической ножки у разных структур отличаются и лежат в диапазоне от 350 нм до 600 нм.

Данное исследование проводилось с целью подготовки поверхности бронзовых образцов для диффузионной сварки со сталью. Для сравнения механических свойств при одинаковых условиях сварки были получены соединения заготовок без лазерной обработки и заготовок, обработанных методом прямого лазерного микро- и наноструктурирования. После их сварки в условиях горячего изостатического прессования проводились измерения временного сопротивления сварного шва.



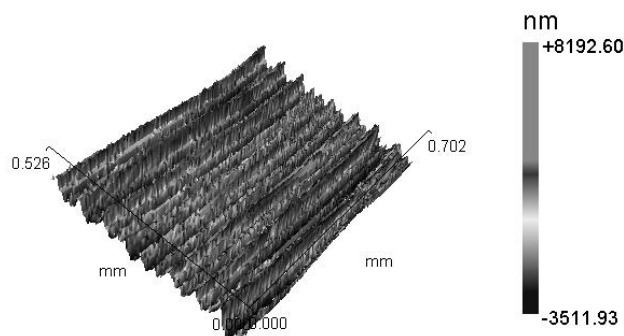


Рис. 1. Трехмерный профиль поверхности образца

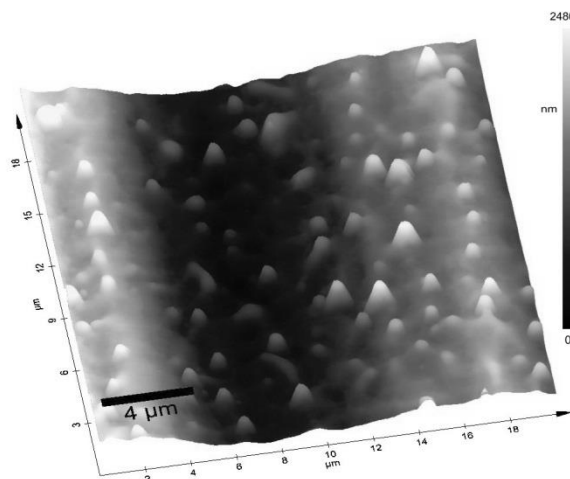


Рис. 2. АСМ изображение профиля поверхности бронзы после облучения твердотельным лазером (скорость сканирования – 1,0 мм/с; плотность энергии в импульсе – 1,2 Дж/см<sup>2</sup>; вакуум)

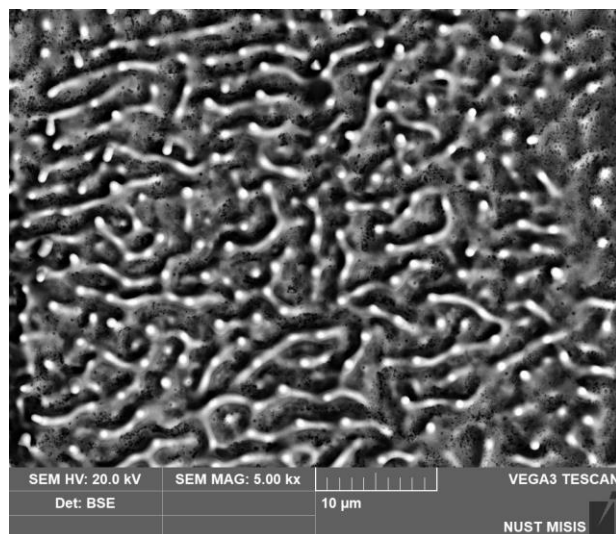


Рис. 3. СЭМ изображение новых субмикронных и микроструктур, образующихся при обработке поверхности бронзы CuCrZr сканирующим пучком наносекундных лазерных импульсов с плотностью энергии 0,85 Дж/см<sup>2</sup>

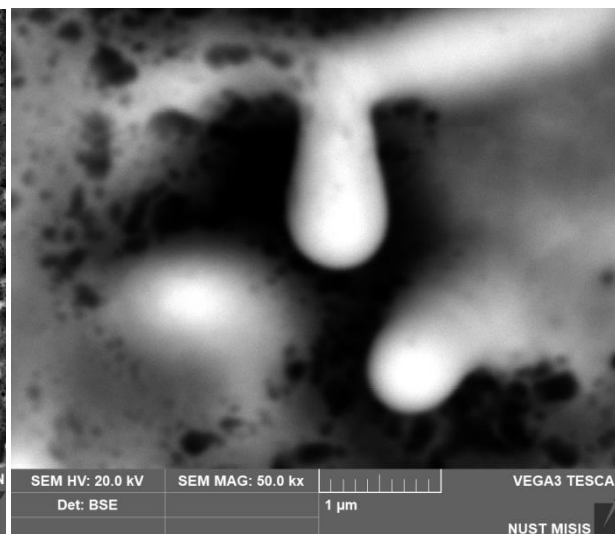


Рис. 4. Увеличенное СЭМ изображение элементов наноструктур на поверхности CuCrZr- бронзы

Испытания показали, что временное сопротивление сварного соединения увеличивается на 15 %, а именно, с 245 МПа в

отсутствии обработки до 281 МПа при лазерной обработке поверхностей при плотности энергии в диапазоне  $0,85 \div 1,2$  Дж/см<sup>2</sup>, когда количество обнаруженных шарообразных структур на единицу площади максимально. Улучшение свойств сварного соединения в результате лазерной обработки поверхности может быть обусловлено созданием ультра-мелкозернистой структуры материала в зоне сварного шва, обеспечивающей более активную диффузию по границам зёрен и облегчающей пластическую деформацию.

### **Литература**

1. А.И. Новиков, В.М. Розенберг В.М. Влияние малых добавок циркония на структуру стареющего сплава медь-хром. // Физ. металлов и металловед. 1974. **37**. 201.
2. С.И. Анисимов, Я.А. Имас, Г.С. Романов, Ю.В. Ходыко Действие излучения большой мощности на металлы - М. : Наука, 1970. - 272 с.
3. Ю.А. Вашуков, С.Ф. Демичев, В.Д. Еленев, Т.В. Малинский, С.И. Миколуцкий, Ю.В. Хомич, В.А. Ямщиков. Лазерная обработка поверхности металлических сплавов для диффузионной сварки. Прикладная физика. 2019. № 1. С. 82-87.
4. В.Ю. Хомич, В.А. Шмаков Механизмы и модели прямого лазерного наноструктурирования материалов. УФН. 2015. Том 185. № 5. С. 489-499.
5. Ю.А. Железнов, Т.В. Малинский, С.И. Миколуцкий, В.Н. Токарев, Р.Р. Хасая, Ю.В. Хомич, В.А. Ямщиков. Экспериментальная установка для прямого лазерного микро- и наноструктурирования поверхности твердых тел. Успехи прикладной физики. 2014. Том 2, №3. С. 311-316.

# ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ Ce НА ПРОЦЕСССЫ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В КЕРАМИКАХ $(\text{Lu,Gd})_3(\text{Ga,Al})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$

Т.А. Тухватулина<sup>1</sup>, В.М. Ханин, П.А. Родный<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*ФГАОУ ВО Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д.29*

*Email: ttansu96@gmail.com*

<sup>2</sup>*Utrecht University, Domplein 29, 3512 JE Utrecht, Netherlands*

**Abstract.** In this paper we studied the influence of Ce concentration on thermoluminescence in  $(\text{Lu,Gd})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  ceramics annealed in air. Decrease of TSL and afterglow intensity with increase of Ce concentration we associate with growing proportion of  $\text{Ce}^{4+}$ . Dependence of thermoluminescence on Ce concentration is significantly lower in garnet ceramics annealed in reducing atmosphere.

В настоящий момент, сцинтилляторы на основе многокомпонентных гранатов, активированные  $\text{Ce}^{3+}$ , представляют большой интерес для медицинской томографии благодаря сочетанию высокого световыхода (до 60000 фотонов/МэВ) и малого времени спада (50 нс) [1].

Для сцинтилляторов, используемых в компьютерной томографии, одной из важных характеристик является низкий уровень послесвечения в миллисекундном временном диапазоне. Послесвечение связано с наличием ловушек (центров захвата) в кристалле: дефекты кристаллической решетки могут захватывать носители заряда, а затем высвобождать их с некоторой задержкой [2].

Одним из эффективных путей изучения центров захвата в сцинтилляторах и люминофорах является метод термостимулированной люминесценции (ТСЛ). Этот метод позволяет определять основные параметры ловушек: глубину залегания, частотный фактор и время жизни носителей заряда на ловушках. Для оценки параметров ловушек используют также метод изотермических кривых, который заключается в измерении

зависимости послесвечения от времени при различных температурах [3].

В данной работе изучено влияние концентрации Се на интенсивность термостимулированной люминесценции (ТСЛ) и на послесвечение керамик многокомпонентных гранатов, подвергнутых рентгеновскому облучению. Было исследовано 4 образца  $(\text{Lu,Gd})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ , с содержанием Се  $x=0.1, 0.15, 0.4, 0.5$  моль. %. После синтеза керамик, они были отожжены в воздухе.

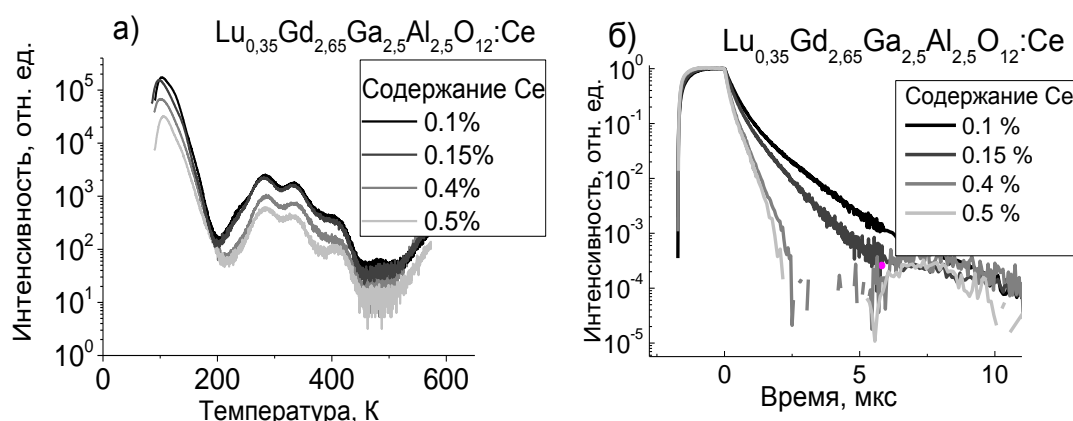


Рис. 1. (а) Кривые послесвечения исследуемых образцов.  
(б) Кривые ТСЛ исследуемых образцов

На рис. 1 (а) представлены кривые послесвечения исследуемых образцов, измеренные после облучения прямоугольными рентгеновскими импульсами длительностью 2 мкс. Кривые нормированы на максимум интенсивности. Время жизни возбужденного состояния  $\text{Ce}^{3+}$  в гранатах составляет 50 нс [1], на рис 1 (а) непосредственная рекомбинация на  $\text{Ce}^{3+}$  наблюдается в первые 300 нс после окончания рентгеновского импульса. Вторичные компоненты сцинтилляционного импульса связаны с высвобождением носителей заряда с мелких ловушек [4]. С увеличением содержания Се (от 0.1% до 0.5%) интенсивность вторичной компоненты уменьшается, а ее постоянная спада ускоряется.

Также было проведено измерение ТСЛ (рис. 1 (б)). Кривые ТСЛ измерялись со скоростью нагрева  $\beta=15$  К/мин в диапазоне температур от 77 до 573 К. Предварительно образцы облучались с помощью рентгеновского источника (40 кВ, 10 мА) в течение

5 минут. Время ожидания после прекращения облучения составляло 10 мин. ТСЛ кривые были нормированы на интегральную интенсивность излучения церия. Начальный участок низкотемпературных кривых искажен, и поэтому их стоит рассматривать, начиная от 120 К. За низкотемпературные пики ответственны дефекты перестановки [5], а термопики при комнатной температуре относят к неконтролируемым примесям  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  соответственно [12, 13].

У образца с наименьшим содержанием Се интенсивность ТСЛ максимальна. С увеличением содержания Се интенсивность ТСЛ снижается, но пики сохраняют свою форму. Интегральная интенсивность ТСЛ уменьшается пропорционально интегральной интенсивности послесвечения (рис.2).

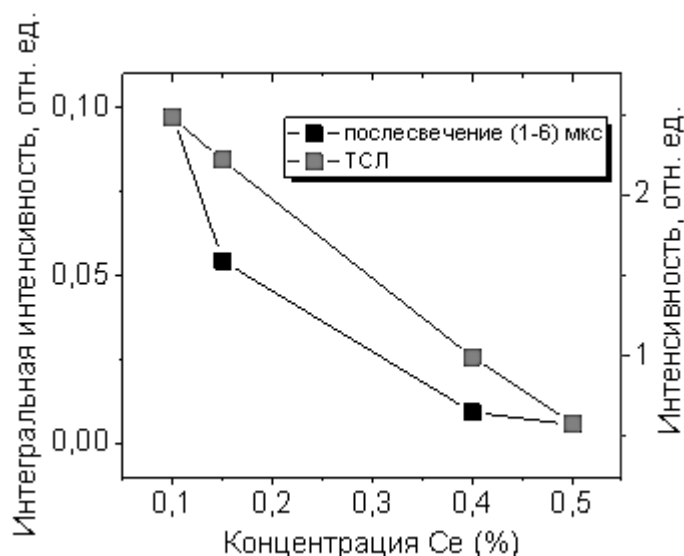
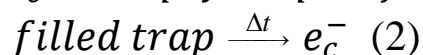
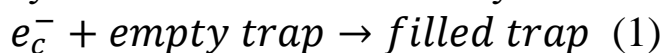
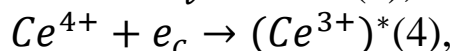
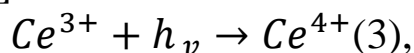


Рис. 2. Интегральная интенсивность ТСЛ в промежутке от 200-400 К в зависимости от содержания Се и интегральная интенсивность послесвечения в зависимости от содержания Се

Известно, что в гранатах, активированных церием источником термолюминесценции являются электронные ловушки [6]. Делокализованные после облучения электроны могут быть захвачены на ловушки по механизму:



В то же время, делокализованные носители заряда могут непосредственно захватываться на рекомбинационные центры [7]:



и с последующим излучением кванта света:



Процессы (1)-(2) и (3)-(5) конкурируют между собой за носители заряда. Зависимость послесвечения и ТСЛ интенсивностей от концентрации церия можно объяснить в рамках конкурентной модели [14]. При небольшом количестве Се вероятность захвата электронов на ловушке высока, поэтому послесвечение и ТСЛ имеют значительную интенсивность. С увеличением содержания рекомбинационных центров (Се) носители заряда участвуют в непосредственной рекомбинации эффективнее. На ловушках локализуются меньше носителей заряда и, следовательно, сцинтиллятор высвечивает быстрее [2].

Однако по механизму дырочно-электронной рекомбинации (3)-(5) на  $Ce^{3+}$  сначала захватывает дырку валентной зоны ( $h\nu$ ) (механизм электронно-дырочного захвата (4)-(3)-(5) мы не рассматриваем, т.к. начальный захват  $e_c$  приводит к созданию  $Ce^{2+}$  центра, нестабильного в оксидных гранатах [8]) и не может конкурировать с электронными ловушками за  $e_c$  до достижения процесса (4) [7].

Мы полагаем, что зависимость ТСЛ и послесвечения от концентрации церия объясняется наличием равновесных центров  $Ce^{4+}$ , возникающих за счет отжига в окислительной атмосфере [9]. Для  $Ce^{4+}$  процесс рекомбинации начинается с захвата электрона (4) с последующим излучением света (5) и затем восстановления равновесного состояния  $Ce^{4+}$  (3) [7]. Такой процесс приводит к излучению быстрее, чем рекомбинация на  $Ce^{3+}$  и более эффективно конкурирует с захватом электронов на ловушках. Концентрацию  $Ce^{4+}$  можно увеличить с помощью зарядовой компенсации, легировав гранаты элементами II группы, такими как  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  [10, 11] или уменьшить с помощью отжига в восстановительной атмосфере [9].

Уменьшение интенсивности послесвечения и ТСЛ с ростом общей концентрации церия мы связываем с увеличением доли ионов  $Ce^{4+}$  в керамике.

Согласно этой модели, отжиг образцов в восстановительной атмосфере приводит к уменьшению зависимости ТСЛ и послесвечения от концентрации церия. Предварительные результаты показывают, что зависимость термолюминесценции от содержания Ce действительно уменьшается.

### Литература

1. Cherepy, N.J., J.D. Kuntz, Z.M Seeley, S.E. Fisher, O.B. Drury, B.W. Sturm, T.A. Hurst, R.D. Sanner, J.J. Roberts and S.A. Payne, "Transparent ceramic scintillators for gamma spectroscopy and radiography," in Proceedings of SPIE, 2010, 78050I;
2. Zich E., Brecher C., Glodo J., "Kinetics of cerium emission in a YAG:Ce single crystal: the role of traps," J. Phys.: Condens. Matter 12 (2000) p. 1947–1958.
3. Chen R., Pagonis V., "Thermally and Optically Stimulated Luminescence" 2011 John Wiley & Sons Ltd, pp. 39-73.
4. Nikl, M. "Energy transfer phenomena in the luminescence of wide band-gap scintillators," Phys. status solidi (a). Wiley Online Library, – 2005. – Vol. 202, № 2. – P. 201–206.
5. Nikl M., Mihokova E., Pejchal J., Vedda A., Zorenko Yu., Nejezchleb K., "The antisite LuAl defect-related trap in  $Lu_3Al_5O_{12}:Ce$  single crystal." Phys. Status Solidi (b). – 2005. – Vol. 242, № 14. –P. R119-R121.
6. M. Fasoli, A. Vedda, M. Nikl, C. Jiang, B. P. Uberuaga, D. A. Andersson, K. J. McClellan, and C. R. Stanek "Band-gap engineering for removing shallow traps in rare-earth  $Lu_3Al_5O_{12}$  garnet scintillators using  $Ga^{3+}$  doping." Phys. Rev. B 84, 081102(R) – Published 26 August 2011
7. Nikl M., Kamada K., Babin V., "Defect Engineering in Ce-Doped Aluminum Garnet Single Crystal Scintillators" Crystal Growth & Design 2014,14, 9, pp. 4827-4833.
8. Dorenbos P., "Electronic structure and optical properties of the lanthanide activated  $RE_3(Al_{1-x}Ga_x)_5O_{12}$  (RE= Gd, Y, Lu) garnet compounds." Journal of Luminescence 134 (2013) pp. 310–318.

9. Wang C., Ding D., Wu Y., Li H., Chen X., “Effect of thermal annealing on scintillation properties of Ce:Gd<sub>2</sub>Y<sub>1</sub>Ga<sub>2.7</sub>Al<sub>2.3</sub>O<sub>12</sub> under different atmosphere.” *Appl. Phys. A* (2017) 123:384
10. Wu Y., Meng F., Li Q., Koschan M., Melcher C.L., “Role of Ce<sup>4+</sup> in the Scintillation Mechanism of Codoped Gd<sub>3</sub>Ga<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>12</sub>:Ce”, *Physical Review Applied*, (2014) V. 2, p 044009-1 – 044009-13.
11. Liu S., Feng X., Zhou Z., Nikl M., Shi Y., Pan Y., “Effect of Mg<sup>2+</sup> co-doping on the scintillation performance of LuAG:Ce ceramics.” *Phys. Status Solidi RRL* 8, No. 1, 105–109 (2014)
12. Ueda J., Miyano S., Tanabe S., “Formation of Deep Electron Traps by Yb<sup>3+</sup> Codoping Leads to Super-Long Persistent Luminescence in Ce<sup>3+</sup>-Doped Yttrium Aluminum Gallium Garnet Phosphors.” *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2018 10 24 20652-20660.
13. Ueda J., Dorenbos P., Adrie J. J. Bos, Kuroishi K., Tanabe T., “Control of electron transfer between Ce<sup>3+</sup> and Cr<sup>3+</sup> in the Y<sub>3</sub>Al<sub>5-x</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>12</sub> host via conduction band engineering.” *Journal of Materials Chemistry C*, Issue 22, 2015.
14. S.W.S. McKeever, “Thermoluminescence of Solids.” Cambridge University Press (1988), pp. 127-153.



# КОРРЕЛЯЦИЯ ОПТИЧЕСКИХ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ZnO, ZnO(Ga) ПОРОШКОВ И КЕРАМИК

А.А. Стульников<sup>1</sup>, П.А. Родный<sup>1</sup>, И.Д. Веневцев<sup>1</sup>,  
Е.И. Горохова<sup>2</sup>, А.М. Гаськов<sup>3</sup>, А.С. Чижов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Санкт-Петербургский политехнический университет  
Петра Великого, Санкт-Петербург*

<sup>2</sup>*Научно-производственное объединение «Государственный  
оптический институт им. С.И. Вавилова», Санкт-Петербург*

<sup>3</sup>*Московский государственный университет имени  
М.В.Ломоносова, Москва*

*AndreyStulnikov@gmail.com*

**Abstract.** In this paper, we studied the correlation of the optical and luminescent properties of ZnO, ZnO(Ga) powders with ceramics. We compared the radioluminescence spectra of powders with the radioluminescence spectra of ceramics, as well as the reflection spectra of powders with the transmission spectra of ceramics.

В оксиде цинка, как правило, в различных состояниях наблюдаются две полосы люминесценции: экситонная в ультрафиолетовой области и дефектная (внутризонная) в зеленой. Экситонная люминесценция имеет постоянную спада меньше наносекунды, что делает ZnO перспективным для использования в качестве быстрого сцинтиллятора [1]. Постоянная спада дефектной люминесценции лежит в диапазоне 1-2 мкс, что снижает быстродействие детектора. Однако известно, что легирование ZnO элементами третьей группы (Ga, In или Al) приводит к увеличению интенсивности экситонной люминесценции и уменьшению интенсивности дефектной [2].

Особый интерес представляют керамические сцинтилляторы, полученные методом одноосного горячего прессования в вакууме, ввиду относительно невысокой стоимости и простоты изготовления [3]. На параметры получаемых сцинтилляторов в значительной мере влияют как условия синтеза керамик, так и исходного порошка. Выдержка одинаковых условий синтеза на всех этапах изготовления образцов является сложной

технологической задачей. Одним из способов промежуточного контроля является исследование оптических и люминесцентных свойств исходного порошка.

Целью работы являлся поиск корреляции оптических и люминесцентных свойств ZnO и ZnO(Ga) керамик и порошков, из которых они изготовлены.

Исследуемые керамики были изготовлены методом одноосного горячего прессования в вакууме в «НПО им. С.И.Вавилова» и представляли собой диски толщиной 0,4 мм и диаметром 2 см. Исходным сырьем являлся порошок ZnO производства Sigma Aldrich чистотой 99%. Исследуемые образцы представлены в таблице 1.

Таблица 1. Исследуемые образцы

Порошок	Керамики	Структура порошка
ZnO-1	ZnO-1.1	Чистый Sigma Aldrich (микropорошок)
ZnO-2	ZnO-2.1; ZnO-2.2	Переосаждённый Sigma Aldrich (нанопорошок)
ZnO(Ga)-1 0.1 wt%	ZnO(Ga)-1.1; ZnO(Ga)-1.2	
ZnO(Ga)-2 0.3 wt%	ZnO(Ga)-2.1	
ZnO(Ga)-3 0.3 wt%	ZnO(Ga)-3.1	

Измерения кривых полного пропускания и отражения образцов проводились при помощи двухлучевого спектрофотометра SPECORD 200 PLUS, оснащенного интегрирующей сферой, а измерения спектров рентгенолюминесценции проводились при постоянном рентгеновском возбуждении (40 кВ, 10 мА). Регистрационная часть установки состояла из монохроматора МДР-2 и системы счета фотонов Hamamatsu H8259-01.

Из рис.1 (а) видно, что в спектре отражения образца ZnO-2 присутствует полоса поглощения в диапазоне от 370 до 650 нм. Данной полосы поглощения не наблюдается в образце ZnO-1. Можно предположить, что данная полоса появляется в результате переосаждения порошка.

Кривая полного пропускания керамики ZnO-1.1 смещена в длинноволновую область. Возможной причиной данного смещения может являться недостаточная чистота исходного

порошка. Кривые полного пропускания ZnO-2.1 и ZnO-2.2 имеют схожую форму, но кривая пропускания керамики ZnO-2.1 лежит ниже ввиду различных температур прессования.

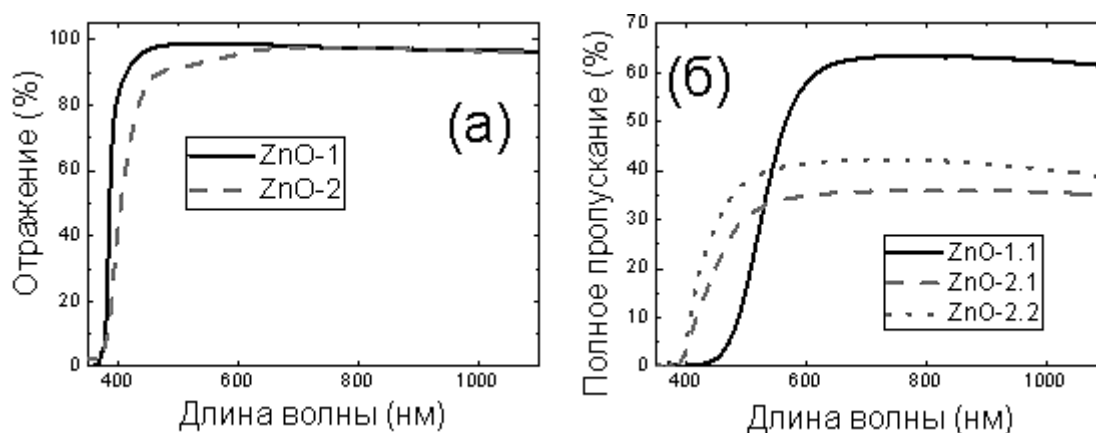


Рис.1. Спектры отражения ZnO порошков и полное пропускание ZnO керамик. (а) – кривые отражения порошков; (б) – кривые полного пропускания керамик

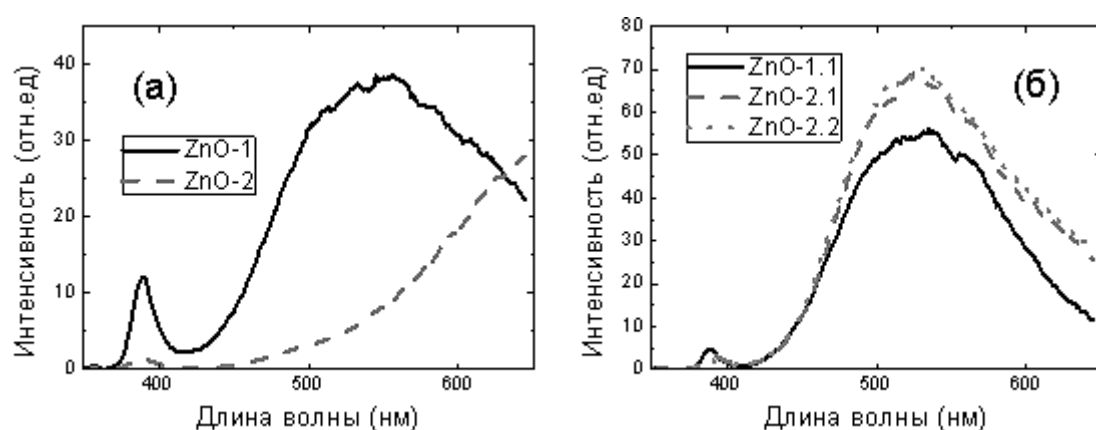


Рис.2. Рентгенолюминесценция образцов. (а) ZnO порошки, (б) ZnO керамики

В результате переосаждения порошка происходит уменьшение интенсивности экситонной люминесценции, а также смещение максимума внутризонной люминесценции в длинноволновую область, что также указывает на появление примеси в ходе переосаждения.

Спектры рентгенолюминесценции керамик близки как по форме, так и по интенсивности. По данным результатам можно сделать вывод о наличии слабой корреляции между спектрами рентгенолюминесценции порошков и получаемых из них

керамик; преобладание дефектной полосы люминесценции наблюдается как на спектрах рентгенолюминесценции порошков, так и на спектрах рентгенолюминесценции керамик.

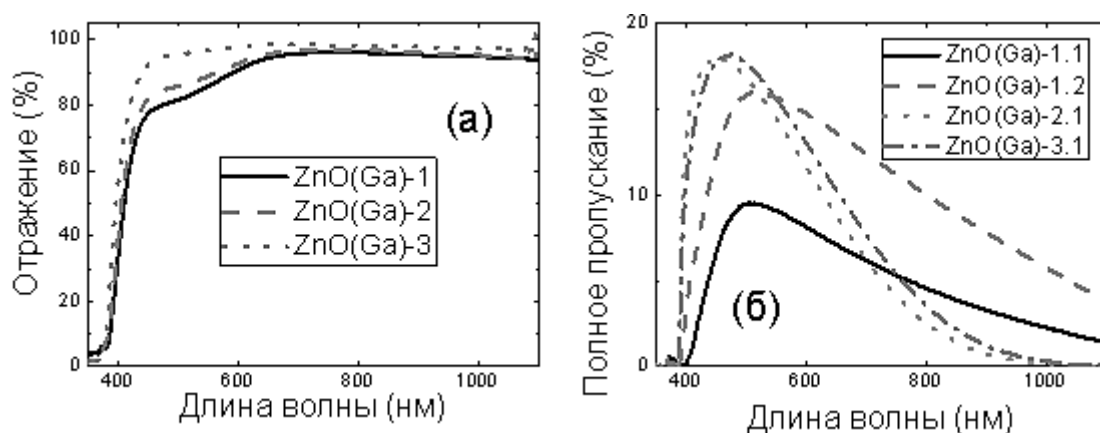


Рис.3. Спектры отражения ZnO(Ga) порошков и полное пропускание ZnO(Ga) керамик. (а) – кривые отражения порошков; (б) – кривые полного пропускания керамик

Спектры отражения порошков ZnO(Ga) имеют полосу поглощения в диапазоне от 370 до 650 нм также, как и порошок ZnO-2, что подтверждает предположение о появлении неконтролируемой примеси в результате переосаждения исходного порошка. Одной из вероятных примесей является азот, присутствующий в солях, участвующих процессе переосаждения [4]. Полоса поглощения наиболее выражена для образца ZnO(Ga)-1. 1. Данная полоса также наблюдается на кривых пропускания ZnO(Ga)-1.1 и ZnO(Ga)-1.2, полученных из этого образца. Различие в форме кривых ZnO(Ga)-1.1 и ZnO(Ga)-1.2 связано с различием в условиях изготовления керамик. Полоса поглощения для порошков ZnO(Ga)-2 и ZnO(Ga)-3 менее выражена, а в спектрах пропускания керамик ZnO(Ga)-2.1 и ZnO(Ga)-3.1 не наблюдается. Уменьшение значения полного пропускания керамик в красной области обусловлено большим количеством донорных уровней, связанных с наличием легирующей примеси [3].

Кривые рентгенолюминесценции порошков имеют схожую форму со смещенной в длинноволновую область внутризонной полосой люминесценции. На кривых рентгенолюминесценции керамик ZnO(Ga)-1.2, ZnO(Ga)-2.1 и ZnO(Ga)-3.1 наблюдается

экситонная полоса люминесценции, внутризонная люминесценция потушена. Керамика ZnO(Ga)-1.1 имеет преобладающую внутризонную полосу люминесценции. Образцы ZnO(Ga)-1.1 и ZnO(Ga)-1.2 изготовлены из одного порошка, различие в рентгенолюминесценции данных образцов указывает на значительное влияние условий процесса прессования на люминесцентные свойства.

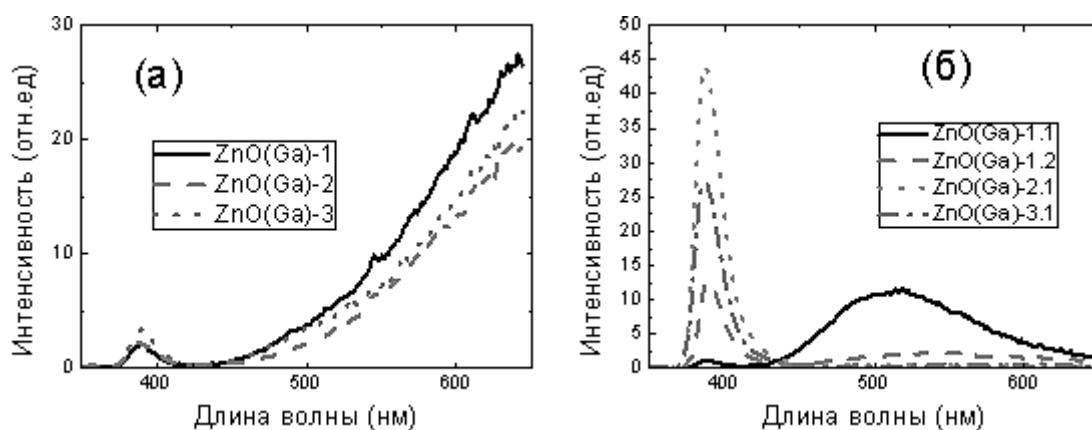


Рис.4. Спектры рентгенолюминесценции образцов. (а) ZnO(Ga) порошки, (б) ZnO(Ga) керамики

По результатам работы можно сделать следующие выводы. Наблюдается корреляция между спектрами отражения порошков и спектрами полного пропускания керамик. Наличие полосы поглощения на кривых отражения порошков также отражается на кривых полного пропускания керамик. Однако выраженность данной полосы на кривых полного пропускания зависит и от условий прессования керамик. Наблюдается слабая корреляция между спектрами рентгенолюминесценции порошков и керамик. Керамики ZnO(Ga)-1.1 и ZnO(Ga)-1.2 изготовлены из одного порошка, но при различных условиях прессования на спектрах рентгенолюминесценции наблюдается преобладание внутризонной полосы над экситонной для образца ZnO(Ga)-1.1 и преобладание экситонной полосы над внутризонной для образца ZnO(Ga)-1.2, что указывает на значительное влияние условий прессования на люминесцентные свойства.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-52-76002.

## Литература

1. Batsch T. Timing properties of a ZnO(Ga) scintillator// Nucl. Instr. and Meth. – 1975. – Vol. 125 – P. 443–446;
2. Ozgur, U. A. Comprehensive review of ZnO materials and devices //J. Appl. Phys. – 2005. – Vol. 98. – P. 041301.
3. Горохова Е.И., Родный П.А., Ходюк И.В., Ананьева Г.В., Димиденко В.А., Bourret-Courchesne E.D. Оптические, люминесцентные и сцинтилляционные свойства ZnO- и ZnO:Ga керамик// Ж.Оптический журнал. – 2008. – Т. 75, №11. – С. 66-72;
4. Sun S, Chang X, Li X, Li Z. Synthesis of N-doped ZnO nanoparticles with improved photocatalytical activity// J.Ceramics International – 2013 – V.39 – P. 5197–5203;
5. Yamanoi K., et al. ZnO crystal as a potential damage-recoverable window material for fusion reactors// Optical Materials – 2016. – V.62 – P. 646-650.

# ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ $\text{Bi}_2\text{O}_3$ И УСЛОВИЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВИСМУТГЕРМАНАТНЫХ СТЕКОЛ

И.В. Степанова, К.С. Серкина, О.Б. Петрова

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Россия, 125047, г. Москва, Миусская пл., д.9, тел. 8(495)496-92-69, факс 8(495)496-67-81, e-mail: stir@inbox.ru*

**Abstract.** Bismuth-germanate glasses with 5-50 mol.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  concentration were synthesized by melt-quenching technique. The spectral characteristics of the glasses before and after heat treatment in a reducing atmosphere were investigated. It was shown that glasses have an absorption in the region of 500 nm and luminescence in the region of 1100–1500 nm, which are associated with the presence of bismuth active centers in the glasses. The increase of bismuth oxide content in glasses, as well as heat treatment in a reducing atmosphere, leads to an increase of bismuth active centers concentration.

Висмутсодержащие стекла привлекают внимание исследователей благодаря широкополосной люминесценции в телекоммуникационном диапазоне (1100-1500 нм), источником которой служат висмутовые активные центры (ВАЦ) [1]. Структура центров является предметом научных дискуссий в течение последних 15 лет [2-4]; в последние годы установилось мнение, что ВАЦ представляют собой комбинации ионов висмута в низких степенях окисления между собой или с ионами других металлов [5, 6].

Условия синтеза (температура, материал тигля [7]) и условия термической обработки [8] могут влиять на концентрацию ВАЦ. Данная работа посвящена исследованию влияния концентрации оксида висмута и условий термической обработки на спектральные характеристики висмутгерманатных стекол.

Стекла состава  $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(100-x)\text{GeO}_2$ , где  $x=5\div 50$  мол.%, получали плавлением предварительно спеченной смеси оксидов висмута и германия при температуре  $T=1100\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 30 мин. Расплав отливали на металлическую подложку, готовые стекла отжигали при температуре  $350\text{-}370\text{ }^\circ\text{C}$  для снятия термических напряжений. Образцы для спектральных исследований готовили в виде плоскопараллельных полированных пластин толщиной 1-2 мм. Спектры поглощения получали на спектрофотометре UNICO 2800 (UV/VIS) в диапазоне длин волн 190-1100 нм. Спектр люминесценции снимали на спектрометре NIR Quest в диапазоне 890-1740 нм ( $\lambda^{\text{возб}}=500\text{ нм}$ ) при температуре 298 К. Для удобства восприятия результатов составы стекол обозначали как  $x-(100-x)$ , например, стекло 25-75 соответствует составу  $25\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}75\text{GeO}_2$  (в мол.%). Восстановительную атмосферу для термической обработки стекол создавали с помощью порошка активированного угля, температуру обработки ( $440\text{ }^\circ\text{C}$ ) выбрали на основании известных данных о температурах стеклования [9, 10] с тем, чтобы стекла не кристаллизовались в процессе термообработки. Время термообработки составило 4-11 часов.

Спектры поглощения синтезированных стекол (рис.1) демонстрируют характерное для висмутовых активных центров [5] поглощение в области 500 нм.

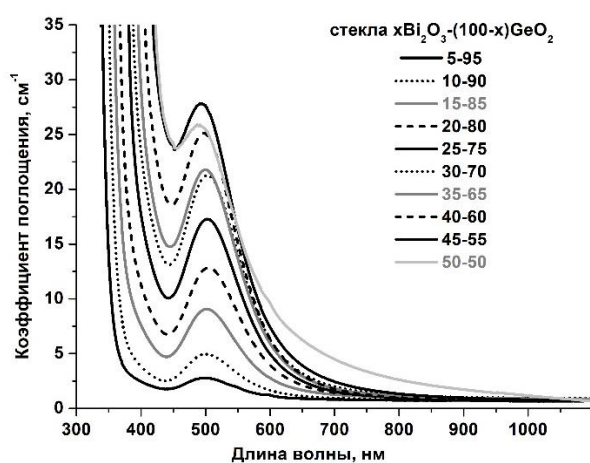


Рис. 1. Спектры поглощения стекол  $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(100-x)\text{GeO}_2$

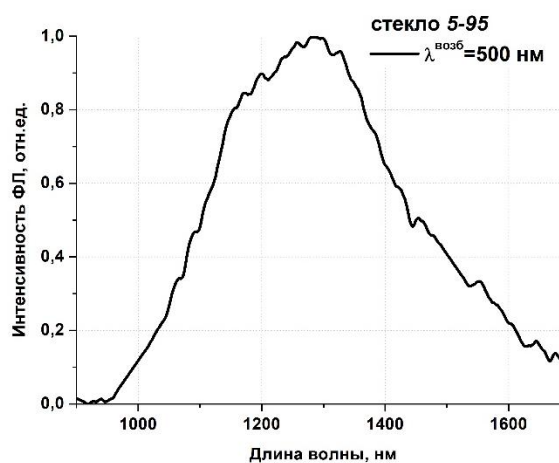


Рис. 2. Спектр люминесценции стекла  $5\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}95\text{GeO}_2$



Интенсивность поглощения в области 500 нм возрастает с ростом содержания  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , одновременно с этим, край поглощения смещается в длинноволновую область.

Спектр люминесценции стекла состава 5-95 (рис.2) демонстрирует широкополосную люминесценцию в области 1100-1500 нм, что подтверждает образование ВАЦ в наших стеклах. В остальных синтезированных стеклах при выбранных условиях съемки спектров люминесценция ослаблена вследствие концентрационного тушения.

Ранее нами было показано [8], что термическая обработка стекол на воздухе при температурах, близких к температурам стеклования, приводит к разрушению висмутовых активных центров, вплоть до полного их отсутствия. Это связано с окислительным воздействием кислорода воздуха на ионы висмута. Следовательно, можно предполагать, что термическая обработка в восстановительной атмосфере повысит концентрацию ВАЦ. Для обработки были выбраны стекла составов 10-90, 15-85, 20-80 (с наименьшими концентрациями  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  среди исследуемых составов).

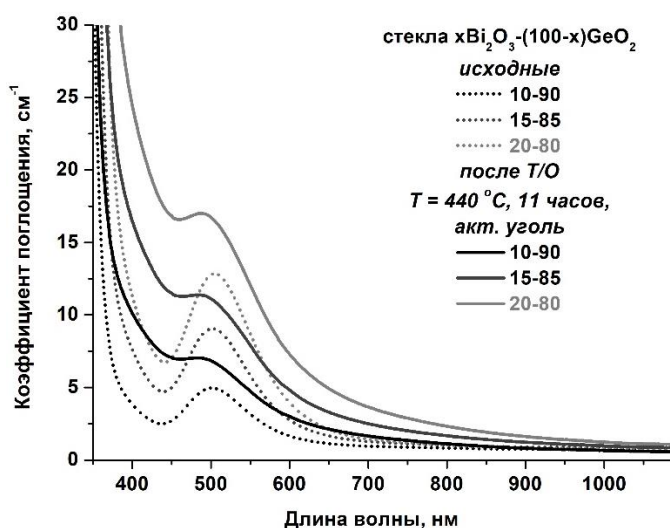


Рис. 3. Спектры поглощения стекол  $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(100-x)\text{GeO}_2$  до и после термической обработки в восстановительной атмосфере

Анализ спектров поглощения термообработанных стекол (рис.3) показал, что интенсивность поглощения в области 500 нм возрастает, при этом максимум поглощения смещается в коротковолновую область. Такая эволюция спектров в результате

термообработки в восстановительной атмосфере может говорить о том, что наряду с известными висмутовыми активными центрами возможно образуются новые центры, не описанные в литературе.

Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что концентрацию висмутовых активных центров можно изменять путем термической обработки в восстановительной атмосфере при температурах, близких к температурам стеклования.

### Литература

1. Peng M. et al. Bismuth- and aluminum-codoped germanium oxide glasses for super-broadband optical amplification // *Optics Letters*. 2004. V. 29. № 17. P.1998-2000.
2. Fujimoto Y., Nakatsuka M. Infrared Luminescence from Bismuth-Doped Silica Glass // *Japanese Journal of Applied Physics. Part 2*. 2001. Lett. 40. L279-L281.
3. Meng X. G. et al. Infrared broadband emission of bismuth-doped barium-aluminum-borate glasses // *Optics Express*. 2005. V. 13. № 5. P. 1635-1642.
4. Peng M. et al. Superbroadband 1310 nm emission from bismuth and tantalum codoped germanium oxide glasses // *Optics Letters*. 2005. V. 30. № 18. P. 2433-2435.
5. Дианов Е. М. О природе Bi-центров в стекле, излучающих в ближней ИК области спектра // *Квантовая электроника*. 2010. Т. 40. № 4. С. 283-285.
6. Sokolov V. O., Plotnichenko V. G., Dianov E. M. Origin of near-IR luminescence in  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  and  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glasses: first-principle study // *Optical Materials Express*. 2015. V. 5. № 1. P. 163-168.
7. Sanz O., Haro-Poniatowski E., Gonzalo J., Fernandez Navarro J. M. Influence of the melting conditions of heavy metal oxide glasses containing bismuth oxide on their optical absorption // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2006. V. 352. P. 761-768.
8. Колобкова Е. М., Слышкина Е. Д., Степанова И. В., Петрова О. Б. Влияние термической обработки на свойства стекол в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  // *Успехи в химии и химической технологии*. 2017. Т. XXXI. № 6. С. 113-114.

9. Немилов С. В., Бурунова О. Н. Исследование вязкости, упругих свойств и кристаллизации стекол системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  // Физика и химия стекла. 1976. Т. 2. № 2. С. 140-144.
10. Kusz B., Trezebiatowski K. Bismuth germanate and bismuth silicate glasses in cryogenic detectors //Journal of Non-Crystalline Solids. 2003. V. 319. P. 257-262.

# ЛОКАЛЬНОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ ГАЛЛИЕМ КРЕМНИЯ МЕТОДОМ ТЕРМОМИГРАЦИИ

Б.М. Середин<sup>1</sup>, А.Н. Заиченко<sup>1</sup>, А.А. Ломов<sup>2</sup>, С.Г. Симакин<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ЮРГПУ (НПИ), Новочеркасск, *seredinboris@gmail.com*

<sup>2</sup>ФТИАН им. К.А. Валиева РАН, Москва

<sup>3</sup>ЯФ ФТИАН им. К.А. Валиева РАН, Ярославль

**Abstract.** The report develops approaches to the formation of a system of through p-channels doped with gallium in monocrystalline silicon wafers and presents the results of the study of their structural perfection and the concentration of the introduced impurity. The obtained silicon structures were characterized by x-ray diffraction reflection curves and secondary ion mass spectrometry.

Формирование сквозных микронных *p*-каналов в полупроводниковых пластинах *n*-типа представляет не только фундаментальный, но и практический интерес. В первую очередь они востребованы при производстве термостабильных стабилитронов, эффективных силовых приборов и высоковольтных фотопреобразователей. Перспективным и альтернативным диффузионному методу формирования каналов является метод термомиграции (ТМ), основанный на явлении перемещения жидкой зоны через вещество под действием градиента температуры [1].

Наиболее технологически удобной лигатурой кремния в этом случае является алюминий. Однако диапазон концентраций алюминия при ТМ в кремнии ограничен солидусом системы Si-Al и составляет  $\sim (1-2) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Это обстоятельство сужает область применения изготавливаемых таким методом приборных структур. В [2] было показано, что диапазон концентрации акцепторов примеси в ТМ слоях может быть расширен за счет использования в качестве лигатуры атомы галлия. В то же время создание галлиевых ТМ каналов в кремнии требует учета физических свойств галлия и отработки технологии получения ТМ каналов.

В докладе развиваются подходы формирования в пластинах кремния системы сквозных *p*-каналов, легированных галлием, и

приводятся результаты исследования их структурного совершенства и концентрации введенной примеси. Характеризация полученных кремниевых структур выполнена методами рентгеновских кривых дифракционного отражения (КДО) и вторично ионной масс спектроскопии (ВИМС).

Условия формирования жидкой зоны на поверхности кремниевой пластины во многом определяют воспроизводимость и стабильность процесса ТМ. Высокие значения этих характеристик достигаются применением избирательного смачивания кремниевой пластины жидкой лигатурой [3] и использованием вакуумного специализированного оборудования – формирователя жидких зон [4]. Чтобы зону удержать на пластине, последняя должна иметь защитное покрытие и окна, вскрытые в нем. Форма окон при прочих условиях и определяет в дальнейшем конфигурацию системы каналов. При формировании алюминиевых ТМ структур кремния в качестве защитного слоя используется термический окисел  $\text{SiO}_2$  толщиной в сотни нанометров.

Галлий, в отличие от алюминия, имеет существенно более низкую температуру плавления (302 против 933 К), его растворимость кремния вплоть до температуры 1400 К в несколько раз меньше, хотя наклон линии ликвидус, определяющий темп процесса ТМ в кремнии, ниже. Указанные свойства галлия и его взаимодействие с атомами кремния деструктивно влияют на формирование локальных зон в объеме кристалла, и, как следствие, к невоспроизводимости и нестабильности процесса ТМ. Кроме этого, окна в стандартных пленках диоксида кремния оказываются недостаточной толщины для препятствия образованию галлиевых жидких микрозон, приводящих к разрывам зоны, однородности топологии лигатуры и т.д. Нами предложена и исследована методика, в которой защитное покрытие диоксида кремния заменено слоем окисленного пористого кремния (ПК). Последовательность технологических операций ее реализации представлена рис. 1. Согласно приведенной схеме (по порядку от этапа *a*) до этапа *e*) контролируемое формирование локальных галлиевых зон обеспечивается использованием специальных капиллярных лунок, предварительно выполненных с помощью

фотолитографии по окисленному ПК в местах, вскрытых в окисле окон, и последующему химическому травлению. Положительный эффект достигается при использовании лунок глубиной, равной толщине  $l$  формируемой жидкой зоны. Слой ПК формируется в HF (49 об. %) анодной обработкой при дневном свете и термического окисления в потоке “сухого” кислорода. При ширине  $s$  жидких зон в диапазоне 70–100 мкм, соответствующему последующей стабильной ТМ, оптимальная глубина лунок в ПК при температуре процесса их формирования от 320 до 370 К составляет значение от 30 до 50 мкм.

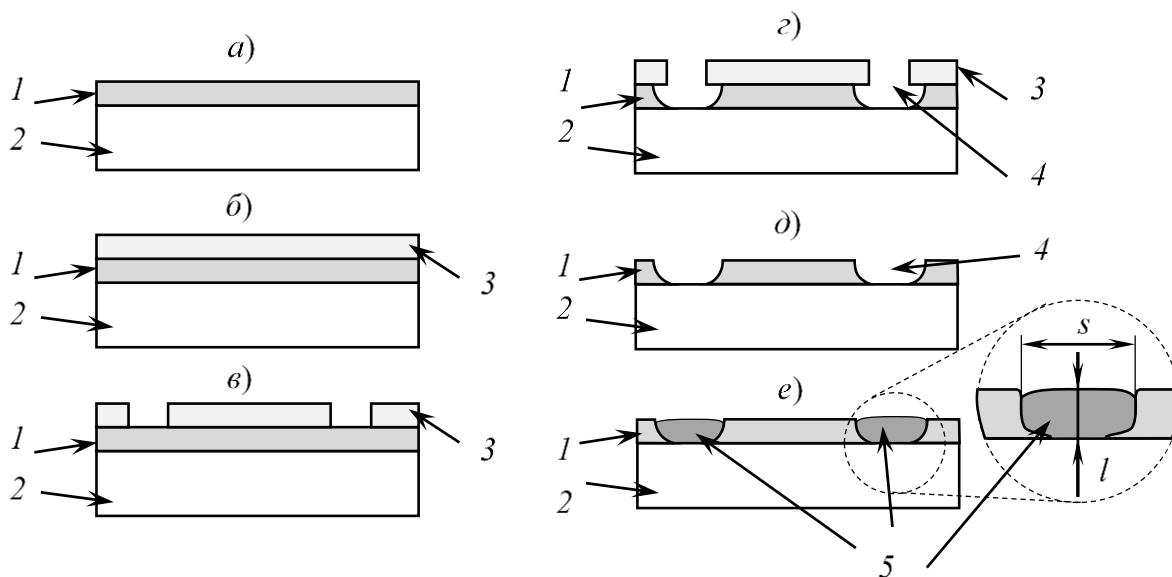


Рис. 1. Схематическое представление технологических операций формирования локальных жидких зон: 1 – слой окисленного ПК; 2 – кремниевая пластина; 3 – слой фоторезиста; 4 – лунки; 5 – галлий

Исследование кинетики ТМ сформированной системы галлиевых зон показали, что зависимость скорости  $v$  ТМ от толщины зоны имеет характерный спад скорости и ее постоянство при толщинах зон более 10 мкм (см. рис. 2, кривая 1). Температурная зависимость скорости  $v$  ТМ галлиевых зон (см. рис. 2, линия 2) хорошо аппроксимируются экспоненциальной функцией с энергией активации процесса термомиграции, примерно равной 460 кДж/моль. Пороговая температура начала процесса (минимальная температура) ТМ галлиевых зон составляет 1210 К.

Структурное совершенство галлиевых каналов исследовано с помощью КДО. КДО (рис. 3) записывались в геометрии Брэгга, с использованием излучения медного анода, кремниевого монохроматора, 333 отражения, ( $n$ ,  $-n$ ) расположением кристаллов.

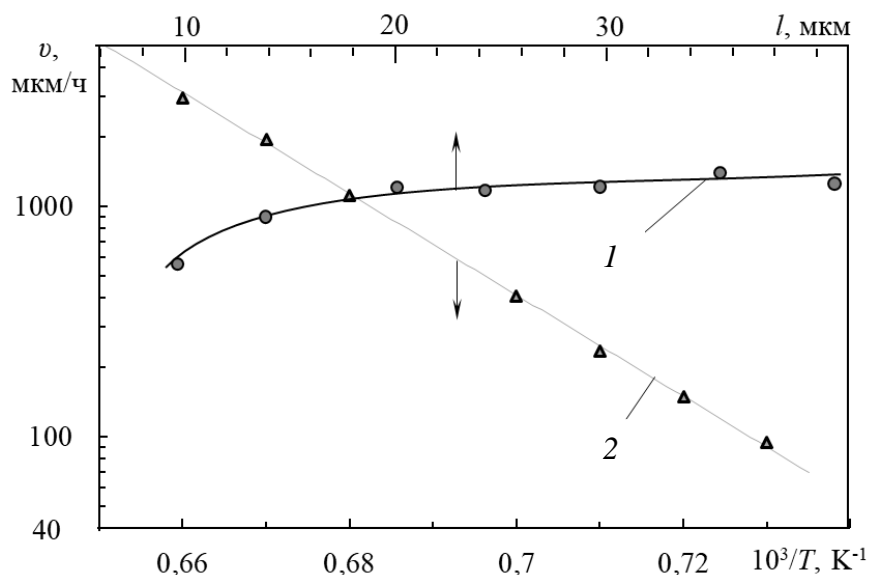


Рис. 2. Зависимости скорости  $v$  миграции зоны от толщины  $l$  (1) при  $T = 1450$  К и температуры  $T$  ТМ (2) при  $l = 50$  мкм

На КДО (рис. 3) от участков на границах канал-пластина обнаружены дополнительные максимумы, угловое расстояние между которым позволяет сделать оценку изменение параметра кристаллической решетки.

Для системы параллельных сквозных ТМ  $p$ -каналов Si(Ga) с шагом 5 мм в пластинах кремния (КЭФ–4,5) (111) толщиной 400 мкм, полученных при  $T = 1500$  К в течение 50 мин, величина деформации в канале составляет  $\Delta d/d = (0,6-1,2) \cdot 10^{-4}$ . В рамках модели замещения этому значению соответствует концентрация галлия  $(5-9) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , что согласуется с полученными по концентрации галлия данными ВИМС ( $7,3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ).

Таким образом, использование в ТМ галлиевых зон позволяет получать системы сквозных  $p$ -каналов, в которых необходима более высокая концентрация акцепторной примеси, чем при локальном легировании кремния алюминием.

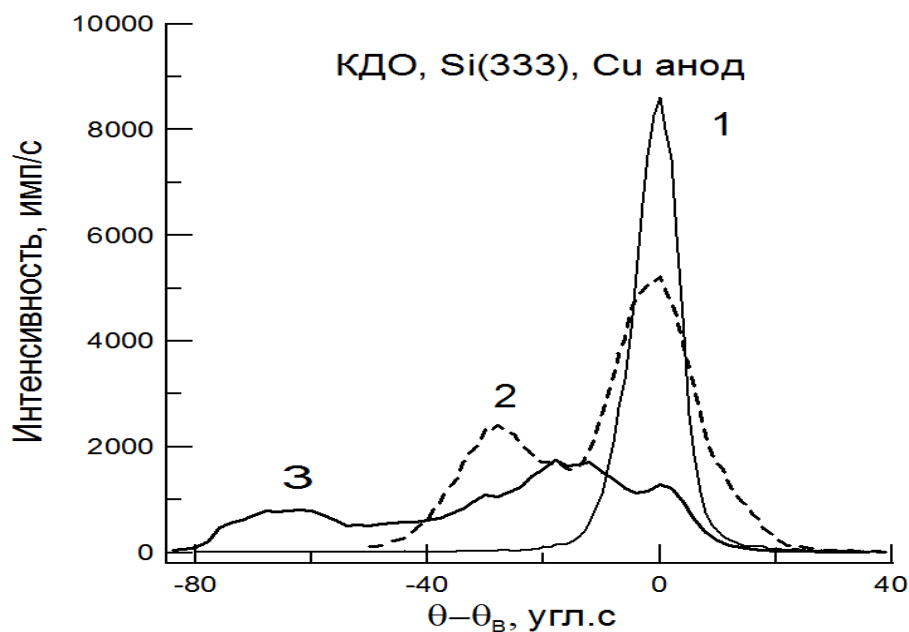


Рис. 3. Экспериментальные КДО в геометрии Брэгга от исходной пластины Si(111) (1), образца с ТМ слоем Si(Ga) на пластине Si (2) и вблизи границы ТМ канала Si(Ga)/Si в пластине (3). 333 отражение

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФТИАН имени К.А. Валиева РАН по теме № 0066-2019-0004 и частично поддержана РФФИ, грант № 19-07-00306.

### Литература

1. Лозовский, В.Н. Зонная перекристаллизация градиентом температуры полупроводниковых материалов. В.Н. Лозовский, Л.С. Лунин, В.П. Попов. М.: Металлургия, 1987. 232 с
2. Середин, Б.М. Исследование кинетики термомиграции при введении добавок Ga в зонообразующий материал Si – Al // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. 2014. № 3. С. 103 – 109.
3. Середин, Б.М. Формирование дискретных зон на основе алюминия для их термомиграции в кремнии. Б.М. Середин, В.П. Попов, А.Н. Заиченко // Вестник Сев.-Кав. федерального ун-та. 2017. № 1 (58). с.7 – 13
4. Оборудование для получения кремниевых структур методом термомиграции. В.Н. Лозовский, Б.М. Середин, А.С. Полухин, А.И. Солодовник. // Электронная техника. Серия 2. Полупроводниковые приборы. 2015. №5 (239). С.65-76.



# БОЛОМЕТРИЧЕСКИЕ КРИСТАЛЛЫ $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ И $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ , ВЫРАЩЕННЫЕ ПО МЕТОДИКЕ ЧОХРАЛЬСКОГО С НИЗКИМ ТЕМПЕРАТУРНЫМ ГРАДИЕНТОМ

А.А. Рядун

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева  
Сибирского отделения Российской академии наук, Россия,  
630090,  
Новосибирск, Проспект Академика Лаврентьева, 3, Тел.:(383)  
330-95-15,  
Факс: (383) 330-94-89, ryadunalexey@mail.ru*

**Abstract.** Alkaline crystals of molybdate and tungstate are promising bolometric materials for the search for rare events, especially for the search for neutrinoless double beta decay. The  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  and  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  crystals have a low radiation background, luminescence in a wide range of temperatures, a significant light output and good energy resolution. Fluorescent thermometry for remote measurement of the temperature needs materials that demonstrate a significant change in the decay time of luminescence with a change in temperature. Growth mechanisms of  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  and  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  crystals and their influence on crystal morphology were studied, representative facet families were determined. This paper presents the results of temperature-induced changes investigation in the photoluminescence of tungstates and molybdates of the general formula  $\text{Na}_2\text{M}_2\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) in the temperature range of 77–300K.

Широкое использование сцинтилляционных материалов в науке и технике стимулирует и обостряет конкуренцию ростовых групп в мире по поиску новых материалов, отвечающих современным требованиям. В последнее время активно изучается возможность использования кристаллов вольфраматов и молибдатов в качестве сцинтилляционных материалов [1] благодаря их химической, термической и радиационной стойкости и хорошей технологичности.

В настоящей работе представлены результаты исследования температурно-индуцированных изменений фотолюминесценции монокристаллов вольфраматов и молибдатов общей формулы  $\text{Na}_2\text{M}_2\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ), выращенных низкоградиентным методом Чохральского, в интервале температур 77–300К.

В качестве объектов для этой работы были выбраны кристаллы  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  и  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ , прежде всего благодаря ранее полученным результатам исследований их люминесцентных и сцинтилляционных свойств. Постоянная времени затухания кристаллов вольфрамата и молибдата, перспективных в качестве сцинтилляторов, существенно изменяется с температурой. Использование материалов для бесконтактной термометрии времени жизни люминесценции основано на возможности регистрации интенсивной люминесцентной реакции в интересующем диапазоне температур, поэтому необходимо знание температурной зависимости спектров люминесценции. Установлено, что люминесцентные свойства исследуемых материалов демонстрируют значительную температурную зависимость. Кристаллы  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  имеют зеленое свечение (рис. 1), а кристаллы  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  - красное свечение (рис. 2).

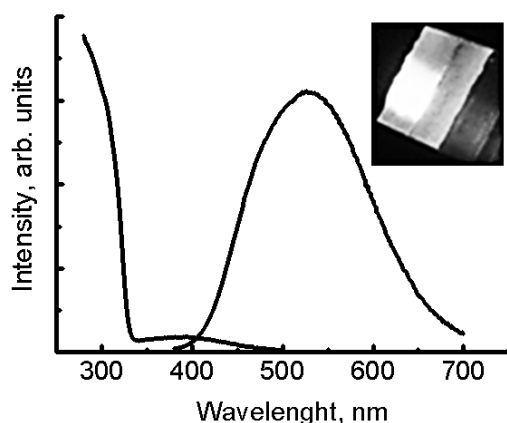


Рис. 1. Спектр возбуждения и фотолюминесценции кристалла  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  ( $\lambda_{em} = 540\text{nm}$ ;  $\lambda_{ex} = 310\text{nm}$ ;  $T = 77\text{K}$ )

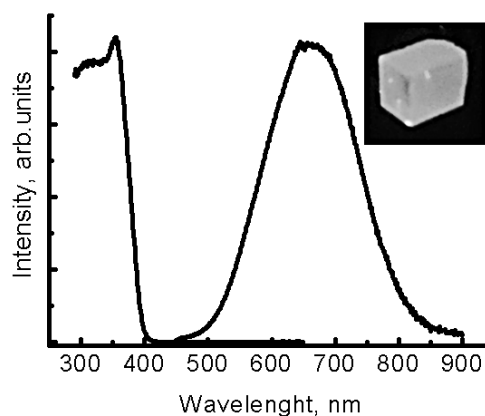


Рис. 2. Спектр возбуждения и фотолюминесценции кристалла  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  ( $\lambda_{em} = 650\text{nm}$ ;  $\lambda_{ex} = 350\text{nm}$ ;  $T = 77\text{K}$ )

По спектрам излучения рассчитаны координаты цветовой эмиссии кристаллов  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  и  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ . Исходя из этих данных, мы можем предположить перспективу использования  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  в качестве красного источника света

для белого светодиода и  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  в качестве зеленого. Но необходимо рассчитать коррелированную цветовую температуру и чистоту цвета. Коррелированная цветовая температура рассчитывается по формуле МакКэми и равна 1672К для  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  и 6460К для  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ . Чистота цвета для  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  составляет 95%, а для  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  - 27%. Таким образом,  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  можно назвать перспективным материалов для белых светодиодов в качестве источника красного свечения. Но, вероятно, интенсивность его свечения при комнатной температуре не позволяет реализовать практическое применение в этом качестве.

На рис. 3 приведена температурная зависимость постоянной времени затухания люминесценции в кристаллах  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  и  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  для диапазона температур 77-300К, измеренная при возбуждении фотонами с длинами волн 350нм и 310нм соответственно. Такие энергии возбуждения гарантируют, что в основном собственное излучение возбуждается. Для обоих кристаллов константа затухания люминесценции увеличивается с понижением температуры.

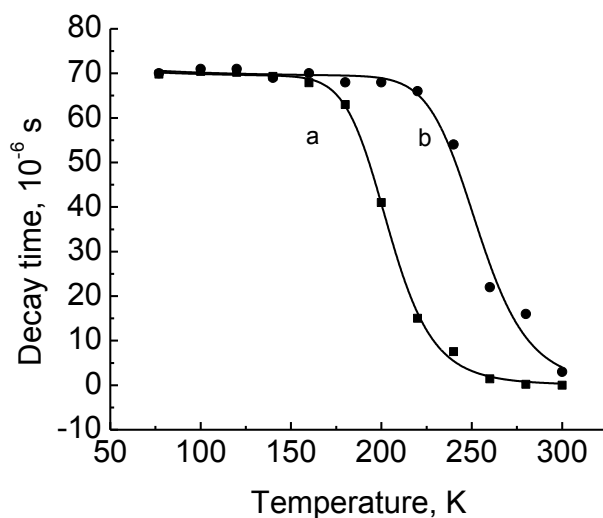


Рис. 3. Температурная зависимость времен жизни люминесценции для кристаллов  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  (a) и  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  (b). Сплошными линиями показаны моделированные зависимости экспериментальных данных

Оцененное значение критерия Джексона для  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  является относительно высоким, с максимальным значением 14 в направлении [001], что подразумевает сильную тенденцию к огранке и предпочтение традиционного подхода к выращиванию

кристаллов низкоградиентным методом Чохральского с помощью механизма слоистого роста. Однако, две плоскости расщепления (001) и (010) препятствуют росту и обработке кристаллов. Для подавления растрескивания кристаллов  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  были сделаны семена, ориентированные в различных направлениях, и на основе полученных кристаллов было предложено оптимальное направление роста. Выращенные кристаллы  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  демонстрируют {001} и {010} пинакоид, {011} и {021} наклонную призму, семейства граней {111} и {223} бипирамиды в зависимости от направления роста. На фронтах кристаллизации количество граней изменялось от одного фасета пинакоида {001} при выращивании в направлении [001] до четырех граней {111} и четырех {223} бипирамид при выращивании в направлении [100]. Оптимальными параметрами роста были скорость роста 0,8-1 мм/ч, скорость вращения 10 об/мин, обеспечивающая плоский граненый фронт кристаллизации. Кристаллы высокого качества были получены, когда фронт кристаллизации был ограничен одной или двумя крупными гранями, что соответствует оценочному критерию Джексона. Было обнаружено, что качество кристаллов сильно зависит от направления роста. Изменяя направление затравки, можно изменить форму кристалла от округленной до псевдогексагональной и сплюснутой. Наиболее сильная тенденция к растрескиванию наблюдалась в кристаллах  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ , выращенных в направлении [010] вдоль трех плоскостей: (010), (001) и (021). Ранее предполагалось, что  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  имеет расщепление только вдоль (010) и (001) плоскостей.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-32-00024\_мол\_а «Влияние собственных дефектов и примесных ионов переходных металлов на свойства оксидных кристаллов перспективных для использования в качестве лазерных и сцинтилляционных материалов.»

### **Литература**

1. Xue L., Wang Y., Lv P., Chen D., Lin Z., Liang J., Huang F., Xie Z. // Cryst. Growth Design. – 2009. – 9. – P. 914 – 920.

# ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ $\text{Pb}_2\text{MoO}_5$ И $\text{Pb}_2\text{WO}_5$ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ПРАКТИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЯХ

М.И. Рахманова, А.А. Рядун

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева  
Сибирского отделения Российской академии наук, Россия,  
630090,  
Новосибирск, Проспект Академика Лаврентьева, 3, Тел.:(383)  
330-95-15,  
Факс: (383) 330-94-89, ryadunalexey@mail.ru*

**Abstract.** The low-gradient Czochralski method was used to obtain lanarkite type  $\text{Pb}_2\text{MoO}_5$  and  $\text{Pb}_2\text{WO}_5$  crystals. Their photoluminescence properties under UV excitation were studied, namely temperature dependences of decay time and excitation and emission spectra. The  $\text{Pb}_2\text{MoO}_5$  crystals demonstrate intensive emission spectra in green range under 350nm excitation and yellow-red range under 325nm excitation.  $\text{Pb}_2\text{WO}_5$  crystals exhibit green-blue luminescence under 400nm excitation and green-yellow luminescence under 340nm excitation. Photoluminescence spectra for both crystals show a short wavelength shoulder in violet spectral region near 400-420nm. These violet component of photoluminescence for lead crystals are attribute to the transitions triplet states  $^1\text{T}_{1,2}$  of  $\text{MoO}_4^{2-}$  and  $\text{WO}_4^{2-}$  groups, respectively. Correlated color temperatures and color purity for both crystals at different excitations were calculated and it is concluded that this crystals are not very good to use in warm-white light-emitting diodes and another solid state lighting applications. Temperature dependence of decay time constant allowed us to calculate responsivity for non-contact thermometry applications.

Востребованность оксидных монокристаллов в различных областях их практического применения стимулирует поиск новых материалов, отвечающих современным требованиям. В последнее время активно изучается возможность использования кристаллов вольфраматов и молибдатов в качестве

сцинтилляционных материалов [1,2] благодаря их химической, термической и радиационной стойкости и хорошей технологичности. Другими перспективными областями применения данных кристаллов является бесконтактная термометрия и LED технологии.

В настоящей работе низкоградиентный метод Чохральского был использован для получения кристаллов  $Pb_2MoO_5$  и  $Pb_2WO_5$ . Изучены их фотолюминесцентные свойства при ультрафиолетовом возбуждении, а именно температурные зависимости времени распада, спектров возбуждения и эмиссии. Кристаллы  $Pb_2MoO_5$  демонстрируют интенсивные спектры излучения в зеленом диапазоне при возбуждении 350нм и в желто-красном диапазоне при возбуждении 325нм. Кристаллы  $Pb_2WO_5$  проявляют зеленовато-синюю люминесценцию при возбуждении 400нм и зелено-желтую люминесценцию при возбуждении 340нм. Спектры фотолюминесценции для обоих кристаллов показывают коротковолновое плечо в фиолетовой области спектра около 400-420нм. Этим фиолетовым компонентом фотолюминесценции для кристаллов свинца приписывают переходы триплетных состояний  $^1T_{1,2}$  групп  $MoO_4^{2-}$  и  $WO_4^{2-}$  соответственно.

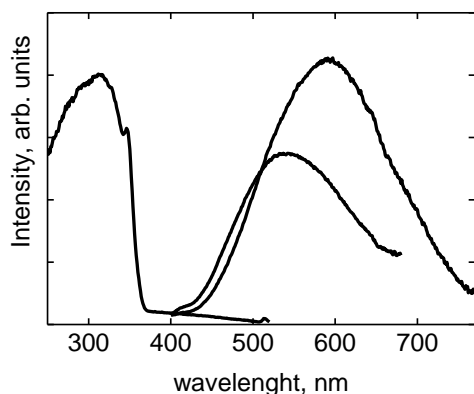


Рис. 1. Спектры возбуждения люминесценции и фотолюминесценции кристалла  $Pb_2MoO_5$ ;  $T=77K$

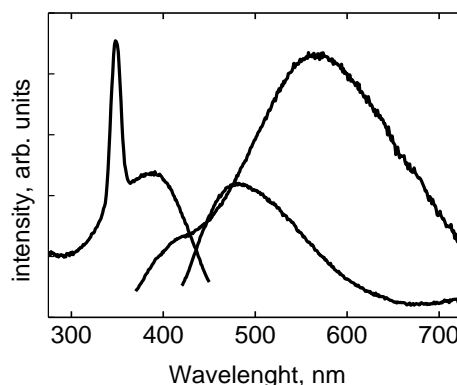


Рис. 2. Спектры возбуждения люминесценции и фотолюминесценции кристалла  $Pb_2WO_5$ ;  $T=77K$

Также в работе были рассчитаны коррелированные цветовые температуры и чистота цвета для обоих кристаллов при

различных возбуждениях, и сделан вывод, что эти кристаллы не очень хороши для использования в теплых белых светодиодах и других твердотельных системах освещения. Чистота цвета для  $\text{Pb}_2\text{WO}_5$  при возбуждении 340нм составляет 45% и при возбуждении 400нм составляет 30%, а для  $\text{Pb}_2\text{MoO}_5$  при возбуждении 325нм составляет 74% и при возбуждении 350нм составляет 51%. Чем ближе к 100% чистоты цвета монохроматических источников света, тем лучше образец. В нашем случае кристалл  $\text{Pb}_2\text{MoO}_5$  имеет наилучшую чистоту цвета при возбуждении 325нм. Но, к сожалению, этого недостаточно, чтобы сказать о перспективности этого материала в практических применениях. Необходимо рассчитать коррелированную цветовую температуру по формуле МакКэми. Коррелированная цветовая температура равна 4085К при возбуждении 340нм и 10576К при возбуждении 400нм для  $\text{Pb}_2\text{WO}_5$  и 3255К при возбуждении 325нм и 4583К при возбуждении 350нм для  $\text{Pb}_2\text{MoO}_5$ . Таким образом, коррелированные цветовые температуры для исследуемых кристаллов слишком высоки, чтобы использовать их в тепло-белых светодиодах и других полупроводниковых системах освещения.

Температурная зависимость постоянной времени затухания позволила рассчитать чувствительность для приложений бесконтактной термометрии. Используя выражение (1) были описаны температурные зависимости времен жизни фотолюминесценции исследуемых кристаллов.

$$\frac{1}{\tau} = \frac{k_1 + k_2 \exp(-D/kT)}{1 + \exp(-D/kT)} + K \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right) \quad (1)$$

Далее нами был рассчитан модуль удельной чувствительности  $\alpha = |(\Delta\tau/\Delta T) \tau^{-1}|$  который является важнейшим параметром для характеристики бесконтактного датчика температуры. Исследуемые кристаллы показали хорошую удельную чувствительность в широком интервале температур тем самым позволили предположить их перспективность для использования в качестве материалов бесконтактных сенсоров температуры.

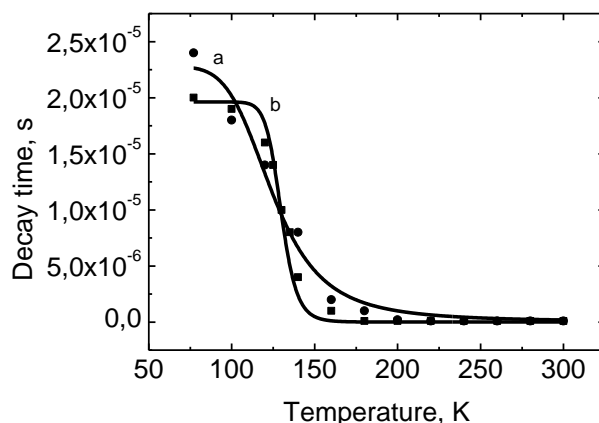


Рис.3. Температурная зависимость времен жизни люминесценции для кристаллов  $\text{Pb}_2\text{MoO}_5$  (a) и  $\text{Pb}_2\text{WO}_5$  (b). Сплошными линиями показаны моделированные зависимости экспериментальных данных, используя выражение (1)

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-32-00024\_мол\_а «Влияние собственных дефектов и примесных ионов переходных металлов на свойства оксидных кристаллов перспективных для использования в качестве лазерных и сцинтилляционных материалов.»

### Литература

1. Kapusta M., Balcerzyk M., Moszynski M., Pawelke J. // Nucl. Instr. And Meth. – 1999. – A421. – P. 610-613.
2. Zhu. R. // Inorganic Scintillators and Their Applications. Proc. of the Intern. Conference “SCIN 97”. – Shanghai, China, –1997. – P.73.



# ЭФФЕКТЫ БЛИЖНЕГО ПОЛЯ В АКТИВИРОВАННЫХ НАНОКОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ СО СТРУКТУРОЙ «ЯДРО-ОБОЛОЧКА»

**К.К. Пухов**

*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,  
Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова д. 38, корп. 4,  
тел.: (499) 5038777(доб. 273), факс: (499) 5038723,  
e-мейл: [pukhov@lst.gpi.ru](mailto:pukhov@lst.gpi.ru)*

**Abstract.** Analytical expressions are obtained for the probabilities of spontaneous radiative pseudo-quadrupole transitions in luminescent centers located in the nanoparticle shell and nanocomposite matrix.

## **1. Введение.**

В предыдущей работе [1] нами были получены формулы для скоростей спонтанного излучательного электродипольного распада электронного возбуждения люминесцентных центров (ЛЦ), находящихся в ядре наночастицы (НЧ), оболочке НЧ и матрице нанокompозита, на основе НЧ со структурой «ядро-оболочка».

При обсуждении работы на заседании XXIII-ей Международной конференции «ОСКС-2017» председатель заседания В.В. Хижняков (V.V. Hizhnyakov, University of Tartu) справедливо заметил, что в докладе не учтено влияние эффектов, которые здесь названы эффектами ближнего поля [2]. Для изолированных субволновых НЧ со структурой «ядро-оболочка» эти эффекты были рассмотрены в работе [3]. (Для субволновых НЧ  $ka \ll 1$ , где  $k$  – волновое число спонтанного излучения ЛЦ. Под термином же «изолированная НЧ» здесь и далее понимается либо одиночная НЧ, либо нанокompозит, в котором расстояние между наночастицами намного превышает длину волны спонтанного излучения ЛЦ.) В данной работе эффекты ближнего поля будут рассмотрены с учётом того, что субволновая НЧ не является изолированной, а находится в составе нанокompозита, для которого применима модель эффективной среды (см. [1, 4, 5]).

Эффекты ближнего поля обусловлены появлением вне НЧ и в её оболочке неоднородных электрических полей, эквивалентных полям точечных диполей, расположенных в центре НЧ и имеющих дипольные моменты  $\mathbf{p}_1$  и  $\mathbf{p}_2$  соответственно. Точечный диполь  $\mathbf{p}$  создает на  $a$ -том оптическом электроне ЛЦ макроскопическое электрическое поле

$$\mathbf{E}_a(\xi_a) = [3(\mathbf{p}\mathbf{n}_a)\mathbf{n}_a - \mathbf{p}] / |\mathbf{r} + \xi_a|^3. \quad (1)$$

Здесь  $\xi_a$  есть радиус-вектор  $a$ -того оптического электрона ЛЦ относительно ядра ЛЦ,  $\mathbf{r}$  есть радиус-вектор ядра ЛЦ относительно центра НЧ (см. рис 1),  $\mathbf{n}_a = (\mathbf{r} + \xi_a) / |\mathbf{r} + \xi_a|$  есть единичный вектор. (Точнее нужно говорить о точечных диполях  $\varepsilon\mathbf{p}$ , где  $\varepsilon$  есть диэлектрическая проницаемость в месте расположения ЛЦ. Этот добавочный множитель  $\varepsilon$  затем сокращается с фактором  $\varepsilon$  в знаменателе известного выражения для кулоновского взаимодействия зарядов в среде с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon$ .)

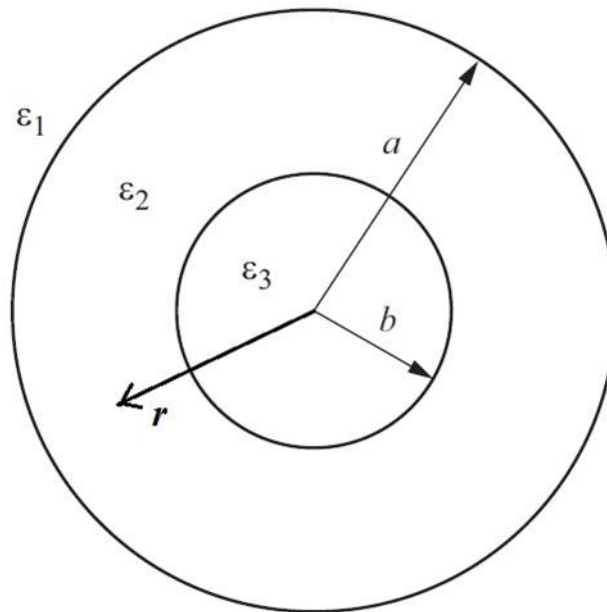


Рис. 1. Геометрия задачи:

$a$  - радиус всей наночастицы,  $b$  - радиус ядра наночастицы,  $\mathbf{r}$  есть радиус-вектор ядра ЛЦ относительно центра НЧ;  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$ , и  $\varepsilon_3$  есть диэлектрические проницаемости окружающей наночастицу среды (матрицы), оболочки и ядра соответственно

Квадратичные по электронным координатам члены в разложении этого поля по мультиполям приводят к разрешенным

квадрупольным 4f-4f переходам в редкоземельных (РЗ) ионах. (Эти переходы, вызванные ближним полем диполей  $p$  называют псевдоквадрупольными (PQD), для отличия их от стандартных квадрупольных переходов.) PQD-переходы имеют правила отбора, характерные для квадрупольных переходов и в РЗ ионах могут успешно конкурировать с «запрещенными» 4f-4f электродипольными переходами. Как было отмечено в работе [2] особенно важна роль PQD-переходов для сверхчувствительных переходов в РЗ ионах.

## 2. Вероятности спонтанных PQD-переходов в нанокompозите.

В работе получены аналитические выражения для вероятностей спонтанных излучательных PQD-переходов из начального состояния  $|i\rangle$  в конечное состояние  $|f\rangle$  для ЛЦ вне НЧ и в её оболочке. В общем виде они записываются как

$$A_{if}^{pqd} = n_{eff} f_L(n) g \frac{4\omega_{fi}^3}{3\hbar c^3} \left| \frac{e\gamma}{r^4} \right|^2 \left[ |q_{if}|^2 + \frac{5}{4} |nQ_{if}n|^2 \right]. \quad (2)$$

Здесь  $Q_{if} = (i|\hat{Q}|f)$  есть матричный элемент тензорного оператора квадрупольного момента  $\hat{Q}$  ЛЦ,  $q_{if} = (i|\hat{q}|f)$  есть матричный элемент векторного оператора  $\hat{q}$  с компонентами  $\hat{q}_\alpha = \sum_\beta n_\beta \hat{Q}_{\alpha\beta}$ , единичный вектор  $n = r/r$ ,  $e$  - заряд электрона и  $f_L(n)$  есть поправка на локальное поле [3, 4].

Входящий в формулу (2) показатель преломления  $n_{eff}$  определяется выражением [1, 4]

$$n_{eff}^2 = \varepsilon_{eff} = \varepsilon_1 [(1 + 2x\beta) / (1 - x\beta)], \quad (3)$$

в котором  $x$  есть так называемый фактор заполнения (*filling factor*), равный объёмной доле частиц в композите;

$$\beta = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)(2\varepsilon_2 + \varepsilon_3) + (b/a)^3 (\varepsilon_3 - \varepsilon_2)(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2) / \Delta, \quad \text{где}$$

$$\Delta = (\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1)(\varepsilon_3 + 2\varepsilon_2) + 2(b/a)^3 (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)(\varepsilon_3 - \varepsilon_2). \text{ Отметим, что}$$

величина  $\beta$  связана с поляризуемостью всей наночастицы

$$\gamma_1 = a^3 (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)(2\varepsilon_2 + \varepsilon_3) + (b/a)^3 (\varepsilon_3 - \varepsilon_2)(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2) / \Delta \quad (4)$$

соотношением  $\beta = \gamma_1 / a^3$ .

Специфика RQD-переходов вне НЧ и в её оболочке определяется параметрами  $g$ ,  $\gamma$  и показателями преломления  $n$ .

Для ЛЦ вне НЧ  $n = n_1 = (\varepsilon_1)^{1/2}$ ,  $\gamma = \gamma_1$ , а параметр  $g$  принимает значение, равное  $g_1 = 1/(1 - x\beta)$ . Для ЛЦ в оболочке  $n = n_2 = (\varepsilon_2)^{1/2}$  (показатель преломления материала, из которого изготовлена оболочка), параметр  $\gamma$  принимает значение, равное поляризуемости ядра наночастицы  $\gamma_2 = b^3 3\varepsilon_1(\varepsilon_3 - \varepsilon_2) / \Delta$ , а параметр  $g$  принимает значение, равное  $g_2 = 3\varepsilon_1(\varepsilon_3 + 2\varepsilon_2) / [\Delta(1 - x\beta)]$ . (5)

### 3. Заключение.

Получены аналитические выражения для вероятностей спонтанных излучательных псевдоквадрупольных переходов в люминесцентных центрах, находящихся в оболочке наночастицы и матрице нанокомпозита.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (Программа 5 «Фотонные технологии и зондирование неоднородных сред и биообъектов»).

### Литература

1. К.К. Пухов // Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы XXIII Междунар. науч. конф. (под науч. ред. В.А. Исаева, А.В. Лебедева) - Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2017 - стр. 75-84.
2. К.К. Пухов, С.К. Секацкий // Опт. и Спектр. 116 (5) 770 (2014) [К.К. Pukhov, S.K. Sekatskii. Opt. and Spectr. 116 (5) 712 (2014)].
3. К.К. Pukhov // Opt. Mater. 74 (12) 166 (2017).
4. К.К. Пухов // ФТТ 61 (5) 987 (2019) [К.К. Pukhov // Phys. Solid State, 61 (5) 894 (2019)].
5. К. Борен, Д. Хафмен. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. – М.: Мир, 1986.

# КИНЕТИКА САМОТУШЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИОНОВ $\text{Nd}^{3+}$ В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ $\text{Gd}_3\text{BWO}_9$ : ЭКСПЕРИМЕНТ И МОДЕЛИРОВАНИЕ

А.В. Попов<sup>1</sup>, С.Г. Федоренко<sup>2</sup>, В.А. Крутько<sup>3</sup>, М.Г. Комова<sup>3</sup>,  
Е.Э. Тимофеева<sup>1,4</sup>, Н.Н. Кононкова<sup>5</sup>, Ю.В. Орловский<sup>1,6</sup>

<sup>1</sup>*Институт Общей Физики им. А.М. Прохорова РАН, Россия,  
119991, Москва, ул. Вавилова 38, телефон (499)5038360,  
alikrop@mail.ru*

<sup>2</sup>*Институт Химической Кинетики и Горения им. В. В.  
Воеводского Сибирского отделения РАН, Россия, 630090,  
Новосибирск, ул. Институтская 3, fedorenk@kinetics.nsc.ru*

<sup>3</sup>*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
РАН, Россия, 119991, Москва, Ленинский проспект 31,  
kroutko@igic.ras.ru*

<sup>4</sup>*Национальный исследовательский университет «Московский  
энергетический институт», Россия, 111250, Москва,  
ул. Красноказарменная, 14*

<sup>5</sup>*Институт геохимии и аналитической химии  
им. В.И.Вернадского РАН, Россия, 119991, Москва, ул.  
Косыгина, 19*

<sup>6</sup>*Institute of Physics, University of Tartu, Estonia, 50411, Tartu,  
W. Ostwaldi Str. 1, yury.orlovskiy@ut.ee*

**Abstract.** We have performed precision measurements of fluorescence self-quenching kinetics in a wide range of impurity  $\text{Nd}^{3+}$  ions concentrations in polycrystalline  $x$  at.%  $\text{Nd}^{3+}$ :  $\text{Gd}_3\text{BWO}_9$  powders ( $x = 0.1, 1, 1.8, 3, 5, 8$ ) at  $T = 300$  K synthesized with a high temperature solid-state reaction. Using a new method of analysis, based on direct fitting of the experimental kinetics of fluorescence self-quenching with the analytical formula we have managed to describe a full set of the kinetic curves in the entire time range with the constant microparameters of energy migration  $C_{DD} = 3.31 \text{ nm}^6/\text{ms}$  and quenching energy transfer  $C_{DA} = 0.42 \text{ nm}^6/\text{ms}$ . The obtained value of the parameter  $z = C_{DA}/C_{DD} = 0.13$  indicates a hopping mechanism for fluorescence self-quenching of the  ${}^4\text{F}_{3/2}$  level of  $\text{Nd}^{3+}$  ion in  $\text{Nd}^{3+}$ :  $\text{Gd}_3\text{BWO}_9$ . During analysis we developed a kinetic method to

determine impurity rare-earth ions concentrations in crystals with high accuracy at low doping level.

Боратовольфрамат  $Gd_3BWO_9$  (пр. гр.  $P6_3$ ) имеет нецентросимметричную каркасную кристаллическую структуру, в которой  $Gd^{3+}$  ионы координированы девятью атомами кислорода и занимают одно кристаллографическое положение с точечной симметрией  $C_1$  [1]. Поликристаллические твердые растворы соединений  $Gd_3BWO_9: x \text{ ат\% } Nd^{3+}$  ( $x = 0.1, 1, 1.8, 3, 5, 8$ ) синтезированы по стандартной керамической технологии.

Взаимодействия между активными редкоземельными (RE) ионами в неорганических люминофорах определяют их эффективность. Межионное взаимодействие приводит к концентрационному самотушению люминесценции в кристаллах, активированных RE ионами [2]. Для ионов  $Nd^{3+}$  в кристаллах характерен процесс кросс-релаксации (Рис. 1, процесс 1), когда возбуждение с уровня  ${}^4F_{3/2}$   $Nd^{3+}$ -донора гибнет необратимо за счет переноса энергии на невозбужденный  $Nd^{3+}$ -акцептор [3] на уровень  ${}^4I_{15/2}$ , с которого возбуждение быстро тушится в результате многофононной релаксации. При  $T = 300 \text{ K}$  обратимый процесс резонансной миграции электронного возбуждения по ионам  $Nd^{3+}$  (Рис. 1, процесс 2) резко ускоряет кросс-релаксационное тушение на ионах-акцепторах  $Nd^{3+}$ .

Мы анализируем кинетику примесного тушения люминесценции с уровня  ${}^4F_{3/2}$  ионов  $Nd^{3+}$  в одноцентровом  $Gd_3BWO_9: x \text{ ат\% } Nd^{3+}$  при  $T = 300 \text{ K}$ , применяя, как в работе [4], новую методику обработки кинетики тушения по формуле [5, 6], одним набором микропараметров, описывающих вероятности кросс-релаксации  $C_{DA}$  (Рис. 1, процесс 1) и миграции возбуждений  $C_{DD}$  (Рис. 2, процесс 2). Микропараметры  $C_{DA}$  и  $C_{DD}$  определяются типом РЗ иона и кристаллической структурой, поэтому они одинаковы для всех образцов концентрационной серии.

Кинетика люминесценции измерялась при  $T = 300 \text{ K}$  методом счета фотонов на длине волны  $\lambda_{det} = 873 \text{ нм}$  при импульсном возбуждении  $Al_2O_3:Ti$  лазером  $\lambda_{exc} = 804 \text{ нм}$ . Кинетика самотушения люминесценции  $N(t)$  определяется

выражением:  $N(t) = I(t) / \exp(-t / \tau_R)$ , где  $I(t)$  – измеренная кинетика люминесценции,  $\tau_R = 99$  мкс – радиационное время распада уровня  ${}^4F_{3/2}$ , измеренное в  $\text{Gd}_3\text{BWO}_9: 0.1\% \text{Nd}^{3+}$ .

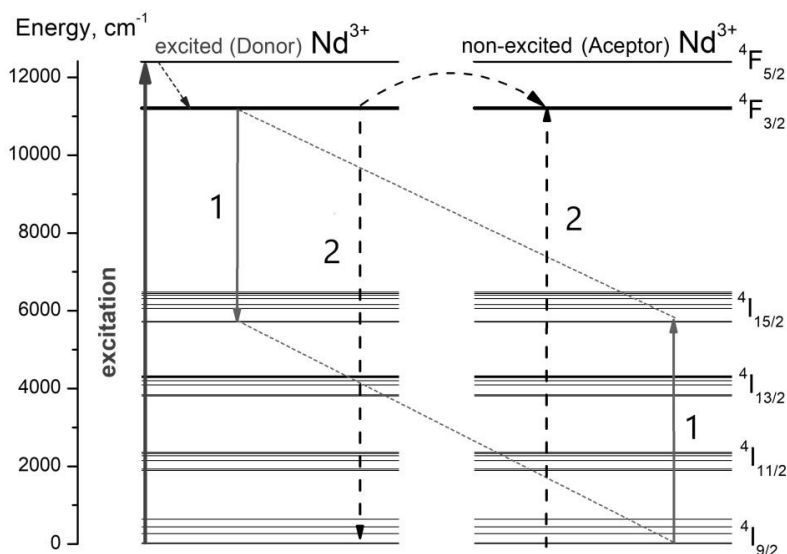


Рис. 1. Схема самотушения уровня  ${}^4F_{3/2}$  ионов  $\text{Nd}^{3+}$  (ионы  $\text{Nd}^{3+}$  одновременно доноры и акцепторы энергии) в кристаллах и стеклах. Стрелка слева – возбуждение уровня  ${}^4F_{5/2}$ . Пунктирные линии (1) – кросс-релаксационный механизм переноса энергии электронного возбуждения (тушение люминесценции) с уровня  ${}^4F_{3/2}$  на уровень  ${}^4I_{15/2}$ . Линии (2) – канал миграции энергии по ионам  $\text{Nd}^{3+}$

Предполагая диполь-дипольный механизм взаимодействия в процессах миграции и кросс-релаксации энергии электронного возбуждения:  $u(r) = \frac{C_{DD}}{r^6}$ ,  $w(r) = \frac{C_{DA}}{r^6} = z \frac{C_{DD}}{r^6}$  для кинетики самотушения люминесценции получено выражение [5, 6]:

$$N(t) = e^{-a^2 t} (a - b)^{-1} \left[ a e^{a^2 t} \operatorname{erfc}(a\sqrt{t}) - b e^{b^2 t} \operatorname{erfc}(b\sqrt{t}) \right] \quad (1)$$

$a = [\Delta_A + \Delta_D \eta(z)] / 2$ ,  $b = [\Delta_A - \Delta_D \eta(z)] / 2$ ,  $\eta(z) = \sqrt{1 + z/2} - \sqrt{z/2}$ ,  $\Delta_A = (2\pi^2 / 3) \rho \sqrt{C_{DA}}$ ,  $\Delta_D = (\sqrt{2}\pi^2 / 3) \rho \sqrt{C_{DD}}$ ,  $z = C_{DA} / C_{DD}$ ,  $\rho$  – концентрация доноров -  $\text{Nd}^{3+}$  ионов,  $[\text{nm}^{-3}]$ . Кинетика самотушения (1) определяется значением микропараметров  $C_{DA}$ ,  $C_{DD}$  и концентрацией доноров  $\rho$ .

Выражение (1) описывает кинетику самотушения при достаточно низких концентрациях активатора, встроенного в кристаллическую структуру матрицы. В этих условиях весьма

существенна неупорядоченность расположения активаторной примеси, которая определяет сложный двухстадийный характер кинетики самотушения. На малых временах кинетику (1) можно представить в форме Ферстеровской функции самотушения:

$$N(t) \approx \exp(-\gamma_A \sqrt{t}), \quad t \ll \Delta_D^{-2}, \text{ где } \gamma_A = 2\Delta_A / \sqrt{\pi} \quad (2).$$

На больших временах кинетики при значениях  $z < 0.25$  миграция энергии по донорам преобладает над кросс-релаксацией, и формула (1) описывает экспоненциальную миграционно-ускоренную стадию самотушения люминесценции:

$$N(t) \approx [1 - \Delta_A / \Delta_D \eta(z)] \exp[-\Delta_A \Delta_D \eta(z) t], \text{ при } t \gg \Delta_D^{-2}, \quad (3),$$

а вклад в скорость  $\bar{W}$  миграционно-ускоренного самотушения

$$\bar{W} = \Delta_A \Delta_D \eta(z) = \frac{2\sqrt{2}\pi^4}{9} \rho^2 \sqrt{C_{DA} C_{DD}} \eta(z) \quad (3.1)$$

вносят оба процесса миграции энергии  $\Delta_D$  и кросс-релаксации  $\Delta_A$ . Функция  $\eta(z)$  в прыжковом пределе ( $z = C_{DA} / C_{DD} \rightarrow 0$ ) стремится к единице, а при увеличении  $z$  монотонно убывает. Она описывает влияние корреляций донорных и акцепторных окружений на результирующую скорость самотушения  $\bar{W}$ .

Граничное время  $t_s$  между неупорядоченной статической стадией тушения и миграционно-ускоренной кинетикой тушения рассчитывается [4]:

$$t_s = 32\eta^2(z) / \pi\gamma_D^2 \quad (4)$$

Отметим, что (1) не учитывает начальную упорядоченную стадию кинетики самотушения, которая описывается экспоненциальной функцией с постоянной скоростью  $W_{ord}$ . Тушение возбуждений на этой стадии определяется процессами кросс-релаксации с ближайшим донорным окружением возбужденного иона, которое определяется структурой кристалла:

$$N(t) = \exp\{-W_{ord} t\}, \quad t \ll t_1 \quad (5)$$

$t_1$  – граничное время между начальной упорядоченной стадией и разупорядоченной стадией кинетики самотушения, которое не зависит от  $\rho(\text{Nd}^{3+})$ , но зависит от  $C_{DA}$  и минимального расстояния  $R_{min} = 0.3883 \text{ nm}$  [1] между ближайшими позициями ионов  $\text{Nd}^{3+}$  в кристаллической решетке  $\text{Gd}_3\text{BWO}_9$ :



$$t_1 = R_{\min}^6 / C_{DA} \quad (6)$$

При малых концентрациях активатора доля возбуждений, гибнущих на упорядоченной стадии, весьма мала, и этой стадией можно пренебречь, однако при увеличении концентрации роль ее растет.

Измеренные кривые кинетики примесного самотушения всей концентрационной серии  $Gd_3BWO_9: x \text{ ат.}\% \text{ Nd}^{3+}$  представлены в разных координатах на Рис. 1 (а, б). Особенность этих кривых – отсутствие ярко выраженной статической неупорядоченной стадии тушения (2) на длинном временном интервале (отсутствие длительного участка кинетики самотушения с наклоном  $1/2$  в двойных логарифмических координатах (Рис. 1, б)).

Анализ концентрационной зависимости кинетики самотушения мы начали с определения начального значения  $C_{DA}$  для подстановки в выражение (1), которое получили из измеренной кинетики  $Gd_3BWO_9: 1\% \text{ Nd}^{3+}$ , описываемой выражением (2). Далее на временном интервале  $t > t_1$ , используя это значение  $C_{DA}$ , мы провели первую итерацию аппроксимации выражением (1) экспериментальных кривых самотушения трех образцов  $Gd_3BWO_9: x \text{ ат}\% \text{ Nd}^{3+}$ , концентрации  $x$  которых мы определили методом рентгено-спектрального микроанализа (РСМА):  $x = 3.2 \pm 0.4, 5.4 \pm 0.2, 8.7 \pm 0.3 \text{ ат.}\% \text{ Nd}^{3+}$ . Далее мы варьировали значения микропараметров  $C_{DA}$  и  $C_{DD}$ , добиваясь максимального совпадения расчетной и измеренной кинетики самотушения на всем временном интервале при постоянных значениях микропараметров для этих трех образцов серии с достаточно надежно определенными значениями. На финальном этапе анализа мы уточнили значения  $\rho(\text{Nd}^{3+})$  (Таблица 1) в низкоконцентрированных  $Gd_3BWO_9: \text{Nd}^{3+}$ , исходя из условия точного совпадения расчетной и экспериментальной кинетики.

Аппроксимация выражением (1) кинетики самотушения дает максимальное совпадение расчетной (Рис. 1, штриховые кривые) и экспериментальной кинетики (Рис. 1, непрерывные кривые) одновременно для всех  $\text{Nd}^{3+}: Gd_3BWO_9$  при значениях  $C_{DA} = 0.42 \text{ nm}^6/\text{ms}$  и  $C_{DD} = 3.31 \text{ nm}^6/\text{ms}$  ( $z = 0.13 < 0.25$ ) (Таблица 1). Заметим, что при аппроксимации подбираемое значение  $C_{DA}$

отвечает в основном за кривизну начального участка самотушения вплоть до времен  $t \sim t_s$ , тогда как значение  $C_{DD}$  формирует кривизну кинетики на заключительной стадии кинетической кривой. Это делает процедуру аппроксимации однозначной. В итоге для точного совпадения расчетной и экспериментальной кинетики оказалась необходима корректировка значений концентраций  $\rho(\text{Nd}^{3+})$  в низкоконцентрированных образцах:  $1.0 \rightarrow 0.65$  ат%,  $1.8 \rightarrow 1.5$  ат% (Таблица 1). В остальных образцах при аппроксимации мы использовали значения  $\rho(\text{Nd}^{3+})$ , полученные в результате РСМА: 2.8 (РСМА дал значения  $3.2 \pm 0.4$ ), 5.4 и 8.7 ат% (Таблица 1).

На Рис. 1 штриховыми линиями, образующими «коридор», охватывающий каждую экспериментальную кинетику самотушения, продемонстрирована точность определения концентрации кинетическим методом. Расчетные кривые (Рис. 1, штриховые линии), получены при  $C_{DA} = 0.42$  нм<sup>6</sup>/мс,  $C_{DD} = 3.31$  нм<sup>6</sup>/мс при малом варьировании  $\rho(\text{Nd}^{3+})$ :  $\pm 0.2$  ат.% в  $\text{Gd}_3\text{BWO}_9$ : 5.4 и 8.7 ат%,  $\pm 0,1$  ат.% в  $\text{Gd}_3\text{BWO}_9$ : 2.8 и 1.5 ат.%,  $\pm 0,05$  ат.% в  $\text{Gd}_3\text{BWO}_9$ : 0.65 ат.%  $\text{Nd}^{3+}$ . Кинетический метод позволил нам с большей точностью уточнить низкие концентрации ионов  $\text{Nd}^{3+}$ , чем высокие концентрации.

Таблица 1

Уточнение концентрации $\text{Nd}^{3+}$ кинетическим методом (аппроксимация аналитическим выражением (3)), ат.%	Аппроксимация по Формуле (3)		$t_s, \mu\text{s}$ (14)
	$C_{DA}, \text{нм}^6/\text{мс}$	$C_{DD}, \text{нм}^6/\text{мс}$ ( $z=0.13$ )	
0.65	0.42	3.31	2264
1.5			433
2.8			142
5.4			41
8.7			13

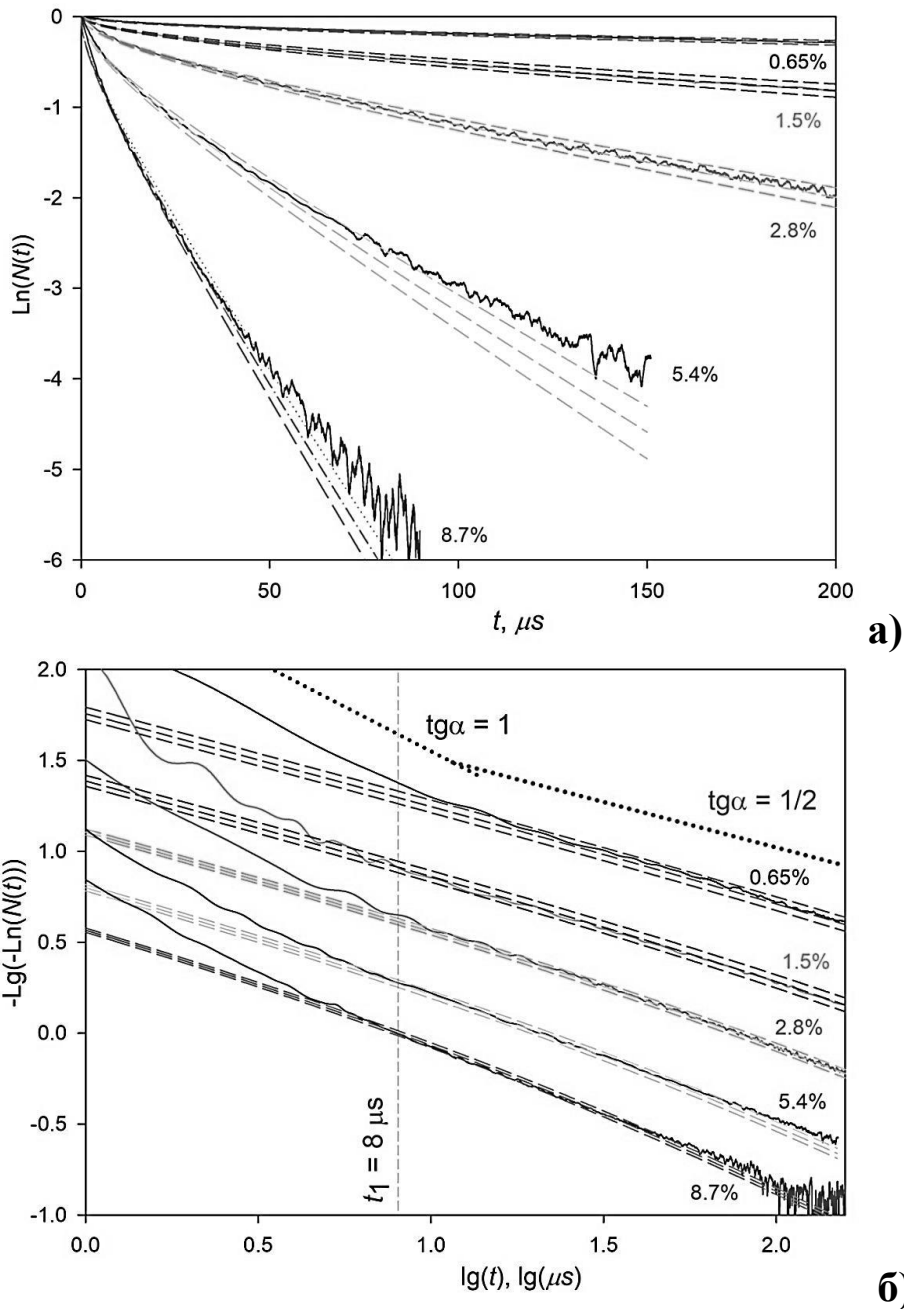


Рис. 2. Кинетика примесного тушения в различных координатах в зависимости от концентрации  $\text{Nd}^{3+}$ : 0.65, 1.5, 2.8, 5.4, 8.7 ат% в поликристаллическом  $\text{Gd}_3\text{BWO}_9:\text{Nd}^{3+}$ ; пунктирные линии соответствуют теоретически рассчитанным (формула (3)) кривым само тушения при значениях микропараметров  $C_{DA} = 0.42 \text{ nm}^6/\text{ms}$ ,  $C_{DD} = 3.31 \text{ nm}^6/\text{ms}$ ,  $z = 0.13$  и концентраций  $\rho(\text{Nd}^{3+})$ : 0.60, 0.65, 0.70 ат% (в случае экспериментальной кинетики само тушения образца  $\text{Gd}_3\text{BWO}_9$ : 0.65 ат%  $\text{Nd}^{3+}$ ), 1.4, 1.5, 1.6 ат% ( $\text{Gd}_3\text{BWO}_9$ : 1.5 ат%  $\text{Nd}^{3+}$ ), 2.7, 2.8, 2.9 ат% ( $\text{Gd}_3\text{BWO}_9$ : 2.8 ат%  $\text{Nd}^{3+}$ ), 5.2, 5.4, 5.6 ат% ( $\text{Gd}_3\text{BWO}_9$ : 5.4 ат%  $\text{Nd}^{3+}$ ), 8.5, 8.7, 8.9 ат% ( $\text{Gd}_3\text{BWO}_9$ : 8.7 ат%  $\text{Nd}^{3+}$ )

Падение точности определения концентрации для высоких концентраций связано с тем, что при увеличении концентрации растет доля возбуждений, гибнущих на упорядоченной стадии, не учитываемой аналитической формулой (1).

На временах  $t < t_1 \approx 8 \mu\text{s}$  (6) каждая экспериментальная кинетика самотушения имеет экспоненциальный участок с наклоном  $I$  (Рис. 2). Из значений граничного времени  $t_s$  (4) (Таблица 1) видно, что при низких концентрациях 0.65, 1.5 и 2.8 ат.%  $\text{Nd}^{3+}$  основной распад экспериментальной кинетики самотушения происходит на неупорядоченной статической стадии (2), в то время как при более высоких концентрациях 5.4 и 8.7 ат.%  $\text{Nd}^{3+}$  основной распад кинетики происходит на миграционно-ускоренной стадии самотушения (3), (3.1).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-08-01206) (синтез боратов, анализ РФА, РСМА), Российского научного фонда (проект № 16-12-10077) и Estonian Research Council grant PRG347.

### Литература

1. Krut'ko V.A., Belik A.A., and Lysanova G.V. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 51 (2006) 884–889.
2. Burshtein A.I. *Usp. Fiz. Nauk* 143, (1984) 553-600 [*Sov. Phys. Usp.* 28 (1984) 579-606]
3. Voron'ko Yu.K., Mamedov T.G., Osiko V.V., Timoshechkin M.I., and Shcherbakov I.A. *Sov. Phys. JETP* 38 (1974) 565 – 572.
4. Fedorenko S.G., Popov A.V., Vagapova E.A., Baranchikov A.E., Orlovskii Yu.V. *J. Lumin.* 198 (2018) 138–145.
5. Bodunov E.N., Malyshev V.A. *Opt. Spectrosc.* 62 (1987) 1280–1286 (in Russian)
6. Sakun V.P. *Khim. Fiz.* 6 (1987) 1032-1037 (in Russian).

# ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ AlGaN ДЛЯ СВЧ, СИЛОВОЙ И ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ

**Е.В. Луценко<sup>1</sup>, Н.В. Ржеуцкий<sup>1</sup>, А.В. Нагорный<sup>1</sup>,  
А.Г. Войнилович<sup>1</sup>, И.Е. Свитенков<sup>1</sup>, Г.П. Яблонский<sup>1</sup>,  
В.Н. Жмерик<sup>2</sup>, Д.В. Нечаев<sup>2</sup>, С.В. Иванов<sup>2</sup>, С.И. Петров<sup>3</sup>,  
А.Н. Алексеев<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Институт физики НАН Беларуси, Беларусь, Минск 220072,  
пр. Независимости, 68-2, +375 17 2840419,  
[e.lutsenko@dragon.bas-net.by](mailto:e.lutsenko@dragon.bas-net.by)*

<sup>2</sup>*ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Россия, Санкт-Петербург, 194021,  
ул. Политехническая, 26,*

<sup>3</sup>*ЗАО «НТО», Россия, Санкт-Петербург, 194156, пр. Энгельса, 27*

Применение гетероструктур AlGaN для создания СВЧ транзисторов позволило значительно увеличить их эффективность и мощность. Создание полупроводниковых СВЧ приборов на основе гетероструктур AlGaN становится приоритетом развития всех мировых производителей твердотельной СВЧ электроники [1]. Применение данных гетероструктур для создания силовых транзисторов только с этого года выходит на массовое производство и обещает существенное увеличение их эффективности, рабочих плотностей тока и напряжений, радиационной стойкости, а также существенное уменьшение массогабаритных характеристик. Кроме того, в области создания ультрафиолетовой оптоэлектроники у гетероструктур AlGaN на текущий момент нет реальных конкурентов. Однако из-за высокой технологической сложности аммиачной молекулярно пучковой эпитаксии, гетероструктуры AlGaN выращенные по данной технологии исследованы недостаточно. Поэтому актуальным вопросом в настоящее время является создание технологии аммиачной молекулярно пучковой эпитаксии и всестороннее исследование оптических, электрических и свойств гетероструктур AlGaN.

Ранее нами была разработана технология высоко-температурного роста AlN на подложках сапфира и оптимизирована температура роста AlGaN [2], что позволило

создать транзисторные двойные гетероструктуры AlGaN с параметрами двумерного электронного газа (ДЭГ) ( $\mu \sim 2000 \text{ см}^2/(\text{В} \times \text{с})$ ,  $N_s \sim 1,2 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ) [3,4] (Рис.1, красные звездочки) на уровне и даже превышающие лучшие мировые результаты [5]. Перенос данной технологии роста на подложку SiC позволил сразу, без оптимизации параметров роста, получить параметры ДЭГ ( $\mu > 2000 \text{ см}^2/(\text{В} \times \text{с})$ ,  $N_s \sim 1,3 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ,  $R_{\text{сл.}} \sim 230 \text{ Ом/кв.}$ ) на уровне лучших мировых результатов (Рис.1, зеленые звездочки).

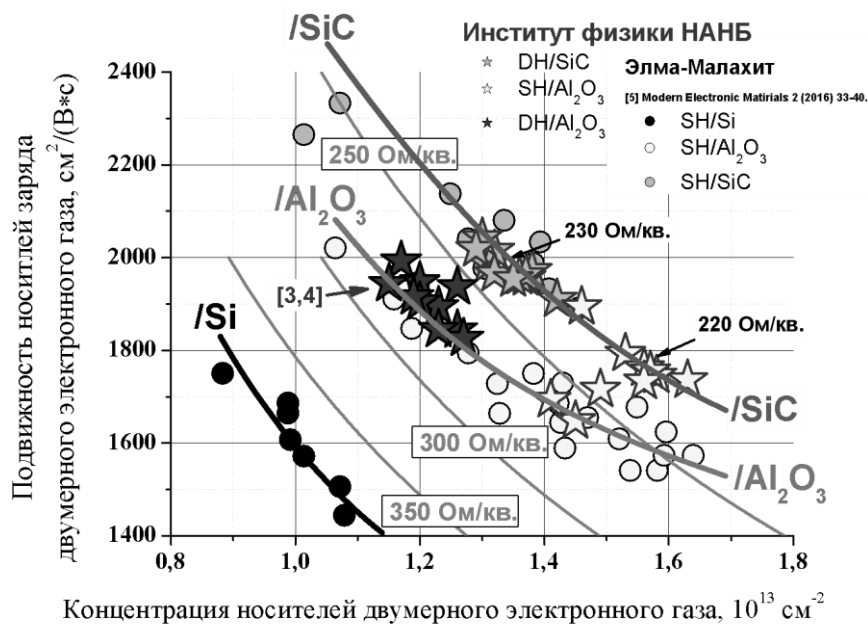
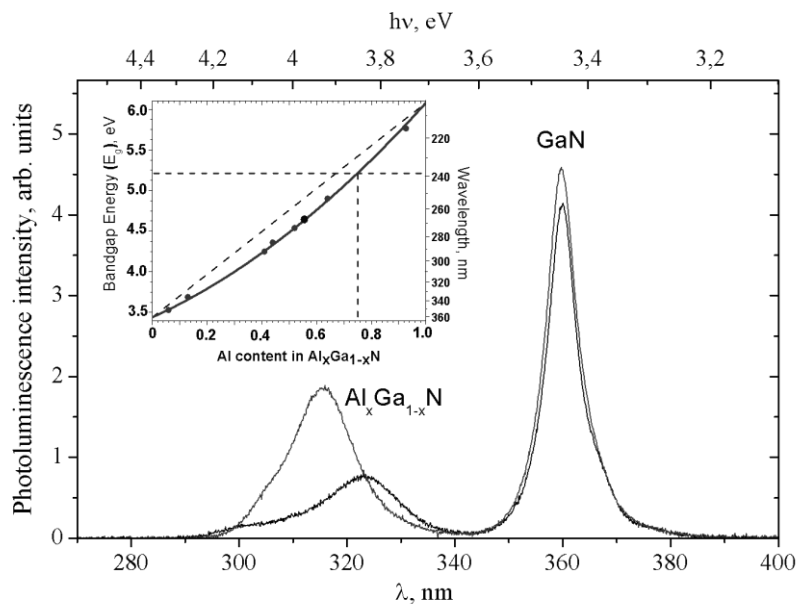


Рис. 1. Подвижность и концентрация носителей двумерного электронного газа транзисторных гетероструктур AlGaN

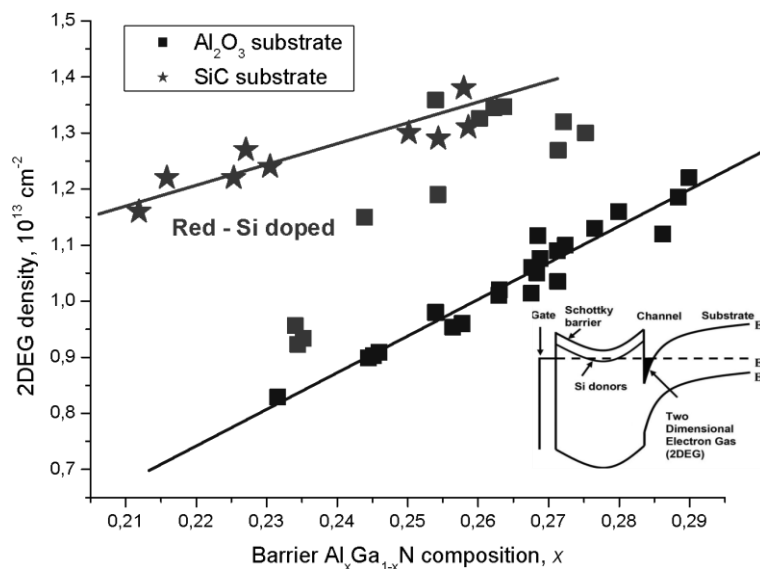
Увеличение толщины активного слоя GaN (с 150 до 1000 нм, одинарные гетероструктуры, SH) гетероструктур, выращенных на сапфире, совместно с оптимизацией температуры роста GaN также позволило получить характеристики двумерного электронного газа ( $\mu \sim 1800 \text{ см}^2/(\text{В} \times \text{с})$ ,  $N_s \sim 1,35 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ,  $R_{\text{сл.}} \sim 220 \text{ Ом/кв.}$ ) близкие к гетероструктурам, выращенным на подложках SiC (Рис.1, желтые звездочки).

Исследование фотолюминесценции (ФЛ) одинарных транзисторных гетероструктур позволило по положению максимума спектра ФЛ определить концентрацию алюминия в барьерном слое (Рис.2.а). Как видно из рис. (Рис.2.б), концентрация ДЭГ линейно повышается с увеличением

концентрации алюминия в AlGaN (Рис.2.б, красная, синяя прямая), а также зависит от легирования AlGaN.



а)



б)

Рис. 2. Спектры ФЛ транзисторных гетероструктур AlGaN (вставка: зависимость ширины запрещенной зоны от концентрации Al) а), концентрация ДЭГ в зависимости от состава барьерного слоя и легирования б) (красные фигуры – барьерный слой содержит слой AlGaN:Si)

Исследовалось поглощение, ФЛ и кинетика ФЛ, стимулированное излучение, перспективных для ультра-

фиолетовой оптоэлектроники, сверхтонких квантовых ям (СКЯ) GaN/AlN, выращенных в плазменной молекулярно пучковой эпитаксией на подложках сапфира. Для полуизолированных СКЯ (толщина барьера  $\geq 20$  монослоев AlN (МС), спектр ФЛ состоит из одной полосы, длина волны которой увеличивается от 234 нм до 386 нм, а полуширина увеличивается от 10 нм до 48 нм, с увеличением толщины СКЯ от 1,25 до 7,2 МЛ, при этом кинетики фотолюминесценции имеют время жизни несколько наносекунд. Максимальная спектральная плотность мощности ФЛ соответствует толщине СКЯ 1,5 МС.

Для СКЯ 1,5 МС уменьшение толщины AlN барьеров с 20 до 10 - 4 МС приводит к уменьшению интенсивности излучения в полосе 1 МЛ (238 нм) и появлению дополнительной композитной полосы ФЛ связанной с рекомбинацией в областях СКЯ толщиной 2 и 3 МЛ согласно теоретическими расчётами. Спектры поглощения этих СКЯ имели четко видимые особенности, соответствующие областям GaN 1, 2, 3 МЛ.

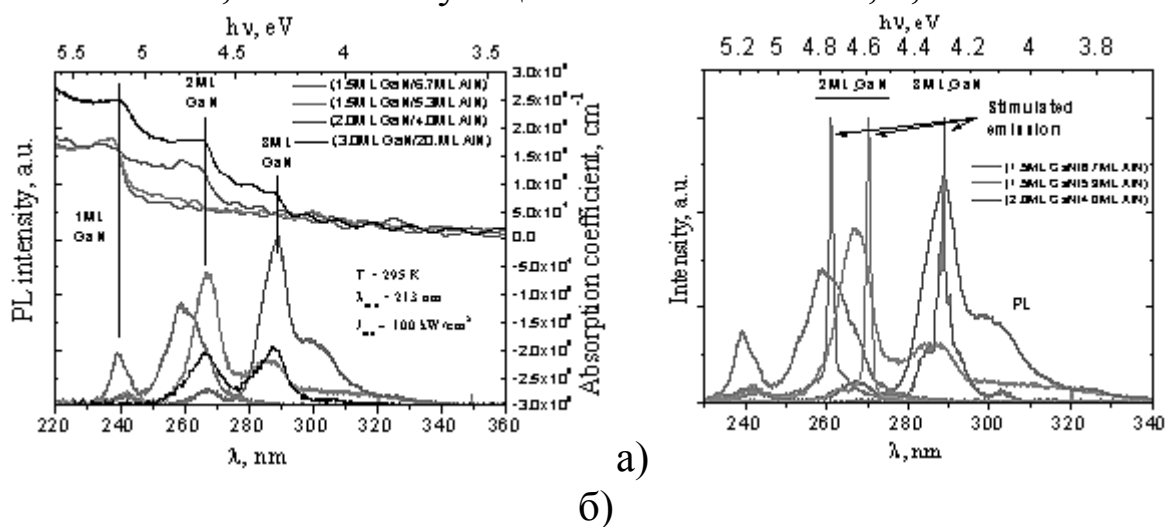


Рис. 3. Спектры ФЛ и коэффициента поглощения а) и стимулированного излучения СКЯ GaN/AlN

Барьеры 10 - 4 МЛ обеспечивают эффективный трехмерный перенос носителей в локализованные состояния 2 МС и 3 МС. скважины. Это позволяет достичь инверсной заселенности локализованных состояний даже при относительно низком уровне возбуждения. При этом время жизни полос ФЛ меньше одной наносекунды. В таких СКЯ было получено стимулированное излучение на длинах волн 262 - 290 нм с



минимальным лазерным порогом  $700 \text{ кВт/см}^2$  (270 нм). Таким образом, показана возможность получения лазерного эффекта в гетероструктурах с активной областью из ультратонких квантовых ям GaN/AlN, что важно для создания инжекционных лазеров.

### Литература

1. [https://compoundsemiconductor.net/article/103241/RF\\_GaN\\_market\\_will\\_be\\_boosted\\_by\\_5G](https://compoundsemiconductor.net/article/103241/RF_GaN_market_will_be_boosted_by_5G)
2. Е.В. Луценко, Н.В. Ржеуцкий, А.Г. Войнилович, И.Е. Свитенков, А. В. Нагорный, В.А. Шуленкова, Г.П. Яблонский, А.Н. Алексеев, С.И. Петров, Я.А. Соловьёв, А.Н. Петлицкий, Д.В. Жигулин, В.А. Солодуха. Квантовая Электроника, 2019, 49 (6), 540-544.
3. A. Alyamani, E.V. Lutsenko, M.V. Rzhetski, A.G. Vainilovich, I.E. Svitsiankou, V.A. Shulenkova, G.P. Yablonskii, S.I. Petrov, A.N. Alexeev. Jpn. J. Appl. Phys. 58 (2019) SC1010.
4. S.I. Petrov, A.N. Alexeev, V.V. Mamaev, S.A. Novikov, E.V. Lutsenko, M.V. Rzhetski. Journal of Crystal Growth 514 (2019) 40–44.
5. А.А. Arendarenko, V.A. Oreshkin, Y.N. Sveshnikov, I.N. Tsyplenkov. Modern Electronic Materials 2 (2016) 33-40.
6. Е.В. Луценко, Н.В. Ржеуцкий, А.В. Нагорный, А.В. Данильчик, В.Н. Жмерик, Д.В. Нечаев, С.В. Иванов. Квантовая Электроника, 2019, 49 (6), 535-539.

# ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА NaCl, KCl, KBr, CsI В ТЕРРАГЕРЦОВОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА

И.А. Каплунов<sup>1</sup>, Г.И. Кропотов<sup>2</sup>, В.Е. Рогалин<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>*Тверской государственной университет, 170100 Тверь,  
Россия*

<sup>2</sup>*Тидекс“, 194292 Санкт-Петербург, Россия*

<sup>3</sup>*Институт электрофизики и электроэнергетики РАН,  
191186, Дворцовая наб. 18, Санкт-Петербург, Россия*

*e-mail: grigorykropotov@tydexru;*

*e-mail: kaplunov.ia@tversu.ru;*

*e-mail: v-rogalin@mail.ru*

**Abstract.** Transmission in the THz region was studied for crystals widely used in the IR region, such as sodium chloride (NaCl), potassium chloride (KCl), potassium bromide (KBr), and cesium iodide (CsI). These materials, near the region of 1 mm, have noticeable transparency, which must be taken into account when using them in THz devices.

Излучение терагерцового диапазона (ТГц) занимает промежуточное положение между инфракрасными и радиоволнами. Оно чрезвычайно интересно для ряда фундаментальных (в физике и астрономии) и прикладных направлений. Многие материалы, такие как текстиль, пластики и биологические ткани, прозрачны для ТГц волн. Это излучение можно использовать для контроля качества и\или обеспечения безопасности, не нанося урона материалу.

До недавнего времени технологии генерации, преобразования и регистрации ТГц излучения заметно отставали от соседних диапазонов. Поэтому сложившаяся ситуация даже получила название «терагерцового провала» (THz gap). Наличие этой проблемы связано с тем, что частоты колебаний этих волн слишком высоки для эффективного использования генераторов радиодиапазона, но слишком низки для применения инфракрасных источников излучения.

Однако в последние годы ведётся интенсивное освоение ТГц диапазона. Найдены неплохие полосы пропускания ТГц излучения в атмосфере, хотя и узкие, но вполне приемлемые. Созданы разнообразные источники

ТГц излучения, включая лазерные. Разработаны весьма чувствительные приёмники ТГц излучения. Тем не менее, эта работа заметно тормозится значительным дефицитом качественных оптических материалов, прозрачных в ТГц области [1]. Часто необходимо применять материалы, прозрачные не только в ТГц, но и в соседних областях спектра. Например, для оптической накачки ТГц лазеров обычно используют CO<sub>2</sub> лазер, излучающий в области 10 мкм [2].

В данной работе сообщается о пропускании в ТГц области таких широко применяемых в ИК области кристаллов как: хлористый натрий (NaCl), хлористый калий (KCl), бромистый калий (KBr) и йодистый цезий (CsI). Они обладают низким показателем преломления, что крайне существенно для применений в ТГц области, где практически исключена возможность просветления оптики интерференционными покрытиями. Однако их механические и климатические свойства оставляют желать лучшего.

Ранее, в ТГц области эти кристаллы практически не применялись, за исключением области 30 – 60 мкм, в которой могут применяться тонкие пластинки из KBr и

CsI. Однако, в отдельных случаях, в некоторых областях ТГц спектра они могут быть использованы. На рис. 1 – 4 приведены их спектры пропускания. Кристаллы для исследования использовались стандартные, промышленного производства.

Спектральное пропускание регистрировалось с помощью фурье-спектрометров Bruker Vertex 70 и Bruker IFS 66v/s в спектральном диапазоне 1.3 - 670 мкм, а в диапазоне 100 - 1500 мкм на приборе Tera K8 Menlo Systems.

На рисунках наглядно видно, что после полосы пропускания в ИК области наблюдается область интенсивного поглощения, обусловленная фононными процессами, причём ширина её убывает с ростом массового числа кристалла. Далее, в ТГц области, вблизи длины волны  $\sim 1$  мм наблюдается рост пропускания.

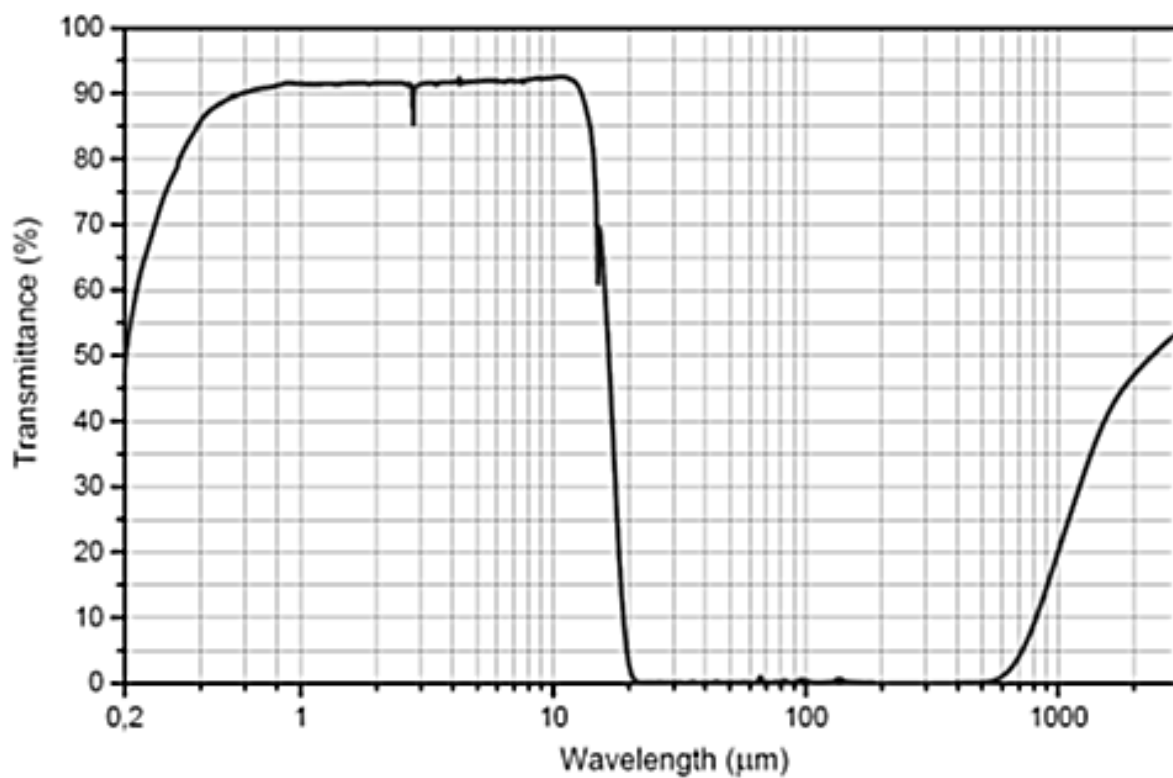


Рис. 1. Спектр пропускания кристалла NaCl, толщина 10,15 мм

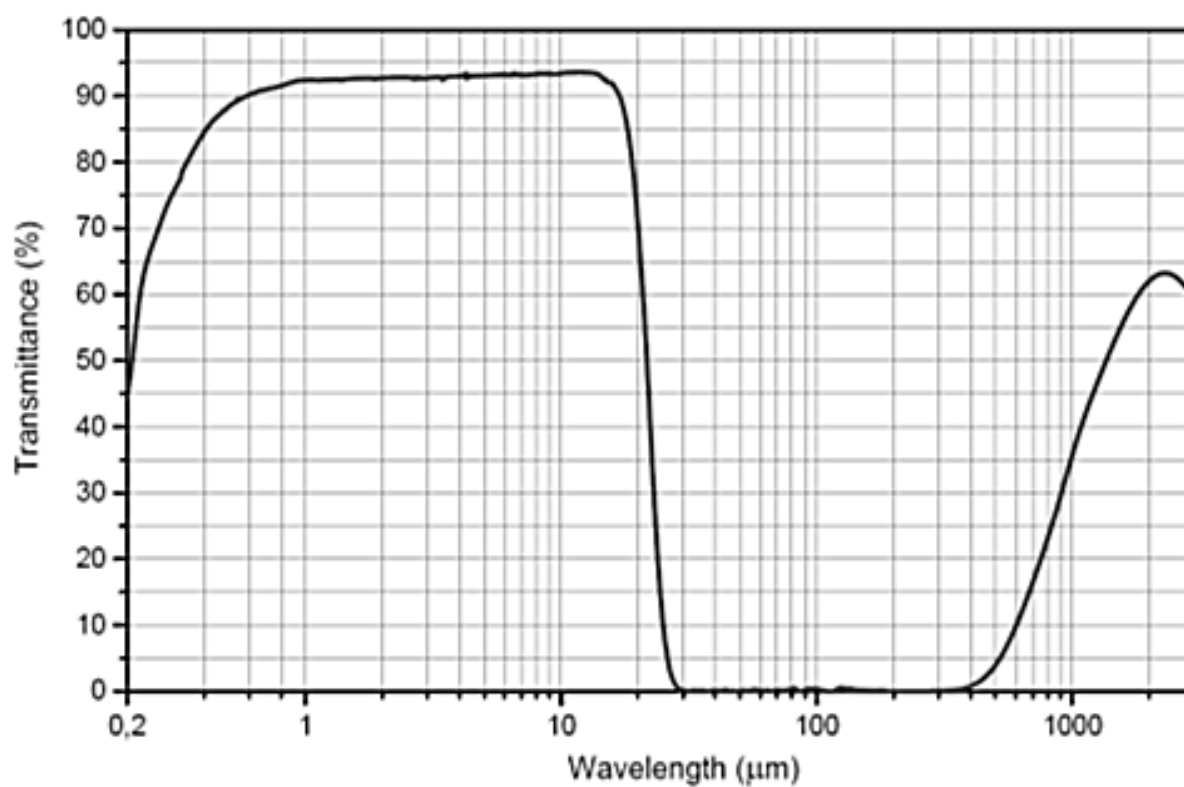


Рис. 2. Спектр пропускания кристалла KCl, толщина 6,1 мм

На рис. 4 приведены спектры пропускания двух образцов CsI, свежееполированного (№ 2) и поработавшего несколько лет в лабораторном ИК приборе (№ 1). Видно, что в ИК области гигроскопичный кристалл CsI № 1 обладает значительными потерями, обусловленными появлением воды в поверхностных слоях кристалла. Однако в ТГц области этот эффект совершенно не заметен.

К сожалению, как и в других кристаллических материалах [1], в этих кристаллах потери на поглощение в ТГц области заметно выше, чем в ИК области.

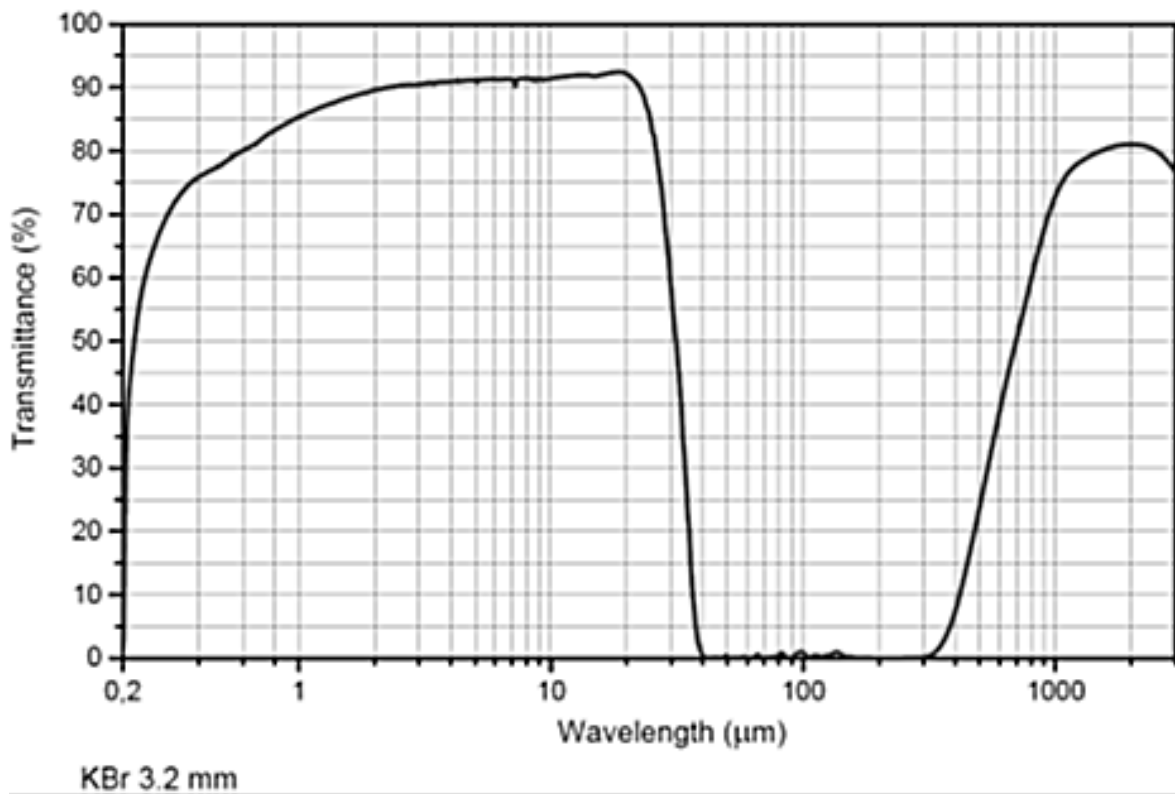


Рис. 3. Спектр пропускания кристалла KBr, толщина 3,2 мм

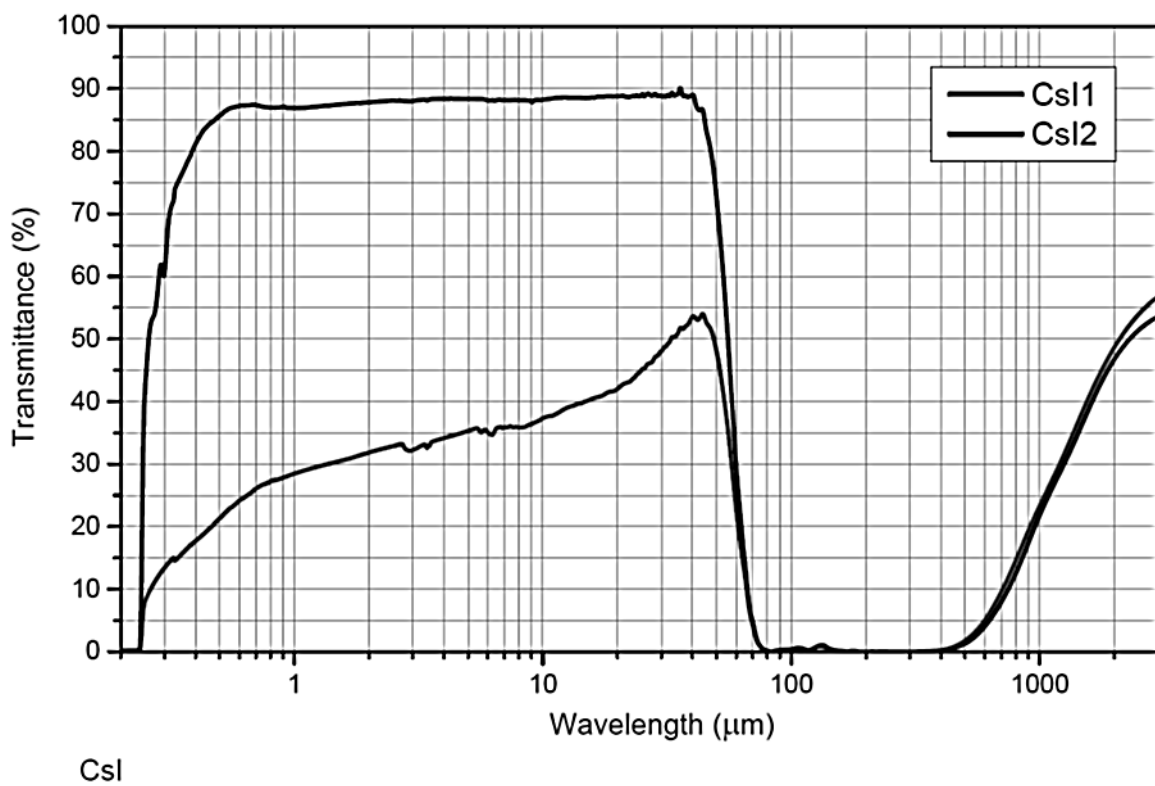


Рис. 4. Спектр пропускания кристалла CsI, толщина образца № 1 – 4,0 мм, а образца № 2 – 4,2 мм



## Литература

1. В.Е. Рогалин, И.А. Каплунов, Г.И. Кропотов Оптические материалы для THz диапазона // Оптика и спектроскопия, 2018, Т. 125, вып. 6. С. 851-863. DOI: 10.21883/OS.2018.12.46951.190-18 .
2. S.Ya. Tochitsky, J. E. Ralph, C. Sung, C. Joshi Generation of megawatt-power terahertz pulses by noncollinear difference-frequency mixing in GaAs // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. P. 26101 (1-3).

# ЛАЗЕРНАЯ ДИАГНОСТИКА АКУСТИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ В ЖИДКИХ СРЕДАХ

**И.Л. Расковская, И.Н. Павлов, Б.С. Ринкевичюс**

*ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ»*

*Россия, 111250, Москва, ул. Красноказарменная, 14*

*e-mail: raskovskail@mail.ru*

**Abstract.** The relevance of the study is substantiated and the problems arising in the optical diagnostics of acoustic fields in liquid media are formulated. The principles of measuring local and integral acoustic parameters are described. The results of experimental visualization of bubbles under cavitation conditions are presented.

Разработка методов лазерной диагностики акустических полей в жидких средах представляет значительный научный и практический интерес, поскольку это позволит в итоге создать эталоны таких параметров, как звуковое давление, колебательная скорость и др., привязанные к лазерному эталону длины и частоты [1].

Лазерные методы диагностики акустических полей могут применяться для изучения природных гидроакустических полей, проектирования гидроакустических каналов связи, калибровки гидрофонов и в других метрологических приложениях. Бесконтактные лазерные методы являются удобным инструментом при исследовании явлений сонолюминесценции, кавитации и поведения пузырьков в акустическом поле [2-3]. Кроме того, применение ультразвука в промышленных технологиях, таких как интенсификация гидromеталлургических процессов в ультразвуковом поле, ультразвуковая очистка и дегазация требуют развития методов неразрушающего контроля акустических полей. Все перечисленные процессы и явления представляют обширную область для использования лазерных методов невозмущающих измерений параметров звуковых и ультразвуковых полей в жидких средах [4].

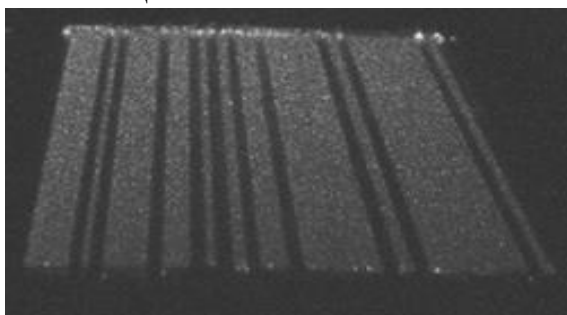
Для диагностики локальных характеристик наиболее перспективным является метод измерения колебательной

скорости и локального акустического давления, предполагающий использование лазерного доплеровского анемометра [5]. Принцип измерения основан на зондировании исследуемой среды лазерными пучками, регистрации излучения, рассеянного движущимися под воздействием акустического поля частицами, и определении временных и спектральных параметров принимаемых сигналов с целью оценки параметров акустического поля в области локализации частицы. Однако, при обосновании и реализации указанного метода в жидких средах возникает ряд проблем, связанных с рефракционными искажениями лазерных пучков из-за модуляции плотности среды в акустическом поле. Искажение оптического поля играет негативную роль в случае локальной диагностики, но в то же время несет полезную информацию об интегральных характеристиках среды, поэтому возможна разработка методов [6], основанных на определении акустических параметров по измеренным параметрам пучков, прошедших через среду.

Самостоятельный интерес представляет исследование явления кавитации оптическими методами и, в частности, разработка методик изучения поведения пузырьков жидкости, измерения их размеров и визуализации траекторий [7] в условиях кавитации.

Для визуализации движения пузырьков в акустическом поле была создана экспериментальная установка, включающая полупроводниковый лазерный модуль «G80» (длина волны излучения – 0,532 мкм; диаметр в перетяжке 3 мм; максимальная мощность излучения 80 мВт), блок формирования плоского пучка, состоящий из одной цилиндрической линзы из стекла К8 диаметром 5 мм и показателем преломления  $n=1,51916$ . Для некоторых видов съёмок добавлялась плосковыпуклая линза с фокусным расстоянием 12 мм для наблюдения смещения газового пузырька из плоскости наблюдения. Акустические поля создавались пьезоэлектрическим ультразвуковым излучателем в кювете с внутренними размерами  $190 \times 181 \times 292$  мм<sup>3</sup> и прозрачными стенками. Объем заливаемой воды был равен 5 литрам. Ультразвуковой излучатель диаметром 9 мм работал в диапазоне частот от 120 до 150 кГц и располагался на дне кюветы.

На рис. 1а представлена тeneвая картина в плоском лазерном пучке, демонстрирующая локализацию пузырьков в стоячей акустической волне, на рис. 1б – визуализация траектории движения пузырька в ультразвуковом поле при наличии кавитации.



а) тeneвая картина в плоском лазерном пучке при локализации газовых пузырьков в стоячей акустической волне



б) визуализация траектории пузырька, движущегося в воде при наличии ультразвукового поля с частотой 150 кГц

Рис. 1. Визуализация пузырьков в акустическом поле

Поскольку стандартные средства измерения локального давления в жидкости на частотах выше 200 кГц практически отсутствуют, представляет интерес использование мелких пузырьков в качестве рассеивающих объектов при использовании интерференционных методов определения локального акустического давления ультразвуковых полей на основе методики, изложенной в [1], что позволит решить задачу определения локального акустического давления через параметры лазерного излучения и константы среды.

### Литература

1. Расковская, И.Л. О принципиальной возможности создания лазерного эталона локального акустического давления в жидкости // Письма в ЖЭТФ, 106, №2, 2017. С.119-122.
2. Сиротюк, М. Г. Акустическая кавитация / М. Г. Сиротюк; отв. ред. В. А. Акуличев, Л. Р. Гаврилов. – Тихоокеан. океанолог. ин-т им. В.И. Ильичева ДВО РАН. – М.: Наука, 2008. – 275 с.
3. Крачевский, М.Н. Алгоритмы распознавания и слежения за пузырями для измерения параметров кавитации на гидрокрыле / М. Н. Крачевский, И. Е. Полетаев, Г. С. Сухоруков // Вестн.

Новосиб. гос. ун-та. Серия: Информационные технологии. – 2016. – Т. 14, №1. С. 23-38.

4. Raskovskaya, I.L., Pavlov, I.N. Rinkevichyus, B.S. Tolkachev, A.V., Vedyashkina, A.V. Laser techniques for monitoring physical processes in water under substantial refraction conditions / Proceedings of XVII International Conference «Laser Optics 2016», St. Petersburg, June 27-July 1, 2016, pp. R7-5.

5. Павлов, И.Н., Расковская, И.Л., Ринкевичюс, Б.С., Тихомирова, А.В. Принципы лазерной доплеровской анемометрии и ее применение для диагностики конденсированных сред // Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы XXIV Междунар. науч. конф. (под науч. ред. В. А. Исаева, А. В. Лебедева) - Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2019. С. 16-22 сент., с.135-138.

6. Гречихин, В.А., Расковская, И.Л., Ринкевичюс, Б.С., Толкачев, А.В. Исследование акустооптического эффекта в области интерференции лазерных пучков // Квантовая электроника. 2003. №8. С. 742-746.

7. Расковская, И.Л., Ринкевичюс, Б.С., Толкачев, А.В., Тихомирова, А.В. Визуализация траекторий пузырьков в акустическом поле // Труды 28-й Международной конференции по компьютерной графике и машинному зрению GraphiCon-2018, Томск, 24–27 сент. 2018 г.

# ПАРАМАГНИТНЫЕ ИОНЫ $\text{Mo}^{3+}$ В ОРТОАЛЮМИНАТЕ ИТТРИЯ

**В.А. Важенин<sup>1</sup>, А.П. Потапов<sup>1</sup>, Г.С. Шакуров<sup>2</sup>, А.Г. Петросян<sup>3</sup>,  
Г.Р. Асатрян<sup>4</sup>, А.В. Фокин<sup>1</sup>,**

*<sup>1</sup>Уральский федеральный университет, Институт  
естественных наук и математики, Россия, 620000,  
Екатеринбург, пр. Ленина, 51*

*<sup>2</sup>Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского,  
Россия, 420029 Казань, ул. Сибирский тракт, 10/7*

*<sup>3</sup>Институт физических исследований НАН РА, Армения,  
Аштарак-2*

*<sup>4</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Россия, С.-  
Петербург*

*e-mail: vladimir.vazhenin@urfu.ru тел.(343)3899723*

**Abstract.** Using high-frequency EPR, it was shown that the signals of  $\text{Mo}^{3+}$  ions observed in the X-range belong to two intradoublet transitions of the same center with  $S = 3/2$ .

Кристаллы  $\text{YAlO}_3$  имеют структуру искаженного перовскита (YAP) с пространственной группой  $R_{3nm}$  ( $D_{2h}^{16}$ ) [1] и параметрами элементарной ячейки:  $a=5.176 \text{ \AA}$ ,  $b=5.332 \text{ \AA}$ ,  $c=7.356 \text{ \AA}$ . Примесные центры молибдена, замещаая ионы  $\text{Al}^{3+}$ , имеют магнитную кратность 4 (группа симметрии позиции  $\bar{1}(C_7)$ ). Они переходят друг в друга при отражении в плоскостях, нормальных к осям **a**, **b**, **c**, вследствие чего в указанных плоскостях две пары центров  $\text{Mo}^{3+}$  становятся эквивалентными, при **V**||**a**, **b**, **c** сигналы четырех центров сливаются.

Спектр ЭПР  $\text{Mo}^{3+}$  ( $S=3/2$ , изотопы  $^{95}\text{Mo}$   $I=5/2$ , распространенность 15.7% и  $^{97}\text{Mo}$   $I=5/2$ , распространенность 9.5%) в YAP впервые наблюдался и был интерпретирован по характеру сверхтонкой структуры авторами [2]. Ориентационное поведение переходов  $\text{Mo}^{3+}$  в YAP исследовано в работе [3]. Считая, что из-за большого начального расщепления детектируется лишь один внутридублетный переход авторы [3]

предположили наличие в YAP двух центров  $\text{Mo}^{3+}$ , один из которых обусловлен ионом  $\text{Mo}^{3+}$  в позиции алюминия, а второй ионом  $\text{Mo}^{3+}$  в той же позиции, но с расположенным поблизости дефектом. Угловая зависимость сигналов этих центров  $\text{Mo}^{3+}$  в трех кристаллографических плоскостях было описано ромбическими спиновыми гамильтонианами (СГ) с эффективным спином  $S = \frac{1}{2}$  [3].

Настоящая работа посвящена исследованию и детальному описанию спектра центров  $\text{Mo}^{3+}$  в кристаллах YAP, легированных европием.

Выращивание монокристаллов  $\text{YAlO}_3:^{151}\text{Eu}$  проводилось методом вертикальной направленной кристаллизации с использованием высокочистого оксида иттрия (марки ИтО-В), кристаллического сапфира (99.95%) и изотопа европия  $^{151}\text{Eu}_2\text{O}_3$  (97.5%  $^{151}\text{Eu}$  и 2.5%  $^{153}\text{Eu}$ ). Для стабилизации в решетке достаточных количеств центров  $\text{Eu}^{2+}$  в расплавы дополнительно вводили  $\text{SiO}_2$ .

Измерения угловых зависимостей при температурах 300 К и 110 К проводились на спектрометре трехсантиметрового диапазона EMX Plus Bruker. Для исследований в диапазоне частот (37–850 GHz) использовался широкополосный ЭПР-спектрометр, измерения на нем выполнялись при температуре жидкого гелия в магнитных полях до 900 мТ.

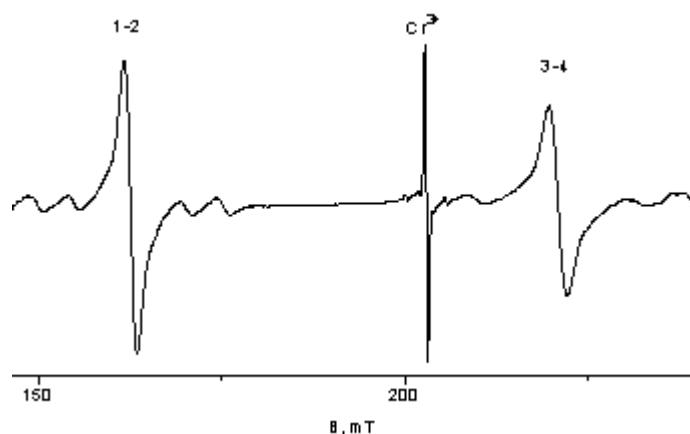


Рис. 1. Сигналы  $\text{Mo}^{3+}$  и запрещенный переход  $\text{Cr}^{3+}$  в ориентации  $B \parallel c$  при 300 К

На частоте 9800 МНz наблюдались переходы центров  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  [4],  $\text{Mo}^{3+}$ , а наиболее интенсивными в спектре оказались

сигналы центров  $\text{Cr}^{3+}$  (рис.1), исследованных в работах [5-7].

Ориентационное поведение положений переходов в трехсантиметровом диапазоне вблизи плоскости  $\text{cb}$  и частотно-полевая зависимость центров  $\text{Mo}^{3+}$  приведены на рис. 2-3.

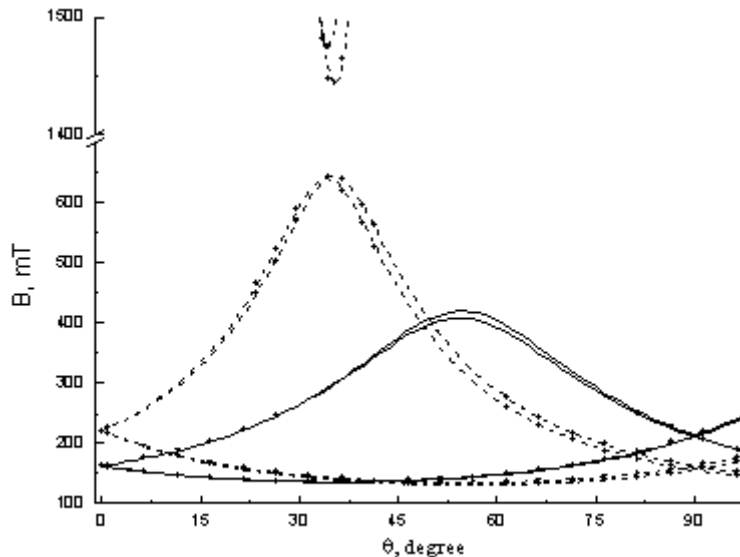


Рис. 2. Ориентационное поведение положений резонансных переходов центров  $\text{Mo}^{3+}$  при вращении магнитного поля вблизи плоскости  $\text{zy}$  ( $\text{cb}$ ), точки – экспериментальные значения, кривые – расчет с параметрами из таблицы (300К)

Предположение [3], что второй центр  $\text{Mo}^{3+}$  (второй сигнал молибдена на рис. 1) обусловлен ионом молибдена в позиции  $\text{Al}^{3+}$ , ассоциированным с неким дефектом, не кажется правдоподобным. Поскольку зарядовые состояния примесного и матричного ионов одинаковы, нет разумных механизмов ассоциации  $\text{Mo}^{3+}$  с дефектами. Энергетическая невыгодность локализации  $\text{Mo}^{3+}$  в междоузлии YAP с триклинной симметрией убедительно показана в [8].

С другой стороны, низкая симметрия позиции  $\text{Al}^{3+}$  (и  $\text{Mo}^{3+}$ ) и, следовательно, наличие недиагональных слагаемых тонкой структуры СГ может приводить к заметной вероятности второго внутридублетного перехода. Такая ситуация нами наблюдалась на центрах хрома в кристаллах  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  и  $\text{Sc}_2\text{SiO}_5$  [9].

В fitting процедуре оцифрованных нами угловых зависимостей положений сигналов работы [2], предполагая, что спектр соответствует центру с  $S=3/2$ , были получены параметры, приведенные в таблице. Расчетная величина начального



расщепления 75 GHz, экспериментальная - 75.8 GHz. Большое среднеквадратичное отклонение  $F$  обусловлено погрешностью оцифровки. В следующих колонках таблицы приведены результаты оптимизации параметров СГ на массиве наших данных, полученных при комнатной температуре, а также при 110 К, без учета и с учетом высокочастотных измерений (рис. 3).

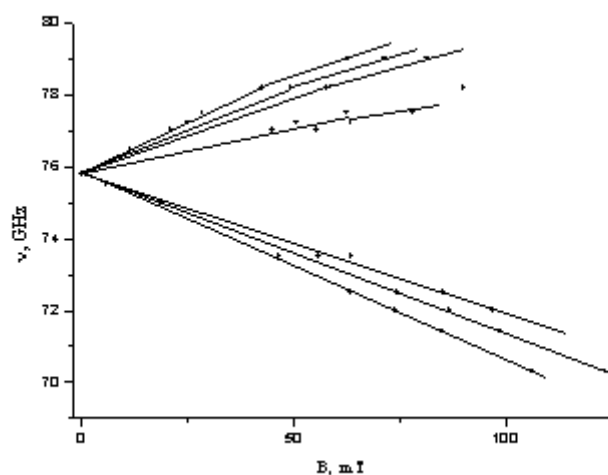


Рис. 3. Частотно-полевая зависимость центров  $\text{Mo}^{3+}$  при 4.2 К

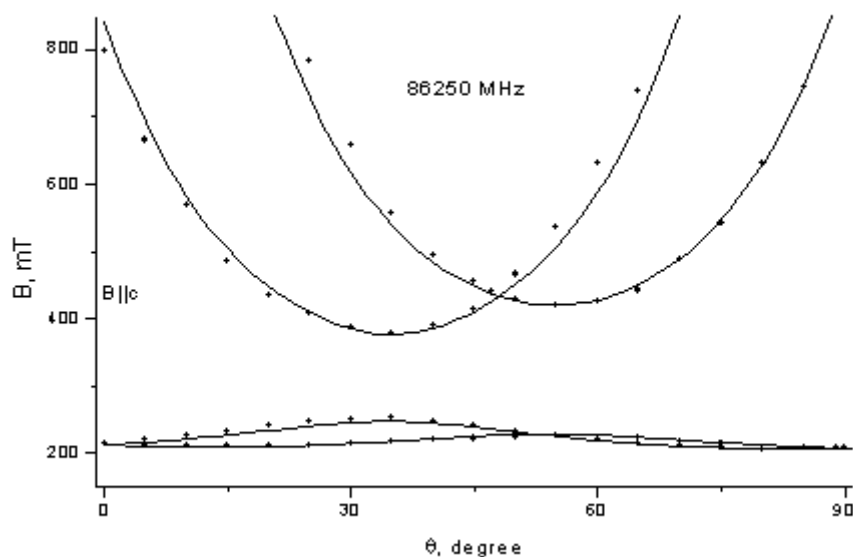


Рис. 4. Угловая зависимость положений переходов центров  $\text{Mo}^{3+}$  при вращении магнитного поля в плоскости  $zy$  (cb) при 4.2 К на частоте 86.250 GHz, точки – экспериментальные значения, кривые – расчет с параметрами из таблицы (300К)

Измеренная угловая зависимость положений резонансных междулетных переходов центров  $\text{Mo}^{3+}$  на частоте 86.25 GHz хорошо описывается расчетными кривыми (рис. 4).

Таким образом, полученные результаты подтверждают вывод о том, что наблюдаемые в трехсантиметровом диапазоне сигналы центров  $\text{Mo}^{3+}$  обусловлены двумя внутридублетными переходами одного центра с электронным спином  $S=3/2$ .

Таблица. Параметры спинового гамильтониана центров  $\text{Mo}^{3+}$  в  $\text{YAlO}_3$  в системе координат:  $x||a, y||b, z||c$  ( $b_{nm}, c_{nm}$  и среднеквадратичное отклонение  $F(N)$  приведены в МГц,  $N$  – число использованных экспериментальных положений сигналов)

параметры	данные [2], 20К	данная работа, 300К	данная работа, 110К	данная работа, 110К и 4.2К
$g_x$	1.961	1.970	1.9695	1.9695
$g_y$	1.916	1.975	1.9733	1.9733
$g_z$	1.982	1.970	1.9698	1.9698
$b_{20}$	-8400*	-10350*	-10792*	-10797*
$b_{21}$	-22150	-23030	-25427	-25515
$b_{22}$	-11200	-9940	-12940	-12947
$c_{21}$	104450	113560	114170	114175
$c_{22}$	-17400	-20560	-19260	-19238
$F(N)$	250 (190)	32 (162)	3(6)	3(7)

\* знак  $b_{20}$  не определялся

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (3.6115.2017/8.9) и Программы президиума РАН 1.26 в КФТИ КазНЦ РАН. Измерения проведены на спектрометрах КФТИ и Центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии» УрФУ.

### Литература

1. S. Geller, E.A. Wood. Acta Cryst. 9, 563 (1956).
2. Г.Р. Асатрян, J. Rosa. ФТТ 44, 830 (2002).
3. V. Laguta, A.M. Slipenyuk, J. Rosa, M. Nikl, A. Vedda, K. Nejezchleb, K. Blazek. Radiation Measurements 38, 735 (2004).
4. В.А. Важенин, А.П. Потапов, Г.Р. Асатрян, А.Г. Петросян, К.Л. Ованесян, А.В. Фокин. ФТТ 59, 1787 (2017).
5. A. Pinto, N.Z. Sherman, M.J. Weber. J. Magn. Res. 6, 422 (1972).
6. M. Yamaga, H. Takeuchi, T.P.J. Han, B. Henderson. J. Phys.: Cond. Matter. 5, 8097 (1993).

7. I. Stefaniuk, C. Rudowicz, P. Gnutek, A. Suchocki. *Appl. Magn. Reson.* 36, 371 (2009).
8. В.А. Важенин, А.П. Потапов, А.Г. Петросян, Г.Р. Асатрян, А.В. Фокин, М.Ю. Артёмов. *ФТТ* 61, 1143 (2019).
9. В.А. Важенин, А.П. Потапов, Г.С. Шакуров, А.В. Фокин, М.Ю. Артёмов, В.А. Исаев. *ФТТ* 60, 2003 (2018).

# МИКРОСТРУКТУРА NI-ПОКРЫТИЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВЫСОКОИНТЕНСИВНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

**С.С. Ануфрик, Н.Г. Валько**

*Учреждение образования «Гродненский государственный  
университет им. Я. Купалы»*

*230023, Беларусь, г. Гродно, ул. Ожешко, 22*

*e-mail: Anufrik@grsu.by, N.Valko@grsu.by*

В настоящей работе представлен анализ двух режимов обработки поверхности лазерным излучением YAG: Nd<sup>3+</sup> лазера Ni-покрытий, осажденных на сталь 08кп при плотности катодного тока 2 А/дм<sup>2</sup> с предварительным реверсом в течение 5 мин. Актуальность исследований обусловлена необходимостью разработки режимов комплексного воздействия высокоэнергетического и высокоинтенсивного излучения на структуру и свойства защитных гальванических покрытий на основе никеля [1-2].

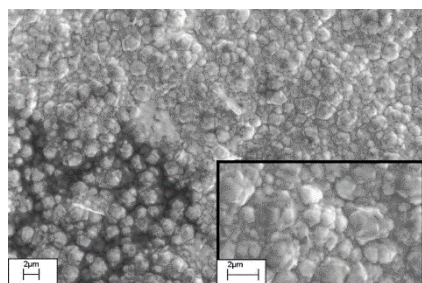
С целью выявления структурных изменений на модифицированной поверхности Ni-покрытий исследования проводились в двух зонах: в центре лазерного воздействия (с-зона) и области на краю пятна лазерного воздействия, р-зона [1]. Морфология поверхности и элементный состав исследовались на растровом электронном микроскопе LEO 1455VP и рентгеновском микроанализаторе X-Max<sup>N</sup> OXFORD INSTRUMENTS.

В таблице 1 представлены режимы облучения поверхности никелевых покрытий. Модификация поверхности исследуемых образцов производилась YAG:Nd<sup>3+</sup> лазером LS-2151 Lotis наносекундной длительности в одноимпульсном режиме.

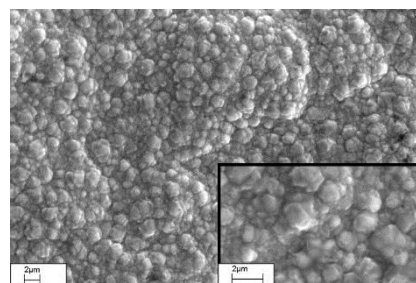
На рис. 1-4 представлены морфология поверхности и элементный состав поверхности Ni-покрытий в зоне воздействия ЛИ с плотностью мощности излучения  $7,3 \cdot 10^6$  Вт/см<sup>2</sup> (рис. 1,2) и  $10,5 \cdot 10^6$  Вт/см<sup>2</sup> (рис. 3,4), соответственно.

Таблица 1. Режимы облучения лазерным излучением Ni-покрытий

Режимы облучения ЛИ	Параметры облучения		
	Длина волны излучения, нм	Длительность импульса	Плотность мощности ЛИ, Вт/см <sup>2</sup>
Режим 1	532	16 нс	$7,3 \cdot 10^6$
Режим 2	532	16 нс	$10,5 \cdot 10^6$



р-зона



с-зона

Рис. 1. Морфология поверхности Ni покрытий, модифицированных ЛИ с плотностью мощности  $7,3 \cdot 10^6$  Вт/см<sup>2</sup>

Как видно из рис. 1-2 воздействие излучения второй гармоники наносекундной длительности с плотностью мощности излучения  $7,3 \cdot 10^6$  Вт/см<sup>2</sup> не приводит к оплавлению материала покрытия. Сравнивая р- и с- зоны воздействия лазерного пучка, следует отметить некоторую неоднородность нанесенного гальванического покрытия вне зоны модификации. В центральной зоне воздействия ЛИ наблюдается ровная, однородная геометрия поверхности.

На рис. 2 темная зона соответствует области воздействия лазерного излучения. Как видно, на границе р-зоны лазерного воздействия значительно увеличилась концентрация кислорода до 15 ат%, что связано с окислением никеля при сверхбыстром охлаждении на воздухе после лазерного облучения. При переходе через границу концентрация кислорода снижается, практически до нуля. Воздействие импульсами с плотностью мощности

излучения  $10,5 \cdot 10^6$  Вт/см<sup>2</sup> (рис. 3,4) приводит к формированию более мелкой, однородной структуры с незначительными очагами оплавления.

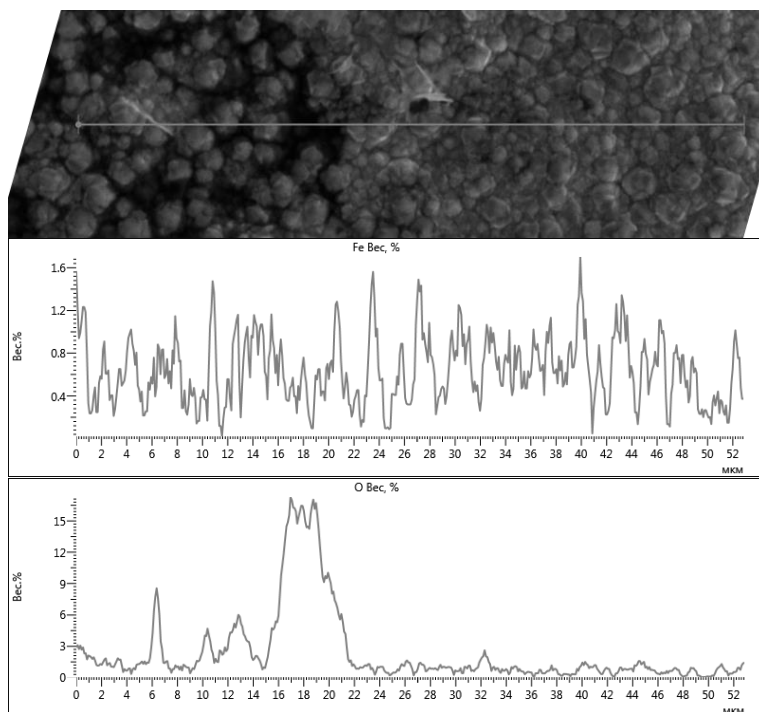


Рис. 2. Морфология поверхности и распределение концентрации Fe и O вдоль линии сканирования по поверхности р-зоны Ni покрытий, модифицированных ЛИ с плотностью мощности  $7,3 \cdot 10^6$  Вт/см<sup>2</sup>

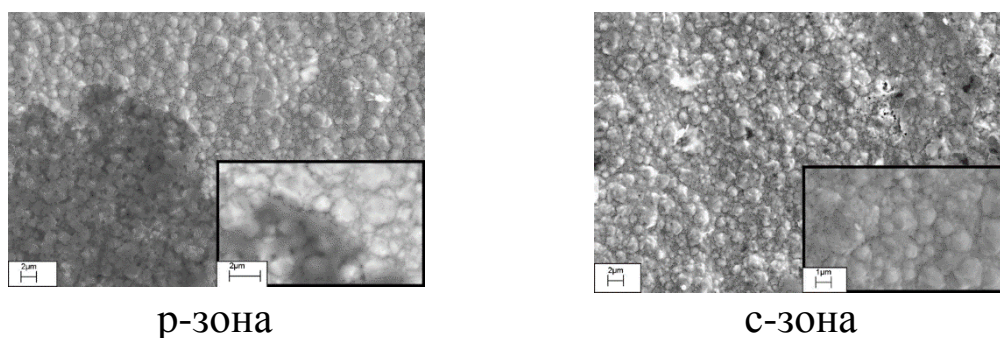


Рис. 3. Морфология поверхности Ni- покрытий, модифицированных ЛИ с плотностью мощности  $10,5 \cdot 10^6$  Вт/см<sup>2</sup>

На рис. 4 видно, что на границе р-зоны на краю области воздействия концентрация кислорода составляет 30 ат%. При переходе через границу лазерного воздействия концентрация кислорода резко снижается, практически до нуля, а концентрация

железа, напротив увеличивается, что может быть связано с формированием более плотной структуры покрытия в зоне облучения.

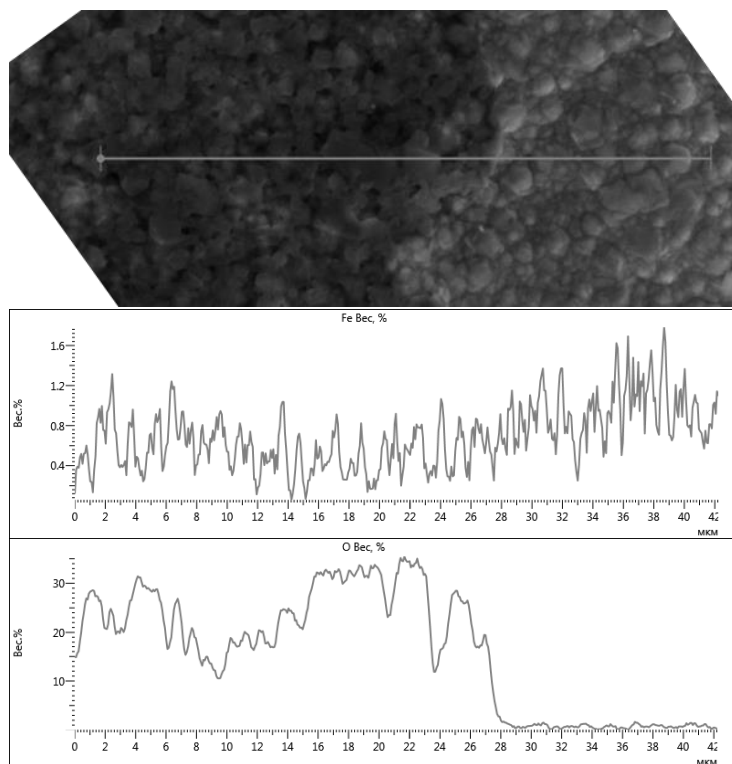


Рис. 4. Морфология поверхности и распределение концентрации Fe и O вдоль линии сканирования по поверхности р-зоны Ni покрытий, модифицированных ЛИС плотностью мощности  $10,5 \cdot 10^6$  Вт/см<sup>2</sup>

### Литература

1. Ануфрик С.С., Валько Н.Г., Лукашик О.А. /Глава 24 в монографии Перспективные материалы и технологии /Под.ред. В.В. Клубовича. Т. 2., Витебск: УО «ВГТУ», 2017. 453 с.
2. Ануфрик, С.С. Влияние рентгеновского излучения на термическую стабильность Ni покрытий при лазерном облучении/С.С. Ануфрик, Н.Г. Валько, В.Ч. Белаш // Оптика и спектроскопия конденсированных сред : материалы XXIV Междунар. науч. конф., Краснодар/оргкомитет: В.А. Исаев, С.С. Ануфрик, Е.В. Жариков, В.Б. Кравченко, Г.П. Яблонский, и др.- Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2018 .- С.61-64

# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЛЮМИНОФОРОВ В СИСТЕМЕ $\text{PbF}_2\text{-ErF}_3$

М.Н. Маякова<sup>1</sup>, О.Б. Петрова<sup>2</sup>,  
В.А. Смирнов<sup>2</sup>, А.В. Хомяков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Россия,  
119991, Москва, ул. Вавилова, д. 38*

<sup>2</sup>*Российский химико-технологический университет  
им. Д.И. Менделеева, Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9  
e-mail: mn.mayakova@gmail.com*

**Abstract.** The luminescence spectra of solid solutions in the  $\text{PbF}_2\text{-ErF}_3$  system were studied. The samples were obtained by coprecipitation from aqueous solutions. The most intense bands correspond to the blue ( $^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ) and green ( $^4\text{S}_{3/2} + ^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ) ranges of the spectrum, the red component of the spectrum in all samples is weak. We explain this to the low phonon energy of the lead fluoride lattice. This fact leads to changing of the phosphor luminosity from green-blue to green with increasing of  $\text{Er}^{3+}$  concentration.

Фторидные соединения и твердые растворы с флюоритовой структурой в системах фторидов  $\text{MF}_2\text{-RF}_3$  с общей формулой  $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  и широкой областью гомогенности, которая может достигать 50 мол. %, представляют огромный интерес для исследования в качестве материалов фотоники, в частности, в качестве люминофоров. Фторид свинца кристаллизуется в двух модификациях: низкотемпературная модификация со структурным типом котунита (пр.гр.  $Pnma$ ) и высокотемпературная модификация со структурой флюорита (пр.гр.  $Fm\bar{3}m$ ), твердые растворы на основе которой и вызывают наибольший интерес.

В данной работе методом соосаждения из водных растворов при комнатной температуре получены образцы во всём диапазоне концентраций в системе  $\text{PbF}_2\text{-ErF}_3$ . На рентгенограммах образцов, осажденных из растворов ( $C_{\text{H}} = 0,08 \text{ M}$ ,  $C_{\text{F}} = 5 \text{ M}$ , десятикратный избыток HF) с относительным содержанием эрбия 1, 5, 10 мол. % являются двухфазными: первая фаза –



низкотемпературная модификация фторида свинца (пр.гр.  $Rnma$ ) и вторая фаза – твёрдый раствор на основе высокотемпературной кубической модификации фторида свинца  $Pb_{1-x}Er_xF_{2+x}$  (пр.гр.  $Fm\bar{3}m$ ). Анализ параметров решетки высокотемпературной фазы фторида свинца показывает, что в области малых концентраций (1 и 5 мол. %) параметр не меняется, стабилизируется при номинальном содержании эрбия  $x = 0,07-0,08$ . При увеличении содержания эрбия в исходном растворе в области концентраций от 20 до 50 мол.% осаждаются однофазные образцы, представляющие собой твёрдый раствор на основе фторида свинца  $Pb_{1-x}Er_xF_{2+x}$ . В однофазной области параметр решётки монотонно убывает, в соответствии с законом Вегарда, подчиняясь уравнению [1]. Таким образом, в этой области реальный состав близок к номинальному. Во второй, двухфазной, области параметр почти не меняется, а состав соответствует  $x=0,42$ . Расчетная область кристаллизации однофазных порошков составила  $\sim 12-42$  мол. %  $ErF_3$ .

При увеличении относительного содержания эрбия в исходном растворе свыше 50 мол.% получен двухфазный образец, вторая фаза в котором является твёрдым раствором  $Er_{1-y}Pb_yF_{3-y}$  (гексагональная сингония). В образце, осажденном из раствора с номинальным относительным содержанием эрбия 90 мол. %, пики фазы со структурой флюорита слабо различимы, и расчет параметров решётки затруднителен. Зависимость параметров решетки кубического твёрдого раствора флюоритовой структуры  $Pb_{1-x}Er_xF_{2+x}$  от номинального состава приведена на рис. 1.

Спектры люминесценции  $Er^{3+}$  в порошках исследовали с помощью прибора Fluorolog 3D (Horiba Jobin Yvon), для возбуждения использовали диод  $\lambda^{возб} = 377,0$  нм. Спектры регистрировали в видимой области при комнатной температуре с использованием специальной ячейки [2].

На спектрах люминесценции (рис. 2) различимы характерные переходы  $Er^{3+}$ . Интенсивность линий возрастает для образцов с относительным номинальным содержанием от 1 до 20 мол. %, а с дальнейшим увеличением концентрации эрбия падает, что обусловлено концентрационным тушением люминесценции.

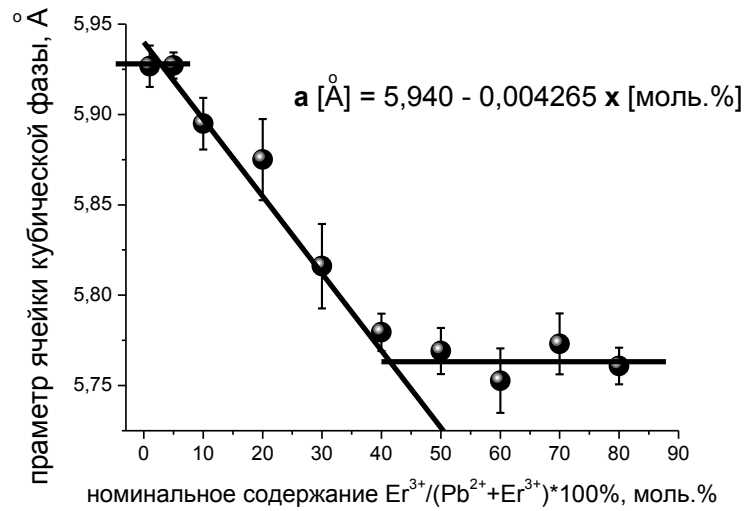


Рис. 1. Параметры решётки твёрдых растворов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Er}_x\text{F}_{2+x}$

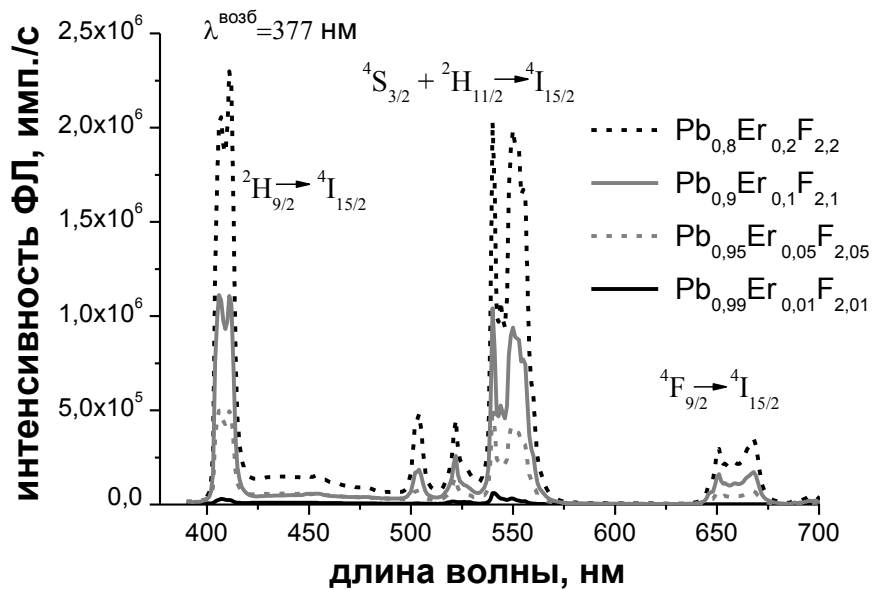


Рис. 2. Спектры люминесценции образцов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Er}_x\text{F}_{2+x}$  ( $x = 0,01-0,20$ )

Наиболее интенсивны полосы, соответствующие переходам  ${}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  и  ${}^4\text{S}_{3/2} + {}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ , лежащие в синей и зелёной частях спектра. Красная составляющая во всех образцах слабо интенсивна. Мы связываем это с малой энергией фононов решётки фторида свинца ( $250 \text{ см}^{-1}$  для номинально чистого  $\beta\text{-PbF}_2$  [3]). Так в оксидных и оксофторидных стёклах, обладающих

энергиями фононов в 4-5 раз большими, интенсивность перехода на 540 нм превышает интенсивность перехода на 410 нм [4-5].

Такой характер спектров приводит к тому, что цвет свечения люминофоров меняется с зелено-голубого до зеленого по мере роста концентрации Er (таблица 1).

Таблица 1. Координаты цветности (CIE 1931) в зависимости от номинальной концентрации  $\text{ErF}_3$

Номинальное содержание $\text{ErF}_3$ , мол. %	Координаты цветности, X-Y	Номинальное содержание $\text{ErF}_3$ , мол. %	Координаты цветности, X-Y
1	0,2197-0,3958	50*	0,2209-0,2368
5	0,2395-0,4432	60*	0,2190-0,2916
10	0,2621-0,5273	70*	0,1971-0,0631
20	0,2666-0,5241	80*	0,1541-0,0855
30	0,2683-0,5341	90*	0,1573-0,0637
40	0,2614-0,5663	100*	0,1451-0,0744

\* - очень слабая люминесценция

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ грант № 14-13-01074 П.

### Литература

1. Бучинская И.И., Федоров П.П. // Успехи химии (2004). Т. 73, № 4. С. 404-434.
2. Патент РФ № 154433. Кювета. И.Х. Аветисов, А.В. Хомяков, А.Ю. Зиновьев, А.Г. Чередниченко, Р.И. Аветисов. 30.07.2015
3. Zeng F., Ren G., Qiu X., Yang Q., Chen J. // J. Non-Cryst. Sol. (2008) V. 354. pp. 3428-3432.
4. Мамаджанова Е.Х., Голубев Н.В., Малашкевич Г.Е., Сигаев В.Н. // Успехи в химии и химической технологии. (2010) Т. 24. № 6(111). С. 71-73.
5. Севостьянова Т.С., Жукова Е.В., Петрова О.Б., Хомяков А.В. // Успехи в химии и химической технологии. (2015) Том 29. № 3(162). С. 64-67.

# НЕЛИНЕЙНЫЙ ОПТИЧЕСКИЙ ОТКЛИК МОНОСЛОЯ КВАНТОВЫХ ИЗЛУЧАТЕЛЕЙ С V СХЕМОЙ ОПТИЧЕСКИХ ПЕРЕХОДОВ

Р.Ф. Маликов<sup>1,\*</sup>, Д.Я. Байрамдурдыев<sup>1</sup>,  
И.В. Рыжов<sup>2</sup>, В.А. Малышев<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>*Башкирский государственный педагогический университет  
им. М. Акмуллы, 450000, г. Уфа, ул. Октябрьской революции 3А,  
Россия. Email: rfmalikov@mail.ru, d.bayramdurdiyev@gmail.com*

<sup>2</sup>*Российский государственный педагогический университет  
им. А. И. Герцена, 191186, г. Санкт-Петербург, наб. р. Мойки 48,  
телефон (812)3144885, Россия. Email: igoryzhov@yandex.ru*

<sup>3</sup>*Zernike Institute for Advanced Materials, University of Groningen  
Nijenborgh 4, 9747 AG Groningen, The Netherlands.  
E-mail: v.malyshev@rug.nl*

**Abstract.** We study theoretically nonlinear optical response of a monolayer of three-level quantum emitters with a doublet in the excited state. It is shown that the response reveals multistability. The stability of different branches of the response is explored. In a certain frequency range, the monolayer operates as a perfect reflector.

**Введение.** Методы современной микро- и нанотехнологии позволяют синтезировать объекты с необычными электромагнитными свойствами, так называемые метаматериалы [1,2], среди которых двумерные суперкристаллы (СК) полупроводниковых квантовых точек (ПКТ) [3] и органических полимеров [4] представляют особый интерес. Оптические свойства СК зависят от размера квантовых точек, их формы, химического состава и геометрии решетки и могут быть целенаправленно контролируемы (см. публикацию [5] и ссылки в ней), что создает платформу для применения подобных объектов в нанофотонике.

В настоящей работе теоретически исследуется стационарный нелинейный оптический отклик монослоя, состоящего из регулярно расположенных квантовых излучателей (КИ) с дублетом в возбужденном состоянии (так называемая V схема оптических

переходов) [6,7]. В качестве такого излучателя может выступать ПКТ с вырожденной валентной зоной в магнитном поле [8]. Благодаря высокой плотности КИ и их большой силе осциллятора переходов, диполь-дипольное взаимодействие КИ играет определяющую роль в оптическом отклике монослоя. Взаимное влияние имманентной нелинейности КИ и диполь-дипольного взаимодействия последних, обеспечивающего положительную обратную связь, может приводить к богатой оптической динамике монослоя, включая мультстабильность, автоколебания и динамический хаос [9-12].

**Модель.** Мы моделируем КИ трехуровневой квантовой системой, включающей основное состояние  $|1\rangle$  и дублет  $|2\rangle$  и  $|3\rangle$  в возбужденном состоянии. Оптически разрешенными являются переходы  $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$  и  $|1\rangle \leftrightarrow |3\rangle$ , характеризующиеся дипольными моментами переходов  $d_{21}$  и  $d_{31}$  и константами затухания  $\gamma_{21}$  и  $\gamma_{31}$ .  $\gamma_{32}$  – константа безызлучательной релаксации в дублете.

Предполагается, что система подвергается действию внешнего гармонического поля с Раби амплитудой  $\Omega_0$  и частотой  $\omega_0$ , падающего нормально к поверхности монослоя и квазирезонансного переходам в КИ.

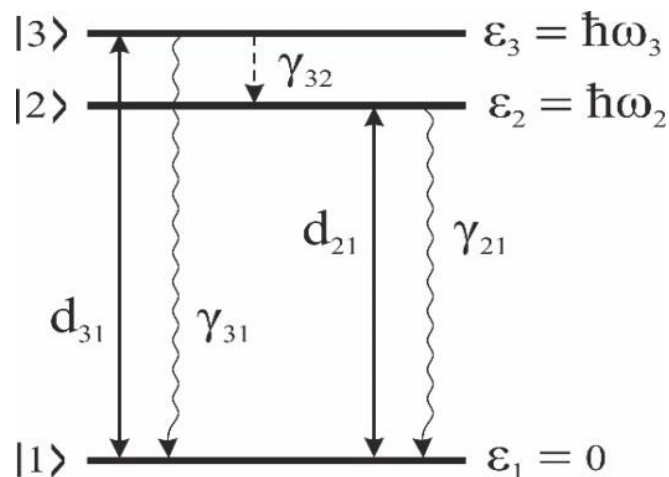


Рис. 1. Схема энергетических уровней и переходов изолированного КИ

**Результаты.** В численных расчетах константы, определяющие  $\gamma_R$  и  $\Delta_L$ , выбирались подобными СК ПКТ [3, 9-11]:  $\lambda \sim 100 \div 200 \text{ nm}$ ,  $a \sim 10 \div 20 \text{ nm}$ ,  $\gamma_{31} \sim 3 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ . Тогда типичные значения параметров  $\gamma_R \sim 100 \gamma_{31}$  и  $\Delta_L \sim 1000 \gamma_{31}$ . Варьируемыми

величинами являлись дублетное расщепление  $\Delta_{32}$ , отстройка от резонанса  $\Delta_{31}$  и константа релаксации в дублете  $\gamma_{32}$ .

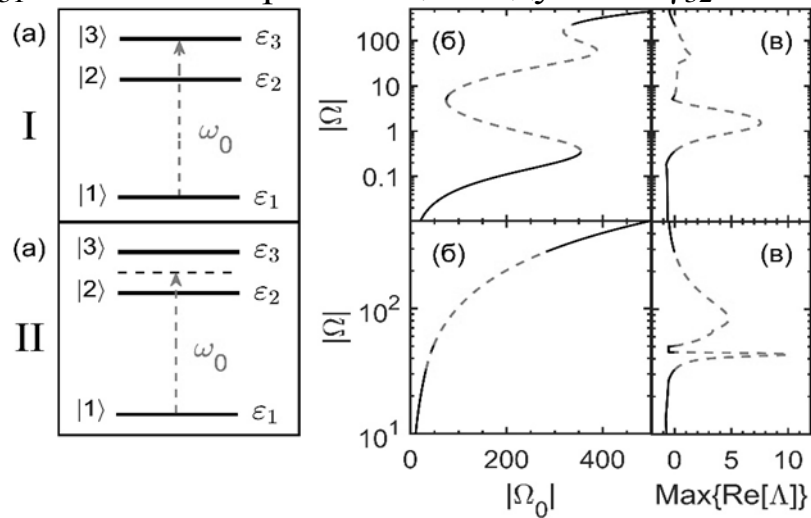


Рис. 2. (а) – схема возбуждения КИ, (б) – стационарное решение для действующего на КИ поля  $|\Omega|$  в зависимости от внешнего  $|\Omega_0|$ , (в) – реальная часть старшего показателя Ляпунова,  $\text{Max}\{\text{Re}[\Lambda]\}$ , как функция  $|\Omega|$ . Параметры расчёта указаны в тексте. Все величины даны в единицах

$\gamma_{31}$

Результаты расчетов, полученные для  $\Delta_{32} = 100\gamma_{31}$  и  $\gamma_{32} = 0.01\gamma_{31}$ , представлены на рис. 2 для двух случаев возбуждения: в резонанс с переходом  $|1\rangle \leftrightarrow |3\rangle$  ( $\Delta_{31} = 0$ ) и в центр дублета ( $\Delta_{31} = -\Delta_{21} = \Delta_{32}/2$ ). Как следует из рисунков стационарный отклик монослоя (зависимости действующего на КИ поля  $|\Omega|$  от внешнего  $|\Omega_0|$ , панели (б) на рис.2) демонстрирует многозначность решения. Для анализа стабильности был использован метод показателей Ляпунова  $\Lambda$  [10]. Зависимости  $\text{Max}\{\text{Re}[\Lambda]\}$  от  $|\Omega|$  приведены на панели (в). Сплошные (пунктирные) участки кривых обозначают области устойчивости (неустойчивости) решений.

Мы также рассчитали коэффициент отражения мощности  $R = |\Omega_{\text{refl}}/\Omega_0|^2$ , где  $\Omega_{\text{refl}} = \gamma_R(\rho_{31} + \mu\rho_{21})$  – отраженное поле, в области резонанса, перенормированного полем в ближней зоне, т.е.  $\Delta_{31} = \Delta_L = 1000\gamma_{31}$ . Результаты представлены на рис. 3. На левой панели изображен линейный коэффициент отражения  $R$  (для слабого внешнего поля) как функция отстройки от резонанса  $\Delta_{31}$ . Из графика следует, что  $R$  имеет максимум при  $\Delta_{31} = 2050\gamma_{31}$ , причем, в этой точке  $R$  близок к единице, т.е. монослой

практически полностью отражает падающее поле. Тот факт, что это происходит не при перенормированном ближнем полем резонансе  $\Delta_{31} = 1000\gamma_{31}$ , как можно было ожидать [11], и имеет простое объяснение: система с V конфигурацией оптических переходов представляет собой два осциллятора, связанных ближним полем, что и является причиной дополнительной перенормировки частоты резонанса.

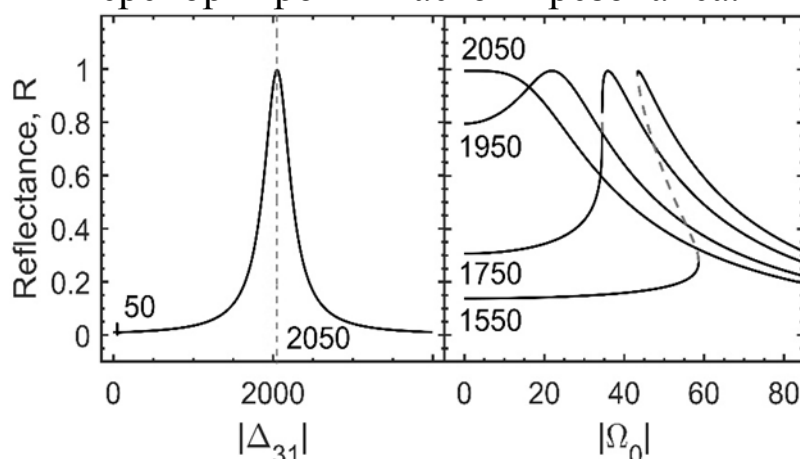


Рис. 3. Слева: линейный коэффициент отражения  $R$  как функция отстройки  $\Delta_{31}$ , рассчитанный для расщепления дублета  $\Delta_{32} = 100$ . Справа: зависимость коэффициента отражения  $R$  от напряженности внешнего поля  $|\Omega_0|$ , рассчитанный для значений  $\Delta_{31}$ , указанных на панели. Значение  $\Delta_{31} = 1750$  – порог возникновения бистабильности

Левая панель рис. 3 показывает полевую зависимость коэффициента отражения  $R$  для набора значений отстройки от резонанса  $\Delta_{31}$  (даны на панели). Как видно, поведение  $R$  существенно отличается для различных  $\Delta_{31}$ . Более того, в некотором диапазоне изменения  $\Delta_{31}$  коэффициент отражения является трехзначной функцией  $|\Omega_0|$ , что означает бистабильность. Ветви с отрицательным наклоном (пунктирные) неустойчивы, в то время как две другие с положительным наклоном (сплошные) устойчивы.

**Заключение.** Монослой квантовых V излучателей представляет собой перспективную систему для нанофотоники. В определённой полосе частот монослой полностью отражает падающее поле, т.е. является идеальным нанометровым зеркалом, которое, кроме того, бистабильно. В качестве реализации подобной системы может рассматриваться суперкристалл из ПКТ с вырожденной валентной зоной (в частности, ПКТ CdSe и CdTe) [8], помещенный в магнитное поле.

## Литература

1. Zheludev N.I. // *Science*. 2010. V.328. P.582.
2. Soukoulis C.M., Wegener M. // *Science*. 2010. V.330. P. 1633.
3. Boneschancher M.P., Evers W.H., Geuchies J.J. et. al. // *Science*. 2014. V.344. P.1377.
4. Liu W., Luo X., Bao Y. et.al. // *Nat. Chem*. 2017. V.9. P.563.
5. Baimuratov A.S., Rukhlenko I.D., Turkov V.K. et. al. // *Sci. Rep*. 2013. V.3. P.1727.
6. Власов Р.А., Лемеза А.М., Гладуш М.Г. // *ЖПС*. 2013. Т.80. С.698.
7. Байрамдурдыев Д.Я., Маликов Р.Ф. и др. // *Материалы Международной конференции «Наука 2020» (Уфа, 2019)*.
8. Efros Al.L., Rosen M. et. al. // *Phys. Rev. B*. 1996. V.54. P.4843.
9. Malikov R.F., Ryzhov V.I., Malyshev B.A. et. al. // *EPJ Web of Conference*. 2017. V.161. P.02014.
10. Zapatero P.Á., Malikov R.F., Ryzhov I.V. et. al. // *arXiv: 1806.00387*. 2018.
11. Malyshev V.A., Zapatero P.A., Malyshev A.V. et. al. // *J. Phys. Conf. Ser*. 2019. V.1220. Art. no. 012006.
12. Маликов Р.Ф., Малышев В.А. // *Опт. и спектр*. 2017. Т.122. С.1000.



# ИОННО-ЛУЧЕВАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ НАНОГЕТЕРОСТРУКТУР InGaAs/GaAs С ПРОМЕЖУТОЧНОЙ ПОДЗОНОЙ ДЛЯ ФОТОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ

Л.С. Лунин<sup>1,2</sup>, М.Л. Лунина<sup>2</sup>, Д.Л. Алфимова<sup>2</sup>,  
Д.А. Арустамян<sup>1</sup>, А.Е. Казакова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Южно-Российский государственный политехнический  
университет (НПИ) имени М.И. Платова,  
Россия, 346428, г. Новочеркасск, ул. Просвещения 132

<sup>2</sup> Федеральный исследовательский центр Южный научный центр  
Российской академии наук,  
Россия, 344006, Ростов-на-Дону, ул. Чехова, 41  
\*E-mail: lunin\_ls@mail.ru

**Abstract.** Demonstrated experimentally the possibility of growing nanoheterostructures InGaAs/ GaAs by ion-beam crystallization.

Исследуемые наногетероструктуры были выращены методом ионно-лучевой кристаллизации (ИЛК) [1-3] на подложках арсенида галлия АГЧО (100) с концентрацией носителей заряда  $n$ -типа порядка  $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  диаметром 35 мм. Выращивание наногетероструктур  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  проводилось на экспериментальной установке ионно-лучевой кристаллизации, выполненной на базе стандартной ростовой камеры с двухуровневой вакуумной системой, источника ионов КЛАН-53 М, блока электропитания СЕФ-53 М, системы газоподачи и автоматической заслонки. Исследование поверхности наногетероструктур  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  проводили на атомно-силовом микроскопе NM-MDT Ntegra и сканирующем электронном микроскопе Quanta 200 [4].

На рис. 1 представлены результаты АСМ-исследований образца полученного при температуре подложки  $550^\circ\text{C}$ , времени кристаллизации 3 минуты, энергии 1000 эВ и значении тока пучка 25 мА. Экспериментальные исследования по выращиванию наногетероструктур  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  при увеличении энергии

ионов в диапазоне 1100-1200 эВ, тока ионного пучка 28-30 мА показали, что распределение нанокристаллов по размерам становится больше в диапазоне от 25 до 80 нм. При этом уменьшается их плотность, разброс по высоте и расположение нанокристаллов становится менее однородным. Ширина оснований нанокристаллов и островков имеет диапазон 40-80 нм.

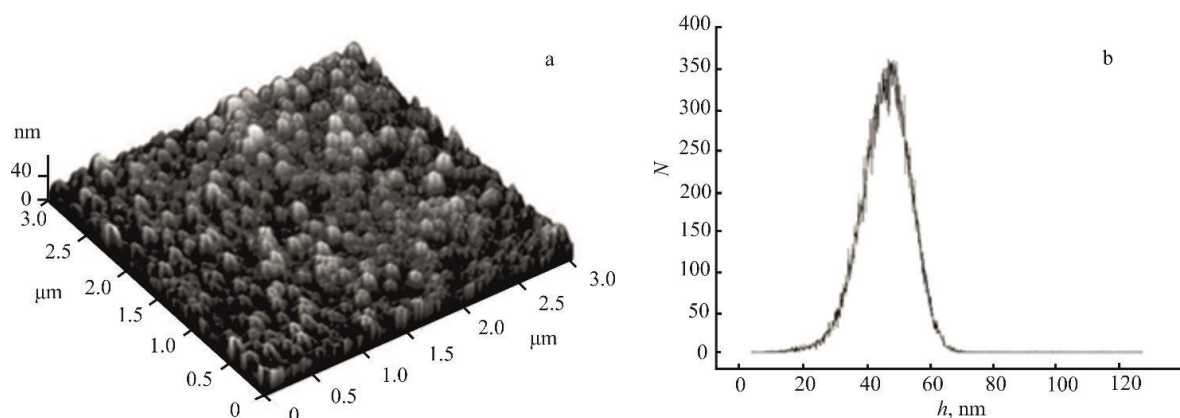


Рис. 1. а) 3D АСМ-изображение нанокристаллов  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}(\text{GaAs})$  полученных методом ИЛК; б) зависимость количества островков ( $N$ ) от их размера ( $h$ )

При уменьшении скорости роста нанокристаллы, получаемые методом ИЛК характеризуются меньшим разбросом по размерам, высоте и более равномерным расположением на поверхности [5-7]. Характер влияния величины энергии ионов на размеры нанокристаллов представлен на рис. 2.

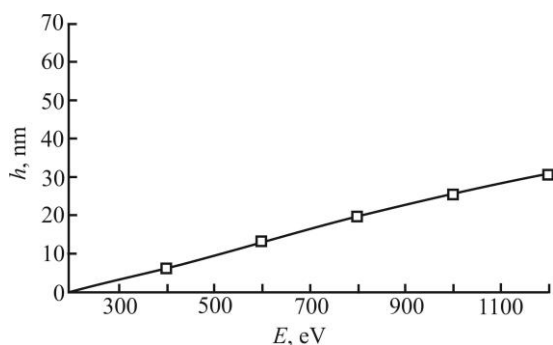


Рис. 2. Влияние энергии ионов на размер нанокристаллов  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}(\text{GaAs})$

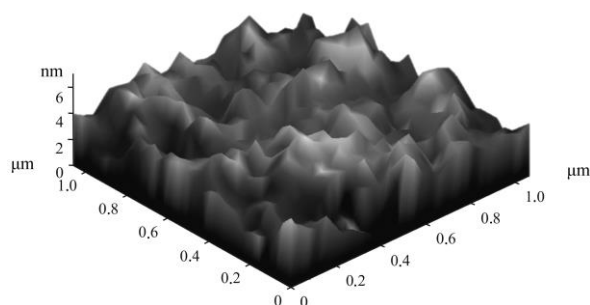


Рис. 3. СЭМ-изображение поверхности нанокристаллов  $\text{InGaAs}(\text{GaAs})$  выращенных при времени роста 8 минут

В проведенной серии экспериментальных исследований было установлено, что оптимальное значение энергии ионов для кристаллизации наногетероструктур  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  лежит в пределах 700-1000 эВ, значение тока пучка - 20-25 мА. При указанных значениях скорость роста составляет примерно 0.5–1 мкм/час.

При длительности ростового процесса до 4 минут характерные размеры нанокристаллов составляют 18-25 нм, средняя высота – около 5-7 нм. Общая поверхностная плотность нанокристаллов составляет  $8 \cdot 10^9 \text{ мм}^{-2}$ . Чем больше время процесса, тем менее выраженным является островковый рост. При длительности процесса 6 минут размеры нанокристаллов увеличиваются, а их количество уменьшается. Размеры нанокристаллов составляют примерно 26-60 нм. Общая поверхностная плотность нанокристаллов имеет порядок  $5 \cdot 10^{10} \text{ мм}^{-2}$ . При увеличении времени процесса до 8 минут на поверхности подложки GaAs образуется практически сплошная нанопленка твердого раствора  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  с шероховатостью не более 6 нм (рис. 3).

В результате проведенных экспериментальных исследований выявлено влияние технологических условий: энергии ионов, ионного тока и продолжительности ростового процесса на параметры кристаллизации наногетероструктур  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  (плотность, латеральный размер, высоту) [7]. Значение энергии ионов 1000 эВ, ток пучка 25 мА и время 8 минут являются оптимальными параметрами для выращивания однородных наногетероструктур  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ .

На рис. 4 представлено схематическое изображение фотоэлектрического преобразователя на основе исследуемой гетероструктуры. Теоретические расчеты напряжения холостого (рис. 5) хода показали, что значение  $U_{\text{xx (теор)}}$  для исследуемых структур достигает 0.84 В, а ток короткого замыкания 35.2 мА. КПД исследуемых структур составил 24.8 %

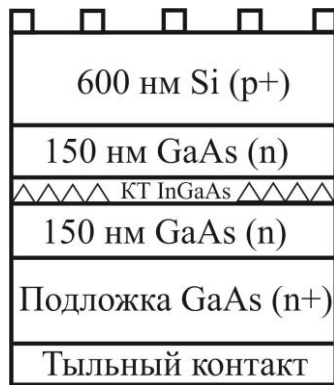


Рис. 4. Схематическое изображение фотопреобразователя на основе гетероструктуры  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ .

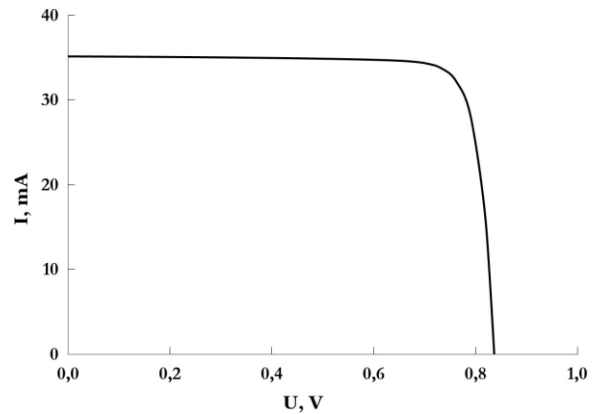


Рис. 5. Вольт-амперная характеристика исследуемого фотопреобразователя.

Работа выполнена в рамках госзадания грант №16.4757.2017/8.9, а также при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований по гранту 17-08-01 206 А.

### Литература

1. Zh.I. Alferov, V.M. Andreev, V.D. Rumyantsev. In: Concentrator Photovoltaic, ed. by A. Luque and V. Andreev [Springer Ser. In Optical Sciences, 130, 25 (2007)].
2. В.Н. Лозовский, Л.С. Лунин. Пятикомпонентные твердые растворы соединений (новые материалы оптоэлектроники). (Ростов-на-Дону, Изд-во СКНЦ ВШ, 1992) с. 193.
3. В.В. Кузнецов, Л.С. Лунин, В.И. Ратушный. Гетероструктуры на основе четверных и пятерных твердых растворов соединений. (Ростов-на-Дону, Изд-во СКНЦ ВШ, 2003) с. 376.
4. M.L. Lunina, A.E. Kazakova, D.A. Arustamyan. Study of properties of multicomponent heterostructures based on AIII BV compounds. Source of the Document Solid State Phenomena, 2017, 728 (2017).
5. L.S. Lunin, M.L. Lunina, A.S. Pashchenko, D.L. Alfimova, D.A. Arustamyan, A.E. Kazakova. Cascade solar cells based on GaP/Si/Ge nanoheterostructures. Technical Physics Letters, 45, 250 (2019).
6. L.S. Lunin, M.L. Lunina, A.E. Kazakova, A.S. Pashchenko, D.L.

Alfimova, D.A. Arustamyan AlInGaPAs/GaAs/Si. Heterostructures for photoelectric converters fabricated by pulsed laser deposition // Technical Physics Letters, 44, 1154 (2018)

7. D.L. Alfimova, M.L. Lunina, L.S. Lunin, A.S. Pashchenko, A.E. Kazakova. The effect of bismuth on the structural perfection and the luminescent properties of thin-film elastically stressed  $\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{Bi}_z\text{Sb}_{1-z}/\text{GaSb}$  heterostructures. Physics of the Solid State, 60, 1280 (2018).

# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ДАУН-КОНВЕРСИОННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПОРОШКОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{YF}_3:\text{Yb}:\text{R}$ , $\text{GdF}_3:\text{Yb}:\text{R}$ и $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}:\text{Yb}:\text{R}$ ( $\text{R}=\text{Ce}$ , $\text{Eu}$ , $\text{Pr}$ , $\text{Tb}$ ) ДЛЯ ФОТониКИ

**С.В. Кузнецов<sup>a</sup>, А.С. Низамутдинов<sup>b</sup>, В.А. Конюшкин<sup>a</sup>,  
А.Н. Накладов<sup>a</sup>, Э.И. Мадиров<sup>b</sup>, М.Н. Маякова<sup>a</sup>,  
В.В. Воронов<sup>a</sup>, А.Д. Япрынцеv<sup>c</sup>, В.К. Иванов<sup>c</sup>, В.Г. Гориева<sup>b</sup>,  
М.А. Марисов<sup>b</sup>, В.В. Семашко<sup>b</sup>, П.П. Федоров<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> *Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,*

*Россия, 119991, Москва, Вавилова, д.38*

<sup>b</sup> *Казанский Федеральный университет,  
Россия, 420008, Казань, Кремлевская, д.18*

<sup>c</sup> *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
Российской академии наук, Россия, 119991, Москва, Ленинский  
проспект, д.31*

*e-mail: kouznetzovsv@gmail.com*

Уже традиционно в солнечных панелях используются кристаллический или аморфный кремний, а также их комбинации. Согласно различным экспертным оценкам, в 2030 году посредством фотовольтаических устройств будут достигнуты тераваттные мощности генерации электроэнергии с одновременным уменьшением стоимости единицы кВт/ч [1]. Одним из существенных недостатков солнечных панелей на основе кремния является сравнительно низкий КПД конверсии солнечного света в электрическую энергию, не превышающий для самых лучших образцов 25 % [2, 3]. В литературе предложены различные конструктивные и физико-химические модификации кремниевых солнечных батарей. Одним из видов модификации является нанесение ап- и даун-конверсионных люминофоров, позволяющих передавать энергию солнечного света из фотоневосприимчивых для кремния областей спектра в область фотовосприимчивости.

Целью данной работы были синтез и исследование спектрально-кинетических характеристик твердых растворов

$\text{YF}_3:\text{Yb}:\text{R}$ ,  $\text{GdF}_3:\text{Yb}:\text{R}$  и  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}:\text{R}$  ( $\text{R}=\text{Ce}$ ,  $\text{Eu}$ ,  $\text{Pr}$ ,  $\text{Tb}$ ), определение коэффициента передачи и квантового выхода даун-конверсионной люминесценции.

Твердые растворы на основе фторидов иттрия и гадолиния были синтезированы высокотемпературным сплавлением в вакууме. Синтез твердых растворов на основе твердого раствора  $\text{Ba}_4\text{R}_3\text{F}_{17}$  был произведен методом соосаждения из водных растворов.

Даун-конверсионная люминесценция ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в  $\text{GdF}_3:\text{Pr}:\text{Yb}$ ,  $\text{YF}_3:\text{Pr}:\text{Yb}$  и впервые для  $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}:\text{Pr}:\text{Yb}$  была зарегистрирована при возбуждении на длине волны 445 нм, что соответствует переходу  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_2$  ионов празеодима. Было определено, что коэффициент передачи энергии от ионов  $\text{Pr}^{3+}$  к ионам  $\text{Yb}^{3+}$  достигает 80 % для соотношения концентраций  $\text{Pr}/\text{Yb}$  0.5/10.0 и 1.0/10.0 для  $\text{GdF}_3$ , и 0,5/10.0 для  $\text{YF}_3$ . При этом показано, что столь высокая эффективность безызлучательной передачи энергии не приводит к высоким значениям абсолютного квантового выхода люминесценции ионов  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$ . Величины квантового выхода, измеренные с использованием интегрирующей сферы, не превысили 1 % для собственной люминесценции  $\text{Yb}^{3+}$  и 4 % общей люминесценции иттербия и празеодима в диапазоне 800 нм – 1050 нм (для соотношения концентраций  $\text{Pr}/\text{Yb}$  0,5/1,0 для матрицы  $\text{GdF}_3$ ). Было определено, что низкие величины квантового выхода являются следствием сложной картины обмена энергией между ионами  $\text{Yb}^{3+}$  ( ${}^2\text{F}_{5/2}$ ) и  $\text{Pr}^{3+}$  ( ${}^1\text{G}_4$ ), что обуславливает дополнительный канал безызлучательного распада возбужденного состояния ионов  $\text{Yb}^{3+}$ , а также кросс-релаксацию между переходами  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^1\text{G}_4$  иона  $\text{Pr}^{3+}$  и  ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$  иона  $\text{Yb}^{3+}$ , что в свою очередь ведет к увеличению времени жизни состояния  ${}^3\text{P}_0$  иона  $\text{Pr}^{3+}$ . В целом, твердые растворы  $\text{GdF}_3:\text{Pr}:\text{Yb}$  показали более высокие характеристики квантового выхода даун-конверсионной люминесценции ионов  $\text{Yb}^{3+}$ , по сравнению с  $\text{YF}_3:\text{Pr}:\text{Yb}$ . Эффективность переноса энергии для твердых растворов  $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}:\text{Pr}:\text{Yb}$  достигает величины 74% при концентрации празеодима 0,1 мол.% и концентрации иттербия 15,0 мол.%. Продемонстрирован эффект квантового расщепления (quantum cutting), когда один поглощенный празеодимом фотон приводит к люминесценции

практически двух фотонов иттербием и зарегистрирован обратный перенос энергии от иттербия  ${}^2F_{7/2} - {}^2F_{5/2}$  к празеодиму  ${}^1G_4 - {}^3P_0$   $Pr^{3+}$ . Наибольшая величина квантового выхода люминесценции (2,9%) была достигнута для твердого раствора  $Ba_4Y_3F_{17}:Pr(0.1\%):Yb(10.0\%)$ , которая больше чем для твердых растворов на основе фторида кальция и фторида стронция.

Даун-конверсионная люминесценция ионов  $Yb^{3+}$  в твердых растворах  $GdF_3:Ce:Yb$ ,  $YF_3:Ce:Yb$  и  $Ba_4Y_3F_{17}:Ce:Yb$  была зарегистрирована при возбуждении на длине волны 266 нм, что соответствует 4f-5d переходам иона церия. С использованием интегрирующей сферы были определены величины квантового выхода люминесценции ионов  $Yb^{3+}$ , которые составили менее 1%. Анализ кинетик люминесценции, спектров диффузного отражения, а также зависимости интенсивности люминесценции от плотности мощности накачки и температуры выявил образование центров окраски для нелегированных иттербием образцов, а также сложный механизм передачи энергии за счет переноса заряда. Было определено, что возбуждение от церия получают 2 иона иттербия, что свидетельствует о явлении квантового расщепления (quantum cutting). Было определено, что процесс передачи возбуждения от ионов  $Ce^{3+}$  к ионам  $Yb^{3+}$  является сложным, так как было отмечено окрашивание образцов при облучении на длине волны 266 нм. Данная полоса поглощения-окрашивания относится к переходам центров окраски, образованных в результате ступенчатого процесса, включающего возбуждение иона  $Ce^{3+}$  первым квантом 266 нм, и поглощение второго кванта 266 нм ионами  $Ce^{3+}$  в возбужденном состоянии, появление свободных носителей заряда и их захват дефектами кристаллической решетки. Это известная модель образования центров окраски в церий-активированных материалах, и она подразумевает образование  $Ce^{4+}$  в результате потери электрона и последующего восстановления до  $Ce^{3+}$  в результате захвата электрона из валентной зоны, что приводит к образованию центров окраски как электронной, так и дырочной природы. Легирование ионами  $Yb^{3+}$  ведет к захвату ими свободных электронов, вероятность чего больше, чем образование центров окраски, и захвату дырок, в результате чего ионы иттербия также остаются трехвалентными, а степень



окрашивания снижается. Причиной тушения люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , обнаруженного нами, является процесс передачи энергии от иона  $\text{Ce}^{3+}$  на состояние  $4f^{14} ({}^1\text{S}_0)$  иона  $\text{Yb}^{2+}$ . Этот процесс результируется в возбуждении иона  $\text{Yb}^{3+}$  и приводит к появлению люминесценции в области 980 нм.

Даун-конверсионная люминесценция ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в  $\text{GdF}_3:\text{Eu}:\text{Yb}$ ,  $\text{YF}_3:\text{Eu}:\text{Yb}$  и  $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}:\text{Eu}:\text{Yb}$  была зарегистрирована при возбуждении на длине волны 266 нм, что соответствует  ${}^7\text{F}_0$ - ${}^5\text{K}_6$  переходу иона европия. Результаты исследования кинетик люминесценции европия показывают, что в случае возбуждения на длине волны 296 нм, когда люминесценция ионов  $\text{Yb}^{3+}$  была зарегистрирована, с увеличением концентрации иттербия уменьшается среднее время жизни люминесценции на переходе  ${}^5\text{D}_1$ - ${}^7\text{F}_2$  ионов  $\text{Eu}^{3+}$ , в то время как среднее время жизни люминесценции на переходе  ${}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_2$  увеличивается. Для случая возбуждения на длине волны 399 нм, когда люминесценция ионов иттербия не наблюдается, среднее время жизни люминесценции на переходе  ${}^5\text{D}_1$ - ${}^7\text{F}_2$  ионов  $\text{Eu}^{3+}$  также уменьшается, а время жизни люминесценции  ${}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_2$  ионов европия остается постоянным. Это говорит о том, что передача энергии на ионы  $\text{Yb}^{3+}$  происходит, причем за счет механизма кооперативного расщепления энергии фотона. Однако интенсивность люминесценции ионов иттербия оказалась очень низкой. Следует отметить, что возбуждение на длине волны 296 нм, по всей видимости, инициирует процесс переноса заряда, что и является причиной интенсивной люминесценции ионов  $\text{Yb}^{3+}$ . Во-вторых, передача энергии на ионы иттербия происходит с более высоколежащих состояний европия, чем состояние  ${}^5\text{D}_0$ , что может обуславливать невысокое значение квантового выхода даун-конверсионной люминесценции иттербия, так как для этих состояний характерны меньшие времена жизни. При этом, по-видимому, присутствует дополнительный кросс-релаксационный процесс, обеспечивающий повышение времени жизни состояния  ${}^5\text{D}_0$  ионов европия и обусловленный присутствием ионов иттербия. Результаты показывают, что время жизни люминесценции ионов  $\text{Yb}^{3+}$  действительно уменьшается с увеличением концентрации ионов  $\text{Eu}^{3+}$ , что свидетельствует о передаче энергии ионам  $\text{Eu}^{3+}$ . По-видимому, имеет место процесс

обратной кооперативной передачи энергии от пары ионов  $\text{Yb}^{3+}$ , находящихся в возбужденном  $^2\text{F}_{5/2}$  состоянии, ионам  $\text{Eu}^{3+}$ , которые в результате оказываются в состоянии  $^5\text{D}_0$ . С помощью интегрирующей сферы были определены значения квантового выхода люминесценции ионов  $\text{Yb}^{3+}$  при возбуждении образцов в области 296 нм. Максимальные значения квантового выхода для образцов  $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$  зарегистрированы для соотношений  $\text{Eu}/\text{Yb}$  0.1/1.0 и 0.1/10.0 и составили 0,4 %. Затухание люминесценции для матриц  $\text{YF}_3$  и  $\text{GdF}_3$  носит неэкспоненциальный характер, в том числе для ионов  $\text{Yb}^{3+}$  при увеличении концентрации  $\text{Eu}^{3+}$ . При этом кинетику затухания люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  можно разделить на быструю компоненту, которая укорачивается при увеличении концентрации  $\text{Yb}^{3+}$  и медленную, которая становится дольше. По видимому, быстрой компоненте соответствует собственно излучательное время жизни люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$ , которое испытывает тушение за счет передачи энергии ионам  $\text{Yb}^{3+}$ . В то время как медленная компонента обусловлена каналом подпитки населенности состояния  $^5\text{D}_0$  ионов  $\text{Eu}^{3+}$ . Результаты показывают, что концентрационное тушение в значительной степени проявляется для ионов  $\text{Yb}^{3+}$ . При этом уменьшение времени жизни люминесценции в ИК области при увеличении количества ионов  $\text{Eu}^{3+}$  незначительно, что свидетельствует о незначительном влиянии передачи энергии обратно на ионы  $\text{Eu}^{3+}$  для матриц  $\text{YF}_3$  и  $\text{GdF}_3$ . С помощью интегрирующей сферы были определены значения квантового выхода люминесценции ионов  $\text{Yb}^{3+}$  при возбуждении образцов на длине волны 266 нм. Значения квантового выхода составляли от 1 до 2 %. Максимальные значения зарегистрированы для соотношений  $\text{Eu}/\text{Yb}$  0.1/10.0 и 0.05/5.0 для  $\text{YF}_3$ , и 0.05/5.0 для  $\text{GdF}_3$ , и составили 2 %.

Ионы  $\text{Tb}^{3+}$  в матрицах  $\text{YF}_3$ ,  $\text{GdF}_3$  и  $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$  проявляют люминесценцию как при возбуждении в характерные для тербия переходы в области 486 нм, так и при возбуждении в УФ области спектра (266 нм). Однако люминесценция ионов  $\text{Yb}^{3+}$  наблюдалась лишь при возбуждении в УФ области спектра. Были измерены кинетики люминесценции ионов  $\text{Tb}^{3+}$  на длине волны 543 нм и  $\text{Yb}^{3+}$  на длине волны 1020 нм при возбуждении на длине волны 266 нм для матрицы  $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$ . Затухание люминесценции носит неэкспоненциальный характер, в том числе для ионов  $\text{Yb}^{3+}$

при увеличении концентрации  $Tb^{3+}$ . Для кинетики люминесценции ионов  $Tb^{3+}$  заметно сильное влияние кросс-релаксационного процесса, приводящего к увеличению времени жизни люминесценции и обуславливающего появление нарастания люминесценции с увеличением концентрации как  $Tb^{3+}$  так и  $Yb^{3+}$ . При этом время жизни ионов  $Yb^{3+}$  в значительной степени уменьшается при увеличении концентрации ионов  $Tb^{3+}$ . С помощью интегрирующей сферы были определены значения квантового выхода люминесценции ионов  $Yb^{3+}$  при возбуждении образцов в области 266 нм. Значения квантового выхода уменьшались при увеличении концентрации ионов  $Tb^{3+}$ , что является подтверждением факта тушения люминесценции в ИК области ионами  $Tb^{3+}$ . Максимальные значения зарегистрированы для соотношений  $Tb/Yb$  0.1/5.0 и составили 2,7 % и 3,6 % для  $Ba_4Y_3F_{17}$  и  $GdF_3$ , соответственно.

В результате были определены перспективные составы люминофоров для использования в качестве даун-конверсионных люминофоров для увеличения КПД работы кремниевых солнечных панелей. Для преобразования из синей области спектра при возбуждении на длине волны 445 нм:  $Ba_{0.5714}Y_{0.3276}Yb_{0.1}Pr_{0.001}F_{2.4286}$  (квантовый выход – 2,9 %),  $Gd_{0.985}Yb_{0.01}Pr_{0.005}F_3$  (квантовый выход – 4,0 %). Для преобразования из ближней УФ области спектра при возбуждении на длине волны 296 нм:  $Y_{0.9495}Yb_{0.05}Eu_{0.0005}F_3$  (квантовый выход – 2,2 %). В целом, для преобразования синего излучения удалось определить более эффективные материалы, чем популярный  $YF_3:Pr:Yb$  (увеличение квантового выхода ИК люминесценции более чем в 3 раза). Было определено, что ступенчатое расщепление энергии фотона (квантовый выход более единицы), характерное для пары  $Pr:Yb$ , определяет более высокие значения квантового выхода такого преобразования, чем кооперативное расщепление, обнаруженное для пары  $Eu:Yb$ . Кроме того отмечена тенденция, что, несмотря на отсутствие эффекта дробления энергии кванта (то есть квантовый выход не может превышать единицу), эффективность даун-конверсии из УФ области спектра за счет механизмов, связанных с переносом заряда, имеющие место в парах ионов  $Eu:Yb$  и  $Ce:Yb$ ,

оказываются гораздо более эффективной по сравнению с процессами расщепления энергии фотонов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 17-73-20352.

### **Литература**

1. Weber E. R. Photovoltaics moving into the terawatt age // Proc. SPIE V. 10368, Next Generation Technologies for Solar Energy Conversion VIII. 1036803. SPIE Optical Engineering + Applications, 2017, San Diego, California, United States. doi: 10.1117/12.2277978
2. Han G., Zhang S., Boix P.P., Wong L.H., Sun L., Lien S.-Y. Towards high efficiency thin film solar cells // Prog. Mater. Sci. 2017. V.87. P.246-291.
3. Huang X., Han S., Huang W., Liu X. Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters // Chem. Soc. Rev. 2013. V.42. P.173-201.

# ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛОВ ПРИ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКЕ

**С.В. Васильев, А.Ю. Иванов, А.Л. Ситкевич**

*Учреждение образования «Гродненский государственный университет имени Янки Купалы», 230023, Беларусь, г. Гродно, ул. Ожешко, 22, тел.: +375152771092, e-mail: ion\_ne@mail.ru*

**Abstract.** The changes of crystalline structure of some metals (Cu, Al, Ag) in the zone of action on metal surface of laser radiation with flux density  $10^4 - 10^5 \text{ W cm}^{-2}$  was detected by means of x-ray diffractometry. It was shown that after laser treating of the surface of metal samples their crystalline structure in the irradiated zone changed from cubic facet-centralized to distorted (having the form of parallelepiped different from cub). This effect can be connected with the anisotropy of heat broadening of metal. The supposition about the connection of the detected effect with the appearance of sufficient micro-stresses in the zone of fast heating of metals was made. At the temperature  $\sim 300 \text{ K}$  the structure of metals during  $\sim 30$  days returns to the initial.

В качестве источника воздействующего излучения использовался лазер ГОР-100М (длина волны излучения 0,69 мкм), работавший в режиме свободной генерации, что позволяло получать импульсы длительностью  $\sim 1,2$  мс с энергией, варьировавшейся в пределах от 5 до 50 Дж. Апертура пучка лазерного излучения ограничивалась диафрагмой, изображение которой при помощи фокусирующей системы строилось на поверхности облучаемого образца. В качестве фокусирующих использовались как однолинзовые, так и двухлинзовые системы, что позволяло получать на поверхности металла зону облучения с резкими краями и варьировать ее диаметр от 2 до 5 мм, что обеспечивало изменение плотности потока излучения  $q$  от  $10^4$  до  $10^6 \text{ Вт/см}^2$ . Часть лазерного излучения ( $\sim 5 \%$ ) направлялось передней гранью стеклянного клина в измеритель энергии ИМО-

2H, входной зрачок которого был расположен в фокальной плоскости линзы. Отраженное задней гранью клина излучение направлялось на коаксиальный фотоэлемент ФЭК-14, сигнал с которого подавался на вход осциллографа С8-13 и использовался для регистрации временной формы лазерного импульса.

Для определения структурных изменений образцов из металла (сплошные поликристаллические), в равновесном состоянии имеющих кубическую гранецентрированную кристаллическую решетку, до и после воздействия лазерного излучения, использовался рентгеновский дифрактометр ДРОН-2.0. В дифрактометре использовалось излучение линии  $K_{\alpha}$  от трубки с медным антикатодом, фильтрованное никелевым стандартным фильтром на длине волны 154,050 пм.

Рентгеновские дифрактограммы образцов из меди, алюминия и серебра, полученные до и после его обработки лазерным излучением с плотностью потока от  $10^4$  до  $10^5$  Вт/см<sup>2</sup>, при которых визуально не наблюдалось плавления или разрушения облучаемой зоны металла, существенно отличаются. Поскольку полученные отличия явно выходят за пределы экспериментальной погрешности, они, на наш взгляд, заслуживают обсуждения.

Поскольку исследуемые образцы металлов являются простыми веществами, то их можно отнести к структурному типу меди (типу A1). Этот структурный тип относится к пространственной группе Fm $\bar{3}$ m и обладает кубической гранецентрированной (ГЦК) элементарной ячейкой, т.е. описывается одним параметром  $a = b = c$ , так как все угловые параметры известны:  $\alpha = \beta = \gamma$ . Расположение атомов в структурном типе меди соответствует кубической (трёхслойной) плотнейшей шаровой упаковке одинаковых атомов. Координационное число каждого атома – 12, координационный полиэдр – кубооктаэдр. Как известно, для решеток с такой структурой характерно наличие в узлах атомов и ионов, образованных за счет отрыва электронов. Взаимодействие между атомами в кристалле не ограничивается только ближайшими соседями, оно может распространяться на значительно большие расстояния (вплоть до всего кристалла в целом). В связи с этим

энергию кристаллической решетки можно считать состоящей из кинетической энергии электронов проводимости и потенциальных энергий взаимодействия атомных остовов с электронами проводимости, а так же из энергии других видов взаимодействия между атомными остовами. Таким образом, минимума энергии можно достигнуть при условии равновесия кристалла, т.е. равенства нулю всех сил, действующих на кристалл. Согласно методике [1] нами были рассчитаны энергии кристаллической решетки исследуемых образцов:

$$E = \frac{N_A \alpha e^2}{a_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right), \quad (1)$$

где  $N_A$  – число Авогадро,  $\alpha$  – константа Маделунга,  $n$  – параметр, зависящий от сжимаемости кристалла.

В таблице 1 приведены результаты обработки рентгеновских дифрактограмм Al, Cu, Ag до и после их лазерного облучения.

Таблица 1. Сравнение рентгенограмм металлов до (1) и после (2) облучения:  $\bar{a}$ ,  $a_{\min}$ ,  $a_{\max}$  – среднее, наименьшее и наибольшее значения параметров ячейки, определенных по всем рефлексам (в Å),  $E$  – энергия решетки (в Дж),  $\Delta E = E_2 - E_1$  – разница энергий

	$\bar{a}$	$a_{\min}$	$a_{\max}$	$E \cdot 10^{-5}$	$\Delta E \cdot 10^{-8}$
Al (1)	4,041	4,036	4,046	4,483	3,331
Al (2)	4,038	4,020	4,059	4,486	3,331
Cu (1)	3,597	3,589	3,605	5,036	-4,197
Cu (2)	3,600	3,587	3,325	5,032	-4,197
Ag (1)	4,086	4,082	4,090	4,434	-1,085
Ag (2)	4,087	4,072	4,105	4,433	-1,085

Из таблицы 1 следует, что распределения параметров элементарных ячеек металлов до и после лазерного облучения достаточно сильно отличаются друг от друга. Видно, что у всех взятых в качестве примера металлов (Al, Cu, Ag) после лазерного облучения среднее значение параметра ячейки изменяется незначительно, но увеличивается разброс значений этих

параметров, определенных по различным рефлексам, и увеличивается среднеквадратичное отклонение значений параметров от среднего. Полученные результаты говорят о том, что в результате воздействия лазерного излучения на исходные образцы их кристаллическая структура изменилась.

Нами проведен расчет расчет корреляционных составляющих функций радиального распределения атомной плотности [13]. Эти функции в качестве примера приведены для кристаллов меди на рис. 2. Видно, что первые три максимума для необлученного кристалла соответствуют теоретическим значениям для межатомных векторов (для меди  $a=3,62 \text{ \AA}$ ), хотя их высоты (площади) отличаются от теоретических. Размытие максимумов обусловлено тем, что мы рассматриваем не моно, а поликристалл, что и приводит к большему разбросу параметра  $u$  по сравнению с идеальными значениями.

Для облученных образцов наблюдается не только размытие, но и расщепление распределения.

Полученные результаты свидетельствуют, что после воздействия лазерного излучения на металлы в зоне облучения кристаллическая структура характеризуется искажениями кубической гранецентрированной решетки, т.е. элементарная ячейка принимает форму параллелепипеда, отличного от куба.

По нашему мнению, механизм подобной трансформации может быть следующим. В наших условиях временная форма импульса представляет собой хаотический набор пичков длительностью  $\sim 1$  мкс каждый. Как показывают расчеты, подобные приведенным в [2], каждый такой пичок вызывает увеличение в течении  $\sim 1$  мкс температуры на поверхности пятна фокусировки лазерного излучения на несколько сот К (для меди около 150 К).

Поскольку основная масса металлического образца не нагрета, тепловое расширение облученной зоны происходит в основном в направлении лазерного луча. Остывание нагретой зоны также происходит достаточно быстро] ( $\sim$  за 1 мкс для меди [2]), т.е. до начала действия на образец следующего пичка лазерного излучения. За это время искаженная форма деформированной зоны облучения не успевает восстановиться,



т.е. форма облученной зоны «замораживается». Эффект может усиливаться внутренним напряжением в облученной зоне в ходе формирования в металлическом образце акустических волн.

Все это наряду с локальным нагревом может привести к тому, что кубическая ячейка в кристаллах с точечной группой  $m\bar{3}m$  может искажаться, причем увеличение размера ячейки в области облучения происходит в перпендикулярном и, в меньшей степени параллельном поверхности поликристалла направлениях. Возникающие механические микронапряжения могут приводить также к изменению (гофрировке) микрорельефа поверхности облученного образца, что наблюдалось в ряде случаев методом атомно-силовой микроскопии.

Проведенные исследования показали, что при действии лазерного излучения на поверхность ряда металлов (Cu, Al, Ag) их кристаллическая структура меняется в облученной зоне с кубической гранецентрированной на искаженную (имеющую форму параллелепипеда, отличную от куба). Обнаруженный эффект может быть связан с анизотропностью теплового расширения металла. При температуре  $\sim 300$  К структура металлов в течении  $\sim 30$  дней релаксирует к исходной.

### **Литература**

1. Жданов, Г. С. Лекции по физике твердого тела: Принципы строения, реальная структура, фазовые превращения. – М.: Изд-во МГУ, 1988. – 231 с.
2. Босак Н.А. Особенности формирования кратера на поверхности металла, облучаемого повторяющимися лазерными импульсами. / Н.А.Босак, С.В.Васильев, А.Ю.Иванов и др. // Квантовая электроника. – 1999. – Т. 27, № 1. – С. 69 – 72.

## РАЗРУШЕНИЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ПРИ ЕГО ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКЕ

**С.В. Васильев, А.Ю. Иванов, Е.О.Семенчук**

*Учреждение образования «Гродненский государственный университет имени Янки Купалы», 230023, Беларусь, г. Гродно, ул. Ожешко, 22, тел.: +375152771092, e-mail: ion\_ne@mail.ru*

**Abstract.** The comparison of the results of laser treating of polymethylmethacrylate sample under different conditions: in the air with normal pressure, in the air with low pressure and in water was carried out. It was shown that matter destruction process under mentioned conditions considerably differs. Specifically on location of irradiated sample in atmosphere of air with normal pressure on the surface of the target a crater is forming and growing. It is sufficient that crater evolution proceeds not uniformly: at first its diameter grows and only then it (diameter) becomes in one and a half more than the laser radiation focusing spot diameter the crater growth assumes three-dimensional character. On location of irradiated sample in the chamber with low pressure or in the water laser radiation free penetrates deep into the material that allows to form the centers of destruction in the bulk of the target on the defects and non-homogeneities. It is sufficient that evolution of cavities placed near the irradiated surface prevents formation and evolution of more remote cavities (screening). It is pointed that on the absence of oxygen access crater on the surface of irradiated sample don't forms. Consequently the main mechanism of formation of crater on the surface of polymethylmethacrylate during its laser treating is the plastic burning.

Излучение рубинового лазера ГОР-100М, работавшего в режиме свободной генерации (длительность импульса  $\tau \sim 1,2$  мс, длина волны  $\lambda = 0,694$  мкм), пройдя через фокусирующую систему, направлялось на образец, располагавшийся либо в вакуумной камере, либо в кювете с водой. В качестве фокусирующих применялись как однолинзовые, так и

двухлинзовые системы, которые позволяли строить изображение диафрагмы на поверхности образца. Это позволяло получать на поверхности мишени однородное пятно фокусировки излучения с резкими границами. Диаметр  $D$  полученного таким образом пятна излучения с резкими краями варьировался в ходе экспериментов от 1 до 2 мм. Энергия лазерных импульсов  $E_0$  варьировалась в пределах от 5 до 60 Дж.

Для изучения пространственной и временной эволюции зоны лазерного разрушения в ходе воздействия ЛИ на образец использовался метод скоростной голографической киносъемки. Образец помещался в одно из плеч интерферометра Маха-Цендера. Интерферометр освещался излучением рубинового лазера ( $\lambda = 0,694$  мкм), работавшего в режиме свободной генерации. Длительность импульса излучения зондирующего лазера составляла  $\sim 400$  мкс. Селекция поперечных мод зондирующего лазера осуществлялась диафрагмой, помещенной внутрь резонатора, а продольных – эталоном Фабри-Перо, использовавшимся в качестве выходного зеркала. Зондирующее излучение направлялось в коллиматор, позволявший получать параллельный световой пучок диаметром до 3 см, что было вполне достаточно для наблюдения за развитием зоны лазерного разрушения в прозрачном диэлектрике, за ростом кратера, изменением плотности и температуры вещества в неупругой зоне, а также за процессами, протекающими в газе и плазменном облаке вблизи мишени. Интерферометр был состыкован со скоростной фоторегистрирующей камерой СФР-1М, плоскость фотопленки в которой была сопряжена с меридиональным сечением воздействующего на образец лазерного луча при помощи объектива. Скоростная камера работала в режиме лупы времени. Угол голографирования ограничивался конструкцией камеры и был равен  $\sim 10^{-2}$  рад, что соответствует фотографической разрешающей способности  $\sim 16$  лин/мм. Полученные отдельные кадры голограмм сфокусированных изображений обеспечивали временное разрешение не хуже 0,8 мкс (время экспозиции одного кадра) и пространственное разрешение по полю объекта  $\approx 50$  мкм. Дифракционная эффективность голограмм позволяла в стационарных условиях

восстанавливать и регистрировать интерференционные и теневые картины исследуемого процесса. Погрешность измерений показателя преломления и связанных с ним величин определялась точностью регистрации смещённых полос на восстановленных интерференционных картинах и не превышала  $\sim 10\%$  при доверительной вероятности  $95\%$ .

Динамика лазерного разрушения образца из ПММА, окруженного воздухом, находящимся в «нормальных» условиях (температура  $\sim 300\text{ К}$ , давление  $\sim 10^5\text{ Па}$ ) достаточно подробно описана [1]. Временные зависимости диаметра  $d_1$ , глубины  $h_1$  и объёма  $V$  кратера имеют нелинейный характер. Рост размеров кратера сначала осуществлялся преимущественно за счёт увеличения его диаметра  $d$ , а затем, когда  $d$  достигает размеров  $\sim 1,5 D$ , начинается "трёхмерный" рост кратера. При этом на первой стадии объём  $V$  изменяется по закону

$$V = F_{\text{exp}}[C(E - E_0)], \quad (1)$$

где  $E_0 \approx 7\text{ Дж}$ ;  $C \approx 0,2\text{ Дж}^{-1}$  и  $F = 0,05\text{ мм}^3$ , а на второй стадии – по закону

$$V = V_b + A(E - E_0)^\alpha, \quad (2)$$

где  $\alpha \approx 1,5$ ;  $A \approx 2\text{ мм}^3/\text{Дж}^{3/2}$ ;  $V_b \approx 0,5\text{ мм}^3$  (последняя величина определяется объёмом  $V$ , при котором происходит смена режима изменения объёма).

Вышесказанному можно дать следующее объяснение. Вначале рост кратера происходит за счёт однородного (и слабого) поглощения лазерного излучения в прозрачной среде. ПММА быстро размягчается, затем образуется паровой (далее пароплазменный) факел, размеры которого превышают диаметр пятна фокусировки. Происходит разогрев поверхности мишени за счёт теплопередачи от пароплазменного факела, что и способствует увеличению диаметра кратера.

Также резкость границ светового пучка приводит к большому  $|\text{grad } T|$  по периметру пятна фокусировки. В то же время прозрачность среды приводит к малому  $|\text{grad } T|$  в направлении оси  $z$ . Поскольку поток тепловой энергии  $g_t \sim -\text{grad } T$ , то более интенсивно нагревается периферийная (по отношению к оси системы) часть поверхности образца. При этом, так как масса испарённого вещества

$$\Delta m = \rho h \Delta S = \Delta g_t / \beta \sim \Delta ES / L_b,$$

где  $L_b$  – удельная теплота парообразования, имеем:  $S \sim \exp E / (\rho h L_b)$ , что при почти постоянном  $h_1$  (так как компонента  $grad T$ , направленная вдоль оси  $z$ , мала) хорошо согласуется с уравнением (1).

На второй стадии роста кратера поглощение лазерного излучения по оси  $z$  уже сильно размягченного и менее прозрачного ПММА увеличивается. Кроме того, после выхода границ зоны испарения за пределы пятна фокусировки излучения градиент температуры по его периметру уменьшается и со временем происходит выравнивание градиента по всему профилю кратера. Поток тепла по всем направлениям также выравнивается, и испарение становится трёхмерным. Наступает вторая стадия процесса, на которой  $\Delta d \sim \Delta h$ . Если считать кратер сферическим сегментом (для неглубоких кратеров, образующихся в таких экспериментах  $h_1 \ll d_1$ ), что допустимо в первом приближении, то  $\Delta V = 4\pi R^2 \Delta R$ , где  $R$  – радиус кривизны кратера.

Поскольку для процессов, обладающих осевой симметрией (а описанный процесс такой симметрией обладает),  $R \sim E^{1/2}$ , то имеем  $V \sim E^{3/2}$ , что хорошо согласуется с уравнением (2).

Принципиально иная картина наблюдается при воздействии импульсного лазерного излучения с аналогичными параметрами на образец из ПММА, окруженный воздухом при давлении  $\sim 10^{-5}$  Па. В данном случае на поверхности облучаемого образца образования макроскопической (видимой) зоны разрушения первоначально не наблюдается. Лазерное излучение беспрепятственно проходит вглубь образца и поглощается на неоднородностях (дефектах) материала. В результате внутри образца возникают и увеличиваются в размерах видимые зоны разрушения (каверн). При этом первоначально развивается каверна на большем (более грубом) дефекте вдали от облучаемой поверхности. Параллельно начинает формироваться каверна и на меньшем дефекте, расположенном ближе к облучаемой поверхности. С течением времени «ближний» дефект начинает «затенять» (экранировать) дальний, и его рост замедляется. Если «ближний» дефект «выходит на поверхность», в «точке выхода»

начинается развитие кратера. Если «ближняя» каверна располагается достаточно далеко от облучаемой поверхности, она на поверхность не «выходит», и кратер не образуется.

Аналогичная картина наблюдается и при воздействии лазерного излучения на образец из ПММА, расположенный в воде.

### **Заключение**

При расположении облучаемого образца в камере с пониженным давлением и в воде излучение лазера свободно проникает вглубь материала, что позволяет формироваться очагам пробоя в объеме образца на дефектах и неоднородностях. При этом развитие каверн, расположенных ближе к облучаемой поверхности, препятствует развитию более удаленных каверн (экранировка).

Таким образом, в вакууме и в воде (т.е. при отсутствии доступа кислорода), кратер, не образуются. Следовательно, основным механизмом образования кратера на поверхности полиметилметакрилата является горение пластика.

### **Литература**

1. Васильев, С. В. Динамика роста кратера и формирования упругих волн при действии на поверхность прозрачного диэлектрика миллисекундного лазерного импульса / С.В.Васильев, А.Ю.Иванов, В.И.Недолугов // Квантовая электроника. – 1994. – Т. 21, № 4 – С. 324 – 328.

## НИЗКОСИММЕТРИЧНЫЕ ЦЕНТРЫ Cr<sup>2+</sup> В КРИСТАЛЛЕ CdSe

Г.С. Шакуров<sup>1</sup>, В.В. Гудков<sup>2</sup>, И.В. Жевстовских<sup>2,3</sup>,  
М.Н. Сарычев<sup>2</sup>, Ю.В. Коростелин<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Казанский физико-технический институт ФИЦ КазНЦ РАН,  
Россия, 420027, Казань, ул. Сибирский тракт 10/7

<sup>2</sup> Институт физики и технологии Уральского федерального  
университета, Россия, 620000, Екатеринбург, пр. Ленина, 51

<sup>3</sup> Институт физики металлов УрО РАН, Россия, 620137,  
Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 18

<sup>4</sup> Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Россия, 119991,  
Москва, Ленинский проспект, 53

*e-mail: shakurov@kfti.knc.ru*

**Abstract.** We undertook the study of CdSe crystal doped with Cr by high-frequency (37-850 GHz) tunable EPR spectroscopy method at the liquid helium temperature. Low symmetry centers of Cr<sup>2+</sup> observed. The spectroscopic properties and the possible nature of centers are discussed.

Полупроводниковые кристаллы АПВІ с примесью двухвалентного хрома известны как активные среды для лазеров ИК-диапазона. Спектроскопические свойства этих соединений подробно изучались ранее методом ЭПР-спектроскопии [1]. Установлено, что внедрение ионов хрома сопровождается тетрагональным искажением ближайшего окружения за счет эффекта Яна-Теллера. При этом, если для кристаллов имеющих структуру сфалерита спектры ЭПР Cr<sup>2+</sup> описываются спиновым гамильтонианом тетрагональной симметрии, то для соединений с решеткой вюртцита, кроме аксиального параметра (D) в гамильтониан иногда приходится вводить параметр ромбичности (E). Дальнейшее понижение симметрии сопровождается увеличением магнитно-неэквивалентных центров и, соответственно, усложнением расшифровки спектров ЭПР. Важным моментом является также условие наблюдения спектров ЭПР. Ион Cr<sup>2+</sup> имеет электронную конфигурацию d<sup>4</sup>, основной

терм которой ( ${}^5D$ ) в кубическом кристаллическом поле расщеплен на дублет и триплет. При наличии тетрагонального искажения нижним уровнем оказывается орбитальный синглет, пятикратно вырожденный по спину ( $S=2$ ). Учет второго порядка спин-орбитального взаимодействия и спин-спинового взаимодействия приводит к тому, что в случае тетрагональной симметрии основной орбитальный уровень расщеплен на 5 спиновых состояний в пределах  $\sim 10 \text{ см}^{-1}$  (синглет  $|0\rangle$  и два дублета  $|\pm 1\rangle$  и  $|\pm 2\rangle$ ). При наличии более низкой симметрии некрамерсовы дублеты также расщеплены. Используя стандартные спектрометры X-диапазона возможно наблюдение резонансных переходов внутри дублетов. Однако в ряде случаев не удастся зарегистрировать наличие низкосимметричных составляющих в кристаллическом поле, поскольку сопряженные спектры не разрешаются. В частности в кристалле  $\text{CdS:Cr}^{2+}$  измерения на частоте 9.5 ГГц выявили лишь 6 магнитно-неэквивалентных центров, которые были описаны в рамках аксиального спинового гамильтониана [2]. Тогда как повышение частоты до 20 ГГц привело к необходимости вводить параметр ромбичности ( $E$ ) [1]. Величина низкосимметричной составляющей меняется от кристалла к кристаллу, и для больших величин спектры ЭПР становятся слишком сложными для расшифровки из-за многочисленных перекрывающихся линий. По этой причине, на наш взгляд, соединение  $\text{CdSe:Cr}^{2+}$  осталось до сих пор неисследованным методом ЭПР. В тоже время недавние исследования распространения ультразвука в этом кристалле выявили лишь тетрагональные искажения кристаллической решетки [3].

Мы предприняли изучение  $\text{CdSe:Cr}^{2+}$  методами широкополосной (37-850 ГГц) ЭПР-спектроскопии в магнитных поля до 1 Т, при температуре жидкого гелия. Образец  $\text{CdSe:Cr}$  выращен в Физическом институте им. П.Н.Лебедева РАН газотранспортным методом. Он имел структуру  $\alpha\text{-CdSe}$  (гексагональная, класс  $6mm$ ,  $R\bar{6}3m$ ,  $C_{6v}^4$ ). Концентрация хрома составила  $n_{\text{Cr}}=1.4 \cdot 10^{18} \text{ (см}^{-3}\text{)}$ . Спектры ЭПР ионов  $\text{Cr}^{2+}$  были зарегистрированы в трех частотных диапазонах и идентифицировались как переходы типа  $|0\rangle \leftrightarrow |\pm 1\rangle$ ,  $|\pm 1\rangle \leftrightarrow |\pm 2\rangle$  и  $|0\rangle \leftrightarrow |\pm 2\rangle$ . В качестве примера на рис. 1 представлен вид



спектров ЭПР когда магнитное поле находилось в плоскости (0001). Частотно-полевая зависимость резонансных переходов представлена на рис. 2. Вид частотно-полевых зависимостей спектров ЭПР указывает, что ион  $\text{Cr}^{2+}$  имеет синглетные уровни энергии, т.е. симметрия центров ниже тетрагональной. Зависимости в районе 310 ГГц соответствуют резонансным переходам типа  $|0\rangle \leftrightarrow |\pm 2\rangle$ , точки в диапазоне 225-245 ГГц – переходы типа  $|\pm 1\rangle \leftrightarrow |\pm 2\rangle$ . Из частотно-полевой зависимости можно оценить параметр  $6E$  (~8 ГГц), который превышает ранее измеренное значение для кристалла CdS (4.05 ГГц) [1], что указывает на более сильное искажение симметрии.

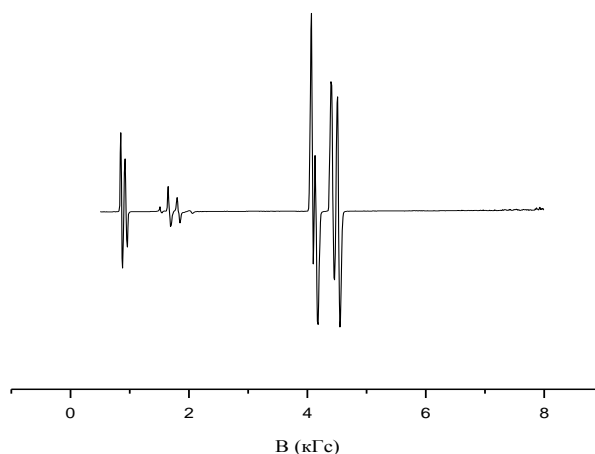


Рис.1. Вид спектров ЭПР кристалла  $\text{CdSe:Cr}^{2+}$ . Магнитное поле находится в плоскости (0001). Частота 242 ГГц

Прямым методом были измерены величины расщеплений в нулевом магнитном поле (РНП). Угловые зависимости спектров ЭПР измерялись в кристаллографических плоскостях (0001), а также при вращении вокруг направлений  $[1-210]$  и  $[10-10]$ . Регистрировалось 12 магнитно-неэквивалентных центров ЭПР. Измерены углы разворота z-осей центров относительно кристаллографических направлений. Наличие полного набора спектроскопических данных позволяет провести расчет всех параметров спинового-гамильтониана. Однако, пока нет полного понимания природы возникших искажений в ближайшем окружении парамагнитного иона. Действительно, в решетке

вюртцита имеется две неэквивалентные катионные позиции. Координационный тетраэдр слегка сжат вдоль оси третьего порядка и две позиции развернуты на 180 градусов относительно  $c$ -оси друг относительно друга. Кроме того, акустические измерения указывают на тетрагональные искажения вызванные эффектом Яна-Теллера.

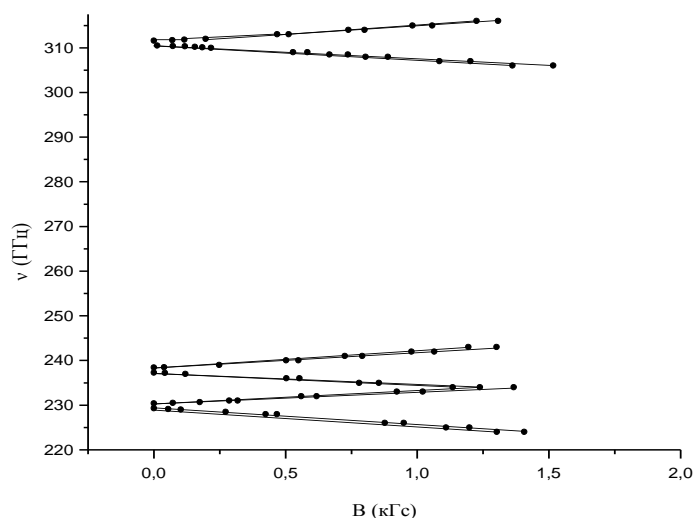


Рис.2. Частотно-полевые зависимости спектров ЭПР. Точки – эксперимент. Линии приведены, чтобы проследить поведение зависимостей. Ориентация  $B \parallel [0001]$

Таким образом, должно быть 6 магнитно-неэквивалентных центров, а не 12. Причины дальнейшего понижения симметрии точно не установлены. При изовалентном замещении нет необходимости в зарядовом компенсаторе, который мог бы понизить симметрию. Можно предположить, что свою роль на релаксацию ближайшего окружения при замещении оказывает разница в ионных радиусах ионов  $\text{Cr}^{2+}$  (0.083 нм) и  $\text{Cd}^{2+}$  (0.103 нм). Для случая гексагонального  $\text{ZnS}$  (ионный радиус 0.083 нм) ромбического искажения не регистрируется [1].

### Литература

1. J.T. Vallin, G.D. Watkins // Phys.Rev. – 1974.– V.9,– P.2051-2072
2. K. Morigaki // J. Phys. Soc. Jpn.– 1964.–V.19. –P. 187-197
3. Н.С. Аверкиев, И.Б. Берсукер, В.В. Гудков, И.В. Жевстовских, М.Н. Сарычев, С. Жерлицын, С. Ясин, Ю.В. Коростелин, В.Т. Суриков // ЖЭТФ – 2019.– Т. 156,–С. 87-97

# ОЦЕНКА ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ ДЫРОК В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ГИБРИДНЫХ СВЕРХРЕШЕТКАХ

Ф.Н. Игнатьев, А.А. Чуланов

*Московский авиационный институт  
(Национальный исследовательский университет)  
Москва, А-80, ГСП-3, 125993, Волоколамское ш., д. 4  
e-mail: f.n.ignatyev@mail.ru, тел. +7(903)7208283*

**Abstract.** Restructuring the electronic spectrum in hybrid semiconductor super-lattice is discussed. Computer simulation of hole relaxation rate have been carried out.

Разработка нового поколения приборов оптической и квантовой электроники на базе гибридных полупроводниковых наноструктур предполагает знание спектров их электронных состояний и их эволюцию в предполагаемых функциональных условиях. Изучаемые в работе гетероструктуры формируются периодическим повторением согласованных по постоянной решетки слоев,  $InP$ ,  $Al_xIn_{1-x}As$  ( $x=0,48$ ),  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y'}$  ( $x=0,47$ ,  $y'=0,25$ ),  $Al_xIn_{1-x}As$  ( $x=0,48$ ) или слоями  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y'}$  ( $x=0,47$ )/ $Al_xIn_{1-x}As$  ( $x=0,48$ )/ $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y'}$  ( $x=0,47$ ),  $Al_xIn_{1-x}As$  ( $x=0,48$ ), ( $y, y'=0,15...0,20$ ),  $y' \neq y$ , составляющих «элементарные ячейки» сверхрешеток [1]. В обсуждаемых гетероструктурах слои  $Al_{0,48}In_{0,52}As$ ,  $InP$ ,  $Al_{0,48}In_{0,52}As$ , и  $Al_{0,48}In_{0,52}As$ ,  $Ga_{0,47}In_{0,53}As_yP_{1-y'}$  ( $y'=0,85...0,88$ ),  $Al_{0,48}In_{0,52}As$  формируют квантовые ямы для электронов зоны проводимости. При этом слои  $InP$ ,  $Al_{0,48}In_{0,52}As$ ,  $Ga_{0,47}In_{0,53}As_yP_{1-y'}$ , ( $y'=0,85...0,88$ )  $Al_{0,48}In_{0,52}As$ ,  $InP$  формируют квантовую яму для дырок.

Характерный вид энергетического профиля «элементарной ячейки» гетероструктуры, рассчитанный в соответствие с методикой, предложенной в [2,3] и спектров электронных и дырочных состояний приведен на рис. 1.

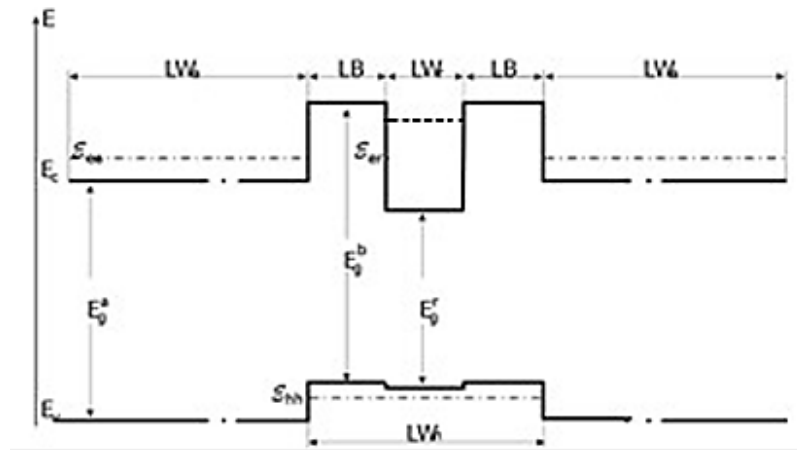


Рис.1. Зонная диаграмма структуры

Как показывает рисунок исследуемые гетероструктуры содержат признаки структур I-го и II-го типов, в соответствии с общепринятой классификацией, поэтому может быть названа гибридной гетероструктурой. В условиях приведенного на рис. 1 потенциального рельефа, минимальное значение  $E_g^{eff}$  эффективной ширины запрещенной зоны реализуется в слое  $InP$ . Оптическая генерация электронно-дырочных пар в слое  $InP$  будет сопровождаться их эффективным разделением. Фотовозбужденные электроны остаются в слое  $InP$ , блокируемые барьерными слоями  $Al_{0.48}In_{0.52}As$ , а дырки захватываются в смежные слои  $Al_{0.48}In_{0.52}As$ ,  $Ga_{0.47}In_{0.53}As_yP_{1-y}$ ,  $Al_{0.48}In_{0.52}As$ . Пространственное перераспределение зарядов способно вызвать перестройку электронного спектра в слое  $Ga_{0.47}In_{0.53}As_yP_{1-y}$  с возможностью формирования туннельно-резонансного состояния в зоне проводимости гетероструктуры.

Скорость перестройки спектра электронных состояний структуры в существенной мере определяется скоростью энергетической релаксации дырок. В этой связи предмет настоящей работы составляет предварительная оценка скорости энергетической релаксации дырок в квантовую яму, формируемую слоями  $Al_{0.48}In_{0.52}As$ ,  $Ga_{0.47}In_{0.53}As_yP_{1-y}$ ,  $Al_{0.48}In_{0.52}As$ .

Спектр дырочных состояний определялся решением уравнения Шредингера с гамильтонианом Латтинжера, дополненным структурным потенциалом. При этом использовалось предположение о прямоугольном виде

структурного потенциала ямы, т.е. внутреннее устройство дырочной квантовой ямы не детализировалась, хотя, в общем случае, она может иметь в срединной области, как потенциальный барьер, так и потенциальную яму. Гамильтониан для дырок с квантовой ямой в направлении оси  $z$  имеет вид [4]

$$H = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left[ \left( \gamma_1 + \frac{5}{2} \gamma_2 \right) - 2\gamma_2 J_z^2 \right] \frac{\partial^2}{\partial z^2} + V_h(z),$$

где  $m_0$  - масса электрона,  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  - параметры Латтинжера,  $J_z = 3/2$  для «тяжелых» дырок и  $J_z = 1/2$  для «легких» дырок.

В рамках качественного (предварительного) анализа кинетики энергетической релаксации дырок выполнена оценка времени энергетической релаксации дырок на примере тяжелых дырок с передачей энергии поляризационным оптическим фононам. Вероятность перехода из состояния  $E_i(\vec{k}_{\perp i})$  в состояние  $E_f(\vec{k}_{\perp f})$  ( $\vec{k}_{\perp}$  - волновой вектор дырки в плоскости, ортогональной оси роста структуры) с эмиссией оптического (РО) фонона  $\hbar\omega_0$  оценивалась по формуле:

$$w_{fi}(\vec{k}_{\perp i}, \vec{k}_{\perp f}) = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{fi}|^2 \delta(E_i(\vec{k}_{\perp i}) - E_f(\vec{k}_{\perp f}) - \hbar\omega_0),$$

где  $V_{fi}$  - матричный элемент энергии взаимодействия дырки с оптическим фононом. Энергии дырочных состояний определяются как:

$$E_i(\vec{k}_{\perp i, f}) = E_{i, f} + \hbar^2 \vec{k}_{i, f}^2 / 2m_{hh}.$$

Полная вероятность перехода из состояния  $E_i(\vec{k}_{\perp i})$  в некоторое состояние квантовой ямы  $E_f(\vec{k}_{\perp f})$  оценивалась по формуле

$$W_{fi}(\vec{k}_{\perp i}, \vec{k}_{\perp f}) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\vec{k}_{\perp f}, q_z} |C_q|^2 |J_{fi}(q_z)|^2 \delta_{q_{\perp}, \vec{k}_{\perp f} - \vec{k}_{\perp i}} \delta(E_i(\vec{k}_{\perp i}) - E_f(\vec{k}_{\perp f}) - \hbar\omega_0).$$

Величина  $|C_q|^2$  описывает энергию взаимодействия дырок с оптическими фононами:

$$|C_q|^2 = \frac{2\pi e^2 \hbar \omega_0}{V(q_{\perp}^2 + q_z^2)} \left( \frac{1}{\varepsilon_{\infty}} - \frac{1}{\varepsilon_0} \right).$$

Здесь:  $V$  - нормировочный объем,  $q_{\perp}$ ,  $q_z$  - составляющие волнового вектора фонона в плоскости слоя структуры и ортогонально ему,  $\varepsilon_{\infty}$  и  $\varepsilon_0$  - высокочастотная и низкочастотная диэлектрическая проницаемость в слое  $Al_{0.48}In_{0.52}As$ . Интеграл

перекрывания волновых функций дырки и фонона определяется выражением

$$J_{fi}(q_z) = \int_{L_n} \psi_f^*(z) e^{-iq_z z} \psi_i(z) dz.$$

Получена предварительная оценка времени релаксации тяжелых дырок в пикосекундном диапазоне, что находится в качественном согласии с эмпирическими данными. Требуемая оптимизация скорости перестройки спектра электронных состояний и методы ее достижения указывают на необходимость изучения влияния внутренней структуры дырочной ямы на скорость захвата дырок, более адекватного учета структуры валентной зоны, учета квантования фононных состояний.

### **Литература**

1. Игнатъев Ф.Н. Вестник МАИ.17, 4, 2010.
2. Mei T. J. Appl. Phys. 101, 013520 \_2007.
3. Vurgaftman I., J. R. Meyer J. R., and Ram-Mohan L. R., J. Appl. Phys. 89, 5815, 2001.
4. Ю П., Кардона М. Основы физики полупроводников. – М.: Физматлит, 2002.

# ИЗМЕНЕНИЕ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКОГО ОТКЛИКА МОЛЕКУЛ АЗУР А ПРИ АССОЦИИИ С КОЛЛОИДНЫМИ КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$

**А.И. Звягин, А.С. Перепелица, М.С. Смирнов,  
О.В. Овчинников**

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,  
Россия, 394018, г. Воронеж, Университетская площадь, 1.  
*e-mail: andzv92@yandex.ru, a-perepelitsa@yandex.ru,  
smirnov\_m\_s@mail.ru, ovchinnikov\_o\_v@rambler.ru*

**Abstract.** The change in the nonlinear optical response of the thiazine dye molecules Azure A was associated with the colloidal quantum dots  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  under the action of 10 nanosecond laser pulses at a wavelength of 532 nm (second harmonic of  $Nd^{3+}$ :YAG laser) are studied.. An increase in the saturation absorption of Azure A associated with the colloidal quantum dots  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  was found to be 4.5 times higher than in pure Azure A. The change in response is due to the phototransfer of charge carriers between the components of the hybrid associate.

В работе исследовали нелинейно - оптические свойства гибридных ассоциатов коллоидных квантовых точек (КТ)  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  и молекул Азур А пик оптического поглощения которого находится вблизи длины волны пробных лазерных импульсов (532 нм). В тиазиновых красителях, к которым относятся Азур А в зависимости от преобладающей формы красителя (мономер, димер), проявляется различный их нелинейно-оптический отклик [1].

Синтезированы КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ , пассивированные тиогликолевой кислотой и стабилизированные желатиной. Методика приготовления КТ и исследование структурных свойств описаны в [2]. КТ имеют максимум поглощения вблизи 3.6 эВ и средний размер порядка 1.9 нм. При возбуждении излучением с длиной волны 313 нм установлена люминесценция КТ с максимумом при 470 нм возникающая в результате донорно-акцепторной рекомбинации. Ассоциаты приготавливали

путем вливания в раствор с КТ при постоянном перемешивании водного раствора Азур А.

При ассоциации краситель Азур А принял форму с равным соотношением мономеров/димеров. Взаимодействие КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  с молекулами Азур А проявляется в незначительном батохромном сдвиге максимума мономерной полосы поглощения от 630 нм к 634 нм. Установлено также формирование коротковолновой полосы при 568 нм и уменьшение интенсивности в полосах, связанных с мономерами Азур А (634 нм). С коротковолнового края отмечено увеличение полуширины полосы поглощения красителя Азур А на 18-20 %.

Ранее получены данные о том, что димеризация красителя уменьшает оптический нелинейный отклик [1]. Полученные образцы сравнения для ассоциатов (раствор красителя с желатиной в том же соотношении что и в случае с КТ), демонстрируют преобладание мономерной формы красителя, что свидетельствует о том, что в присутствии КТ молекулы красителя с большой вероятностью принимают димерную форму.

Исследование нелинейных оптических свойств проводили с использованием стандартной методики Z сканирования. Использовали вторую гармонику  $Nd^{3+}:YAG$  лазера (LS-2132UTF, LOTIS ТП) с  $\lambda = 532$  нм, полученную в кристалле KDP. Импульсы имели длительность 10 нс при частоте повторения 1 Гц. Излучение лазера фокусировали линзой с фокусным расстоянием 30 см. Диаметр перетяжки пучка составлял 60 мкм. Z сканирование проводилось при двух энергиях пробных импульсов 0.22 мДж и 0.61 мДж. Образец помещали в 1 мм кварцевую кювету.

Чистые КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  не продемонстрировали нелинейного отклика как абсорбционного (открытая апертура), так и рефракционного (закрытая апертура) (рис. 1(с)). Ассоциаты также не продемонстрировали рефракционного отклика.

Для Азур А в желатине отмечен сложный вид кривой Z-скана, содержащий в себе широкий симметричный контур просветления (нормализованное пропускание было на уровне 1.2) и узкий симметричный провал вблизи фокальной плоскости и  $\Delta T = 0,4$  (рис. 1(a,b)). Анализ Z-сканов, записанных для водных и этанольных образцов Азур А свидетельствует о том, что широкий



симметричный провал, обусловленный обратным насыщением поглощения характерен для мономеров, максимальная концентрация которых характерна для этанольных растворов. В присутствии значительной концентрации димеров Азур А, аналогично случаю желатиновых растворов обнаружено просветление и вблизи фокальной плоскости на его фоне обнаружен узкий провал.

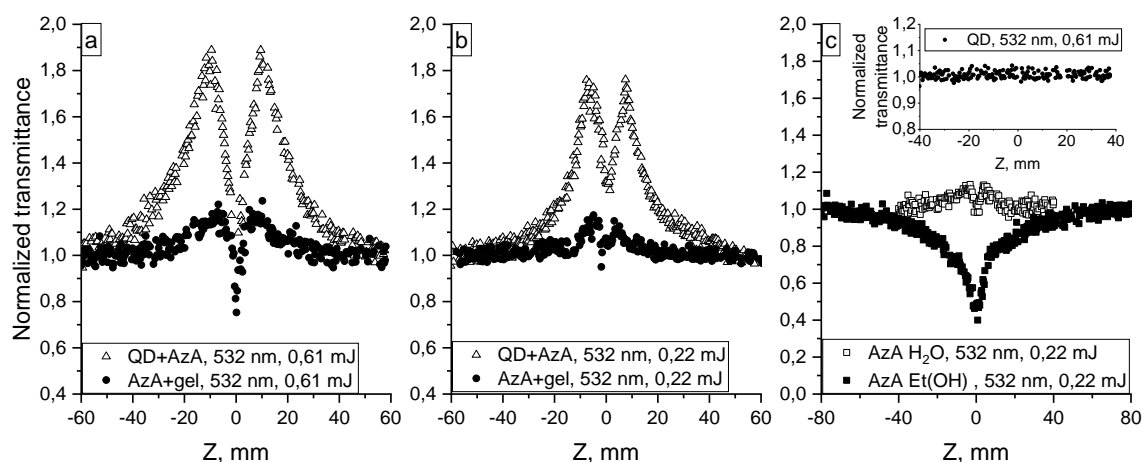


Рис. 1. Z сканы ассоциатов молекул красителя Азур А и КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$

Для ассоциатов КТ и Азур А установлено усиление нелинейно-оптического отклика, характерного для мономеров Азур А. При максимальной энергии импульса величина нормализованного пропускания при просветлении увеличивается до 1,85 – 1,90 (рис. 1(a)). Глубина симметричного провала в нормализованном пропускании вблизи фокальной плоскости достигала 0,8. При меньших значениях энергии импульса (0,22 мДж) наблюдалась аналогичная картина (рис. 1(b)). При этом величина симметричного провала в нормализованном пропускании уменьшалась до 0.5.

Полученные закономерности свидетельствуют о том, что наблюдаемое усиление нелинейного поглощения лазерных 10 нс импульсов второй гармоники  $Nd^{3+}$ :YAG лазера (532 нм) обусловлено гибридной ассоциацией КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  и молекул Азур А.

Усиление просветления Азур А, наблюдаемое при гибридной ассоциации с КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ , в том числе в присутствии заметной концентрации мономеров вызвано, по-видимому, переносом

заряда от фотовозбуждённой молекулы красителя к КТ. В пользу этого предположения свидетельствует также тушение люминесценции Азур А при ассоциации с КТ в условиях возбуждения излучением с длиной волны 532 нм. При этом интенсивность рекомбинационной люминесценции КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ , возбуждаемая излучением с длиной волны 313 нм, практически не изменяется. Сопоставление имеющихся данных об энергиях ионизации КТ и Азур А [3] также свидетельствует о вероятности фотопереноса электрона с состояний “валентной зоны” нанокристаллов на состояния фотовозбуждённой молекулы Азур А. Нейтральная форма этого красителя поглощает в более коротковолновой области, по сравнению с мономерной и димерной формами, что и приводит к усилению насыщения поглощения.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№18-32-00493 мол\_а).

### **Литература**

1. R.A. Ganeev, A.I. Zvyagin, O.V. Ovchinnikov, M.S Smirnov // *Dyes and Pigments* (2018) V. 149, P. 236-241.
2. Т.С. Кондратенко, И.Г. Гревцева, А.И. Звягин, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов // *Оптика и спектроскопия* (2018) Т. 124, № 5, С. 640-647.
3. P. Paul, S.S. Mati, S.C. Bhattacharyab, G.S. Kumar // *Physical Chemistry Chemical Physics* (2017) V. 19, P. 6636-6653.

# СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СУЛЬФАТОВ В ПРЕДПЕРЕХОДНОЙ ОБЛАСТИ ВБЛИЗИ СТРУКТУРНОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

З.А. Алиев, М.Г. Какагасанов, А.Р. Алиев, И.Р. Ахмедов

*Институт физики им. Х. И. Амирханова Дагестанского научного центра Российской академии наук, 367003, Россия, Махачкала, ул. Ярагского, 94. E-mail: amirraliev@mail.ru*

**Abstract.** Molecular relaxation processes in lithium sulfate ( $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ), sodium sulfate ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) and potassium sulfate ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) were studied by Raman spectroscopy. A decrease in the order parameter in the low-temperature phase is observed when approaching a phase transition, which, for example, is typical of a first-order phase transition close to the second. The existence of the pretransition region in the studied sulfates  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and  $\text{K}_2\text{SO}_4$  was found.

Исследованиям структурных фазовых переходов в кристаллах в последние годы уделяется большое внимание [1]. Многие из них являются переходами первого рода. Известно, что в области фазового перехода первого рода «кристалл – расплав» имеют место явления предплавления. Подобные предпереходные явления могут наблюдаться при структурных фазовых переходах первого рода в кристаллах [1, 2]. Эти явления могут с успехом изучаться методом комбинационного рассеяния (КР) света [1, 2].

В настоящей работе в качестве объектов исследования были выбраны сульфаты ( $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ). Таким образом, в настоящей работе мы исследуем спектры КР сульфатов в окрестности структурного фазового перехода первого рода с целью выявить предпереходную область.

Дифференциальный термический анализ ДТА проводился на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter («NETZSCH») в АЦКП ДНЦ РАН (рис. 1).

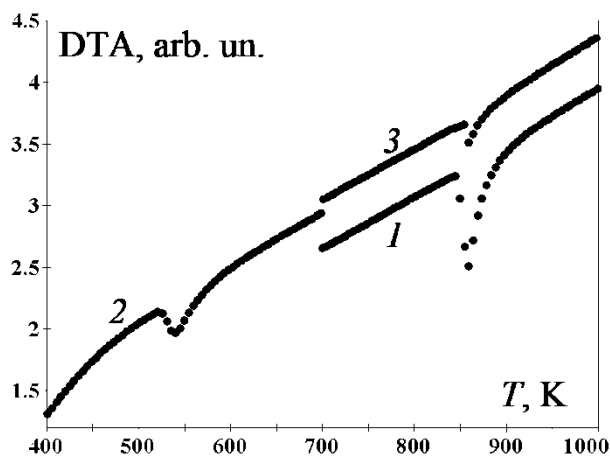


Рис. 1. Кривые DTA для  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  (1),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (2) и  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (3).

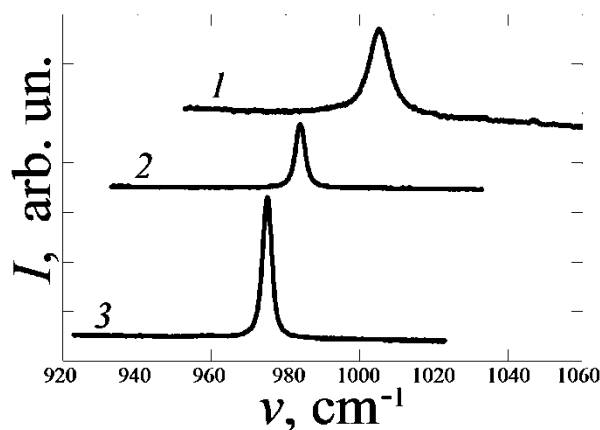


Рис. 2. Спектры КР  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  (1),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (2) и  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (3) в области  $\nu_1(\text{SO}_4^{2-})$  при  $T = 295 \text{ K}$

На рис. 2 показаны спектры КР кристаллов  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  в области колебаний  $\nu_1(A)$  аниона  $\text{SO}_4^{2-}$ . На рис. 3 – 8 представлены температурные зависимости частот  $\nu$ , ширин  $w$  и интенсивностей  $I$  контура  $\nu_1(A)$  в исследованных кристаллах.

На рис. 3 представлена температурная зависимость  $\nu(T)$  положения максимума спектральной полосы, соответствующей колебанию  $\nu_1(A)$  аниона  $\text{SO}_4^{2-}$  в сульфате лития  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ . С ростом температуры частота колебания уменьшается. Примерно при  $T = 650 - 700 \text{ K}$  имеют место определённые особенности температурной зависимости  $\nu(T)$ . При дальнейшем увеличении температуры уменьшение частоты происходит более быстро. В точке структурного фазового перехода первого рода ( $T_s \approx 850 \text{ K}$ ) частота резко уменьшается. Таким образом, в интервале температур от 650 до 850 К имеет место предпереходная область в сульфате лития  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ .

На рис. 4 представлены температурные зависимости  $w(T)$  ширины (1) и  $I(T)$  интенсивности (2) спектральной полосы, соответствующей колебанию  $\nu_1(A)$  аниона  $\text{SO}_4^{2-}$  в сульфате лития  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ . С ростом температуры ширина возрастает, а интенсивность уменьшается. Примерно при 650 – 700 К имеют место определённые особенности температурных зависимостей  $w(T)$  и  $I(T)$ . Интенсивность резко возрастает при 650 К, а затем постепенно уменьшается. Ширина при  $T \approx 650 \text{ K}$  начинает увеличиваться медленнее и резко возрастает в точке структурного фазового перехода первого рода ( $T_s \approx 850 \text{ K}$ ).

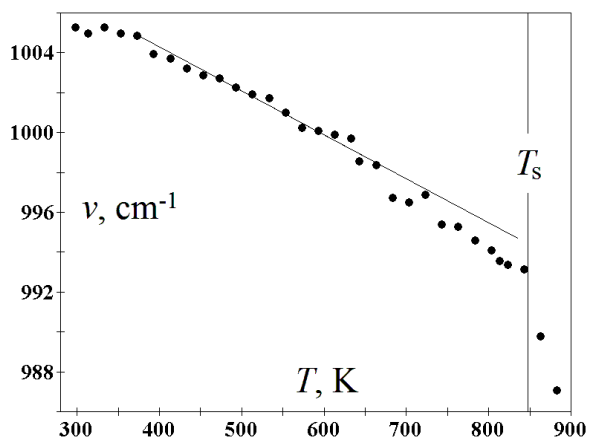


Рис. 3. Зависимость  $\nu(T)$  контура  $\nu_1(\text{SO}_4^{2-})$  в  $\text{Li}_2\text{SO}_4$

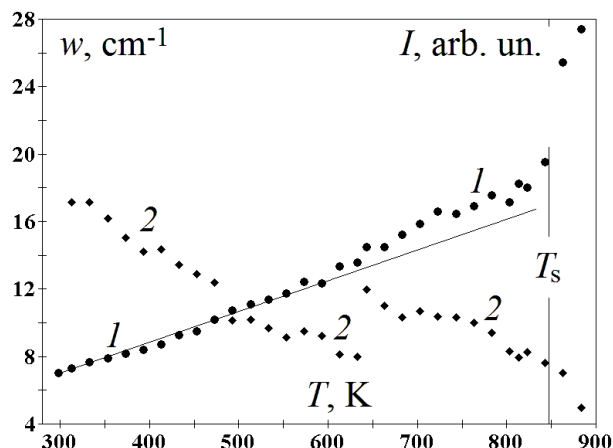


Рис. 4. Зависимости  $w(T)$  (1) и  $I(T)$  (2) контура  $\nu_1(\text{SO}_4^{2-})$  в  $\text{Li}_2\text{SO}_4$

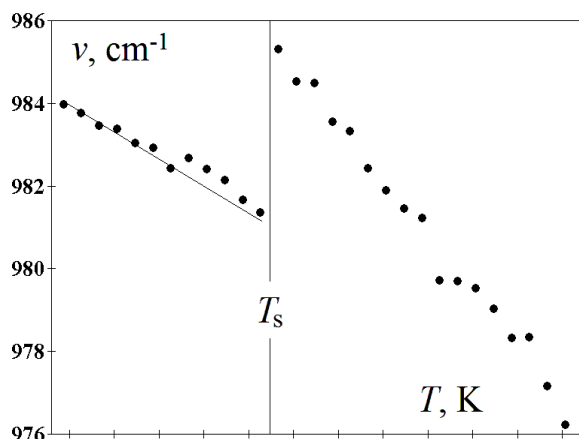


Рис. 5. Зависимость  $\nu(T)$  контура  $\nu_1(\text{SO}_4^{2-})$  в  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

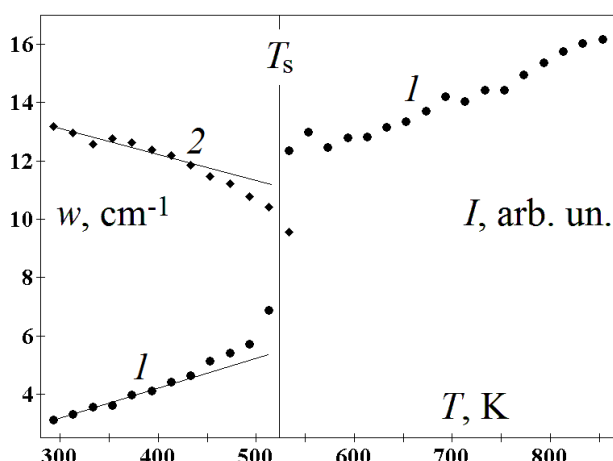


Рис. 6. Зависимости  $w(T)$  (1) и  $I(T)$  (2) контура  $\nu_1(\text{SO}_4^{2-})$  в  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

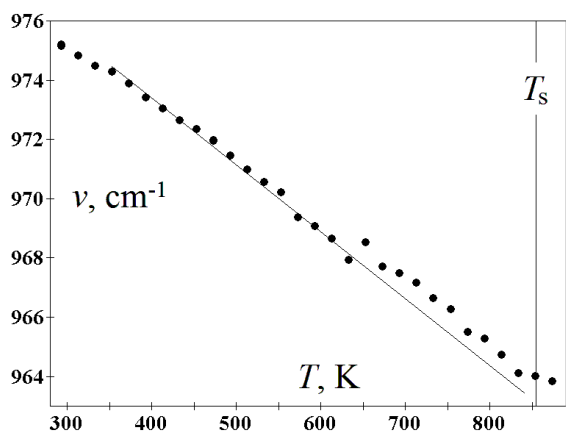


Рис. 7. Зависимость  $\nu(T)$  контура  $\nu_1(\text{SO}_4^{2-})$  в  $\text{K}_2\text{SO}_4$

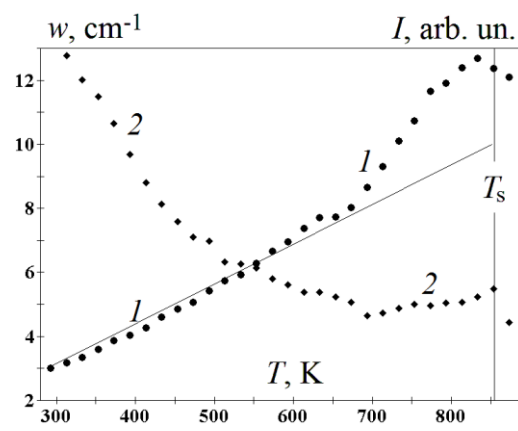


Рис. 8. Зависимости  $w(T)$  (1) и  $I(T)$  (2) контура  $\nu_1(\text{SO}_4^{2-})$  в  $\text{K}_2\text{SO}_4$

Таким образом, в интервале температур от 650 до 850 К имеет место предпереходная область в сульфате лития  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ .

На рис. 5 представлена температурная зависимость  $\nu(T)$  положения максимума спектральной полосы, соответствующей колебанию  $\nu_1(\text{A})$  аниона  $\text{SO}_4^{2-}$  в сульфате натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . С ростом температуры частота колебания уменьшается. Примерно при 400 К имеют место определённые особенности температурной зависимости  $\nu(T)$ . При дальнейшем увеличении температуры уменьшение частоты происходит более быстро. С точки структурного фазового перехода первого рода ( $T_s = 520 - 525$  К) частота резко увеличивается, уменьшаясь при дальнейшем увеличении температуры. Таким образом, в интервале температур от 400 до 520 К имеет место предпереходная область в сульфате натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

На рис. 6 представлены температурные зависимости  $w(T)$  ширины (1) и  $I(T)$  интенсивности (2) спектральной полосы, соответствующей колебанию  $\nu_1(\text{A})$  аниона  $\text{SO}_4^{2-}$  в сульфате натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . С ростом температуры ширина возрастает, а интенсивность уменьшается. При температурах, больших чем 400 К, ширина  $w(T)$  возрастает, а интенсивность  $I(T)$  уменьшается более интенсивно. Ширина резко возрастает в точке структурного фазового перехода первого рода ( $T_s = 520 - 525$  К). Таким образом, в интервале температур от 400 до 520 К имеет место предпереходная область в сульфате натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

На рис. 7 представлена температурная зависимость  $\nu(T)$  положения максимума спектральной полосы, соответствующей колебанию  $\nu_1(\text{A})$  аниона  $\text{SO}_4^{2-}$  в сульфате калия  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . С ростом температуры частота колебания уменьшается. Примерно при 650 К имеют место определённые особенности температурной зависимости  $\nu(T)$ . При дальнейшем увеличении температуры частота продолжает уменьшаться. В точке структурного фазового перехода первого рода ( $T_s = 854$  К) уменьшение частоты приостанавливается. Таким образом, в интервале температур от 650 до 850 К имеет место предпереходная область в сульфате калия  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

На рис. 8 представлены температурные зависимости  $w(T)$  ширины (1) и  $I(T)$  интенсивности (2) спектральной полосы, соответствующей колебанию  $\nu_1(\text{A})$  аниона  $\text{SO}_4^{2-}$  в сульфате калия

$K_2SO_4$ . С ростом температуры ширина возрастает, а интенсивность уменьшается. Примерно при 650 К имеют место определённые особенности температурных зависимостей  $w(T)$  и  $I(T)$ . Уменьшение интенсивности приостанавливается и в интервале температур 650 – 850 К интенсивность остаётся почти постоянной. При структурном фазовом переходе первого рода ( $T_s = 854$  К) интенсивность уменьшается. Рост ширины при  $T \approx 650$  К приостанавливается, а затем снова ширина начинает увеличиваться. Ближе к структурному фазовому переходу первого рода ( $T_s = 854$  К) рост ширины замедляется и в точке структурного фазового перехода первого рода ( $T_s = 854$  К) имеет место уменьшение ширины. Таким образом, в интервале температур от 650 до 850 К имеет место предпереходная область в сульфате калия  $K_2SO_4$ .

Методами спектроскопии КР исследованы процессы молекулярной релаксации в  $Li_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $K_2SO_4$ . Обнаружено, что в этих кристаллах структурный фазовый переход первого рода носит растянутый характер. Показано существование предпереходной области в исследованных кристаллах. Предпереходная область проявляется сильнее при более высокотемпературных фазовых переходах.

### Литература

1. Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А. // Физика твердого тела. 2019. Т. 61. № 8. С. 1513–1518.
2. Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А. // Оптика и спектроскопия. 2019. Т. 127. № 3. С. 429–433.

# СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КАРБОНАТОВ В ПРЕДПЕРЕХОДНОЙ ОБЛАСТИ ВБЛИЗИ СТРУКТУРНОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

З.А. Алиев, М.Г. Какагасанов, А.Р. Алиев, И.Р. Ахмедов

*Институт физики им. Х. И. Амирханова Дагестанского научного  
центра РАН, 367003, Россия, Махачкала, ул. Ярагского, 94. E-  
mail: amilraliev@mail.ru*

**Abstract.** Molecular relaxation processes in lithium carbonate ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), sodium carbonate ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) and potassium carbonate ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) were studied by Raman spectroscopy. It has been established that in crystalline carbonates  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , the structural phase transition of the first kind is stretched (diffuse phase transition). The existence of the pretransition region in the studied carbonates  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and  $\text{K}_2\text{CO}_3$  was found.

Исследованиям структурных фазовых переходов в кристаллах в последние годы уделяется большое внимание [1]. Многие из них являются переходами первого рода. Известно, что в области фазового перехода первого рода «кристалл – расплав» имеют место явления предплавления. Подобные предпереходные явления могут наблюдаться при структурных фазовых переходах первого рода в кристаллах [1, 2]. Эти явления могут с успехом изучаться методом комбинационного рассеяния (КР) света [1, 2].

В настоящей работе в качестве объектов исследования были выбраны карбонаты ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ). Мы исследуем спектры КР карбонатов в окрестности структурного фазового перехода первого рода с целью выявить предпереходную область.

На рис. 1 показаны спектры КР кристаллов  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в области колебания  $\nu_1(A)$  аниона  $\text{CO}_3^{2-}$ . На рис. 2 – 7 представлены температурные зависимости частот  $\nu$  ширин  $w$  и интенсивностей  $I$  контура  $\nu_1(A)$  в исследованных кристаллах.



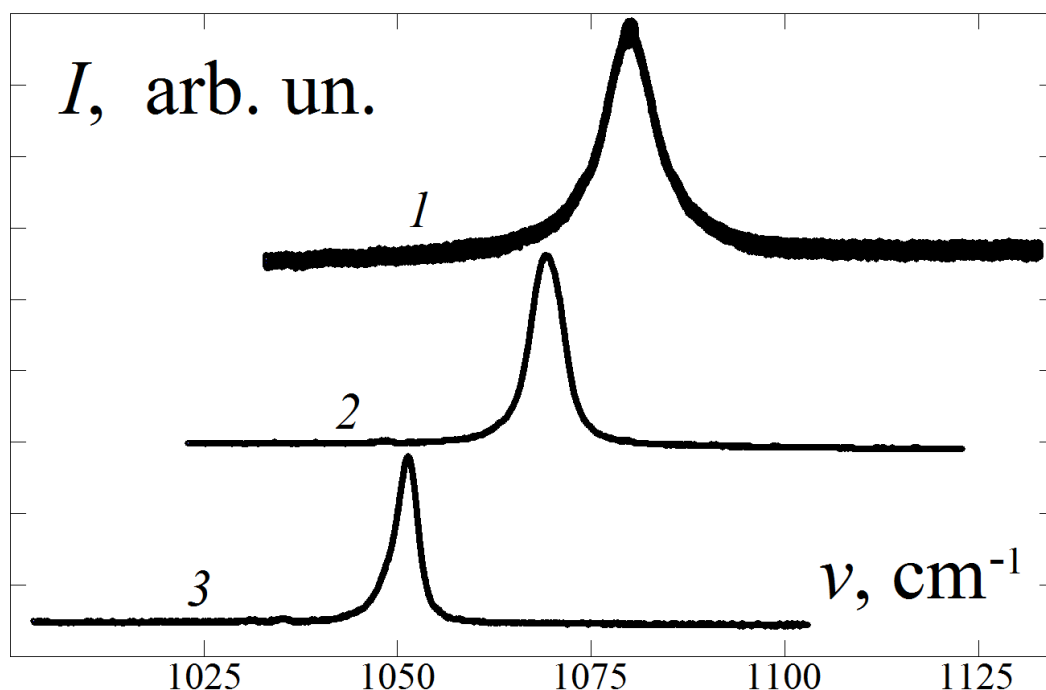


Рис. 1. Спектры КР  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (1),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (2) и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (3) в области  $\nu_1(\text{CO}_3^{2-})$  при  $T = 473$  К

На рис. 2 представлена температурная зависимость  $\nu(T)$  положения максимума спектральной полосы, соответствующей колебанию  $\nu_1(A)$  аниона  $\text{CO}_3^{2-}$  в карбонате лития  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . С ростом температуры частота колебания уменьшается. Примерно при  $T=550$  К имеют место определённые особенности температурной зависимости  $\nu(T)$ . При дальнейшем увеличении температуры уменьшение частоты происходит медленнее. В точке структурного фазового перехода I рода ( $T_s \approx 650$  К) частота резко уменьшается. Таким образом, в интервале температур от 550 до 650 К имеем предпереходную область в  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

На рис. 3 представлены температурные зависимости  $w(T)$  ширины (1) и  $I(T)$  интенсивности (2) спектральной полосы, соответствующей колебанию  $\nu_1(A)$  аниона  $\text{CO}_3^{2-}$  в карбонате лития  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . С ростом температуры ширина возрастает, а интенсивность уменьшается. Примерно при 550 К имеют место определённые особенности температурных зависимостей  $w(T)$  и  $I(T)$ . Интенсивность при 550 К резко уменьшается, а при 650 К это уменьшение замедляется. Ширина при 550 К испытывает перегиб, а при 650 К резко возрастает в точке структурного фазового перехода I рода. Таким образом, в интервале

температур от 550 до 650 К имеем предпереходную область в  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

На рис. 4 представлена температурная зависимость  $\nu(T)$  положения максимума спектральной полосы, соответствующей колебанию  $\nu_1(A)$  аниона  $\text{CO}_3^{2-}$  в карбонате натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . С ростом температуры частота колебания уменьшается. Примерно при 520 – 530 К имеют место определённые особенности температурной зависимости  $\nu(T)$ . При дальнейшем увеличении температуры частота продолжает уменьшаться. В точке структурного фазового перехода I рода ( $T_s = 620\text{--}630$  К) имеет место определённая особенность температурной зависимости  $\nu(T)$ . Таким образом, в интервале температур от 520 до 620 К имеет место предпереходная область в карбонате натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

На рис. 5 представлены температурные зависимости  $w(T)$  ширины (1) и  $I(T)$  интенсивности (2) спектральной полосы, соответствующей колебанию  $\nu_1(A)$  аниона  $\text{CO}_3^{2-}$  в карбонате натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . С ростом температуры ширина и интенсивность практически не меняются. При температурах, больших чем 520 – 530 К, ширина  $w(T)$  начинает возрастать, а интенсивность  $I(T)$  начинает уменьшаться.

Ширина резко возрастает, а интенсивность резко уменьшается в точке структурного фазового перехода первого рода ( $T_s = 620\text{--}630$  К). Таким образом, в интервале температур от 520 до 620 К имеет место предпереходная область в карбонате натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

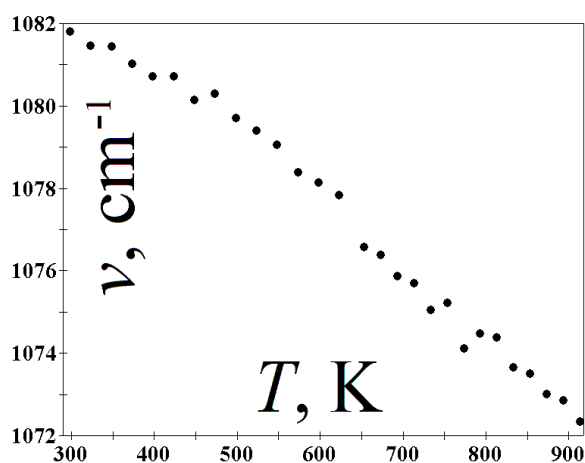


Рис. 2. Зависимость  $\nu(T)$  контура  $\nu_1(\text{CO}_3^{2-})$  в  $\text{Li}_2\text{CO}_3$

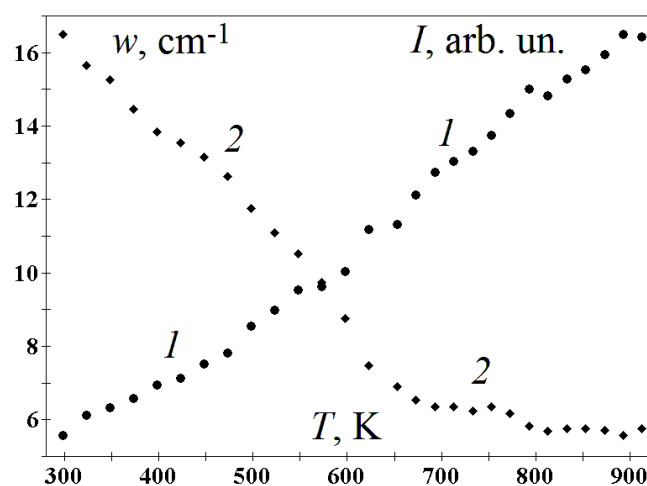


Рис. 3. Зависимости  $w(T)$  (1) и  $I(T)$  (2) контура  $\nu_1(\text{CO}_3^{2-})$  в  $\text{Li}_2\text{CO}_3$

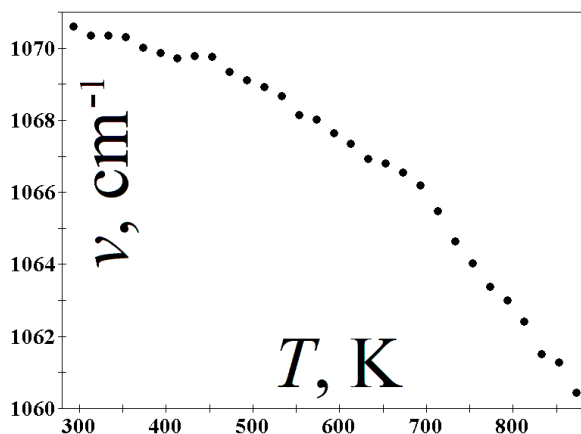


Рис. 4. Зависимость  $\nu(T)$  контура  $\nu_1(\text{CO}_3^{2-})$  в  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

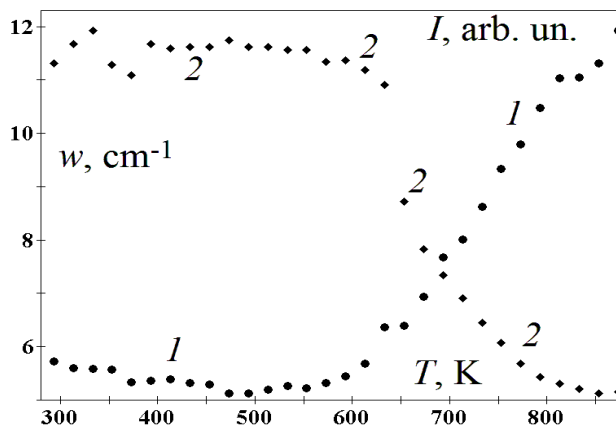


Рис. 5. Зависимости  $w(T)$  (1) и  $I(T)$  (2) контура  $\nu_1(\text{CO}_3^{2-})$  в  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

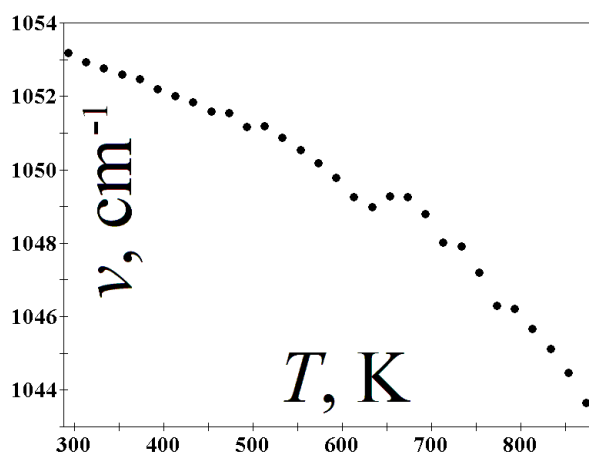


Рис. 6. Зависимость  $\nu(T)$  контура  $\nu_1(\text{CO}_3^{2-})$  в  $\text{K}_2\text{CO}_3$

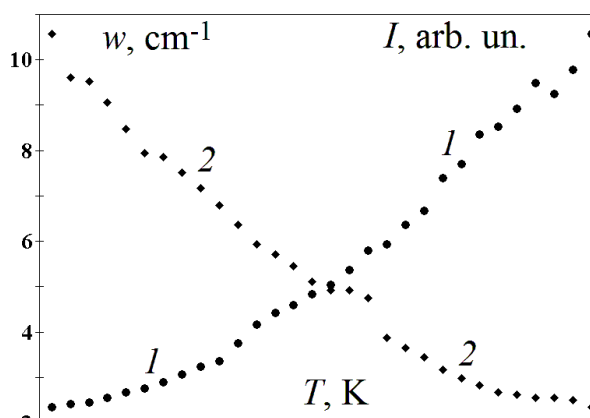


Рис. 7. Зависимости  $w(T)$  (1) и  $I(T)$  (2) контура  $\nu_1(\text{CO}_3^{2-})$  в  $\text{K}_2\text{CO}_3$

На рис. 6 представлена температурная зависимость  $\nu(T)$  положения максимума спектральной полосы, соответствующей колебанию  $\nu_1(A)$  аниона  $\text{CO}_3^{2-}$  в карбонате калия  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . С ростом температуры частота колебания уменьшается. Примерно при 600 К имеют место определённые особенности температурной зависимости  $\nu(T)$ . При дальнейшем увеличении температуры частота практически не меняется. В точке структурного фазового перехода I рода ( $T_s = 690\text{--}695$  К) имеет место скачок частоты вниз. Таким образом, в интервале температур от 600 до 695 К имеет место предпереходная область в  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

На рис. 7 представлены температурные зависимости  $w(T)$  ширины (1) и  $I(T)$  интенсивности (2) спектральной полосы, соответствующей колебанию  $\nu_1(A)$  аниона  $\text{CO}_3^{2-}$  в карбонате калия  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . С ростом температуры ширина возрастает, а

интенсивность уменьшается. Примерно при 600 К имеют место определенные особенности температурных зависимостей  $w(T)$  и  $I(T)$ . Уменьшение интенсивности приостанавливается при 570 К и в интервале температур 570 – 640 К интенсивность остаётся почти постоянной. При структурном фазовом переходе первого рода ( $T_s = 690 – 695$  К) интенсивность уменьшается. Рост ширины при  $T \approx 600$  К усиливается и в точке структурного фазового перехода первого рода ( $T_s = 690 – 695$  К) имеет место скачок ширины. Таким образом, в интервале температур от 600 до 695 К имеет место предпереходная область в карбонате калия  $K_2CO_3$ .

Методами спектроскопии КР исследованы процессы молекулярной релаксации в  $Li_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$  и  $K_2CO_3$ . Обнаружено, что в кристаллических карбонатах структурный фазовый переход первого рода носит растянутый характер. Показано существование предпереходной области в исследованных карбонатах. Установлено, что изменения структурно-динамических свойств и характера локального окружения  $CO_3^{2-}$  в предпереходной области зависят от вида катиона.

### Литература

3. Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А. // Физика твердого тела. 2019. Т. 61. № 8. С. 1513–1518.
4. Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А. // Оптика и спектроскопия. 2019. Т. 127. № 3. С. 429–433.

# СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЕРХЛОРАТОВ В ПРЕДПЕРЕХОДНОЙ ОБЛАСТИ ВБЛИЗИ СТРУКТУРНОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

З.А. Алиев, М.Г. Какагасанов, А.Р. Алиев, И.Р. Ахмедов

*Институт физики им. Х. И. Амирханова Дагестанского научного центра Российской академии наук, 367003, Россия, Махачкала, ул. Ярагского, 94. E-mail: amirraliev@mail.ru*

**Abstract.** Molecular relaxation processes in sodium perchlorate  $\text{NaClO}_4$  and potassium perchlorate  $\text{KClO}_4$  were studied by Raman spectroscopy. It has been established that in crystalline perchlorates  $\text{NaClO}_4$  and  $\text{KClO}_4$ , the structural phase transition of the first kind is stretched (diffuse phase transition). The existence of the pretransition region in the studied perchlorates  $\text{NaClO}_4$  and  $\text{KClO}_4$  was found.

Исследованиям структурных фазовых переходов в кристаллах в последние годы уделяется большое внимание [1]. Многие из них являются переходами первого рода. Известно, что в области фазового перехода первого рода «кристалл – расплав» имеют место явления предплавления. Подобные предпереходные явления могут наблюдаться при структурных фазовых переходах первого рода в кристаллах [1, 2]. Эти явления могут с успехом изучаться методом комбинационного рассеяния (КР) света [1, 2].

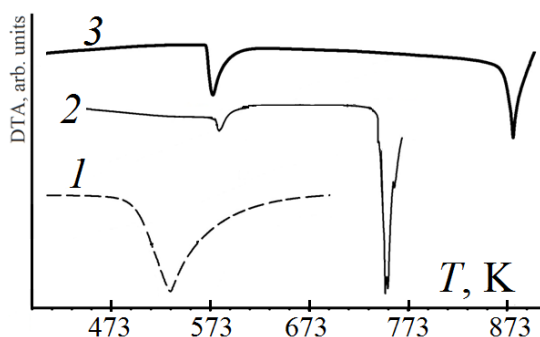


Рис. 1. Кривые ДТА для  $\text{LiClO}_4$  (1),  $\text{NaClO}_4$  (2) и  $\text{KClO}_4$  (3)

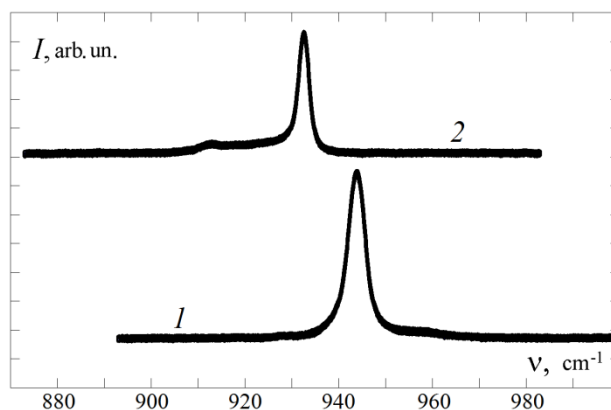


Рис. 2. Спектры КР  $\text{NaClO}_4$  (1) и  $\text{KClO}_4$  (2) в области  $\nu_1(\text{ClO}_4^-)$  при  $T = 310 \text{ K}$

В настоящей работе в качестве объектов исследования были выбраны перхлораты ( $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{KClO}_4$ ). Таким образом, в настоящей работе мы исследуем спектры КР перхлоратов в окрестности структурного фазового перехода первого рода с целью выявить предпереходную область.

Дифференциальный термический анализ ДТА проводился на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter («NETZSCH») в АЦКП ДНЦ РАН (рис. 1).

Спектры КР возбуждались излучением аргонового лазера ЛГ-106м-1 с длиной волны  $\lambda = 488 \text{ nm}$  и регистрировались спектрометром ДФС-52М от 850 до  $1050 \text{ cm}^{-1}$  в области полносимметричного колебания  $\nu_1(A)$  перхлорат-иона  $\nu_1(\text{ClO}_4^-) \approx 920 - 950 \text{ cm}^{-1}$  в температурном интервале 298 – 623 К. Ширины входной и выходной щелей монохроматора устанавливались одинаковыми и в зависимости от интенсивности рассеяния выбирались от 150  $\mu\text{m}$  до 200  $\mu\text{m}$ . Положения максимумов колебательных полос фиксировалось с точностью  $\pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$ , а их ширины с точностью  $\pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$ . Температура образцов поддерживалась в процессе регистрации спектров с точностью  $\pm 0.5 \text{ K}$ . Методика регистрации и обработки спектров КР подробно описана в [1, 2].

На рис. 2 показаны спектры КР твердых систем  $\text{NaClO}_4$  и  $\text{KClO}_4$  в области колебания  $\nu_1(A)$  аниона  $\text{ClO}_4^-$ . Контур рассматриваемого колебания резко поляризован (изотропное рассеяние) и потому его формирование всецело можно приписать процессам колебательной релаксации.

На рис. 3 – 6 представлены температурные зависимости частот  $\nu$  (рис. 3, 5), ширины  $w$  и интенсивностей  $I$  (рис. 4, 6) контура  $\nu_1(A)$  колебания  $\text{ClO}_4^-$  в кристаллах  $\text{NaClO}_4$  (рис. 3, 4) и  $\text{KClO}_4$  (рис. 5, 6).

Повышение температуры кристаллов от комнатной до температуры фазового перехода приводит к изменению параметров практически всех, наблюдаемых в спектре полос. Общим свойством для всех спектров является смещение максимумов в низкочастотную область, уширение спектральных линий и упрощение их формы по мере повышения температуры и при переходе из низкотемпературной в высокотемпературную

фазу. Вместе с тем для каждого кристалла наблюдаются свои особенности изменения спектров при температурных изменениях и фазовых превращениях. Поэтому ниже приведем обсуждение применительно к каждой соли в отдельности.

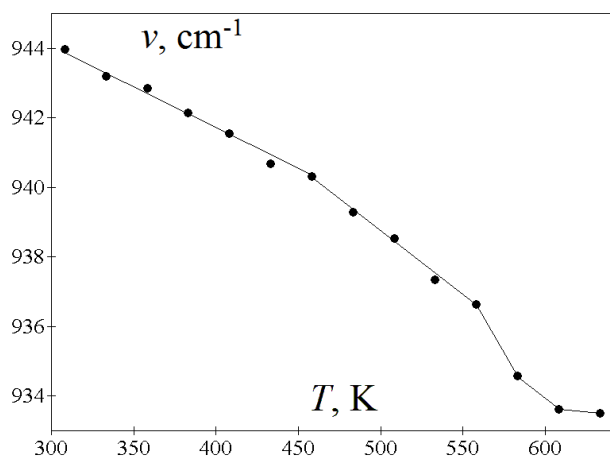


Рис. 3. Зависимость  $\nu(T)$  контура  $\nu_1(\text{ClO}_4^-)$  в  $\text{NaClO}_4$

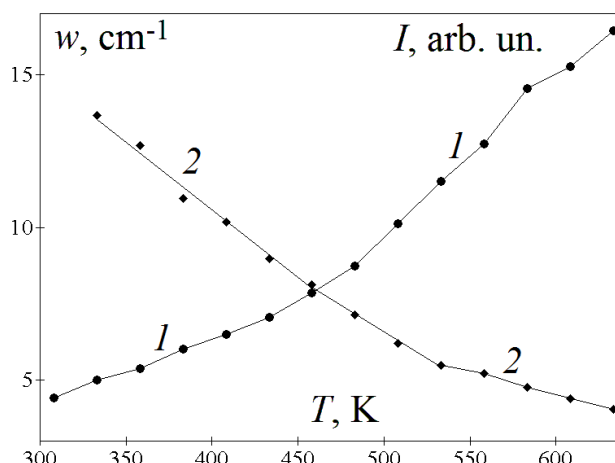


Рис. 4. Зависимости  $w(T)$  (1) и  $I(T)$  (2) контура  $\nu_1(\text{ClO}_4^-)$  в  $\text{NaClO}_4$

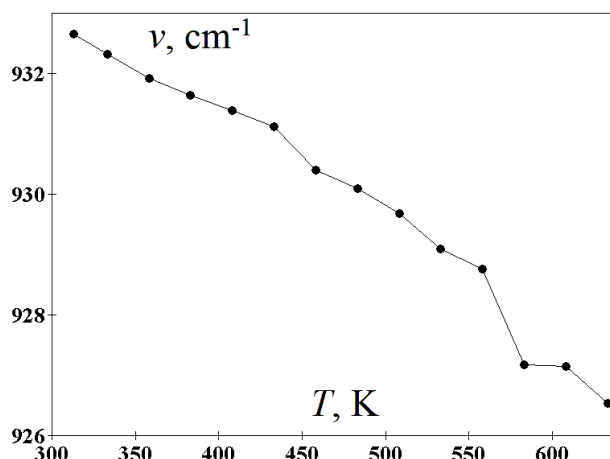


Рис. 5. Зависимость  $\nu(T)$  контура  $\nu_1(\text{ClO}_4^-)$  в  $\text{K}_2\text{ClO}_4$

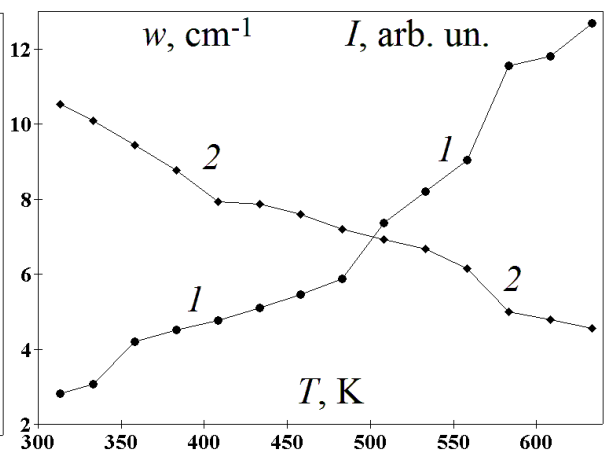


Рис. 6. Зависимости  $w(T)$  (1) и  $I(T)$  (2) контура  $\nu_1(\text{ClO}_4^-)$  в  $\text{K}_2\text{ClO}_4$

На рис. 3 представлена температурная зависимость  $\nu(T)$  положения максимума спектральной полосы, соответствующей колебанию  $\nu_1(A)$  аниона  $\text{ClO}_4^-$  в перхлорате натрия  $\text{NaClO}_4$ . С ростом температуры частота колебания уменьшается. Примерно при 460 К имеют место определённые особенности температурной зависимости  $\nu(T)$ . При дальнейшем увеличении температуры уменьшение частоты происходит более быстро. С точки структурного фазового перехода первого рода ( $T_{\text{str}} \approx 580$  К) частота резко уменьшается, уменьшаясь и при дальнейшем

увеличении температуры. Таким образом, в интервале температур от 460 до 570 К имеет место предпереходная область в перхлорате  $\text{NaClO}_4$ .

На рис. 4 представлены температурные зависимости  $w(T)$  ширины (1) и  $I(T)$  интенсивности (2) спектральной полосы, соответствующей колебанию  $\nu_1(A)$  аниона  $\text{ClO}_4^-$  в перхлорате натрия  $\text{NaClO}_4$ . С ростом температуры ширина возрастает, а интенсивность уменьшается. При температурах, больших чем 460 К, ширина  $w(T)$  возрастает, а интенсивность  $I(T)$  уменьшается более интенсивно. Ширина резко возрастает в точке структурного фазового перехода первого рода ( $T_{\text{str}} \approx 580$  К). Таким образом, в интервале температур от 460 до 570 К имеет место предпереходная область в перхлорате натрия  $\text{NaClO}_4$ .

На рис. 5 представлена температурная зависимость  $\nu(T)$  положения максимума спектральной полосы, соответствующей колебанию  $\nu_1(A)$  аниона  $\text{ClO}_4^-$  в перхлорате калия  $\text{KClO}_4$ . С ростом температуры частота колебания уменьшается. Примерно при 450 К имеют место определённые особенности температурной зависимости  $\nu(T)$  – наблюдается небольшой скачок частоты вниз. При дальнейшем увеличении температуры частота продолжает уменьшаться более быстро. В точке структурного фазового перехода первого рода ( $T_{\text{str}} \approx 571 \div 573$  К) частота резко уменьшается, уменьшаясь и при дальнейшем увеличении температуры. Таким образом, в интервале температур от 450 до 570 К имеет место предпереходная область в перхлорате калия  $\text{KClO}_4$ .

На рис. 6 представлены температурные зависимости  $w(T)$  ширины (1) и  $I(T)$  интенсивности (2) спектральной полосы, соответствующей колебанию  $\nu_1(A)$  аниона  $\text{ClO}_4^-$  в перхлорате калия  $\text{KClO}_4$ . С ростом температуры ширина возрастает, а интенсивность уменьшается. В интервале температур 400 ÷ 500 К имеют место определённые особенности температурных зависимостей  $w(T)$  и  $I(T)$ . Излом на температурной зависимости интенсивности  $I(T)$  наблюдается при температуре 400 К, а на температурной зависимости ширины  $w(T)$  – при 500 К. При структурном фазовом переходе первого рода ( $T_{\text{str}} \approx 571 \div 573$  К) интенсивность уменьшается, а ширина резко возрастает. При дальнейшем увеличении температуры ширина продолжает



возрастать, а интенсивность – уменьшаться. Таким образом, в интервале температур от 450 до 570 К имеет место предпереходная область в перхлорате калия  $\text{KClO}_4$ .

Методами спектроскопии комбинационного рассеяния исследованы процессы молекулярной релаксации в перхлоратах натрия  $\text{NaClO}_4$  и калия  $\text{KClO}_4$ . Обнаружено, что в кристаллических перхлоратах  $\text{NaClO}_4$  и  $\text{KClO}_4$  структурный фазовый переход первого рода носит растянутый характер. Показано существование предпереходной области в исследованных перхлоратах  $\text{NaClO}_4$  и  $\text{KClO}_4$ . Установлено, что изменения структурно-динамических свойств и характера локального окружения анионов  $\text{ClO}_4^-$  в предпереходной области перхлоратах  $\text{NaClO}_4$  и  $\text{KClO}_4$  зависят от вида катиона.

### **Литература**

5. Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А. // Физика твердого тела. 2019. Т. 61. № 8. С. 1513–1518.
6. Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А. // Оптика и спектроскопия. 2019. Т. 127. № 3. С. 429–433.

# ПРОЗРАЧНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ LUAG И YAG ЛЕГИРОВАННЫХ Yb ЕЁ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

М.А. Панков<sup>1</sup>, К.В. Лопухин<sup>2</sup>, Д.А. Чернодубов<sup>3</sup>,  
А.Ю. Канаев<sup>4</sup>, В.В. Балашов<sup>2</sup>, А.А. Лотин<sup>1</sup>, А.В. Инюшкин<sup>3</sup>,  
С.Л. Лысенко<sup>4</sup>, Ю.Л. Копылов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ИПЛИТ РАН – филиал ФНИЦ «Кристаллография и фотоника»  
РАН, г. Шатура Московской обл.

<sup>2</sup>ФИРЭ им. В.А.Котельникова РАН, г. Фрязино Московской обл.

<sup>3</sup>НИЦ Курчатовский институт, г. Москва

<sup>4</sup>ФКП «ГЛП «Радуга», г. Радужный Владимирская обл.

**Аннотация:** Представлен сравнительный анализ спектров поглощения и коэффициентов теплопроводности керамик твердых растворов лютеций-иттрий-алюминиевых гранатов  $(Y_x Lu_{1-x})_3Al_5O_{12}$  легированных Yb. Приведена экспериментальная оценка влияния соотношения Lu/Y на оптические и тепловые свойства. Обнаружено, что спектры поглощения Yb меняются во всем ряду твердых растворов от YAG до LuAG. Полученные зависимости дают возможность подбирать оптимальные сочетания оптических и тепловых свойств при изменении соотношения между лютецием и иттрием.

Твердотельные активные лазерные среды в узлах излучателей и усилителей при поглощении излучения накачки подвергаются сильным термомеханическим напряжениям из-за неоднородного пространственного распределения температуры, что приводит к дополнительным потерям энергии излучения, вызванным термооптическими искажениями, тепловой заселенностью нижнего уровня лазерного перехода, и пр. Уменьшить степень влияния неоднородного распределения температуры можно, в частности, выбором материала активной среды. Одним из перспективных материалов для решения этой задачи, является прозрачная оксидная керамика, в частности со структурой граната, легированная иттербием, неодимом и пр. Это обусловлено рядом принципиальных особенностей керамик:

широкая вариативность спектральных характеристик (в т.ч. уширение полос спектров поглощения и эмиссии, спектральный сдвиг основных пиков), теплопроводности и механических свойств; возможность получения заданного пространственного распределения легирующих примесей, а также получения крупногабаритных элементов.

В данной работе представлены результаты исследований спектральных и тепловых свойствах керамики на основе твердых растворов, лютеций-иттрий-алюминиевых гранатов, легированных иттербием:  $(\text{Yb}_{0.05} \text{Y}_{0.95})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $(\text{Yb}_{0.05} \text{Y}_{0.475} \text{Lu}_{0.475})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $(\text{Yb}_{0.05} \text{Lu}_{0.95})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (далее Yb: YAG, Yb: LuYAG, Yb: LuAG, соответственно). Использование матриц этих гранатов в качестве лазерных сред предложил Kuwano et al [1]. Особенностью матриц LuYAG в качестве активной лазерной среды является возможность расширения спектра и/или спектрального смещения полосы поглощения. Не лишним является возможность уменьшения затрат на порошки  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  высокой чистоты для приготовления LuYAG по сравнению с LuAG. Помимо этого, как и в случае с чистым LuAG, для LuYAG ожидалось высокие значения коэффициента теплопроводности ( $\kappa$ ) при высоких концентрациях легирующей примеси. Измеренные характеристики теплопроводности приведены на рис.1 и 2

Температурная зависимость коэффициента теплопроводности твердого раствора Yb: LuYAG приведенная на рис.1, демонстрирует меньшее значение теплопроводности по сравнению с Yb: YAG и Yb: LuAG образцами. Уменьшение значения теплопроводности Yb: LuYAG на ~30% даже по сравнению с Yb: YAG, согласуется с результатами исследований проведенных в [1], на нелегированных кристаллах, как это видно на рис.2.

Из экспериментальных данных следует, что с точки зрения увеличения теплопроводности в активных лазерных элементах наиболее выгодна матрица LuAG, в которой значительное изменение концентраций Yb мало меняет коэффициент теплопроводности. Из полученных данных также следует, что использование матрицы LuYAG для лазерного применения целесообразно только при соотношении Lu/Y выше 85/15.

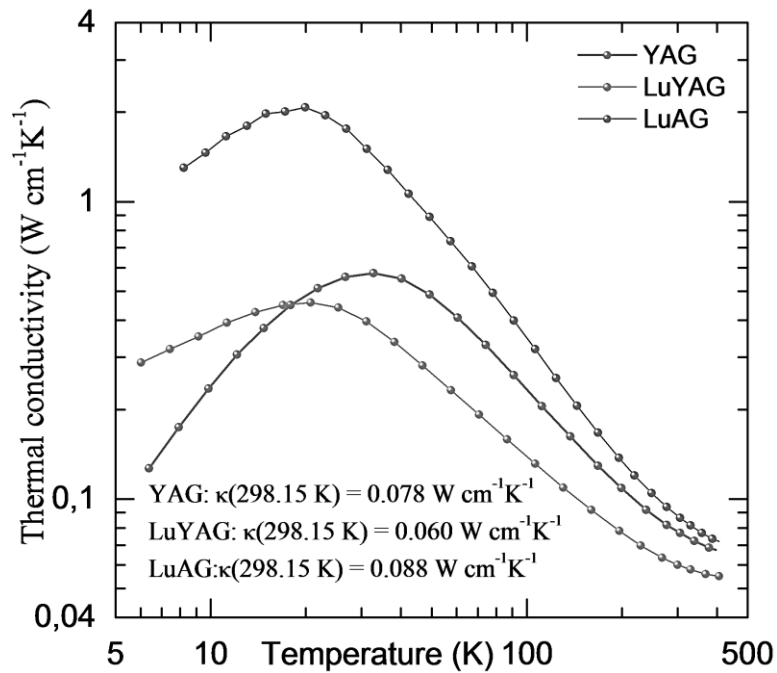


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности для твердых растворов Yb: YAG, Yb: LuYAG, Yb: LuAG

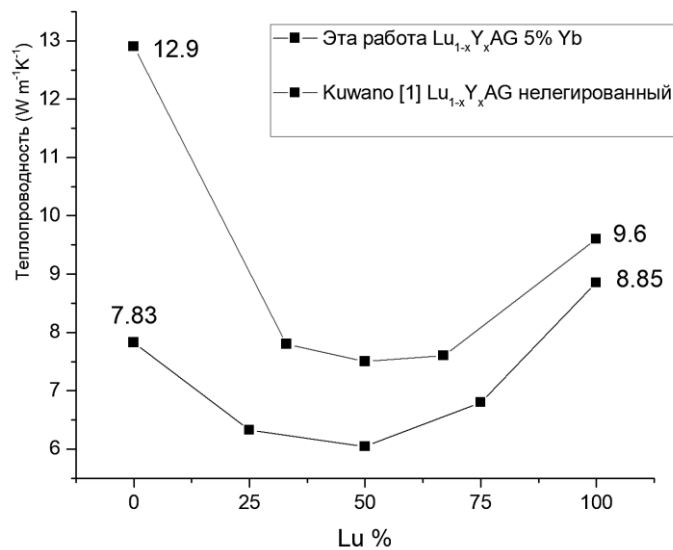


Рис. 2. Зависимость коэффициента теплопроводности от соотношения Lu/Y для образцов керамики Yb: Lu<sub>x</sub>Y<sub>1-x</sub>AG и нелегированных монокристаллов Lu<sub>x</sub>Y<sub>1-x</sub>AG [1]

Анализ спектров пропускания образцов керамики из твердых растворов Yb: YAG, Yb: LuYAG, Yb: LuAG демонстрирует значительные отличия между тремя составами.

Спектры пропускания керамик Yb: YAG, Yb: LuYAG, Yb: LuAG приведены на рис. 3.

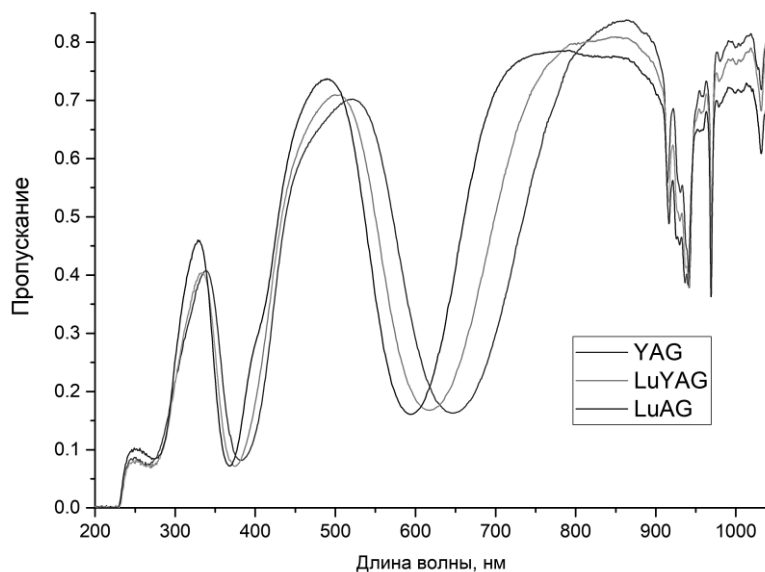


Рис. 3. Спектры пропускания образцов Yb: Lu<sub>x</sub>Y<sub>1-x</sub>AG до окислительного отжига. Полосы поглощения в диапазоне 200-800 нм соответствуют Yb<sup>2+</sup> и кислородным вакансиям

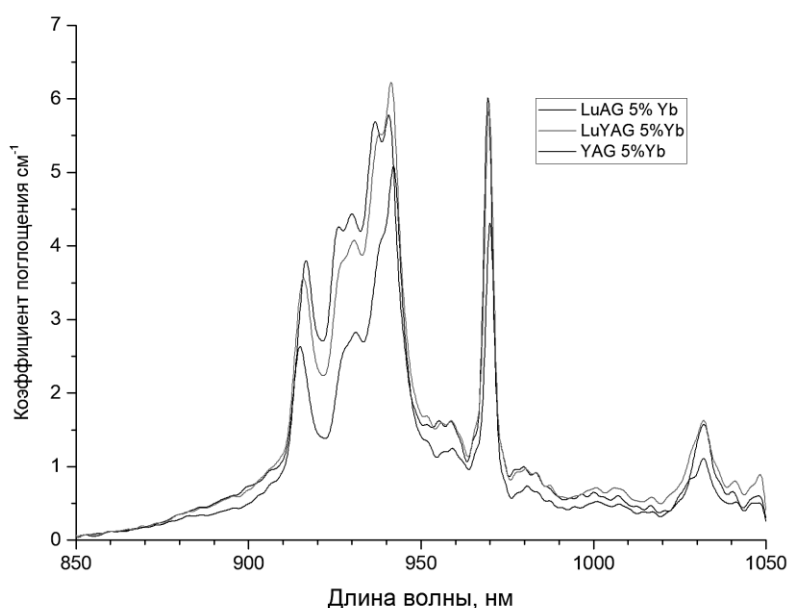


Рис. 4. Спектральная зависимость коэффициента поглощения образцов керамик Yb: Lu<sub>x</sub>Y<sub>1-x</sub>AG после окислительного отжига

Оценки коэффициентов поглощения (рис.4) позволяют сделать вывод о незначительном уширении спектров для твердых растворов, содержащих Lu, при общем увеличении интенсивности поглощения порядка 20-30% в сравнении с YAG.

Коэффициенты поглощения для Yb: LuAG, Yb: LuYAG и Yb: YAG на длине волны 969 нм составили 6,01, 5,88 и 4,31 см<sup>-1</sup>, соответственно. Данный результат позволяет рассчитывать на уменьшение объемов активной среды без изменения эффективности преобразования когерентной накачки в лазерное излучение и, следовательно, на упрощение систем термостабилизации. Дальнейшие исследования полученных твердых растворов будут направлены на определения лазерных характеристик, спектров излучения и структурных свойств.

### **Литература**

Y. Kuwano, K. Suda, N. Ishizawa, and T. Yamada, “Crystal growth and properties of (Lu,Y)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>,” J. Cryst. Growth 260(1-2), 159–165 (2004).

# ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРА И КИНЕТИКИ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ ТРИФЕНИЛЕНА В БРОМБЕНЗОЛЕ ПРИ 77 К

М.И. Дерябин, М.В. Ерина, Н.В. Жданова

*Северо-Кавказский федеральный университет, Россия,  
355009, ул. Пушкина, 1, m.i.deryabin@rambler.ru*

**Abstract.** The effect of external heavy atoms on the spectra and kinetics of phosphorescence of triphenylene in carbon tetrachloride and bromobenzene has been studied. It was found that the relative change in the intensity of the symmetry forbidden 0–0 band is directly proportional to the charge of the heavy atom nucleus was established. The possibility of using the heavy atom effect to slowing-down of double-quantum photoreactions involving the triplet states of organic molecules in solid solutions at 77 K is shown.

В результате запрета по симметрии [1] интенсивность 0-0 полосы (430 нм) в спектре фосфоресценции трифенилена исчезающе малая (рис. 1, кривая *a*, декан). Возмущение внешнего тяжелого атома увеличивает ее интенсивность и интенсивность полос, соответствующих полносимметричным колебаниям [1, 2]. При этом возрастает интегральная интенсивность фосфоресценции и уменьшается время ее затухания. Внешние тяжелые атомы, обычно это галогены (F, Cl, Br и J), входят либо в состав молекул матрицы, либо в состав молекул примеси, которая также внедряется в матрицу. В последнем случае влияние тяжелого атома на спектры и кинетику зависит от концентрации примеси и стремится к насыщению при ее увеличении. Это усложняет сопоставление результатов влияния различных атомов на параметры фосфоресценции. В случае растворителей, содержащих тяжелые атомы, указанная концентрационная зависимость отсутствует. Спектр и кинетика фосфоресценции трифенилена при 77 К хорошо изучены в четыреххлористом углероде и растворителях не содержащих тяжелые атомы. Поскольку считается, что эффект внешнего тяжелого атома имеет чисто электростатическую природу [1, 2], то представляло

интерес сравнить изменения в спектре и кинетике фосфоресценции трифенилена с изменением заряда ядра тяжелых атомов, входящих в состав молекул растворителя. Для этого был использован бромбензол, содержащий атомы брома, заряд ядра которого в 2.06 раза больше, чем у атомов хлора.

В [3] показано, что в метилциклогексане при 77 К трифенилен испытывает фотопревращение, спектр люминесценции которого перекрывается со спектром флуоресценции трифенилена. Фотореакция является двухквантовой с поглощением второго кванта возбуждающего излучения молекулами трифенилена в триплетном состоянии. Это фотопревращение трифенилена наблюдалось нами при 77 К в н.-парафинах от н.-гексана до н.-декана и этаноле. Также мы наблюдали существенное увеличение константы скорости накопления фотопродукта при возбуждении лазером ЛГИ-21 ( $\lambda=337,1$  нм) в сравнении с возбуждением ртутной (ДРТ-230) и ксеноновой (ДКСШ-500) лампами. Поскольку константа скорости такой двухквантовой фотореакции пропорциональна времени жизни молекул в триплетном состоянии, то мы попытались оценить возможность ее подавления за счет влияния внешнего тяжелого атома на время жизни молекул в триплетном состоянии.

В качестве величины характеризующей влияние внешнего тяжелого атома на запрещенные по симметрии переходы использовалось отношение интенсивности 0-0 полосы к наиболее интенсивной полосе (460-462 нм) невозмущенного спектра (рис.1, кривая *a*), которая принадлежит неполносимметричному колебанию ( $R = I_{00}/I_{460}$ ). В невозмущенном спектре (в н.-декане)  $R_1 = 0.07$ , для трифенилена адсорбированного на окиси алюминия для хроматографии  $R_2 = 0.16$ , в четыреххлористом углероде  $R_3 = 1.1$ , в бромбензоле  $R_4 = 2.3$ . Отношение  $R_4/R_3 = 2.09$ , а  $Z_{Br}/Z_{Cl} = 2.06$ . Мы не нашли работ, в которых исследовались спектры трифенилена в растворителях, молекулы которых содержали бы атомы F и J. Однако имеется работа [1], где в раствор добавлялись  $CH_3J$  и  $AgClO_4$ . Наши вычисления при достижении насыщения показали  $R_{CH_3J}/R_{AgClO_4} = 3.4$ , а  $Z_J/Z_{Cl} =$



3.12. Как видно в обоих случаях  $R$  изменяется приблизительно во столько же раз, во сколько изменяется заряд ядра тяжелого атома.

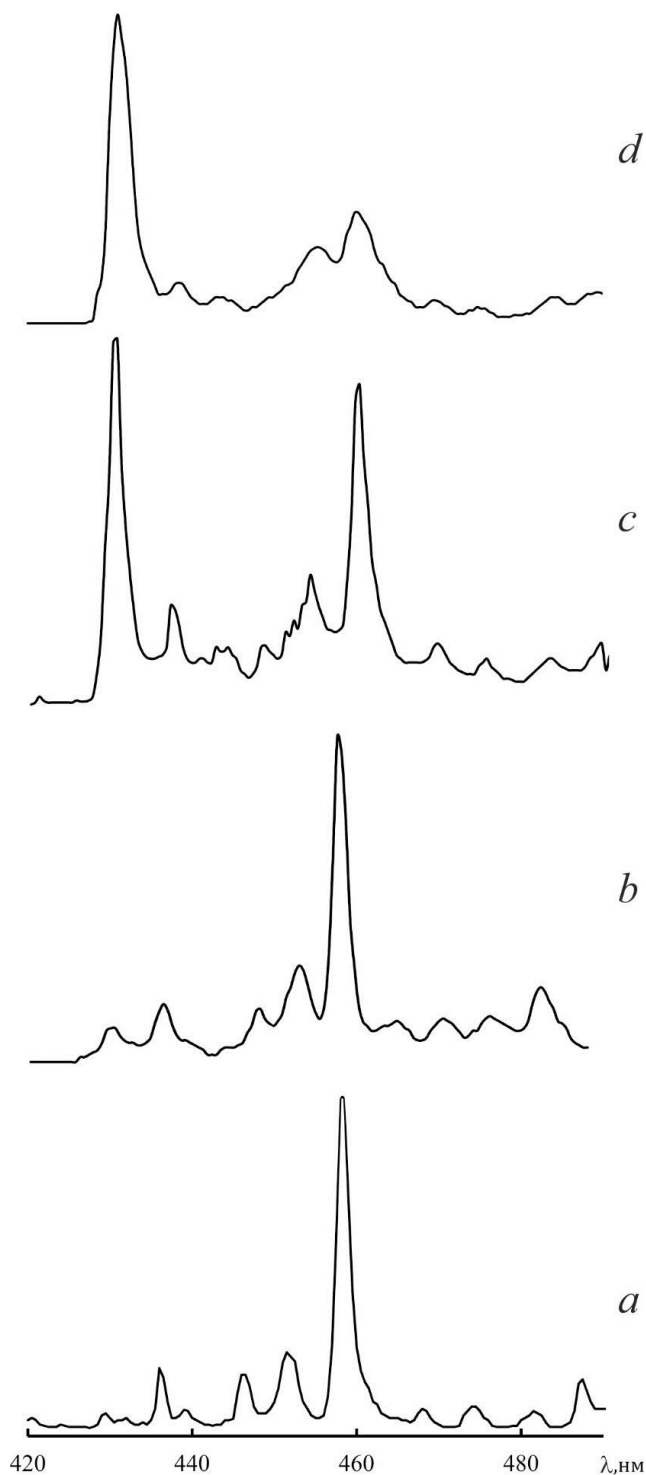


Рис. 1. Спектр фосфоресценции трифенилена при 77 К: *a* – декан, *b* – на окиси алюминия, *c* – четыреххлористый углерод, *d* – бромбензол

Затухание фосфоресценции в декане, на окиси алюминия и в четыреххлористом углероде экспоненциальное с характерными временами 13.8 с, 11.0 с и 1.70 с соответственно. В бромбензоле

характер затухания двухэкспоненциальный с временами  $\tau_1$  и  $\tau_2$ . Это указывает на наличие двух типов центров излучения, спектры которых близки, вследствие чего их не удается разрешить. Такими центрами могут быть молекулы трифенилена внедренные в кристаллическую решетку бромбензола и молекулы трифенилена вытесненные на поверхность его кристалликов.

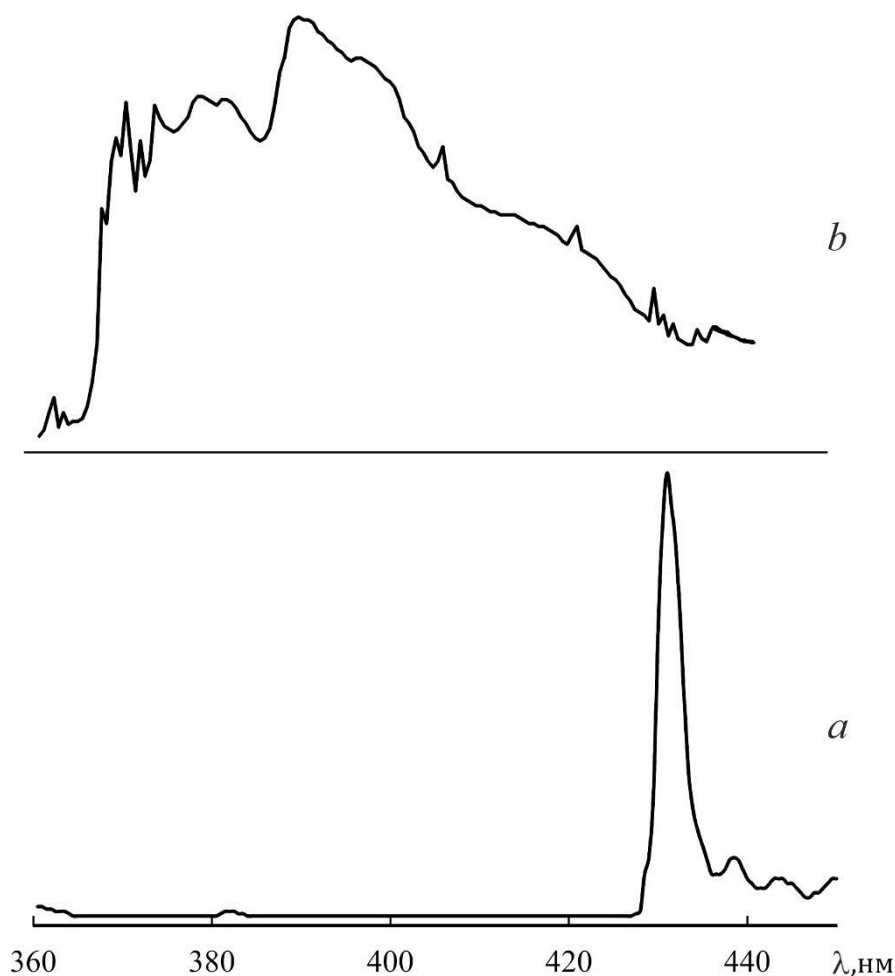


Рис. 2. Коротковолновый участок спектра фосфоресценции трифенилена при 77 К после облучения лазером ЛГИ-21 в течение 1 часа. *a* – в гексане, *b* – в бромбензоле

При длительном облучении трифенилена в стеклообразных (толуол, этанол) и поликристаллических (гексан, гептан, декан) растворах при 77 К образовывался люминесцирующий фотопродукт, спектр которого перекрывался с коротковолновым участком спектра фосфоресценции трифенилена и который совпадает со спектром, наблюдаемым в [3]. На рис. 2 приведен

коротковолновый участок спектра фосфоресценции трифенилена в н.-гексане при 77 К после облучения в течение 1 часа и возбуждении лазером ЛГИ-21 ( $\lambda=337,1$  нм). Здесь же приведен этот участок спектра в бромбензоле, полученный при тех же условиях. Как видно уменьшение времени жизни молекулы трифенилена в  $\sim 40$  раз за счет эффекта внешнего тяжелого атома, полностью подавляет фотореакцию.

### **Литература**

1. M. Zander Z. Naturforchs. 1984. V.39 a. S.1145-1146.
2. Gary G. Giacchino and David R.Kearns. J. Chem. Phys. 1970. V. 53. No.10. P.3886-3891.
3. M. Lamotte. J. Phys. Chem. 1981. V.85. No. 18. P. 2632-2636.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЕНОК GaP и AlGaAs на Si

О.В. Девицкий<sup>1</sup>, И.А. Сысоев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук; Россия, 344006 г. Ростов на Дону, пр. Чехова, 41, v2517@rambler.ru

<sup>2</sup>Северо-Кавказский федеральный университет, Россия, 355029, г. Ставрополь, пр. Кулакова, 2 (корпус 10)

На современном этапе развития технологии полупроводников и материалов электронной техники наиболее перспективной задачей является поиск технологических решений, позволяющих получать эпитаксиальные тонкие пленки и гетероструктуры соединений  $A^3B^5$  на подложках из кремния, пригодные для нужд современной оптоэлектроники.

Широкозонные полупроводниковые соединения типа  $A^3B^5$  на подложке GaAs являются одними из базовых материалов современной электроники и фотовольтаики, они обладают множеством неоспоримых достоинств, таких как возможность управления величиной ширины запрещенной зоны при помощи изменения состава многокомпонентного соединения, прямозонностью, высокой подвижностью носителей заряда, высокая эффективность преобразования солнечного излучения (до 47% [1]) солнечных элементов (СЭ) на их основе. Однако значительная стоимость подложек GaAs создает определенные трудности для их массового использования, в частности в качестве солнечных элементов. Фотопреобразователи на основе моно- и поликристаллического кремния занимают более 85% мирового рынка наземной солнечной энергетики [2], в тоже время их эффективность преобразования энергии достаточно невелика на данный момент и в среднем составляет около 11 - 17% [3].

Объединение этих двух видов СЭ создаст возможность получения качественно нового СЭ соединений  $A^3B^5$  на кремниевых подложках, который будет обладать достаточно высокой эффективностью при относительно невысокой

стоимости и минимальном количестве технологических операций в процессе изготовления. Создание такого СЭ, на наш взгляд, является одной из наиважнейших задач современной фотовольтаики. Одним из способов решения этой задачи является поиск некоторых технологических решений, направленных на снижение количества дефектов кристаллической структуры на границе пленки  $A_3B_5$  и кремневой подложки, а также нахождение таких методов получения и технологических приемов, которые могли заметно упростить и удешевить процесс получения данных пленок и гетероструктур без потери качества.

Наиболее распространёнными методами получения тонких пленок и гетероструктур  $A^3B^5$  на Si являются: молекулярно-лучевая эпитаксия [4], металлорганическая эпитаксия из газовой фазы, ионно-лучевое осаждение ИЛО, жидкофазная эпитаксия [5]. Наиболее быстроразвивающимся методом, получившим широкое распространение среди мировых исследователей, является метод импульсного лазерного напыления (ИЛН). Этот метод позволяет достаточно просто управлять параметрами процесса при высоком качестве получаемых тонких пленок  $A^3B^5$  на Si. При получении тонких пленок и гетероструктур большинства соединений  $A^3B^5$  на Si метод ИЛН по большому счету считается безальтернативным, поскольку обеспечивает низкие температуры роста, точный контроль толщины пленки и сохранение её стехиометрии.

Для изучения влияния температуры подложки на оптические свойства тонких пленок GaP и  $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$  на Si(100) были получены серии образцов, напыленных при различных температурах подложки: 373, 473, 573 К, при следующих параметрах ИЛН: скорость роста пленок (0.1 нм/имп), расстояние мишень-подложка 10 см, плотность энергии 9.5 Дж/см<sup>2</sup>, частота следования импульсов 50 Гц.

Исследование оптических свойств проводилось при помощи спектрофотометра СФ-56 и приставки зеркального отражения с углом падения луча 45°.

Оптическая ширина запрещенной зоны  $E_g$  пленок определялась из следующего соотношения, которое больше известно, как закон Тауца:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (1)$$

где  $A$  – постоянная, зависящая от показателя пленки и эффективной массы электрона,  $\nu$  - частота перехода, а показатель  $n$  характеризует характер зонного перехода.  $n = 1/2$  (для  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ ) и  $3/2$  (для GaP) соответствует прямым разрешенным и прямым запрещенным переходам. На рис. 1, 2 приведены зависимости  $(\alpha h\nu)^n$  от энергии падающего фотона для тонких пленок GaP и  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  на Si.

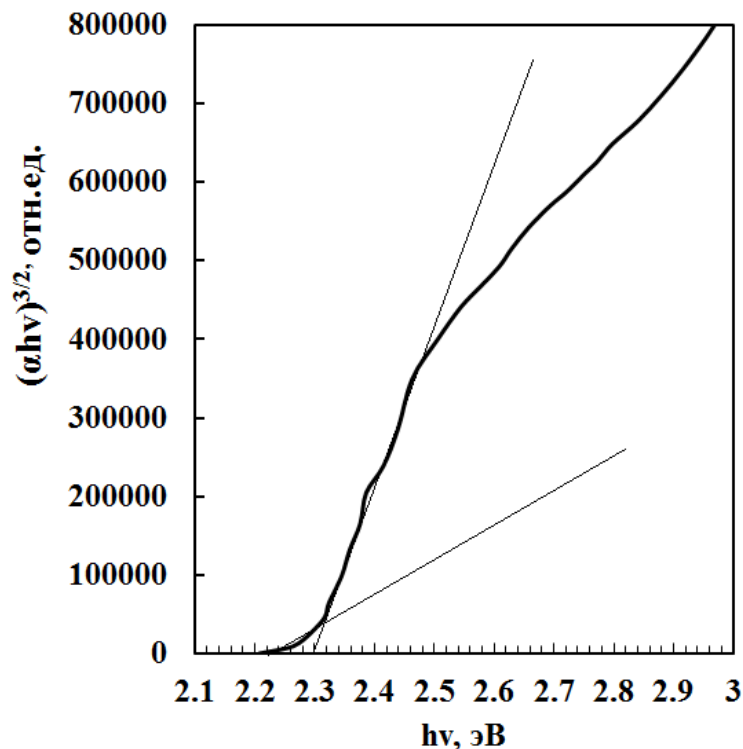


Рис. 1. Спектр отражения пленки GaP на Si, полученной при температуре подложки 573 К

Из зависимости  $(\alpha h\nu)^n$  от энергии падающего излучение  $h\nu$  экстраполяции до пересечения линейной кривой с осью энергии определяется значение энергии запрещенной зоны для  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  на Si. Для GaP на Si пересечение экстраполяция линейного участка с осью энергии дает значение  $E_g - E_{\text{фон}}$ , а экстраполяция второго участка характеризует  $E_g + E_{\text{фон}}$ . Длина отрезка между точками пересечения обеих прямых с осью энергии равна удвоенной энергии взаимодействующих с электроном фононов  $2E_{\text{фон}}$ . Середина этого отрезка соответствует энергии излучения, равной ширине запрещенной зоны

непрямозонного GaP. Значения  $E_g$  для тонких пленок GaP и  $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$  на Si оказались равными 2,265 эВ и 1.95 эВ соответственно и совпадают со значениями из литературных источников [6].

Исследование дисперсии показателя преломления пленки GaP на Si проводилось методом эллипсометрии на спектроскопическом эллипсометре SENTECH SE 800.

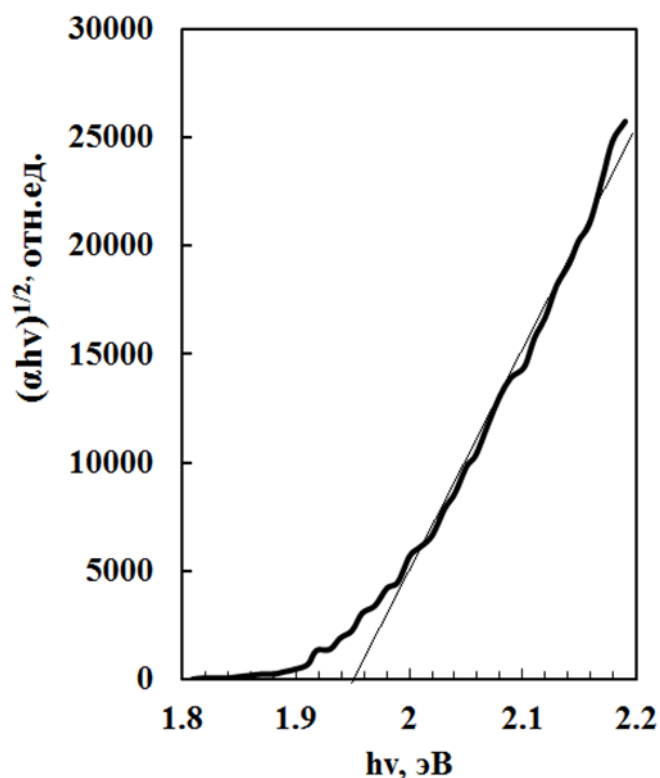


Рис. 2. Спектр отражения пленки  $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$  на Si, полученной при температуре подложки 573 К

График дисперсии показателя преломления для пленки GaP на Si приведен на рис. 3. Из рис. 3, видно, что графики зависимости коэффициента преломления пленок напыленных при температурах от 473К до 573К и монокристаллической мишени GaP практически совпадают. Несовпадение графики зависимости коэффициента преломления пленки напыленной при температуре от 373К вероятно обусловлено её поликристаллической структурой.

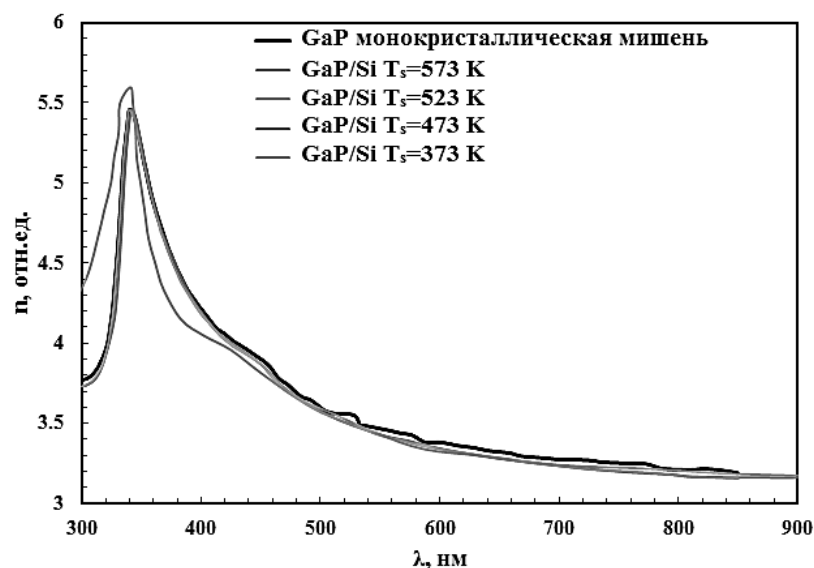


Рис. 3. График дисперсии показателя преломления пленки GaP на Si

Публикация подготовлена в рамках реализации ГЗ «Разработка и создание полупроводниковых гетероинтерфейсов на основе многокомпонентных материалов для устройств СВЧ-электроники и фотоники» номер госрегистрации АААА-А19-119040390081-2

### Литература

1. Alferov, Zh.I. III-V heterostructures in photovoltaics in Concentrator Photovoltaics / Zh.I. Alferov, V.M. Andreev, V.D. Rumyantsev // Springer Series in Optical Sciences. – 2007. – № 130, P. 25–50.
2. Чеботарев, С. Н. Моделирование кремниевых тонкопленочных трехкаскадных солнечных элементов альфа-Si:H/mc-Si:O/mc-Si:H / С.Н. Чеботарев, А.С. Пащенко, Л.С. Лунин, В.А. Ирха // Вестник Южного научного центра РАН. - 2013. - Т. 9, № 4. - С. 18-25.
3. Казанский, А.Г. Тонкопленочные кремниевые солнечные элементы на гибких подложках // РЭНСИТ. – 2015. – №1. URL: <http://cyberleninka.ru/article/n/tonkoplenochnye-kremnievye-solnechnye-elementy-na-gibkih-podlozhkah> (дата обращения: 17.07.2019 г.).



4. Соболев, М.С. Молекулярно-пучковая эпитаксия GaP на подложке Si / М.С. Соболев, А.А. Лазаренко, Е.В. Никитина, Е.В. Пирогов, А.С., Гудовских, А.Ю. Егоров //Физика и техника полупроводников. – 2015, – том 49, – вып. 4. С. 569 -572.
5. Девицкий, О.В. Моделирование процесса получения твердых растворов соединений АПВV градиентной эпитаксией / О.В. Девицкий, И.А. Сысоев // Мир науки глазами современной молодежи материалы Всероссийской научной конференции. – 2014. С. 217 -224.
6. Kokubo, Y. Refractive index as a function of photon energy for AlGaAs between 1.2 and 1.8 eV / Y. Kokubo, I. Ohta // Journal of Applied Physics.1997. №81, P. 2042 -2043.

# ПОРИСТЫЙ КРЕМНИЙ КАК МАТЕРИАЛ ДЛЯ БИОСЕНСОРА

К.А. Ганичкина, Н.В. Латухина

*Самарский национальный исследовательский университет имени  
С.П. Королева,  
кафедра физики твердого тела и неравновесных систем  
(443011, г. Самара, ул. Академика Павлова, 1, тел.89276092376)  
e-mail: ganichkina.k@mail.ru, natalat@yandex.ru*

**Abstract.** The article is devoted to the problem of using porous silicon (por-Si) as a biomaterial. IR spectroscopy was used to study the composition of por-Si samples and nanocomposite por-Si with glucose for biosensor. The studies were carried out on the FSM 2201 Fourier spectrometer using the diffuse reflection prefix and Perkin Elmer Spectrum 100 using the total internal reflection violation prefix. A comparative analysis of the results shows a noticeable difference between the IR spectra of nanocomposites and the IR spectrum of the original por-Si and allows to identify the substance in the pores.

Будущее медицины заключается в увеличении точности диагноза и точности дозировки лекарств, создании медикаментозных препаратов нового принципа действия, что должно привести к увеличению продолжительности полноценной жизни человека. В решении этих задач незаменимую роль играют наноматериалы и нанотехнологии. Биосенсоры на основе наноматериалов открывают широкие возможности получения информации намного быстрее, проще и точнее, чем это происходит с помощью традиционного анализа.

Цель нашей работы заключается в определении возможности использования ПК для биосенсора, измеряющего уровень глюкозы в крови. Для этого было проведено исследование ИК-спектров образцов материалов на основе нанокompозитов ПК с глюкозой. Анализ ИК-спектров позволяет определить фазовый состав материала, наличие нужных веществ и отсутствие нежелательных.

ПК является перспективной платформой для создания биосенсоров. Многообразие структуры пор ПК приводит к многообразию оптических, электрических и механических характеристик материала. [1, 2].

При создании биосенсоров на пористом кремнии перспективно использовать его оптические свойства. Оптические методы определения содержания глюкозы в крови наиболее привлекательны, т.к. они безопасны для человека [3]. Одним из перспективных оптических методов является метод анализа ИК-спектров физиологических жидкостей человека – крови, плазмы, слюны, слезы [4]. Поэтому в данной работе проводилось исследование ИК-спектров нанокompозитов ПК с водными растворами глюкозы.

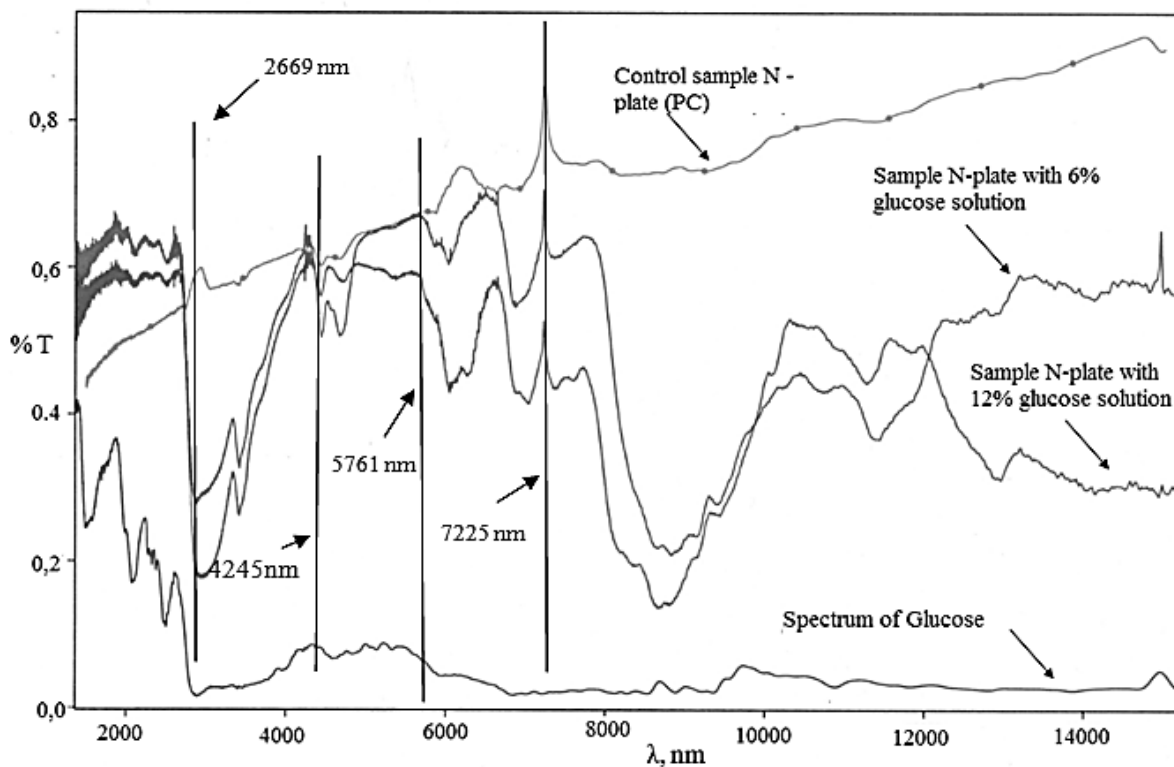
Для получения образцов ПК использовался метод горизонтального электрохимического травления. Использовались пластины кремния с тремя различными типами поверхности: шлифованной, текстурированной и полированной.

В процессе работы были использованы электролиты на основе водно-спиртовых растворов плавиковой кислоты с добавлением фтористого аммония.

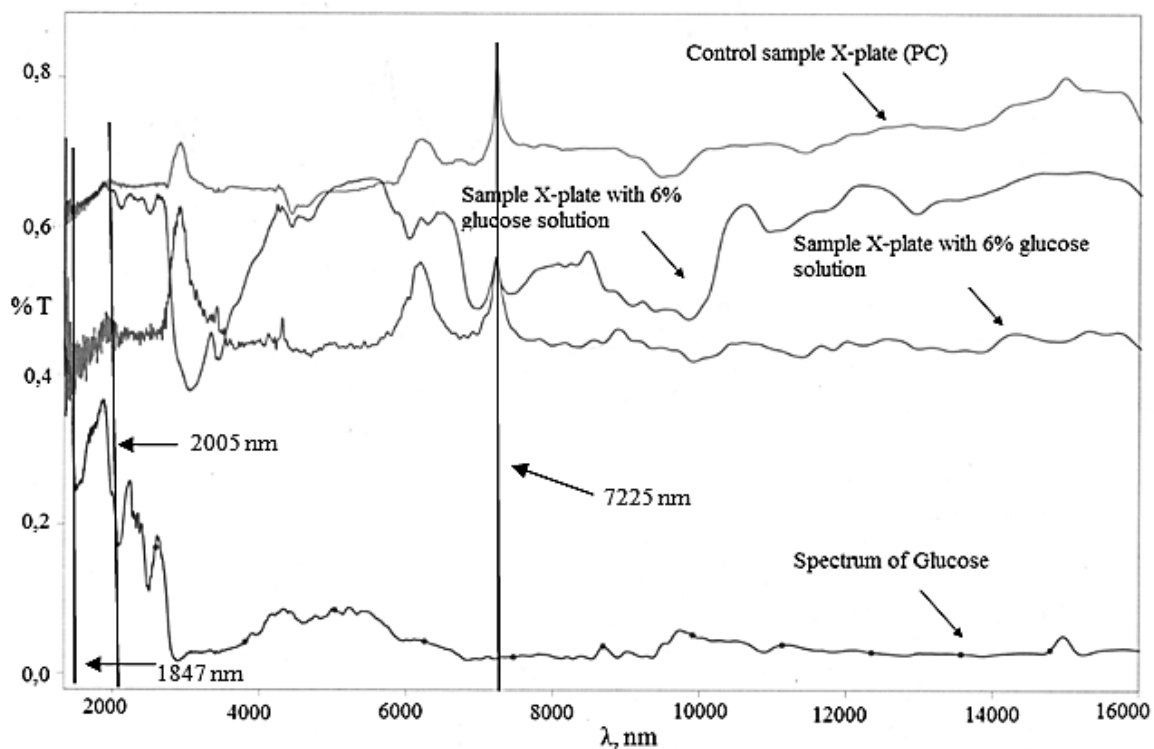
ИК-спектры регистрировались на Фурье-спектрометре PerkinElmerSpectrum100 с помощью приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Также для сравнения ИК-спектры были сняты на ФСМ 2201 с помощью приставки диффузного отражения.

### **АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ**

На рисунках представлены сравнительные ИК-спектры, измеренные на спектрометре ФСМ-2201, для глюкозы, контрольного образца пластинки, образцов с 6% и 12% растворов глюкозы на ПК (Рис.1). На рисунках красным цветом обозначены контрольные образцы шлифованный (обозначен буквой N) и полированный (обозначен буквой X), синим цветом - образцы с 6% раствором глюкозы, зеленым - образцы с 12% раствором глюкозы, а розовым - спектр порошка глюкозы.



(a)



(б)

Рис. 1. (а) ИК - спектры для N-пластинки со шлифованной поверхностью; (б) ИК - спектры для X-пластинки с полированной поверхностью

Из рисунков видно, что насыщение пор водным раствором глюкозы заметно изменяет вид ИК-спектра (красные линии в сравнении с синими и зелеными), особенно это заметно для образцов со шлифованной поверхностью. Определенные полосы поглощения отвечают за кремний, а некоторые полосы за присутствие глюкозы в порах образцов. Отчетливо видны полосы поглощения пористого кремния: пик 7225 нм, 4245 нм, 5761 нм. Полосы, отвечающие за наличие глюкозы, можно наблюдать на 1847 нм, 2005 нм, 2669 нм. По этим полосам можно идентифицировать наличие глюкозы в жидкости.

Анализ методом ИК-спектроскопии был проведён для образцов нанокompозита ПК+глюкозы на спектрометре «PerkinElmerSpectrum 100». Были измерены спектры пластины с пористым слоем, пористым слоем+6% раствором глюкозы, пористым слоем+12% раствором глюкозы и порошка глюкозы.

Идентификацию полос поглощения производили по таблицам характеристических частот на основании литературных и справочных данных [5,6].

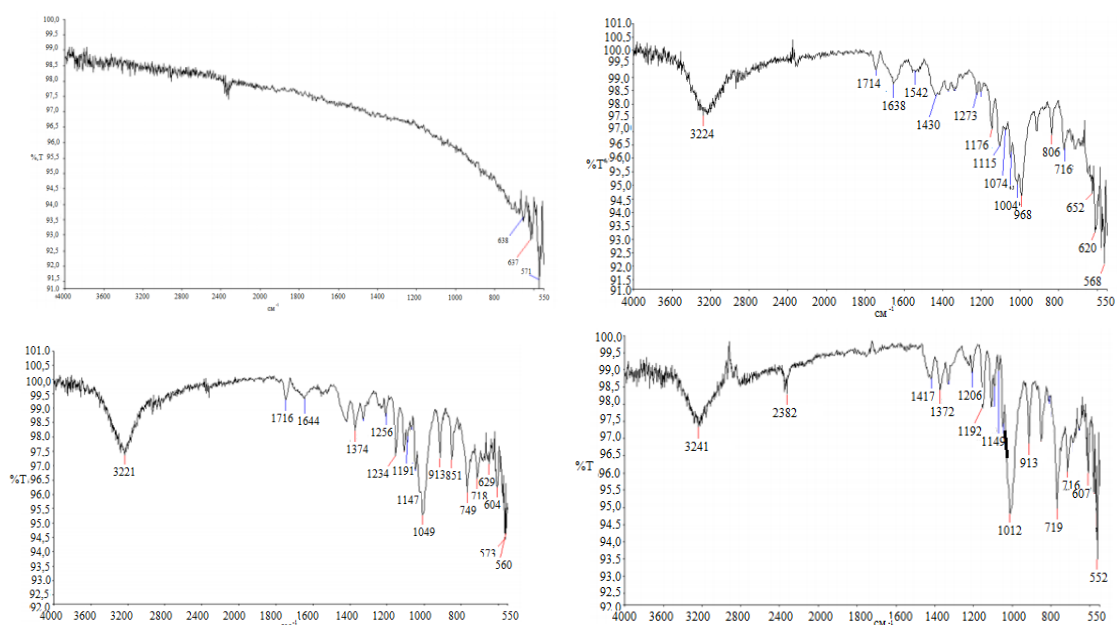


Рис. 2. ИК-спектры контрольного образца пористого кремния, ПК+6%раствор глюкозы, ПК+12%раствор глюкозы, порошок глюкозы

Анализ спектров показывает, что поверхность пористого кремния покрыта кремнийорганическими соединениями.

Полосы поглощения, отвечающие Si – Si валентным симметричным колебаниям обусловлены присутствием полос:  $617\text{ см}^{-1}$ ,  $610\text{ см}^{-1}$ ,  $605\text{ см}^{-1}$ .

Наличие деформационных связей SiH обусловлено полосами поглощения:  $632\text{ см}^{-1}$ ,  $652\text{ см}^{-1}$ . Также можем наблюдать на данном образце наличие валентных антисимметричных Si – O – Si связей благодаря полосам  $1054\text{ см}^{-1}$ ,  $1090\text{ см}^{-1}$ ,  $1045\text{ см}^{-1}$ ,  $1074\text{ см}^{-1}$ .

Наличие C-H связей в спектре глюкозы обусловлено наличием полосы пропускания  $3241\text{ см}^{-1}$ ,  $3242\text{ см}^{-1}$ . Полосы, отвечающие за наличие в глюкозе валентных колебаний O-H:  $3241\text{ см}^{-1}$ ,  $2382\text{ см}^{-1}$ ,  $2853\text{ см}^{-1}$ ,  $2924\text{ см}^{-1}$ .

Отсюда можно сделать общий вывод, что пористый кремний является перспективным материалом для создания биосенсора глюкозы.

### Литература

1. M. Simion Nanoporous silicon matrix used as biomaterial / M. Simion// Journal of Alloys and Compounds. 2007. 434–435. P. 830–832.
2. Ксенофонтова О.И. Пористый кремний и его применение в биологии и медицине /О.И. Ксенофонтова, А.В. Васин, В.В. Егоров, А.В. Бобыль, Ф.Ю. Солдатенков, Е.И. Теруков, В.П. Улин, Н.В. Улин, О.И. Киселев // *Журнал технической физики*, 2014, том 84, вып. 1, с.67 - 78
3. Латухина Н.В. Писаренко Г.А., Волков А.В., Китаева В.А. Фоточувствительная матрица на основе пористого микрокристаллического кремния // Вестник Самарского государственного университета. Естественнонаучная серия, 2011, №5 (86) с.115 -121
4. Базаев Н. А., Маслобоев Ю. П., Селищев С. В. Оптические методы неинвазивного определения уровня глюкозы в крови /Н.А. Базаев //Медицинская техника. – 2011. – №. 6. – С. 270
5. Смит А. Л. Прикладная ИК-спектроскопия. Основы, техника, аналитическое применение/А. Л. Смит//М.:Мир. - 1982.
6. Кузицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии./ Кузицина Л.А., Куплетская Н.Б.,//Высшая школа, 1971.С.102-131.

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИОНА $Ce^{3+}$ С МНОГОЛИГАНДНЫМИ ТЕТРАЭДРАМИ $[AlO_2NAL_1N_1]$ В ГРАНАТНОМ ФОТОЛЮМИНОФОРЕ

Н.П. Социн, В.Н. Личманова, В.А. Большухин

ООО НПК "Люминофор"

141190, г.Фрязино Моск. обл. т/ф (495)7658061, *inpec@mail.ru*

Редкоземельные люминесцирующие материалы со стехиометрической формулой  $(\Sigma Ln)_3Me^{III}_5O_{12}$  были впервые предложены голландской школой G.Blasse [1] и ранее широко использовались в качестве скоростных катодолуминофоров. В настоящее время интерес к гранатным составам огромен и обусловлен их эффективной работой в комплексе с нитридными светодиодными излучателями. Для тонкой настройки спектрального согласования таких комплексов требуются инструменты вариации спектров возбуждения и излучения получаемых гранатных люминофоров уже при их синтезе. Это также необходимо для формирования и обеспечения необходимых выходных технических характеристик готовых приборов.

Известные традиционные методы изменения спектра излучения иона  $Ce^{3+}$ , находящегося в координационных узлах катионной подрешетки кристаллической решетки граната (точечная группа  $1a3d$ ), состоят в создании твердых растворов в рядах Y-Gd-Tb-Lu. Изменение симметричности поля вокруг активатора позволяет варьировать спектр иона церия. Энергетическая схема переходов в  $Ce^{3+}$  [2] представлена на рис.1.

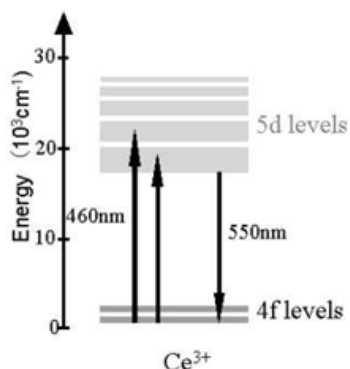


Рис. 1. Схема энергетических переходов для  $Ce^{3+}$

Электронные переходы 5d-4f в излучательном центре  $\text{Ce}^{3+}$  (рис.1) весьма чувствительны к параметрам окружающего их кристаллического поля и в первую очередь это влияние сказывается на величине энергетического зазора 5d-4f и на штарковские компоненты (переходы на  ${}^2\text{F}_{5/2}$ ,  ${}^2\text{F}_{7/2}$ ) в полосе излучения. Последний факт менее значим для мелкокристаллических порошков, работающих обычно при повышенных температурах 300-380К.

Для гранатных структур, имеющих кубическую сингонию, характерно три разновидности катионных узлов, имеющих координационные числа 8, 6. и 4. Активирующий катион занимает обычно место в кристаллической решетке с координационным числом 8. Тетраэдры  $[\text{AlO}_4]$  образуют в гранате вторую координационную сферу окружения активаторного иона [3] см. рис. 2.

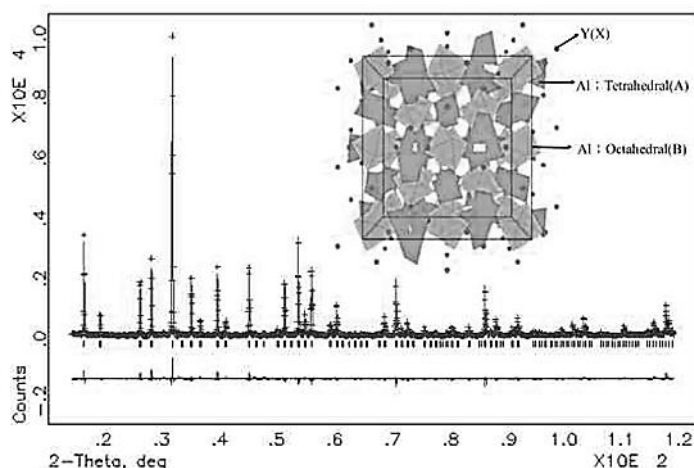


Рис. 2. Рентгенограмма и 3d рисунок структуры  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} \text{Ce}^{3+}$

Узлы  $\text{Ce}^{3+}$  с координационным числом КЧ= 8 в решетке стандартного иттрий-алюминиевого граната ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}.\text{Ce}$ ) имеют интенсивный спектральный максимум с  $\lambda = 542$  нм при возбуждении синим излучением гетероперехода In-GaN, хорошо согласующегося с максимумом в основной полосы спектра возбуждения  $\lambda = 460$  нм. Полосы спектров возбуждения и излучения гранатного люминофора имеют полуширины 52 и 112 нм соответственно.



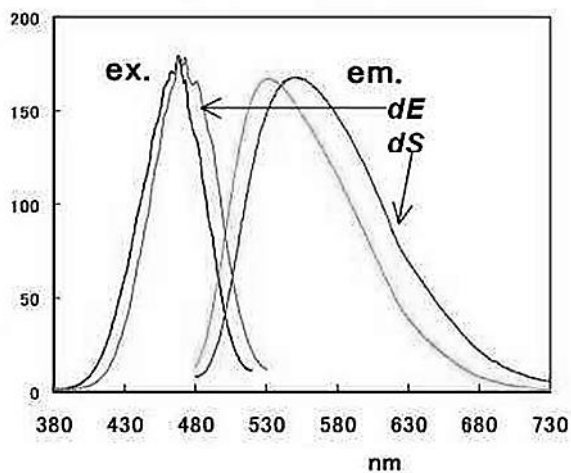


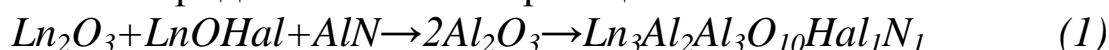
Рис. 2. Изменение спектров возбуждения и излучения  $Y_3Al_5O_{12} Ce^{3+}$  при частичном замещении (40%) ионов  $Y^{3+}$  на  $Gd^{3+}$

На рис. 3 приведены спектры излучения гранатного люминофора при изовалентном катионном замещении. Замещение  $Y^{3+}$  на  $Gd^{3+}$  приводит к сдвигу максимума спектрального излучения  $dS(\lambda_{max})$  на +25нм, а максимума полосы возбуждения  $dE(\lambda_{max})$  на 4 нм, при этом полуширина полосы излучения  $dS(fwhm)$  изменяется на +12нм. Изменение может быть организовано и в меньшую сторону. Так коротковолновый сдвиг излучения  $Ce^{3+}$  может быть реализован изовалентным замещением в узлах с КЧ = 6 иона  $Al^{3+}$  на ионы  $Ga^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Sc^{3+}$ .

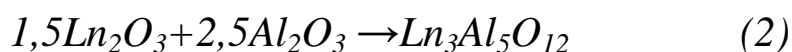
Управление спектрами возможно и при гетеровалентном замещении. При этом замещение может происходить как в катионной так и в анионной подрешетке. Длинноволновый сдвиг спектра излучения  $dS(\lambda_{max})$  на 20-30 нм может быть получен, например, и при гетеровалентном замещении  $2Al_{Al} \rightarrow (Mg_{Al})+(Si_{Al})$ . Во всех этих схемах используется только 64 ионов двух подрешеток граната, тогда как 96 ионов кислорода не принимают участие в изменении спектрального состава излучения.

Суть предложенной схемы, названной нами мультилигандной [3,4], заключается в частичном изменении химического состава ионов, образующих координационный тетраэдр  $[AlO_4]$ , из второй координирующей сферы активирующих ионов  $Ce^{3+}$ . Замещение иона  $O^{2+}$  реализуется, по гетеровалентной схеме

$2O_o \rightarrow (Hal_o)^{1-} + N_o^{3-}$ , когда ион кислорода замещается на ион из ряда галогенидов с одновременным замещением второго кислородного узла на ион азота  $N$ . Возможны также гомовалентные схемы замещения иона  $O^{2+}$  на ионы халькогенов из ряда  $S^{2-}$  или  $Se^{2-}$ . Реализация мультилигандного подхода к синтезу гранатных люминофоров возможна по технологической схеме с использованием прекурсоров из наноксидов таких как  $Y_2O_3$  (размер частиц 20 нм) и гидроксида алюминия  $Al(OH)_3$ , а также с дополнительным применением наноксигалогенидов РЗМ и нанонитрида алюминия по реакции



Расчетные концентрации оксигалогенидов и нитрида позволяют по реакции (1) замещать до 2 долей иона  $O^{2-}$  в стехиометрической формуле граната. Замеим, что традиционная реакция синтеза



не является моновариантной по фазовому составу, что приводит к дополнительному образованию в процессе синтеза моноалюмината  $LnAlO_3$  и полиалюмината  $Ln_2Al_4O_9$ , которые снижают квантовую эффективность материала с  $\eta = 0,90-0,98$  до  $\eta = <0,80$ .

Реакция (1) проводилась в восстановительной газовой среде ( $H_2$ - 5% +  $N_2$ - 95%) в присутствии минерализаторов из ряда галогенидов элементов I и II группы, наличие которых при  $T = 1200-1380^\circ C$  позволяет синтезировать однофазные люминесцирующие гранаты, зерна которых в точности воспроизводят облик природного гранатного минерала с формой тетрагонтриоктаэдра.

Проведено рентгенографическое исследование синтезированных гранатных фотолуминофоров [5]. На рентгенограммах четко наблюдаются характерные линии в областях  $2\theta = 31-31,5$  и в области  $20 - 54$  градусов, что соответствует необходимым индексам для кубической решетки точечной группы  $1a3d$  со структурой граната. Микронзондовым элементным анализом было подтверждено наличие в зернах Фл ионов  $Cl^{1-}$ ,  $Br^{1-}$  и  $I^{1-}$ , а также иона фосфора  $P^{3-}$ . Этот ион вводился по специальной схеме  $2O_o \rightarrow Cl_o^{1-} + P_o^{3-}$  (3). Условия для обмена в кислородных

узлах ( $r_o = 1.40\text{Å}$ ) обеспечиваются размерными факторами ионов хлора ( $r = 1.81\text{Å}$ ) и фосфора ( $r = 1.86\text{Å}$ ).

Анализом рентгенограмм были определены размеры областей когерентного рассеяния в зернах Фл со структурой граната. Эти области имели размеры до 30 нанометров [5]. Эффективность Фл возрастала с уменьшением размера ОКР.

Реализация мультилигандного подхода к синтезу гранатов позволила получить необычные образцы люминофоров. Первый из этих излучающих материалов имеет спектральный максимум  $\lambda_p = 530$  нм при чрезвычайно малой полуширине спектральной кривой  $\lambda_{FWHM} = 105$  нанометров. Вторым материалом имеет аномально широкое излучение с  $\lambda_{FWHM} = 142$  нм. Эффективен синтез с введением малогабаритного иона фтора по схеме  $2O_o \rightarrow (F_o)^{1-} + N_o^{1-}$ , что увеличивает световую отдачу образцов.

Таблица 1. Изменение параметров Фл на основе граната с лигандным замещением

№ № пп	Составы Фл	Лиганды замещения, x	Яркость свечения, %	$\lambda_{max}$ , нм
1.	$(\Sigma_{ln})_3Al_5O_{12}$	$O^{2-}$	100	540-545
2.	$(\Sigma_{ln})_3(Al,B)O_{12-x}$	$F^{1-}$	125-135	530-545
3.	$(\Sigma_{ln})_3(Al,B)O_{12-x}$	$Ce^{1-}, Br^{1-}, I^{1-}$	85-105	575-610
4.	$(\Sigma_{ln})_3(Al,Ga)_5O_{11}$	$S^{2-}, Se^{2-}$	75-115	570-595
5.	$(\Sigma_{ln})_3(Al,Ga)_5O_{11}$	$Hal^{1-}, N^{3-}, P^{3-}$	115-130	550-570

Сочетание мультилигандного подхода с традиционным изовалентным замещением в катионной подрешетке позволяет получить широкий параметрический ряд эффективных гранатных люминофоров.

### Литература

1. G.Blasse, B.Grabmaier Luminescent material. Springer Verlag, Berlin, p. 236, 1994j
2. S.Fujita, S.Yoshihara, A.Sakamoto, S.Yamamoto, S.Tanabe, This proceeding SPIE (San Diego Aug. 2005).

3. Н.П.Социн, В.Н.Личманова, В.А.Большухин .РЗФл для осветительных устройств. Инженерный журнал "Нанотехника" № 1 (33) стр.72-76, 2013.
4. Н.П.Социн, Б.А.Большухин Совершенствование мультилигандных Фл Инженерный журнал "Нанотехника" № 38 (2014) стр.3-10.
5. Н.П.Социн Области когерентного рассеяния Инженерный журнал "Нанотехника" № 38 (2014) стр.72-76.

# ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ ИОНОВ ЭРБИЯ НА СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КЕРАМИК ОКСИДА ЦИНКА

И.Д. Вeneвцев<sup>1</sup>, П.А. Родный<sup>1</sup>, Е.И. Горохова<sup>2</sup>,  
Е.А. Орещенко<sup>2</sup>, А.М. Паршуков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29

<sup>2</sup>Научно-производственное объединение «Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова», 192171, г. Санкт-Петербург, ул. Бабушкина, 36, 1  
*Venevtsev.Ivan@gmail.com*

**Abstract.** Zinc oxide, due to its subnanosecond excitonic emission and good radiation hardness, is a perspective material to be used in fast scintillation detectors. For example, for a purpose of accelerator beam control. To achieve higher light yield of excitonic emission and lower intensity of slow secondary component, usually called green luminescence, ZnO can be doped by trivalent ions of Ga or In. In the present work ZnO ceramics doped with Er were studied. The influence of Er ions on spectral and kinetic properties of zinc oxide is shown and discussed.

Оксид цинка (ZnO) обладает отличными люминесцентными свойствами. Он является широкозонным полупроводником ( $E_g = 3.37$  eV). Основными областями применения являются люминофоры, варисторы, прозрачные контакты и т.д. В различных формах ZnO, как правило, регистрируются две полосы излучения: краевая люминесценция (КрЛ) – коротковолновая, расположенная вблизи края поглощения кристалла, зеленая люминесценция (ЗЛ) – широкая полоса длинноволнового излучения с максимумом в зеленой области спектра [1, 2].

Краевая люминесценция с максимумом при 3.35 eV и временем спада  $\sim 0.7$  ns хорошо изучена. Показано, что она имеет экситонную природу [3]. Вследствие субнаносекундного времени спада и высокой радиационной стойкости, ZnO, обладающий КрЛ, является перспективным материалом для использования в

качестве детектора ионизирующего излучения в приложениях, требующих высокой скорости работы (например, в системах контроля пучка ускорителей тяжелых заряженных частиц). ЗЛ ZnO имеет время спада порядка микросекунд, что является отрицательным фактором, так как замедляет скорость работы и ухудшает соотношение сигнал/шум. Помимо этого, за счет дополнительного канала рекомбинации, уменьшается световыход КрЛ.

Было показано, что введение трехвалентных примесей Ga или In приводит к подавлению ЗЛ и увеличению интенсивности КрЛ. Большой интерес также представляет влияние примесей редкоземельных ионов ( $RE^{3+}$ ) на люминесцентные свойства ZnO. В монокристаллах ZnO:Er,Li, например, было зафиксировано появление достаточно интенсивной коротковолновой полосы излучения [4].

В данной работе исследованы керамики ZnO:Er (0.0, 0.1, 0.2, 0.4 и 1.0 вес.% Er), изготовленные методом одноосного горячего прессования в вакууме АО «НПО ГОИ им. С.И. Вавилова».

Исследованы спектрально-кинетические характеристики образцов – спектры рентгенолюминесценции (РЛ), спектры пропускания, кинетики РЛ. Изготовление керамик является более перспективным технологическим процессом по сравнению с производством кристаллов в силу большей производительности, дешевизны и лучшей однородности примесного состава получаемых образцов.

На рис. 1 приведено сравнение спектров РЛ исследованных образцов. Видно, что при концентрации Er 0.2% и выше в спектре при длине волны 522 нм появляется полоса поглощения эрбия, связанная с внутрицентровым переходом  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ . С ростом концентрации Er поглощение усиливается. Введение Er также приводит к изменению интенсивности люминесценции ZnO, как краевой, так и зеленой. ЗЛ вначале уменьшается (~ в 1.5 раза относительно чистого ZnO), а затем начинает расти. Интегральная интенсивность ЗЛ при этом составляет 65, 69, 101 и 167 % относительно нелегированного ZnO для 0.1, 0.2, 0.4 и 1.0% Er, соответственно. Рост также наблюдается и для КрЛ. Интегральная интенсивность составляет 94, 115, 143 и 124% относительно нелегированного ZnO для 0.1, 0.2, 0.4 и 1.0% Er,

соответственно. Необходимо отметить, что значительного тушения ЗЛ при введении Er не наблюдается.

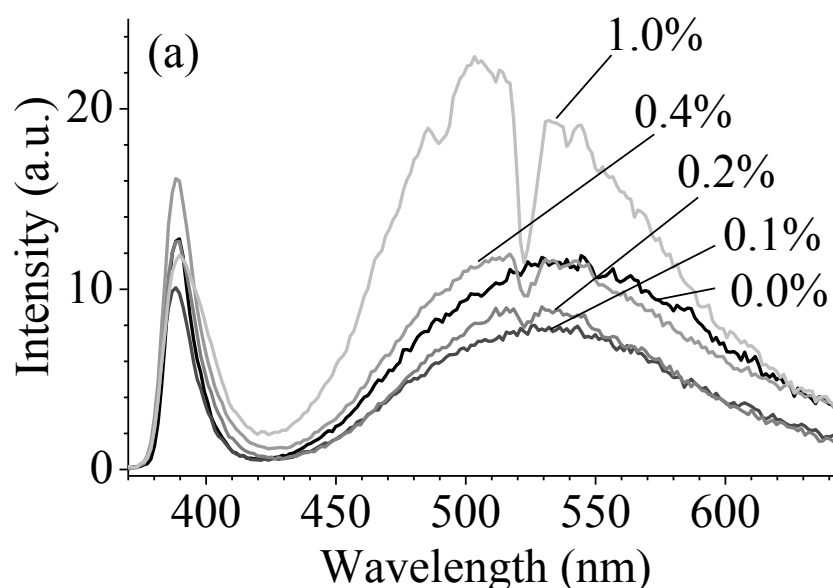


Рис. 1. Спектры РЛ керамик ZnO, легированных различной концентрацией Er (вес.%)

В спектре пропускания нелегированной керамики (рис.2) имеет место не характерное для чистого ZnO поглощение в области 400-550 нм, которое может быть обусловлено наличием неконтролируемой примеси в исходном ZnO порошке. При введении примеси эрбия от 0.2 до 1вес.% наблюдается увеличение прозрачности ZnO керамики в области до 400-550 нм, при этом, максимальное значение пропускания характерно для керамики с 0.4% Er.

Для всех легированных керамик наблюдается снижение уровня пропускания в ближней ИК-области спектра, которое обусловлено поглощением свободными носителями заряда. Кроме того, присутствие примеси эрбия в структуре ZnO приводит к появлению узких полос поглощения, соответствующих 4f-4f переходам  $Er^{3+}$ .

Помимо спектральных были также исследованы и временные характеристики керамик (рис. 3). Видно, что введение эрбия ускоряет рентгенолюминесценцию, при этом, наиболее быстрое высвечивание наблюдается у керамики с 0.2% Er. При

введении большей концентрации примеси спад РЛ снова начинает замедляться.

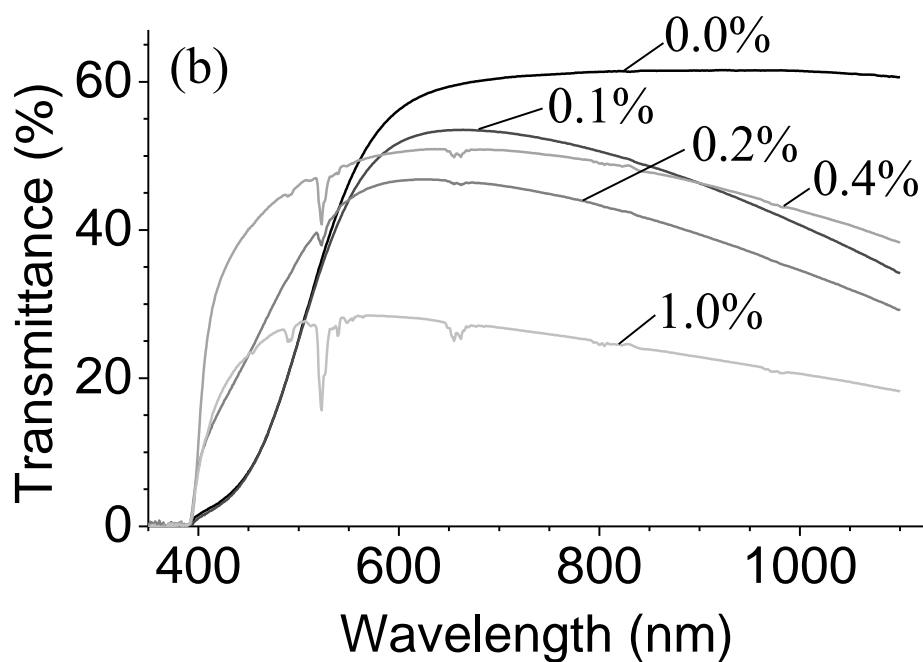


Рис. 2. Спектры полного пропускания керамик ZnO, легированных различной концентрацией Er (вес.%)

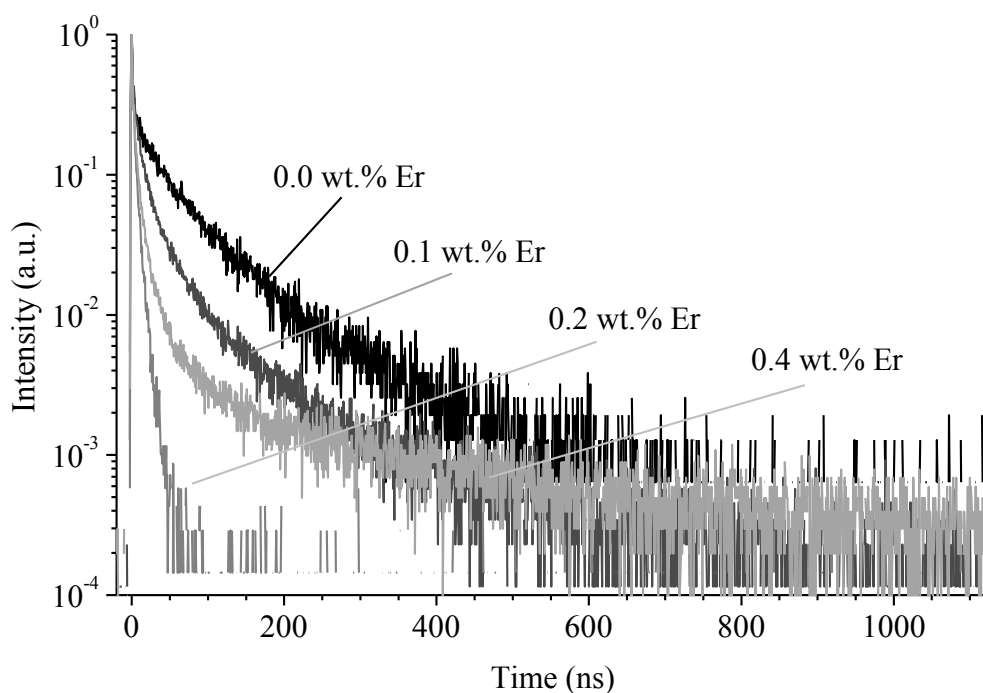


Рис. 3. Кривые спада РЛ керамик ZnO, легированных различной концентрацией Er (вес.%)

Проведены спектрально-кинетические исследования ZnO:Er керамик, полученных методом одноосного горячего прессования.



Показано, что при введении в оксид цинка примеси эрбия в количестве 0.2-1.0 вес.% происходят неоднозначные изменения коэффициента пропускания как в видимой, так и в ближней ИК области спектра, появляются характерные для Er полосы поглощения и ускоряется спад сцинтилляционной вспышки.

Наилучшими характеристиками обладают керамики с концентрацией эрбия 0.2 и 0.4 вес.%, при этом наименьшее среднее время спада наблюдается у керамики с 0.2% Er.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, частично в рамках научного проекта № 19-03-00855 и частично в рамках проекта № 18-52-76002.

### **Литература**

1. Meyer В.К., Alves Н., Hofmann D.M. et al. // Phys. Stat. Sol. (b). 2004. V. 241. P. 231.
2. Родный П.А., Ходюк И.В. // Опт. и спектроск. 2011. Т. 111. № 5. С. 834.
3. Heinhold R., Neiman A., Kennedy J. V., et al. // Phys. Rev. B 2017. V. 95, P. 054120.
4. Neal J. S., Giles N. C., Yang X., Wall R. A., Ucer K. B., Williams R. T., Wisniewski D. J., Boatner L. A., Rengarajan V., Nause J., Nemeth B // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2008. V. 55. № 3. P. 1397–1403

# РАЗРАБОТКА ЭЛЕМЕНТОВ НАПРАВЛЕННОЙ СВЯЗИ ДЛЯ ИНТЕГРАЛЬНО-ОПТИЧЕСКИХ СХЕМ КВАНТОВОЙ ФОТОНИКИ

М.М. Векшин, Н.А. Яковенко

*Кубанский государственный университет  
350040, Россия, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149*

**Abstract.** Optimal topology design of fiber compatible integrated-optic glass-based directional couplers for quantum photonics circuits has been made, the influence of tolerance of technological parameters on splitting ratio was estimated.

Использование законов квантовой механики в системах обработки, хранения и передачи информации открывает новые возможности создания систем квантовых вычислений, квантовой криптографии, метрологии и сенсорики [1]. Большие перспективы имеют разработки в области создания новой элементной базы для систем оптической квантовой обработки информации, использующие интегрально-оптические монолитные схемы [2].

Общие требования, предъявляемые к компонентам квантовой интегральной оптики, состоят в необходимости обеспечения одномодового волноводного режима с низкими вносимыми потерями, стабильности фазы и поляризации распространяющихся направленных волн, и как следствие, высокой классической и квантовой видности интерференции. Также требуется эффективное соединение волноводов интегральной схемы с волоконными световодами на ее входе и выходе.

Цель настоящей работы состояла в расчете оптимальной топологии одного из базовых элементов квантовой фотоники - интегрально-оптического направленного ответвителя, формируемого методами многоэтапного ионного обмена в стекле.

Направленный ответвитель используется в различных оптических схемах квантовой фотоники как аналог делителя луча

(светоделительной пластины), который применяется в классической объемной оптике. На рис. 1 показан пример применения направленных ответвителей в схемах квантовых оптических логических элементов. Ответвители использованы как основа интегрально-оптической схемы управляемого квантового отрицания с кубитами в поляризационной кодировке [3]. Для подобных схем требуются ответвители с различным коэффициентом деления оптических сигналов, который должен быть поляризационно-зависимым для одних задач и поляризационно-независимым для иных целей.

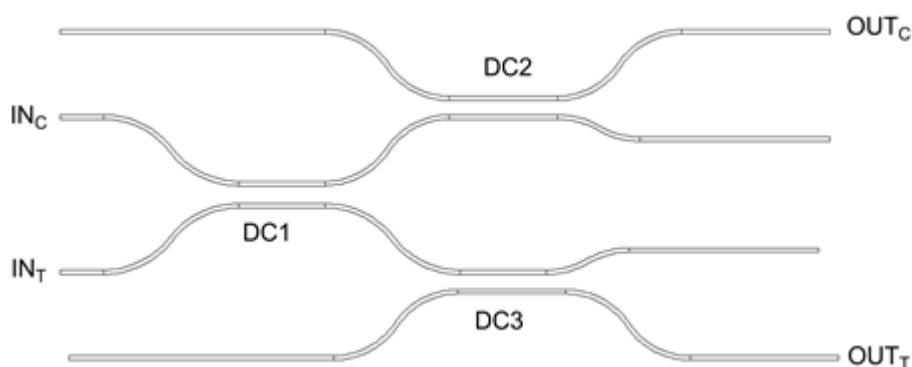


Рис. 1. Схема оптического логического элемента, реализующего функцию управляемого квантового отрицания с кубитами в поляризационной кодировке [3]

Направленный ответвитель состоит из трёх частей: входной, центральной соединительной и выходной (см. рис. 2). Направленные ответвители целесообразно создавать с применением плавных волноводных S-изгибов, а не прямолинейных каналов, что позволяет уменьшить радиационные (излучательные) потери на изгибах волноводов для построения элементов минимальной длины.

В ряде технологий интегральной оптики возможно создание направленных ответвителей не только в плоскости подложки, но и в виде волноводной структуры в два вертикально расположенных друг относительно друга слоя, что в целом позволяет создавать квантовые оптические схемы трехмерной топологии. В частности, для этих целей подходит технология лазерного “записи” канала последовательностью фемтосекундных импульсов оптического излучения [4]. Также

для создания 3D интегрально-оптических схем с использованием подложек из оптического стекла может быть применена технология ионного обмена.

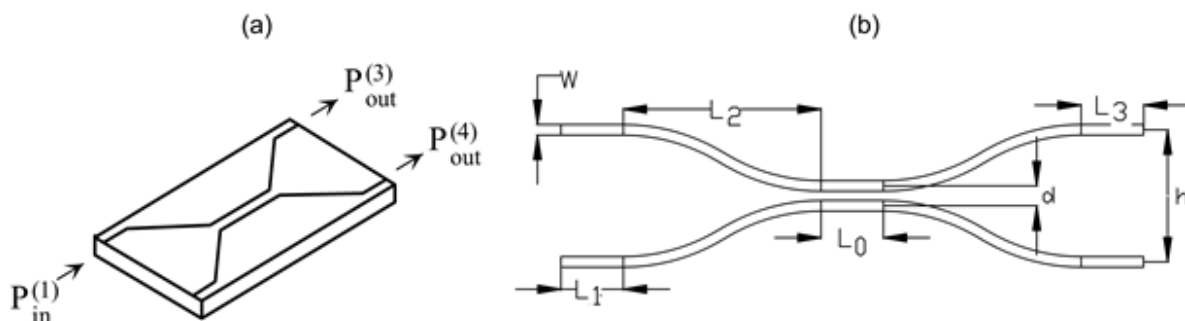


Рис. 2. Волноводные направленные ответвители: схематический трехмерный вид (a) и пространственная топология на основе S-изгибов (b)

Разработка направленного ответвителя направлена на выбор необходимой длины связи и расстояния между каналами, обеспечивающего требуемое разделение мощности сигналов. Однако должны быть учтены и другие соображения. При создании направленного ответвителя необходимо провести выбор оптимального изгиба S-образного волновода. Минимальное затухание в схеме определяется с учетом компромисса между радиационными потерями на изгибах и потерями в материале волновода.

Исходными данными для расчета являются величина расстояния между каналами  $d$ , расстояния между входными портами и выходными портами  $h$  и общие размеры устройства (элемента связи):  $L_0 + L_1 + 2L_2 + L_3$  (см. рис. 2(b)). Величина  $d$  зависит от размеров полей мод обоих каналов для обеспечения эффекта взаимодействия затухающих полей мод и выбирается для рабочей длины волны 1,55 мкм в диапазоне 10-20 мкм. Если направленный ответвитель стыкуется с волоконными световодами на выходе интегрально-оптической схемы, то расстояние  $h$  должно быть равно 250 мкм. Величины  $L_1$  и  $L_3$  определяют длину прямолинейных волноводных сегментов на входе и выходе ответвителя для формирования стационарной волноводной моды. Как правило, данная величина должна быть более 1–2 мм. Далее необходимо подобрать минимальный радиус

кривизны волноводного S-изгиба, либо подобную ей косинус-структуру S-изгиба, которым соответствует приемлемая величина общих вносимых потерь ответвителя. Данная часть расчета определяет величину длины S-изгибов  $L_2$ .

На основе заглубленных ионообменных  $Ag^+$ -канальных волноводов в подложках стекла К-8 были спроектированы направленные ответвители. Расчеты проведены методом распространяющегося пучка. Геометрические параметры разветвителя: расстояние между каналами в центральной области связи 15 мкм, расстояние между входными каналами 40 мкм, расстояние между выходными каналами 40 мкм, длина S-изгибов 1800 мкм, их радиус кривизны 6,5 см. Параметры волноводов ответвителя оптимизированы для стыковки со стандартными волоконными одномодовыми световодами.

На рис. 3 приведена зависимость коэффициентов передачи мощности в выходные каналы  $T_{3-1}$  и  $T_{4-1}$  от длины связи в центральности области  $L_0$ . По данной зависимости можно выбирать необходимую длину связи направленного ответвителя с требуемым коэффициентом деления мощности между выходными портами.

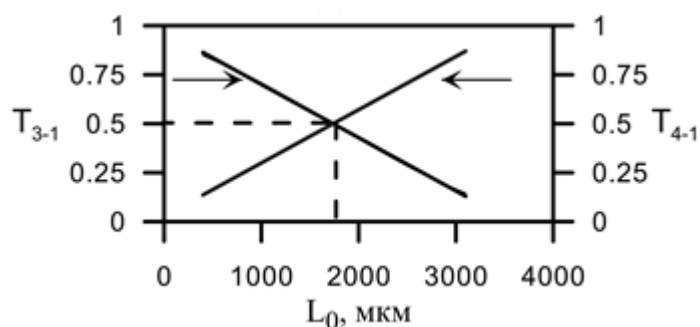


Рис. 3. Зависимость коэффициентов передачи мощности в выходные каналы  $T_{3-1}$  и  $T_{4-1}$  от длины области связи в центральности области ответвителя  $L_0$

Длина связи в центральной области  $L_0$  ответвителя для обеспечения 3 дБ деления мощности между каналами составляет 1750 мкм.

Был проведен расчет допусков базовых геометрических параметров направленных ответвителей и оценено их влияние на коэффициенты передачи мощности. Согласно технологии

изготовления интегрально-оптических схем в стекле методом ионного обмена, в одном из способов переноса рисунка схемы в маскирующий алюминиевый слой на поверхность подложки, по чертежу волноводной схемы методом электронно-лучевой литографии изготавливается хромированный фотошаблон. С использованием этого шаблона, с применением контактной фотолитографии с позитивным фоторезистом на поверхности стекла формируется тонкий алюминиевый слой с протравленными линиями щелей, имеющими форму волноводного рисунка. Во втором способе переноса волноводной конфигурации (т.е. способе формирования щелей в маскирующем слое) используется безмасковая литография с локальным воздействием на фоторезист УФ-излучения в областях формирования волноводных каналов.

Точность обоих способов фотолитографии такова, что ширина протравленной щели в маске  $w$  имеет допуск  $2 \pm 0,2$  мкм, что приводит к вариации коэффициента передачи в перекрестный канал  $T_{4-1}$ , относительно значения перекачки 50% мощности, в пределах  $0,5 \pm 0,06$ . Базовая часть этого влияния связана с изменением его максимального приращения показателя преломления  $\Delta n = 0,0057 \pm 0,0003$ . Для расстояния между каналами  $d$ , равному  $15 \pm 0,4$  мкм, коэффициент  $T_{4-1}$  в зависимости от этих изменений может иметь значения  $0,5 \pm 0,1$ . Отклонение величины расстояния между каналами от заданного сильнее, чем допуски на другие технологические параметры, влияет на перераспределение мощности на выходе ответвителя. Можно констатировать, что направленный ответвитель, изготовленный методом ионного обмена в стекле, является устройством, достаточно критичным к технологическим допускам.

Таким образом, в результате проведенных исследований проведена разработка топологии интегрально-оптических направленных ответвителей с длиной связи порядка 2 мм, функционирующих на длине волны 1,55 мкм, оценено влияние технологических допусков на их базовые параметры. Расчеты ориентированы на создание оптимальных волноводных схем

направленных ответвителей с целью их возможного применения в схемах квантовой фотоники.

### **Литература**

1. Kok P., Lovett B.W. Introduction to Optical Quantum Information Processing. Cambridge University Press, 2010. 506 p.
2. Bogdanov S., Shalaginov M.Y., Boltasseva A., Shalaev V. M. Material platforms for integrated quantum photonics // Opt. Mater. Express 2017, № 2, P. 111-132.
3. Crespi A., Ramponi R., Osellame R., Sansoni L., Bongioanni I., Sciarrino F., Vallone G., Mataloni P. Integrated photonic quantum gates for polarization qubits // Nature Communications. 2011. Vol. 2. Article number 566.
4. Meany T., Gräfe M., Heilmann R., Perez-Leija A., Gross S., Steel M. J., Withford M. J., Szameit A. Laser written circuits for quantum photonics // Laser & Photonics Reviews. 2015. № 4. P.363–384.

# ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КТ ZnS/CdS/ZnS, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В ЖЕЛАТИНОВОЙ МАТРИЦЕ

**В.Г. Ключев, К.В. Малик**

*ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»  
Россия, 394018, г. Воронеж, Университетская пл. 1,  
8-919-232-03-38, vgklyuev@rambler.ru*

**Abstract.** For quantum dots of ZnS with a size of  $2.5 \pm 0.1$  nm (core) consistently applied shell CdS and ZnS. Observed the formation of intermediate layers of  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  and  $Zn_{0.9}Cd_{0.1}S$ . The structure of the strata defined by the values of the effective forbidden zones. Luminescence intensity of the first shell (CdS) increased 2.5 times after application of the second shell (ZnS).

В структурах ядро/оболочка, оболочка обеспечивает физический барьер между оптически активным ядром и окружающей средой, что делает нанокристаллы менее чувствительными к изменениям окружающей среды. С помощью соответствующего выбора материалов ядра и оболочки можно получать длину волны излучения люминесценции в большем спектральном диапазоне, чем для обоих материалов в отдельности. Оболочка дополнительно обеспечивает эффективную пассивацию поверхностных состояний ядра и приводит к увеличению квантового выхода люминесценции ядра. В работе исследованы оптические свойства ряда КТ: ядро - ZnS размером  $2.5 \pm 0.1$  нм, ядро/оболочка1 (ZnS/CdS), ядро/оболочка1/оболочка2 (ZnS/CdS/ZnS). Мольные объёмы ядра и оболочек одинаковы. Синтез КТ осуществлялся в желатиновой матрице с использованием золь-гель технологии.

Минимумы вторых производных соответствуют ширинам эффективных запрещенных зон для КТ. Для ядра ZnS без оболочек имеется один минимум, соответствующий эффективной запрещенной зоне ядра  $E_g = 4,38$  эВ. Для ZnS/CdS появляются 3 значения. Значение  $E_g = 4,49$  эВ следует отнести к ядру ZnS, уменьшенному в размере. Второе значение  $E_g = 3,16$  эВ соответствует эффективной запрещенной зоне оболочки CdS.



Третье значение является примерно полусуммой двух предыдущих и равно 3,83 эВ. Можно предположить, что проявляется промежуточный слой  $Zn_{0,5}Cd_{0,5}S$ , образовавшийся при нанесении оболочки. Для КТ ZnS/CdS/ZnS проявляются так же 3 значения. Значение 3,19 эВ, которое соответствует уменьшенной первой оболочке CdS. Значение 4,34 эВ относится к ZnS, укрупнившемуся за счет второй оболочки. Значение промежуточного минимума равно 4,05 эВ. Можно предположить, что между первой и второй оболочками появляется промежуточный слой  $Zn_{0,9}Cd_{0,1}S$ .

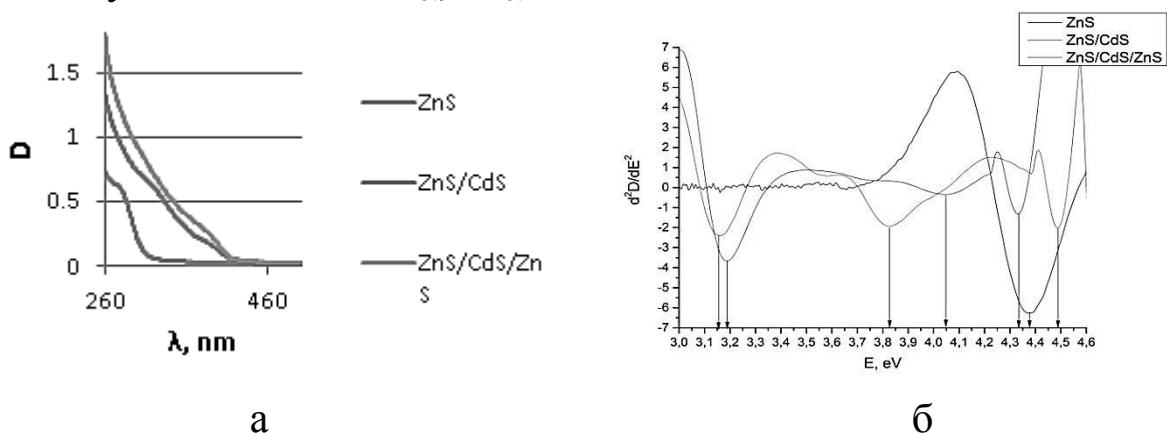


Рис. 1. Спектры поглощения (а) и графики вторых производных спектров поглощения (б) КТ ZnS (кривые 1), ZnS/CdS (2), ZnS/CdS/ZnS(3)

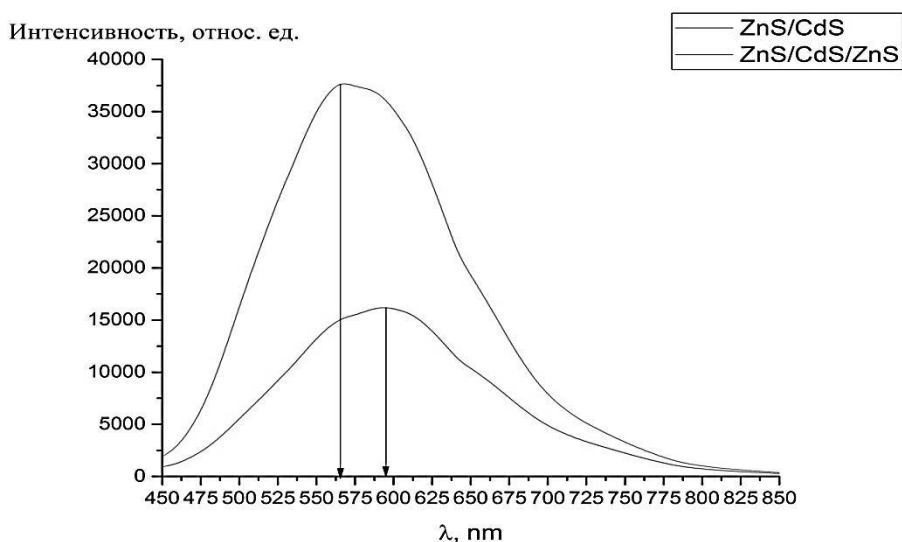


Рис. 2. Спектры ФЛ образцов КТ ZnS/CdS (1), ZnS/CdS/ZnS (2)

Смещение максимума в спектрах ФЛ первой оболочки из CdS на 0.1 эВ в коротковолновую область спектра также соответствует уменьшению размера первой оболочки CdS при нанесении второй оболочки из ZnS. Увеличение интенсивности люминесценции оболочки из CdS в 2.5 раза связано с блокированием оборванных поверхностных связей, ответственных за безызлучательную рекомбинацию неравновесных носителей заряда.

Таким образом, нами зафиксировано образование промежуточных слоёв  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  и  $Zn_{0.9}Cd_{0.1}S$  в процессе последовательного нанесения оболочек CdS и ZnS на ядро ZnS.

# УВЕЛИЧЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК ZnS:Mn<sup>2+</sup> ПОКРЫТИЕМ ОБОЛОЧКОЙ ZnS

**В.Г. Ключев, А.В. Веремеевская, Д.В. Волыхин**

*ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»  
Россия, 394018, г. Воронеж, Университетская пл. 1,  
8-919-232-03-38, vgklyuev@rambler.ru*

**Abstract.** Quantum dots ZnS:Mn<sup>2+</sup>, doped with manganese ions, have luminescence with  $\lambda_{\max} = 600$  nm. Covering these QD ZnS shell, the volume of which is equal to the double volume of the nucleus, increases the intensity of luminescence more than 3 times. This is explained by the contact surface of manganese ions in a closed elementary tetrahedra and the splitting of the levels of d<sup>5</sup> after application of the shell.

Легирование КТ ZnS двухвалентными ионами марганца Mn<sup>2+</sup> приводит к появлению внутрицентральной люминесценции марганца с  $\lambda_{\max} = 600$  нм наряду с самоактивированной люминесценцией ZnS с  $\lambda_{\max} = 450$  нм. Люминесценция Mn<sup>2+</sup> имеет объёмный характер, т.к. она возникает в результате расщепления уровня d<sup>5</sup> кристаллическим полем при попадании иона Mn<sup>2+</sup> внутрь элементарного тетраэдра кристаллической решетки ZnS. Во время синтеза КТ ZnS:Mn<sup>2+</sup> часть ионов Mn<sup>2+</sup> остаётся на поверхности КТ ZnS:Mn<sup>2+</sup>. Они не люминесцируют, т.к. остаются вне замкнутых элементарных тетраэдров и их уровни d<sup>5</sup> не расщепляются.

В работе синтезированные КТ ZnS:Mn<sup>2+</sup> окружались последовательностью оболочек ZnS, объём которых кратен объёму ядра ( $V_{\text{я}}$ ), с целью активировать люминесценцию поверхностных ионов Mn<sup>2+</sup>. Синтезированы следующие образцы коллоидных КТ ZnS:Mn<sup>2+</sup> по методике водного синтеза в желатине:

- КТ ZnS с примесью ионов Mn<sup>2+</sup> с диаметром 3,5 нм - ядро.
- Ряд КТ ядро-ZnS:Mn<sup>2+</sup>/(оболочка ZnS) с объёмом оболочки: 0,5V<sub>я</sub>; 1,0V<sub>я</sub>; 1,5V<sub>я</sub>; 2,0V<sub>я</sub>.

Ниже на рис. 1 приведены спектры поглощения (а) и графики вторых производных этих спектров (б), по которым были определены эффективные ширины запрещенных зон и размеры КТ.

На графиках вторых производных видно, что с увеличением толщины оболочки, минимумы смещаются в длинноволновую сторону спектра, т.е. уменьшается эффективная ширина запрещенных зон КТ. С помощью значений эффективной ширины запрещенных зон были определены размеры КТ с помощью формулы Каянумы.

$$E_g - E_g^{bulk} = \frac{h^2}{8R^2} \left[ \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] - \frac{1.78e^2}{\epsilon R} - 0.248E_{Ry}^*$$

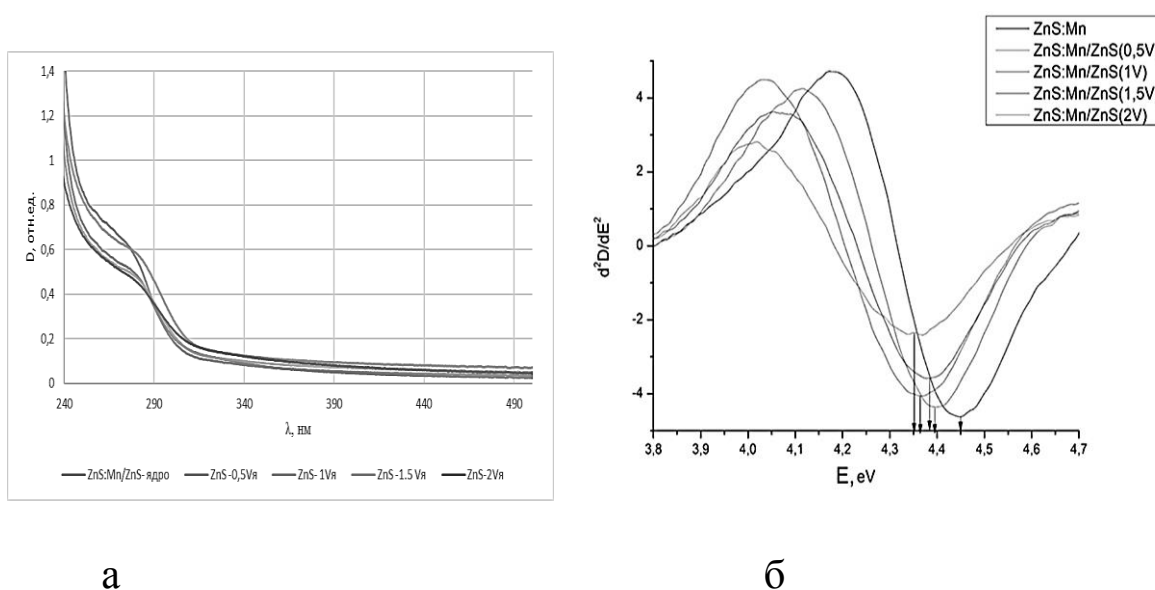


Рис. 1. Спектры поглощения (а) и графики вторых производных (б) образцов КТ ZnS:Mn/ZnS

Значения эффективных ширин запрещенных зон и размеры КТ приведены в таблице.

Возрастание размера КТ при увеличении объема оболочки указывает на постепенное покрытие ядра увеличивающимся слоем.

На рис. 2 (а) представлены результаты измерения спектров люминесценции образцов. Спектры состоят из двух полос с  $\lambda_{\max} =$

450 нм (самоактивированная люминесценция ZnS) и с  $\lambda_{\max} = 600$  нм (внутрицентровая люминесценция ионов  $\text{Mn}^{2+}$ ).

Таблица

Образец КТ	Эффективная ширина запрещенной зоны, эВ	Диаметр КТ, нм
ZnS:Mn	4,45	3,48
ZnS:Mn/ZnS (0.5V <sub>я</sub> )	4,39	3,78
ZnS:Mn/ZnS (1V <sub>я</sub> )	4,38	4,04
ZnS:Mn/ZnS (1.5V <sub>я</sub> )	4,37	4,1
ZnS:Mn/ZnS (2V <sub>я</sub> )	4,35	4,24

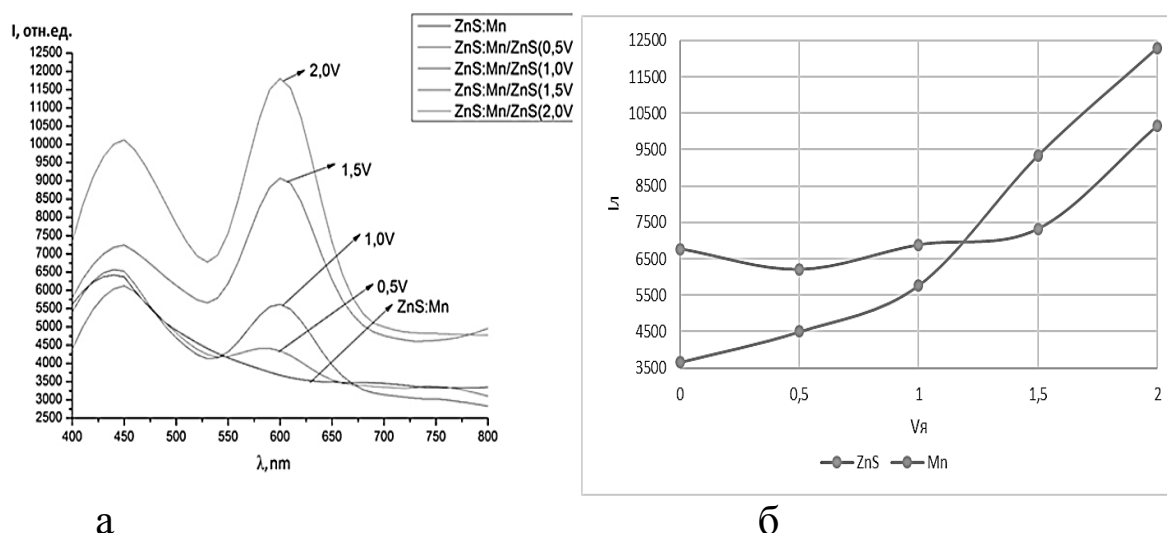


Рис. 2. Спектры люминесценции образцов ZnS:Mn/ZnS (а) и зависимость интенсивности обеих полос люминесценции от объёма оболочки (б)

После покрытия КТ  $\text{ZnS:Mn}^{2+}$  оболочкой ZnS интенсивность люминесценции марганца возрастает (рис. 2). Это значит, что при синтезе часть ионов  $\text{Mn}^{2+}$  находится в объеме КТ и создаёт полосу люминесценции с  $\lambda_{\max} = 600$  нм, а часть остаётся на поверхности. Эти ионы марганца оказываются не внутри замкнутых элементарных тетраэдров, уровни  $d^5$  остаются не расщеплёнными, и люминесценция поверхностных ионов  $\text{Mn}^{2+}$  не возникает. При нанесении оболочки ZnS поверхностные ионы  $\text{Mn}^{2+}$  оказываются внутри замкнутых тетраэдров, уровни  $d^5$  расщепляются, появляется люминесценция этих ионов и общая интенсивность люминесценции ионов марганца увеличивается.

Причем при увеличении объёма оболочки интенсивность люминесценции марганца возрастает. После покрытия ядра оболочкой объёмом  $2V$  люминесценция марганца возросла более, чем в 3 раза. Из рис. 2 (б) видно, что это ещё не предел и существует возможность дальнейшего увеличения интенсивности люминесценции ионов  $Mn^{2+}$ , расположенных на поверхности КТ  $ZnS:Mn^{2+}$ .

# УСИЛЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК $Zn_{0.3}Cd_{0.7}S$ ПОД ВЛИЯНИЕМ ИОНОВ СЕРЕБРА

**Д.В. Волыхин, В.Г. Ключев, Д.А. Герасименко**

*ФГБОУ ВО «Воронежский Государственный Университет»,  
Россия, 394018, Россия, г. Воронеж, Университетская площадь,  
1, +7 (473) 2208780, volykhin.d@ya.ru*

**Abstract.** The spectral manifestation of monovalent silver ions influence on the photoluminescent characteristics of the colloidal  $Zn_{0.7}Cd_{0.3}S$  quantum dots in gelatin is considered. An increase of quantum dots luminescence intensity was revealed when silver nitrate was added to them after synthesis. This effect is explained by the adsorption of silver ions on quantum dots surfaces.

Рассматриваемые в работе квантовые точки (КТ)  $Zn_{0.3}Cd_{0.7}S$  получены с помощью водного синтеза в желатиновой матрице [1]. При используемых условиях синтеза КТ формируются с кубической структурой кристаллической решётки и размерами порядка 2 нм [1]. Для исследования влияния ионов серебра на оптические характеристики КТ, в раствор с сформированными КТ добавляли нитрат серебра ( $AgNO_3$ ) в различных количествах: 0.1, 0.3, 1, 3 и 10 мол. %. Изменение значений ширины эффективной запрещённой зоны, определённой с помощью вторых производных спектров оптического поглощения, происходит от 3.12 эВ (конц. Ag 0 мол. %) до 3.16 эВ (конц. Ag 10 мол. %). Серия полученных образцов охарактеризована с помощью спектров фотолюминесценции (ФЛ) (рис. 1). Известно, что спектры фотолюминесценции КТ  $ZnCdS$  состоят из достаточно широких полос излучения в видимом диапазоне, относящихся к рекомбинации на собственных дефектах кристаллической решётки [1].

Для состава КТ  $Zn_{0.3}Cd_{0.7}S$  в данной работе характерно наличие максимума полосы ФЛ в районе 2 эВ. Как видно из рис. 1, повышение интенсивности ФЛ при увеличении концентрации ионов серебра в растворе КТ происходит вплоть до 3 мол. %, далее следует её достаточно резкий спад. При концентрации Ag 1

мол. % наблюдали появление новой полосы ФЛ в ИК диапазоне. Вероятно, ионы серебра адсорбируются на поверхность КТ, что приводит к блокированию каналов безызлучательной рекомбинации. При этом образуется  $\text{Ag}_2\text{S}$ , что подтверждается фактом появления характерных полос излучения в ИК области [2]. Повышение интенсивности и сдвиг спектров ИК ФЛ в длинноволновую область при увеличении количества ионов серебра указывают на увеличение размеров сульфида серебра (квантовый размерный эффект), который, вероятно, нарастает на поверхности КТ  $\text{ZnCdS}$ .

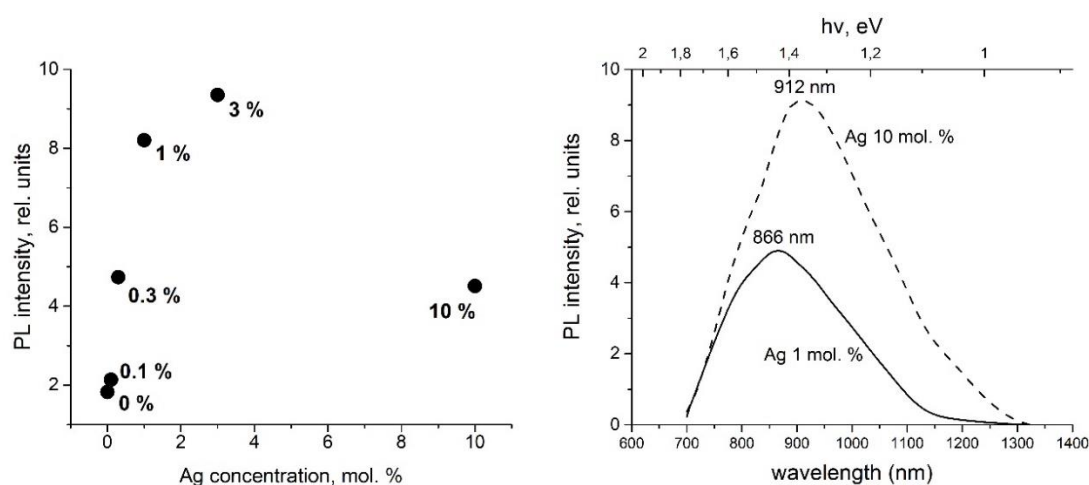


Рис. 1. Зависимость значений интенсивности в максимумах ФЛ (слева) и спектры ИК ФЛ КТ с различной концентрацией ионов серебра (справа)

### Литература

1. Klyuev V. G. et al. Relationship between structural and optical properties of colloidal  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$  quantum dots in gelatin // *Journal of Nanophotonics*. – 2016. – Т. 10. – №. 3. – С. 033507.
2. Perepelitsa A. S. et al. Thermostimulated luminescence of colloidal  $\text{Ag}_2\text{S}$  quantum dots // *Journal of Luminescence*. – 2018. – Т. 198. – С. 357-363.



# СТАБИЛЬНОСТЬ ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНОЙ ЖИДКОСТИ В КВАНТОВОЙ ПРОВОЛОКЕ

**А.А. Васильченко, Г.Ф. Копытов, В.А. Исаев**

*Кубанский государственный университет  
Россия, 350040, Краснодар, ул. Ставропольская, 149, e-mail:  
a\_vas@mail.ru*

**Abstract.** The ground states of quasi-one-dimensional EHL are studied by the density functional theory. The nonlinear Schrödinger equations for electrons and holes are solved. The equilibrium density of the electrons and holes is calculated.

Хорошо известно, что в объемных полупроводниках и квантовых ямах экситоны могут конденсироваться в металлическую электронно-дырочную жидкость (ЭДЖ). Свойства квазидвумерной ЭДЖ достаточно хорошо изучены [1-8]. Менее изучены свойства квазиодномерной ЭДЖ. Впервые в работе [9] экспериментально показана возможность образования ЭДЖ в InAs квантовых проволоках. Спектральный анализ линии излучения ЭДЖ позволил определить равновесную плотность электронно-дырочных пар, которая изменяется от  $2,5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$  до  $3,0 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ .

Вычислим энергию и равновесную плотность электронно-дырочных пар в квантовой проволоке. Возьмем проволоку с сечением в виде круга и используем цилиндрическую систему координат. Вдоль оси  $z$  электроны и дырки движутся свободно. Для простоты считаем эффективные массы дырок и электронов изотропными. При сильном перекрытии волновых функций электронов и дырок кулоновской энергией можно пренебречь. В рамках теории функционала плотности полная энергия квазиодномерных электронов и дырок запишется в виде:

$$E_t[n_e, n_h] = T_e[n_e] + T_h[n_h] + \int U_e(r)n_e(r)2\pi r dr + \int U_h(r)n_h(r)2\pi r dr + \int (\varepsilon_{xc,e}n_e + \varepsilon_{xc,h}n_h)2\pi r dr, \quad (1)$$

где  $T_e$ ,  $T_h$  – кинетические энергии носителей заряда,  $\varepsilon_{xc}$  – обменно-корреляционная энергия,  $U_e(r)$ ,  $U_h(r)$  – внешние удерживающие

потенциалы для электронов и дырок,  $n_e$  и  $n_h$  – плотности электронов и дырок.

В экситонной системе единиц уравнения Шредингера для электронов и дырок запишутся:

$$\left( -\frac{\mu}{m_i} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + V_{eff,i}(r) \right) \right) \psi_i(r) = E_i \psi_i(r), \quad (2)$$

где  $\mu = m_e m_h / (m_e + m_h)$  – приведенная масса электрона и дырки,  $V_{eff,e}(r) = V_{xc,e}(r) + U_e(r)$ ,  $V_{eff,h}(r) = V_{xc,h}(r) + U_h(r)$ ,  $m_e$  и  $m_h$  – эффективные массы носителей заряда,  $i = e, h$

Считаем, что заполнен только нижний уровень размерного квантования, тогда плотности носителей задаются выражениями:

$$n_e(r) = N_e \psi_e^2(r), \quad n_h(r) = N_h \psi_h^2(r), \quad (3)$$

где  $N_e, N_h$  – одномерные плотности электронов и дырок, соответственно.

Для электронейтральной ЭДЖ  $N_e = N_h = N$ . Считаем удерживающие потенциалы слабыми и в дальнейшем их вклад в полную энергию учитываться не будет.

Кинетическая энергия запишется в следующем виде:

$$T_i[n_i] = \frac{\pi^2 \mu}{12 g_i^2 m_i} N_i^3 + N_i (E_i - \int V_{xc,i}(r) \psi_i^2(r) 2\pi r dr), \quad (4)$$

где  $g_i$  – число эквивалентных долин.

В выражении (4) первое слагаемое соответствует полной кинетической энергии носителей вдоль квантовой проволоки, а второе – кинетической энергии поперек квантовой проволоки.

Как и в работе [2] возьмем  $\varepsilon_{xc,i} = -0,91K / r_{s,i}$ , где  $r_{s,i} = (3/4\pi n_i)^{1/3}$ ,  $K=1,3$ . Тогда обменно-корреляционный потенциал запишется как  $V_{xc,i}(z) = -4\alpha n_i^{1/3}/3$ , где  $\alpha = 1,45K$ .

Для решения уравнения Шредингера используем приближенный метод, предложенный в работе [2]. Для каждого типа носителей заряда возьмем волновую функцию с параметром  $b_i$  в виде

$$\psi_i(z) = \exp(-r^2 / (2b_i^2)) / (\pi^{1/2} b_i). \quad (5)$$

Разложим  $V_{xc,i}(r)$  в ряд и, учитывая только квадратичный член по  $r$ , получим из уравнений Шредингера для каждого типа носителей заряда

$$b_i = \left( \frac{9\mu}{4\alpha m_i} \right)^{3/4} \frac{\pi^{1/4}}{N^{1/4}}. \quad (6)$$

Подставляя плотности носителей заряда в уравнение (1) и используя выражения (3)-(6) получаем энергию на одну электронно-дырочную пару:

$$E_{eh} = \frac{\pi^2 \mu}{12g_e^2 m_e} N_e^2 + \frac{\pi^2 \mu}{12g_h^2 m_h} N_h^2 - \frac{2\alpha^{3/2} m_e^{1/2}}{3\pi^{1/2} \mu^{1/2}} N_e^{1/2} - \frac{2\alpha^{3/2} m_h^{1/2}}{3\pi^{1/2} \mu^{1/2}} N_h^{1/2}. \quad (7)$$

В выражении (7) первые два слагаемые соответствуют продольной кинетической энергии, последние два слагаемые – сумме обменной и поперечной кинетической энергии электронов и дырок, соответственно.

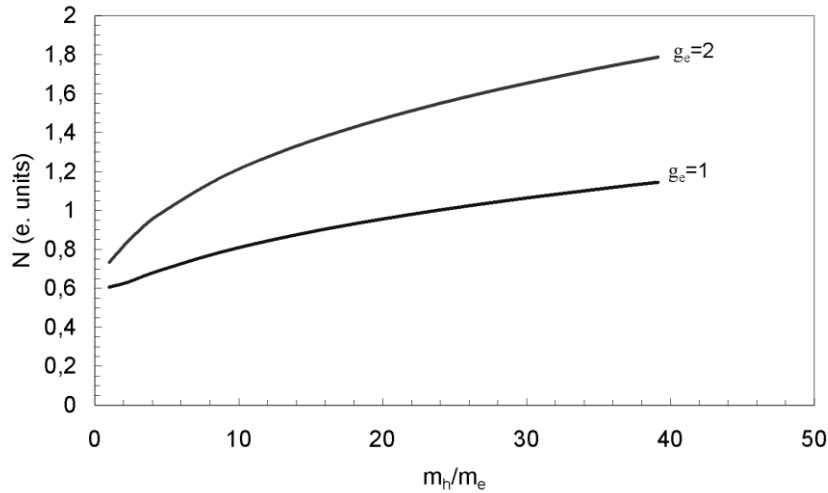


Рис. 1. Зависимость равновесной плотности от отношения масс

Отметим, что  $E_{eh}$  зависит от отношения масс  $m_h/m_e$ . Равновесная плотность электронно-дырочных пар находится из минимума энергии (7). На рис. 1 приведены зависимости равновесной плотности и энергии на одну электронно-дырочную пару от отношения масс  $m_h/m_e$  при  $g_h=1$ . Видно, что при равных массах электрона и дырки экситоны являются основным состоянием. С увеличением отношения  $m_h/m_e$  энергия  $E_{eh}$  уменьшается и основным состоянием будет ЭДЖ (рис. 2). Из результатов представленных на рис. 2 видно, что энергия связи электронно-дырочных пар может достигать  $2Ry_{ex}$ . Такое значение энергии связи является рекордным для ЭДЖ. Как правило, энергия связи трехмерной и двумерной ЭДЖ меньше  $Ry_{ex}$ . Для InAs отношение  $m_h/m_e = 17,8$  и из результатов, представленных на

рис. 5.7, получаем  $N = 0,93$  ( $3 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ ), что очень хорошо согласуется с результатом эксперимента [9]. Отметим, что с увеличением числа долин энергия связи и равновесная плотность ЭДЖ увеличиваются.

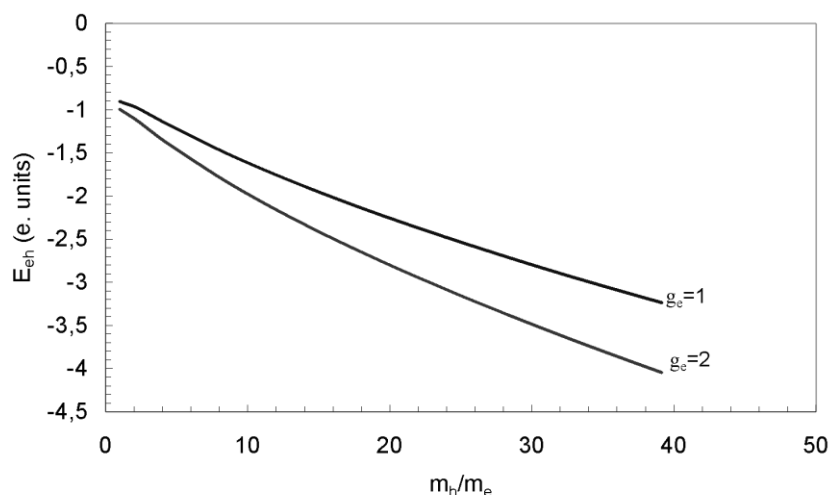


Рис. 2. Зависимость энергии на одну электронно-дырочную пару от отношения масс

### Литература

1. С.Н. Николаев, В.С. Багаев, В.С. Кривобок, Э.Т. Давлетов, А.С. Гуляшко, Г.Ф. Копытов, А.А. Васильченко, Известия РАН, Серия физическая, Т. 82, С. 486 (2018).
2. А.А. Васильченко, Г.Ф. Копытов, В.С. Кривобок, Д.А. Ермохин Известия высших учебных заведений. Физика, Т. 59, № 10, С. 151 (2016).
3. А.А. Васильченко, Г.Ф. Копытов, В.С. Кривобок, Известия высших учебных заведений. Физика, Т. 61, № 2, С. 3 (2018).
4. А.А. Васильченко, Г.Ф. Копытов, Известия высших учебных заведений. Физика, Т. 61, № 3, С. 52 (2018).
5. А.А. Васильченко, Г.Ф. Копытов, Известия высших учебных заведений. Физика, Т. 61, № 5, С. 89 (2018).
6. А.А. Васильченко, Г.Ф. Копытов, Известия высших учебных заведений. Физика, Т. 61, № 7, С. 727 (2018).
7. А.А. Васильченко, Г.Ф. Копытов, Известия высших учебных заведений. Физика, Т. 61, №11, С. 157 (2018).
8. А.А. Васильченко, Письма в ЖЭТФ, Т. 108, С. 185 (2018).
9. Alen V., Fuster D., Munoz-Matutano G., et al. Phys. Rev. Lett. 101, P. 067405 (2008).

# ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНАЯ ЖИДКОСТЬ В ПЛЕНКАХ АЛМАЗА

А.А. Васильченко<sup>1</sup>, Г.Ф. Копытов<sup>1</sup>, В.А. Исаев<sup>1</sup>,  
Е.И. Липатов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Кубанский государственный университет  
Россия, 350040, Краснодар, ул. Ставропольская, 149, e-mail:  
a\_vas@mail.ru*

<sup>2</sup> *Институт сильноточной электроники СО РАН, г. Томск,  
Россия*

**Abstract.** The ground state of the electron-hole liquid in diamond films is studied by density functional theory. The energy and equilibrium density of the liquid in films with thicknesses of a few nanometers are calculated. It is shown that the electron-hole liquid is multicomponent and consists of electrons and heavy, light, and spin-orbit split holes. The critical temperature of the electron-hole liquid in (111)-oriented diamond films is close to room temperature.

Актуальным является поиск полупроводниковых структур, в которых критическая температура электронно-дырочная жидкость (ЭДЖ) будет близка к комнатной. Одной из таких структур являются пленки алмаза толщиной в несколько нанометров. Уравнения Кона-Шэма для ЭДЖ [1-7] легко обобщаются на четырехкомпонентную ЭДЖ в пленках алмаза. Результаты численного решения уравнений Кона-Шэма показывают, что в пленках алмаза возможно образование многокомпонентной ЭДЖ, которая содержит электроны, тяжелые, легкие и спин-орбитально расщепленные дырки. Проведенные вычисления показали, что наибольшая плотность электронно-дырочных пар и наименьшая энергия пар наблюдается в (111) в пленках алмаза. Равновесная плотность электронно-дырочных пар увеличивается примерно в 3 раза по сравнению с плотностью в (100) пленке алмаза. Увеличение равновесной плотности электронно-дырочных пар и уменьшение энергии ЭДЖ в основном связано с уменьшением кинетической энергии электронов.

На рис. 1 показаны зависимости плотностей электронно-дырочных пар от ширины квантовой ямы при глубине квантовых ям  $U = 1$  и  $U = 20$  (используется экситонная система единиц). Равновесная плотность уменьшается с увеличением  $d$  или уменьшением  $U$ . Такая зависимость связана с уменьшением роли обменно-корреляционного взаимодействия при больших  $d$  и малых  $U$ . ЭДЖ является четырехкомпонентной, например при  $d = 1$  и  $U = 20$  плотности дырок  $N_{hh} \approx 0,73$ ,  $N_{hl} \approx 0,27$ ,  $N_{so} \approx 0,12$ . Для алмазной пленки с толщиной  $d = 1$  и  $U = 20$  получаем трехмерную плотность электронно-дырочных пар  $n \approx N/d = 1,1$  ( $4,2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ).

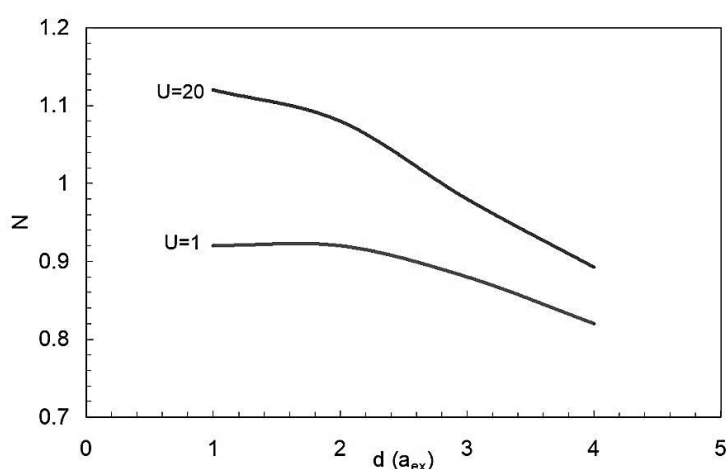


Рис. 1. Зависимости плотностей электронно-дырочных пар от ширины квантовой ямы для (111) пленки алмаза

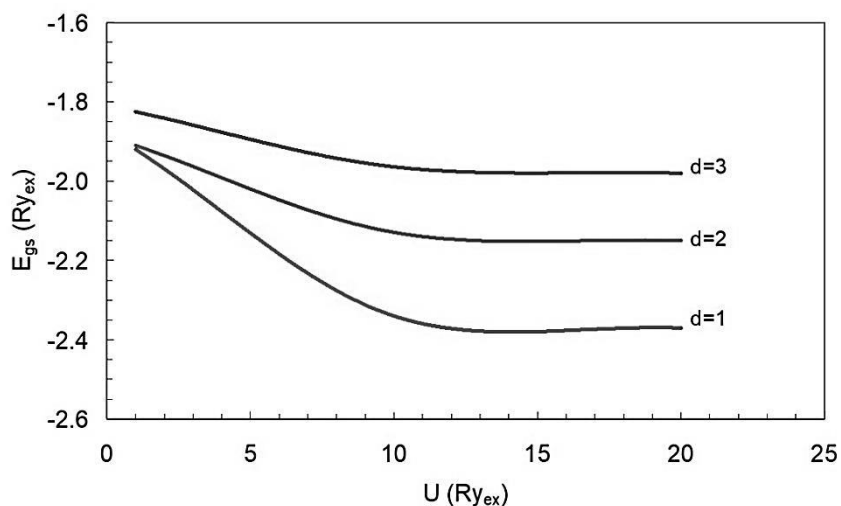


Рис. 2. Зависимость энергии на одну электронно-дырочную пару от глубины потенциальных ям для (111) пленки алмаза

Эта величина плотности более чем в четыре раза превосходит плотность трехмерной ЭДЖ, поэтому получим для ЭДЖ в пленке алмаза критическую температуру  $T_c = 270$  К. Оценка критической температуры проведена для трехмерной модели. Для квазидвумерной ЭДЖ критическая температура может быть выше, чем для трехмерной ЭДЖ [8].

На рис. 2 показаны зависимости энергии на одну электронно-дырочную пару от глубины потенциальных ям для различных ширин квантовых ям. Величина энергии основного состояния может достигать значения  $E_{gs} = -2,4$  (-220 мэВ), что значительно меньше величины энергии трехмерной ЭДЖ, -130 мэВ. В объемных полупроводниках критическую температуру ЭДЖ можно оценить как  $T_c = 0,1|E_{gs}|/k_B$ . Используя это выражение для пленок алмаза, получаем  $T_c = 260$  К.

### Литература

1. А.А. Васильченко, Г.Ф. Копытов, В.С. Кривобок, Д.А. Ермохин Известия высших учебных заведений. Физика, Т. 59, № 10, С. 151 (2016).
2. А.А. Васильченко, Г.Ф. Копытов, В.С. Кривобок, Известия высших учебных заведений. Физика, Т. 61, № 2, С. 3 (2018).
3. А.А. Васильченко, Г.Ф. Копытов, Известия высших учебных заведений. Физика, Т. 61, № 3, С. 52 (2018).
4. А.А. Васильченко, Г.Ф. Копытов, Известия высших учебных заведений. Физика, Т. 61, № 5, С. 89 (2018).
5. А.А. Васильченко, Г.Ф. Копытов, Известия высших учебных заведений. Физика, Т. 61, № 7, С. 727 (2018).
6. А.А. Васильченко, Г.Ф. Копытов, Известия высших учебных заведений. Физика, Т. 61, №11, С. 157 (2018).
7. А.А. Васильченко, Письма в ЖЭТФ, Т. 108, С. 185 (2018).
8. N. Pauc, V. Calvo, J. Eumery, *et al.*, Phys. Rev. B, 72, 205324 (2005).

# РАСЧЕТ ВОЛЬТАМПЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЧЕТЫРЕХКАСКАДНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

**Н.М. Богатов, Л.Р. Григорьян, М.С. Коваленко,  
И.И. Нестеренко, А.Ф. Скачков**

*ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет»,  
Россия, 350040, г. Краснодар, Ставропольская 149,  
bogatov@phys.kubsu.ru*

**Abstract.** The basic physical processes determining the efficiency of multi-stage solar cells are considered. The results of modeling the current-voltage characteristics of a four-stage solar cell with bypass diodes in each cascade are presented. It is shown that an increase in the return saturation current of bypass diodes makes it possible to increase the short circuit current to the value of the maximum photocurrent of cascades. All cascades contribute to the open circuit voltage and the voltage corresponding to the maximum power of the solar cell. In the optimized structure of a multistage solar cell, the contribution to the reverse saturation current of the doped layers should be much smaller than the contribution of the space charge region. For this, it is necessary to create defect-free heterojunctions and increase the lifetime and mobility of charge carriers.

## **Введение**

Разработка новых высокоэффективных фотоэлектрических полупроводниковых структур – одно из перспективных направлений современной физики полупроводников. Актуальность этого направления возрастает в связи с развитием солнечной энергетики [1]. Эффективность современных солнечных элементов (СЭ) приближается к теоретическому пределу за счет создания многопереходных структур [2 – 4], структур с квантовыми точками [5 – 9], снижения рекомбинационных, оптических потерь и толщины, использования диэлектрических пленок на поверхности [10 – 13] и др. Для повышения КПД выполняют моделирование и оптимизацию конструкции СЭ [14 – 18], выявляют физические причины, снижающие эффективность преобразования энергии



[19 – 25]. Фотоэлектрическое преобразование ИК-области спектра является дополнительной возможностью повышения КПД СЭ. Для этого разрабатываются СЭ с преобразованием энергии фотонов за счет создания промежуточной подзоны [6, 25].

Повысить эффективность СЭ возможно внедрением квантовых ям в структуру СЭ в области тянущего поля, что позволяет расширить спектральную чувствительность отдельных каскадов без изменения постоянной кристаллической решетки.

В настоящее время одним из наиболее перспективных типов солнечных элементов являются многокаскадные структуры, использующие полупроводниковые соединения  $A^3B^5$ , КПД которых при освещении заатмосферным солнечным спектром превышает 30%. Структуры таких СЭ получают методом МОС-гидридной эпитаксии, последовательно осаждая десятки различных слоев на подложку Ge. Увеличение эффективности преобразования солнечного излучения в электрическую энергию напрямую связано с увеличением количества каскадов солнечных элементов, приводящее к повышению спектральной чувствительности СЭ [26, 27].

Основная сложность изготовления эпитаксиальной структуры СЭ с количеством каскадов более трех заключается в подборе материалов с требуемыми оптическими параметрами и близкими значениями постоянной кристаллической решетки. Существует несколько методов решения этой проблемы.

Применение градиентного метаморфного буфера в эпитаксиальной структуре СЭ дает возможность значительно расширить спектр материалов доступных к использованию, позволяя в процессе эпитаксиального роста изменять значение постоянной кристаллической решетки. Однако применение градиентного буфера сопряжено с появлением дополнительных дислокаций и дефектов кристаллической решетки, которые являются центрами рекомбинации носителей заряда, снижающими конечные параметры СЭ [28, 29].

При изготовлении многокаскадных СЭ может применяться метод механической стыковки двух и более отдельных эпитаксиальных структур. Однако стык так же является источником дополнительных дислокаций. Кроме того, данный

метод изготовления многокаскадных солнечных элементов является достаточно дорогостоящим и очень трудоемким, так как подразумевает проведение нескольких процессов эпитаксиального роста на разных подложках, чем значительно усложняет технологический процесс при производстве такого типа СЭ [30]. Технологические проблемы создания четырехкаскадных СЭ обсуждались в [31].

Таким образом, проблема повышения эффективности преобразования солнечной энергии в электрическую с помощью полупроводниковых структур требует решения 1 – фундаментальных физических задач исследования квантовых процессов и явлений в полупроводниках, 2 – технологических задач получения структур с заданными свойствами, 3 – комплекса задач физико-математического моделирования оптимизации параметров конструкции СЭ. Данная работа посвящена обсуждению результатов моделирования вольтамперной характеристики (ВАХ) четырехкаскадного СЭ.

### **Результаты моделирования вольтамперной характеристики четырехкаскадного СЭ**

В качестве базовой структуры четырехкаскадного фотоэлектрического преобразователя была взята эпитаксиальная структура AlInGaP/GaInP/GaAs/Ge.

Моделирование многопереходных гетероструктурных СЭ с учетом всех вышеперечисленных факторов, определяющих их эффективность, является сложной научно-технической задачей, не решенной в настоящее время.

Для оценки тенденций изменения КПД используются одноэкспоненциальные аппроксимации ВАХ гетероструктур [32]:

$$I_i(U_i) = I_{pi} - I_{0i} \left( \exp \left\{ \frac{e(U_i + I_i R_{si})}{a_i k T} \right\} - 1 \right) - \frac{U_i + I_i R_{si}}{R_{shi}}. \quad (1)$$

В формуле (1)  $i$  нумерует каскады ( $i = 1, \dots, N$ ,  $N$  – число последовательно включенных каскадов). Обозначим параметры ВАХ каскада с номером  $i$ :

$I_{pi}$  – фототок,

$I_{0i}$  – обратный ток насыщения,

$a_i$  – коэффициент неидеальности  $n$ - $p$ -перехода,

$R_{si}$  – сосредоточенное последовательное сопротивление,

$R_{shi}$  – шунтирующее сопротивление.

К каждому каскаду параллельно присоединим обходной диод с экспоненциальной прямой ветвью ВАХ и с полярностью, противоположной полярности  $n$ - $p$ -перехода каскада. Полученные элементы конструкции соединяются последовательно в схеме многокаскадного СЭ. Рассчитанные ВАХ показаны на рис.1 – 6, соответствующие параметры ВАХ каждого СЭ приведены в таблице 1. Условия освещения АМ0, температура 300 К.

Таблица 1. Параметры ВАХ

№	$I_{sc}$ , А	$U_{oc}$ , В	$FF$	КПД, %
1	0,46	3,24	0,84	30,07
2	0,46	3,23	0,77	27,52
3	0,46	3,12	0,76	26,44
4	0,46	3,77	0,73	30,38
5	0,44	3,77	0,78	31,3
8	0,49	3,77	0,68	30,38

$I_{sc}$  – ток короткого замыкания,

$U_{oc}$  – напряжение холостого хода,

$FF$  – коэффициент заполнения ВАХ,

ВАХ № 1 – параметры каскадов согласованы:

$$I_{p1} = I_{p2} = I_{p3} = I_{p4}, I_{01} = I_{02} = I_{03} = I_{04}, a_1 = a_2 = a_3 = a_4 = 1,1,$$

– вклад в обратный ток насыщения дают легированные слои.

ВАХ № 2 – параметры каскадов не согласованы по фототоку:

$$I_{p1} \neq I_{p2} \neq I_{p3} \neq I_{p4}, I_{01} = I_{02} = I_{03} = I_{04}, a_1 = a_2 = a_3 = a_4 = 1,1,$$

– вклад в обратный ток насыщения дают легированные слои.

ВАХ № 3 – параметры каскадов не согласованы по фототоку:

$$I_{p1} \neq I_{p2} \neq I_{p3} \neq I_{p4}, I_{01} \neq I_{02} \neq I_{03} \neq I_{04}, a_1 = a_2 = a_3 = a_4 = 1,1,$$

– вклад в обратный ток насыщения дают легированные слои.

ВАХ № 4 – параметры каскадов не согласованы по фототоку:

$$I_{p1} \neq I_{p2} \neq I_{p3} \neq I_{p4}, I_{01} \neq I_{02} \neq I_{03} \neq I_{04}, a_1 = a_2 = a_3 = a_4 = 2,$$

– вклад в обратный ток насыщения дает область пространственного заряда (ОПЗ)  $n$ - $p$ -перехода каждого каскада.

ВАХ № 5 – параметры каскадов согласованы по фототоку:

$$I_{p1} = I_{p2} = I_{p3} = I_{p4}, I_{01} \neq I_{02} \neq I_{03} \neq I_{04}, a_1 = a_2 = a_3 = a_4 = 2,$$

– вклад в обратный ток насыщения дает ОПЗ  $n-p$ -перехода каждого каскада.

ВАХ № 6 – параметры каскадов не согласованы по фототоку, а обратный ток насыщения обходных диодов существенно увеличен:

$$I_{p1} \neq I_{p2} \neq I_{p3} \neq I_{p4}, I_{01} \neq I_{02} \neq I_{03} \neq I_{04}, a_1 = a_2 = a_3 = a_4 = 2,$$

– вклад в обратный ток насыщения дает ОПЗ  $n-p$ -перехода каждого каскада.

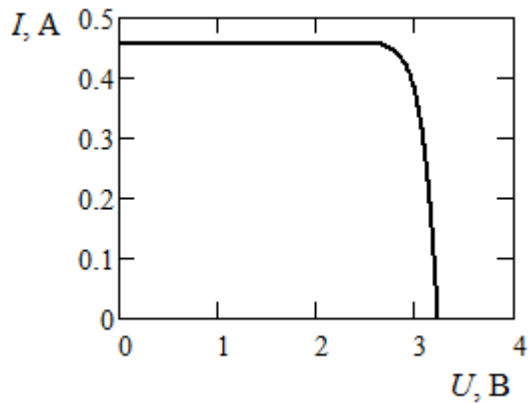


Рис. 1. ВАХ № 1

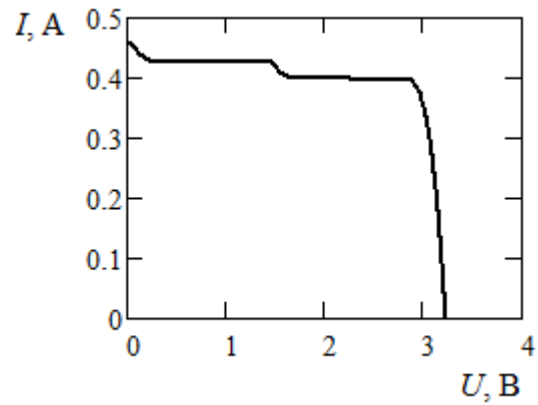


Рис. 2. ВАХ № 2

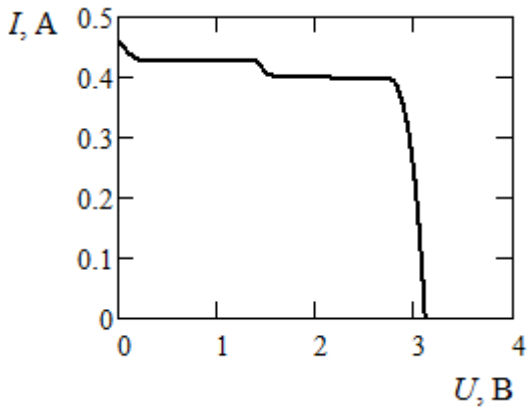


Рис. 3. ВАХ № 3

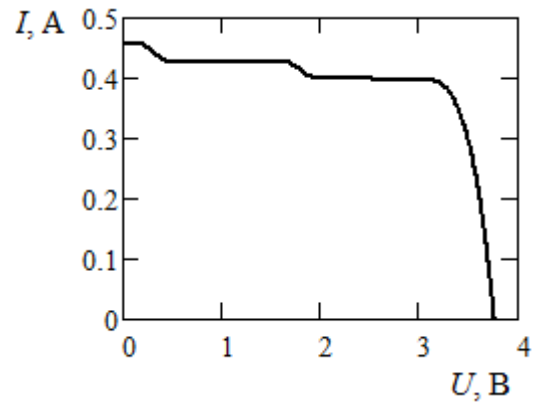


Рис. 4. ВАХ № 4

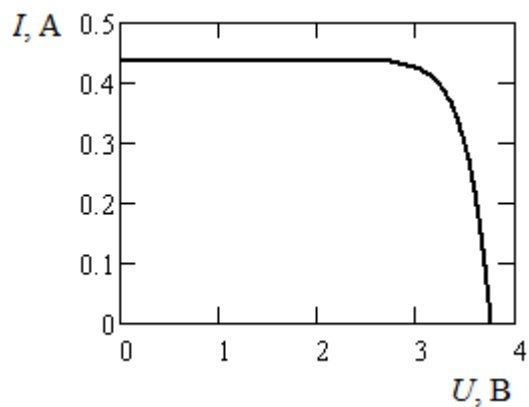


Рис. 5. ВАХ № 5

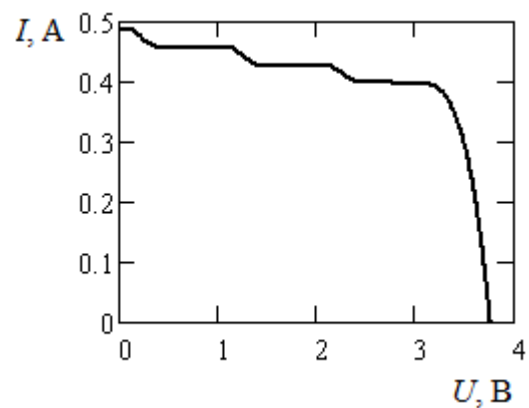


Рис. 6. ВАХ № 6

## **Заключение**

Для СЭ, содержащих каскады, согласованные по фототоку (№ 1, № 5), в режиме короткого замыкания работают все четыре каскада (рис. 1, рис. 5), поэтому обходные диоды не нужны. Согласование каскадов по фототоку – основное требование. Для СЭ, содержащих каскады, несогласованные по фототоку ВАХ имеет ступенчатый вид. Для СЭ (№ 2 – № 4), в режиме короткого замыкания два каскада с меньшими значениями фототока шунтированы обходными диодами (рис. 2 – рис. 4). Увеличение обратного тока насыщения обходных диодов (СЭ № 6) позволяет повысить ток короткого замыкания до максимального значения, в этом случае в режиме короткого замыкания три каскада с меньшими значениями фототока шунтированы обходными диодами (рис. 6).

В напряжение холостого хода и напряжение, соответствующее максимальной мощности СЭ, вклад дают все каскады.

У СЭ № 1 – № 3 значение  $U_{oc}$  и КПД меньше, чем у СЭ № 4 – № 6, следовательно, в оптимизированной структуре многокаскадного СЭ вклад в обратный ток насыщения легированных слоев должен быть много меньше, чем вклад ОПЗ. Это соответствует общему требованию создания бездефектных гетеропереходов, повышения времени жизни и подвижности носителей заряда.

## **Литература**

1. Алферов Ж.И., Андреев В.М., Румянцев В.Д. Тенденции и перспективы развития солнечной фотоэнергетики // Физика и техника полупроводников. 2004. Т.32. В.8. С.937 – 946.
2. Власов А.С., Хвостиков В.П., Карлина Л.Б. и др. Концентраторные фотоэлектрические модули со спектральным расщеплением света с солнечными элементами на основе структур AlGaAs/GaAs/GaSb и GaInP/InGaAs(P) // Журнал технической физики. 2013. Т.83. №7. С.106–110.
3. Zhao X., Li D., Zhang T. et al Short circuit current and efficiency improvement of SiGe solar cell in a GaAsP-SiGe dual junction solar cell on a Si substrate // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2017. V.159. I.1. P.94–101.

4. Mellor A., Hylton N.P., Maier S.A. et al Interstitial light-trapping design for multi-junction solar cells // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2017. V.159. I.1. P.219–226.
5. Лунин Л.С., Сысоев И.А., Чеботарев С.Н. и др. Формирование квантовых точек InAs на подложках GaAs методом ионно-лучевого осаждения // *Наука Юга России*. 2010. Т.6. №4. С.46–49.
6. Ramiro I., Antolin E., Marti A. et al. Experimental demonstration of the effect of field damping layers in quantum-dot intermediate band solar cells // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2015. V.140. I.9. P.299–305.
7. Kwak G.Y., Lee S.H., Jang J.S. et al. Band engineering of a Si quantum dot solar cell by modification of B-doping profile // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2017. V.159. I.1. P.80–85.
8. Utrilla A.D., Reyes D.F., Llorens J.M. et al. GaAsSb capping layers for improved performance of InAs/GaAs quantum dot solar cells // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2017. V.159. I.1. P.282–289.
9. Boustanji H., Jaziri S., Lazzari Jean-Louis. Contribution of a single quantum dots layer in intermediate band solar cells: A capacitance analysis // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2017. V.159. I.1. P. 633–639.
10. Унтила Г.Г., Кост Т.Н., Чеботарева А.Б., Закс М.Б. и др. Солнечный элемент из кремния n-типа, двусторонний, концентраторный // *Физика и техника полупроводников*. 2012. Т.46. В.9. С.1217–1223.
11. Mahadik D.B., Lakshmi R.V., Varshilia H.C. High performance single layer nano-porous antireflection coatings on glass by sol-gel process for solar energy applications // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2015. V.140. I.9. P.61–68.
12. Арустамян Д.А., Чеботарев С.Н., Лунина М.Л. и др. Зависимость характеристик солнечных элементов на основе AlGaAs от толщины и уровня легирования базы // *Вестник Северо-Кавказского федерального университета*. 2016. №4 (55). С.7–12.
13. Foldyna M., Togonal A.S., Rusli et al. Optimization and optical characterization of vertical nanowire arrays for core-shell structure solar cells // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2017. V.159. I.1. P.640–648.

14. Gudovskikh A.S., Kaluzhniy N.A., Lantratov V.M. et al. Numerical modelling of GaInP solar cells with AlInP and AlGaAs windows // *Thin Solid Films*. 2008. V.516 (20). P. 6739–6743.
15. Чеботарев С.Н., Пащенко А.С., Лунина М.Л. Моделирование зависимостей функциональных характеристик кремниевых солнечных элементов, полученных методом ионно-лучевого осаждения, от толщины и уровня легирования фронтального слоя // *Наука Юга России*. 2011. Т.7. №4. С.25–30.
16. Чеботарев С.Н., Пащенко А.С., Лунин Л.С. и др. Моделирование кремниевых тонкопленочных трехкаскадных солнечных элементов  $\alpha$ -Si:H/ $\mu$ C-Si:O/ $\mu$ C-Si:H // *Наука Юга России*. 2013. Т.9. №4. С.18–25.
17. Мусалинов С.Б., Бычков И.В., Анзулевич А.П. и др. Моделирование двух и трехслойных просветляющих покрытий для гетероструктурных солнечных элементов // *Вестник Челябинского государственного университета*. 2015. №7(362). С.60–63.
18. Богатов Н.М. Распределение заряда в резком несимметричном равновесном n-p-переходе // *Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества*. 2016. №3. С.12–17.
19. Богатов Н.М., Корнеев А.И., Матвеекин М.П. и др. Влияние неравновесного заряда границы SiO<sub>2</sub>-Si на нестационарность спектральной характеристики солнечных элементов с субмикронным p-n-переходом // *Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества*. 2006. №4. С.63–67.
20. Богатов Н.М., Матвеекин М.П., Першин Н.В. и др. Определение времени захвата неравновесного поверхностного заряда в полупроводниковых структурах по спаду фотоэдс // *Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества*. 2008. № 2. С.57–61.
21. Богатов Н.М., Матвеекин М.П., Першин Н.В. и др. Определение времени захвата неравновесного поверхностного заряда в полупроводниковых структурах по спаду тока короткого замыкания // *Известия высших учебных заведений. Северо-кавказский регион. Естественные науки*. 2008. №6. С.39–41.

22. Kuhnappel S., Gall S., Rech B. et al. Towards monocrystalline silicon thin films grown on glass by liquid phase crystallization // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2015. V.140. I.9. P.86–91.
23. Dupre O., Vaillon R., Green M.A. Physics of the temperature coefficients of solar cells // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2015. V.140. I.9. P.92–100.
24. Boucher J.W., Greenaway A.L., Egelhofer K.E. et al. Analysis of performance-limiting defects in pn junction GaAs solar cells grown by water-mediated close-spaced vapor transport epitaxy // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2017. V.159. I.1. P.546–552.
25. Чеботарев С.Н., Лунина М.Л., Алфимова Д.Л. Наноструктуры  $A^{IV}B^{IV}$  и  $A^{III}B^{III}$  для устройств оптоэлектроники. Ростов н/Д: ЮНЦ РАН, 2014. 275 с.
26. Patel P., Aiken D., Chumney D. et al. Initial results of the monolithically grown six-junction inverted metamorphic multi-junction solar cell // *38th IEEE Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*, 2012. P.1–4.
27. Cornfeld A., Patel P., Spann J. et al. Evolution of a 2.05eV AlGaInP top sub-cell for 5 and 6J- IMM applications // *38th IEEE Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*, 2012. P.88–91.
28. Guter W., Kern R., Kostler W. et al. III-V Multi-junction Solar Cells – New lattice matched products and development of upright metamorphic 3J solar cells // *7th International Conference on Concentrating Photovoltaic Systems*, 2011. P.5–8.
29. Sasaki K., Agui T., Nakaido K. et al. Development of InGaP/GaAs/InGaAs inverted triple junction concentrator solar cells // *9th International Conference on Concentrating Photovoltaic Systems*, 2013. P.22–25.
30. Philipps S., Guter W., Welser E. et al. Present status in the development of III-V multi-junction solar cells // *Next Generation of Photovoltaics*, Luxembourg, Springer Verlag, 2012. P.1–22.
31. Богатов Н.М., Нестеренко И.И., Скачков А.Ф. О проблемах создания четырехкаскадных солнечных элементов с согласованной кристаллической решеткой // *Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества*. 2017. №4. В.1. С.74–80.
32. Лунин Л.С., Пащенко А.С. Моделирование и исследование характеристик фотоэлектрических преобразователей на основе



GaAs и GaSb // Журнал технической физики. 2011. Т.81. №9.  
С.71–76.

# ВЛИЯНИЕ АНТИСАЙТ ДЕФЕКТОВ НА СПЕКТРЫ ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ИОНОВ $\text{Ce}^{3+}$ И $\text{Tb}^{3+}$ В КРИСТАЛЛАХ $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

Г.Р. Асатрян<sup>1</sup>, Р.А. Бабунц<sup>1</sup>, А.Г. Бадалян, Е.В. Единач<sup>1</sup>,  
А.С. Гурин<sup>1</sup>, Н.Г. Романов<sup>1</sup>, П.Г. Баранов<sup>1</sup>, А.Г. Петросян<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург 194021, Россия

<sup>2</sup> Институт физических исследований НАН РА, Аштарак-2, 0203,  
Армения

*e-mail: hike.asatryan@mail.ioffe.ru*

**Abstract.** The electron paramagnetic resonance (EPR) spectra of  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  ions in single crystals of yttrium aluminum garnet have been investigated. It has been found that, in addition to the usually observed EPR signals ions located in the regular environment at dodecahedral sites, the spectra contain a group of less intense anisotropic lines. It has been concluded that the observed satellite lines belong to the  $\text{Y}_{\text{Al}}$  antisite defects in the immediate vicinity of  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  ions.

В процессе выращивания из расплава при высоких температурах в кристаллах  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG) могут образоваться антисайт дефекты, обозначаемые в литературе как AD (antisite defects), это несвойственные замещения ионами  $\text{Y}^{3+}$  ионов  $\text{Al}^{3+}$  в октаэдрических узлах ( $\text{Y}_{\text{Al}}$ ), или  $\text{Al}^{3+}$  на месте  $\text{Y}^{3+}$  в *c*-узлах ( $\text{Al}_{\text{Y}}$ ). Из-за значительного отличия ионных радиусов ( $R_{\text{Al}^{3+}(6)} = 0.53\text{Å}$ ,  $R_{\text{Y}^{3+}(8)} = 1.02\text{Å}$ ), эти дефекты ведут к значительной деформации кристаллической решетки вблизи парамагнитного центра. В результате смещаются ионы кислорода, одновременно входящие в состав, как окружения парамагнитного центра, так и AD.

Ранее в спектрах ЭПР ионов  $\text{Ce}^{3+}$  были обнаружены сателлитные линии приписанные ионам  $\text{Ce}^{3+}$ , ассоциированным с антисайт дефектами [1]. В спектрах ЭПР тербия нами также наблюдались линии меньшей интенсивности [2]. Исследованные кристаллы  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  были выращены в ИФИ НАН РА в г. Аштарак методом вертикальной направленной кристаллизации из расплава. Измерения ЭПР проводились в 3 см диапазоне и на

разработанном в ФТИ им. А.Ф. Иоффе высокочастотном (94 и 130 ГГц) ЭПР спектрометре при температурах 1.5 – 40 К.

В спектрах электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) некрамерсовых ионов  $Tb^{3+}$  (конфигурация  $4f^8$ , основное состояние  $^7F_6$ , спин  $1/2$ ,  $g_{\parallel} = 18$ ,  $g_{\perp} \sim 0$ ) в гранате наблюдается три магнитно-неэквивалентных центра с симметрией близкой к аксиальной. Наряду с этими сигналами на частотах 94 и 130 ГГц наблюдаются три типа сателлитных линий  $Tb^{3+}$  с меньшими, примерно на порядок, интенсивностями (рис. 1 а). Из экспериментальных ориентационных зависимостей спектров ЭПР были определены их параметры. Интерпретация сателлитных резонансных линий в случае церия проводилась на основании подобных ориентационных и температурных зависимостей. В случае же ионов  $Tb^{3+}$ , (изотоп  $^{159}Tb$  с ядерным спином  $I = 3/2$ , естественная распространенность 100%), сателлитные линии (рис. 1 а) однозначно приписаны ионам тербия в с-узлах решетки граната.

Обращает на себя внимание тот факт, что значения начальных расщеплений в нулевом поле  $\Delta$  для дополнительных центров (3.1335, 3.270 и 3.840  $cm^{-1}$ ) больше, чем для основного центра  $Tb^{3+}$  (2.705  $cm^{-1}$ ). Это означает, что кристаллические поля на этих парамагнитных центрах усилились, что в свою очередь означает сжатие кислородного додекаэдра. Можно сделать вывод, что наблюдаемые сателлитные линии обусловлены ионами  $Tb^{3+}$ , ассоциированными с антисайт дефектами типа  $Y_{Al}$ .

Для объяснения количества дополнительных парамагнитных центров необходимо рассмотреть структуру ближайшего окружения додекаэдрического узла решетки, где локализованы ионы тербия и церия. Из-за малой концентрации принимаем, что рядом с ионом тербия может находиться лишь один антисайт-дефект  $Y_{Al}$  или  $Al_Y$ . В YAG, в окружении додекаэдрического узла  $Y^{3+}$  присутствует десять октаэдрических ионов  $Al^{3+}$  с общим ионом кислорода с с-узлом. При замещении  $Al^{3+}$  в таких узлах ионами  $Y^{3+}$  искажения кристаллического поля на парамагнитном центре будут значительными. Образование различных типов центров может быть объяснено различием кристаллических полей, связанным с разными расстояниями между  $Tb^{3+}$  и AD в

разных позициях  $Al^{3+}$ . Для додекаэдрических узлов YAG можно выделить три типа расстояний 3,36, 5,41 и 6,79 Å. Это совпадает с числом наблюдаемых типов дополнительных центров  $Tb^{3+}$ . Максимальное расщепление  $\Delta$ , наблюдаемое для  $Tb^{3+}(I)$ , соответствует AD, удаленному от  $Y^{3+}$  на 3,36 Å, минимальное для  $Tb^{3+}(III)$  – 6,79 Å.

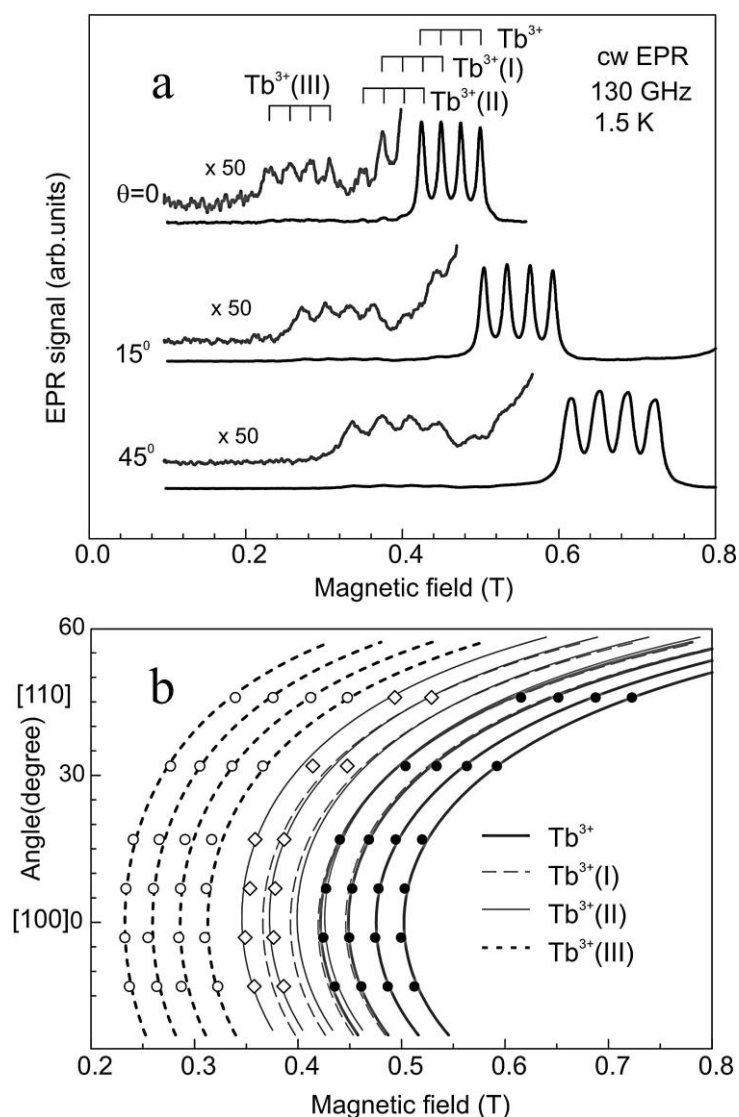


Рис. 1. а – Спектры ЭПР  $Tb^{3+}$  и дополнительных центров:  $Tb^{3+}(I)$ ,  $Tb^{3+}(II)$  и  $Tb^{3+}(III)$  при 130 ГГц в YAG: Tb и 1,5 К для ориентации близкой к [100] ( $\theta = 0^\circ$ ),  $\theta = 15^\circ$  и  $45^\circ$ .

б – Экспериментальные (открытые и заполненные символы) и расчетные (линии) угловых зависимостей спектров ЭПР при 130 ГГц центров  $Tb^{3+}$  вокруг  $B \parallel [100]$

В случае некрамерсовых ионов тербия искажение кристаллического поля влияет на величину расщепления в нулевом поле. При этом очевидно, что при замещениях  $Y^{3+} \rightarrow Al^{3+}$  или  $Al^{3+} \rightarrow Y^{3+}$  искажения ближайшего окружения парамагнитного центра будут принципиально отличаться соответственно сжатием или растяжением кислородных полиэдров, непосредственно окружающих с-узел.

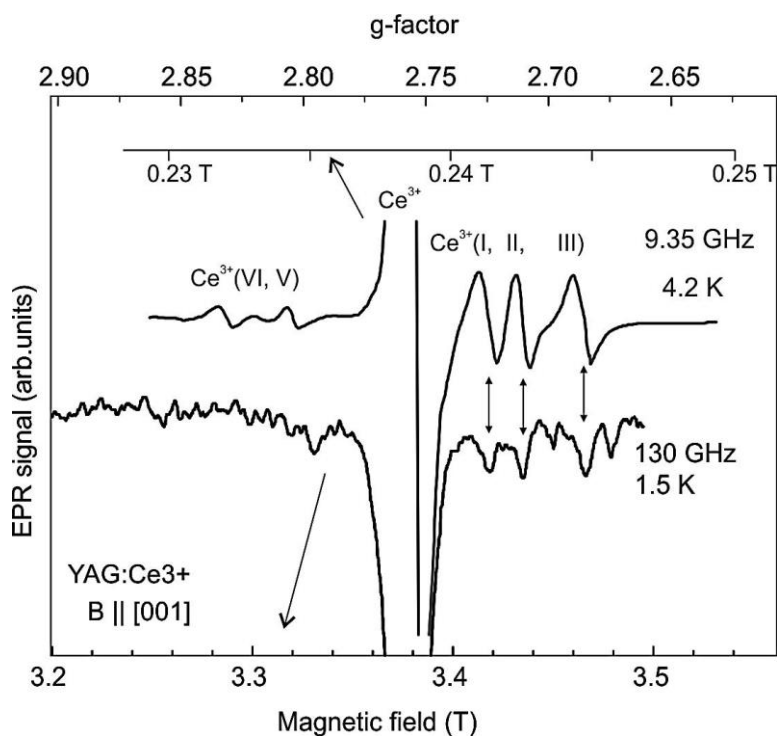


Рис. 2. Линии ЭПР различных центров  $Ce^{3+}$ , зарегистрированные при двух частотах 9,3 ГГц и 130 ГГц. Шкалы выбраны так, чтобы в обоих диапазонах g-фактора были одинаковыми

Число неэквивалентных положений наблюдаемых центров  $Ce^{3+}$  – AD типа ( $Y_{Al}$ ) совпадает с числом центров  $Tb^{3+}$  – AD ( $Y_{Al}$ ). На рис. 2 приведен спектр ЭПР спутниковых линий ассоциатов иона  $Ce^{3+}$  с антисайт дефектом типа  $Y_{Al}$  (CeI, CeII, CeIII) в двух диапазонах. При частоте 130 ГГц из-за небольшого отклонения магнитного поля от оси образца [001] на несколько градусов, линии не совмещены. Ориентационные зависимости резонансных магнитных полей спектров ЭПР спутниковых линий центров  $Ce^{3+}$ , приведенных в [1], и  $Tb^{3+}$  показанных на рис. 1 б вблизи направления [001] аналогичны. Спутниковые линии CeV и CeVI,

в меньших магнитных полях на рис. 2 (спектр при 9,35 ГГц) относятся к ассоциатам  $\text{Ce}^{3+}$  с антисайт дефектом типа  $\text{Al}_Y$ . В случае  $\text{Tb}^{3+}$  ассоциат с антисайт дефектом типа  $\text{Al}_Y$  в экспериментах не обнаруживается. Таким образом отличие параметров спектров ЭПР для дополнительных центров  $\text{Tb}^{3+}$  (I) и  $\text{Tb}^{3+}$  (II) и  $\text{Tb}^{3+}$  (III) от основного связано с присутствием «антисайт» дефектов типа  $\text{Y}_{\text{Al}}$  в ближайшем окружении  $\text{Tb}^{3+}$  и понижением симметрии. Такое наблюдалось также в спектрах ЭПР ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в YAG [1]. Следует отметить, что, несмотря на искажения ближайшего окружения парамагнитных центров  $\text{Tb}^{3+}$  или  $\text{Ce}^{3+}$  и изменения в расщеплении нулевого поля ( $\text{Tb}^{3+}$ ) или g-факторах ( $\text{Ce}^{3+}$ ), направления локальных магнитных осей остаются практически неизменными. Это следует из рис. 1 б, где приведены детальные угловые зависимости спектров ЭПР основного и дополнительных парамагнитных центров  $\text{Tb}^{3+}$ . Такие же зависимости для ионов  $\text{Ce}^{3+}$  приведены в работе [1].

Можно сделать вывод, что природа дополнительных парамагнитных центров меньшей интенсивности одна и та же, и в обоих случаях мы наблюдаем электронный парамагнитный резонанс от ассоциатов редкоземельных ионов  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$  с антисайт-дефектом в кристаллах  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ .

### Литература

1. Г.Р. Асатрян, Д.Д. Крамущенко, Ю.А. Успенская и др. ФТТ, 56, в. 6, с. 1106-111, (2014).
2. Г.Р. Асатрян, Р.А. Бабунц, А.Г. Бадалян, Е.В. Единач, А.С. Гурин и др. Оптика и спектроскопия конденсированных сред. Материалы XXIV Международной конференции, 2018, Краснодар, с. 47-51.

# ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ОТКЛИК СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНЕК $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ НА ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

М.С. Афанасьев<sup>1</sup>, Г.В. Чучева<sup>1</sup>, А.Э. Набиев<sup>2</sup>,  
Дж.И. Гусейнов<sup>2</sup>, Х.А. Гасанов<sup>2</sup>, Н.Ш. Алиев<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Фрязинский филиал ИРиЭ РАН, Россия, г. Фрязино,  
gvc@ms.ire.rssi.ru

<sup>2</sup>АГПУ, Азербайджан, г. Баку, sahangir.adpu@mail.ru

<sup>3</sup>Институт РП НАН, Азербайджан, г.Баку, cih\_58@mail.ru

**Abstract.** The results of studies of the frequency and temperature dependences of the dielectric constant and the tangent of the dielectric loss angle of  $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$  ferroelectric films in an alternating electric field, which are characterized by a decrease in values with increasing frequency, are presented. The power dependence of the electrical conductivity on frequency indicates the hopping nature of charge transfer.

Твёрдые растворы  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  обладают сегнетоэлектрическими свойствами при комнатной температуре и диэлектрическая постоянная тонких пленок, в отличие от объемного материала, остается достаточно высокой и неизменной в широком диапазоне температур. Среди твёрдых растворов BSTO состав  $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$  отличается наименьшим размытием структурного фазового перехода, что делает его наиболее удобным материалом для промышленного производства конденсаторов интегральных микросхем и другой микро- и наносистемной техники. В данной работе будут исследованы зависимости указанных выше электрофизических свойств сегнетоэлектрических пленок состава  $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$  от частоты и температуры.

Сегнетоэлектрические пленки состава  $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$  (BSTO) получены методом высокочастотного реактивного распыления керамической мишени в атмосфере кислорода на установке ПЛАЗМА-50 СЭ по методике, представленной в работе [1]. В качестве подложек использован кремний с

кристаллографической ориентацией [100]. Были изготовлены две МДП структуры на кремнии р-типа (3КДБ, 4КДБ) и две МДП структуры на кремнии n-типа (3КЭФ, 4КЭФ). При схожих технологических режимах сегнетоэлектрическая пленка на подложки 4КЭФ и 4КДБ наносилась в течение 15 мин, а на подложки 3КЭФ и 3КДБ в течение 20 мин. Толщина подложек  $200 \pm 2 \text{ мкм}$ . Основная идея метода состоит в использовании низкотемпературной кислородной плазмы в качестве среды, где окислительный процесс при осаждении преобладает над восстановительным. Основным преимуществом метода является возможность напыления структурно-совершенных сегнетоэлектрических пленок с сохранением стехиометрии по кислороду.

Измерения электрических свойств проводились с помощью цифровых измерителей иммитанса Е7-20 (частоты  $25\text{--}10^6 \text{ Гц}$ ). Этот прибор, работающий по мостовой схеме, позволяет проводить измерения модуля полного сопротивления цепи  $|Z|$ , емкости  $C$  и угла сдвига фаз между током и напряжением в широком диапазоне частот. Для электрических измерений были изготовлены образцы из сегнетоэлектрических пленок  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$  на кремниевых подложках в виде плоских конденсаторов. В качестве обкладок была использована серебряная паста. Диапазон частот переменного электрического поля составлял  $25\text{--}10^6 \text{ Гц}$ . На образец подавалось напряжение 1 В. Значения действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости рассчитывались, исходя из толщины сегнетоэлектрической пленки  $d$ , площади контакта  $S$  по формуле для плоского конденсатора  $\varepsilon' = \frac{cd}{\varepsilon_0 S}$ ,  $\varepsilon'' = \varepsilon' \text{tg}\delta$ . Величина электропроводности  $\sigma$  определялась как  $\sigma = \frac{S}{Rd}$ , где  $R$  (Ом) - сопротивление образца.

На рис. 1 и 2 представлены зависимости  $\varepsilon'$  и  $\text{tg}\delta$  от частоты. Для образца 3КЭФ величина  $\varepsilon'$  при 25 Гц равна 637, а при 1МГц 116 (кривая 1). Разница составляет  $\Delta\varepsilon'=521$ , а их соотношение  $\sim 5,5$  раз. Изменение тангенса угла диэлектрических потерь для образца 3КЭФ равно  $\Delta\text{tg}\delta=1,61$ , а соотношение  $\sim 48$  раз. На величину  $\text{tg}\delta$  влияют различные механизмы рассеяния; учет



которых важен при исследовании и разработке СВЧ-устройств с низкими потерями. Наблюдаемые на рис.1 и рис. 2 релаксационная максимумы, эти могут быть связаны со спонтанной поляризацией. Для  $\varepsilon'$  и  $\text{tg}\delta$  характерно снижение значений при увеличении частоты.

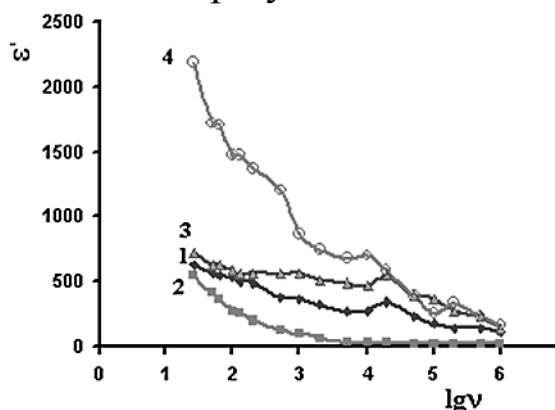


Рис.1. Зависимость действительной части диэлектрической проницаемости  $\varepsilon'$  от частоты: 1-3КЭФ, 2-3КДБ, 3-4КЭФ, 4-4КДБ

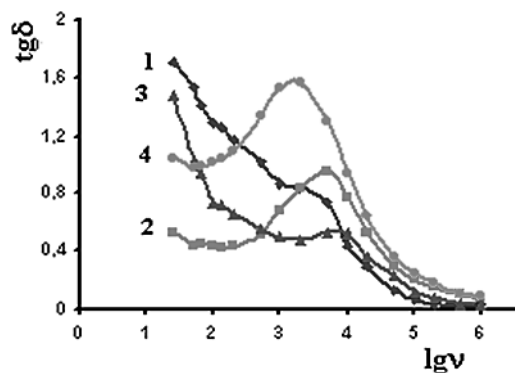


Рис.2. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от частоты: 1-3КЭФ, 2-3КДБ, 3-4КЭФ, 4-4КДБ

Следует отметить, что все четыре исследуемых образца характеризуются общим свойством: возрастание проводимости с ростом частоты. На рис. 3 в двойном логарифмическом масштабе показана зависимость электропроводности от частоты для образцов 3КЭФ, 3КДБ, 4КЭФ и 4КДБ. У всех образцов наблюдаются два линейных участка, что свидетельствует о степенной зависимости проводимости от частоты. Электропроводность образцов при переменном напряжении представляется как суммарный эффект проводимости, обусловленный миграцией переносом заряда и частотно-индуцированной диэлектрической дисперсией.

Известно, что для структурно-неоднородных твердых тел электрические свойства на переменном токе обладают определенной степенью общности [2]. Как правило, для BST керамики  $0 < s < 1$ . Наличие линейных участков в зависимости электропроводности ( $\lg\sigma$ ) от частоты ( $\lg\nu$ ), согласно [3] говорит о прыжковом механизме переноса заряда. Из рис. 3 видно, что для всех образцов на обоих участках параметр  $s < 1$ , что указывает на наличие неомического переноса заряда.

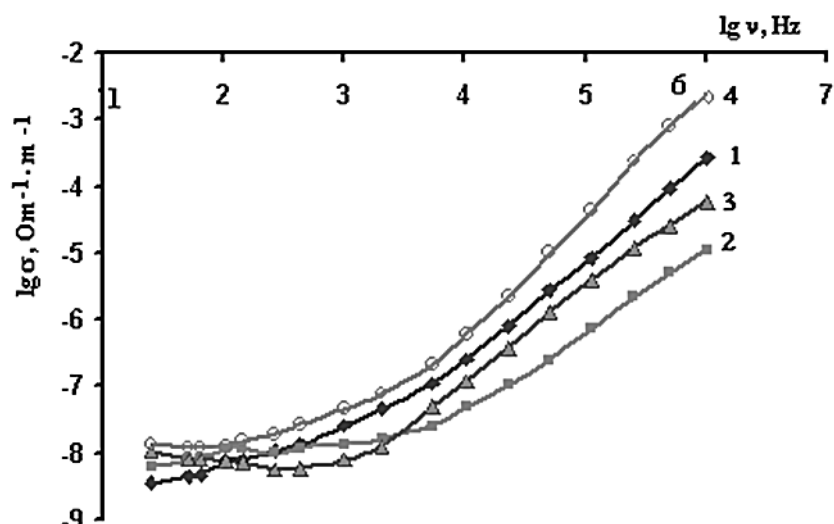


Рис.3. Зависимость электропроводности ( $\lg\sigma$ ) от частоты ( $\lg\nu$ ): 1-3КЭФ, 2-3КДБ, 3-4КЭФ, 4-4КДБ

Для всех образцов, выше определённой критической частоты  $\nu_c$ , область сравнительно слабой зависимости  $\sigma_{ac}$  (I участок) переходит к более сильной области (II участок). Соответствующие значения  $\nu_c$  и параметра  $s$ , определены по наклону линейных участков  $\lg\sigma_{ac}$  как функция  $\lg\nu$  (рис. 3). I участок: 3КЭФ  $s=0,04$ , 3КДБ  $s=0,02$ , 4КЭФ  $s=0,006$ , 4КДБ  $s=0,02$ ; II участок 3КЭФ  $s=0,16$ , 3КДБ  $s=0,14$ , 4КЭФ  $s=0,17$ , 4КДБ  $s=0,16$ . Степенная зависимость указывает на прыжковый характер транспорта, причем такая зависимость часто связывается с прыжками электронов с участием фононов. Известно [4], что электропроводность влияет на доменную структуру сегнетоэлектриков. В частности, получение однодоменных кристаллов обусловлено конкуренцией между скоростью роста сегнетоэлектрической фазы и изменением концентрации свободных носителей заряда при переходе кристалла из пара в сегнетоэлектрическую область. Перестройка доменов при наложении внешнего электрического поля также связана с перетеканием носителей заряда по объёму сегнетика. Поэтому, электропроводность изолирующего слоя, как фактор, описывающий перемещение по этому промежутку носителей заряда, представляет интерес с точки зрения резкости перехода к полной поляризации при увеличении внешнего электрического поля [5]. Отметим, что если поверхностный заряд граничных

диполей может быть скомпенсирован свободными зарядами, то создаются необходимые условия для образования однодоменного кристалла.

### **Литература**

1. А.С. Сигов, Е.Д. Мишина, В.М.Мухортов. Тонкие сегнетоэлектрические пленки: получение и перспективы интеграции. ФТТ, 2010, т.52, в.4, с.709-717.
2. В.В.Широков, В.В.Калинчук, Р.А.Шаховой, Ю.И.Юзюк. Физические свойства тонких пленок  $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$ . ФТТ, 2016, т. 58, в.10., с.1964-1968.
3. О.С.Гефле, С.М.Лебедев, Ю.П.Похолков. Частотные спектры комплексной диэлектрической проницаемости композиционных диэлектриков на основе поливинилхлорида. Изв. Томского политех.универ. 2007, т.310 №1, с.87-91.
4. Поплавко Ю.М., Переверзева Л.П., Раевский И.П. Физика активных диэлектриков. Ростов н /Д: Изд-во ЮФУ, 2009, 480с.
5. Физика сегнетоэлектриков Современный взгляд. Под редакцией К.М.Рабе, Ч.Г.Ана, Ж. М. Трискона. пер.англ. 3-е издание, 443с. Москва-2015

# КОМПЛЕКСЫ ГАЛОГЕНИДОВ МЕДИ(I) НА ОСНОВЕ ТРИС(2-ПИРИДИЛ)ФОСФИНА С ФОСФОРЕСЦЕНЦИЕЙ И ТЕРМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОЙ ЗАМЕДЛЕННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЕЙ

А.С. Берёзин

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
Россия 630090, Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 3  
berezin@niic.nsc.ru*

**Abstract.** A novel copper(I) halide complexes with tris(2-pyridyl)phosphine exhibit a phosphorescence, fluorescence, and TADF. In the series Cl→I, the emission maxima, the quantum yield, and the energy barrier  $\Delta E$  decrease; the contribution of TADF and the lifetime of the triplet state  $\tau_T$  increase.

В последнее время большое внимание уделяется исследованию комплексов с термически активированной замедленной флуоресценцией (ТАЗФ) с большим синглет-триплетным расщеплением ( $>1000\text{K}$ ) на основе производных фосфина. Интерес обусловлен не только практическим применением таких систем, но и теоретическим изучением конкурирующих процессов взаимодействия между возбужденными синглетными и триплетными состояниями.

В работе исследованы галогенидные комплексы меди(I) с трис(2-пиридил)фосфином (L)  $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{X}_2]$ . Спектр фотолюминесценции поликристаллического комплекса  $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{I}_2]$  при комнатной температуре представляет собой широкую линию с максимумом  $\lambda=520\text{ нм}$ . Понижение температуры до  $77\text{K}$  приводит к батохромному сдвигу ( $\Delta\lambda=10\text{ нм}$ ,  $\Delta E=45\text{ мэВ}$ ), четырехкратному увеличению интенсивности, уменьшению ширины линий в спектре (Рис. 1). Полученный комплекс обладает нано- и микросекундными временами жизни люминесценции, температурная зависимость времени жизни фотолюминесценции описывается законом

$\tau(T) = (3 + \exp(-\frac{\Delta E}{kT})) / (\frac{3}{\tau_T} + \frac{1}{\tau_S} \exp(-\frac{\Delta E}{kT}))$ , где  $\tau_T$  и  $\tau_S$  – время

жизни триплетного и синглетного состояний (89 мкс и 7 нс, соответственно),  $\Delta E$  – синглет-триплетное расщепление (1500К), характерным для ТАЗФ систем. Квантовый выход фотолюминесценции ( $\lambda_{\text{Возб}} = 360$  нм, 300К) составляет 38%. Экспериментальные результаты в совокупности с проведенными квантово-химическими расчётами позволили установить механизмы электронных переходов в исследуемых комплексах.

Таким образом, комплекс  $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{I}_2]$  обладает многополосной фотолюминесценцией, обусловленной флуоресценцией, фосфоресценцией и ТАЗФ. В ряду  $\text{Cl} \rightarrow \text{I}$ , за счёт увеличения спин-орбитального взаимодействия, уменьшаются максимумы значений длин волн эмиссии, квантовый выход фотолюминесценции и энергетический барьер  $\Delta E$ ; увеличивается вклад ТАЗФ по отношению к фосфоресценции и время жизни триплетного состояния  $\tau_T$ .

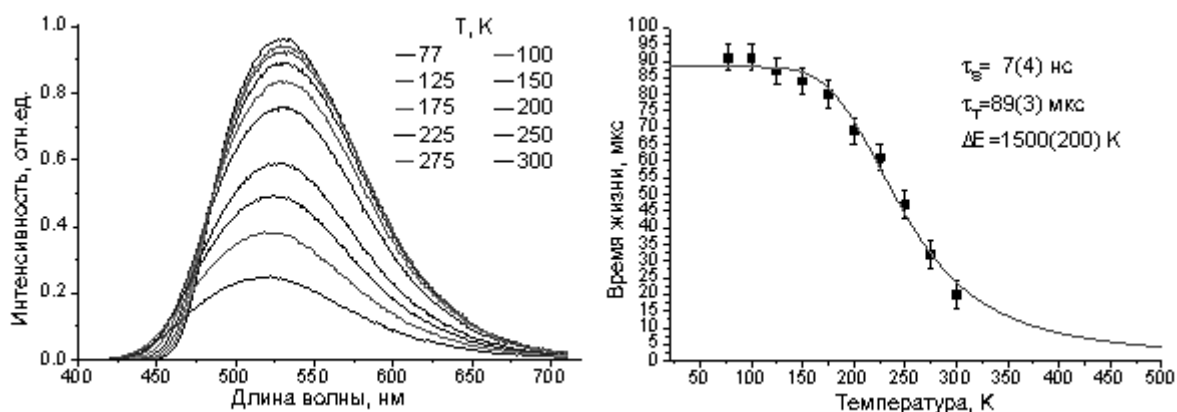


Рис. 1. Температурная зависимость спектра фотолюминесценции при  $\lambda_{\text{Возб}} = 360$  нм (слева) и времен жизни фотолюминесценции ( $\lambda_{\text{Возб}} = 360$  нм,  $\lambda_{\text{Эм}} = 520$  нм) (справа) поликристаллического комплекса  $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{I}_2]$

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 19-43-543023).

# ВЫРАЩИВАНИЕ И СПЕКТРАЛЬНО- ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛА $\text{Yb}^{3+}:\text{ZnWO}_4$

К.А. Субботин<sup>1,2</sup>, П.А. Лойко<sup>3</sup>, Х. Mateos<sup>4</sup>, J.M. Serres<sup>4</sup>, Д.А. Лис<sup>1</sup>, А.И. Титов<sup>1,2</sup>, Е.В. Чернова<sup>1</sup>, Е.В. Жариков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991  
Россия, Москва, ул. Вавилова д. 38, тел. 7(916)295-8440  
soubbot1970@gmail.com*

<sup>2</sup>*Российский химико-технологический университет им.  
Д.И.Менделеева, Россия, Москва*

<sup>3</sup>*Университет ИТМО, Россия, Санкт-Петербург*

<sup>4</sup>*Universitat Rovira I Virgili (URV), Spain, Tarragona*

**Abstract.** A series of single-crystalline samples of a novel promising laser material, monoclinic  $\text{Yb}^{3+}:\text{ZnWO}_4$ , was grown. A comprehensive spectroscopic investigation of the samples has been performed, including the polarized optical absorption, photoluminescence and Raman scattering spectra, as well as the luminescence decay kinetics analysis. The negative influence of rhodium from Pt/Rh crucibles, used for the crystals growth, on the optical properties of the crystals has also been shown as well.

**Аннотация.** Выращена серия монокристаллических образцов нового перспективного моноклинного лазерного материала  $\text{Yb}:\text{ZnWO}_4$ . Проведен комплекс спектрально-люминесцентных исследований образцов, включающий поляризованные спектры оптического поглощения, люминесценции и комбинационного рассеяния света, а также люминесцентно-кинетический анализ. Показано также пагубное влияние родия, входящего в состав платино-родиевых тиглей, использовавшихся для выращивания кристаллов, на оптические свойства образцов.

Монокристалл  $\text{ZnWO}_4$  (в природе – минерал санмартинит) имеет структуру вольфрамита, моноклинная сингония, пр. гр.  $C_{2h}^4 - P2/c$ , параметры элементарной ячейки  $a = 4.6926 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.7213 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.9281 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90.6321^\circ$  [1]. Он известен на протяжении десятков

лет как эффективный сцинтилляционный материал [2, 3].

В последние годы в литературе наблюдается возрастающий интерес к кристаллам с вольфрамитоподобной структурой как к лазерным и рамановским матрицам [4 - 8]. Подобно кристаллам вольфраматов других структурных классов, в частности, тетрагональным шеелитоподобным вольфраматамам и моноклинным калий-редкоземельным вольфраматам с общей формулой  $KLn(WO_4)_2$  (где  $Ln = Y, Gd$  или  $Lu$ ), данные матрицы обеспечивают неоднородно уширенные контуры полос оптического поглощения и люминесценции редкоземельных ионов-активаторов в сочетании со значительными вероятностями внутрицентровых f-f переходов и, соответственно, высокими величинами поперечных сечений спектральных переходов в поляризованном свете [5 - 8]. При этом кристаллы вольфрамитов обладают более высокими теплопроводностями, чем две другие указанные семейства лазерных кристаллов [4, 9, 10]. Отметим также, что относительно малый радиус координационной сферы вокруг редкоземельных активаторов в вольфрамитоподобных кристаллах обеспечивает высокую силу кристаллического поля на ионах-активаторах и значительную штарковскую расщепленность их основного состояния [5, 6]. Данное обстоятельство представляется крайне важным, учитывая, что многие редкоземельные активаторы ( $Yb^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$  и др.) работают по квази-трехуровневой схеме. Указанные особенности вольфрамитоподобных кристаллов открывают возможность их использования в качестве активных сред эффективных твердотельных лазеров [5-8, 11, 12,].

В наибольшей степени в этом качестве к настоящему моменту исследован кристалл вольфрамата магния  $MgWO_4$  [5-7, 11]. По изоструктурному кристаллу вольфрамата цинка  $ZnWO_4$  на сегодняшний день имеются отдельные исследования таких активаторов, как  $Tm^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  и  $Dy^{3+}$  [8, 12, 13]. В данной работе мы исследовали кристалл  $ZnWO_4$ , легированный ионами  $Yb^{3+}$ .

Кристаллы были выращены методом Чохральского с использованием как чисто платинового, так и платино-родиевого тигля. В последнем случае выращенные кристаллы имели чрезвычайно интенсивную черную окраску за счет очень широкой и интенсивной полосы оптического поглощения. Данная

полоса, вероятно, связана с центрами окраски на основе свободных электронов, локализованных на кислородных вакансиях. Интенсивность этого поглощения медленно падает при дополнительном отжиге кристаллов на воздухе при температурах  $700 \div 800$  °С. Однако даже при полном удалении этой полосы в результате очень длительного отжига в кристаллах наблюдается остаточное поглощение, интенсивность и спектр которого зависит от состава случайных примесей в исходных реактивах. Как правило, это розоватая окраска, наблюдавшаяся также в работе [3]. Для кристаллов, выращенных из чисто платинового тигля, характерно лишь указанное остаточное поглощение и розоватая окраска.

Шихта для выращивания кристаллов готовилась из реактивов  $ZnO$ ,  $WO_3$  и  $Yb_2O_3$  из разных партий с различной квалификацией чистоты. Для улучшения гетеровалентного вхождения иттербия в кристалл в состав шихты добавлялся зарядовый компенсатор, ионы лития, в виде  $Li_2CO_3$ .

Структура кристалла была подтверждена на основе анализа порошковой дифрактограммы.

Были измерены поляризованные спектры оптического поглощения и фотолюминесценции выращенных кристаллов в спектральной области 1 мкм, приведенные на рис. 1. Величины поперечных сечений стимулированной люминесценции рассчитаны методом Фюхтбауэра-Ланденбурга. Обладая моноклинной сингонией, кристаллы  $ZnWO_4$  являются оптически двухосными. Оптическая индикатриса таких кристаллов представляет собой эллипсоид с тремя главными осями  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ . При этом ось  $X$  параллельна кристаллографической оси  $b$ , а две другие оси ( $Y$  и  $Z$ ) лежат в кристаллографической плоскости  $a$ - $c$ . Спектры оптического поглощения и люминесценции были измерены для главных поляризаций света  $E \parallel X$ ,  $Y$  и  $Z$ .

Видно, что для кристаллов характерен очень сильный плеохроизм. Наиболее интенсивное поглощение соответствует поляризации света  $E \parallel Z$  (ось  $Z$  образует угол  $9.8^\circ$  с осью  $c$ ). Пик поглощения наблюдается на длине волны света 973 нм. Наиболее интенсивная люминесценция наблюдается для поляризации света  $E \parallel Z$ . Здесь пиковое значение поперечного сечения люминесценции достигает  $2,8 \times 10^{-20}$  см<sup>2</sup>, что сравнимо с



аналогичными величинами для ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в кристаллах шеелитоподобных вольфраматов [14, 15]. Однако, в отличие от последних, а также от моноклинных кристаллов  $\text{Yb:KLn}(\text{WO}_4)_2$  [16], наиболее интенсивная люминесценция кристаллов  $\text{Yb:ZnWO}_4$  наблюдается в диапазоне почти нулевого перепоглощения. Это дает надежду на получение эффективной низкороговой лазерной генерации.

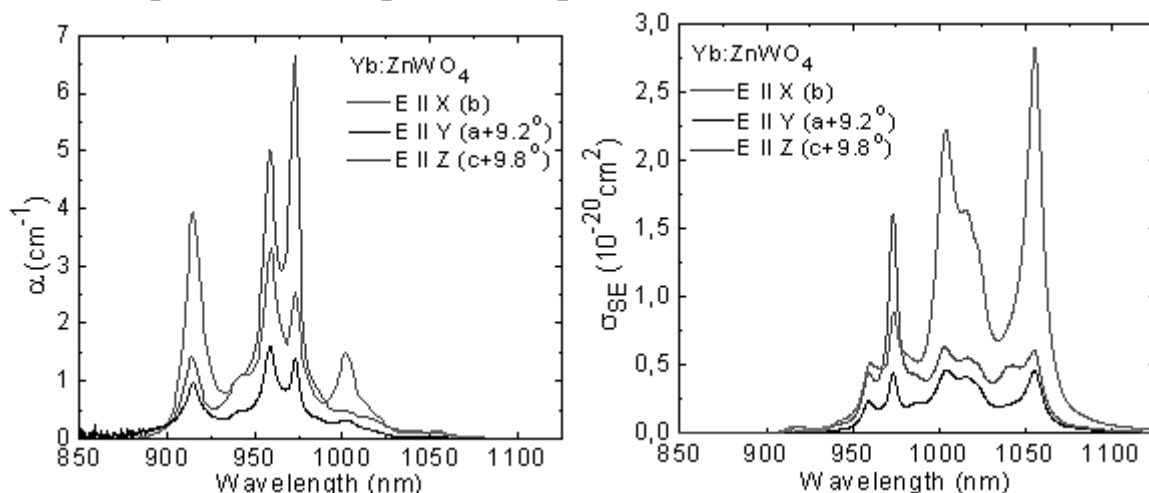


Рис. 1. Спектры оптического поглощения (слева) и поперечных сечений вынужденной люминесценции (справа) кристаллов  $\text{Yb}^{3+}:\text{ZnWO}_4$  в районе 1 мкм при 293К

Кинетика затухания люминесценции кристалла  $\text{Yb:ZnWO}_4$  при 300 К не обнаруживает признаков немонотонности что соответствует наличию одной кристаллографической позиции для ионов  $\text{Yb}^{3+}$ , замещающих ионы  $\text{Zn}^{2+}$ . Время жизни уровня  ${}^2\text{F}_{5/2}$  составляет 367 мкс, что также сравнимо с временами жизни люминесценции иттербия в кристаллах шеелитоподобных вольфраматов [14, 15] и практически идентично данному параметру в кристалле  $\text{Yb:MgWO}_4$  [4].

Измерены также поляризованные спектры комбинационного рассеяния света в кристалле. Наиболее интенсивный пик здесь приходится на  $904\text{ см}^{-1}$ , что, очевидно, соответствует колебаниями вольфрам-кислородной валентной связи.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 18-02-01058).

## Литература

1. F.G.Yang, H.Y.Wang, et. al.,- J. Appl. Phys. 100(10), 103514 (2006).
2. E.N.Galashov, V.A.Gusev, et. al.,- Crystallography Reports, 2009, V. 54, №. 4, P. 689–691.
3. L.L.Nagornaya, A.M.Dubovik, et. al.,- IEEE Trans. Nuclear Science, 2008, v. 55, No. 3, p. 1469 – 1472.
4. Xin Wang, Ze Fan, Haohai Yu, Huaijin Zhang, And Jiyang Wang.- Optical Materials Express, v. 7, No. 6 (2017), p. 1732-1744
5. L.Zhang, W.Chen, et. al.,- Optical Materials Express, 2016, V. 6, № 5, P. 1627–1634.
6. L.Zhang, H.Lin, et. al.,- Optics Express, 2017, V. 25, № 4, P. 3682-3693.
7. P.Loiko, J.M.Serres, et. al.,- Optics Letters, 2017, V. 42, №6, P. 1177-1180.
8. Zhongchao Xia, Fugui Yang, et. al.,- Optics Communications, 2017, v. 387, p. 357–360.
9. П.А.Попов, С.А.Скробов, с соавт. // Кристаллография, 2018, т. 63, № 1, с. 122–127
10. Zhang J., et al.- *Appl. Phys. Lett.* 87, 061104 (2005)
11. Lizhen Zhang, Pavel Loiko, et. al.- J. Luminescence, 213 (2019) 316–325
12. F.G.Yang, Z.Y.You, C.Y.Tu.- Laser Phys. Lett. 9, No. 3 (2012)
13. Nguyen Van Minh, Nguyen Manh Hung, et. al.- J. Spectroscopy, v 2013, Article ID 424185
14. Ю. К. Воронько, Е. В. Жариков, с соавт. // Неорг. Мат-лы, 2003, т. 39, № 12, стр. 1509-1516.
15. A.García-Cortés, J.M.Cano-Torres, et. al.- IEEE J. Quant. Electron., v. 43, No. 9, p. 758-764 (2007)
16. A.Brenier, G.Metrat, et. al.,- Optical Materials, 16 (2001) 189-192.

# ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНЫХ СРЕД И ЭЛЕМЕНТОВ ЛАЗЕРНОЙ ОПТИКИ, СОДЕРЖАЩИХ МИКРОЧАСТИЦЫ

О.А. Бурдукова<sup>1</sup>, Н.Е. Быковский<sup>1</sup>, Б.И. Денкер<sup>2</sup>, П.Г. Зверев<sup>2</sup>,  
В.А. Конюшкин<sup>2</sup>, Ю.Л. Копылов<sup>1,3</sup>, К.В. Лопухин<sup>1,3</sup>,  
В.А. Петухов<sup>1</sup>, Ю.В. Сенатский<sup>1</sup>, Б.Н. Чичков<sup>4</sup>

<sup>1</sup> *Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН; Россия, 119991  
ГСП-1 Москва, Ленинский проспект, д.53; тел: 89672837592,  
email: burdikovaao@lebedev.ru*

<sup>2</sup> *Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Россия,  
119991, Москва, ул. Вавилова, д. 38.*

<sup>3</sup> *Институт радиотехники и электроники имени В.А.  
Котельникова РАН, Россия, 141120, г. Фрязино МО, пл.  
Введенского, д. 1.*

<sup>4</sup> *Ганноверский университет им. Лейбница, ФРГ*

**Abstract.** Study of active media containing microparticles of solid-state laser materials is presented. Laser action in the slurry-like medium (powder from LiF crystal particles with F<sub>2</sub> color centers in immersion liquid) is reported. Elements of laser optics containing microstructures and microparticles for laser beams profiling are considered.

Активные среды на основе твердотельных частиц, распределенных в жидкости или в газе, привлекают внимание исследователей уже в течение продолжительного времени, поскольку такой подход к устройству среды лазера может обеспечить новые решения проблемы отвода тепла, выделяющегося в лазере при накачке [1-4]. Рассматривались среды, содержащие нано- или микрочастицы стекла и кристаллов с ионами Nd<sup>3+</sup> и Yb<sup>3+</sup> в виде суспензии или аэрозоля [1-4]. Изучались также возможности применения нано- и микроструктур, и частиц в элементах лазерной оптики [5,6].

Объектами исследований в нашей работе были выбраны активированные неодимом фосфатные стекла КНФС, ЛГСИ-50 и кристаллы пентафосфата неодима NdP<sub>5</sub>O<sub>14</sub> [7,8]. Концентрация активатора в этих средах превышает 10<sup>21</sup> см<sup>-3</sup>, а показатели

преломления ( $n_d = 1.5-1.65$ ) позволяют подобрать для них компоненты иммерсии среди доступных реактивов. Частицы с размерами до 1000 мкм и более крупные были получены при дроблении блочного стекла с последующим просеиванием материала через калиброванные сита. Плотная смесь частиц с размерами 200-1000 мкм и иммерсионной жидкости в виде пульпы (англ. термин «slurry» [2]) помещалась в стеклянные кюветы с рабочим зазором от 1 до 3 мм. В кюветы с иммерсией (смесь бензилового и изобутилового спиртов) помещались также пластинки из стекла толщиной 0.8-2.0 мм с различными классами чистоты обработки поверхности и необработанные кристаллы  $NdP_5O_{14}$  с размерами  $\approx 3 \times 1.5$  мм при толщине 0.4 мм с огранкой, приобретенной непосредственно в ростовом тигле. Схема эксперимента по возбуждению генерации в образцах стекла и кристалла представлена на рис. 1. Накачка осуществлялась в полосу поглощения неодима на длине волны  $\lambda \approx 0.58$  нм 20 нс импульсами лазера на красителе пиррометен 597 (PM597) с энергией до 8 мДж. Излучение фокусировалось в кювету через «глухое» зеркало с радиусом  $R = 5$  см полуконфокального резонатора длиной 2.5 см. Коэффициент пропускания плоского зеркала на длине волны около 1.06 мкм  $T_{1.06} \approx 1.7$  %. Импульсы генерации с энергией до 150 мкДж были получены для образцов кристалла  $NdP_5O_{14}$  и для всех пластинок из стекла КНФС и ЛГСИ-50, в том числе для пластинок с матированными поверхностями в иммерсии. При установке кювет с микрочастицами стекла в резонатор порог генерации в образцах не был достигнут из-за потерь на рассеяние. Источником потерь помимо неполной иммерсии могут быть различные центры рассеяния на поверхности и внутри частиц. Сопоставление коэффициентов пропускания кювет с частицами, полученными при дроблении, в иммерсии ( $T_{1.06} = 60-80$  %) и кювет со стеклянными шариками (без активатора)  $\varnothing 0.8$  мм с полированной поверхностью в иммерсии показало преимущество шариков ( $T_{1.06} = 90\%$ ). Обсуждается технология изготовления шариков из неодимового стекла.

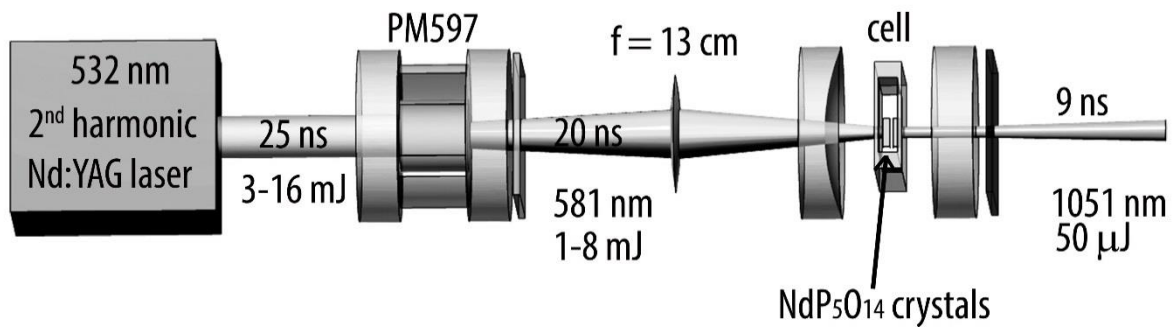


Рис. 1. Схема эксперимента по накачке кристаллов  $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$  в иммерсии в резонаторе излучением лазера на красителе

Генерация в лазере с активной средой в виде смеси порошка из частиц кристалла  $\text{LiF}$  с  $\text{F}_2$  центрами окраски и иммерсионной жидкости («slurry laser») была получена в работе [9]. Сечение радиационного перехода  $\text{F}_2$  центров в кристалле  $\text{LiF}$   $\sigma \approx 7 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ , их концентрация достигает  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , а коэффициент усиления – десятков  $\text{cm}^{-1}$  [10]. Показатель преломления  $\text{LiF}$  ( $n_d = 1.39$ ) позволяет легко подбирать компоненты иммерсионной жидкости из широкого набора реактивов. В составе активной среды использовались частицы  $\text{LiF}:\text{F}_2$  с размерами от 200 до 1000 мкм. Иммерсия достигалась в смеси вазелинового масла с гептаном. Накачка кюветы с рабочим зазором 3 мм с частицами  $\text{LiF}:\text{F}_2$  в резонаторе из 2-х плоских зеркал осуществлялась лазером на красителе кумарин 120 (C120), излучающим на длине волны  $\approx 0.45$  мкм, рис. 2а.

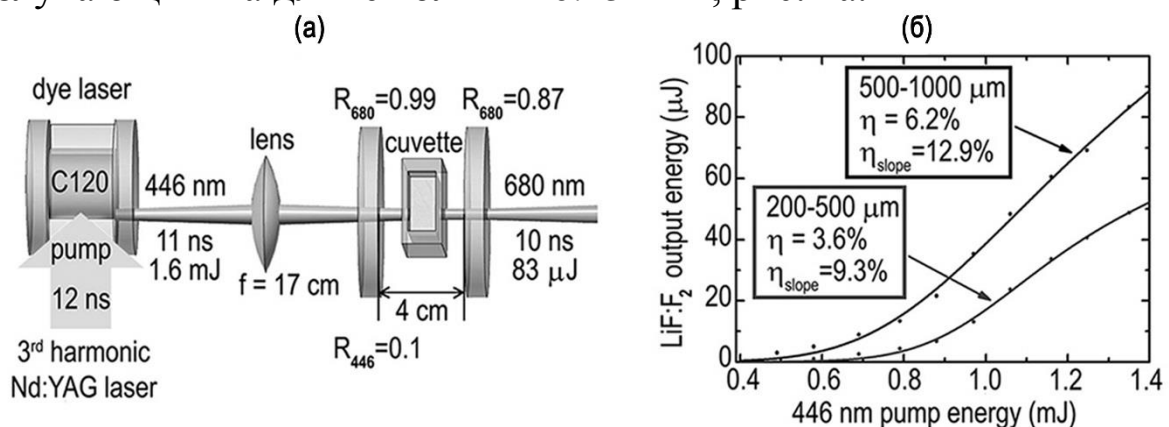


Рис. 2. а) Схема эксперимента по накачке активной среды в виде плотной смеси частиц из кристалла  $\text{LiF}$  с  $\text{F}_2$  центрами окраски в иммерсионной жидкости лазером на красителе Кумарин 120. б) Зависимость энергии генерации от поглощенной энергии накачки для частиц с размерами 200-500 мкм и 500-1000 мкм

Генерация  $F_2$  центров происходила в спектральной области около 0.68 мкм, зарегистрированы 10 нс импульсы с энергией около 0.1 мДж, рис. 2б, расходимость пучка излучения на выходе лазера составила  $(2-5) \times 10^{-3}$  рад [9]. Оценка коэффициента усиления в  $LiF:F_2$  «slurry laser»  $\alpha > 2 \text{ см}^{-1}$ .

Для коррекции профиля усиления в лазере и аподизации лазерных пучков были предложены оптические элементы на основе светорассеяния на микроструктурах и частицах [5,6]. Рассматривается устройство кюветы – мягкой диафрагмы на основе светорассеяния и состав рабочей жидкости.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант No. 18-02-00285).

### Литература

1. V.J. Stefanov, Infrared Phys. 29, 381-384 (1989).
2. M. Perry “Laser containing a slurry” US Patent, 2003/0161364 A1.
3. Y. Tzuk, Ch. Goren, G. Sturm, J. Greenblatt, and D. Raanan, Appl. Opt. 54(5), 1157-1160 (2015).
4. X. Yang, H. Wang, Z. Yang, and X. Xu, Opt. Express 25(9), 10574-10585 (2017).
5. Ю.В. Сенатский «Мягкая диафрагма для лазеров» Патент РФ №2163386 с приоритетом от 19.03.1999.
6. P. Rambo, J. Schwarz, M. Kimmel, and J. Porter, High Power Laser Science and Engineering 4, e32 (2016).
7. Б.И. Денкер, В.В. Осико, П.П. Пашинин, А.М. Прохоров, Квантовая электроника 8(3), 469-483 (1981).
8. H.P. Weber, Optical and Quantum Electronics 7, 431 (1975).
9. O.A. Burdukova, V.A. Konyshkin, V.A. Petukhov, Yu.V. Senatsky, and P.G. Zverev, Laser Phys. Lett. 15, 095805 (2018).
10. T.T. Basiev, S.B. Mirov, and V.V. Osiko, IEEE J. Quantum. Electron. 24, 1052 (1988).

# ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ ЛЮМИНОФОРОВ И ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО $\text{PbF}_2$ , ПОЛУЧЕННЫХ СООСАЖДЕНИЕМ В «МЯГКИХ» УСЛОВИЯХ

О.Б. Петрова<sup>1</sup>, М.Н. Маякова<sup>2</sup>, И.В. Тайдаков<sup>3</sup>, К.И. Рунина<sup>1</sup>,  
А.В. Хомяков<sup>1</sup>, И.Х. Аветисов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет  
имени Д.И. Менделеева, Россия, 125047, Москва,  
Миусская пл., д.9.

2 - Институт общей физики имени А.М. Прохорова РАН,  
Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова, д. 38

3 - Физический институт имени П.Н. Лебедева РАН,  
Россия, 119333, Москва Ленинский просп., д. 53  
E-mail: petrova@proriv.ru, тел.: (495) 496-92-69

**Abstract.** Hybrid organo-inorganic materials were synthesized by co-precipitation from aqueous solutions with stable phosphors — 8-hydroxyquinolates and  $\beta$ -diketonates of metals with ammonium fluoride. The photoluminescence spectra of the obtained hybrid materials were studied. A comparison is made with the spectral-luminescent properties of hybrid materials obtained by the melt method with low-melting lead oxyfluoride glasses.

Гибридные материалы (ГМ) широко используются в новых устройствах пассивной, активной и интегральной оптики и фотоники [1-3]. Люминесцентные ГМ на основе органических люминофоров 8-оксихинолятов металлов I, II и III групп Периодической таблицы [2] и  $\beta$ -дикетонатов редкоземельных металлов [3], полученные в результате высокотемпературной обменной реакции в расплаве стекла, имеют широкий плавный спектр фотолюминесценции (ФЛ), охватывающий почти весь видимый диапазон с координатами цветности близкими к белому цвету. Однако, при расплавном синтезе более половины введенного органического компонента подвергается термической деструкции, поэтому актуальной задачей является синтез ГМ в

более мягких условиях. Такие условия могут быть реализованы при синтезе методом соосаждения при комнатной температуре. Соосаждение органических люминофоров с фторидом свинца было проведено 40вес.% водной фтороводородной кислотой [4]. При этом были получены ГМ, имеющие спектрально-люминесцентные свойства, близкие к свойствам ГМ, полученных расплавной методикой при высоких температурах.

В данной работе ГМ получали соосаждением 40%-ным раствором фторида аммония, что соответствует меньшему значению рН, чем при соосаждении HF. Были использованы следующие органические люминофоры и отдельные лиганды:

Li<sub>q</sub> – 8-оксихинолят лития Li(C<sub>9</sub>H<sub>4</sub>ON),

Znq<sub>2</sub> – бис-(8-оксихинолят) цинка Zn(C<sub>9</sub>H<sub>4</sub>ON)<sub>2</sub>,

Gaq<sub>3</sub> – три-(8-оксихинолят) галлия Ga(C<sub>9</sub>H<sub>4</sub>ON)<sub>3</sub>,

Eu(L<sup>1</sup>)<sub>3</sub>(Phen) – 4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-тридекафторо-1-(1-метил-1H-пиразол-4-ил) нонан-1,3-дионато-(1,10-фенантролин) европий (III) C<sub>54</sub>H<sub>37</sub>EuF<sub>39</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>,

NTA – 4,4,4-трифторо-1-(2-нафтил) бутан-1,3-дион C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>F<sub>3</sub>.

Сначала готовили растворы нитрата свинца в бидистиллярованной воде и органических компонентов в этаноле (порошки люминофоров, кроме Eu(L<sup>1</sup>)<sub>3</sub>(Phen) при комнатной температуре растворялись довольно трудно), после чего их смешивали и покапельно добавляли в раствор фторида аммония, при этом постоянно перемешивали магнитной мешалкой. В процессе синтеза методом соосаждения из водных растворов происходит выпадение нерастворимого осадка по следующей химической реакции:



В процессе осаждения фторид свинца захватывал органические молекулы или молекулярные фрагменты. Получили осадок, который затем декантировали, промывали бидистиллярованной водой до отрицательной реакции дифениламина на нитрат-ионы и высушивали на воздухе при температуре 40-50°C. Были получены белые порошки, так же как и при осаждении HF.



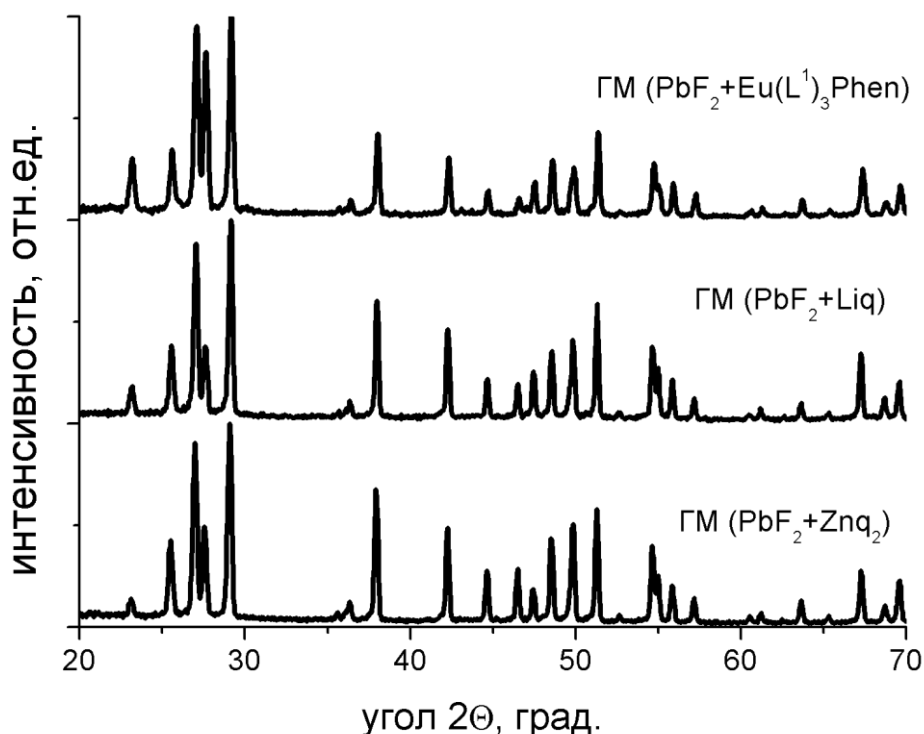


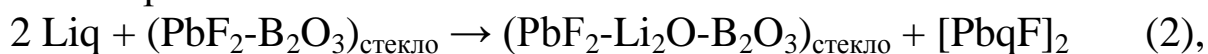
Рис. 1. Рентгенограмма ГМ на основе PbF<sub>2</sub>, полученных соосаждением NH<sub>4</sub>F

Порошки ГМ, полученные методом соосаждения фторидом аммония, соответствуют по структуре низкотемпературной орторомбической фазе α-PbF<sub>2</sub> (рис. 1).

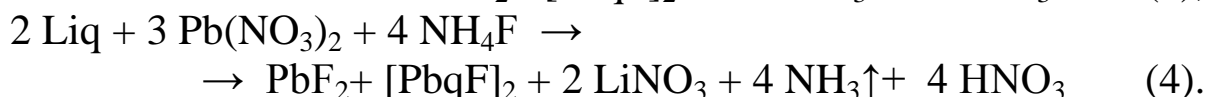
Спектры ФЛ гибридных материалов (рис. 2) показали, что в результате синтеза из раствора (т.е. при низкой температуре) получаются те же излучающие центры, что и при высокотемпературном синтезе. ГМ, полученные соосаждением NH<sub>4</sub>F, по своим люминесцентным свойствам ближе к ГМ, полученным по расплавной технологии, чем те, которые получены соосаждением HF.

Таким образом, реакции, протекающие в расплавах и растворах, с учетом образования известного люминесцентного комплекса свинца [6] можно записать так:

В расплаве стекла:



В растворах:



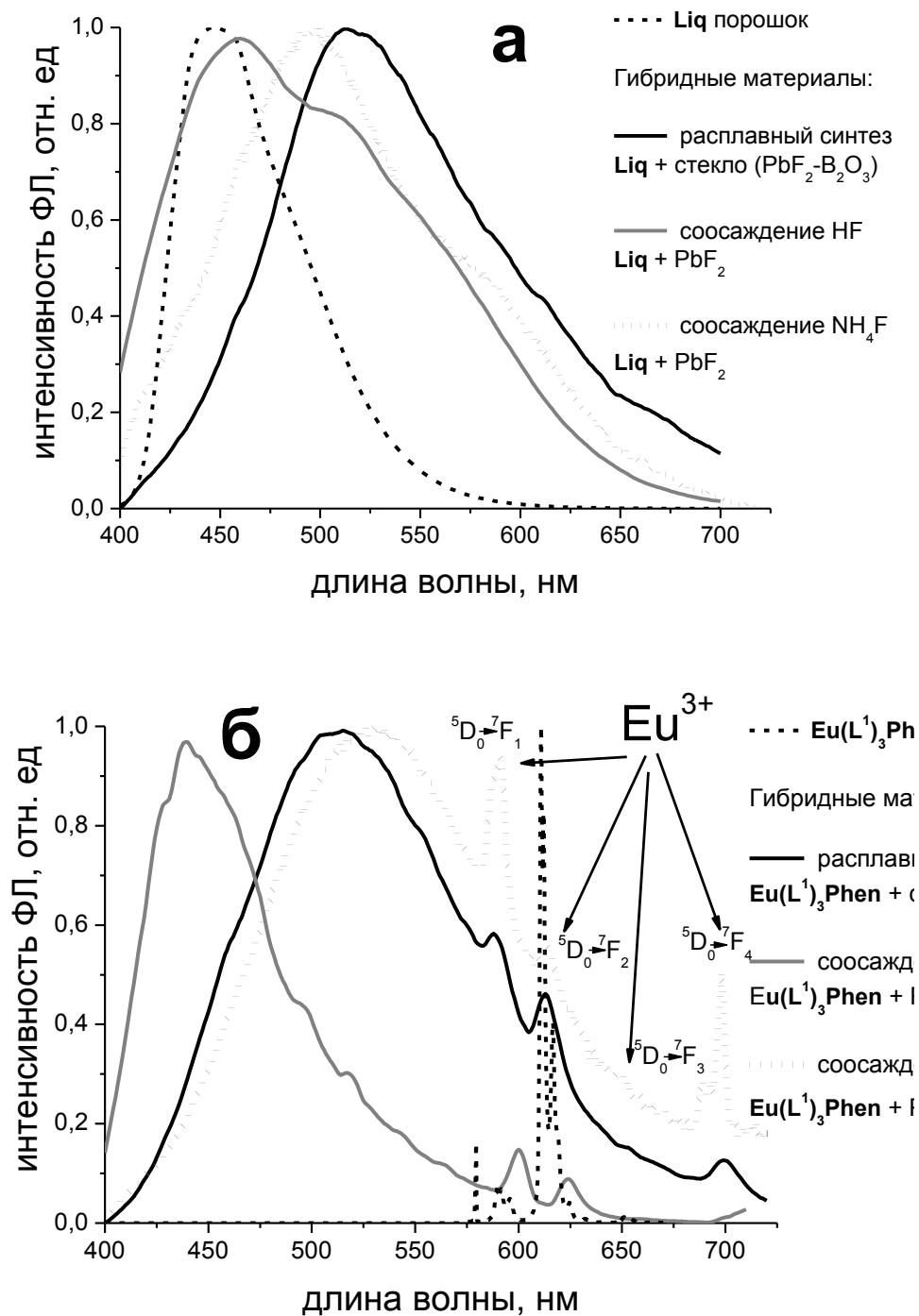


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции ГМ на основе PbF<sub>2</sub>, возбуждение 370 нм:

а) с люминофором Liq; б) с люминофором Eu(L<sup>1</sup>)<sub>3</sub>(Phen)

Работа выполнена при финансовой поддержке Базовой части Госзадания 17.1.18.0026.01 (10.4702.2017/БЧ).

## Литература

1. Lebeaue B., Innocenzi P. // *Chem. Soc. Rev.* (2011) V. 40. pp. 886–906.
2. Petrova O.B., Anurova M.O., Akkuzina A.A., Saifutyarov R.R., Ermolaeva E.V., Avetisov R.I., Khomyakov A.V., Taydakov I.V., Avetissov I.Ch. // *Optic. Mat.* (2017) V. 69, pp. 141-147.
3. Petrova O.B., Taydakov I.V., Anurova M.O., Akkuzina A.A., Avetisov R.I., Khomyakov A.V., Mozhevitina E.N., Avetissov I.Ch. // *J. Non-Cryst. Sol.* (2015) V. 429, pp. 213-218.
4. Petrova O.B., Runina K.I., Mayakova M.N., Taydakov I.V., Khomyakov A.V., Avetisov R.I., Avetissov I.Ch. // *Optic. Mat.* (2019) V. 88. pp. 378–384
5. Севостьянова Т.С., Хомяков А.В., Маякова М.Н., Воронов В.В., Петрова О.Б. // *Опт. и спектр.* (2017) Т. 123. № 5. С. 734-744.
6. Najafi E., Amini M. M., Mohajerani E., Janghour M., Razavi H., Khavasi H. // *Inorg. Chim. Acta.* (2013) V. 399. pp. 119–125.

## ТРАНСФОРМАЦИЯ В1-ЦЕНТРОВ В АЛМАЗЕ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОТЖИГЕ

В.А. Надолинный<sup>1</sup>, А.Ю. Комаровских<sup>1</sup>, О.П. Юрьева<sup>1</sup>,  
М.И. Рахманова<sup>1</sup>, Ю.Н. Пальянов<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, д. 3

<sup>2</sup>Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,  
Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Коптюга, д. 3

<sup>3</sup>Новосибирский государственный университет, Россия, 630090,  
г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 2  
*komarovskikh@niic.nsc.ru*

**Abstract** This work is devoted to the study of transformation of nitrogen aggregate B1-centers in diamond at high pressures and temperatures. We selected the diamond crystal #AO1625 (the Mir placer) containing nitrogen mainly in the form of B1-centers (degree of aggregation is about 92%). According to the IR data, in the initial crystal there are no C-centers and platelets. The nitrogen content in A-form is less than 10%. In the luminescence spectra, there are trace amounts of nitrogen-nickel centers S2, S3, 523.2 nm, very weak systems N<sub>3</sub>V, 569 nm, 612.4 nm, and GR1. In the EPR spectra, a barely visible spectrum of neutral substitutional nitrogen (center P1) is observed. Following the IR spectra of the crystal under study, after annealing (2200°C, 7.8 GPa, 30 minutes) the concentration of B1 centers decrease by about 10%. The intensity of the spectrum attributed to the A-centers remained practically unchanged. However, in the EPR spectra the P1 and N<sub>3</sub>V centers are detected. After annealing, the N<sub>3</sub>V center is observed in the luminescence spectra, as well as nitrogen-vacancy centers H3, H4, NV<sup>-</sup>, and an additional system 576 nm. Thus, it can be suggested that the N<sub>3</sub>V centers are formed as a result of dissociation of B1 centers (into substitutional nitrogen and N<sub>3</sub>V) during the high-temperature annealing.

К настоящему времени накоплен огромный объем информации о собственных и примесных центрах в алмазах, об их трансформации при высоких давлении и температуре, влиянии

радиационного облучения и т.д. Знание особенностей дефектообразования важно для использования алмаза в практических приложениях, когда необходимо синтезировать кристаллы с определёнными свойствами, а также для исследования условий роста природных алмазов.

Работа посвящена исследованию особенностей трансформации V1-азотсодержащих агрегатных центров в алмазе при высоких давлениях и температурах. Известно, что одиночные замещающие атомы азота – C-центры, агрегируют с образованием A-центров со структурой двух атомов азота в ближайших углеродных положениях в результате отжига при температуре 1200-1700°C и стабилизирующем давлении 5.5-8.5 ГПа [1, 2]. Агрегация A-центров из одиночных атомов может быть описана как реакция второго порядка с энергией активации 5 эВ. Последующий отжиг при температуре 2000-2100°C и давлении 8.5-9.5 ГПа приводит к взаимодействию A-центров и образованию V1-центров, имеющих структуру четырех атомов азота в первой координационной сфере вакансии [2, 3]. Установлено, что для этого процесса также применима кинетика второго порядка с энергией активации порядка 6.5 эВ. Известно, что центры  $N_3V$ , имеющие структуру трех атомов азота в первой координационной сфере вакансии, образуются в процессе агрегации азота совместно с A-, V1-центрами и плейтлетсами. Долгое время считалось, что центр  $N_3V$  является побочным продуктом агрегационной последовательности. Кроме того, было установлено, что одной из причин образования центров  $N_3V$  может быть пластическая деформация алмазов, содержащих V1-центры, которая приводит к их разрушению с образованием  $N_3V$  и C-центров [4].

Для изучения влияния отжига при высоких давлениях и температурах на V1-центры был отобран кристалл алмаза (АО1625) из трубки Мир, содержащий азот преимущественно в виде V1-центров (степень агрегации примерно 92%), и изучен методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), инфракрасной спектроскопии (ИК) и люминесценции. До отжига по данным ИК в кристалле АО1625 отсутствуют C-центры, плейтлетсы, присутствует небольшое количество водородных центров. Содержание азота в A-форме составляет менее 10% от

содержания азота в В-форме. В спектрах люминесценции до отжига кристалла наблюдаются следовые количества азотно-никелевых центров S2, S3, 523.2 нм, очень слабые системы N<sub>3</sub>V, 612.5 нм и GR1. В спектрах ЭПР наблюдается очень слабый спектр нейтрального замещающего азота (центр P1).

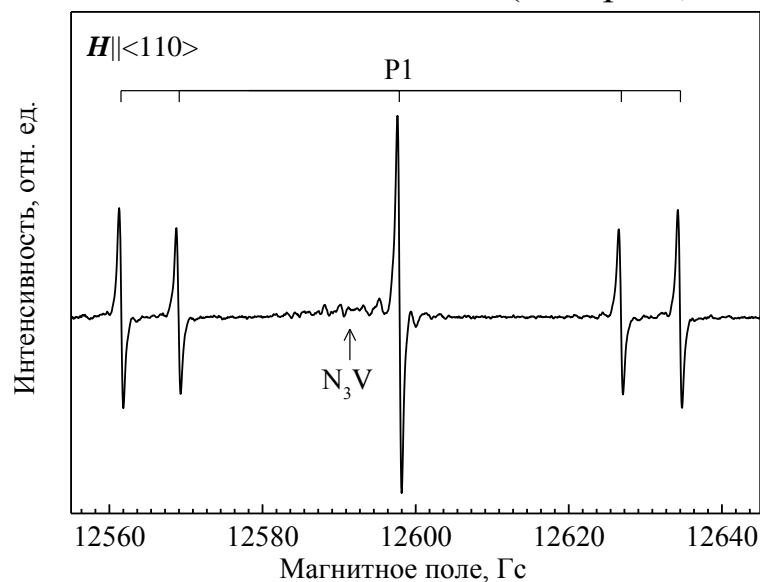


Рис. 1. Спектр ЭПР кристалла АО1625 после отжига при 2200°C, 7.8 ГПа, 30 минут. Спектр записан при комнатной температуре, магнитное поле направлено вдоль кристаллографического направления  $\langle 110 \rangle$

После отжига (проведен на беспрессовом аппарате высокого давления «разрезная сфера» БАРС при давлении 7.8 ГПа и температуре 2200°C в течение 30 минут) в ИК спектрах исследуемого кристалла наблюдается уменьшение концентрации В1-центров примерно на 10%. Концентрация А-центров и водородных центров практически не изменилась. Основные изменения после отжига наблюдаются в спектрах ЭПР и люминесценции. В спектрах ЭПР появился интенсивный спектр P1 и система узких линий от центра N<sub>3</sub>V (Рис. 1). В люминесценции после отжига наблюдается центр N<sub>3</sub>V, а также азот-вакансионные центры Н3, Н4, NV<sup>-</sup>, и, кроме того, дополнительная интенсивная система 576 нм. Полученные результаты дают основание утверждать, что одним из механизмов образования центров N<sub>3</sub>V является диссоциация В1-центров (на замещающий азот и N<sub>3</sub>V) при высокотемпературном отжиге.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для молодых ученых МК-1608.2019.5

### **Литература**

1. Chrenko R.M., Tuft R.E., Strong H.M. Transformation of the state of nitrogen in diamond // *Nature*. – 1977. – V. 270. – P. 141-144.
2. Allen B.P., Evans T. Aggregation of Nitrogen in Diamond, Including Platelet Formation // *Proc. R. Soc. Lond. A*. – 1981. – V. 375. – P. 93-104.
3. Evans T., Qi Z. The kinetics of aggregation of nitrogen atoms in diamond // *Proc. Roy. Soc. London A*. – 1982. – V. 381. – P. 159-178.
4. Nadolinny V.A., Yurjeva O.P., Pokhilenko N.P. EPR and luminescence data on the nitrogen aggregation in diamonds from Snap Lake dyke system // *Lithos*. – 2009. – V. 112S. – P. 865–869.

# ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛ ТИОГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КВАНТОВЫХ ТОЧЕК Ag<sub>2</sub>S

**О.В. Овчинников, И.Г. Гревцева, М.С. Смирнов,  
Т.С. Кондратенко, А.С. Перепелица, С.В. Асланов,  
Л.Ю. Леонова**

*ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,  
Россия, 394018, г. Воронеж, Университетская площадь, 1.  
smirnov\_m\_s@mail.ru*

**Abstract.** Dependence between luminescent properties and passivation specificity of monoclinic Ag<sub>2</sub>S nanocrystals by thioglycolic acid molecules are observed. Quantum size effect regularities of QDs absorbance and photoluminescence spectra for QDs with average size of 1.7-3.1 nanometers are analyzed. Change of luminescence mechanism of Ag<sub>2</sub>S/TGA QDs from recombination luminescence in 870-1000 nm region to excitonic luminescence with band maximum at 620 nm in various conditions of passivation of QDs interfaces are demonstrated. Ag<sub>2</sub>S QDs arising due to changing of [AgNO<sub>3</sub>]:[TGA]:[Na<sub>2</sub>S] ratio from 1:0.9:0 to 1:1.1:0.33 are determined. Excitonic luminescence (620 nm) occurs in case of using TGA as sulfur source in Ag<sub>2</sub>S crystallization as well as interfaces passivation agent with [AgNO<sub>3</sub>]:[TGA]:[Na<sub>2</sub>S] ratio 1:0.9:0. Increasing of sulfur concentration in QDs Ag<sub>2</sub>S/TGA synthesis leads to suppression of excitonic luminescence. Using of Na<sub>2</sub>S as sulfur source in Ag<sub>2</sub>S crystallization with TGA as surface interfaces passivation agent contributes a formation of IR recombination luminescence centers. In this case FTIR spectra analysis indicates passivation of Ag<sub>2</sub>S QDs by TGA molecules due to thiol groups adsorption. Defined, that photodegradation or IR luminescence of Ag<sub>2</sub>S/TGA QDs, occurring under excitation light radiation, is conditioned by Ag<sub>2</sub>S nanocrystal photolysis with formation of luminescence quenching centers as well as TGA molecules photodestruction.



На сегодняшний день большой научный и практический интерес представляют полупроводниковые коллоидные квантовые точки (КТ) различного состава, обладающие размерно-зависимыми оптическими свойствами [1,2]. Их синтез в воде путем стабилизации различными соединениями, содержащими активные к взаимодействию с поверхностью КТ функциональные группы, например, тиольные представляется перспективным в силу технологичности подхода и возможности применения КТ в различных биоприменениях [3,4]. В результате формируются гибридные наноструктуры, представляющие собой неорганический нанокристалл, окруженный множеством органических молекул-пассиваторов.

Несмотря на перспективность использования коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  в качестве люминесцентных сенсоров, для них пока отсутствует однозначное понимание размерного эффекта и роли молекул – пассиваторов в формировании их спектрально-люминесцентных свойств. В частности, для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , пассивированных тиогликолевой кислотой (далее  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ ) исследования размерного эффекта для рекомбинационного свечения в области 800-1000 нм не выполнены в достаточной мере.

Данная работа посвящена установлению взаимосвязи условий синтеза коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  малых размеров (1.7 – 3.1 нм) в водном растворе тиогликолевой кислоты и их физико-химических свойств с размерным эффектом в спектрах люминесценции, а также с эффектом деградации (усталости) люминесценции под действием фотовозбуждающих квантов. Синтез образцов осуществляли с помощью методики, описанной в работе [5]. Изменение среднего размера КТ достигали за счет вариации соотношения  $[\text{AgNO}_3]:[\text{TGA}]:[\text{Na}_2\text{S}]$  от 1:0.9:0 до 1:1.1:0.33, обеспечивающего изменение размеров КТ в пределах 1.7-3.1 нм.

Спектры оптического поглощения исследуемых образцов КТ представляли собой широкие полосы с особенностями, положение которых указано на (рис.1а), обусловленными поглощением основного состояния экситона в КТ. Для всех исследуемых образцов энергия экситонного поглощения превышала на 0.55-2.00 эВ ширину запрещенной зоны для

массивных кристаллов  $\text{Ag}_2\text{S}$  с моноклинной кристаллической структурой (1.0 эВ) [6]. Наблюдаемая разница вызвана квантовым конфайнментом в спектрах оптического поглощения.

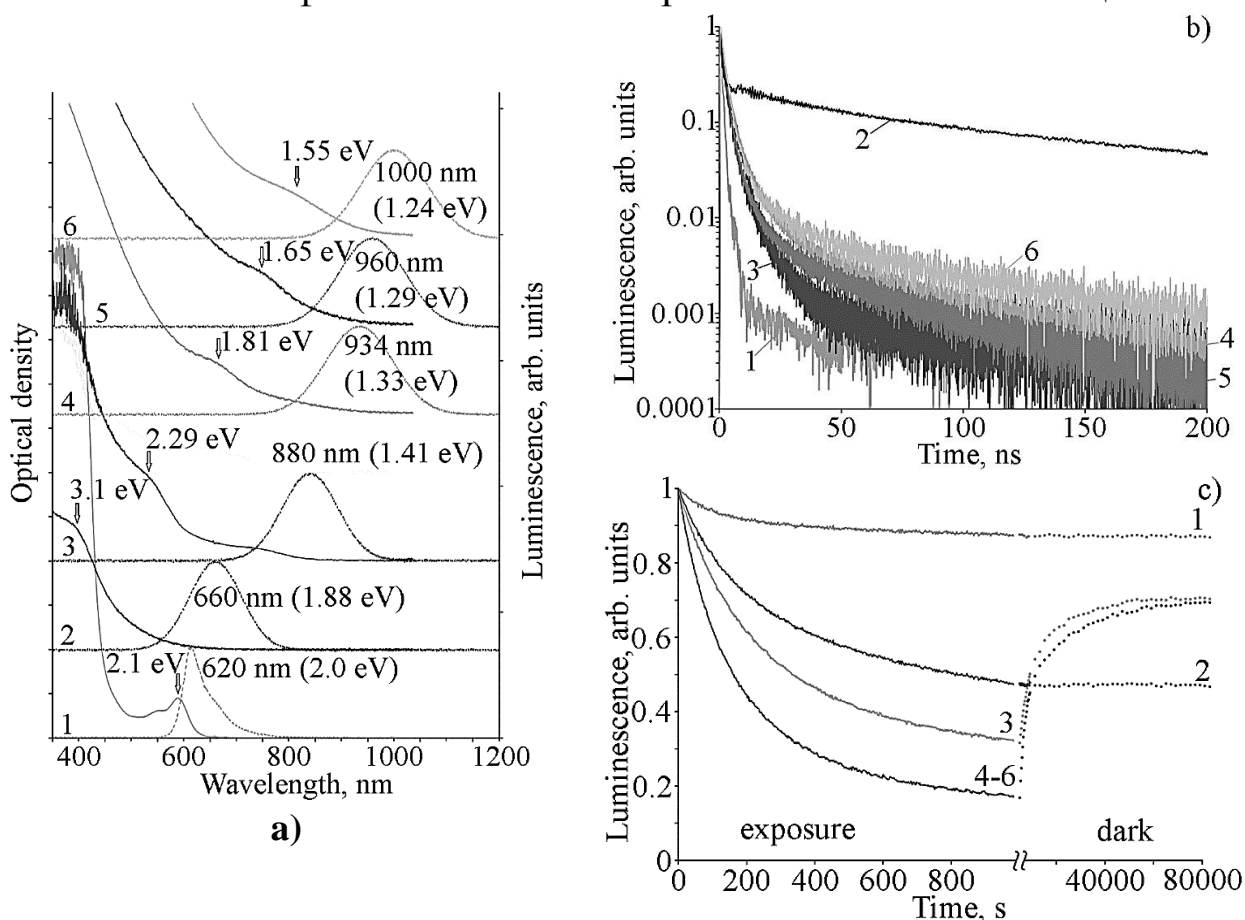


Рис. 1. Спектры оптического поглощения и фотолюминесценции (а), кинетики затухания фотолюминесценции (б) и зависимости интенсивности от времени фотоэкспонирования (с) растворов коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ : 1 – КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  (2.2 нм), 2 – КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  (1.7 нм), 3 – КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  (1.9), 4 – КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  (2.5 нм), 5 – КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  (2.9 нм), 6 – КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  (3.1 нм). В скобках указаны средние размеры КТ

Синтезированные КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  при разных соотношениях прекурсоров, обладают принципиально отличающимися люминесцентными свойствами (рис. 1а). Так, для образцов, синтезированных без использования  $\text{Na}_2\text{S}$ , люминесценция наблюдается в видимой области. При соотношении концентраций  $[\text{AgNO}_3]:[\text{TGA}]:[\text{Na}_2\text{S}]$ , равном 1:1:0, образцы имеют экситонную люминесценцию с максимумом полосы люминесценции около 620 nm и полушириной менее 50 nm. При изменении соотношения концентрации  $[\text{AgNO}_3]:[\text{TGA}]:[\text{Na}_2\text{S}]$  в пределах от

1:0.9:0 до 1:1.1:0.33 возникает рекомбинационная люминесценция. Пик ее расположен в области 660 - 1000 nm и имеет полуширину более 100 nm. Добавление Na<sub>2</sub>S на стадии синтеза в реакционную смесь позволяет сместить полосы люминесценции в ИК область спектра от 880 nm до 1000 nm.

Для всех исследуемых образцов коллоидных КТ Ag<sub>2</sub>S/TGA наблюдали различную кинетику люминесценции (рис.1b). Наблюдаемые кривые затухания люминесценции для всех образцов во временном диапазоне 0.1 – 200 нс имеют сложную мультиэкспоненциальную зависимость и разные средние времена жизни люминесценции. Характерные средние времена жизни люминесценции составили для полос 620 нм (1.0 нс), 660 нм (32.8 нс), 880 нм (2.0 нс), 934 нм (3.2 нс), 960 нм (2.5 нс) и 1000 нм (3.3 нс). Качественный анализ кривых затухания люминесценции показывает наличие начальной (быстрой) компоненты с характерными временами порядка единиц наносекунд и медленной компоненты, на временной шкале сотен наносекунд.

Для всех образцов коллоидных КТ Ag<sub>2</sub>S обнаружено, что возбуждающее излучение приводит к деградации люминесцентных свойств. При этом для КТ Ag<sub>2</sub>S, синтезированных без использования Na<sub>2</sub>S, эта деградация необратима. Выдерживание коллоидных КТ Ag<sub>2</sub>S, синтезированных в присутствии Na<sub>2</sub>S в темноте, приводит к частичному восстановлению интенсивности ИК фотолюминесценции.

По данным время-разрешенной люминесцентной спектроскопии установлено, что падение интенсивности ИК люминесценции при фотодеградации сопровождается уменьшением среднего времени жизни люминесценции, что интерпретировано как формирование каналов безызлучательной рекомбинации, возникающих при начальной стадии фотолиза сульфида серебра. По FTIR спектрам показано, что фотодеградация ИК люминесценции сопровождается также и изменениями в молекулах тиогликолевой кислоты, покрывающей КТ Ag<sub>2</sub>S.

Представленные данные демонстрируют ключевую роль избранного подхода к синтезу КТ Ag<sub>2</sub>S/TGA, в формировании

размерно-зависимых абсорбционных и люминесцентных свойств, а также их фотостойкости к возбуждающему излучению.

Работа выполнена при поддержке грантом РФФ (№19-12-00266)

### **Литература**

1. Frecker, T. ECS J. Solid State Sci. Technol. 5(1), R3019 (2016).
2. Petryayeva E., Russ Algar W., Medintz I.L. Appl. Spectr. 67, 215 (2013).
3. Banizi Z.T., Seifi M. Mat. Res. Express 4(10), 105007 (2017).
4. Piven N.G., Khalavka Yu.B., Shcherbak L.P. Inorg. Mat. 44(10), 1047(2008).
5. Ovchinnikov O.V., Grevtseva I.G., Smirnov M.S., Kondratenko T.S. J. Luminesc., 207, 626 (2019).
6. Lin. S., Feng Y., Wen X., Zhang P., Woo S., Shrestha S., Conibeer G., Huang S. J. Phys. Chem. 119, 867 (2015).

# ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$ , ПАССИВИРОВАННЫХ ТИОГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТОЙ

О.В. Овчинников, А.С. Перепелица, И.Г. Гревцева,  
М.С. Смирнов, Л.Ю. Леонова

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,  
Россия, 394018, г. Воронеж, Университетская площадь, 1.  
*a-perpelitsa@yandex.ru*

**Abstract.** The features of IR luminescence of colloidal  $\text{Ag}_2\text{S}$  QDs passivated with thioglycolic acid ( $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ ) under the formation of  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}/\text{TGA}$  core/shell QDs are considered. A 4.5-fold increase in the quantum yield of recombination IR luminescence within the band with a maximum at 960 nm, full width at half maximum (FWHM) of 250 nm, and the Stokes shift with respect to the exciton absorption of 0.58 eV was found. The increase in the IR luminescence intensity of  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}/\text{TGA}$  QDs is accompanied by an increase in the average luminescence lifetime from 2.9 ns to 14.3 ns, which is explained as "healing" of surface trap states during the formation of the ZnS shell. For the first time, the enhancement of the photodegradation of the luminescence intensity (hereinafter referred to as fatigue) was found during the formation of the  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}/\text{TGA}$  core/shell QDs. The luminescence fatigue is irreversible. We conclude that the initial stage of photolysis of the  $\text{Ag}_2\text{S}$  core QDs upon laser irradiation plays a key role. Low-atomic photolytic clusters of silver formed on the  $\text{Ag}_2\text{S}$  core QDs act as luminescence quenching centers and do not reveal structural transformations into  $\text{Ag}_2\text{S}$ , provided that the clusters are not in contact with TGA.

Центральной проблемой в фотонике полупроводниковых коллоидных квантовых точек (КТ) является управление квантовым выходом их люминесценции [1,2]. Увеличение квантового выхода при сохранении стабильности параметров полосы люминесценции в условиях лазерного фотовозбуждения крайне важно при решении задач люминесцентной сенсорики [2]. Вместе с тем известно уменьшение квантового выхода

люминесценции (далее, усталость люминесценции) по мере фотовозбуждения коллоидного раствора с КТ. Среди высказанных предположений чаще всего встречаются фоторастворение нанокристаллов, фотодеструкция молекул-пассиваторов. Подобные исследования для КТ ядро/оболочка важны для понимания роли фотолиза нанокристаллического ядра. К тому же, создание систем ядро/оболочка является перспективным приемом повышения квантового выхода люминесценции.

Коллоидные КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  обладают фотолюминесценцией в ближней ИК области, что крайне интересно для различных задач люминесцентной сенсорики, в том числе с использованием их в качестве однофотонных источников в ближней ИК области [3,4].

В данной работе рассмотрены проблемы фотостабильности ИК люминесценции гидрофильных коллоидных КТ ядро/оболочка  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$ , пассивированных тиогликолевой кислотой (TGA).

Синтез КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  осуществляли с помощью методики, описанной в работе [3] (образец 1). Для формирования оболочки из  $\text{ZnS}$  в раствор  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  QDs добавляли раствор ацетата цинка из расчета  $v(\text{Zn})/v(\text{Ag}) = 0.2$  и подвергали нагреву до  $40^\circ\text{C}$  с последующей выдержкой в течение 5 минут (образцы 2-5).

Согласно данным ПЭМ используемый подход к синтезу обеспечивает формирование коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  средним размером 2.5 нм и дисперсией 25%. Нарастивание оболочки  $\text{ZnS}$  приводит к увеличению среднего размера КТ до 3.5 нм и формированию фазы с отличным от нанокристаллов  $\text{Ag}_2\text{S}$  контрастом, соотнесенной по данным энерго-дисперсионного рентгеновского анализа (EDX) со слоем  $\text{ZnS}$ .

В спектрах оптического поглощения исследуемых образцов наблюдаются широкие полосы, характерные для полупроводниковых КТ с особенностями, расположенными в области  $1.90 \pm 0.01$  эВ (рис. 1а) и обусловленными поглощением основного состояния экситона. Энергия которого превышает на 0.9 эВ ширину запрещенной зоны для массивных кристаллов  $\text{Ag}_2\text{S}$  с моноклинной кристаллической решёткой (1.0 эВ) [4].

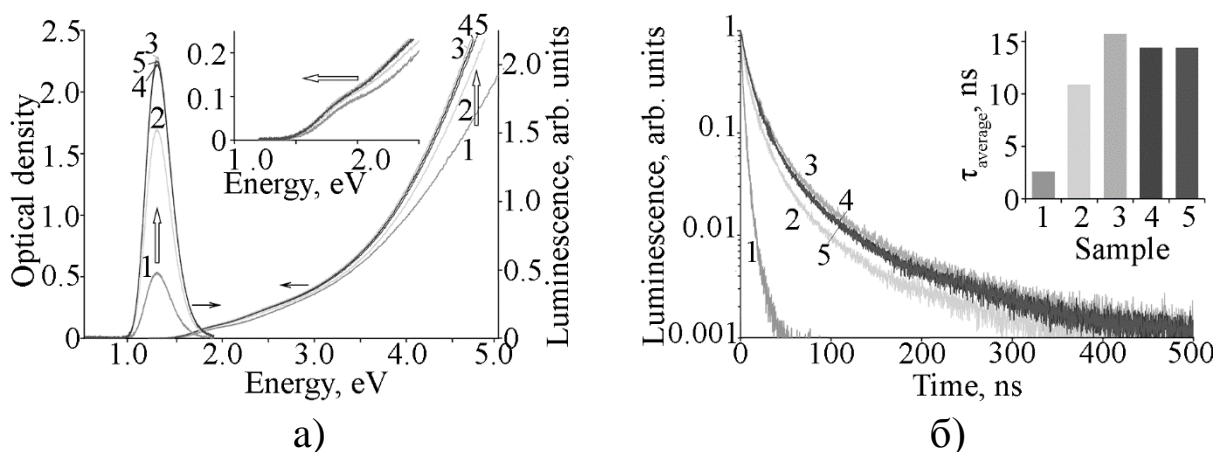


Рис. 1. Спектры оптического поглощения и фотолюминесценции (а), кинетики затухания фотолюминесценции (б) растворов коллоидных КТ: 1 – КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ , 2 – КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}/\text{TGA}$ , 3 – КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}/\text{TGA}$   $40^\circ\text{C}$  0 мин, 4 – КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}/\text{TGA}$   $40^\circ\text{C}$  1 мин, 5 – КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}/\text{TGA}$   $40^\circ\text{C}$  5 мин. На врезке представлен увеличенный фрагмент спектра оптического поглощения

По мере роста оболочки  $\text{ZnS}$  наблюдали размытие особенности в области экситонного перехода (рис. 1а, врезка) и увеличение оптической плотности в области 2.0-5.0 эВ, обусловленное поглощением в формирующемся слое  $\text{ZnS}$  ( $E_g^{\text{bulk}} = 3.6 \text{ eV}$ ). Незначительный рост поглощения в области 2.0 – 3.5 eV вызван несколькими причинами: 1) увеличение среднего размера КТ при наращивании оболочки из  $\text{ZnS}$ , сопровождающееся укрупнением ядер  $\text{Ag}_2\text{S}$ ; 2) при наращивании оболочки из  $\text{ZnS}$  возможно частичное проникновение волновой функции электронов и дырок в оболочку, что приводит к понижению уровней энергии электрона и дырки и некоторому длинноволновому смещению основного состояния экситона.

Для исследуемых образцов была обнаружена люминесценция (рис. 1а), при возбуждении лазерным излучением 445 нм. Спектр люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  имеет максимум около 960 нм (1.29 эВ) и полуширину 250 нм (0.34 эВ). Стоксов сдвиг относительно экситонного поглощения основного состояния составляет 0.58 эВ. Приведенные параметры полосы свечения указывают на ее рекомбинационную природу [3-5].

Постепенный рост оболочки  $\text{ZnS}$  на КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  в результате нагревания коллоидного раствора до  $40^\circ\text{C}$  приводит к увеличению интенсивности фотолюминесценции до 4.5 раз

(образец 3) и небольшому сдвигу максимума полосы до 930 нм (1.33 эВ) при сохранении полуширины полосы. Коротковолновый сдвиг максимума полосы ИК люминесценции обусловлен формированием оболочки ZnS, которая оказывает влияние на центры люминесценции, расположенные на интерфейсах нанокристаллов  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Увеличение интенсивности люминесценции во время роста оболочки указывают на пассивацию оборванных связей, которые действуют как центры безызлучательной рекомбинации. При последующем увеличении толщины оболочки (образцы 4 и 5) наблюдается небольшое снижение интенсивности люминесценции, обусловленное рассогласованием между периодами решеток  $\text{Ag}_2\text{S}$  и ZnS, что приводит к появлению новых каналов безызлучательной рекомбинации.

Изменения интенсивности, наблюдаемые в спектрах фотолюминесценции, сопровождаются изменениями времен жизни люминесценции (рис. 1б). Во временном интервале до 1000 нс кривые затухания люминесценции для всех образцов имеют мультиэкспоненциальный характер. Этот факт связан с рекомбинационным характером регистрируемой люминесценции [3]. С ростом оболочки наблюдалось увеличение среднего времени затухания люминесценции с 2.9 нс до 14.3 нс, что связано с уменьшением концентрации центров безызлучательной рекомбинации при формировании оболочки ZnS.

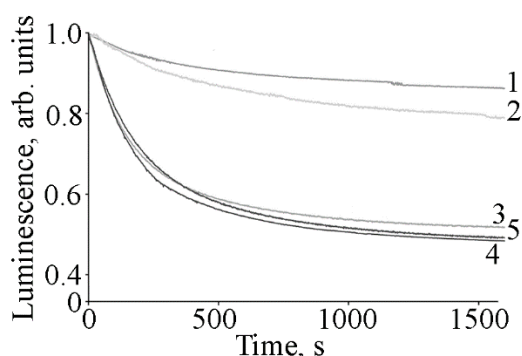


Рис. 2. Временные зависимости интенсивности фотолюминесценции растворов коллоидных: 1 – КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ , 2 – КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}/\text{TGA}$ , 3 – КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}/\text{TGA}$  40<sup>0</sup>С 0 мин, 4 – КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}/\text{TGA}$  40<sup>0</sup>С 1 мин, 5 – КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}/\text{TGA}$  40<sup>0</sup>С 5 мин

Для коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  (образец 1) и КТ ядро/оболочка  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}/\text{TGA}$  (образцы 2-5) (рис. 2) было обнаружено, что длительное воздействие КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}/\text{TGA}$  приводит к снижению интенсивности свечения. В



этом случае уменьшение происходит намного быстрее для систем ядро/оболочка. Кроме того, для КТ ядро/оболочка  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}/\text{TGA}$  усталость люминесценции необратима. Мы пришли к выводу, что усталость люминесценции является результатом начальной стадии фотолиза ядер квантовых точек  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Фотолитические малоатомные кластеры серебра, сформированные на нанокристаллах  $\text{Ag}_2\text{S}$ , действуют как центры тушения люминесценции и не превращаются в  $\text{Ag}_2\text{S}$ , если кластеры не соприкасаются с молекулами TGA, что определяет необратимость усталостного процесса в случае КТ ядро/оболочка  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}/\text{TGA}$ .

Работа выполнена при поддержке грантом РФФИ (№19-12-00266)

### **Литература**

1. Davis N.J.L.K., Allardice J.R., Xiao J., Karani A., Jellicoe T.C., Rao A., Greenham N.C. *Mater. Horiz.*, 6, 137 (2019).
2. Frecker T., Bailey D., Arzeta-Ferrer X., McBride J., Rosenthal S.J. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 5(1), R3019 (2016).
3. Ovchinnikov O.V., Grevtseva I.G., Smirnov M.S., Kondratenko T.S. *J. Luminesc.*, 207, 626 (2019).
4. Lin S., Feng Y., Wen X., Zhang P., Woo S., Shrestha S., Conibeer G., Huang S. *J. Phys. Chem.* 119, 867 (2015).
5. Perepelitsa A.S., Smirnov M.S., Ovchinnikov O.V., Latyshev A.N., Kotko A.S., *J. Luminesc.* 198, 357 (2018).

# СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КВАНТОВЫХ ТОЧЕК $\text{Ag}_2\text{S}$ , ПАССИВИРОВАННЫХ L-ЦИСТЕИНОМ

И.Г. Гревцева<sup>1</sup>, О.В. Овчинников<sup>1</sup>, М.С. Смирнов<sup>1</sup>,  
Т.С. Кондратенко<sup>1</sup>, С.В. Асланов<sup>1</sup>, Л.Ю. Леонова<sup>1</sup>,  
Е.П. Татьяна<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,  
Россия, 39406 г. Воронеж, Университетская площадь, 1.

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический  
университет», Россия, 394026 г. Воронеж, Московский  
проспект, 14

*grevtseva\_ig@inbox.ru*

**Abstract.** The results of the spectral-luminescent properties studies of colloidal  $\text{Ag}_2\text{S}$  quantum dots (QD), passivated with L-cysteine (L-Cys) molecules are presented. The size effect regularities in the UV-Vis absorption and photoluminescence spectra of colloidal  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys}$  QDs with average sizes from 2.5 to 5.0 nm are analyzed. The stability of the spectral-luminescent properties of colloidal  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys}$  QDs under the long-term exposure to radiation with various powers and wavelengths has been established experimentally. The observed regularity is due to the removal of a significant fraction of dangling bonds on QD interfaces and localization of charge carriers in the QDs volume by functional groups of L-Cys molecules under photoexcitation conditions.

В настоящее время полупроводниковые коллоидные квантовые точки (КТ) быстро интегрируются не только в существующие, но и в новые технологии, где занимают приоритетные позиции в разнообразных областях фотоники [1-3]. Большинство практических применений коллоидных КТ предполагает их взаимодействие с оптическим излучением. Ключевой проблемой, сдерживающей их активное развитие, является фотостимулированное изменение спектрально-люминесцентных свойств КТ при воздействии лазерного излучения [4-7]. Пассивация интерфейсов КТ органическими

молекулами определяет люминесцентные свойства КТ, а также способствует повышению их фотостабильности при компенсации оборванных связей на интерфейсах КТ [6,7].

В данной работе обсуждаются люминесцентные свойства ансамблей коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , пассивированных молекулами L-цистеина (L-Cys) (далее  $\text{Ag}_2\text{S/L-Cys}$ ). Для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  рассматривалась возможность пассивации поверхности молекулами L-Cys [8]. Исследования подобного рода в основном направлены на разработку приемов водного синтеза низкотоксичных ИК-люминесцирующих КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  для эффективных средств визуализации *in vivo*. Проблема стабильности люминесцентных свойств к воздействию излучения, как правило, не обсуждается. Таким образом, вопрос фотостабильности люминесцентных свойств КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  в условиях пассивации различными органическими молекулами, остается актуальной нерешенной задачей.

Коллоидные КТ  $\text{Ag}_2\text{S/L-Cys}$  получали в рамках однокомпонентной методики синтеза. Данный подход заключался в смешивании водных растворов  $\text{AgNO}_3$  и L-Cys в молярных соотношениях 1:2 с последующим доведением уровня pH до 10 при помощи 1 М раствора NaOH. Управление размером частиц в рамках данного подхода к синтезу достигали вариацией временем выдерживания коллоидного раствора (40, 90, 120 и 240 минут) при температуре 90°C.

Для полученных образцов КТ  $\text{Ag}_2\text{S/L-Cys}$  установлены закономерности размерно-зависимых абсорбционных свойств, которые проявляются размыванием отчетливого экситонного максимума при 650 нм в спектре оптического поглощения, а также увеличения оптической плотности по всему спектру, что согласно анализу ПЭМ изображений, вызвано увеличением размеров частиц от 2.5 нм до 5.0 нм и их дисперсии в ансамбле от 15% до 40% (рис. 1(а,б)).

Увеличение концентрации свободных ионов серы в реакционной смеси под действием температуры способствует, длинноволновому сдвигу полосы люминесценции с максимумом 750 нм к 775 нм с одновременным снижением интенсивности ее свечения и формированием полосы с максимумом около 930 нм (рис. 2(а), кривая 1 и 2). Дальнейшее выдерживание КТ  $\text{Ag}_2\text{S/L-}$

Cys при температуре 90°C способствует исчезновению полосы люминесценции при 775 нм и формированию полосы с максимумом 940 нм (рис. 2(а), кривая 3). Более длительное выдерживание КТ Ag<sub>2</sub>S/L-Cys при температуре 90°C (240 минут) приводит к длинноволновому смещению максимума полосы люминесценции к 1100 нм (рис. 2(а), кривая 4).

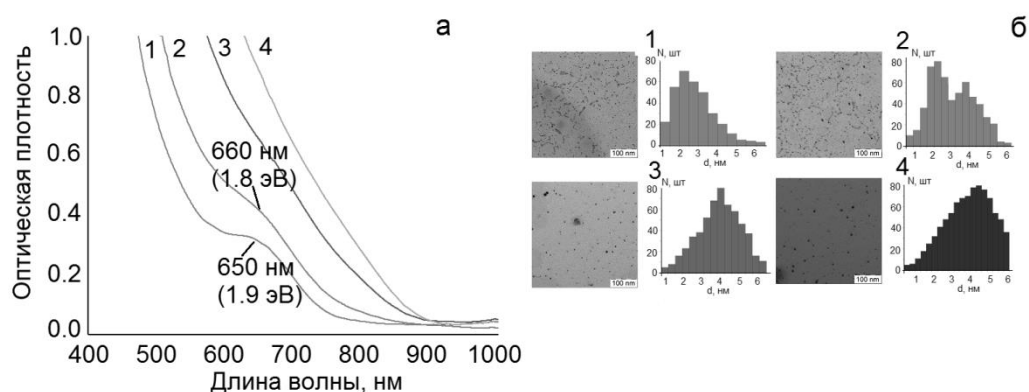


Рис. 1. Спектры оптического поглощения КТ Ag<sub>2</sub>S/L-Cys - (а), ПЭМ изображения и гистограммы распределения по размерам КТ Ag<sub>2</sub>S/L-Cys – (б) в зависимости от времени выдерживания образцов при температуре 90°C: 40 минут (1), 90 минут (2), 120 минут (3) и 240 минут (4)

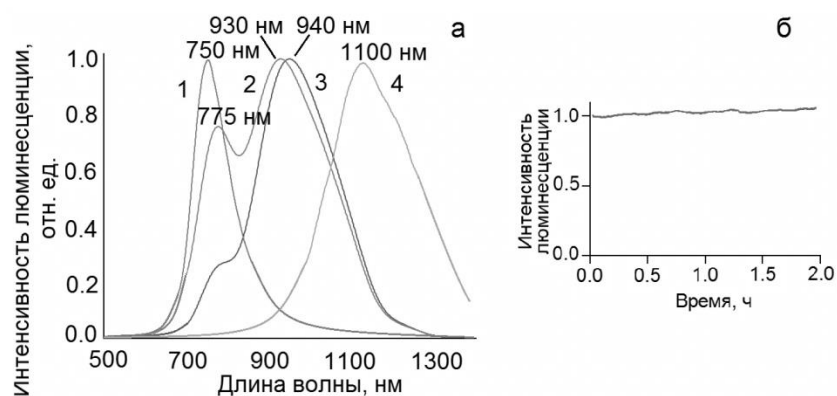


Рис. 2. Спектры люминесценции КТ Ag<sub>2</sub>S/L-Cys в зависимости от времени выдерживания образцов при температуре 90°C: 40 минут (1), 90 минут (2), 120 минут (3) и 240 минут (4) - (а). Стабильность люминесцентных свойств КТ Ag<sub>2</sub>S/ L-Cys к воздействию возбуждающего излучения – (б)

Полученные люминесцентные свойства КТ Ag<sub>2</sub>S/L-Cys находятся в хорошем согласии со структурными данными. Для КТ Ag<sub>2</sub>S/L-Cys, средний размер которых составляет 2.5 нм, в спектре люминесценции наблюдается одна полоса

люминесценции с максимумом 750 нм. Выдерживание коллоидного раствора КТ  $\text{Ag}_2\text{S/L-Cys}$  90 минут при температуре  $90^\circ\text{C}$  приводит к формированию КТ двух размеров – 2.6 нм и 3.5 нм (рис. 1(б)). Дальнейшее выдерживание КТ  $\text{Ag}_2\text{S/L-Cys}$  (120 минут) способствует укрупнению наночастиц до 3.7 нм. Поэтому полоса люминесценции в области 775 нм может быть отнесена к КТ  $\text{Ag}_2\text{S/L-Cys}$  размером порядка 2.6 нм, а полоса с максимумом в ИК области 930 нм к КТ  $\text{Ag}_2\text{S/L-Cys}$  размером около 3.5 нм. Длинноволновое смещение полосы люминесценции около 1100 нм, также обусловлено увеличением среднего размера наночастиц в ансамбле.

Установлено, что длительное воздействие излучения различной мощности (10-200 мВт) и длины волны (405, 635 и 660 нм) на коллоидный раствор КТ  $\text{Ag}_2\text{S/L-Cys}$  не оказывало заметного влияния на стабильность спектров оптического поглощения, спектров возбуждения люминесценции, положения полосы фотолюминесценции и ее пиковой интенсивности (рис. 2(б)). Долгосрочная стабильность люминесцентных свойств КТ  $\text{Ag}_2\text{S/L-Cys}$  к воздействию возбуждающего излучения, вероятно, обеспечивается оптимальными условиями пассивации интерфейсов КТ и устранением оборванных связей на них.

Работа поддержана грантом Российского Научного Фонда (проект № 19-12-00266).

### **Литература**

1. T. Frecker, et. al, ECS J. Solid State Sci. Technol., 5(1), R3019-R3031 (2016).
2. M.Z. Hu, Nanoscale Res Lett., 10, 469-497 (2015).
3. G. Hong, et. al, Nature Biomedical Engineering., 1(0010), 1-17 (2017).
4. O.V. Ovchinnikov, et. al, J.Lumin. 207, 626–632 (2019)
5. S.V. Rempel, et. al, Physics of the Solid State, 59(8), 1629-1636 (2017).
6. Y. Miao, et. al, J. Nanosci. Nanotechnol. 15(6), 4462-4469 (2015).
7. A.E. Vikramana, et. al, Anal. Methods. 7, 6791–6798 (2015).
8. J. Xiang, et. al, J. Phys. Chem. C. 112, 3580-3584 (2008).

# МОДЕЛИРОВАНИЕ НАПРЯЖЕНИЙ В ГЕТЕРОСТРУКТУРЕ GaInSbAsPBi/GaSb

**В.В. Нефедов, Л.С. Лунин**

*Южно-Российский государственный политехнический  
университет (НПИ) имени М.И. Платова,  
Россия, 346400, г. Новочеркасск, ул. Просвещения 132  
nvvnpi@gmail.com*

**Abstract.** In this work, the stresses arising in the heterostructure GaInSbAsPBi/GaSb are determined. The length of the resulting micro cracks was calculated. The data of the experiment confirm the correctness of the chosen model

Один из главных критериев, определяющих возможность использования гетероструктур (ГС) в полупроводниковых приборах, – совершенство ГС и минимальная концентрация дефектов в области гетероперехода. Специфика процесса выращивания ГС, связанная с необходимостью сопряжения разнородных материалов, предопределяет и ряд особенностей образования в полученных слоях структурных дефектов, в первую очередь дислокаций. Роль в дефектообразовании факторов, связанных с рассогласованием кристаллических решеток и разницей термических коэффициентов линейного расширения сопрягаемых материалов, наиболее существенна. Эти различия приводят к механическим напряжениям, которые возникают в процессе роста или во время охлаждения до комнатной температуры. Несоответствие параметров решеток приводит к возникновению упругих деформаций и дислокаций несоответствия. Наличие таких дислокаций вызывает локальные поля упругих напряжений, локальное изменение ширины запрещенной зоны, возникновение областей локального заряда вокруг ядра дислокации. Несрелаксированные напряжения в ГС могут быть одной из причин ускоренной деградации изготовленных на их основе приборов кроме того возникающие напряжения приводят к искривлению структуры, которое ухудшает качество монтажа кристалла на теплоотвод,

увеличивает тепловое сопротивление приборов. В отличие от приборов на основе элементарных полупроводников Si и Ge, физические характеристики и долговечность работы приборов сильнее зависят от влияния дефектов кристаллической решетки. Усовершенствование технологий изготовления полупроводниковых ГС сделало возможным выращивание пленок толщиной в несколько нанометров без образования дислокаций несоответствия. Одним из таких материалов является GaInSbAsPBi/GaSb.

Целью данной работы является определение возникающих напряжений и их влияние на дислокации в ГС GaInSbAsPBi/GaSb.

Эпитаксиальные слои твердых растворов  $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_zSb_{1-y-z}Bi$  с тем же периодом решетки, что и GaSb, были получены в области составов  $0.03 \leq x \leq 0.051$ ,  $0.035 < y < 0.1$ ,  $0.74 < z < 0.82$  при температурах около 873 К и переохлаждении 8–17 К, концентрации висмута не более 0,35 ат.%. На рис. 1 показаны сколы гетероструктур с различным содержанием висмута. На рис. 1,а видны трещины и дефекты на гетерогранице. При уменьшении концентрации висмута структура гетерограницы улучшается, трещины исчезают (рис. 1,б). Исследования показали, что при гетероэпитаксии за счет рассогласования периодов решеток и коэффициентов термического расширения слоя и подложки возникают дислокации. Причем значительная доля дислокаций несоответствия протекает в объем пленки и проявляется на поверхности гетероструктур (рис. 1,в и 1,г). Увеличение висмута в твердом растворе приводит к росту дислокации несоответствия из-за увеличения относительного решеточного рассогласования слоя и подложки [1].

Как известно, компоненты тензора напряжений можно определить по формуле [2]:

$$(\sigma_{s,l})_{ik} = \frac{E_{s,l}}{(1+\nu_{s,l})} \left( (\varepsilon_{s,l})_{ik} + \frac{\nu_{s,l}}{1-2\nu_{s,l}} \left( (\varepsilon_{s,l})_{11} + (\varepsilon_{s,l})_{22} + (\varepsilon_{s,l})_{33} \right) \right), \quad \text{где} \quad i = k = 1, 2, 3.,$$

$$(\varepsilon_{s,l})_{11} = (\varepsilon_{s,l})_{22} = \frac{(-1+\nu_{s,l})E_{l,s}(a_{s,l} - a_{l,s})}{E_{l,s}(-1+\nu_{s,l})a_{s,l} + h^{\{1,npul\}} E_{s,l}(-1+\nu_{l,s})a_{s,l}},$$

$$(\varepsilon_{s,l})_{33} = \frac{\nu_{s,l}E_{l,s}(a_{l,s} - a_{s,l})}{E_{l,s}(-1+\nu_{s,l})a_{s,l} + h^{\{1,npul\}} E_{s,l}(-1+\nu_{l,s})a_{l,s}},$$

индексы 11, 22, 33 определяют направления [100], [010], [001] соответственно. (где  $E_{l,s}$  и  $\nu_{l,s}$  - модули Юнга и коэффициенты Пуассона подложки ( $s$ ) и слоя ( $l$ ) соответственно). Модуль Юнга ( $E_l$ ) и коэффициент Пуассона ( $\nu_l$ ), а также постоянная решетки слоя ( $a_l$ ) для слоя определяются в зависимости от концентраций веществ линейной интерполяцией значений для соответствующих бинарных соединений.

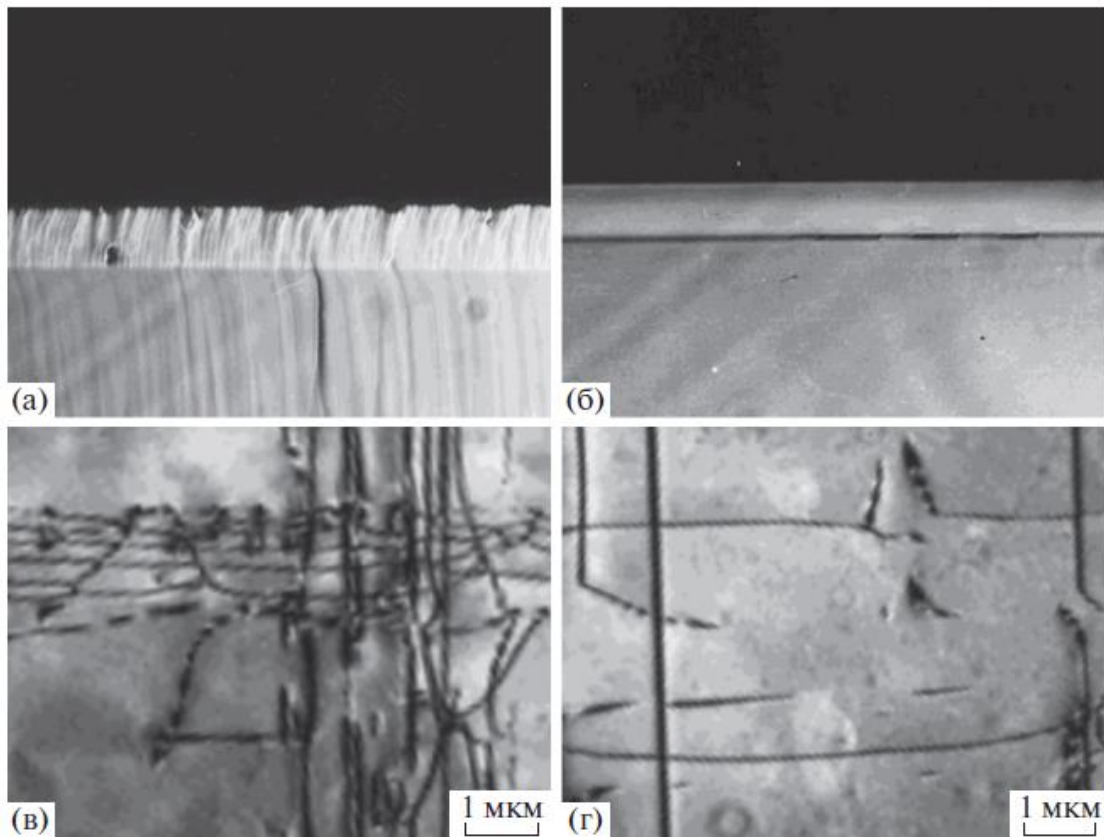
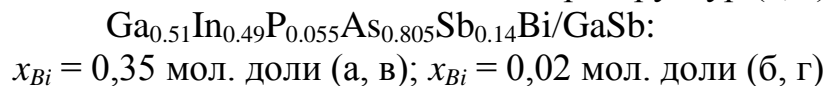


Рис. 1. Микрофотографии сколов (а, б) и поверхностей с регулярной сеткой дислокаций несоответствия гетероструктур (в, г)





Расчетные данные показывает, что при увеличении концентрации Bi до 0,35 мол. доли возникают существенные напряжения в ГС, равные 2.5 ГПа, которые больше значения верхнего предела текучести материала и поэтому релаксируют с образованием дислокаций несоответствия, что подтверждается рис. 1 в,г. При концентрации Bi менее 0,02 мол. долей напряжения практически отсутствуют, структура гетерограницы улучшается, что подтверждается рис. 1 а,б.

Термические напряжения в ГС, обусловленные разницей термических коэффициентов линейного расширения подложки и пленки, возникают в процессе охлаждения ГС от температуры выращивания или в процессе ее нагрева и охлаждения при последующих термообработках. Их величины и знак определяются разностью изменений периодов решетки подложки и пленки при температурах выращивания и измерения и в случае линейной температурной зависимости периодов решеток определяются как:

$$\sigma_T = E\Delta\alpha\Delta T / (1-\nu),$$

где  $E$  и  $\nu$  - модуль Юнга и коэффициент Пуассона.

Термические напряжения имеют значения примерно 0,013 ГПа, что гораздо меньше предела текучести, поэтому чаще всего они проявляются в виде остаточных напряжений, которые предопределяют изгиб структуры. Иногда они могут вызывать разрушение пленки или ее отслоение от подложки. Используя

известный критерий Гриффитса  $\sigma_T = \sqrt{\frac{2E\sigma_{hkl}}{\pi(1-\nu^2)l}}$  можно рассчитать

длину возможных микротрещин ( $L$ ) в пленке, вызванных термической составляющей напряжений [3]. Здесь  $l$  – половина длины трещины,  $E$  – модуль Юнга,  $\sigma_{hkl}$  – поверхностная энергия грани ( $hkl$ ),  $\nu$  - модуль Юнга. Из расчетов получим  $L = 4.8 \times 10^{-3}$  мкм. Следовательно, микротрещины распространяются на расстояния примерно в десять межатомных расстояний.

Таким образом, расчетные данные подтверждаются проведенным ранее экспериментом, а это говорит о том, что предложенный математический аппарат адекватно описывает возникающие напряжения в исследуемой ГС GaInSbAsPBi/GaSb.

## Литература

1. Алфимова Д.Л., Лунин Л.С., Лунина М.Л., Пащенко А.С., Чеботарев С.Н. // Кристаллография. 2017. Т.62. С.137-142.
2. Лунин Л.С., Нефедов В.В. Напряженно-деформируемое состояние гетероструктуры  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}/\text{GaAs}$  // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. 2019. Т.16. №1. С. 83-87. DOI: 10.31429/vestnik-16-1-83-87.
3. Курило И.В., Губа С.К. // Неорганические материалы. 2011. Т. 47. С. 911-915.

# ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЁНОК ФУЛЛЕРЕНА И ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩЕГО МАТЕРИАЛА, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

А.С. Мазинов, А.И. Шевченко, Н.И. Карпенко, А.С. Тютюник,  
В.С. Гурченко, И.Ш. Фитаев

*Физико-технический институт Крымского федерального  
университета им. В.И. Вернадского, Россия, 295007,  
Симферополь,  
просп. Ак. Вернадского, 4  
Тел. (3652)608260, e-mail: fotoenergy@gmail.com*

**Abstract.** The transmission spectra of fullerene and fullerene-containing material (FCM) films in the visible and IR ranges have been considered. The films were obtained from solutions of the studied materials in carbon tetrachloride, chloroform, dichloromethane, benzene, toluene. The IR spectra have been used to determine the components of the film structures.

В современной оптоэлектронике практически повсеместно применяются плёночные структуры на основе разнообразных материалов [1–3]. Одним из методов их получения является растворение твёрдых материалов, а затем осаждение полученных растворов на различные подложки. Фуллерен  $C_{60}$ , как уже известно, образует различающиеся по своей структуре плёнки, в зависимости от применения того или иного растворителя при их получении [4–6]. Соответственно, оптические характеристики таких структур также будут иметь те или иные отличия и нуждаются в отдельном исследовании.

В работе рассматриваются тонкие плёнки на основе фуллерена  $C_{60}$  и плёнки на основе фуллеренсодержащего материала (ФСМ, FCM). Фуллерен был выделен из фуллереновой сажи, полученной с помощью электродугового распыления графита [6]. ФСМ, содержащий 2,7% фуллерена  $C_{60}$ , был получен с помощью метода низкотемпературного каталитического крекинга резины [7–9].

Для получения растворов исследуемых материалов применялись следующие растворители: четырёххлористый углерод, хлороформ, дихлорметан, бензол, толуол. Масса каждого материала составляла 10 мг, объём растворителя – 10 мл. Объём осаждаемого на стеклянную подложку раствора был равен 0,15 мл.

Для анализа оптических характеристик применялась установка, в состав которой входит призмный монохроматор. В качестве источника излучения использовалась галогенная лампа. Для нормировки применялось чистое покровное стекло.

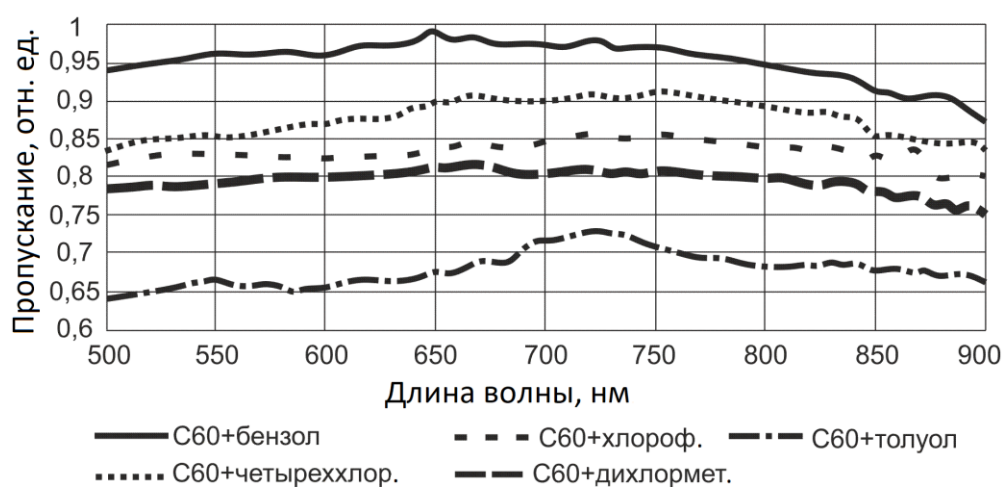


Рис. 1. Спектры пропускания плёнок C<sub>60</sub> в диапазоне 500–900 нм

На рис. 1 представлены оптические спектры коэффициента пропускания исследуемых плёнок C<sub>60</sub> в диапазоне 500–900 нм. Проанализировав данные, можно сделать вывод, что наибольшим пропусканием обладает плёнка, полученная из раствора C<sub>60</sub> в бензоле с коэффициентом в диапазоне от 0,9 до 0,99, наименьшим – в толуоле с коэффициентом 0,65–0,73. В образце C<sub>60</sub>+толуол наблюдается пологий пик коэффициента пропускания.

На рис. 2 представлены оптические спектры коэффициента пропускания исследуемых плёнок на основе ФСМ в диапазоне 500–900 нм. В данном случае наибольшим коэффициентом пропускания, достигающим 0,95, обладает плёнка фуллеренсодержащего материала, осаждённая с применением хлороформа. В свою очередь, наименьший средний коэффициент

пропускания отмечен у образца FCM+четырёххлор. (порядка 0,76). Все характеристики не содержат каких-либо значительных экстремумов.

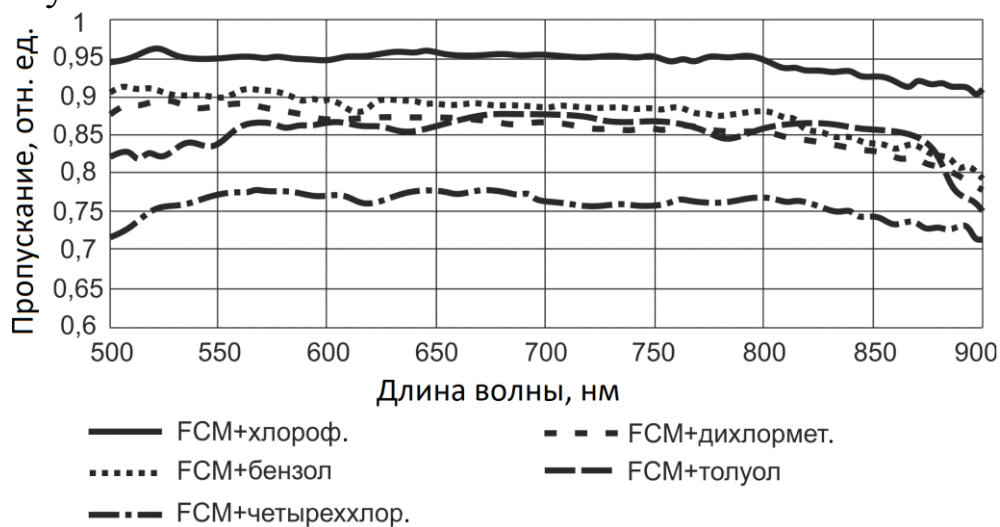


Рис. 2. Спектры пропускания плёнок ФСМ в диапазоне 500–900 нм

Спектры пропускания образцов  $C_{60}$  и ФСМ также были получены в инфракрасной области спектра в диапазоне обратных длин волн  $4000–650\text{ см}^{-1}$ . Применялся ИК-Фурье спектрометр Agilent Cary 630 с приставкой ATR (НПВО). Разрешение в исследуемом диапазоне составляло  $4\text{ см}^{-1}$ .

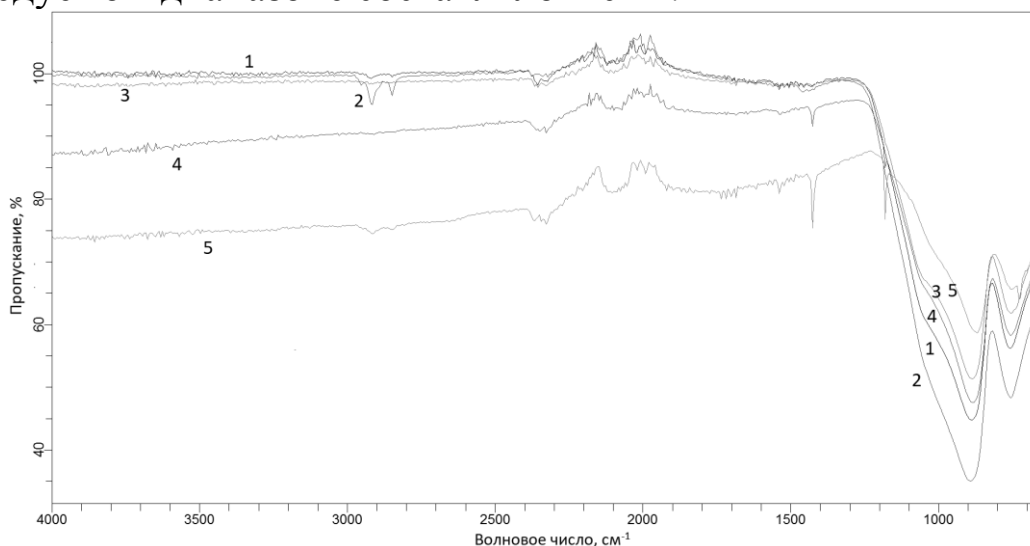


Рис. 3. ИК спектры пропускания плёнок  $C_{60}$  при использовании различных растворителей: 1 – четырёххлористый углерод, 2 – хлороформ, 3 – дихлорметан, 4 – бензол, 5 – толуол

ИК спектры плёнок  $C_{60}$  представлены на рис. 3. Как известно, данный диапазон ИК излучения применяется для

идентификации структурных фрагментов молекул исследуемого материала. Анализ спектров пропускания фуллереновых плёнок показал наличие пиков фуллерена и, кроме того, примесей (со связями  $C_{sp^3}-H$ ), которые могут быть отнесены к высшим углеводородам. В спектрах пропускания  $C_{60}$  также было обнаружено незначительное влияние растворителей, что показывает неполное испарение последних и образование небольшого количества сольватов.

В целом, все характеристики похожи по своему виду, различаясь лишь интенсивностью. Наибольший коэффициент пропускания характерен для образцов, полученных с применением неароматических растворителей (четырёххлористого углерода, дихлорметана, хлороформа), наименьший – ароматических (бензола и толуола). Это обстоятельство связано с более высокой растворимостью  $C_{60}$  именно в ароматических веществах, что обуславливает его высокую концентрацию в формируемых плёнках.

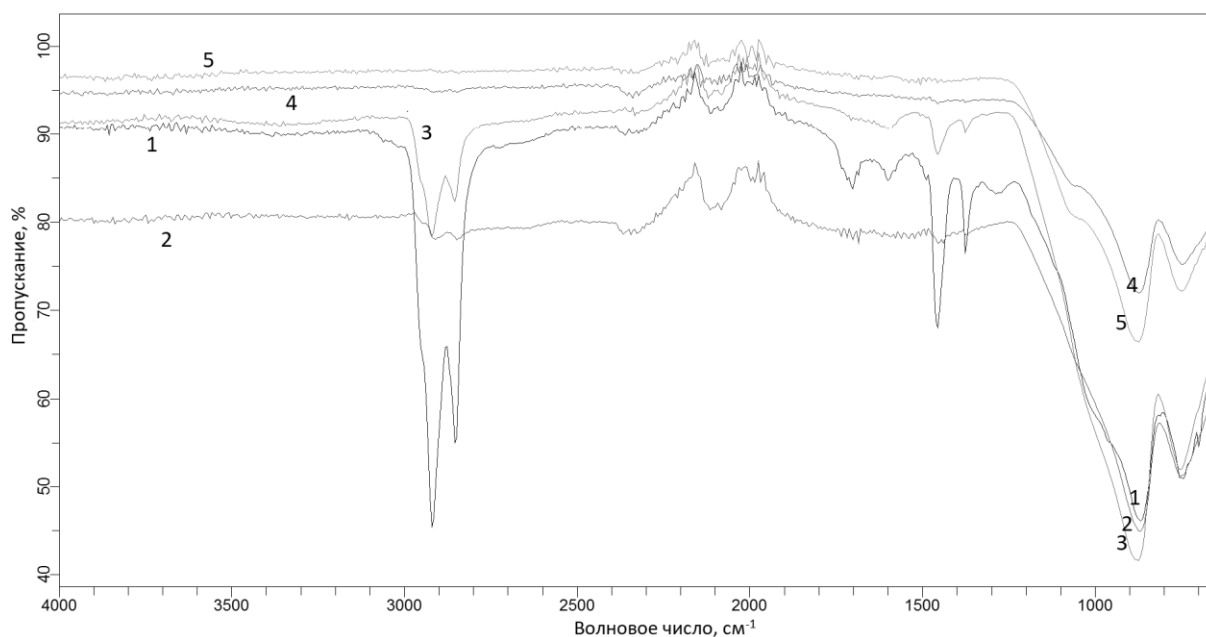


Рис.4. ИК спектры пропускания плёнок ФСМ при использовании различных растворителей: 1 – четырёххлористый углерод, 2 – хлороформ, 3 – дихлорметан, 4 – бензол, 5 – толуол

ИК спектры плёнок фуллеренсодержащего материала изображены на рис. 4. В результате анализа спектров пропускания плёнок ФСМ были выявлены полосы составляющих

фуллеренсодержащего материала, среди которых следует отметить высшие углеводороды, содержащие не только  $C_{sp^3}$ -Н, но и  $C_{sp^2}$ -Н связи. Влияние фуллеренов незначительно и на графиках практически не прослеживается. Кроме этого следует отметить отсутствие полос поглощения применяемых растворителей, что связано с нестабильностью образуемых сольватов на этапе формирования плёночных структур.

Характеристики образцов по своему виду имеют некоторые отличия, что может быть связано с неодинаковой растворимостью составляющих ФСМ в различных растворителях. Наибольшим коэффициентом пропускания в рассматриваемом ИК диапазоне обладают плёнки ФСМ, полученные из растворов в ароматических растворителях, наименьшим – неароматических.

Полосы поглощения в диапазоне  $1200\text{--}650\text{ см}^{-1}$ , наблюдающиеся для всех образцов, связаны с влиянием оксида кремния, содержащегося в составе стеклянных подложек.

### Литература

1. Liu H. A short review on thermal vapor sulfurization of semiconductor thin films for optoelectronic applications / H. Liu // *Vacuum*. – 2018. – Vol. 154. – P. 44–48.
2. Shemanin V.G. The optical strength of the glass nanocomposites at laser ablation / V.G. Shemanin, O.V. Mkrtychev // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2015. – Vol. 653, no. 1. – Art. no. 012012.
3. Mkrtychev O.V. Laser ablation studies of nanocomposites / O.V. Mkrtychev, V.E. Privalov, A.E. Fotiadi, V.G. Shemanin // *St. Petersburg Polytechnical University Journal: Physics and Mathematics*. – 2015. – Iss. 1. – P. 82–86.
4. Shrestha L.K. Surfactant-triggered nanoarchitectonics of fullerene  $C_{60}$  crystals at a liquid–liquid interface / L.K. Shrestha, R.G. Shrestha, J.P. Hill, T. Tsuruoka, Q. Ji, T. Nishimura, K. Ariga // *Langmuir*. – 2016. – Vol. 32, no. 47. – P. 12511–12519.
5. Zhang X. Solvent atmosphere controlled self-assembly of unmodified  $C_{60}$ : A facile approach for constructing various architectures / X. Zhang, X.-D. Li // *Chinese Chemical Letters*. – 2014. – Vol. 25. – P. 912–914.

6. Мазин А.С. Спектральные и проводящие характеристики тонкопленочных структур на основе фуллерена / А.С. Мазин, В.С. Гурченко, А.И. Шевченко, Н.Э. Арутинов, А.С. Тютюник // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. – 2019. – Т. 16, №2. – С. 48–58.
7. Работягов К.В. Сравнительная характеристика тонкопленочных фуллеренсодержащих структур // К.В. Работягов, А.С. Мазин, В.С. Гурченко, А.С. Тютюник, А.И. Шевченко, И.О. Иванченко, Н.Э. Арутинов // Учёные записки Крымского федерального университета имени В.И. Вернадского. Биология. Химия. – 2019. – Т. 5 (71), № 2. – С. 210–218.
8. Работягов К.В. Исследование структуры и физико-химических свойств пористых углеродных материалов, полученных низкотемпературным крекингом / К.В. Работягов, Е.В. Сай, Е.М. Максимова, И.А. Наухацкий, Н.И. Карпенко, А.И. Шевченко, А.С. Мазин // Учёные записки Крымского федерального университета имени В.И. Вернадского. Биология. Химия. – 2015. – Т. 1 (67), № 3. – С. 125–131.
9. Шевченко А.И. Фуллеренсодержащий материал, полученный низкотемпературным крекингом из резиносодержащих отходов / А.И. Шевченко, К.В. Работягов, Е.М. Максимова, И.А. Наухацкий, Л.А. Батиашвили // Вестник Тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки. – 2017. – Т. 22, вып. 2. – С. 459–463.



# КОСМИЧЕСКИЕ И НАЗЕМНЫЕ ИСПЫТАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ФОТОЭЛЕМЕНТОВ НА БАЗЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ, НАХОДЯЩИХСЯ НА БОРТУ «АИСТ-2Д»

**Н.В. Латухина, Д.А. Лизункова, И.А. Шишкин, А.С. Ерофеев**

*Самарский национальный исследовательский университет  
им. Академика С.П. Королева, 443086, г. Самара,  
Московское шоссе, 34, natalat@yandex.ru*

**Abstract.** The article is devoted to the problem of using porous silicon (por-Si) as a material for high-performance solar cells. Based on the obtained current-voltage characteristics, the main parameters of the solar cells were calculated. Comparative analysis of parameters calculated from telemetry data received from orbit in 2016. and in January 2019 showed that for most of the samples there was no noticeable degradation of photovoltaic parameters for the studied period, namely, by the average values of solar cells, the fall over this period was 4 - 8%.

Деградация солнечных элементов под воздействием высокопроникающей радиации - основная проблема при использовании их в космосе. Основным проявлением радиационного повреждения является увеличение концентраций дефектов в полупроводнике, которое обуславливает уменьшение времени жизни неосновных носителей заряда и как следствие – снижение КПД солнечного элемента. Максимально допустимые пределы радиационного повреждения зависят от концентрации и типа легирующей примеси [1]. Проникая в полупроводник, частица высокой энергии создает многочисленные нарушения кристаллической решетки: вакансии, междоузельные атомы и различные вакансионно-примесные комплексы.

Солнечные элементы с гетероструктурой более стойки к радиации. Кроме того, радиационная стойкость снижается при увеличении степени легирования базовой области. Легирующая примесь легко вступает во взаимодействие с радиационными

дефектами, образуя рекомбинационные центры. А повышение степени легирования увеличивает вероятность образования таких центров [2,3].

Относительные причины повышенной радиационной стойкости наноразмерных элементов, прежде всего, заключаются в том, что чрезвычайно развитая поверхность нанокристаллического кремния может выступать как область эффективного стока, а также с последующей аннигиляции радиационных дефектов.

В данной работе исследовались изменения основных параметров ФЭП (тока короткого замыкания, напряжения холостого хода, фактора заполнения, мощности) под действием космического излучения в течении трех лет.

Для определения стойкости кремниевых ФЭП новой конструкции к воздействующим факторам космического пространства, механическим и климатическим воздействиям на этапе выведения и орбитального полёта КА специалистами Самарского университета и РКЦ «Прогресс» организован и успешно проводится эксперимент в составе ОТ МКА «Аист-2Д». Для проведения исследования использовано 14 экспериментальных ФЭП с различной структурой пористого слоя и с различными покрытиями на рабочей поверхности, установленных на единую панель. В качестве покрытий на пористом слое использовались сульфид цинка (ZnS) и фторид диспрозия (DyF<sub>3</sub>), для ФЭП с гетероструктурой SiC/por – Si покрытием служил образованный на пористой поверхности слой карбида кремния.

Расчет параметров СЭ проводился с помощью определения площадей под ВАХ и под графиком мощности. На рис. 1-2 представлены вольт-амперные характеристики экспериментальных ФЭП №1 и №9, полученные за период 2016-2019 года. Так же приведены ВАХ наземных структур.

Сравнительный анализ параметров, рассчитанных из телеметрических данных, полученных с орбиты в 2016г. и в январе 2019 г. показал, что для большинства образцов за исследуемый период времени заметной деградации фотоэлектрических параметров не наблюдается, а именно по

средним значениям показателей ФЭП падение за данный период составило 4 – 8 %.

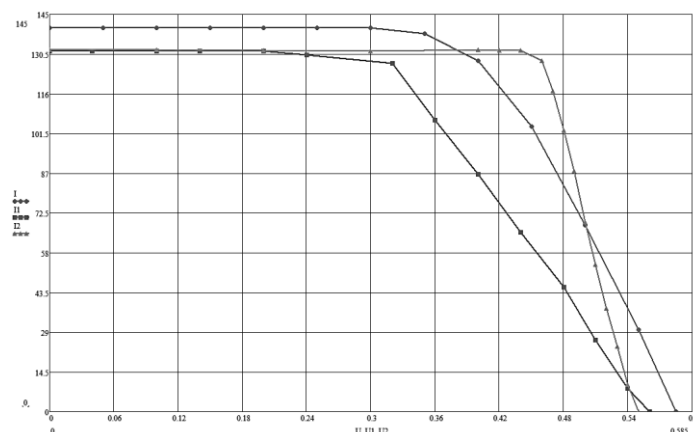


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики образца ФЭП №1: красная линия – январь 2016 года; синяя – январь 2019 года; зеленая – наземные исследования – 2019 год

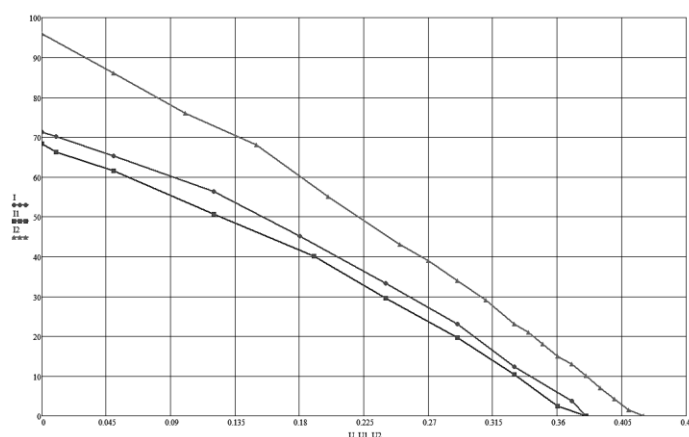


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики образца ФЭП №9: красная линия – январь 2016 года; синяя – январь 2019 года; зеленая – наземные исследования – 2019 год

Более того, для образцов, содержащих пористый слой в своей структуре, наблюдалось заметное (от 5 до 50%) увеличение таких фотоэлектрических параметров, как ток короткого замыкания и мощности в отдельные периоды месяцев 2016 – 2018 годов. Для некоторых типов поверхности, таких как шлифованная, заметна деградация фотоэлектрических параметров с течением времени, что может быть связано с возникновением рекомбинационных центров. Такой результат согласуется с результатами наземных исследований радиационной стойкости пористого кремния [4],

которые были получены при облучении материала жестким рентгеновским излучением и объяснялись возможным радиационным подлегированием пористого слоя.

Работа выполнена при поддержке гранта фонда содействия инновациям, грант № 12980ГУ/2018.

### **Литература**

1. Шатковскис, Э., Миткявичюс Р., Загадский В., Ступакова И. Письма в ЖТФ. – 2013.- т.39. - вып. 21. – с. 23-29.
2. Мордкович, В. Н. Электронная Физическая энциклопедия. Режим доступа:  
URL:[http://www.femto.com.ua/articles/part\\_2/3234.html](http://www.femto.com.ua/articles/part_2/3234.html)
3. Старков, В.И., Конли, И.С., Престинг, Х. IV Международное совещание "Радиационная физика твёрдого тела"- С. 63—68.  
D. Lizunkova, N. Latukhina, V. Anisimov. Digest of articles XII of Rus. Youth Samara conference of optical and laser scientific works. p.221-227 (2015).

# СВОЙСТВА УЗКОЗОННЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ АЗВ5 С ЭЛЕМЕНТАМИ МЕЗОСТРУКТУРЫ

А.В. Благин<sup>1</sup>, Н.А. Нефедова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Донской государственной технической университет,  
Россия, 344006, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1  
*a-blagin@mail.ru*

<sup>2</sup>Южно-Российский государственный политехнический  
университет (НПИ) имени М.И. Платова,  
Россия, 346400, г. Новочеркасск, ул. Просвещения 132  
*nvvvnpri@gmail.com*

**Abstract.** In this work, the possibility of obtaining AlInSb <Bi> solid solutions using gradient liquid-phase epitaxy was investigated. Electron diffraction studies of the grown layers of the above composition were carried out. The obtained values of structural, electrophysical and optical properties allow us to consider new materials promising from the point of view of instrumentation.

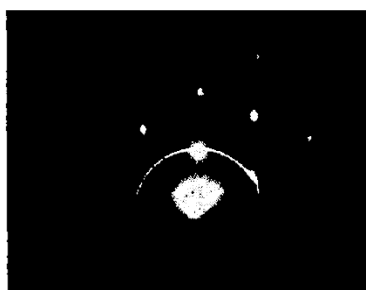
Твердые растворы  $Al_yIn_{1-y}Sb_{1-x}Bi_x$  рассматриваются в настоящее время как новый эффективный материал фоторегистрирующих приборов ближней ИК-области спектра (3,2...7,8 мкм). Висмут обладает малой растворимостью в твердых растворах АЗВ5 (не более 0,1...0,7 мол %), поэтому получение гетероструктур с необходимой его концентрацией традиционными эпитаксиальными методами крайне затруднительно. В настоящей работе исследована возможность получения твердых растворов AlInSb<Bi> с содержанием Bi до 4,5 мол % с использованием градиентной жидкофазной эпитаксии.

С начала 2000-х гг все больше растет число публикаций, посвященных материалам, характерные элементы структуры которой имеют размер порядка 50...200 нм. В этом промежуточном между микро- и нанодиапазонами наблюдаются новые эффекты. Для обозначения “водораздела” и во избежание путаницы нами используется термин “узкозонные

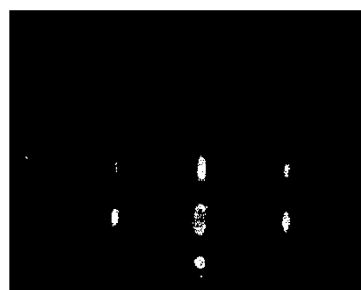
полупроводники с элементами мезоструктуры”. Под ними подразумеваются различные особенности структуры, включая дефекты – в том случае, если последние однородны и их распределение в эпитаксиальных слоях подчиняется некоторым закономерностям. Израильский физик Й.Имри определяет мезоскопические системы как твердотельные структуры, в которых упорядочение имеет место на масштабах от единиц до сотен нанометров; существенную роль в них играют квантовые эффекты [1].

В работе проведены электронографические исследования выращенных слоев указанного выше состава (с содержанием Al – 0,012 мол. дол. и Bi – до 0,045 мол. дол). Данные получены на электронографе ЭМР-100 М. Ускоряющее напряжение варьировалось в диапазоне 50...75 кВ на дистанции до 50 см.

На полученных электронограммах присутствуют резкие линии Кикучи на фоне регулярной сетки штрихов вокруг центрального рефлекса. Это говорит о высоком кристаллическом совершенстве поверхностных слоев структуры. Рост слоев с максимальными значениями Al и Bi происходит из поликристаллической фазы, обладающей решеткой типа цинковой обманки. При указанных значениях содержания висмута и алюминия получены слои с низким уровнем дефектности. Наличие регулярных рефлексов говорит о восстановлении ближнего порядка в твердом растворе при взаимной компенсации растяжений решетки атомами Bi и ее сжатий (атомами Al) (рис.1).



(а)



(б)

Рис. 1. Электронограммы эпитаксиальных слоев  $Al_yIn_{1-y}Sb_{1-x}Bi_x/InSb$   
а)  $x = 0,018, y = 0,025$  ; б)  $x = 0,022, y = 0,045$

На рис. 2 приведены результаты исследования распределения дислокаций гетеросистемы в зависимости от содержания алюминия и висмута, на рис. 3 – дифракционные кривые. С увеличением концентрации алюминия наблюдается некоторый рост плотности дислокаций  $N_D$ , обогащение твердого раствора  $Vi$  напротив, приводит к уменьшению дефектности структуры ( $N_D \approx 3 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$  при содержании висмута около 4 мол. % и алюминия менее 2,5 мол. %).

Наименьшие значения  $N_D$  соответствовали случаю близких значений концентраций  $Al$  и  $Vi$ , что вероятнее всего, обусловлено компенсацией дефектов разного знака, вызываемых внедрением указанных добавок.

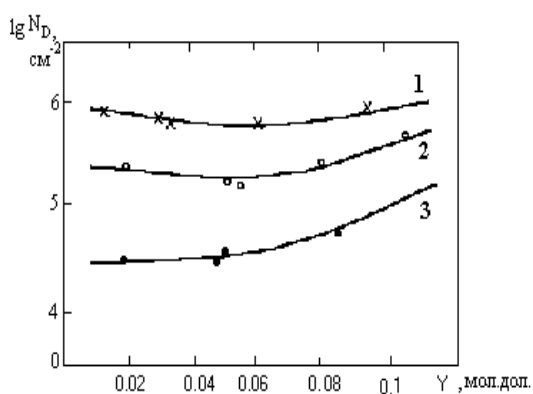


Рис. 2. Распределение дислокаций по толщине эпитаксиальных слоев  $AlInSbBi$  в зависимости от состава.

Цифры при кривых указывают значения содержания висмута ( $x$ ): 1 – 0.01; 2 – 0.025; 3 – 0.04. По оси  $Y$  отложены значения содержания алюминия

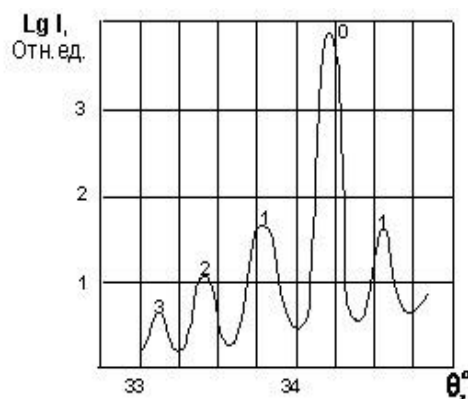


Рис. 3. Дифракционные кривые твердых растворов  $Al_{0.035}In_{0.965}Sb_{0.978}Bi_{0.022}$ , выращенные на подложках антимонида индия с толщиной монослоев 230 нм

Для многослойных структур  $AlInSb\langle Bi \rangle - InSb$  определялись кристаллографические параметры методом дифракции рентгеновски[ лучей на дифрактометре ДРОН-3 по двукристалльной схеме в геометрии  $(n, -n)$  с монохроматором  $Ge$  (III) и линией излучения  $Cu_{\alpha 1}$  ( $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$ ). Определялись распределение напряжений, химический состав и период мезоструктуры (вычислялся по формуле [2]:

$$d = \lambda \cos \vartheta' / \Delta(2\vartheta).$$

Здесь  $\vartheta_S$  - брэгговский угол отражения от подложки. В спектрах дифракционного отражения исследуемых систем наблюдались регулярно расположенные сателлиты до 3 порядка (рис. 3). Их наличие свидетельствует о структурном совершенстве, существовании четких границ между слоями и однородности химического состава.

Оптические свойства выращенных гетероструктур исследовались на основе спектров фотолюминесценции. На рис. 4 представлен спектр фотолюминесценции длиннопериодной ( $d_{SL} = 250$  нм) сверхрешетки AlInSbBi-InSb, полученной при температуре  $T = 675$  К и градиенте  $G = 35$  К/см при интенсивности возбуждения 100, 250 и 500 Вт/см<sup>2</sup> (кривые 1-3).

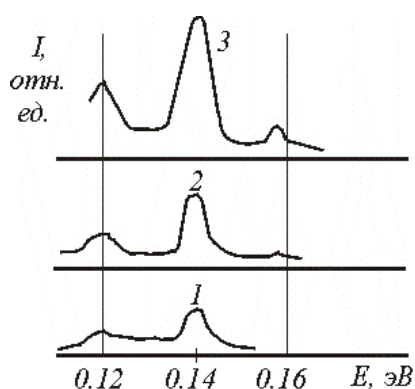


Рис. 4. Спектр фотолюминесценции сверхрешетки  $Al_{0.04}In_{0.96}Sb_{0.975}Bi_{0.025}-InSb$

Люминесцентное излучение выводилось с боковой поверхности образца. В спектре отсутствуют полосы люминесценции подложки. Положение максимумов пиков хорошо согласуется с расчетом энергетических спектров частиц в потенциальной яме, произведенным в приближении эффективной массы [3].

В работе приведены результаты исследований свойств узкозонных систем АЗВ5 с элементами мезоструктуры. Полученные значения структурных, электрофизических и оптических свойств позволяют считать новые материалы перспективными с точки зрения приборного применения.



## Литература

1. Й.Имри. Введение в мезоскопическую физику. – М.: Физматлит, 2002. – 304 с.
2. Сизов Ф.Ф., Козырев Ю.Н., Кладько В.П., Пляцко С.В. Эпитаксиальные слои и сверхрешетки Si/Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>. Получение и структурные характеристики//Физика и техника полупроводников, 1997. – Т.31. – № 8. – С. 922-925.
3. Цидильковский И.М. Зонная структура полупроводников. – М.: Физматлит, 2009. – 334 с.

# СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОДИНОЧНЫХ ЦЕНТРОВ И ДИМЕРОВ ПРИМЕСНЫХ ИОНОВ ГОЛЬМИЯ В КРИСТАЛЛАХ СИНТЕТИЧЕСКОГО ФОРСТЕРИТА

Е.П. Чукалина<sup>1,2\*</sup>, И.О. Тюренков<sup>2</sup>, Е.В. Жариков<sup>3</sup>,  
К.А. Субботин<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Институт спектроскопии РАН, Троицк, Москва 108840, Россия*

<sup>2</sup>*Московский физико-технический институт (национальный  
исследовательский университет), 141700 Долгопрудный,  
Московская обл., Россия*

<sup>3</sup>*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва  
119991, Россия*

*echukalina@isan.troitsk.ru*

**Abstract.** High-resolution Fourier spectroscopy method together with crystal-field theory calculations has demonstrated the possibility to assign spectral lines to different types of impurity centers in crystals based on the shape of their hyperfine structure.

Актуальной задачей с точки зрения возможных применений в квантовых технологиях, в частности, для реализации оптической квантовой памяти, кристаллов форстеритов, активированных редкоземельными (РЗ) ионами является изучение различных примесных РЗ центров и сверхтонкой структуры (СТС) штарковских уровней РЗ ионов в форстеритах. Кристаллическая структура форстерита  $Mg_2SiO_4$ , относящегося к семейству оливина, описывается пространственной группой симметрии  $Pbnm$  [1]. Она характеризуется очень плотной гексагональной упаковкой атомов кислорода. Половина октаэдрических пустот занята ионами  $Mg^{2+}$  в двух кристаллографически неэквивалентных позициях, описываемых точечными группами симметрии  $C_i$  (позиция  $M1$ ) и  $C_s$  (позиция  $M2$ ) с зеркальной плоскостью симметрии, перпендикулярной оси  $c$ . В каждом восьмом тетраэдрадре, соединяющем октаэдры  $MgO_6$ , находится ион  $Si^{4+}$ . Все полиэдры в  $Mg_2SiO_4$  искажены, вероятно, вследствие кулоновского отталкивания ионов  $Mg^{2+}$ . При

легировании форстерита редкими землями трёхвалентные примесные РЗ ионы замещают двухвалентные ионы магния [2-6]. В качестве компенсатора избыточного катионного заряда служат магниевые вакансии, при этом образуются как одиночные центры, так и димерные центры, состоящие из двух РЗ ионов и магниевой вакансии. Для кристаллов форстерита, легированных различными РЗ ионами обнаружена высокая степень самоорганизации трехвалентных РЗ ионов в димеры [2-6]. В настоящее время наиболее изученной системой является форстерит, легированный гольмием [3, 4, 7-9]. По данным ЭПР спектроскопии ионы  $\text{Ho}^{3+}$  замещают ионы  $\text{Mg}^{2+}$  в позициях  $M2$ , образуя одиночные центры и димеры. Димеры состоят из двух ионов  $\text{Ho}^{3+}$  и магниевой вакансии между ними [3]. Результаты исследований оптической и ЭПР спектроскопии обоснованы расчётом по теории кристаллического поля (КП) [4]. Недавно мы сообщили о первых результатах исследования оптических спектров кристаллов  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Ho}^{3+}$  с высоким спектральным разрешением [7, 8]. Экспериментально и теоретически изучена СТС штарковских уровней одиночных центров ионов  $\text{Ho}^{3+}$  в синтетическом форстерите, легированном гольмием [7-9]. Цель настоящего исследования состоит в идентификации оптических переходов к определенным примесным центрам ионов  $\text{Ho}^{3+}$  на основе информации о СТС.

Исследуемые кристаллы выращены методом Чохральского из иридиевого тигля в атмосфере технического азота на затравку, вырезанную из монокристалла номинально чистого форстерита вдоль кристаллографической оси « $a$ » (установка  $Pbnm$ ). Подробно рост кристаллов описан, например, в [8, 9]. Для исследования выбраны два монокристалла  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Ho}^{3+}$  с концентрацией ионов  $\text{Ho}^{3+}$  не превышающей 0.02 ат.% и равной  $0.13 \pm 0.01$  ат.%. Спектры пропускания образцов зарегистрированы при температурах 5-20 К в спектральной области 4000-10000  $\text{cm}^{-1}$  с разрешением вплоть до 0.01  $\text{cm}^{-1}$  с помощью вакуумного фурье-спектрометра высокого разрешения *Bruker IFS 125HR*. Излучение источника не было поляризовано. Образец укреплялся на медном "пальце" оптического криостата замкнутого цикла *Cryomech ST430* так, что свет проходил вдоль оси  $a$ .

Кристаллическое поле форстерита в случае кристаллографической позиции  $M2$  расщепляет  $(2J+1)$ -кратно вырожденные уровни  $^{2S+1}L_J$  свободного иона  $\text{Ho}^{3+}$  на синглетные состояния, волновые функции которых описываются неприводимыми представлениями  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$  точечной группы симметрии  $C_s$ . Состояния  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$  в первом приближении не имеют СТС. Согласно данным ЭПР и расчёту по теории КП [4] основное состояние иона  $\text{Ho}^{3+}$ , как для одиночного центра, так и для димера, является квазидублетом. В случае одиночного центра расстояние между двумя синглетными уровнями основного состояния иона  $\text{Ho}^{3+}$  равно  $0.23 \text{ см}^{-1}$  (7 ГГц) [4] и для димера –  $3.43 \text{ см}^{-1}$  (103 ГГц) [4]. Третий уровень основного мультиплета  $^5I_8$  иона  $\text{Ho}^{3+}$  по расчёту, согласующемуся с данными ЭПР [3, 4], имеет энергию для одиночных центров  $78.5 \text{ см}^{-1}$  и для димеров  $44.7 \text{ см}^{-1}$ . Теоретический расчет СТС квазидублетов иона  $\text{Ho}^{3+}$  проводился в приближении магнитодипольного сверхтонкого взаимодействия. Вычисленная СТС квазидублета состоит из восьми сверхтонких подуровней, каждый из которых остается дважды вырожденным в отсутствие магнитного поля. Восемь сверхтонких подуровней разделены на две группы, состоящие из четырех неэквидистантных подуровней, разделенных щелью. Величина этой щели зависит от начального расщепления квазидублета и силы сверхтонкого взаимодействия. Расчёт СТС в случае димера проводился для одного иона гольмия. В таблице 1 приведены вычисленные значения энергий сверхтонких подуровней основного квазидублета иона  $\text{Ho}^{3+}$  в одиночном центре и димере.

Таблица 1. Теоретически вычисленные значения энергий сверхтонких подуровней ( $\text{см}^{-1}$ ) основного квазидублета иона  $\text{Ho}^{3+}$  в одиночном центре ( $E_s$ ) и димере ( $E_d$ )

	1	2	3	4	5	6	7	8
$E_s$	0	0.21	0.41	0.59	0.90	1.08	1.29	1.49
$E_d$	0	0.07	0.11	0.13	3.68	3.71	3.75	3.82

Согласие экспериментально наблюдаемой и теоретически вычисленной СТС спектральных линий, относящихся к одиночным гольмиевым центрам и димерам демонстрирует рис. 1.

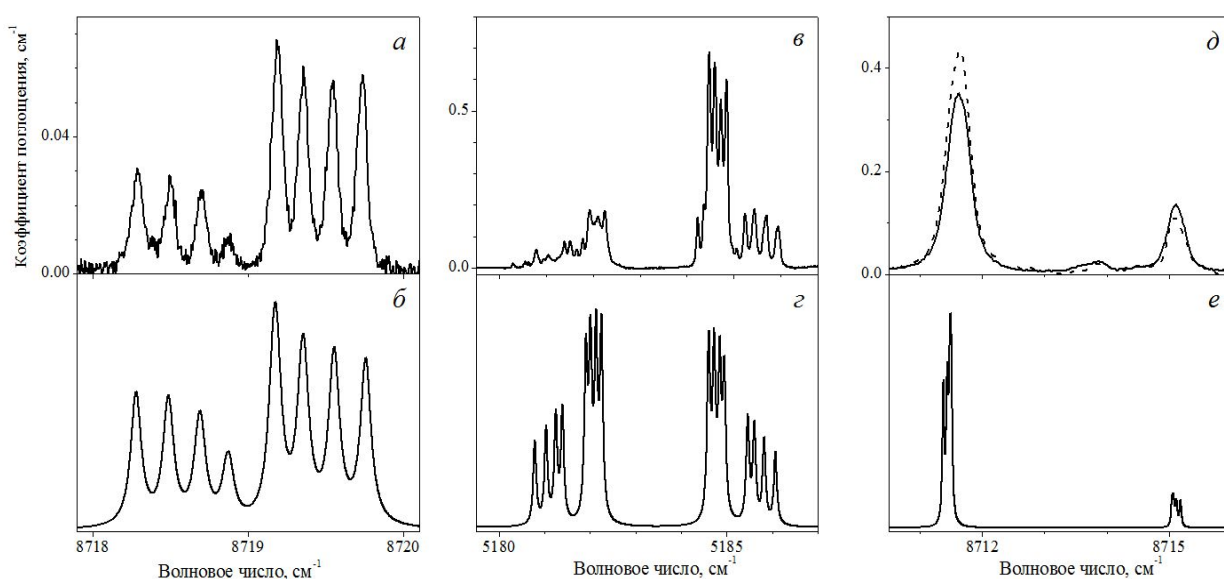


Рис. 1. Экспериментальная (*a, в, д*) и вычисленная (*б, з, е*) сверхтонкая структура спектральных линий, относящихся к иону  $\text{Ho}^{3+}$  в одиночном центре (*a, б*) и димере (*в, з*) и (*д, е*). Линия поглощения для одиночного центра (*a, б*) соответствует переходу из основного квазидублета на синглетный уровень возбужденного мультиплета  $^5I_6$ . Линии поглощения для димера соответствуют переходам из основного квазидублета на квазидублет возбужденного мультиплета  $^5I_7$  (*в, з*) и на синглетный уровень возбужденного мультиплета  $^5I_6$  (*д, е*). Экспериментальные спектры зарегистрированы для кристаллов: (*a, в*)  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Ho}^{3+}$  (0.02 ат.%) и (*д*)  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Ho}^{3+}$  (0.13 ат.%) при температуре  $T=5$  К. Пунктирная линия (*д*) демонстрирует экспериментальный спектр при  $T=15$  К

Проводя сравнение вычисленной СТС линии с формой линии поглощения в экспериментальном спектре для примесных ионов гольмия в форстерите, мы разделили практически все спектральные линии по принадлежности к одиночному гольмиевому центру и димеру. В случае неразрешенной СТС сделать вывод о принадлежности линий к димеру возможно из анализа температурной зависимости спектров. На рис. 1 приведён пример такой линии: (*д*) экспериментальный спектр, (*е*) теоретически рассчитанная СТС. В экспериментальном спектре наблюдается низкочастотная компонента, отстоящая от основной линии на  $3.5 \text{ см}^{-1}$ . При этом интенсивность этой компоненты уменьшается при понижении температуры в соответствии с законом Больцмана. По расчёту расстояние между центрами двух групп из четырех неэквидистантных сверхтонких подуровней

основного квазидублета иона  $\text{Ho}^{3+}$ , находящегося в позиции  $M2$  димера, составляет  $3.7 \text{ см}^{-1}$  (таблица 1).

Мы также обнаружили в спектрах слабые линии вблизи переходов, отнесенных к димеру, имеющие компоненту на расстоянии  $3.8 \text{ см}^{-1}$ , а не  $3.5 \text{ см}^{-1}$ . Вероятно, они относятся к другому типу димера ионов  $\text{Ho}^{3+}$  в позиции  $M2$ . Структуру этого гольмиевого центра предстоит выяснить.

Отношение интегральных интенсивностей оптических переходов в ионах  $\text{Ho}^{3+}$  для одиночных позиций и димеров показывает, что число димеров превосходит на порядок число одиночных центров примесных ионов  $\text{Ho}^{3+}$  в форстерите  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Ho}$ . Это подтверждают выводы, сделанные ранее из исследований методом ЭПР спектроскопии [3, 4].

Таким образом, применение метода фурье-спектроскопии высокого разрешения совместно с расчётом по теории кристаллического поля позволило впервые по форме сверхтонкой структуры линий провести идентификацию оптических переходов на предмет их отнесения к разным типам примесных РЗ центров в кристаллах.

Работа выполнена на Уникальной Научной Установке (УНУ) ИСАН «Мультифункциональная широкодиапазонная спектроскопия высокого разрешения» (УНУ МШСВР ИСАН ), <http://www.ckp-rf.ru/usu/508571>

Работа выполнена при поддержке крупного проекта "Фотонные технологии в зондировании неоднородных сред и биообъектов».

Авторы благодарны Б.З. Малкину за предоставленные программы расчёта по теории кристаллического поля для примесного иона  $\text{Ho}^{3+}$  в форстерите и полезные обсуждения полученных результатов.

Выражаем благодарность В.Ф. Тарасову и М.Н. Поповой за постоянный интерес к работе и ценные замечания.

### **Литература**

1. Birle J. D., Gibbs G. V., Moore P. B., Smith J. V. // Amer. Mineralogist. 1968. V. 53. P. 807.

2. Тарасов В.Ф., Суханов А.А., Дудникова В.Б., Жариков Е.В., Лис Д.А., Субботин К.А. // Письма в ЖЭТФ. 2017. Т. 106. № 2. С.78.
3. Гайстер А. В., Жариков Е. В., Коновалов А. А., Субботин К. А., Тарасов В.Ф. // Письма в ЖЭТФ. 2003. Т.77. № 11. С. 753 .
4. Konovalov A.A., Lis D.A., Malkin B.Z., Nikitin S.I., Subbotin K.A., Tarasov V.F., Vorobieva E.N., Zharikov E.V., Zverev D.G.// Appl. Magn. Reson. 2005. V. 28. P. 267.
5. Konovalov A.A, Lis D.A., Subbotin K.A., Tarasov V.F., Zharikov E.V. // Appl. Magn. Res. 2014. V. 45. P. 193.
6. Зарипов Р.Б., Мингалиева Л.В., Тарасов В.Ф., Жариков Е.В., Субботин К.А., Лис Д.А. // ФТТ. 2019. Т. 61. №. 2. С. 313.
7. Чукалина Е.П., Попова М.Н., Жариков Е.В., Субботин К.А., // Материалы XXIV Международной конференции "Оптика и спектроскопия конденсированных сред". Краснодар, 2018. С. 18.
8. Чукалина Е.П., Тюренков И.О., Жариков Е.В., Субботин К.А., Попова М.Н. // Письма в ЖЭТФ. 2019. Т. 109. №. 6. С. 360.
9. Чукалина Е.П., Тюренков И.О., Жариков Е.В., Субботин К.А. // Оптика и спектроскопия. 2019. Т. 127. №. 1. С. 32.

# ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ИОНОВ $\text{Yb}^{3+}$ В КРИСТАЛЛАХ $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ .

М.А. Борик<sup>1</sup>, Е.Е. Ломонова<sup>1</sup>, А.В. Кулебякин<sup>1</sup>,  
С.Н. Ушаков<sup>1,2</sup>, М.А. Усламина<sup>2</sup>, К.Н. Нищев<sup>2</sup>, А.В. Судьин<sup>2</sup>,  
В.С. Царев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Москва  
119991, Россия*

<sup>2</sup>*ФГБОУ ВО "Мордовский государственный университет  
им. Н. П. Огарева"*

*430005 Республика Мордовия, г. Саранск, ул. Большевистская,  
д. 68*

**Abstract.** The optical properties of  $\text{Yb}^{3+}$  ions in scandia-stabilized zirconia are studied on samples with various scandia concentrations by optical spectroscopy. The absorption spectra of crystals at the  $^2\text{F}_{7/2}$  и  $^2\text{F}_{5/2}$  transition of the  $\text{Yb}^{3+}$  ion were obtained at a temperature of 77 K. The analysis of the obtained spectra showed the presence of three types of optical centers of  $\text{Yb}^{3+}$  ions corresponding to different local environment of  $\text{Yb}^{3+}$  ions.

Редкоземельные ионы неизменно пользуются повышенным вниманием в качестве активаторов лазерных кристаллов. Это связано с многообразием их энергетических уровней, позволяющим получать лазерную генерацию в нужном спектральном диапазоне. Кристаллы стабилизированного диоксида циркония обладают высоким коэффициентом преломления, высокой механической прочностью, химически и биологически инертны и допускают введение ионов активатора  $\text{Yb}^{3+}$  в широком диапазоне концентраций. Вследствие неизовалентного замещения ионов  $\text{Zr}^{4+}$  на редкоземельные ионы ( $\text{TR}^{3+}$ ) возникает значительное количество кислородных вакансий. Это приводит неоднородному уширению спектральных линий  $\text{TR}^{3+}$  ионов и к многообразию их оптических центров. Изучению этих оптических центров посвящены научные работы [1, 2]. Лазерные характеристики кристаллов стабилизированного иттрием диоксида циркония, активированных ионами  $\text{Yb}^{3+}$



представлены в работе [3]. С использованием полупроводниковой лазерной накачки получена лазерная генерация в спектральной области 1.03–1.06 мкм, как в непрерывном режиме, так и в режиме самомодуляции добротности резонатора. Большой научный и практический интерес привлекают кристаллы диоксида циркония, стабилизированные оксидом скандия. Данный материал очень перспективен в качестве ионообменных мембран высокотемпературных топливных элементов. Исследования таких кристаллов, активированных ионами  $\text{Yb}^{3+}$ , методами оптической спектроскопии являются актуальными.

Кристаллы диоксида циркония, стабилизированные оксидом скандия и активированные оксидом иттербия, получены в лаборатории «Фианит» ИОФ РАН им. А.М. Прохорова методом прямого высокочастотного нагрева в холодном контейнере. Оптические спектры поглощения кристаллов диоксида циркония, активированных ионами  $\text{Yb}^{3+}$ , регистрировались однолучевым методом с использованием монохроматора МДР-23. В идентичных условиях регистрировались как исследуемые нами кристаллы, стабилизированные оксидом скандия, так и изученные ранее кристаллы, стабилизированные оксидом иттрия. Наиболее информативны спектры поглощения при 77К.

В работе [2] подробно рассмотрено соответствие линий поглощения в спектральной области 950–980 нм различным оптическим центрам ионов  $\text{Yb}^{3+}$ . Эта спектральная область соответствует 0–0 переходу между нижними штарковскими подуровнями мультиплетов  $^2\text{F}_{7/2}$  и  $^2\text{F}_{5/2}$ . Для кристалла  $\text{ZrO}_2$ -8 мол%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -1 мол%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  спектральная линия поглощения с длиной волны 955 нм соответствует оптическому центру а), имеющему восьмерную координацию, не возмущенную наличием вакансий во второй координационной сфере. Линия с длиной волны 966 нм соответствует оптическому центру б), имеющему восьмерную координацию с наличием вакансий во второй координационной сфере и линия с длиной волны 972 нм соответствует оптическому центру с), имеющему семерную координацию с вакансией в первой координационной сфере. Из спектра поглощения кристалла  $\text{ZrO}_2$ -9 мол%  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ -1 мол%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , рис.1 б), видно что линии поглощения оптических центров а) и б)

имеют интенсивности, близкие к таковым у кристалла, стабилизированного оксидом иттрия, в то время как линия поглощения оптического центра с) практически отсутствует.

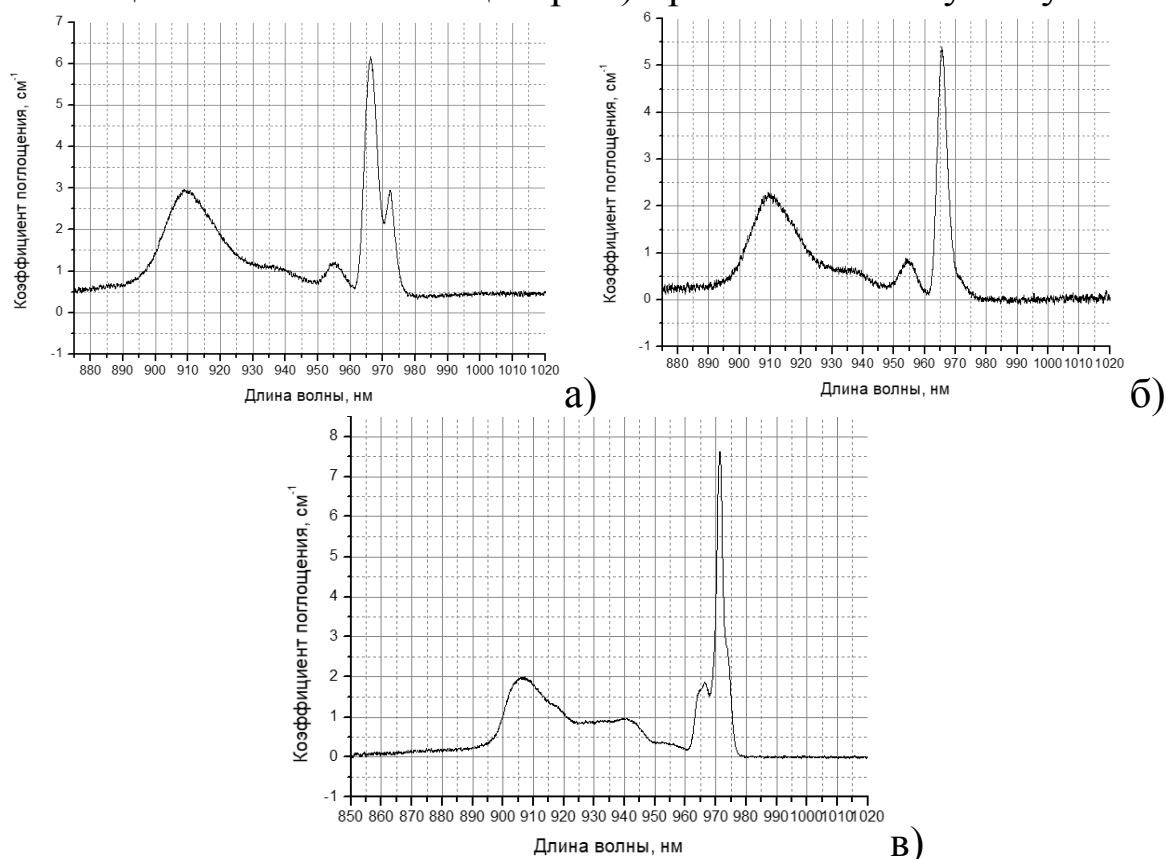


Рис.1. Спектры поглощения кристаллов на переходе  ${}^2F_{7/2}-{}^2F_{5/2}$  иона  $Yb^{3+}$  при температуре 77К: а)  $ZrO_2$ -8 мол%  $Y_2O_3$ -1 мол%  $Yb_2O_3$  б)  $ZrO_2$ -9 мол%  $Sc_2O_3$ -1 мол%  $Yb_2O_3$  в)  $ZrO_2$ -10 мол%  $Sc_2O_3$ -0.5 мол%  $Yb_2O_3$

По аналогии с рассуждениями, приведенными в работе [2], мы связываем это с конкуренцией за наличие вакансии в первой координационной сфере между ионами  $Zr^{4+}$  и  $Sc^{3+}$ , как имеющих меньший ионный радиус, и  $Yb^{3+}$  - с большим ионным радиусом. Вакансии сосредоточены в первых координационных сферах Zr и Sc, а ионы  $Yb^{3+}$  находятся в восьмерном окружении с вакансией во второй координационной сфере или далее.

На рис.1 в) представлен спектр поглощения кристалла  $ZrO_2$ -10 мол%  $Sc_2O_3$ -0.5 мол%  $Yb_2O_3$ . Известно [4], что для таких составов кристаллов характерно наличие перехода в ромбоэдрическую фазу, при температурах ниже 450°C. Учитывая то, что прародительницей этой фазы была фаза кубическая, аналогичная кристаллу  $ZrO_2$ -9 мол%  $Sc_2O_3$ -1 мол%  $Yb_2O_3$ , мы

считаем набор оптических центров (по координационному окружению) в этих кристаллах идентичным, так как подвижностью катионов при этих температурах можно пренебречь. Исходя из этого, спектральную линию с длиной волны 966 нм можно считать принадлежащей ионам  $\text{Yb}^{3+}$  в восьмерном ромбоэдрическом окружении с отсутствием вакансии во второй координационной сфере, а линию с длиной волны 972 нм - ромбоэдрическим оптическим центрам с вакансией во второй координационной сфере. Смещение линий в длинноволновую область связано с различной величиной штарковского расщепления.

В таблице 1 приведены времена жизни возбужденных состояний ионов  $\text{Yb}^{3+}$ , зарегистрированные на характеристических линиях различных оптических центров. При изменении локальной позиции ионов  $\text{Yb}^{3+}$  с кубической в ромбоэдрическую, время жизни для всех оптических центров уменьшается в 1.4 раза.

Таблица 1. Время жизни возбужденного состояния ионов  $\text{Yb}^{3+}$

Состав	$\lambda$ возбуждения, нм	$\lambda$ регистрации, нм	время жизни, мс
$\text{ZrO}_2$ , 8% $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 1% $\text{Yb}_2\text{O}_3$	1064	946	1,67
		956	1,69
		968	1,61
		972	1,59
$\text{ZrO}_2$ , 9% $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , 1% $\text{Yb}_2\text{O}_3$	1064	956	1,82
		966	1,73
		976	1,75
$\text{ZrO}_2$ , 10% $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , 0,5% $\text{Yb}_2\text{O}_3$	1064	954	1,26
		966	1,2
		972	1,13

Работа выполнена при поддержке программы президиума РАН № 13 "Основы высоких технологий и использование особенностей наноструктур в науках о природе"

### Литература

1. Ю.К. Воронько, А.А. Соболев, С.Н. Ушаков, В.Е. Шукшин НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, том 38, №4, с.1-8, (2004)

2. Ю.К. Воронько, М.А. Вишнякова, Е.Е. Ломонова, А.В. Попов, А.А. Соболев, С.Н. Ушаков, В.Е. Шукшин НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, том 40, №5, с.1-8, (2004)
3. М.Н. Хромов ДИССЕРТАЦИЯ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ К.Ф.-М.Н., Москва (2009)
4. Hirotaka Fujimori, Masatomo Yashima, Masato Kakihana, and Masahiro Yoshimura, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, VOLUME 91, NUMBER 10, 15 MAY (2002)

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В КРИСТАЛЛАХ $ZrO_2$ - $Sc_2O_3$ - $Yb_2O_3$ .

М.А. Борик<sup>1</sup>, Е.Е. Ломонова<sup>1</sup>, А.В. Кулебякин<sup>1</sup>,  
С.Н. Ушаков<sup>1,2</sup>, М.А. Усламина<sup>2</sup>, К.Н. Нищев<sup>2</sup>,  
А.А. Пыненков<sup>2</sup>, В.М. Кяшкин<sup>2</sup>, В.А. Никишин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Москва  
119991, Россия*

<sup>2</sup>*ФГБОУ ВО "Мордовский государственный университет  
им. Н. П. Огарева"  
430005 Республика Мордовия, г. Саранск, ул. Большевистская,  
д. 68*

**Abstract.** Differential scanning calorimetry and high-temperature X-ray phase analysis were used to study crystals of  $ZrO_2$ - $Sc_2O_3$ - $Yb_2O_3$  solid solutions. The crystals were grown by directional crystallization of the melt in a cold crucible. The presence of phase transitions was not detected in crystals co-doped with 8 mol%  $Sc_2O_3$  + 2 mol%  $Yb_2O_3$ , as well as 9 mol%  $Sc_2O_3$  + 1 mol%  $Yb_2O_3$ . Crystals co-doped with 10 mol%  $Sc_2O_3$  + 0.5 mol%  $Yb_2O_3$  are characterized by the presence of a reversible phase transition ( $\alpha$ - $\beta$ ) in the temperature range 470-513°C.

Кристаллы стабилизированного диоксида циркония известны своими непревзойденными характеристиками в качестве ювелирных изделий и в качестве оптического материала с высоким коэффициентом преломления. Эти кристаллы обладают высокой механической прочностью, химически и биологически инертны. Благодаря кубической кристаллической решетке, их физические свойства изотропны. Одним из способов стабилизации кубической фазы этих кристаллов является введение в их состав редкоземельных (TR) оксидов. В последнее время большой научный и практический интерес привлекают кристаллы диоксида циркония с добавлением оксида скандия. Это связано с перспективами использования этого материала в качестве ионообменных мембран высокотемпературных топливных элементов [1]. Замена ионов  $Y^{3+}$  на ионы  $Sc^{3+}$  заметно

повышает ионную проводимость и несколько снижает рабочую температуру. Однако фазовая диаграмма таких кристаллов предъявляет повышенные требования к концентрациям исходных компонентов, вследствие наличия дополнительных фазовых переходов.

В данной работе исследованы кристаллы диоксида циркония, стабилизированные оксидом скандия и активированные оксидом иттербия. Кристаллы получены в лаборатории «Фианит» ИОФ РАН им. А.М. Прохорова методом прямого высокочастотного нагрева в холодном контейнере. Заготовки кристаллов имели характерные размеры  $20 \times 20 \times 40$  мм, не имели трещин и включений - рис.1.

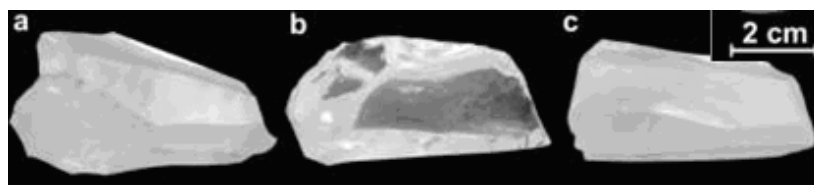


Рис.1. Кристаллы: а)  $ZrO_2-8Sc1Yb$ , б)  $ZrO_2-9Sc1Yb$ , в)  $ZrO_2-10Sc1Yb$

Фазовая диаграмма кристаллов  $ZrO_2-Sc_2O_3$  представлена на рис. 2. [2]. Кристаллы интересующих нас составов лежат в области кубическо-тетрагонального (с-t) или кубическо-ромбоэдрического фазовых переходов (с-β).

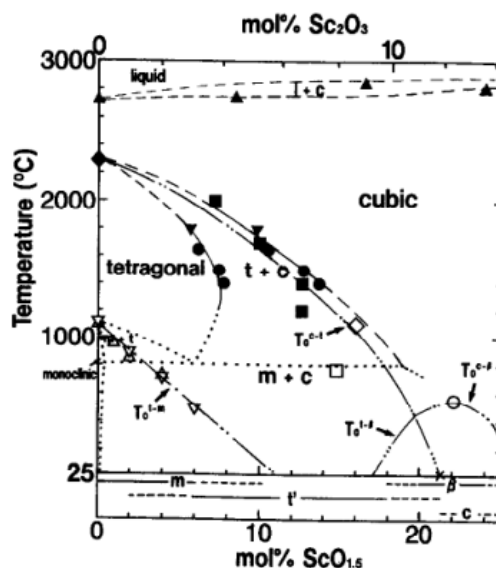
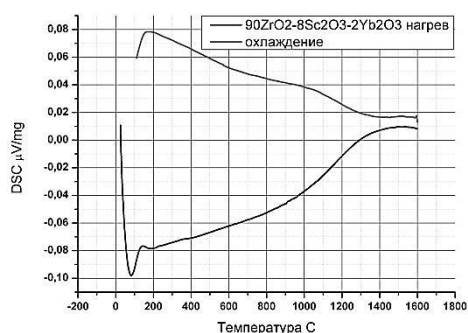
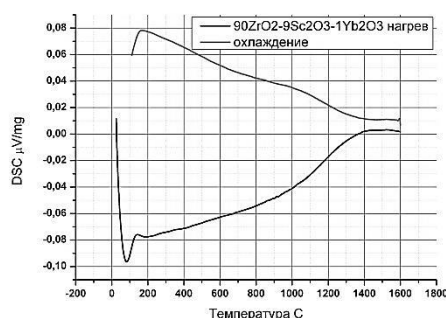


Рис.2. Фазовая диаграмма кристаллов  $ZrO_2-Sc_2O_3$

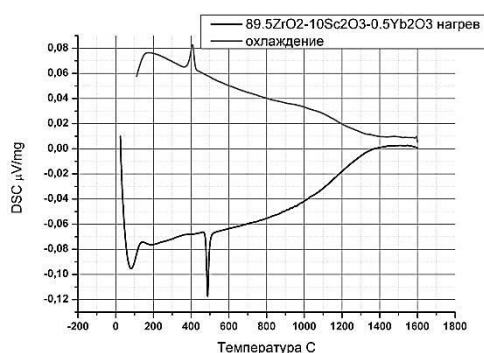
Для исследования наличия этих переходов и нахождения характеристических температур использован метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Мы использовали прибор DSC 404 F1 Pegasus. На рис. 3 приведены кривые ДСК образцов диоксида циркония с различным содержанием  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  и  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . Видно, что у двух первых образцов наблюдаются гладкие кривые как при нагревании, так и при охлаждении кристалла. В отличие от них для третьего образца характерно наличие ярко выраженных пиков: эндотермического, при нагревании, и экзотермического, при остывании. Эндотермический пик при нагревании начинается при температуре  $470^\circ\text{C}$ , имеет максимум при  $488^\circ\text{C}$  и заканчивается при  $513^\circ\text{C}$ . Экзотермический начинается при  $423^\circ\text{C}$ , имеет максимум при  $407^\circ\text{C}$  и заканчивается при  $373^\circ\text{C}$ . Это свидетельствует о наличии в данном образце обратимого фазового перехода ( $\alpha$ - $\beta$ ) (переход в ромбоэдрическую фазу).



а)



б)



в)

Рис.3. Кривые ДСК образцов диоксида циркония: а)  $\text{ZrO}_2$  - 8 мол%  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  - 2 мол%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , б)  $\text{ZrO}_2$  - 9 мол%  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  - 1 мол%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  в)  $\text{ZrO}_2$  - 10 мол%  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  - 0.5 мол%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$

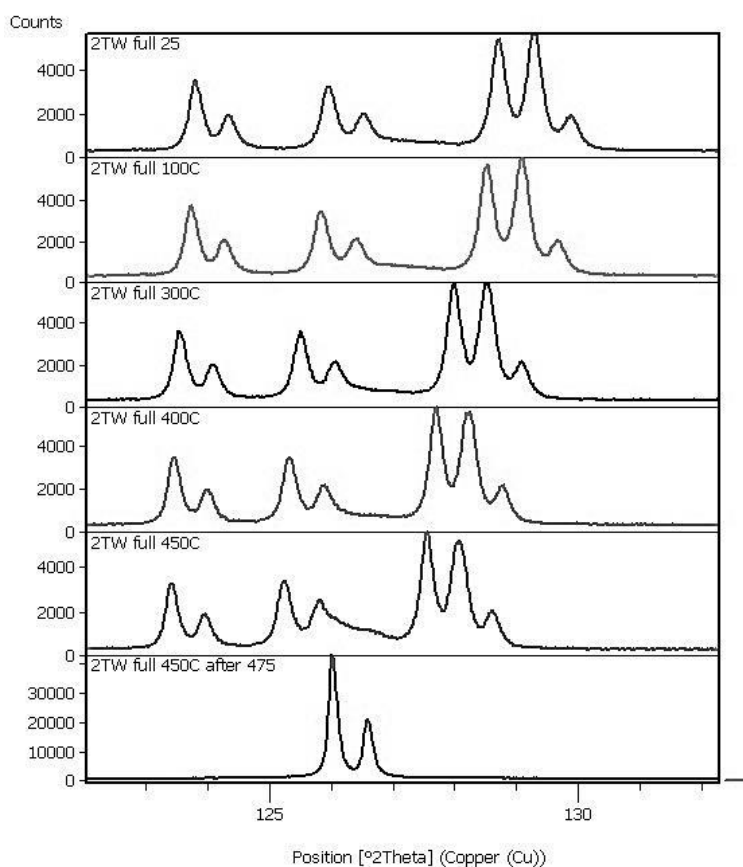


Рис. 3. Участки дифрактограмм, полученных при различных температурах образца (нагрев). Нижняя рентгенограмма получена после охлаждения от 475°С. Начало перехода в кубическую фазу заметно на второй рентгенограмме снизу

Для выяснения характеристик этих фазовых состояний использован метод рентгенофазового анализа. Измерения проводились на рентгеновском дифрактометре Empyrean PANalytical в фильтрованном излучении медного анода с использованием высокотемпературной камеры НТК1200 и сканирующего полупроводникового детектора PIXcel3D. На рис. 3 приведены участки дифрактограмм, полученных при разных температурах образца. Для температур выше 450°С характерно наличие только  $K_{\alpha}$  – дублета, соответствующего рефлексу (531) кубической фазы. При более низких температурах количество рефлексов увеличивается, что свидетельствует о понижении симметрии. Полученные нами данные согласуются с



результатами работы [3], где приведены исследования рентгеновской дифракции и ядерного магнитного резонанса.

Работа выполнена при поддержке программы президиума РАН № 13 "Основы высоких технологий и использование особенностей наноструктур в науках о природе"

### **Литература**

1. Е. А. Агаркова, М. А. Борик, А. В. Кулебякин, И. Е. Курицына, Е. Е. Ломонова, Ф. О. Милович, В. А. Мызина, В. В. Осико, Н. Ю. Табачкова, НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, том 55, № 7, с. 793–798, (2019)
2. Hirotaka Fujimori, Masatomo Yashima, Masato Kakihana, and Masahiro Yoshimura, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, VOLUME 91, NUMBER 10, 15 MAY (2002)
3. H. Huang, C.-H. Hsieh, N. Kim, J. Stebbins, F. Prinz, Solid State Ionics, 179, 1442–1445, (2008)

# ВЫРАЩИВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ФТОРИДОВ CaF<sub>2</sub>-SrF<sub>2</sub>-YbF<sub>3</sub>-LuF<sub>3</sub> И ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ЦЕНТРОВ Yb<sup>3+</sup>

С.Н. Ушаков<sup>1,2</sup>, М.А. Усламина<sup>2</sup>, К.Н. Нищев<sup>2</sup>, В.П. Мишкин<sup>2</sup>,  
П.П. Федоров<sup>1</sup>, С.В. Кузнецов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Москва  
119991, Россия*

<sup>2</sup>*ФГБОУ ВО "Мордовский государственный университет  
им. Н. П. Огарева"  
430005 Республика Мордовия, г. Саранск, ул. Большевистская,  
д. 68  
uslaminam@mail.ru*

**Abstract.** Crystals of CaF<sub>2</sub> - SrF<sub>2</sub> solid solutions, doped with YbF<sub>3</sub> and LuF<sub>3</sub> have been grown. The absorption spectra of Yb<sup>3+</sup> ions in these crystals were investigated. Models of the preferred local environment of the optical centers of Yb<sup>3+</sup> ions are proposed.

В последние 10-15 лет наблюдается значительная публикационная активность по кристаллам CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub> и твердым растворам CaF<sub>2</sub>-SrF<sub>2</sub>, активированным ионами Yb<sup>3+</sup>. Эти кристаллы перспективны для лазерной генерации импульсов петаваттной мощности. Благодаря широкому контуру усиления в спектральной области 1.02-1.06 мкм, удается эффективно генерировать и усиливать импульсы с длительностью менее 100 фс [1,2]. Высокое оптическое совершенство кристаллов достигается отработкой необходимых технологических условий роста кристаллов, подбором скорости выращивания и температурного градиента. Как было показано ранее [3], существенно повысить качество кристаллов без уменьшения скорости роста возможно, используя составы твердых растворов CaF<sub>2</sub>-SrF<sub>2</sub> вблизи точки конгруэнтного плавления (40 мол% SrF<sub>2</sub>). Кристаллы такого состава, активированные ионами Yb<sup>3+</sup>, имеют высокие энергетические характеристики, оптическую однородность. Многокомпонентный состав усложняет задачу

моделирования структуры оптических центров. Данная работа направлена на решение этой проблемы.

Более 60 кристаллов концентрационных серий двойных, тройных и четверных систем  $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{-YbF}_3\text{-LuF}_3$  выращено в лаборатории технологий оптических материалов Института физики и химии МГУ им. Н.П. Огарева. Рост кристаллов проводился методом Бриджмена-Стокбаргера на модифицированной автоматизированной установке «НИКА-3» во фторирующей атмосфере (газ  $\text{CF}_4$ ) в графитовых тиглях. Скорость выращивания 6 мм/час, температурный градиент 20-30 град/см, перегрев тигля 20-40 град. Выращенные кристаллы прозрачны, имеют хорошее оптическое качество без свильности и мозаичной структуры.

Исследование спектроскопических характеристик проводилось на монохроматоре МДР-23 при комнатной температуре и температуре жидкого азота. Спектры поглощения ионов  $\text{Yb}^{3+}$  регистрировались по однолучевой схеме в спектральной области 880-1080 нм. Это соответствует единственному для этого иона f-f переходу  $^4\text{F}_{7/2}\text{-}^4\text{F}_{5/2}$ . Наибольший интерес представляет область 960-990 нм, соответствующая 0-0 переходу между нижними штарковскими компонентами основного и возбужденного состояния.

На рис. 1-3 представлены спектры поглощения ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в некоторых исследованных образцах. Видно, что соотношение линий с длинами волн в области 967-969 нм к спектральным линиям в области 975-980 нм различно для различных образцов. Съемка при 77 К позволяет более детально проанализировать поведение спектральных линий поглощения при изменении состава кристалла (рис.2). На рис. 2а изменение состава идет со стороны  $\text{SrF}_2$  в сторону твердого раствора, а на рис.2б состав изменяется со стороны  $\text{CaF}_2$ . По литературным данным известно, что спектральную линию в области 967-969 нм следует относить к тетрагональным оптическим центрам, а спектральную линию в области 975-980 нм – к кластерам.

Из рис.1б следует, что с изменением соотношения  $\text{CaF}_2/\text{SrF}_2$  меняется соотношение пиковых интенсивностей линий поглощения тетрагональных центров и кластеров. Это изменение не монотонное, а имеет локальный минимум в точке состава

конгруэнтного плавления. Для кристаллов конгруэнтного состава характерна большая интенсивность линий поглощения кластеров относительно линии поглощения тетрагональных центров по сравнению с другими кристаллами твердого раствора  $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ .

Из рис. 2а видно, что введение до 20 мол.%  $\text{CaF}_2$  лишь незначительно изменяет форму контура поглощения кластера и приводит к появлению неоднородного уширения линии тетрагонального центра, с увеличением ее относительной интенсивности. В то же время на рис.2б показано, что введение уже 10 мол.%  $\text{SrF}_2$  в кристалл  $\text{CaF}_2$  приводит к существенному неоднородному уширению линии поглощения кластеров и линии тетрагональных центров. А введение 26 мол.%  $\text{SrF}_2$  в кристалл  $\text{CaF}_2$  полностью меняет как структуру линий поглощения, так и их спектральное положение. Исходя из этого, можно предположить, что ионам  $\text{Sr}^{2+}$  энергетически выгодно находиться в ближайшем локальном окружении как тетрагонального центра, так и в большей степени кластера.

Рис. 3а показывают, что именно точке конгруэнтного плавления соответствуют спектры с минимальным неоднородным уширением как линий тетрагональных центров, так и линий кластеров. Это может быть связано с тем, что в данных кристаллах возникает упорядочение локальной структуры окружения этих оптических центров, или же повышается однородность их строения.

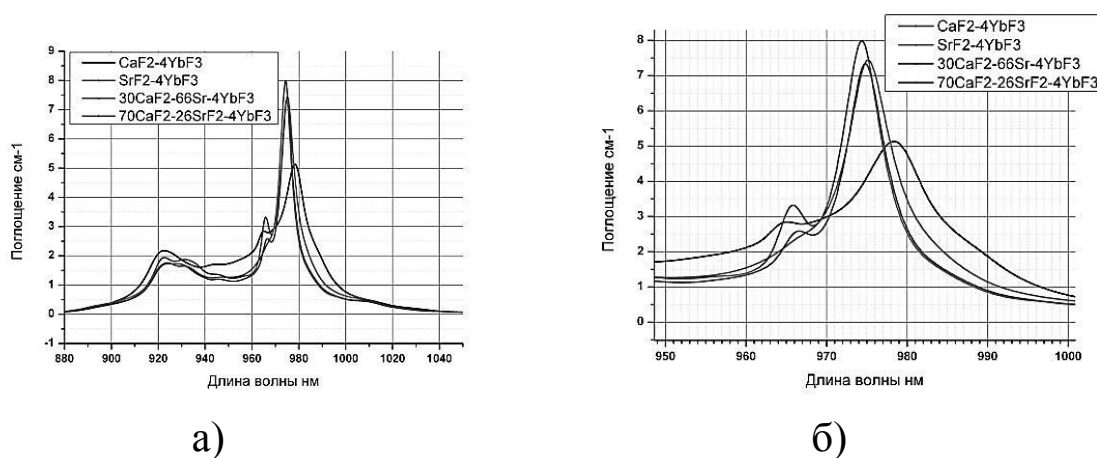


Рис. 1. Спектры поглощения: а) кристаллов фторидов, активированных ионами  $\text{Yb}^{3+}$ , б) спектральная область 0-0 перехода между мультиплетами  ${}^4\text{F}_{7/2}$ - ${}^4\text{F}_{5/2}$  иона  $\text{Yb}^{3+}$

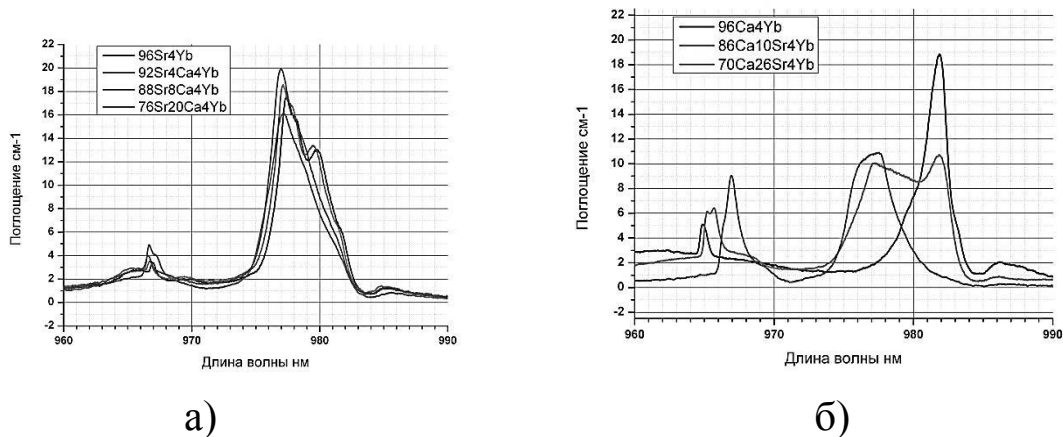


Рис. 2. Спектры поглощения иона  $\text{Yb}^{3+}$  для кристаллов твердых растворов  $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$  со стороны  $\text{SrF}_2$  а) и со стороны  $\text{CaF}_2$  б). Съемка при 77 К

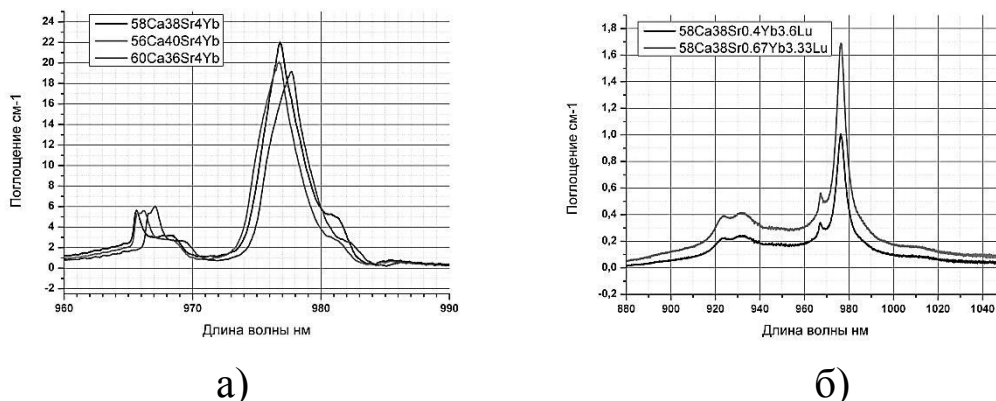


Рис. 3. Спектры поглощения: а) иона  $\text{Yb}^{3+}$  для кристаллов твердых растворов в области конгруэнтно плавящегося состава, б) образцов кристаллов фторидов  $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ , активированных ионами  $\text{Lu}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$

Более детальное исследование оптических центров кластеров ионов  $\text{Yb}^{3+}$  возможно методами селективной время разрешенной лазерной спектроскопии. Наличие нескольких ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в одном редкоземельном кластере на минимальном расстоянии друг от друга не позволит их спектрально и пространственно селективировать вследствие сильного безызлучательного взаимодействия и быстрой миграции энергии между ними. Для минимизации этого процесса мы ввели в состав исследуемых кристаллов ионы  $\text{Lu}^{3+}$ , как наиболее близкого к  $\text{Yb}^{3+}$ . Спектры поглощения ряда таких кристаллов приведены на рис.3б. Видно, что по структуре линий поглощения ионов  $\text{Yb}^{3+}$  они близки к кристаллам аналогичного состава, не содержащего  $\text{Lu}$ , и отличаются только интенсивностью.

Работа выполнена при поддержке гранта № 18-42-130006 фонда РФФИ и Правительства Республики Мордовия.

### **Литература**

1. M. Siebold, S. Bock, U. Schramm and etc. Appl. Phys. B 97, 327 (2009)
2. M.Sh. Akchurin, T.T. Basiev, A.A. Demidenko and etc. Optical Materials, 35, 444–450, (2013)
3. Т.Т. Басиев, С.В. Васильев, М.Е. Дорошенко и др. Квантовая электроника, 37, №10, с. 934-937, (2007)

## ЭНЕРГИЯ ОТДАЧИ ФОТОНА В ДИСПЕРГИРУЮЩЕЙ СРЕДЕ

Ю.А. Аветисян<sup>1</sup>, В.А. Малышев<sup>2</sup>, Е.Д. Трифонов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем точной механики и управления РАН, Россия,  
410028, Саратов, ул. Рабочая 24,*

*телефон (8452)221693, Email yuaavetisyan@mail.ru*

<sup>2</sup>*Zernike Institute for Advanced Materials, University of Groningen,  
Nijenborgh 4, 9747 AG Groningen, The Netherlands*

*телефон (+3150)8508131, Email v.malyshev@rug.nl*

<sup>3</sup>*Российский государственный педагогический университет им.  
А.И. Герцена, Россия, 191186, С.-Петербург, Мойка 48,*

*телефон (812)3144885, Email thphys@herzen.spb.ru*

**Abstract.** We develop a theoretical framework to analyze the photon recoil energy in a Bose-Einstein condensate of a dilute atomic gas, taking into account the weak inter-atomic interaction.

Проблема адекватного понимания физической сущности взаимодействия света с диспергирующими средами является актуальной для широкого круга приложений в области оптики технических и биологических объектов. Настоящее сообщение является продолжением работ [1-3] по моделированию на микроскопическом уровне эксперимента [4] по измерению импульса отдачи фотона в диспергирующей среде с помощью интерферометра Рамсея (Ramsay). Заметим, что исследования в этой области остаются актуальными и в настоящее время (в частности, в квантовой метрологии для определения таких фундаментальных констант, как отношение постоянной Планка к массе атома и константы сверхтонкой структуры [5]).

Как и ранее, в качестве диспергирующей среды рассматривается бозе-эйнштейновский конденсат (БЭК) разреженного атомарного газа  $^{87}\text{Rb}$ . БЭК имеет удлиненную сигарообразную форму и дважды, с задержкой  $\tau$  облучается лазерными импульсами, распространяющимися во встречном направлении, перпендикулярном к оси вытянутости образца (для уточнения деталей см. [4]). После включения накачки, в

результате многократных актов взаимного рассеяния полей и атомов БЭК последние приобретают импульсы поступательного движения, близкие по величине к серии значений  $j\hbar k$  ( $j = \pm 2, \pm 4, \dots$ ), где  $k$  – волновой вектор одного из встречных полей накачки в вакууме. Это приводит к появлению серии атомных облаков, движущихся с соответствующими импульсами. В эксперименте [4] анализировалась динамика основного облака и двух облаков с импульсами поступательного движения, близкими по величине к  $\pm 2\hbar k$ .

Соответственно тому, что в эксперименте [4] были активными два перехода  $^{87}\text{Rb}$ , разделенные интервалом 157 МГц, мы рассматриваем атом конденсата как трехуровневую Бозе-частицу, характеризующуюся состояниями  $|a\rangle$ ,  $|b\rangle$  и  $|c\rangle$  и собственными значениями энергии  $E_a, E_b < E_c$ , соответственно, основного ( $a$ ) и возбужденных ( $b$ ) и ( $c$ ) состояний. Учитывается также слабая неидеальность бозе-газа в рамках приближения Гросса-Питаевского [6, 7]. В соответствии с условиями и геометрией эксперимента [4], описание взаимодействия света с конденсатом проводится в рамках одномерной модели распространения поля. В приближении медленного изменения амплитуд полей и амплитуд волновой функции атома используемая нами система полуклассических уравнений Максвелла-Гросса-Питаевского имеет вид:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial t} + v_j \frac{\partial}{\partial x}\right) a_j = -i\omega_j a_j + \bar{E}^+ [b_{j+1} + \mu c_{j+1}] + \bar{E}^- [b_{j-1} + \mu c_{j-1}] \\ - iK \sum_{m,l=0,\pm 2,\dots} a_{j+m-l} \bar{a}_m a_l, \end{aligned} \quad (1a)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + v_{j+1} \frac{\partial}{\partial x}\right) b_{j+1} = i(\Delta - \omega_{j+1} + i\frac{\gamma}{2}) b_{j+1} - E^+ a_j - E^- a_{j+2}, \quad (1б)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + v_{j+1} \frac{\partial}{\partial x}\right) c_{j+1} = i(\Delta_{ac} - \omega_{j+1} + i\frac{\gamma}{2}) c_{j+1} - \mu[E^+ a_j + E^- a_{j+2}], \quad (1в)$$

$$E^+(x, t) = E_0(t) + 2 \int_0^x dx' \sum_{j=0,\pm 2,\dots} [b_{j+1}(x', t) + \mu c_{j+1}(x', t)] \bar{a}_j(x', t), \quad (1г)$$



$$E^-(x,t) = E_0(t) + 2 \int_x^1 dx' \sum_{j=0,\pm 2,\dots} [b_{j-1}(x',t) + \mu c_{j-1}(x',t)] \bar{a}_j(x',t), \quad (1д)$$

где в качестве единиц длины и времени использованы поперечный размер конденсата  $L$  и временной масштаб  $\tau_R \equiv \hbar / (\pi d_{ab}^2 k L N_0)$ . Здесь  $N_0$  – концентрация атомов БЭК,  $d_{ab}$  ( $d_{ac}$ ) – дипольный момент перехода  $a \leftrightarrow b$  ( $a \leftrightarrow c$ ), и в нашем случае их отношение  $\mu \equiv d_{ac} / d_{ab} = \sqrt{3/5}$  [8]. Далее, амплитуды полей, распространяющихся вперед (назад)  $E^+$  ( $E^-$ ), и внешнего поля  $E_0$  нормированы на  $i\hbar / (d_{ab} \tau_R)$ ,  $K = g N_0 \tau_R / \hbar$ , где  $g$  – константа межатомного взаимодействия;  $\omega_j = \hbar j^2 k^2 \tau_R / (2M)$  и  $v_j = \hbar j k \tau_R / (ML)$  – соответственно, частота отдачи и скорость атома  $^{87}\text{Rb}$  массы  $M$ , индекс  $j$  принимает четные значения  $0, \pm 2, \pm 4, \dots$ ,  $\Delta = (\omega - \omega_{ab}) \tau_R$ ,  $\Delta_{ac} = (\omega - \omega_{ac}) \tau_R$  – отстройки частоты  $\omega$  внешнего поля от атомных резонансов  $\omega_{ab}$ ,  $\omega_{ac}$ ,  $\gamma = \Gamma \tau_R$ , где  $\Gamma$  – скорость спонтанного распада возбужденных состояний. Единственным ненулевым начальным условием для уравнений (1) является условие  $a_0(x, t = 0) = 1$ , соответствующее исходному состоянию атомов БЭК.

На основании численного решения системы уравнений (1) с параметрами того же порядка, что и в эксперименте [4], нами рассчитывалась, в частности, динамика населенностей атомных облаков. Представляет интерес населенность в облаках  $a_j$  непосредственно по окончании действия второго импульса накачки, т.е. в момент времени  $t = \tau + \delta t$ , где  $\delta t = 5 \text{ мкс}$  – длительность каждого из двух импульсов накачки,  $\tau$  – время задержки второго импульса (разность времени включений второго и первого импульсов):

$$S_j(\tau) = \int_0^1 dx |a_j(x, \tau + \delta t)|^2. \quad (2)$$

Далее, как и в эксперименте [4], мы ограничиваемся анализом динамики облаков  $a_0, a_{\pm 2}$ . Рассчитанные согласно уравнению (2) при двух значениях отстройки зависимости для этих облаков,

приведены на рис. 1. Видно, что величины  $S_0$  и  $S_{\pm 2}$ , как функции времени задержки  $\tau$ , демонстрируют осцилляции, обнаруженные

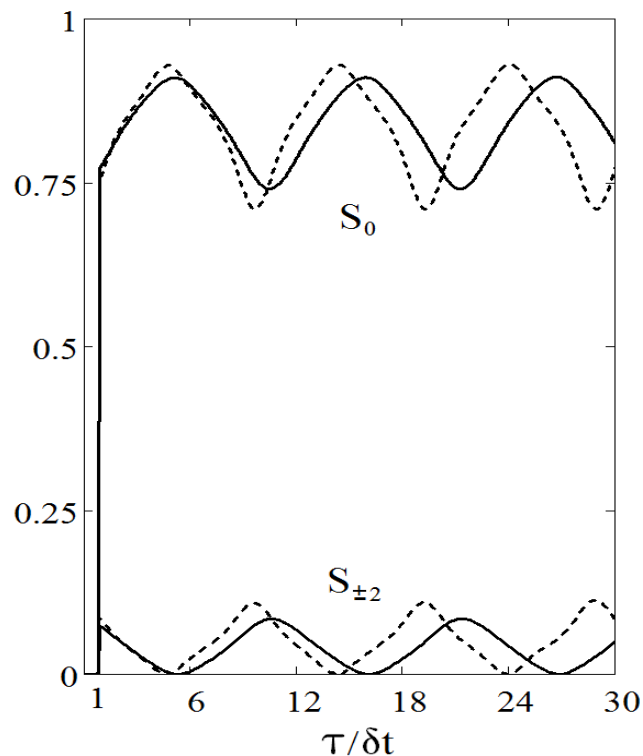


Рис. 1. Населенности атомных облаков  $S_0$  и  $S_{\pm 2}$  как функции времени задержки  $\tau$ . Сплошные (пунктирные) кривые получены для отстройки  $\Delta = 0.5$  ( $\Delta = -0.5$ ), соответственно

в эксперименте [4]. Как видно, в осцилляциях этих населенностей проявляется строгая корреляция по частоте, фазе и амплитуде, отражающая сохранение полного числа атомов в БЭК. Заметно также, что частота осцилляций при отрицательной отстройке больше, чем при положительной. Анализ показал, что осцилляции с частотой  $\Omega(\Delta)$  населенностей  $S_0$  и, например,  $S_2$  обусловлены интерференцией атомных состояний  $a_2^{(1)}$  и  $a_2^{(2)}$ , возникших при воздействии на БЭК, соответственно, первого и следующего с задержкой  $\tau$  второго импульса накачки. Величина  $\Omega(\Delta)$  определяет энергию отдачи фотона (в единицах частоты) при данном значении отстройки  $\Delta$ . Результаты расчета  $\Omega(\Delta)$  для серии значений отстройки приведены на рис. 2. Данные получены численным решением системы уравнений (1), (2) с

последующим расчетом  $\Omega(\Delta)$  для различных значений  $\Delta$ . Из рисунка следует, что неидеальность БЭК приводит к сдвигу дисперсионной кривой для энергии отдачи фотона на величину константы взаимодействия атомов (отсутствующему для идеального газа [1]), что полностью согласуется с результатом эксперимента [4].

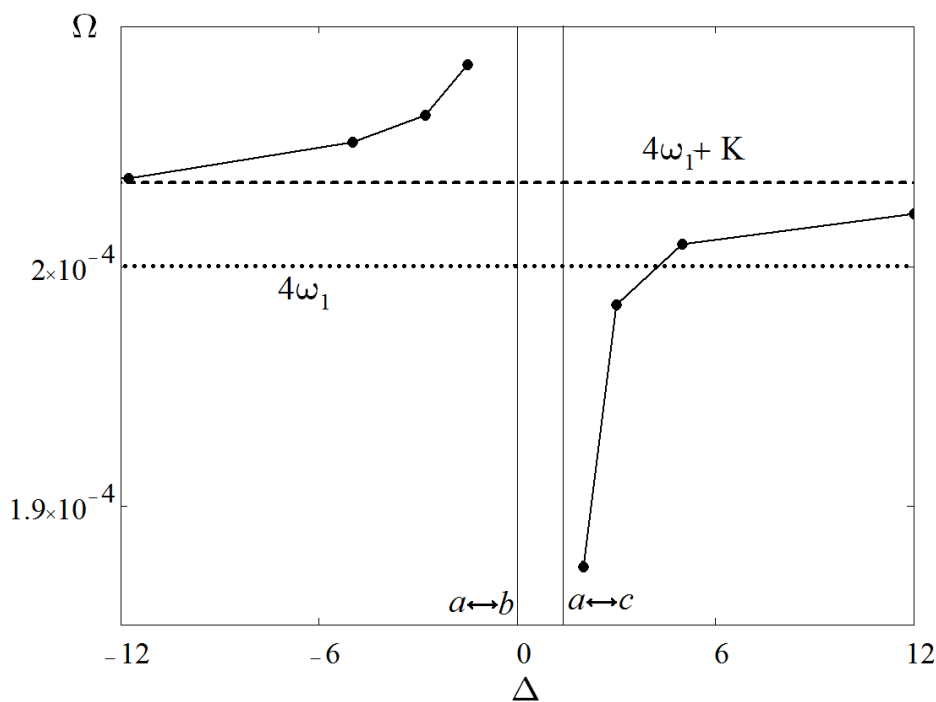


Рис. 2. Дисперсионные кривые энергии отдачи (в единицах  $\tau_R$ ) для атомов в облаке  $a_2$ . Горизонтальные асимптоты соответствуют значениям энергии  $4\omega_1$  и  $4\omega_1+K$ , вертикальные - частотам резонансных переходов  $a \leftrightarrow b$  и  $a \leftrightarrow c$

Резюмируя, в рамках микроскопического подхода развита теория, позволяющая выполнять уточненный анализ энергии отдачи фотона в бозе-эйнштейновском конденсате разреженного атомарного газа с учетом слабого межатомного взаимодействия. Разработанный алгоритм моделирования применим для теоретических исследований в области атомной интерферометрии и лазерного манипулирования атомами.

Со стороны А.Ю.А работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № АААА-А18-118042790042-4) и гранта РФФИ, проект № 19-07-00378.

## Литература

1. Yu. A. Avetisyan, V.A. Malyshev and E.D. Trifonov, “Photon recoil momentum in a Bose–Einstein condensate of a dilute gas,” *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 50, 085002 (2017).
2. Ю. А. Аветисян, В.А. Малышев, Е.Д. Трифонов, “Дисперсия импульса отдачи фотона при рассеянии света на БЭК,” *Материалы XXIII международной конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», 17 – 23 сентября 2017г., КубГУ, Краснодар, С. 7 – 10.*
3. Ю. А. Аветисян, В.А. Малышев, Е.Д. Трифонов, “Импульс отдачи фотона в резонансной атомной среде с учетом взаимодействия атомов,” *Материалы XXIV международной конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», 16 – 22 сентября 2018г., КубГУ, Краснодар, С. 12– 13.*
4. G. K. Campbell et al., “Photon recoil momentum in dispersive media,” *Phys. Rev. Lett.* 94, 170403 (2005).
5. S. Gupta et al., “Contrast interferometry using BECs to measure  $h/m$  and  $\alpha$ ,” *Phys. Rev. Lett.* 89 140401 (2002).
6. L. P. Pitaevskii, S. Stringari, *Bose Einstein Condensation* (Clarendon Press, Oxford, 2003).
7. Л. П. Питаевский, “Конденсаты Бозе-Эйнштейна в поле лазерного излучения,” *УФН* 176, 345-364 (2006).
8. D. A. Steck, Rubidium 87 D line data, available online at <http://steck.us/alkalidata>.

# ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛАЗМОННЫХ СВОЙСТВ АСИММЕТРИЧНЫХ ЗОЛОТЫХ НАНОЗВЕЗД ДЛЯ ЛАЗЕРНОЙ ГИПЕРТЕРМИИ

С.В. Зарьков<sup>1</sup>, Ю.А. Аветисян<sup>1</sup>, А.Н. Якунин<sup>1</sup>,  
Г.Г. Акчурин<sup>1,2</sup>, В.В. Тучин<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем точной механики и управления РАН,  
Россия, 410028, Саратов, ул. Рабочая 24,  
телефон (8452)221693, Email szarcov@gmail.com,  
yuavetisyan@mail.ru, ANYakunin@mail.ru, akchuringg@mail.ru*

<sup>2</sup>*Саратовский национальный исследовательский  
государственный университет, Россия, 410012, Саратов,  
ул. Астраханская, 83, телефон (8452) 210722, Email  
akchuringg@mail.ru, tuchinvv@mail.ru*

<sup>3</sup>*Национальный исследовательский Томский государственный  
университет, Россия, 634050, Томск, пр. Ленина, 36, телефон  
+7(904)2419710, Email tuchinvv@mail.ru*

**Abstract.** Based on numerical modeling, the regularities of the influence of the asymmetry of gold nanostars on the integrated absorption spectra, the distribution of the intensity of local absorption of laser radiation, and the kinetics of the photoinduced temperature field are studied.

Одно из перспективных направлений в лазерной гипертермии клеток и биотканей основано на применении плазмонно-резонансных наночастиц в виде золотых нанозвезд (ЗНЗ) [1]. Их преимущество состоит в отработанной технологии их синтеза и возможности настройки плазмонного резонанса в видимом и ближнем ИК диапазонах. Морфология реальных ЗНЗ может сильно варьироваться. В первом приближении типичная модель ЗНЗ представляет собой сферическое ядро с эквидистантно по углу расположенными идентичными шипами [2]. Такая упрощенная модель позволяет получить совпадение теоретических и экспериментальных спектров поглощения и рассеяния света по положению плазмонного резонанса, но не по его форме. Для адекватного моделирования плазмонных свойств

ЗНЗ необходим учет асимметричности их структуры. Ранее нами рассматривались симметричные нанозвезды, для которых на основании численного моделирования была показана ориентационная инвариантность их интегрального поглощения [3,4]. Сравнение плазмонных характеристик симметричных и асимметричных ЗНЗ ранее проводилось в работе [2] в диапазоне длин волн 550-720 нм. Для гипертермии клеток и биотканей актуальным является диапазон, находящийся в «окне прозрачности» в ближнем ИК диапазоне.

Результаты расчетов поглощения и кинетики фотоиндуцированного температурного поля асимметричных ЗНЗ в этом диапазоне представлены в настоящей работе. Для сравнения плазмонных свойств асимметричных и симметричных ЗНЗ мы рассчитали спектры сечения поглощения для пяти различных конфигураций ЗНЗ с ядром диаметром 50 нм и двенадцатью эквидистантно по углу расположенными шипами. Шипы представляли собой S-конусы с основанием радиуса 10 нм и радиусом скругления 3 нм. Четыре симметричные конфигурации отличались только длиной шипа  $h$ . Модель асимметричной ЗНЗ включала шипы всех четырех длин.

Численное моделирование было выполнено в пакете Comsol Multiphysics 5.1 (модуль «Wave Optics»). Падающая световая волна распространялась в положительном направлении оси  $x$ . Показатель преломления окружающей ЗНЗ воды был принят равным 1.33, а комплексный показатель преломления золота вычислялся интерполяцией данных Джонсона-Кристи [5].

Рассчитанные кривые сечения поглощения всех пяти конфигураций ЗНЗ в случае, когда электрический вектор облучающего поля направлен вдоль оси  $z$ , представлены на Рис. 1, а. Видно, что асимметрия ЗНЗ приводит к значительному уширению плазмонного резонанса по сравнению с симметричным случаем, что согласуется с экспериментальными данными для спектров экстинкции (см., например, [6]).

Спектры поглощения модели асимметричной ЗНЗ при двух взаимно ортогональных направлениях электрического вектора ( $E_z$  и  $E_y$ ) и циркулярной поляризации изображены на Рис. 1, б. Кривая, рассчитанная при циркулярной поляризации,

соответствует среднему по двум взаимно ортогональным поляризациям.

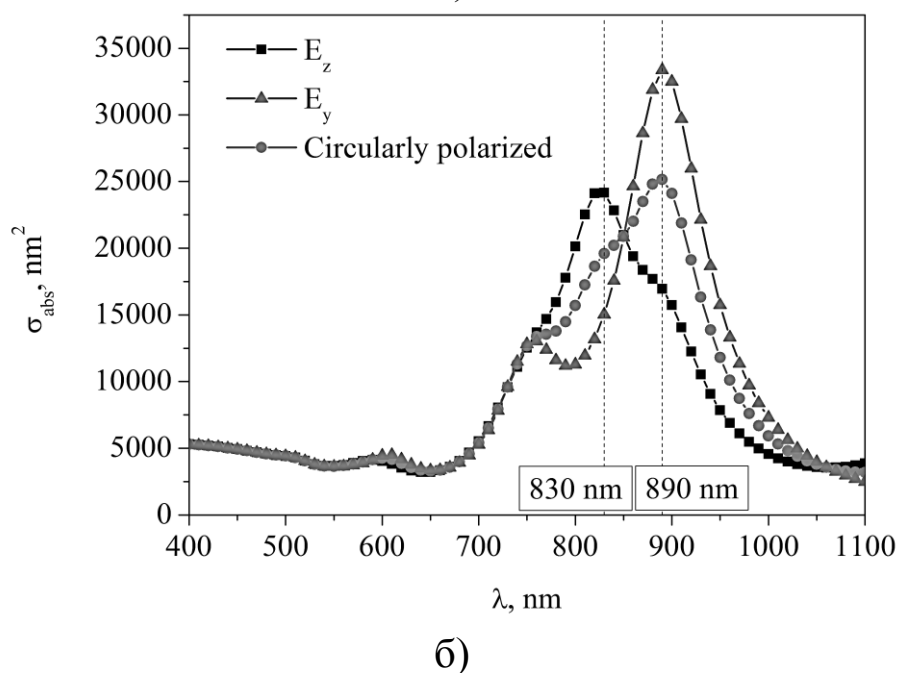
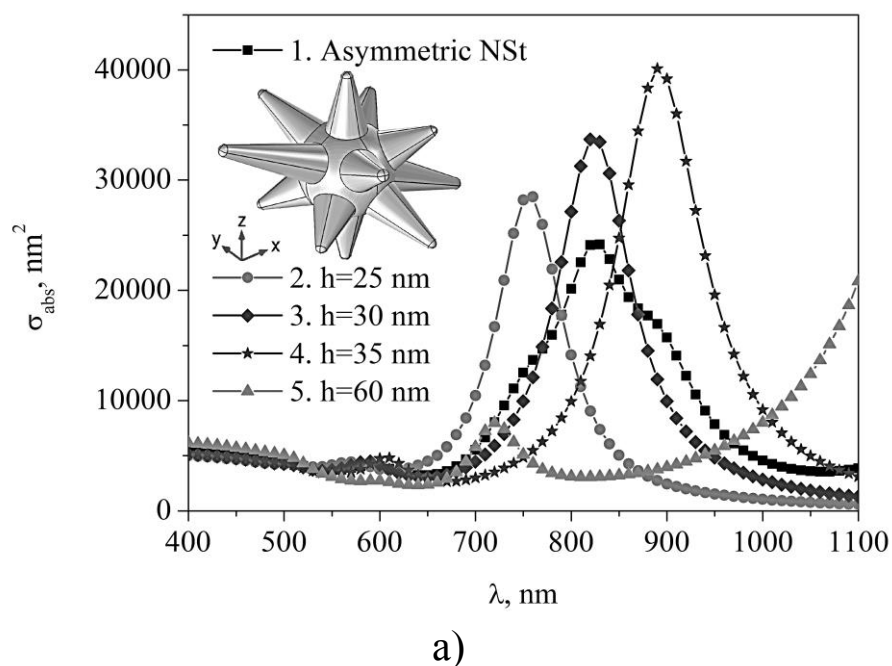


Рис 1. Рассчитанные спектры сечения поглощения пяти различных конфигураций нанозвезд: а) – четыре модели симметричных нанозвезд с одинаковыми шипами варьировавшейся длины  $h$  и асимметричной нанозвезды с различной длиной шипов (приведена на врезке), облучающее поле линейно поляризовано вдоль оси  $z$ ; б) – модель асимметричной нанозвезды при двух взаимно ортогональных линейных поляризациях поля (вдоль оси  $z$  и оси  $y$ ) и при циркулярной поляризации

Асимметрия ЗНЗ приводит к заметной зависимости формы спектральной кривой от поляризации поля. Этот эффект поляризационной чувствительности уменьшается при облучении циркулярно-поляризованным светом (см. Рис 1, б).

На Рис. 2 приведены топограммы поверхностного распределения удельной плотности поглощенной мощности для модели асимметричной ЗНЗ. Рассмотрены две взаимно-ортогональные поляризации (а – г) и циркулярная (д, е) на длинах волн 830 и 890 нм, соответствующих максимумам плазмонного резонанса, отмеченным на Рис. 1, б. Можно отметить отсутствие прямой зависимости между уровнями интегрального поглощения  $\sigma_{\text{abs}}$  ЗНЗ и локальными максимумами удельной плотности поглощенной мощности  $Q_v$ . Так, максимум  $\sigma_{\text{abs}}$  наблюдается при поляризации  $E_y$  на длине волны 890 нм (см. Рис. 1, б), а  $Q_v$  – при поляризации  $E_z$  на длине волны 830 нм (см. Рис. 2, а). Этот эффект связан с количеством и объемом шипов, ориентированных в направлениях, близких к вектору поляризации облучающего поля.

Для оценки потенциальной возможности применения нанозвезд для локальной гипертермии было проведено моделирование нагрева лазерным импульсом асимметричной ЗНЗ в воде методом конечных элементов в пакете Comsol Multiphysics 5.1 (модуль «Heat Transfer»).

Кинетика максимальной температуры ЗНЗ при облучении лазерным импульсом представлена на Рис. 3. Лазерный импульс имеет гауссову форму с максимальной интенсивностью  $I=0.17 \text{ МВт/см}^2$  и длительностью  $\tau=4 \text{ нс}$  по уровню  $I/2$ . Анализ температурных кривых, рассчитанных для различных поляризаций электрического поля, показал следующее. Несмотря на существенное различие в рассмотренных вариантах значений локальных максимумов  $Q_v$  и их пространственного распределения, в режиме наносекундных импульсов максимальная температура ЗНЗ определяется, главным образом, уровнем  $\sigma_{\text{abs}}$ .



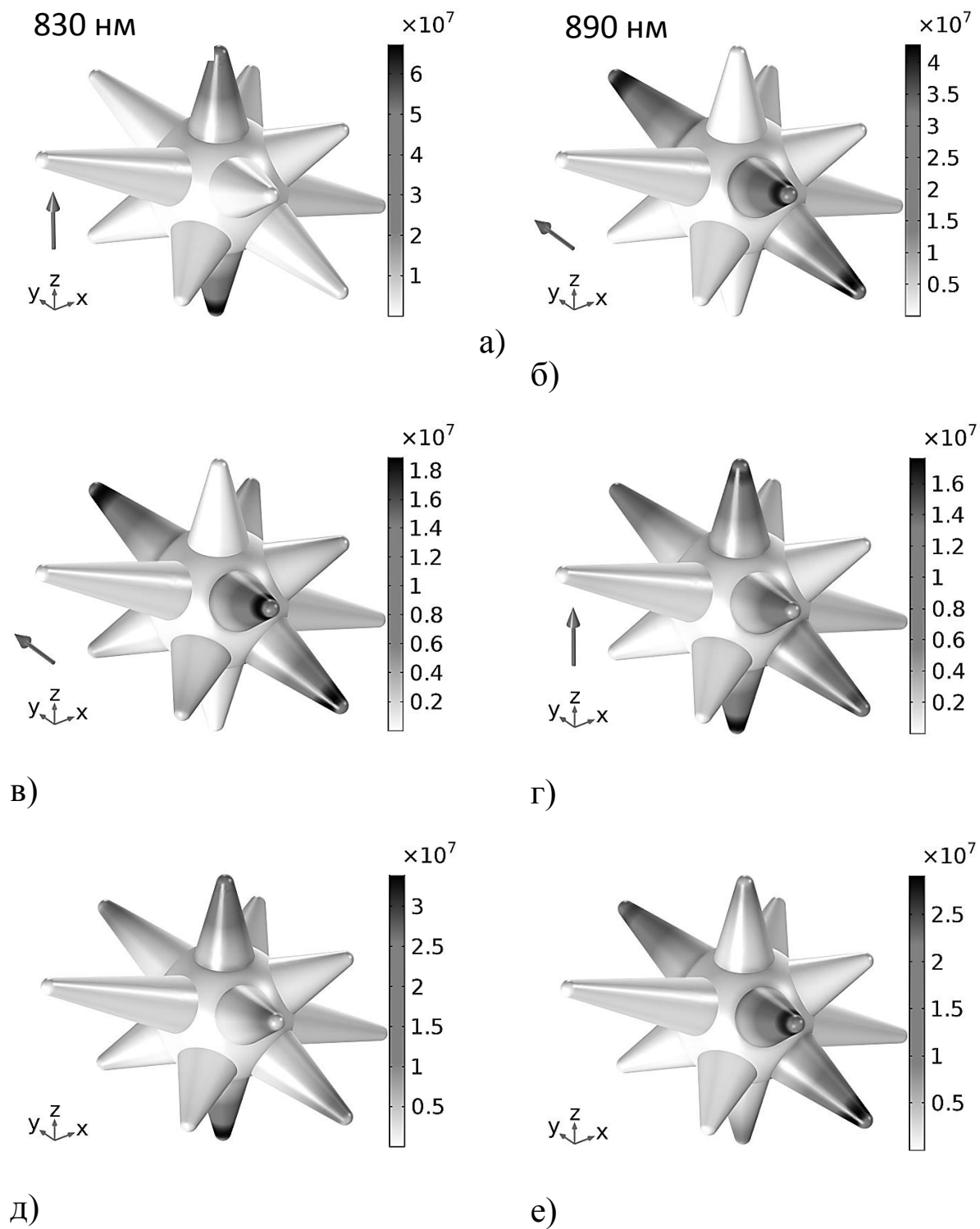
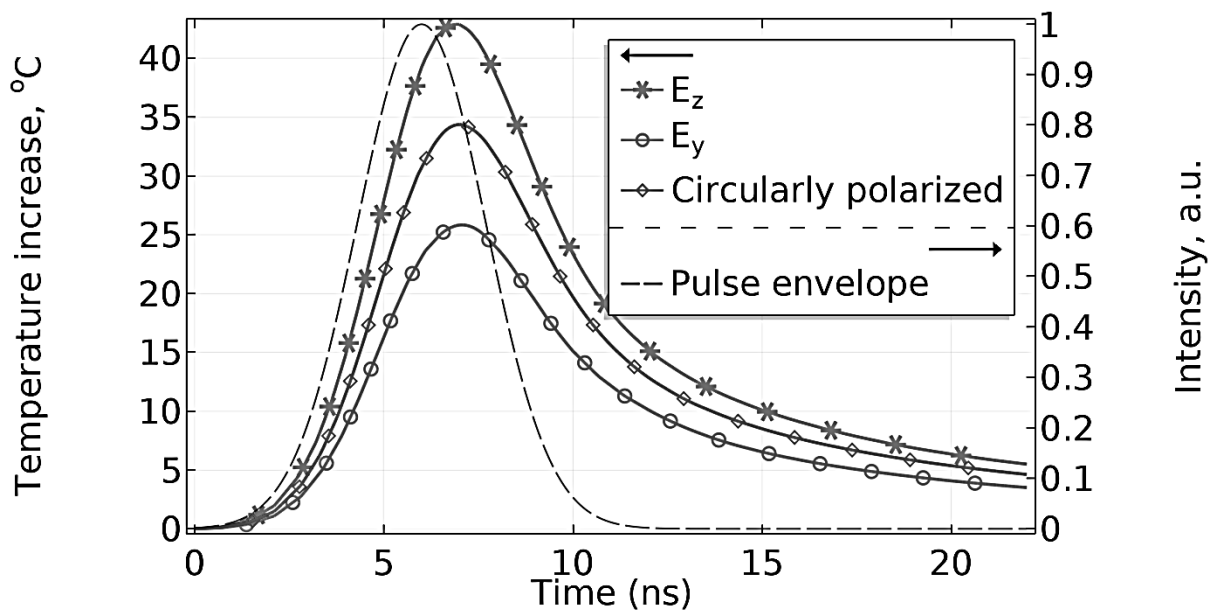
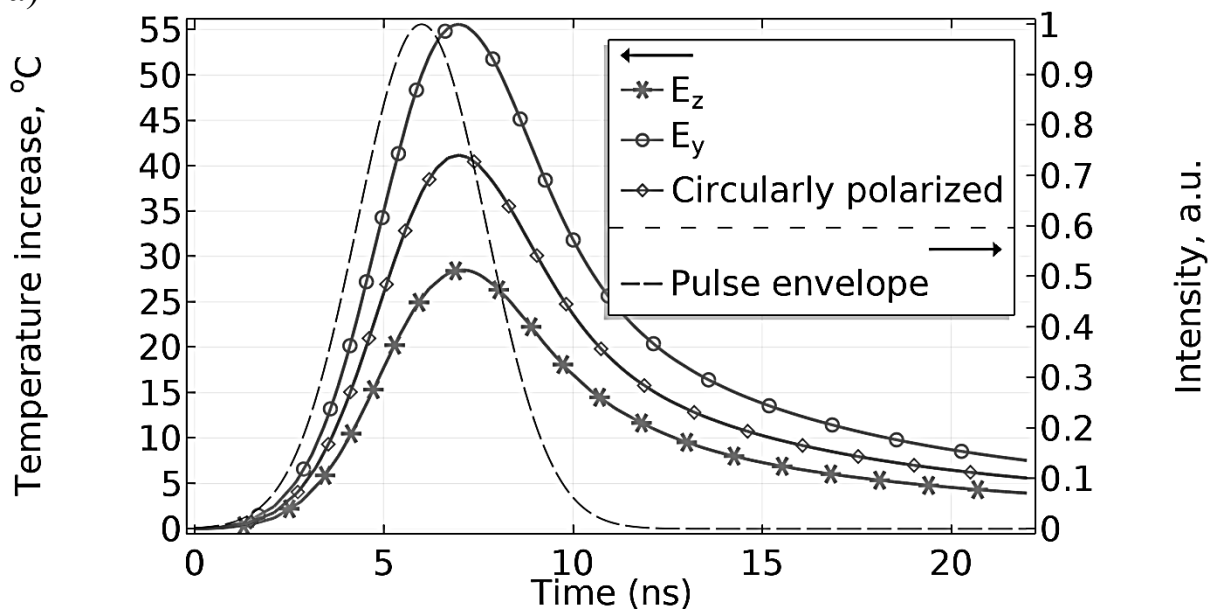


Рис. 2. Топограммы поверхностного распределения удельной плотности поглощенной мощности  $Q_v$  ( $\text{Вт}/\text{см}^3$ ) модели асимметричной ЗНЗ при двух взаимно-ортогональных поляризациях (показаны стрелками на фрагментах а - г) и циркулярной поляризации (д, е) облучающего поля на длинах волн 830 нм (а, в, д) и 890 нм (б, г, е). Интенсивность падающего излучения  $1 \text{ Вт}/\text{см}^2$



a)



б)

Рис. 3. Кинетика нагрева модели асимметричной ЗНЗ лазерным импульсом гауссовой формы с длительностью  $\tau=4$  нс и максимальной интенсивностью  $0.17 \text{ МВт/см}^2$  на двух различных длинах волн 830 (а) и 890 нм (б) при различной поляризации облучающего поля

Таким образом, на основе численного моделирования исследовано влияние асимметрии ЗНЗ на их спектральные и тепловые характеристики в видимом и ближнем ИК диапазоне. Показано, что асимметрия приводит к уширению кривой плазмонного резонанса и нарушает поляризационную инвариантность интегрального поглощения ЗНЗ. Эффект

поляризационной чувствительности, нежелательный в технологиях лазерной трансфекции и локальной гипертермии клеток и биотканей, может быть уменьшен при использовании циркулярно-поляризованного лазерного излучения. Обнаружено отсутствие прямой зависимости между уровнями интегрального поглощения  $\sigma_{\text{abs}}$  ЗНЗ и локальными максимумами удельной плотности поглощенной мощности  $Q_v$ . Однако кинетика температуры ЗНЗ в режиме наносекундных импульсов определяется, главным образом, уровнем интегрального поглощения.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № АААА-А18-118042790042-4) и Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 32 «Наноструктуры: физика, химия, биология, основы технологий»

### Литература

1. Dykman L., Khlebtsov N. Gold nanoparticles in biomedical applications. – Boca Raton and London: CRC Press, 2017, 322 p.
2. Atta S., Tsoulos T.V., Fabris L. *J. Phys. Chem. C* 2016, 12037, 20749.
3. С.В. Зарьков, Ю. А. Аветисян, А.Н. Якунин, Г.Г. Акчурин, В.В. Тучин Материалы XXIV международной конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», 16 – 22 сентября 2018г., КубГУ, Краснодар, С. 8.
4. Zarkov S., Yakunin A., Avetisyan Yu., Akchurin Ga., Akchurin Ge., Tuchin V. *Proc. SPIE* 2019, 11065, 1106515.
5. Johnson P. B., Christy R. W. 1972 *Phys. Rev. B* 6 4370
6. Bibikova O., Singh P., Popov A. et al. *Laser Physics Letters* 2017, 14(5), 055901.

# ФОТОИНДУЦИРОВАННАЯ ПОЛЕВАЯ ЭМИССИЯ ИЗ КОМПОЗИТНОГО ЭМИТТЕРА НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНОЙ НАНОРАЗМЕРНОЙ СТРУКТУРЫ В ВИДИМОМ И БЛИЖНЕМ ИК ДИАПАЗОНАХ

Г.Г. Акчури<sup>1,3</sup>, Н.П. Абаньшин<sup>2</sup>, Ю.А. Аветисян<sup>1</sup>,  
Г.Г. Акчури мл.<sup>1,3</sup>, С.В. Зарьков<sup>1</sup>, Д.А. Зимняков<sup>1,4</sup>,  
А.П. Логинов<sup>2</sup>, С.А. Волчков<sup>4</sup>, А.Н. Якунин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем точной механики и управления РАН,  
Россия, 410028, Саратов, ул. Рабочая 24,  
телефон (8452)221693,*

*Email: lyuaavetisyan@mail.ru, ANYakunin@mail.ru*

<sup>2</sup>*ООО «Волга - Свет», Россия, 410052, Саратов, пр. 50 лет  
Октября, 101,  
телефон (917)2096773,*

*Email: prabanshin@mail.ru*

<sup>3</sup>*Саратовский национальный исследовательский  
государственный университет, Россия, 410012, Саратов,  
ул. Астраханская, 83, телефон (8452)210722,*

*Email: lakchuringg@mail.ru*

<sup>4</sup>*Саратовский государственный технический университет,  
Россия, 410012, Саратов, ул. Политехническая ул., , телефон  
(8452) 998603,*

*Email: lzimnykov@mail.ru*

**Abstract.** The tunnel photoelectric effect in a strong electrostatic field of a planar vacuum microdiode was studied experimentally upon irradiating an emitter with a diamond-like carbon (DLC) nanofilm with nanosecond laser pulses in the 400 nm-1400 nm range. A photoinduced effect of increasing field emission after a laser pulse was discovered. The experimental results are discussed with the proposed model of nonequilibrium (hot) electrons in a nanocomposite emitter under the influence of a laser pulse.

Впервые фотоиндуцированный эффект, связанный с ультрафиолетовым облучением заряженных металлических шариков, экспериментально обнаружил Г.Герц в 1887 г. [1] После

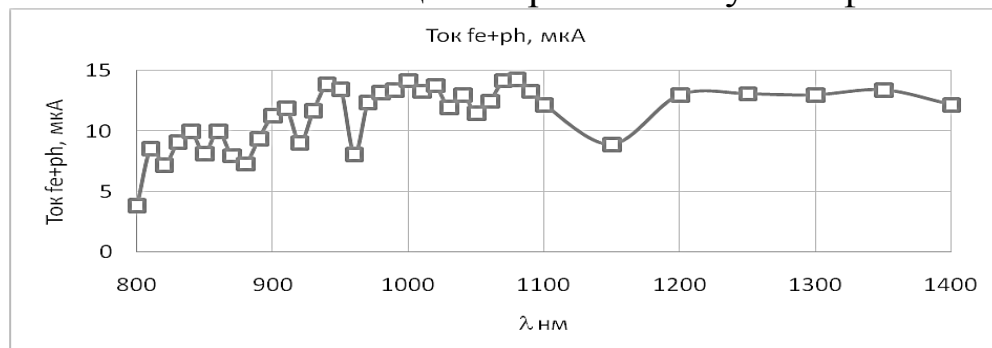
экспериментов Ленарда и работы А.Эйнштейна по фотоэффекту [2] сложилось впечатление о полной ясности в процессах взаимодействия оптических фотонов с металлом на основе концепции «красной границы». Однако в классических работах Фаулера по полевой эмиссии [3] вблизи «красной границы» были отмечены особенности в зависимостях величины фототока от напряженности приложенного электростатического поля. Влияние сильного электростатического поля на эмиссию электронов из холодных катодов, выполненных из металла и/или полупроводниковых пленок стало интенсивно исследоваться в последние годы [4-9]. Возможность существования в сильном электростатическом поле как туннельного автоэмиссионного (темнового) тока, так и туннельного фототока, возникающего при энергии облучающих фотонов меньше работы выхода электрона из эмиттера, перспективно для создания нового класса электронных и фотонных приборов. В частности – широкополосных фотосенсоров с повышенной чувствительностью в диапазоне от УФ до ИК.

Для детального исследования спектральных характеристик туннельных вакуумных фотодетекторов, представляющих планарные встречно-штыревые микроструктуры с эмиттером из композитного материала «металл- алмазоподобная пленка» наноразмерной толщины и подробно описанных в работе [9], нами использовался наносекундный твердотельный лазер, перестраиваемый во всем видимом и ближнем ИК диапазонах на основе параметрического генератора света с максимальной энергией в импульсе 10 мДж и длительностью 10 нс.

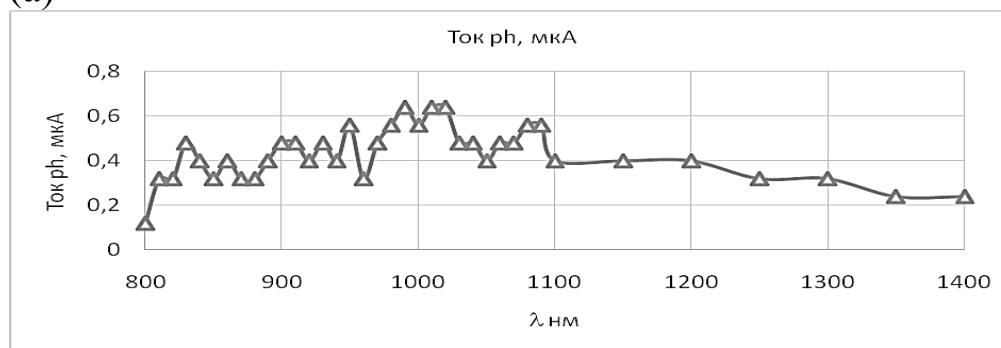
Результаты спектральных измерений фотоотклика исследуемого вакуумного микродиода при облучении в ближней ИК области представлены на Рис. 1, а осциллограммы динамического фотоотклика исследуемого микродиода на Рис. 2.

Следует отметить, что для измерения эмиссионного тока микроамперной и наноамперной величины во времени используется 4х канальный осциллограф с полосой до 70 МГц. Электрический сигнал на вход осциллографа поступает с нагрузочного сопротивления величиной 100 кОм в цепи эмиттера. На переднем фронте импульса напряжения наблюдается переходной процесс, проявляющийся резким пиком

в токе автоэмиссии. Через 140 мкс после начала импульса напряжения генерируется 10 нс лазерный импульс с регулируемой энергией в диапазоне 1-10 мДж. С этим моментом связано появление на осциллограмме импульса фототока.



(а)



(б)

Рис. 1. Спектральные характеристики вакуумного планарного микродиода при облучении эмиттера лазерным импульсом 10 нс; энергия в импульсе не более 3 мДж; площадь лазерного пятна 0,3 см<sup>2</sup>; напряжение на аноде микродиода 60 В. (а) - суммарный автоэмиссионный и фотоиндуцированный туннельный ток, (б) - туннельный фототок

Так как импульсный сигнал фототока снимается с высокоомного сопротивления, то за счет большой постоянной времени измерительной системы на осциллографе наблюдается сильно уменьшенный по амплитуде и уширенный сигнал. Расчет переходных процессов в измерительной схеме показывает, что амплитуда фотоотклика должна на три порядка превышать наблюдаемую.

Для проверки результатов расчета проведены эксперименты по облучению эмиттера непрерывным лазером на той же длине волны 532 нм. При мощности пучка 100 мВт и площади пятна 1 мм<sup>2</sup> зарегистрирован фотоотклик, сравнимый по амплитуде с импульсным при одном и том же напряжении гейта  $U_g$  (см. Рис. 2

и Рис. 3). С учетом различной удельной плотности мощности лазерного излучения в пятне непрерывного и импульсного лазеров калибровочный коэффициент также оценивается величиной  $1 \cdot 10^3$ .

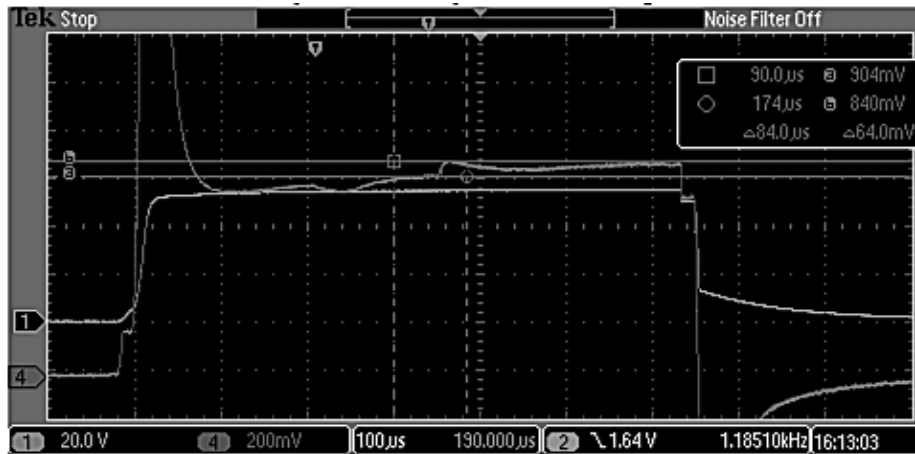


Рис. 2. Зависимость от времени импульсного суммарного тока автоэмиссии и туннельного фототока при лазерном облучении вакуумного микродиода длина волны 532 нм, энергия в импульсе 10 мДж, длительность импульса 10 нс, площадь лазерного пятна  $0.3 \text{ см}^2$ . Импульс напряжения 55.2 В, длительность 1 мс. Ток автоэмиссии 8 мкА, фототок 0.64 мкА



Рис. 3. Вольт-амперные характеристики вакуумного микродиода при облучении непрерывным лазерным излучением с длиной волны 532 нм и выходной мощностью 100 мВт

При облучении эмиттера последовательностью лазерных импульсов обнаружен и детально исследован другой эффект – возникновение в углеродной нанопленке фотоиндуцированного заряда, который существует и после окончания каждого лазерного импульса. Как показали эксперименты с фотодиодами, имеющими различную толщину углеродной нанопленки, это приводит к кратному увеличению тока туннельной эмиссии.

Ранее нами исследовался туннельный фотоэффект при облучении таких эмиттеров вакуумных микродиодов оптическим излучением лазеров милливаттной мощности, работающих в непрерывном режиме в видимом и ближнем ИК диапазонах [4]. Однако эффект фотоиндуцированной «памяти» в этом режиме не был выявлен. Только импульсный режим позволил разделить процессы прямой генерации горячих фотоэлектронов и индуцированной наведенным зарядом полевой эмиссии. Результаты измерений фотоиндуцированного тока представлены на Рис.4. При облучении последовательностью лазерных импульсов наблюдается режим насыщения прироста эмиссионного тока в течение примерно 10-50 лазерных импульсов в зависимости от толщины алмазоподобной нанопленки.

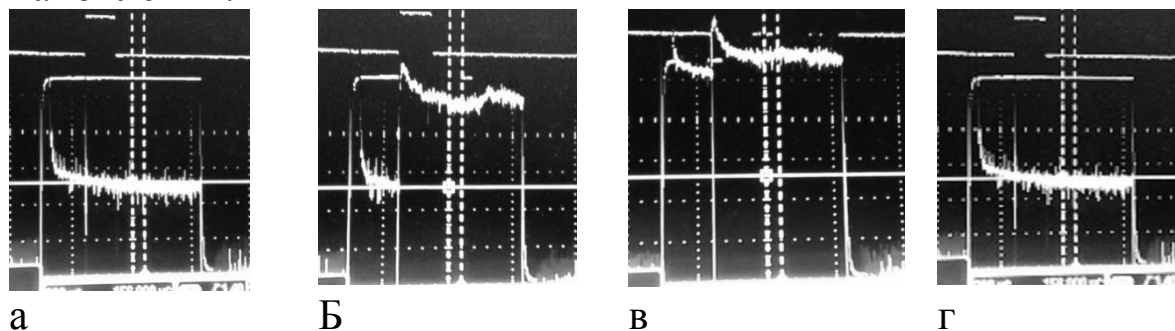


Рис. 4. Временные зависимости импульсного туннельного тока автоэмиссии исследуемого вакуумного микродиода (а); туннельного фототока при лазерном облучении (первый лазерный импульс) (б); облучении последовательностью лазерных импульсов (десятый лазерный импульс) (в); и тока автоэмиссии после 10 импульсов напряжения, когда лазер выключен (г); длина волны излучения 550 нм, лазерная энергия в импульсе 10 мДж, длительность импульса 10 нс, площадь лазерного пятна 0.3 см<sup>2</sup>. Импульс напряжения на аноде 170 В, длительность 500 мкс, ток автоэмиссии 5.6 мка



Апробирована численная модель туннелирования неравновесных фотоэлектронов при лазерном облучении эмиттера, состоящего из композитной наноструктуры «металл-алмазоподобная нанопленка» в сильном электростатическом поле. Модель, основанная на модификации теории Фаулера-Нордгейма и Моргулиса-Стреттона, позволила на качественном уровне прояснить обнаруженные экспериментально эффекты.

Таким образом, детально исследован туннельный фотоэффект при облучении композитного эмиттера «молибден-углеродная нанопленка» наносекундными лазерными импульсами в диапазоне длин волн 400-1400 нм; обнаружено фотоиндуцированное усиление автоэмиссионного тока на три порядка во время воздействия лазерного импульса с плотностью энергии на уровне  $10 \text{ мДж/см}^2$  и длительностью 10 нс и кратное возрастание туннельного тока эмиссии – при воздействии непрерывного лазерного излучения с плотностью мощности порядка  $1\text{-}10 \text{ Вт/см}^2$ ; обнаружен и исследован эффект генерации фотоиндуцированного заряда, возникающего во время лазерного импульса и после его окончания увеличивающего ток полевой эмиссии в несколько раз сравнительно с темновым режимом.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ, проект № 19-07-00378 и государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № АААА-А18-118042790042-4).

### Литература

1. Hertz H. // Ann. Phys. Chem., 267, 983 (1887).
2. Einstein A. // Ann. Phys., 322,132 (1905).
3. Fowler R.H. // Phys. Rev., 38, 45 (1931).
4. Акчурин Г.Г., Якунин А.Н., Абаньшин Н.П., Горфинкель Б.И., Акчурин Г.Г., мл. // Письма в ЖТФ, 39(12), 8 (2013).
5. Forati E., Dill T.J., Tao A.R., Sievenpiper D. // Nature Com., 7, 13399 (2016).
6. Forati E., Sievenpiper D. // J. Appl. Phys., 124, 083101 (2018).
7. Hommelhoff P., Kealhofer C., Kasevich M. // PRL, 97, 247402 (2006).

8. Tsujino S., Beaud P., Kirk J., *et al.* // Appl. Phys. Lett., 92, 193501 (2008).
9. Якунин А.Н., Абаньшин Н.П., Аветисян Ю.А., Акчурин Г.Г., Акчурин (мл.) Г.Г., Логинов А.П., Морев С.П., Мосияш Д.С. // Радиотехника и электроника, 64, 96 (2019).

# ИЗГОТОВЛЕНИЕ ОПТИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ YSAG:Yb CO Sc<sup>3+</sup> В ДОДЕКАЭДРИЧЕСКОЙ И ОКТАЭДРИЧЕСКОЙ ПОЗИЦИЯХ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ ГРАНАТА

М.С. Никова<sup>1\*</sup>, В.А. Тарала<sup>1</sup>, Ф.Ф. Малявин<sup>1</sup>, С.В. Кузнецов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Северо-Кавказский федеральный университет», Россия, 355009, Ставрополь, Кулакова 2 к.10, ауд. 206, тел. 8(8652) 33-06-89, \*m-s-shama@yandex.ru

<sup>2</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук  
119991, Москва, ул. Вавилова, 38

**Abstract.** Oxide compositions with the different ratio of scandium in dodecahedral and octahedral garnet positions without impurity phases were obtained by the reverse precipitation method. Optical ceramic samples were sintered in vacuum at 1725 – 1850 °С. It was found that the nominal composition of YSAG:Yb influence on the sintering of the ceramic samples. Optical ceramics samples with the high scandium concentration in the dodecahedral position with the transmittance more than 80 % at visible and near IR-range were obtained for the first time.

Твердые растворы со структурой граната на основе оксидов алюминия, иттрия и иттербия представляют большой интерес с точки зрения их применения для создания активных тел твердотельных лазеров [1,2]. Внедрение скандия в данную систему приводит к уменьшению длительности импульсов когерентного излучения и делает YSAG:Yb перспективным материалом для создания активных тел лазеров со сверхкороткой длительностью импульса и высокой средней мощностью [3–5]. На настоящий момент известны составы монокристаллов и керамики YSAG:Re, в которых до 100 % октаэдрической позиции граната заполнены Sc<sup>3+</sup> [4,6], а также составы с концентрацией скандия в додекаэдрической позиции до 11 ат.% [7,8].

Ранее нами [9] были определены пределы растворимости скандия в порошках твердых растворов  $YSAG:Yb$ . Целью данного исследования являлось исследование спекаемости заготовок оптической керамики в диапазоне температур 1725 – 1850 °С при различном соотношением скандия в додекаэдрической и октаэдрической позициях граната.

Керамические порошки были получены методом обратного соосаждения посредством распыления раствора солей хлоридов металлов в водный раствор аммиака [10]. В качестве спекающей добавки использовали оксид магния в концентрации 1,5 мол.% по отношению к  $YSAG:Yb$ . Порошки прессовали в диски одноосным и холодным изостатическим прессованием [11], затем обжигали на воздухе и спекали в вакуумной печи ( $5 \cdot 10^{-5}$  Па) при температурах 1725 – 1850 °С в течение 20 часов. Полученные заготовки шлифовали и полировали.

Для определения фазового состава и параметров решетки образцов использовали рентгеновский дифрактометр *Empyrean (PANalytical)*. Оптические свойства керамики исследовали при помощи спектрофотометра СФ-56 (ЛОМО).

В образцах составов  $S_1 - S_4$  общая концентрация скандия составляла 1 формульную единицу (*f.u.*), а соотношение скандия в додекаэдрической и октаэдрической позициях граната последовательно изменялась, как показано в таблице 1.

Согласно данным рентгенофазового анализа, в керамических порошках отсутствовали примесные фазы. Параметры решетки образцов в пределах погрешности совпадали со значениями, рассчитанными по методике [9].

Таблица 1. Состав экспериментальных образцов

Состав оксидной композиции $[A_3]\{B_2\}C_3O_{12}$		Параметр решетки (1600 °С), а, Å ( $\pm 0,006$ Å)	
		Факт	Расчет
$S_1$	$[Y_{1.95}Yb_{0.25}Sc_{0.8}]\{Sc_{0.2}Al_{1.8}\}Al_3O_{12}$	11.960	11.954
$S_2$	$[Y_{2.15}Yb_{0.25}Sc_{0.6}]\{Sc_{0.4}Al_{1.6}\}Al_3O_{12}$	12.014	12.009
$S_3$	$[Y_{2.35}Yb_{0.25}Sc_{0.4}]\{Sc_{0.6}Al_{1.4}\}Al_3O_{12}$	12.064	12.063
$S_4$	$[Y_{2.55}Yb_{0.25}Sc_{0.2}]\{Sc_{0.8}Al_{1.2}\}Al_3O_{12}$	12.118	12.117

Как видно из рис. 1а, температура 1725 °С оказалась недостаточной для полного прохождения процессов спекания исследуемых составов. Все образцы характеризовались высокой пористостью, светопропускание отсутствовало. Величина относительной плотности заготовок лежала в диапазоне от 78,3% ( $S_4$ ) до 91,6 % ( $S_1$ ). Величина объемной и линейной усадки возрастала по мере увеличения количества скандия в додекаэдрической решетке граната.

При увеличении концентрации скандия в октаэдрической позиции граната оптимальные режимы спекания смещались в область более высоких температур, в пользу чего свидетельствуют данные об изменении величин светопропускания керамики (рис. 1б).

В целом, для исследуемых составов наблюдался экстремальный характер изменения оптического качества заготовок от температуры спекания. При превышении определенной температуры происходило резкое ухудшение оптических характеристик образцов. Подобного рода эффекты были обнаружены для образца  $S_1$  при 1800 °С и  $S_2$  при 1850 °С (рис. 1а). Ухудшение оптического качества сопровождалось формированием полупрозрачного сильноокрашенного материала со средним размером зерен порядка сотен микрометров.

Данный эффект связан с нестабильностью составов с большой концентрацией скандия в додекаэдрической позиции граната при высоких температурах и с их распадом на механическую смесь состоящую из фазы  $YSAG:Yb$  с пониженной концентрацией скандия и примесных фаз. Причем, чем выше содержание скандия в додекаэдрической позиции граната, тем ниже температура распада твердого раствора. Важно отметить, что согласно данным дилатометрического анализа заготовок, температура распада твердых растворов составов  $S_1$  и  $S_2$  ниже их точки плавления ( $T_{пл.} = 1829$  °С для  $S_1$ ;  $T_{пл.} > 1870$  °С для  $S_2$ ).

Для образца состава  $S_3$  при температуре 1850 °С наблюдалось частичное размягчение материала, выражающееся в формировании конусообразной формы заготовки. Такое же поведение было замечено для образцов  $S_1$  и  $S_2$  при температурах, предшествующих распаду твердого раствора. В результате можно сделать предположение о том, что распад твердого раствора

состава  $S_3$  следует ожидать при температурах 1860 – 1870 °С.

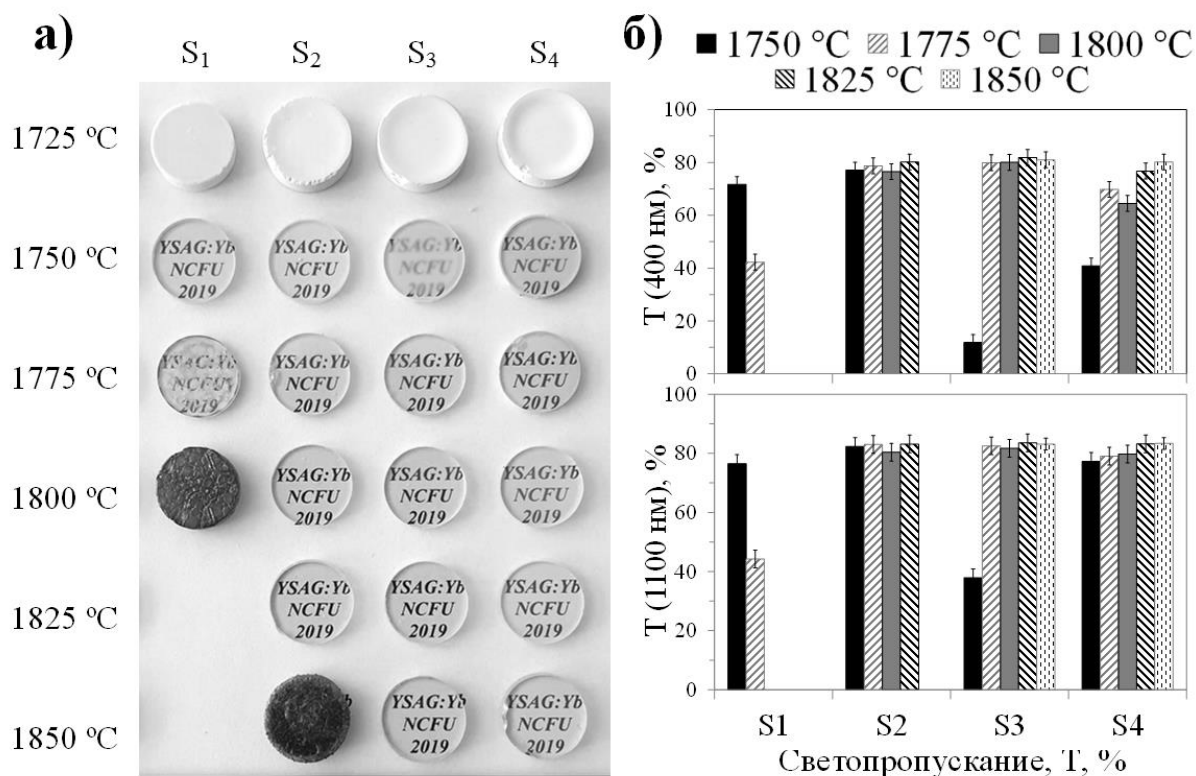


Рис. 1. Внешний вид образцов составов  $S_1$  –  $S_4$  после спекания, шлифовки и полировки и величина их светопропускания при 400 и 1100 нм

Для образцов состава  $S_4$  в исследуемом диапазоне температур признаков размягчения материала или распада твердого раствора зафиксировано не было. Поскольку данный состав сопоставим с известными монокристаллами  $YSAG$ , вероятнее всего материал может сохранять свою стабильность вплоть до температуры плавления.

Таким образом, в рамках данной работы была показана практическая возможность получения оптической керамики с содержанием скандия в додекаэдрической позиции граната в количестве от 0,2 до 0,8 *f.u.* Результаты показывают, что технологии керамики имеют преимущество в изготовлении оптических материалов требуемого состава, по сравнению с технологиями выращивания монокристаллов. Более того, образцы  $YSAG:Yb$  с высокой концентрацией скандия в додекаэдрической позиции граната не могут быть получены в виде монокристаллов, так как подобного рода составы являются

нестабильными при температурах кристаллизации.

### Литература

1. L. Esposito, J. Hostaša, A. Piancastelli, G. Toci, D. Alderighi, M. Vannini, T. Epicier, A. Malchère, G. Alombert-Goget, G. Boulon, Multilayered YAG-Yb:YAG ceramics: manufacture and laser performance, *J. Mater. Chem. C.* 2 (2014) 10138–10148. doi:10.1039/C4TC01544D.
2. D. Luo, J. Zhang, C. Xu, X. Qin, D. Tang, J. Ma, Fabrication and laser properties of transparent Yb:YAG ceramics, *Opt. Mater. (Amst).* 34 (2012) 936–939. doi:10.1016/j.optmat.2011.04.017.
3. J. Saikawa, Y. Sato, T. Taira, A. Ikesue, Femtosecond Yb<sup>3+</sup>-doped Y<sub>3</sub>(Sc<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>O<sub>12</sub> ceramic laser, *Opt. Mater. (Amst).* 29 (2007) 1283–1288. doi:10.1016/j.optmat.2006.01.031.
4. J. Dong, K. Ueda, A.A. Kaminskii, Optical Properties and Laser Operation of Yb:Y<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>12</sub> Crystal, in: *CLEO Pacific Rim*, Sganghai, China, 2009: pp. 1–2.
5. J. Dong, K. Ueda, A. Kaminskii, Continuous-wave and Q-switched microchip laser performance of Yb:Y<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>12</sub> crystals., *Opt. Express.* 16 (2008) 5241–5251.
6. T. Xie, M. Vannini, Z. Yang, Y. Feng, J. Li, A. Pirri, B. Patrizi, G. Toci, A Comprehensive Characterization of a 10 at.% Yb:YSAG Laser Ceramic Sample, *Materials (Basel).* 11 (2018) 837. doi:10.3390/ma11050837.
7. G.B. Lutts, A.L. Denisov, E. V. Zharikov, A.I. Zagumennyi, S.N. Kozlikin, S. V. Lavrishchev, S.A. Samoylova, GSAG and YSAG: a study on isomorphism and crystal growth, *Opt. Quantum Electron.* 22 (1990) 269–281. doi:10.1007/BF02089015.
8. A. Ferrier, S. Ilas, P. Goldner, A. Louchet-Chauvet, Scandium doped Tm:YAG ceramics and single crystals: Coherent and high resolution spectroscopy, *J. Lumin.* 194 (2018) 116–122. doi:10.1016/j.jlumin.2017.09.056.
9. V.A. Tarala, M.S. Shama, I.S. Chikulina, S.V. Kuznetsov, F.F. Malyavin, D.S. Vakalov, A.A. Kravtsov, M.A. Pankov, Estimation of Sc<sup>3+</sup> solubility in dodecahedral and octahedral sites in YSAG:Yb, *J. Am. Ceram. Soc.* 102 (2019) 4862–4873. doi:10.1111/jace.16294.
10. М.С. Никова, И.С. Чикулина, А.А. Кравцов, В.А. Тарала, Ф.Ф. Малявин, Е.А. Евтушенко, Л.В. Тарала, Д.С. Вакалов, Д.С.

Кулешов, В.А. Лапин, Е.В. Медяник, В.С. Зырянов, Синтез слабоагломерированных нанопорошков  $YAG:Yb$  для прозрачной керамики методом обратного соосаждения из хлоридов, Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. Том 19, №4 (2019) 630–640.

11.F.F. Malyavin, V.A. Tarala, S.V. Kuznetsov, A.A. Kravtsov, I.S. Chikulina, M.S. Shama, E.V. Medyanik, V.S. Ziryanov, E.A. Evtushenko, D.S. Vakalov, V.A. Lapin, D.S. Kuleshov, L.V. Tarala, L.M. Mitrofanenko, Influence of the ceramic powder morphology and forming conditions on the optical transmittance of  $YAG:Yb$  ceramics, *Ceram. Int.* 45 (2019) 4418–4423. doi:10.1016/j.ceramint.2018.11.119.



# ВЫРАЩИВАНИЕ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛА $\text{Nd:BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$

**А.В. Лебедев, С.А. Аванесов, В.А. Клименко,  
Л.В. Васильева, А. Hammoud**

*350040, Кубанский государственный университет,  
ул. Ставропольская 149, Краснодар, Россия  
avlbdv@gmail.com*

**Abstract.** In this work, neodymium-doped  $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$  crystal has been grown for the first time, as far as we know. Spectroscopic characterization of the crystal has been carried out by Judd-Ofelt theory.

Моноклинные кристаллы двойных молибдатов пространственной группы  $C2/c$  представляют интерес как активные лазерные среды [1]. В настоящей работе впервые, насколько нам известно, получен кристалл  $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$  легированный  $\text{Nd}^{3+}$ , исследованы его спектроскопические свойства и проведена оценка лазерных характеристик с использованием теории Джадда-Офелта.

Кристалл выращивался методом вытягивания из собственного раствора-расплава. Согласно исследованной ранее фазовой диаграмме [2] был определен исходный состав раствора-расплава 66%  $\text{BaBi}_{1.96}\text{Nd}_{0.04}(\text{MoO}_4)_4$  – 34%  $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Использовались реактивы  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  чистотой не ниже 99.99%. Соединения  $\text{BaBi}_{1.96}\text{Nd}_{0.04}(\text{MoO}_4)_4$  и  $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$  были предварительно синтезированы твердофазно при  $600^\circ\text{C}$  в течение 24 часов, затем смешивались в необходимой пропорции непосредственно перед наплавлением. Выращивание производилось в печи сопротивления из платинового тигля на затравку, полученную путем спонтанной кристаллизации, ориентированную вдоль плоскости совершенной спайности  $c$ . Градиент температуры в зоне роста составлял  $10^\circ\text{C}/\text{см}$ . Скорость вытягивания составляла 0.3 мм/час, скорость снижения температуры -  $0.5^\circ\text{C}/\text{сутки}$ . Кристалл вращался со скоростью

40 об/мин. Рост происходил в течение 50 часов. Полученный образец кристалла представлял собой пластину  $15 \times 3 \times 1 \text{ мм}^3$ .

Концентрация  $\text{Nd}^{3+}$  в кристалле определялась с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра Shimadzu EDX-8000 и составила 6 ат.% ( $3.6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ). Таким образом, коэффициент распределения  $\text{Nd}^{3+}$  без учета растворителя  $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ , находящегося в расплаве,  $k = 3$ .

Спектр поглощения регистрировался на спектрофотометре Hitachi U-3900 с разрешением 0.5 нм. Спектр люминесценции и кинетики затухания люминесценции возбуждались полупроводниковым лазером с длиной волны 808 нм, и регистрировались с использованием монохроматора МДР-23 и германиевого фотодиода.

На рис. 1 представлен неполяризованный спектр поглощения  $\text{Nd:BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ , записанный вдоль кристаллографической оси  $c$ , на основе которого были рассчитаны интегральные коэффициенты поглощения. Сечение поглощения на длине волны 806.2 нм составило  $5.8 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ .

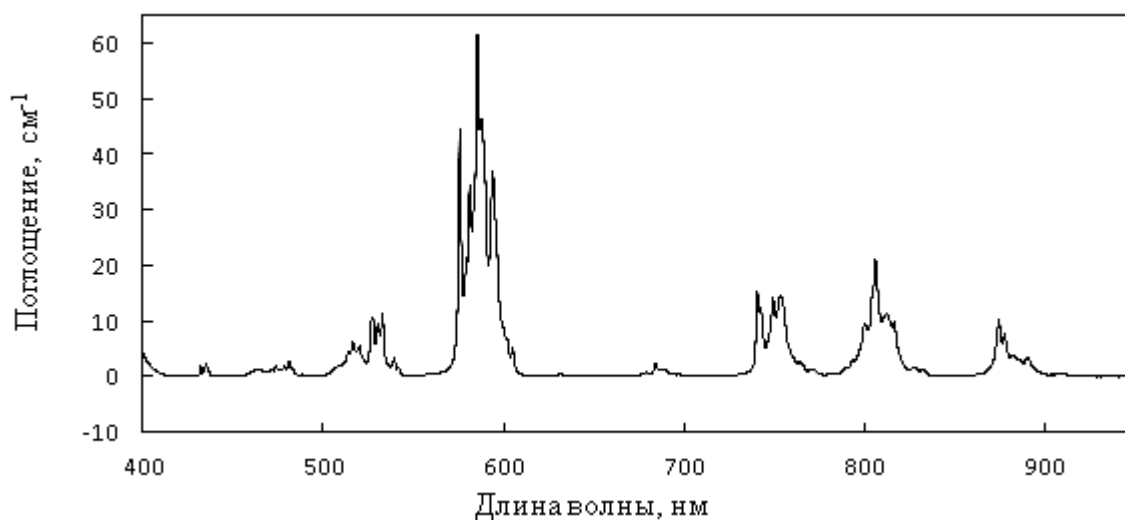


Рис. 1. Спектр поглощения  $\text{Nd: BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$

Силы линий были рассчитаны согласно [3]:

$$S_{meas}(J \rightarrow J') = \frac{3\hbar(2J+1)}{8\pi^3 \lambda e^2 N_0} \frac{9n}{(n^2+2)^2} \int k(\lambda) d\lambda, \quad (1)$$

где  $J$  и  $J'$  - суммарный угловой момент верхнего и нижнего уровней,  $N_0$  - концентрация ионов  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\lambda$  - длина волны полосы поглощения, соответствующей переходу  $J \rightarrow J'$ , множитель

$\frac{9n}{(n^2+2)^2}$  учитывает внутрикристаллическое поле, в котором расположены ионы активатора,  $c$  – скорость света,  $e$  – заряд электрона,  $\hbar$  – постоянная Планка,  $\int k(\lambda) d\lambda$  – интегральный коэффициент поглощения для каждой линии спектра. При расчетах бралась концентрация ионов неодима  $3.6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  и показатель преломления  $n = 2$ . Результаты расчетов представлены в таблице 1.

Таблица 1. интегральные коэффициенты поглощения и силы линий в кристалле Nd:BaBi<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>

Переход	k, см <sup>-1</sup>	S, см <sup>2</sup> ·10 <sup>-20</sup>
<sup>4</sup> F <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	105,61	1,74
<sup>4</sup> F <sub>5/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	270,71	4,86
<sup>4</sup> F <sub>7/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	228,00	4,41
<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	16,13	0,342
<sup>2</sup> H <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	2,62	0,0599
<sup>4</sup> G <sub>5/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	770,86	19,1
<sup>4</sup> G <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	155,04	4,27
<sup>4</sup> G <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	31,53	0,954
<sup>2</sup> P <sub>1/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	6,64	0,223

Согласно теории Джадда-Офельта, сила линии электродипольного перехода определяются следующей формулой [4, 5]:

$$S_{calc}(J \rightarrow J') = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle (S, L)J \| U^{(t)} \| (S', L')J' \rangle|^2, \quad (2)$$

где  $\Omega_t$  – параметры Джадда-Офельта,  $\langle \| U^{(t)} \| \rangle$  – дважды редуцированные матричные элементы ранга  $t$  между состояниями, характеризуемыми квантовыми числами  $(S, L, J)$  и  $(S', L', J')$ . Значения матричных элементов для Nd<sup>3+</sup> взяты из [6].

Приравнивая друг другу правые части выражений (1) и (2) и решая полученную переопределенную систему уравнений методом наименьших квадратов, были найдены значения параметров интенсивности  $\Omega_t$  (таблица 2).

На основе значений параметров были рассчитаны вероятности переходов:

$$A(J \rightarrow J') = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J+1)\lambda^3} \frac{n(n^2+2)^2}{9} \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle (S, L)J \| U^{(t)} \| (S', L')J' \rangle|^2 \quad (3)$$

Коэффициент ветвления люминесценции, определяющий количественное соотношение распределения переходов между каналами излучения, имеет следующий вид:

$$\beta(J \rightarrow J') = \frac{A(J \rightarrow J')}{\sum A(J \rightarrow J')} = A(J \rightarrow J') \cdot \tau_r \quad (4)$$

Результаты расчетов вероятностей переходов и коэффициентов ветвления представлены в таблице 3.

Таблица 2. Параметры интенсивности электронных переходов  $\text{Nd}^{3+}$  в  $\text{Nd}:\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$  в сравнении с другими кристаллами

Кристалл	Концентрация, at%	$\Omega_2 \times 10^{-20}$ , $\text{см}^2$	$\Omega_4 \times 10^{-20}$ , $\text{см}^2$	$\Omega_6 \times 10^{-20}$ , $\text{см}^2$	X
<b><math>\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4</math></b>	<b>6</b>	<b>14,41</b>	<b>7,916</b>	<b>5,99</b>	<b>1,32</b>
$\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$ [1]	2.12	14,964	5,044	3,580	1,41
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [7]	0,76	0,2	2,7	5,0	0,54
$\text{KLa}(\text{WO}_4)_2$ [8]	3,08	3,089	1,038	1,042	0,99
$\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ [9]	3	8,54	5,53	6,78	0,81

Таблица 3. Вероятности электронных переходов и коэффициенты ветвления для ионов  $\text{Nd}^{3+}$  в кристалле  $\text{Nd}:\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$

	A, $\text{с}^{-1}$	$\beta$
${}^4\text{I}_{15/2}$	39.37	0.41
${}^4\text{I}_{13/2}$	763.11	8.02
${}^4\text{I}_{11/2}$	4173.54	43.88
${}^4\text{I}_{9/2}$	4536.01	47.69

Вероятность спонтанного излучения и излучательное время жизни  $\tau_r$ , связаны следующим образом:

$$\tau_r = \frac{1}{\sum A(J \rightarrow J')}, \quad (5)$$

суммирование проводится по всем нижележащим уровням  $J'$ . Излучательное время жизни уровня  ${}^4\text{F}_{3/2}$  для рассматриваемого кристалла составило 105 мкс.

Квантовая эффективность определяется как

$$\eta = \frac{\tau_f}{\tau_r} \quad (6)$$

Кинетика затухания люминесценции  $\text{Nd}^{3+}$  в  $\text{BaBi}_2\text{Mo}_4\text{O}_{16}$  (рис. 2) является моноэкспоненциальной с временем жизни 82 мкс, соответственно квантовая эффективность составила 78%.

На рис. 3 представлены зависимости времени жизни и произведения  $C \cdot \tau_f$  от концентрации неодима  $C$  (для концентраций меньших, чем в кристалле время жизни измерено на твердофазно синтезированных порошках  $\text{Nd}:\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ ). Видно, что даже при концентрации неодима 6 ат. % ( $3.6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ) произведение  $C \cdot \tau_f$  продолжает возрастать с ростом концентрации, хотя и приближается к насыщению. Таким образом, кристалл  $\text{Nd}:\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$  перспективен как высококонцентрированная лазерная среда, например, для микрочиповых лазеров.

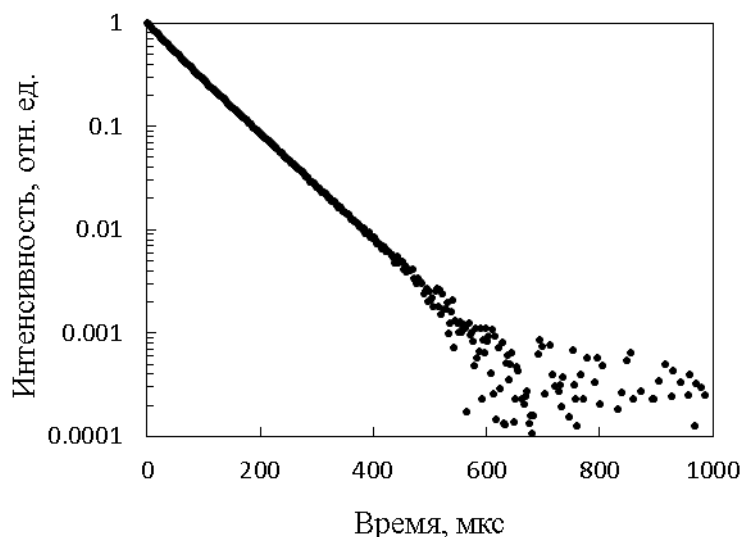


Рис. 2. Кинетика затухания люминесценции  $\text{Nd}:\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$

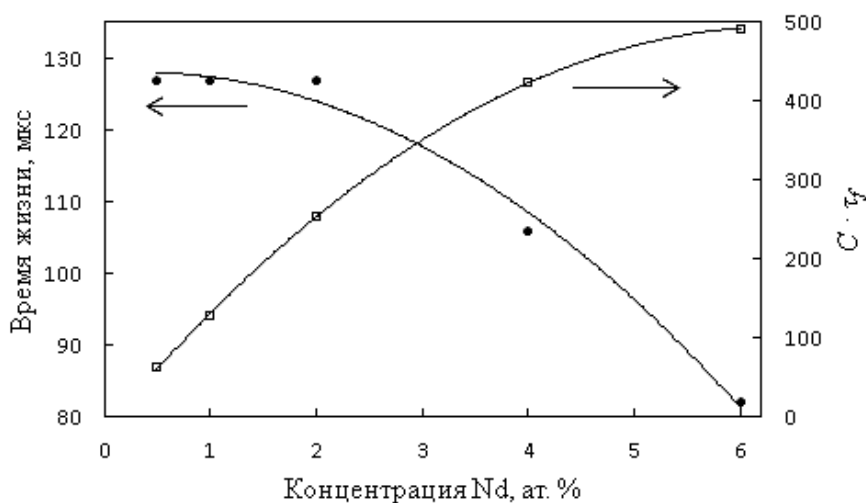


Рис. 3. Зависимости времени жизни и произведения  $C \cdot \tau_f$  от концентрации Nd

На рис. 4 представлен спектр люминесценции кристалла  $\text{Nd:BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ . Сечения испускания вычислялись согласно выражению

$$\sigma_p = \frac{\lambda^4 \beta}{8\pi n^2 c \tau_r \Delta\lambda} \quad (7)$$

где  $\lambda$  – длина волны лазерного перехода,  $\beta$  – соответствующий коэффициент ветвления люминесценции,  $n$  – показатель преломления среды,  $c$  – скорость света,  $\tau_r$  – излучательное время жизни уровня,  $\Delta\lambda$  – ширина линии испускания на половине ее максимума интенсивности. Эффективная ширина линии определялась следующим выражением

$$\Delta\lambda_{eff} = \frac{\int I d\lambda}{I_p} \quad (8)$$

где  $\int I d\lambda$  представляет собой площадь под линией испускания,  $I_p$  – пиковая интенсивность люминесценции, соответствующая  $\lambda_p$ . Для  $\text{Nd:BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$  сечение перехода  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  (на 874 нм) составило  $3,61 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ ,  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  (на 1061 нм) –  $1,11 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$ ,  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  (на 1335 нм) –  $2,18 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ .

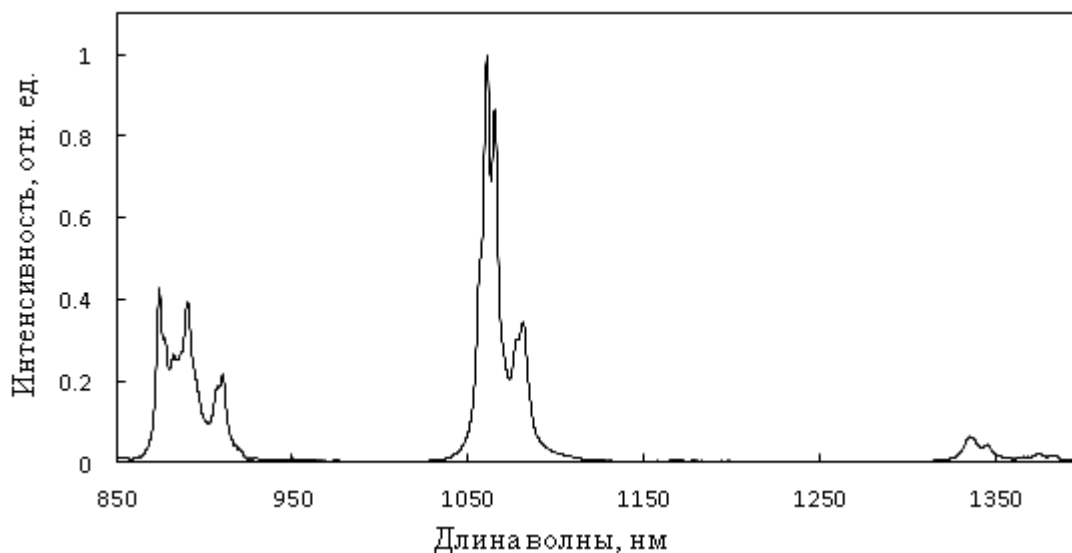


Рис. 4. Спектр люминесценции  $\text{Nd:BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и администрации Краснодарского края в рамках научного проекта №19-42-230002.

## Литература

1. D. Zhao, Z. Lin, L. Zhang, G. Wang, Growth and spectroscopic characterizations of Nd<sup>3+</sup>-doped BaGd<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> crystal, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) 1018-1021. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/4/015>.
2. A.V. Lebedev, S.A. Avanesov, Barium–Bismuth molybdate – a novel promising material for stimulated Raman scattering, *Mater. Lett.* 161 (2015) 661-664. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.09.054>.
3. Sardar D.K. Judd-Ofelt analysis of the Er<sup>3+</sup>(4f<sup>11</sup>) absorption intensities in Er<sup>3+</sup> - doped garnets /D.K. Sardar, W.M. Bradley, J.J. Perez // *Journal Of Applied Physics.* – V. 93. - № 5. – P. 2602-2607.
4. Judd B.R. Optical absorption intensities of rare-earth ions / B.R. Judd // *Phys. Rev.* – 1961. – Vol. 127. – P. 750-762.
5. Ofelt G.S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions / G.S. Ofelt // *J. Chem. Phys.* – 1962. – Vol. 37. – P. 511-519.
6. Spectroscopy of a new laser garnet Lu<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>:Nd<sup>3+</sup>. Intensity luminescence characteristics, stimulated emission, and full set of squared reduced-matrix elements  $|\langle \|\|U^{(t)}\|\| \rangle|^2$  for Nd<sup>3+</sup> ions / A.A. Kaminskii, G. Boulon, M. Buoncrisiani et al. // *Phys. Stat. Sol.* – 1994. – V. 141. – P. 471-494.
7. Krupke W.F. Radiative Transition Probabilities Within The 4f<sup>3</sup> Ground Configuration Of Nd:Yag / W.F. Krupke // *Journal Of Quantum Electronics.* – 1971. – Vol. 7. - № 4. – P. 153-159.
8. Han X. Spectral Parameters Of Nd<sup>3+</sup> Ion In Nd:KLa(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Crystal // X. Han, G. Wang // *Mat. Res. Innovat.* – 2002. – Vol. 6. – P. 235–237.
9. Investigation Of The Spectroscopic Properties Of Acentric Orthorhombic Nd<sup>3+</sup>:Gd<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Crystals // Y. Zou, X. Chen, D. Tang Et Al // *Optics Communications.* – 1999. – Vol. 167. – P. 99-104.

# НАБЛЮДЕНИЕ СТРУКТУРНОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В $BaY_2(MoO_4)_4$ МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КР-СПЕКТРОСКОПИИ

А.В. Лебедев, С.А. Аванесов, Б.В. Игнатьев, А. Hammoud

*Кубанский государственный университет,  
350040, Россия, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149  
avlbdv@gmail.com*

**Abstract.** In this work,  $BaY_2(MoO_4)_4$  compound was investigated by methods of differential thermal analysis and high-temperature Raman spectroscopy. A high temperature  $BaY_2(MoO_4)_4$  modification of unknown structure was detected.

Кристаллы соединений двойных молибдатов  $BaR_2(MoO_4)_4$  (где  $R = Ce-Lu, Y, Bi$ ) представляют интерес в качестве лазерных активных сред [1], а также нелинейных сред для вынужденного комбинационного рассеяния [2]. Для получения высококачественных монокристаллов указанных соединений необходимо изучение фазовых равновесий в соответствующих системах. В настоящей работе проведено исследование соединения  $BaY_2(MoO_4)_4$  методами дифференциально-термического анализа (ДТА) и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) при высоких температурах.

Соединение  $BaY_2(MoO_4)_4$  было получено методом твердофазного синтеза. Исходные материалы  $BaCO_3, Y_2O_3, MoO_3$  чистотой не менее 99.99% смешивались в необходимой пропорции в агатовой ступке и отжигались при температуре  $550^\circ C$  в течение 24 часов. Полнота прохождения твердофазной реакции контролировалась посредством рентгено-фазового анализа на дифрактометре SHIMADZU XRD-7000. ДТА проводился на дериватографе Q-1500D системы F. Paulik, J. Paulik и L. Erdely. Скорость нагрева-охлаждения образцов составляла  $10^\circ C/мин$ . Высокотемпературные спектры КР были получены по методике, подробно описанной в [3].

На кривой ДТА  $BaY_2(MoO_4)_4$  в процессе нагрева обнаружено 2 эндотермических пика при температурах  $990^\circ C$  и



1050°C, а при охлаждении 3 экзотермических пика при 1145°C, 1050°C и 955°C (рис. 1). Визуальное наблюдение нагреваемого образца показало, что самый высокотемпературный пик в процессе охлаждения (на 1145°C) лежит на линии ликвидуса. В процессе нагрева данный пик размазан и не идентифицируется на кривой ДТА. Следующий за ним пик при 1050°C соответствует температуре разложения  $\text{BaY}_2(\text{MoO}_4)_4$ , плавящегося инконгруэнтно. Нами было сделано предположение, что самый низкотемпературный пик, наблюдаемый при нагреве на 990°C и при охлаждении на 955°C, соответствует обратимому структурному переходу в твердой фазе, о чем свидетельствует существенный гистерезис температуры перехода при нагреве и охлаждении. Для подтверждения данной гипотезы были проанализированы спектры КР при различных температурах вплоть до температуры разложения материала.

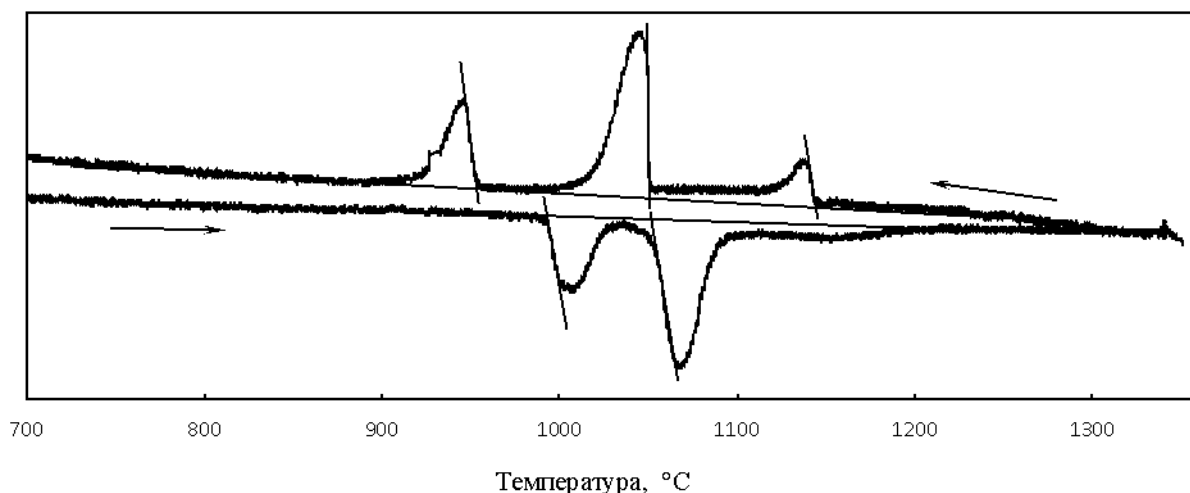


Рис. 1. Кривая ДТА  $\text{BaY}_2(\text{MoO}_4)_4$

На рис. 2 представлена высокочастотная часть спектров КР (внутренние колебания  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  анионного комплекса). При комнатной температуре на данном участке спектра удается выделить 7 полос колебаний. С повышением температуры до 890°C происходит уширение и смещение полос в низкочастотную область. Выше температуры 970°C наблюдается существенная перестройка спектра КР. Как можно видеть из рис. 3, в интервале температур 890-970°C наблюдается скачкообразное изменение положений и количества колебательных полос (положения полос

определены путем аппроксимации спектров Фойтовскими функциями).

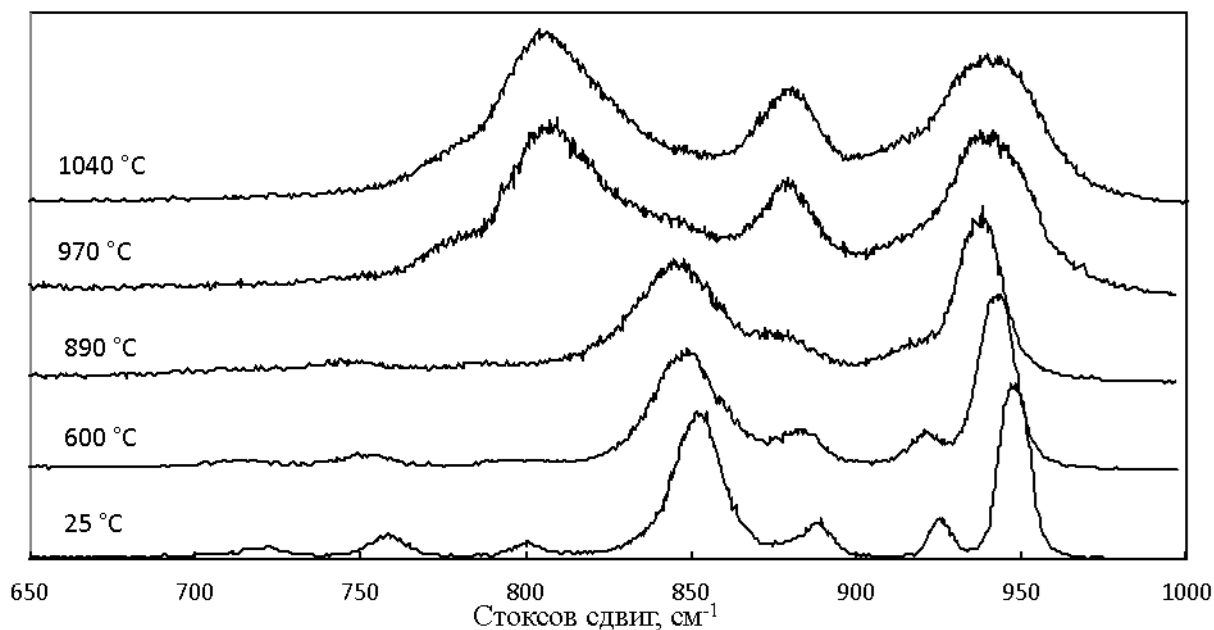


Рис. 2. Спектры КР  $\text{BaY}_2(\text{MoO}_4)_4$  при различных температурах

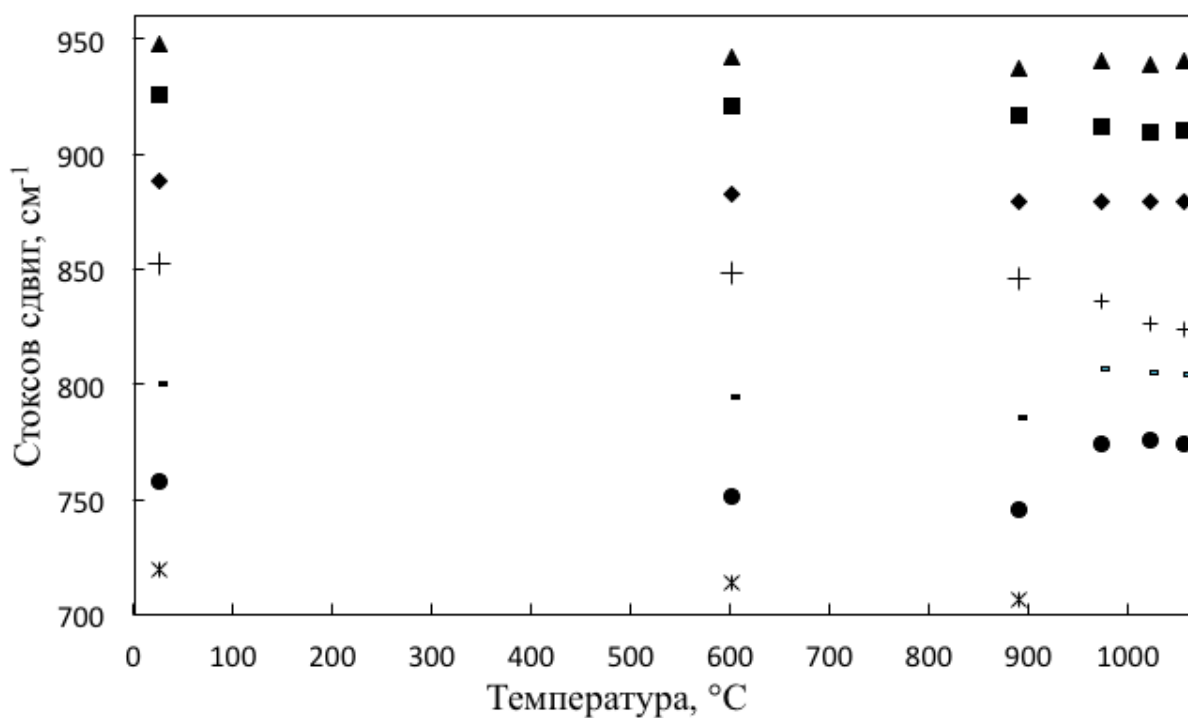


Рис. 3. Зависимости положений колебательных полос в КР спектрах  $\text{BaY}_2(\text{MoO}_4)_4$  от температуры

Таким образом, сопоставив данные ДТА и КР, можно заключить, что в интервале температур 955-990°C в  $\text{BaY}_2(\text{MoO}_4)_4$

происходит обратимый переход из моноклинной фазы [4] в высокотемпературную модификацию соединения неизвестной структуры.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и администрации Краснодарского края в рамках научного проекта №19-42-230002.

### Литература

1. H.M. Zhu, Y.J. Chen, Y.F. Lin, X.H. Gong, Z.D. Luo, Y.D. Huang, Polarized spectral properties and laser demonstration of  $\text{Nd}^{3+}:\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$  cleavage crystal, *J. Opt. Soc. Am. B* 24 (2007) 2659-2665
2. A.V. Lebedev, S.A. Avanesov, Barium–Bismuth molybdate – a novel promising material for stimulated Raman scattering, *Mater. Lett.* 161 (2015) 661-664
3. V.A. Isaev, B.V. Ignatiev, A.V. Lebedev, S.A. Avanesov, P.G. Plautskiy, The Czochralski growth and structural investigations of  $\text{Ba}(\text{MoO}_4)_x(\text{WO}_4)_{1-x}$  solid solution single crystals, *J. Cryst. Growth* 363 (2013) 226–233
4. А.А. Майер, Н.А.Groshenko, Т.П. Балакирева, А.Н. Егорова, М.В. Провоторов, Р.П. Озеров, Двойные молибдаты барий-лантаноидов,  $\text{BaLn}_2(\text{MoO}_4)_4$ , *Кристаллография* 24 (1979) 973-977

# АВТОДИННЫЙ ДАТЧИК ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ СИГНАЛОВ ЯМР И ЯКР НА БАЗЕ ПРИБОРА «ОСЦИГЕН»

**Б.В. Игнатьев**

*Кубанский госуниверситет 350040, г. Краснодар, Россия,  
ignatbv@mail.ru*

Для регистрации сигналов ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) часто используются датчики, в основе которых лежит автодин (генератор слабого сигнала, амплитуда которого сильно зависит от поглощения энергии в колебательном контуре). В контур помещается исследуемый образец и на частоте резонанса возникает поглощение энергии, что приводит к уменьшению амплитуды колебаний и даже к срыву генерации.

Для автодина можно использовать простую схему, применяемую в регенеративных приемниках [1], а для регистрации сигнала использовать прибор ОСЦИГЕН [2]. Схема установки приведена на рис. 1.

Подстройкой конденсатора  $C_1$  устанавливается частота резонанса, а напряжение с выхода D используется для настройки автодина. Напряжение с выхода C подается на варикап ( $VD_1$ ,  $VD_2$ ) для тонкой настройки, сканирования частоты и её стабилизации методом фазовой автоподстройки путем сравнения с эталонной частотой, полученной прямым цифровым синтезом в приборе ОСЦИГЕН. Анализ сигнала, приходящего на вход А и формирование напряжения на выходах С и D осуществляется с помощью специально сконфигурированной программируемой логической матрицы, входящей в состав прибора ОСЦИГЕН, и управляющей компьютерной программы. При указанных выше параметрах схемы на рис. 1 диапазон частот составил от 2 до 4 мегагерц.

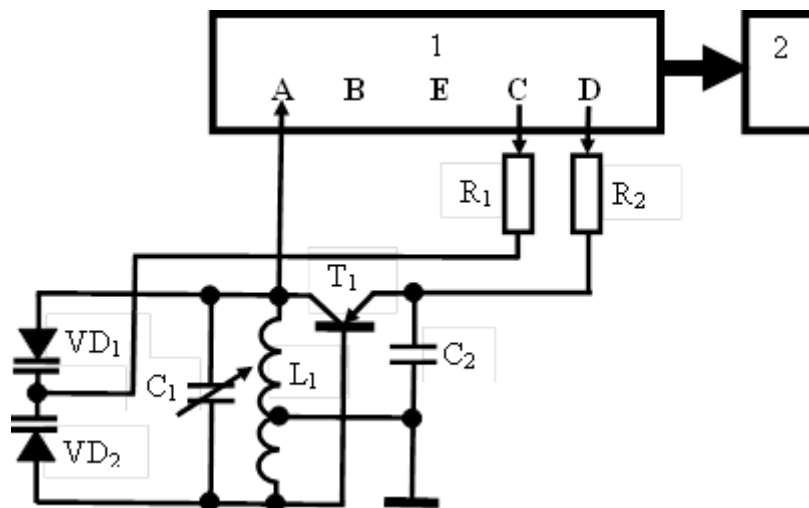


Рис. 1. 1 – прибор ОСЦИГЕН (А, В – входы аналого-цифровых преобразователей; Е – вход синхронизации С, D – выходы цифроаналоговых преобразователей, диапазон изменения выходного напряжения от -10 до +10 вольт); 2 – компьютер;  $L_1$  – катушка индуктивностью 26 микрогенри, куда помещается исследуемый образец;  $C_1$  – конденсатор для грубой настройки на резонанс емкостью 10-180 пикофард;  $VD_1$ ,  $VD_2$  – варикап типа КВС111Б для тонкой настройки на резонанс;  $T_1$  – транзистор типа КТ363;  $R_1$  и  $R_2$  сопротивления величиной 100 кОм;  $C_2$  – конденсатор емкостью 470 пикофард. Емкость по входу А составляла приблизительно 30 пикофард.

### Литература

1. <http://amfan.ru/avtodiny/prostoj-regenerator/>
2. Заборовский В.С., Игнатъев Б.В., Гук М.Ю., патент на полезную модель № 33237, Многофункциональный цифровой вычислительный прибор для измерения и генерации сигналов «ОСЦИГЕН». Приоритет полезной модели 20 июня 2003 г.

# ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ЧАСТОТ ФОНОНОВ И ПЛАЗМОНОВ ПЛЕНОК $Pb_{1-x}Sn_xTe$ НА ГИБРИДНЫХ ПОДЛОЖКАХ GaAs/CdTe

В.А. Яковлев<sup>1</sup>, Н.Н. Новикова<sup>1</sup>, И.В. Кучеренко<sup>2</sup>,  
А.В. Муратов<sup>2</sup>, S. Chusnutdinow<sup>3</sup>, G. Karczewski<sup>3</sup>,  
S. Schreyeck<sup>4</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Институт спектроскопии Российской Академии Наук,  
1108840, ул. Физическая, 5, г. Москва, г. Троицк, e-mail:  
novik@isan.troitsk.ru

<sup>2</sup>Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119991,  
Ленинский проспект 53, Москва

<sup>3</sup>Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, PL-02668  
Warsaw, Poland

<sup>4</sup>Physikalisches Institute Universität Würzburg, Am Hubland, D-97074  
Würzburg, Germany

**Abstract.** For the first time the temperature dependences of the TO phonons and the temperature of the structural phase transition in  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  films with  $x > 0.2$  ( $x = 0.25$  and  $0.53$ ) were determined from IR reflection spectra. It was found that in all studied films ( $x = 0.25, 0.53, 0.59$ ), the plasma frequency increases with decreasing temperature, which is mainly due to the decrease of the effective mass of carriers.

Семейство соединений IV – VI и сплавы на их основе относятся к типу узкозонных полупроводников. Известно, что они кристаллизуются в разных модификациях в зависимости от состава, температуры и давления. В полупроводниках  $PbSnTe$  и  $SnTe$  происходит ферроэлектрический фазовый переход, когда при понижении температуры они переходят от высокотемпературной кубической фазы к низкотемпературной ромбоэдрической.  $PbTe$  остается кубическим вплоть до самых низких температур. В кристаллах  $SnTe$  с концентрацией дырок  $10^{20} \text{ см}^{-3}$  фазовый переход происходит при 100 К [1]. При увеличении концентрации дырок температура фазового перехода понижается [2]. Экспериментальные данные показывают, что на

температуру фазового перехода оказывают влияние как концентрация олова в сплаве, так и концентрация свободных носителей. Для определения частот ТО фононов мы используем в наших исследованиях измерение коэффициента отражения в ИК области спектра.

Хотя структура PbTe остается кубической вплоть до самых низких температур, поперечный фонон (ТО фонон), связанный с относительным смещением подрешеток Pb и Te, “смягчается” (его частота уменьшается) при уменьшении температуры [3,4].

В соединениях PbSnTe возникает сильная связь между межзонными электронными возбуждениями и поперечными колебаниями решетки, что приводит к перенормировке частоты ТО фонона [5].

Целью настоящей работы было определение температурной зависимости поперечных колебательных мод (ТО фононов) в тонких пленках  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  ( $x = 0.25$  и  $0.53$ ) из спектров отражения в инфракрасной области спектра в интервале температур 5–300 К и исследование температурной зависимости плазменных частот в пленках с  $x = 0.25, 0.53$  и  $0.59$ .

Тонкие пленки  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  были выращены методом молекулярно-лучевой эпитаксии из ультрачистых источников Pb, Sn и Te при давлении в ростовой камере  $10^{-10}$  Торр. Пленки были выращены на подложках (001) GaAs. Перед эпитаксиальным ростом пленок на подложку осаждался буферный слой CdTe. Постоянные решеток пленок и буферного слоя близки по величине:  $a_{PbTe} = 6.461 \text{ \AA}$ ,  $a_{CdTe} = 6.481 \text{ \AA}$ . Концентрация олова в пленках составляла 25, 53 и 59%, толщина – 50 – 60 нм. Толщины пленок и концентрация олова в них определялись методом рентгеновской дифракции.

Мы измеряли спектры отражения пленок  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  при падении света близком к нормальному в диапазоне частот 20 – 5500  $\text{см}^{-1}$  в интервале температур 5 – 300 К на Фурье-спектрометре Bruker IFS 125HR с разрешением 2- 4  $\text{см}^{-1}$ . При измерениях в дальнем ИК диапазоне в качестве детектора использовался охлаждаемый жидким гелием кремниевый болометр HDL-5. При измерении в среднем ИК диапазоне (400 – 5500  $\text{см}^{-1}$ ) был использован неохлаждаемый пироэлектрический детектор DLaTGS.

Образец помещался в гелиевый криостат CryoVac KONTI Spectro A с возможностью автоматизированного перемещения в вакууме вставки с холодным пальцем, имеющим две одинаковые апертуры для эталонного зеркала и образца. Измерения отражения от образца и зеркала происходили друг за другом при одной и той же температуре. Были измерены спектры отражения трех пленок  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  с  $x = 0.25, 0.53$  и  $0.59$  в интервале температур  $77 - 300$  К. На спектрах видны три полосы вблизи поперечных колебательных мод подложки GaAs ( $268 \text{ см}^{-1}$ ), буферного слоя CdTe ( $140 \text{ см}^{-1}$ ) и пленки ( $35 \text{ см}^{-1}$ ). Кроме того, в области частот  $350 - 600 \text{ см}^{-1}$  есть три слабые полосы, которые мы приписываем колебательным модам окисла  $SnO_2$  [6]. Частоты ТО фононов CdTe и GaAs увеличиваются с понижением температуры.

С помощью дисперсионного анализа из спектров отражения получены параметры оптических фононов и плазмонов. Для этого использовалась программа SCOUT [7]. Изменяя подгоночные параметры, программа минимизировала разницу между экспериментальным и расчетным спектрами. Температурные зависимости квадрата частоты ТО фонона ( $\nu_{TO}^2$ ) пленок  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  с  $x = 0.25$  и  $0.53$  показывают, что частота  $\nu_{TO}$  изменяется незначительно с  $37$  до  $35.3 \text{ см}^{-1}$  в интервале температур  $77 - 300$  К. Ниже  $77$  К частота ТО фонона увеличивается до  $50 \text{ см}^{-1}$  при  $5$  К, что, мы полагаем, связано со структурным фазовым переходом в ромбоэдрическую фазу. В пленке с  $x = 0.53$  температурная зависимость  $\nu_{TO}^2$  в интервале  $77-200$ К описывается линейной функцией, экстраполяция которой дает температуру фазового перехода  $T_c \approx 50$  К.

Плазменная частота  $\nu_{pl}$  во всех трех пленках увеличивается при понижении температуры. Это может быть связано с увеличением концентрации носителей и уменьшением эффективной массы, так как ширина запрещенной зоны уменьшается с уменьшением температуры.

Максимумы функций потерь  $Im(-1/\epsilon)$  в пленках с  $x = 0.25$  и  $0.53$  в температурных зависимостях соответствуют частотам плазмон- LO фонон гибридных мод. С понижением температуры функции потерь смещаются в высокочастотную область из-за



увеличения плазменной частоты. Частота LO фонона при  $T = 300$  К составляет  $107 \text{ см}^{-1}$  в пленке с  $x = 0.25$  и  $140 \text{ см}^{-1}$  в пленке с  $x = 0.53$ . Зная  $\nu_{\text{TO}}$ ,  $\nu_{\text{LO}}$  и  $\epsilon_{\infty}$  в интервале температур  $77 - 300$  К, используя соотношение Лиддейна-Сакса-Теллера, мы рассчитали температурную зависимость  $1/\epsilon_0$ , где  $\epsilon_0$  – статическая диэлектрическая проницаемость, в пленке  $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ . Температура Кюри в этом образце составляет  $49$  К, что согласуется с температурой структурного фазового перехода в этой пленке.

Таким образом, впервые из измерений ИК спектров отражения были определены температурные зависимости ТО фононов и температуры структурного фазового перехода в пленках  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  с  $x > 0.2$  ( $x = 0.25$  и  $0.53$ ). Было обнаружено, что во всех исследуемых пленках ( $x = 0.25, 0.53, 0.59$ ) плазменная частота увеличивается при понижении температуры, что связано, главным образом, с уменьшением эффективной массы носителей.

Работа выполнена при поддержке крупного проекта "Фотонные технологии в зондировании неоднородных сред и биообъектов" (проект "ИК спектроскопия поляритонов нанопленок в дальнем и ближнем поле"). Исследования в Польше были частично поддержаны Грантом No. 2017/25 /B/ST3/02966 и 2018/30/M/ST3/00276. Исследования в Германии были частично поддержаны Грантом SFB 1170 "ToCoTronics".

### Литература

1. S. Sugai, K. Murase, S. Katayama, S. Takaoka, S. Nishi, and H. Kawamura. Solid State Commun. 24, 407 (1977).
2. S. Nishi, H. Kawamura, and K. Murase. Phys. Stat. Solidi (b) 97, 581 (1980).
3. A.I. Belogorokhov, A.G. Belov, I.G. Neizvestnyi, Yu.A. Pusop, and M.P. Sinyukov. Sov. Phys. JETP 65, 490 (1987).
4. H.A. Alperin, S.T. Pickert, J.J. Rhyne, and V.J. Minkiewicz. Phys. Letters 40A, 295 (1972).
5. H. Kawamura, S. Katayama, S. Takano and S. Hotta. Solid State Commun. 14, 259 (1974).

6. R. Summitt. J. Appl. Phys. 39, 3762 (1968).
7. W. Thei, The SCOUT through CAOS, Manual of the Windows application SCOUT.

# УПРУГОНАПРЯЖЕННЫЕ НАНОГЕТЕРОСТРУКТУРЫ ГЕРМАНИЯ НА КРЕМНИИ

С.Н. Чеботарев<sup>1</sup>, Л.М. Гончарова<sup>1</sup>, А.В. Варнавская<sup>1</sup>,  
Л. Туель<sup>1,2</sup>, А.А.А. Мохамед<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Южно-Российский государственный политехнический  
университет (НПИ) имени М.И. Платова,  
346428, Россия, Новочеркасск, ул. Просвещения, 132

<sup>2</sup> Université de Boumerdès, 35000, Algeria,  
Boumerdès, Avenue de l'Indépendance

<sup>3</sup> Sana'a University, Yemen, Sana'a, PO Box 1247  
chebotarev.sergei@gmail.com

**Abstract.** It is proposed and investigated a method for growing thin uniform germanium layers onto large silicon substrates. The technique uses the hexagonally arranged local sources filled with liquid germanium. Germanium evaporates on very close substrate and in these conditions the residual gases vapor pressure highly reduces. It is shown that to achieve uniformity of the deposited layer better than 97% the critical thickness of the vacuum zone must be equal to  $l_{cr} = 1.2$  mm for a hexagonal arranged system of round local sources with the radius of  $r = 0.75$  mm and the distance between the sources of  $h = 0.5$  mm.

Развитие современной твердотельной электроники и оптоэлектроники идет по пути совершенствования свойств полупроводниковых материалов и технологических методов их получения [1]. Однако, используемые в настоящее время технологии изготовления оптоэлектронных устройств АШВВ не совместимы с традиционным массовым производством кремниевых металл-оксид-полупроводник устройств [2]. Наибольшие перспективы развития современной оптоэлектроники в настоящее время связывают с изучением свойств гетеросистемы Ge/Si [3].

Универсальным методом получения тонкопленочных и квантово-размерных гетероструктур Ge/Si является молекулярно-лучевая эпитаксия. Среди недостатков молекулярно-лучевой

эпитаксии можно выделить низкие коэффициенты переноса ростового вещества и активных примесей, высокие требования к вакууму в рабочей камере, трудности создания однородных гетероструктур на подложках большой площади. Одной из возможных вариаций молекулярно-лучевой эпитаксии является метод зонной сублимационной перекристаллизации, характеризующийся использованием ростовой микроячейки, образованной близкорасположенными плоскопараллельными сублимирующимся источником и подложкой, так что толщина микроячейки намного меньше ее планарных размеров [4-6].

На рис. 1 показана схема термической зонной кристаллизации из дискретного жидкофазного источника. Значение  $d(x, y, T, \delta T, R, l, z)$  определяется геометрическими параметрами дискретного источника. К ним относятся радиус  $r$  и форма локальных испарителей, их взаимное расположение  $h$  и плотность.

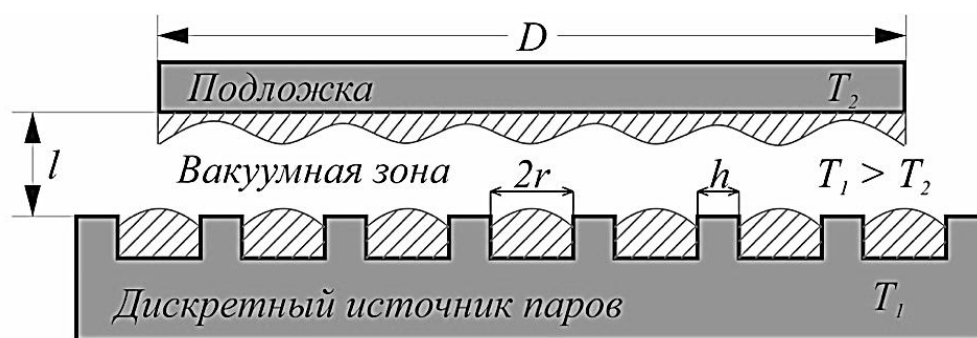


Рис. 1 Схема процесса зонной термической кристаллизации из дискретного жидкофазного источника через вакуумную зону

Рассмотрены дискретные источники, состоящие из локальных испарителей различных форм. Показано, что дискретный источник в зависимости от формы локальных испарителей удобной характеристикой является коэффициент заполнения  $\gamma$ , показывающий отношение суммарной площади поверхности всех элементарных испарителей источника к его общей площади. Рассмотрены квадратные испарители, ранжированные в квадратной сетке –  $\gamma_1$ , а также испарители, с треугольной и квадратной сетками –  $\gamma_2$  и  $\gamma_3$ .

Проведенные нами расчеты позволили найти уравнения для нахождения этих коэффициентов:

$$\gamma_1 = 4\beta, \quad (1)$$

$$\gamma_2 = \frac{2\pi}{\sqrt{3}}\beta = 3,63\beta, \quad (2)$$

$$\gamma_3 = \pi\beta = 3,14\beta, \quad (3)$$

где  $\beta = r^2 / (2r + h)^2$ . Видно, что коэффициент заполнения убывает в ряду

$\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ . Из полученных формул следует, что при  $h = 0$  коэффициенты становятся равными:  $\gamma_1 = 1, \gamma_2 = 0,9$  и  $\gamma_3 = 0,78$ . Показано, что круглые локальные испарители, в сравнении с треугольными и квадратными легче изготовить и их технологическая стойкость при выше.

Предложено для количественного описания неоднородности слоя использовать параметр  $\delta$ , являющийся функцией отношения минимальной толщины к максимальной толщине выращенного на подложке слоя. При  $\delta \rightarrow 0$  слой является идеально однородным, что наглядно видно из рис. 2. Установлено, что увеличение толщины ростовой зоны  $l$  наиболее существенным образом сказывается на неоднородности слоя. При толщинах менее  $l < 1$  мм, неоднородность слоя составляет более  $\delta > 30\%$  практически для реализуемых радиусов локальных испарителей и расстояний между ними.

Изучены особенности выращивания тонкопленочных гетероструктур Ge/Si(001) методом зонной термической кристаллизации из жидкофазного. На основе обобщения результатов исследования дифракционных кривых качания атомно-силовой микроскопии, электронной микроскопии показано, что при низких температурах процесса термической зонной кристаллизации из дискретного источника ( $T_{\text{под}} = 550$  °C) управляемость процесса контролируемого наращивания слоя повышается, но наблюдается более развитая морфология поверхности с шероховатостью  $RMS = 3$  нм. Установлено, что при оптимальной температуре подложки  $T_{\text{под}} = 600$  °C удается добиться контролируемо малых скоростей роста  $V = 1,7$  нм/мин, низкой плотности дислокаций несоответствия и минимизировать шероховатость поверхности до  $RMS = 1,8$  нм, приближая полученные слои к эпитаксиальным. Повышение температуры процесса выше оптимального значения приводило к

формированию развитого рельефа поверхности с  $RMS > 30$  нм и образованию прорастающих дислокаций несоответствия.

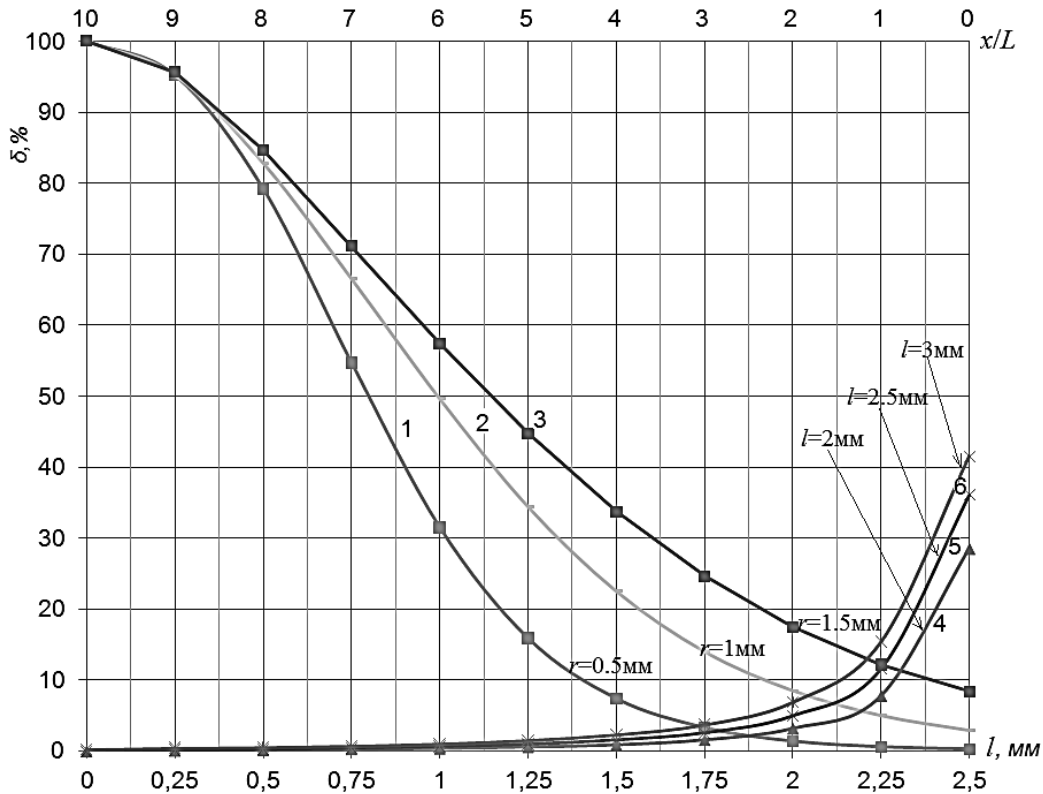


Рис. 2 Зависимость степени неоднородности слоя  $\delta$  от расстояния между источником и подложкой  $l$  в ее центральной части (кривые 1, 2, 3) и на периферии (кривые 4, 5, 6).

### Литература

1. Isaev V. A., Ignatiev B. V., Lebedev A. V., Avenesov S. A., Plautskiy P. G. The czochralski growth and structural investigations of  $Ba(MoO_4)_x(WO_4)_{1-x}$  solid solution single crystals // Journal of Crystal Growth. 363, 226 (2013).
2. Kitamura S., Senshu M., Katsuyama T., Hino Y., Ozaki N., Ohkouchi S., Sugimoto Y., Hogg R.A. // Nanoscale Research Letters. 10, 231 (2015).
3. Chebotarev S. N., Pashchenko A. S., Lunin L. S., Irkha V. A. Features in the formation of Ge/Si multilayer nanostructures under ion-beam-assisted crystallization // Technical Physics Letters. 39, 726 (2013).

4. Chebotarev S.N., Pashchenko A.S., Williamson A., Lunin L.S., Irkha V.A., Gamidov V.A. // Technical Physics Letters. 41, 661 (2015).
5. Chebotarev S.N., Pashchenko A.S., Lunin L.S., Irkha V.A. // Nanotechnologies in Russia. 11, 435 (2016).
6. Chebotarev S. N., Pashchenko A. S., Lunin L. S., Zhivotova E. N., Erimeev G. A., Lunina M. L. Obtaining and doping of InAs-QD/GaAs(001) nanostructures by ion beam sputtering // Beilstein Journal of Nanotechnology. 8, 12 (2017).

# МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЕДИНИЧНЫХ ЗАМЕН ПРОТИЯ НА ДЕЙТЕРИЙ В МОЛЕКУЛЕ ДНК НА ИЗМЕНЕНИЕ ЭНЕРГИИ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ

С.С. Джима<sup>1</sup>, А.А. Свидлов<sup>1</sup>, А.А. Басов<sup>1,2</sup>,  
М.Г. Барышев<sup>1</sup>, М.И. Дроботенко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Кубанский государственный университет, 350040 г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, e-mail: jimack@mail.ru

<sup>2</sup>Кубанский государственный медицинский университет Минздрава России, 350063, г. Краснодар, ул. Седина, 4, e-mail: son\_sunytch79@mail.ru

**Abstract.** The article presents data of mathematical modeling of the appearance of open states between nitrogenous bases in the *D. melanogaster* gene when the protium atom is replaced by deuterium. It has been established that in the physiological range, the deuterium atom increases the probability of a bond breaking between complementary nitrogen bases by 0.22-0.60%, which reflects its ability to slow down the speed of reading of genetic information in transcription processes, whereas under conditions that weaken the strength of interspiral hydrogen bonds in DNA molecule, the replacement of the protium atom by deuterium increases the frequency of the onset of open states, increasing the probability of modification of nitrogenous bases under the influence of damaging factors externally environment.

Возникновение открытых состояний в молекуле ДНК является облигатным условием, обеспечивающим ее функциональную активность, в том числе облегчающим специфические межмолекулярные ДНК-белковые взаимодействия в процессе транскрипции, фолдинга и репликации.

Следует понимать, что внедрение в молекулу ДНК даже одного дейтрона способно приводить к изменению термодинамических характеристик не только в месте непосредственного внедрения *in situ*, но и на отдаленных участках, что достаточно сложно оценить традиционными



методами молекулярной биологии [1]. Кроме того, в исследованиях последних лет показано, что снижение концентрации дейтерия ниже природного уровня также оказывает существенное влияние на метаболические процессы [2-4] и это важно учитывать при моделировании биологических процессов в условиях непрерывного Д/Н обмена.

Целью работы являлось исследование возникновения открытых состояний в гене *D. melanogaster* между азотистыми основаниями двухцепочечной молекулы ДНК в зависимости от концентрации дейтерия в окружающей ее жидкой среде.

Для моделирования процессов расплетения двойной спирали ДНК и образования открытых состояний использовали математическую модель, описывающую вращательное движение азотистых оснований вокруг сахаро-фосфатной цепочки молекулы ДНК. При построении такой модели используется аналогия между молекулой ДНК и механической системой, состоящей из двух цепочек взаимосвязанных маятников: вращающимся маятникам соответствуют азотистые основания, а сахаро-фосфатные цепочки молекулы ДНК – упругой нити, к которой прикреплены эти маятники; водородной связи пары комплементарных азотистых оснований эквивалентна упругая связь соответствующих маятников. Поведение такой механической системы, состоящей из  $n$  пар маятников, описывается задачей Коши для системы  $2n$  обыкновенных дифференциальных уравнений [5].

Поведение этой механической системы описывается уравнениями Ньютона:

$$I_1^i \frac{d^2 \varphi_1^i(t)}{dt^2} = K_1^i [\varphi_1^{i-1}(t) - 2\varphi_1^i(t) + \varphi_1^{i+1}(t)] - k_{12}^i R_1^i (R_1^i + R_2^i) \sin \varphi_1^i - k_{12}^i R_1^i R_2^i \sin(\varphi_1^i - \varphi_2^i) + F_1^i(t), i = \overline{2, n-1}, \quad (1')$$

$$I_1^1 \frac{d^2 \varphi_1^1(t)}{dt^2} = K_1^1 [\varphi_1^2(t) - \varphi_1^1(t)] - k_{12}^1 R_1^1 (R_1^1 + R_2^1) \sin \varphi_1^1 - k_{12}^1 R_1^1 R_2^1 \sin(\varphi_1^1 - \varphi_2^1) + F_1^1(t), \quad (1'')$$

$$I_1^n \frac{d^2 \varphi_1^n(t)}{dt^2} = K_1^n [\varphi_1^{n-1}(t) - \varphi_1^n(t)] - k_{12}^n R_1^n (R_1^n + R_2^n) \sin \varphi_1^n - k_{12}^n R_1^n R_2^n \sin(\varphi_1^n - \varphi_2^n) + F_1^n(t), \quad (1''')$$

$$I_2^i \frac{d^2 \varphi_2^i(t)}{dt^2} = K_2^i [\varphi_2^{i-1}(t) - 2\varphi_2^i(t) + \varphi_2^{i+1}(t)] - k_{12}^i R_2^i (R_1^i + R_2^i) \sin \varphi_2^i - k_{12}^i R_1^i R_2^i \sin(\varphi_2^i - \varphi_1^i) + F_2^i(t), i = \overline{2, n-1}, \quad (2')$$

$$I_2^1 \frac{d^2 \varphi_2^1(t)}{dt^2} = K_2^1 [\varphi_2^2(t) - \varphi_2^1(t)] - k_{12}^1 R_2^1 (R_1^1 + R_2^1) \sin \varphi_2^1 - k_{12}^1 R_1^1 R_2^1 \sin(\varphi_2^1 - \varphi_1^1) + F_2^1(t), \quad (2'')$$

$$I_2^n \frac{d^2 \varphi_2^n(t)}{dt^2} = K_2^n [\varphi_2^{n-1}(t) - \varphi_2^n(t)] - k_{12}^n R_2^n (R_1^n + R_2^n) \sin \varphi_2^n - k_{12}^n R_1^n R_2^n \sin(\varphi_2^n - \varphi_1^n) + F_2^n(t), \quad (2''')$$

Здесь:

$\varphi_j^i(t)$  – угловое отклонение  $i$ -го маятника  $j$ -й цепочки, отсчитываемое против часовой стрелки, в момент времени  $t$ ,

$I_j^i$  – момент инерции  $i$ -го маятника  $j$ -й цепочки,

$R_j^i$  – расстояние от центра масс  $i$ -го маятника  $j$ -й цепочки до нити,

$K_j^i$  – константа, характеризующая крутящий момент  $i$ -го участка  $j$ -й нити,

$k_{12}^i$  – константа, характеризующая упругие свойства связи  $i$ -й пары маятников,

$F_j^i(t)$  – внешняя сила, действующая на  $i$ -й маятник  $j$ -й цепочки в момент времени  $t$ ,

$n$  – количество пар маятников в рассматриваемой системе.

В уравнениях (1)-(2) первое слагаемое справа от знака равенство описывает силу, действующую на  $i$ -й маятник со стороны упругой нити, второе и третье слагаемые – силу со стороны парного маятника, четвертое слагаемое – внешнюю силу.

К уравнениям (1)-(2) добавим начальные условия:

$$\varphi_1^i(0) = \varphi_{1,0}^i, \frac{d\varphi_1^i}{dt}(0) = \varphi_{1,1}^i, \quad (3')$$

$$\varphi_2^i(0) = \varphi_{2,0}^i, \frac{d\varphi_2^i}{dt}(0) = \varphi_{2,1}^i, i = \overline{1, n}. \quad (3'')$$

В результате проведенных расчетов показано, что в физиологическом диапазоне атом дейтерия увеличивает вероятность разрыва связи между комплементарными азотистыми основаниями на 0,22-0,60%, что отражает его способность замедлять скорость считывания генетической информации в процессах транскрипции, сужая при

персистентном воздействии в течение клеточного цикла низкоинтенсивного неблагоприятного фактора диапазон регуляторных механизмов и приводя к снижению адаптационного потенциала у клетки.

В то же время, при возникновении условий, ослабляющих силу межспиральных водородных связей в молекуле ДНК, наличие атома дейтерия увеличивает частоту возникновения открытых состояний, повышая, таким образом, риск мутаций за счет большей доступности азотистых оснований к повреждающим воздействиям неблагоприятных внешних факторов. Последнее подтверждает возможность возрастания частоты спонтанных мутаций, опосредованных влиянием атомов дейтерия на молекулярную динамику двухцепочечной ДНК, что может играть существенную роль в процессе эволюции живых организмов. Полученные результаты также показывают неравноценность отдельных термодинамических/кинетических эффектов, связанных с заменой дейтерия на протий в молекуле ДНК, что указывает на способность реакций D/H обмена регулировать скорость жизненно важных процессов биологически активных систем (например, считывание генетической информации). Таким образом, не исключается вероятность наличия у живых организмов особых механизмов различного уровня организации, осуществляющих долговременную адаптацию к выраженным колебаниям D/H соотношения в окружающей среде.

При этом стоит отметить, что на основании полученных решений задачи Коши (системы  $n$  нелинейных дифференциальных уравнений) можно сделать вывод о том, что даже при замене в молекуле ДНК всего одного атома протия на дейтерий и одинаковой средней скорости репликации ДНК могут возникать отдельные периодические замедления и эквивалентные им в таком случае по суммарной выраженности ускорения, хотя в целом и нивелирующие друг друга, но способные за счет изменения внутритактового паттерна считывания генетической информации приводить к общему накоплению ошибок воспроизведения генетической информации, сопровождающихся на определенном этапе переходом количественных изменений (число сбоев репликации) в качественные дефекты (мутации),

приводящие к стойким, в том числе наследуемым, нарушениям генома у живых существ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 19-44-230026.

### **Литература**

1. L. G. Pedersen, L. Bartolotti, L. Li, *Journal of Theoretical Biology* 238, 914 (2006).
2. Джимак С.С., Копытов Г.Ф., Кашаев Д.В. и др. Применение ЯМР-спектроскопии для определения низких концентраций нерадиоактивных изотопов в жидких средах // *Известия высших учебных заведений. Физика*. 2015. Т. 58. № 7. С. 47-52.
3. Джимак С.С., Басов А.А., Волченко Н.Н. и др. Изменение функциональной активности митохондрий, выделенных из клеток печени крыс, прошедших преадаптацию к сверхнизким концентрациям дейтерия // *Доклады Академии наук*. 2017. Т. 476. № 5. С. 584-587.
4. Дроботенко М.И., Джимак С.С., Свидлов А.А. и др. Математическая модель двухцепочечной молекулы ДНК с учетом открытых состояний // *Биофизика*. 2018. Т. 63. № 2. С. 258-264.

# ИЗГОТОВЛЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОДНОМОДОВЫХ КВАЗИПЛАНАРНЫХ СМЕСИТЕЛЕЙ

М.А. Куплевич, М.М. Векшин, В.А. Никитин, Н.А. Яковенко

*ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет  
350040, Россия, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149*

**Abstract.** The method and the technology of manufacturing a integrated-optic mixer in photo plate glass substrate were presented. The fabrication of integrated-optic mixer has been made by ion exchange in salt melt of potassium nitrate. The mixers can be used as an element for integrated-optic splitters in passive optical networks.

Волоконно-оптические линии связи постепенно занимают лидирующие позиции среди сред передачи данных во всем мире. Поскольку основой для передачи оптического излучения таких сред связи являются световоды, то распределение оптических сигналов может осуществляться с помощью соединенных определенным образом волокон, либо при помощи волноводной разветвленной структуры, представленной в виде оптической интегральной схемы.

Оптические разветвители являются важным компонентом пассивных оптических сетей и выполняют пространственное разделение оптического сигнала по нескольким каналам или объединяют сигналы из различных каналов в один. Одномодовые квазипланарные смесители могут служить основным компонентом в интегрально-оптических разветвителях.

Целью работы являлось изготовление и исследование одномодовых квазипланарных смесителей.

Формирование смесителей проводилось на подложках из стекла от фотопластин размером 30×30×1,25 мм. Под колпаком вакуумной установки «Альфа-Н1» проводилось термическое вакуумное нанесение металлических пленок на стеклянные подложки. На поверхность алюминиевой плёнки наносился позитивный фоторезист ФП-383. Экспонирование фоторезиста проводилось на установке безмасковой литографии µPG-101 по предварительно созданной в AutoCAD программе.

В программе заложены одномодовые каналы шириной 3 мкм, соединенные с квазипланарными смесителями различной ширины. Ширина квазипланарных смесителей составляла 10 мкм, 15 мкм и 20 мкм, по три образца каждой ширины с разницей длины между ними 500 мкм. Это делалось для выбора оптимальной длины и ширины смесителя. Между двумя смесителями создавался одномодовый канальный волновод. Схематическое изображение смесителей и их размеры показаны на рис. 1.

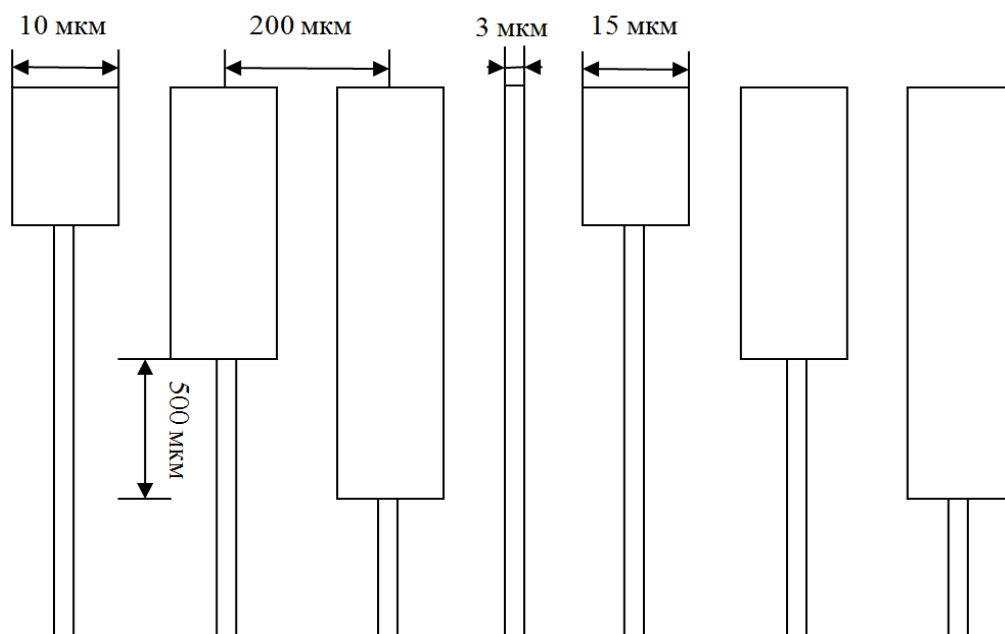


Рис. 1. Схематическое изображение одномодовых квазипланарных смесителей

Следующий этап, ионный обмен, проводился в шахтной печи в расплаве соли  $KNO_3$  в течение 3 часов при температуре  $380^\circ C$ . Полученный смеситель являлся многомодовым по ширине, но одномодовым по глубине, его глубина составляла 5 мкм. После окончания ионного обмена торцы изготовленного смесителя обрезались и тщательно полировались, для эффективного ввода оптического излучения.

Полученные одномодовые смесители исследовались путем введения в них оптического излучения с длиной волны  $\lambda=0,63$  мкм. Для этой цели использовался гелий-неоновый лазер ЛГН-203. Для ввода оптического излучения в исследуемые

одномодовые смесители стеклянная подложка, в которой они были сформированы, зажималась в специальном устройстве таким образом, чтобы входной канал смесителя располагался на предметном столике микроскопа ERGAWAL на оптической оси объектива микроскопа и осветителя. Лазер направлял излучение в осветитель с помощью зеркала. На рис. 2 наблюдается излучение из выходного торца смесителя.

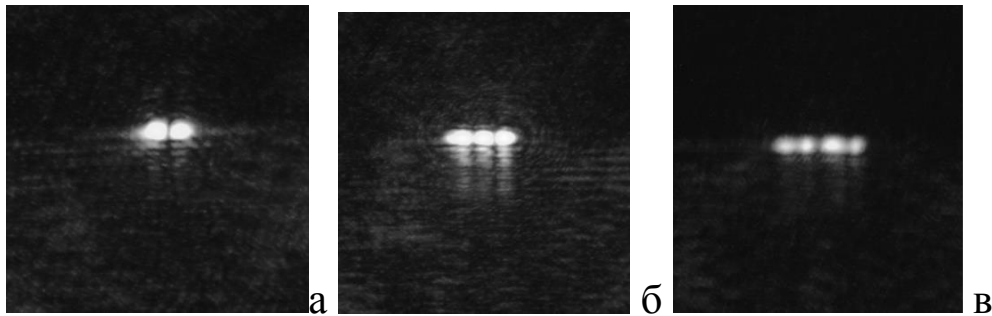


Рис. 2. Излучение из выходного торца смесителя: а) смеситель шириной 10 мкм; б) смеситель шириной 15 мкм; в) смеситель шириной 20 мкм

Как видно из рис. 2, количество сформированных мод на выходе из полученных квазипланарных одномодовых смесителей зависит от ширины волновода. В волноводе шириной 10 мкм были сформированы две моды, в волноводах шириной 15 мкм и 20 мкм были сформированы три и четыре моды соответственно. Длина изображенных смесителей составила 1,5 мм, что соответствует расчетам, произведенным в работе [1].

Проведенные исследования квазипланарных волноводов могут быть использованы при разработке интегрально-оптических разветвителей с различным числом каналов для систем связи. Разрабатываемые интегрально-оптические разветвители с квазипланарными смесителями могут иметь малые размеры, поскольку теоретические расчеты показывают, что длина квазипланарного смесителя может достигать всего несколько миллиметров.

### Литература

1. Векшин М. М. Разработка одномодовых разветвителей оптического излучения на основе квазипланарных волноводов в стекле/ М. М.

Векшин, В. А. Никитин, Н. А. Яковенко // Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы XXIV международной научной конференции – Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2018. С. 105-110.



# РАЗРАБОТКА И ИЗГОТОВЛЕНИЕ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ИНТЕГРАЛЬНЫХ РАЗВЕТВИТЕЛЕЙ В СТЕКЛАХ

**М.М. Векшин, В.А. Никитин, Н.А. Яковенко**

*ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет, г.  
Краснодар*

При построении волоконно-оптических линий связи (ВОЛС) используется специальное активное и пассивное оборудование, а также приборы и инструменты. К пассивному оборудованию относятся разветвители оптических сигналов, которые используются для разделения потока оптической энергии, передаваемой по оптоволокну. Разветвители оптических сигналов относятся к пассивным устройствам поскольку для разделения оптической мощности электропитание не требуется. Разветвитель оптического излучения (optical splitter) – это небольшое, но необходимое устройство, используемое при строительстве сетей связи с использованием оптического волокна, это главный элемент древовидной топологии волоконно-оптических линий связи.

Звездообразные разветвители представляют собой две системы портов, соединенных при помощи смесителя.

Звездообразный разветвитель передающего типа показан на рис. 1.

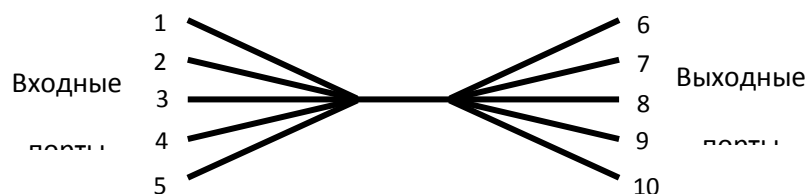


Рис. 1. Звездообразный разветвитель передающего типа

Световой поток, приходящий на один из входных портов звездообразного разветвителя передающего типа, разветвляется на все выходные порты равномерно.

При изготовлении звездообразных интегральных разветвителей в стеклах использовался метод ионного обмена, основанный на диффузии ионов, увеличивающих показатель преломления стека. Этот метод позволяет получать в стеклянных полужках волноводы высокого качества, кроме того он довольно прост в реализации и не требует дорогостоящего оборудования.

В качестве подложек при изготовлении звездообразных интегральных разветвителей использовалось алюмосиликатное многокомпонентное стекло следующего состава: 72–73 %  $\text{SiO}_2$ ; 1,5–2 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 0,08–0,1 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 7–9 %  $\text{CaO}$ ; 3–4 %  $\text{MgO}$ ; 0,5–1 %  $\text{K}_2\text{O}$  и 14–15 %  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Высокое содержание наиболее подвижных ионов  $\text{Na}^+$  позволяет использовать данное стекло в качестве подложки при получении волноводов и волноводных структур методом ионного обмена и электростимулированной миграции ионов. Стекло такого состава широко используется при изготовлении различных интегрально-оптических элементов, как для систем волоконной связи, так и для интегрально-оптических датчиков физических величин.

Изготавливаемые звездообразные интегральные разветвители должны удовлетворять следующим требованиям: обладать равномерным делением света по каналам и иметь форму поперечного сечения каналов близкую к круглой с геометрическими размерами и числовой апертурой такими же, как и у оптических световодов, предназначенных для торцевой стыковки.

Процесс изготовления интегрально-оптических звездообразных разветвителей в стекле предусматривает проведение следующих технологических операций: нанесение металлического маскирующего слоя на поверхность стеклянной подложки, создание в нем с помощью фотолитографии каналов определенной ширины и формы, проведение ионного обмена в расплаве соли, обрезка и полировка торцов стеклянной подложки.

Маскирующее покрытие в виде тонкого слоя алюминия толщиной 0,6 мкм наносилось на поверхность стеклянной подложки методом термического вакуумного напыления. С

помощью фотолитографии в маскирующем слое алюминия создавались каналы структуры звездообразных разветвителей, через которые проводилось внедрение ионов, увеличивающих показатель преломления стекла.

Внешний вид стеклянной подложки с протравленными каналами в маскирующем слое алюминия для создания звездообразных разветвителей представлен на рис. 2.

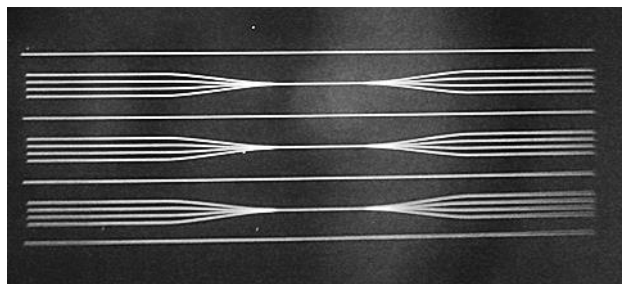


Рис. 2 Внешний вид стеклянной подложки с протравленными каналами в маскирующем слое алюминия

Общая длина разветвителей составляла 22 мм, ширина каналов – 3 мкм, расстояние между входными и выходными каналами – 250 мкм, длина смесительной части разветвителей – 3 мм. Для обрезки и полировки торцов разветвителей были предусмотрены прямые каналы шириной 3 мкм и длиной 5 мм. Соединение смесительной части разветвителя с входными и выходными каналами осуществлялось с помощью полилиний, что позволило свести к нулю углы разветвления каналов разветвителя и избежать потерь излучения, связанных с углами разветвления.

Стеклянная подложка с протравленными каналами в маскирующем слое алюминия погружалась в расплав соли  $\text{KNO}_3$  при температуре 380 °С, и находилась в нем в течение 300 мин.

По окончании ионного обмена стеклянная подложка вынималась из расплава, охлаждалась и промывалась в проточной воде для удаления остатков соли  $\text{KNO}_3$ . Маскирующий слой алюминия удалялся травлением подложки в 30% растворе  $\text{KOH}$ .

После обрезки и полировки торцов разветвителей с использованием микроскопа «ERGAVAL» и микрометра

окулярного винтового «МОВ1-15<sup>х</sup>» проводилось измерение геометрических размеров изготовленных канальных волноводов звездообразных разветвителей и равномерность деления выходного излучения по каналам. Проведенные измерения показали, что ширина изготовленных канальных волноводов 11 мкм, а толщина – 9 мкм.

На рис. 3 показан внешний вид выходных каналов звездообразного разветвителя, наблюдаемых под микроскопом.

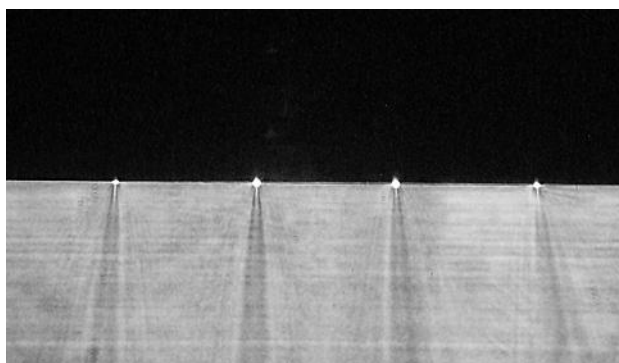


Рис. 3. Внешний вид выходных каналов звездообразного разветвителя, наблюдаемых под микроскопом

Для качественного определения равномерности деления оптического излучения изготовленного звездообразного разветвителя изображение выходных каналов, наблюдаемых под микроскопом, было обработано программой SPIP, позволяющей получать трехмерное распределение яркости изображения торцов разветвителей.

Полученная картина распределения интенсивности выходного излучения (рис. 4) показала довольно высокую неравномерность деления оптического излучения по каналам разветвителя. Неравномерное деление света по каналам вероятнее всего можно объяснить малыми радиусами закруглений, изогнутых полилиний, соединяющих смеситель разветвителя с каналами. Чем меньше радиус закругления канального волновода, тем больше потери в таком волноводе. Часть оптического излучения, распространяющегося в канальном волноводе, преобразуется в подложечные моды. При малых волноводных потерях, что обычно наблюдается у калийных

волноводов, потери на изгибах играют решающую роль.

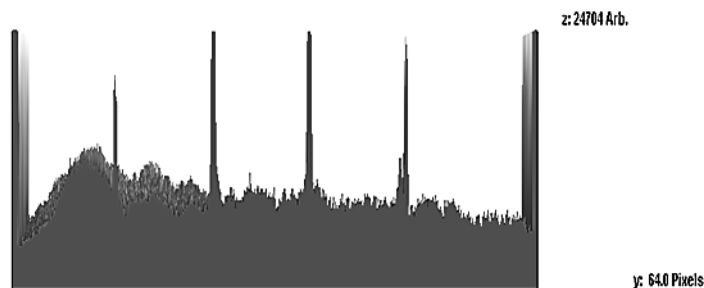


Рис.4. Распределение интенсивности выходного излучения звездообразного разветвителя

Для устранения этого недостатка была разработана новая программа и изготовлены новые звездообразные разветвители.

На рис. 5 показан внешний вид новых звездообразных разветвителей, изготовленных в маскирующем слое алюминия в результате фотолитографии.

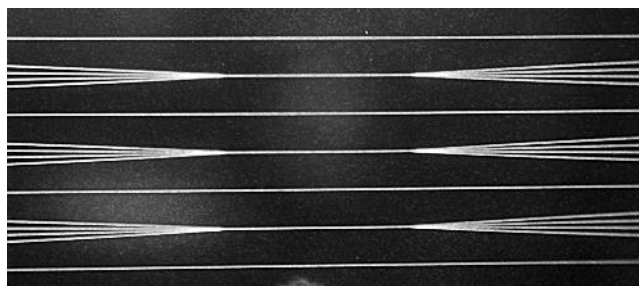


Рис. 5. Внешний вид новых звездообразных разветвителей, изготовленных в маскирующем слое алюминия в результате фотолитографии

Общая длина разветвителей составляла 42,5 мм, ширина каналов – 3 мкм, расстояние между входными и выходными каналами – 250 мкм, длина смесительной части разветвителей – 2,5 мм. Для обрезки и полировки торцов разветвителей были предусмотрены прямые каналы шириной 3 мкм и длиной 5 мм. Соединение смесительной части разветвителя с входными и выходными каналами осуществлялось с помощью полилиний, что позволило свести к нулю углы разветвления каналов разветвителя и избежать потерь излучения, связанных с углами разветвления.

На рис. 6 представлен внешний вид каналов нового звездообразного разветвителя, наблюдаемых под микроскопом.

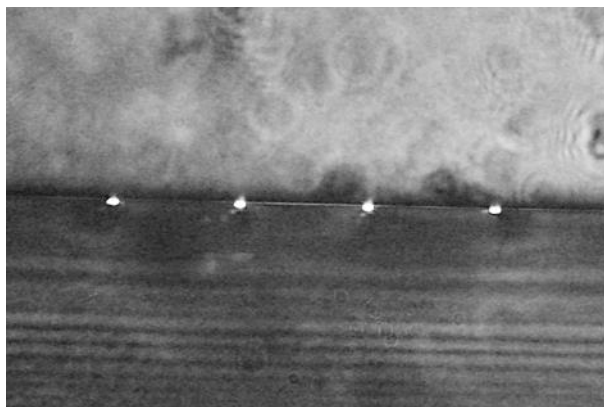


Рис. 6. Внешний вид каналов нового звездообразного разветвителя, наблюдаемых под микроскопом

Как видно из рис. 6 выходные каналы нового звездообразного разветвителя имеют одинаковую яркость свечения, что говорит о равномерности деления оптического излучения по каналам.

Подтверждением этого является распределение интенсивности излучения по каналам нового разветвителя (рис. 7).

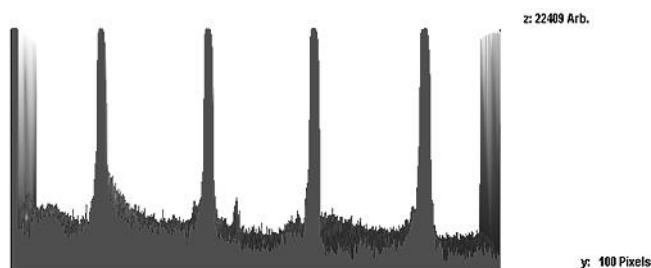


Рис. 7. Распределение интенсивности излучения по каналам нового разветвителя

Наряду с измерением геометрических размеров каналов разветвителей, качественным определением равномерности деления света по каналам, было проведено измерение числовой апертуры канальных волноводов звездообразных разветвителей.

Рассчитанная из геометрических соображений и размеров пятна выходного излучения числовая апертура составила  $NA = 0,09$ .

### **Литература**

1. Бабаев Э.А. Создание интегрально-оптических разветвителей  $1 \times 8$  / Э.А. Бабаев, К.Р. Иванова, М.А. Куплевич, В.А. Никитин, А.Ф. Скрыников // Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы XXIV Междунар. науч. конф. – Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2018. С. 215-218.
2. Векшин М. М. Изготовление и исследование одномодовых волноводных структур в стекле на длине волны 1,55 мкм / М. М. Векшин, В. А. Никитин, Н. А. Яковенко // III всероссийская конференция по фотонике и информационной оптике: Сборник научных трудов. – М.: НИЯУ МИФИ. – 2014. – С. 77, 78.
3. Никитин В.А. Физические технологии оптоэлектроники: лабораторный практикум / В.А. Никитин, Н.А. Яковенко Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2019. – 139 с.

# ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ РЕШЕТКИ И ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ ВБЛИЗИ ЯН- ТЕЛЛЕРОВСКОГО ПЕРЕХОДА В КРИСТАЛЛЕ $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$ ПО СПЕКТРАМ КРС И ИК-ПОГЛОЩЕНИЯ

А.В. Песчанский<sup>1</sup>, С.А. Климин<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>*Физико-технический институт низких температур им. Веркина  
Украинской Академии наук, Украина, 61103 Харьков,  
пр. науки 47.*

<sup>2</sup>*Институт спектроскопии РАН, Россия, 108840 Москва, Троицк,  
ул. Физическая, 5  
\**klimin@isan.troitsk.ru**

**Abstract.** Transmission spectra of intermultiplet transitions and Raman spectra, especially for electronic levels of  $\text{Dy}^{3+}$  ion, were studied for the  $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$  single crystal in a wide temperature region. The CF energies for nine multiplets of  $\text{Dy}^{3+}$  ion were obtained. In the region of the first excited Kramers doublet, two lines (11.0, 13.6  $\text{cm}^{-1}$  (25K)) were registered at temperatures higher than Jan-Teller transition (6.38K) by Raman study, but four lines (9.0, 16.2, 16.6 и 18.6  $\text{cm}^{-1}$  (2 K)) at low temperatures. This is a clear indication for the enlargement of the crystallographic unit cell. The IR study reveals the fact of the lowering of the energy of the ground state of  $\text{Dy}^{3+}$  ion which is a main motif of the cooperative Jan-Teller transition.

Исследованы спектры пропускания в монокристалле  $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$  в области межмультиплетных переходов и спектры комбинационного рассеяния света (КРС) в пределах основного мультиплета  ${}^6\text{H}_{15/2}$  в ионе  $\text{Dy}^{3+}$  в широком диапазоне температур. Получены данные для энергий электронных состояний девяти мультиплетов, расположенных в ИК-области энергий. Обнаружено, что в области первого возбужденного кramerсовского дублета иона  $\text{Dy}^{3+}$  в кристалле  $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$  в спектре рассеяния наблюдаются две линии (11.0, 13.6  $\text{cm}^{-1}$  (25K)) выше температуры фазового перехода (6.38K), а при низких температурах наблюдаются четыре линии (9.0, 16.2, 16.6 и 18.6  $\text{cm}^{-1}$  (2 K)). Это указывает на присутствие в низкотемпературной



фазе как минимум двух неэквивалентных ионов диспрозия. Данные исследований спектров пропускания в области межмультиплетных переходов иона  $Dy^{3+}$  свидетельствуют о понижении энергии основного состояния иона диспрозия, что является главным мотивом структурного перехода, обусловленного кооперативным эффектом Яна-Теллера.

Двойные щелочно-редкоземельные соединения молибдатов и вольфраматов давно являются объектами активных исследований. Интерес к этим соединениям обусловлен присутствием в них структурных фазовых переходов (ФП) и наличием сложного магнитного упорядочения в области температур  $\sim 1$  К. Кроме этого двойные вольфраматы с общей формулой  $MRe(WO_4)_2$  ( $M = K, Rb, Cs, Re$  – редкоземельный ион) могут иметь и важное практическое применение, так как лазерные свойства этих моноклинных кристаллов хорошо известны [1, 2]. Но, несмотря на длительный период исследований и большое число опубликованных работ, не все физические свойства этих соединений полностью изучены и в имеющихся литературных данных наблюдаются противоречия.

Среди ряда двойных вольфраматов наиболее изученным является калий-диспрозиевый вольфрамат. Спектроскопическое исследование монокристалла  $KDy(WO_4)_2$  показало аномальные сдвиги максимумов полос поглощения при температуре  $\sim 10$  К [3]. Эти сдвиги связаны с увеличением энергетического расстояния между нижайшими дублетами основного терма  ${}^6H_{15/2}$  иона  $Dy^{3+}$  при структурном ФП ( $\epsilon \sim 10$   $cm^{-1}$  в высокотемпературной фазе до  $\sim 18$   $cm^{-1}$  в низкотемпературной фазе). Обнаруженный ФП связывался с кооперативным эффектом Яна-Теллера (КЭЯТ), обусловленным электрон-фононным взаимодействием ионов  $Dy^{3+}$  [3]. Температурные измерения диэлектрической проницаемости [4] обнаружили аномальное возрастание  $\epsilon$  с максимумом в районе температуры ФП ( $T_c \sim 10$  К). Величина диэлектрической аномалии ( $\Delta\epsilon \sim 13$  %) значительно превышает значения в измерении  $\epsilon$  при чисто структурном ФП ( $\Delta\epsilon \sim 0.1 - 1$  %). Авторы [4] трактовали ян-теллеровское упорядочение как несобственное антисегнетоэлектрическое. На основании имеющихся данных в работе [5] в рамках

использованной модели КЭЯТ предполагается, что ФП сопровождается ферродисторсионным упорядочением искажений, т.е. происходит без изменения числа атомов в элементарной ячейке. Структурный ФП  $C_{2h}^6 - C_i^1$  при  $T_C \sim 7$  К сопровождается появлением двух спонтанных компонент тензора деформации и может быть отнесен к сегнетоэластическим [5].

В работе [6] по изучению теплоемкости в этом соединении температура ФП определена как  $6.38 \pm 0.02$  К и отмечено, что отклонение от кубической зависимости в поведении теплоемкости имеет место уже при  $T < 15$  К. В магнитоупорядоченное состояние  $KDy(WO_4)_2$  переходит при температуре 0.6 К [7]. Исследование теплоемкости в окрестности структурного ФП, температурной зависимости намагниченности, температурной зависимости линейного коэффициента теплового расширения и зависимости ширины линии поглощения от температуры [8] подтвердили, что ФП в  $KDy(WO_4)_2$  имеет место при  $T_C = 6.38$  К. При этом по данным угловых зависимостей спектров ЭПР определены значения  $g$ -факторов в высокотемпературной ( $T > 12$  К:  $g_X = 0$ ,  $g_Y = 0.82$ ,  $g_Z = 3.13$ ) и низкотемпературной ( $T = 4.2$  К:  $g_X = 0$ ,  $g_Y = 1.19$ ,  $g_Z = 1.98$ ) фазах и сделан вывод, что при ФП симметрия исходной высокотемпературной фазы не изменяется, а происходит плавное искажение решетки в плоскости  $ac$ . Направление, в котором  $g$ -фактор максимален, лежит в плоскости  $ac$  и отклонено от оси  $c$  на  $20^\circ$  (от оси  $a$  на  $114^\circ$ ), направление  $g_Y$  совпадает с осью второго порядка  $b$ . Исследование спектров ЭПР кристалла  $KDy(WO_4)_2$  и магниторастворенного  $KY_{0.99}Dy_{0.01}(WO_4)_2$  ( $g_X = 0$ ,  $g_Y = 1.54$ ,  $g_Z = 14.6$ ) показали значительное отличие максимальных  $g$ -факторов [9].

По измерениям магнитострикции монокристалла  $KDy(WO_4)_2$  в области температур ниже температуры структурного ФП ян-теллеровского типа обнаружено [10] скачкообразное необратимое изменение упругой деформации при увеличении магнитного поля вдоль осей  $a$  и  $b$  моноклинной ячейки кристалла. Наблюдаемое остаточное состояние сохраняется после изменения знака магнитного поля. Возврат начального состояния с характерными полевыми скачками

деформации возможен только после термоциклирования значительно выше ФП. Механизм скачкообразных переходов объясняется магнитным «размягчением» упругих модулей вблизи структурного ФП [10].

Более ранние исследования спектров рассеяния [11] проводились при 2 и 25 К и основное внимание уделялось анализу колебательных мод. Были обнаружены и определена симметрия всех 36 предсказываемых теоретико-групповым анализом колебательных возбуждений для высокотемпературной фазы. Анализ температурного поведения спектров рассеяния указывал на сохранение позиционной симметрии кристалла при структурном ФП, т.е. сохраняется ось  $C_2$  в позиции  $Re^{3+}$ . Обнаружение трех дополнительных фононных линий в низкотемпературной фазе при 2 К (41.5, 76.7, 182.3  $cm^{-1}$ ) и удвоение числа линий в области первого возбужденного уровня иона  $Dy^{3+}$  указывало на удвоение примитивной ячейки при фазовом переходе [11]. Отсутствие подробной температурной эволюции спектров рассеяния и отсутствие информации об электронных состояниях иона диспрозия в области межмультиплетных переходов послужило для нас мотивацией для проведения дальнейших спектроскопических исследований.

В настоящей работе представлены исследования спектров пропускания монокристалла  $KDy(WO_4)_2$  в области межмультиплетных переходов в ионе  $Dy^{3+}$  в широком диапазоне температур. Также представлены результаты исследований энергетических электронных состояний в пределах основного мультиплета иона  $Dy^{3+}$  как методом ИК, так и рамановской спектроскопии, и влияния на них внешнего магнитного поля. Спектры КРС  $KDy(WO_4)_2$  при температуре 2 К в различных поляризациях представлены на Рис. 1.

Одним из основных результатов данного исследования является наблюдение дополнительных линий в спектрах КРС, относящихся к фононным возбуждениям (обозначены штриховыми стрелками на Рис. 1). Дополнительные фононы однозначно указывают на увеличение (предварительно, на удвоение) элементарной ячейки. Также на это указывает увеличение числа спектральных линий в спектрах КРС,

относящихся к электронным возбуждениям иона диспрозия для первого возбужденного штарковского уровня.

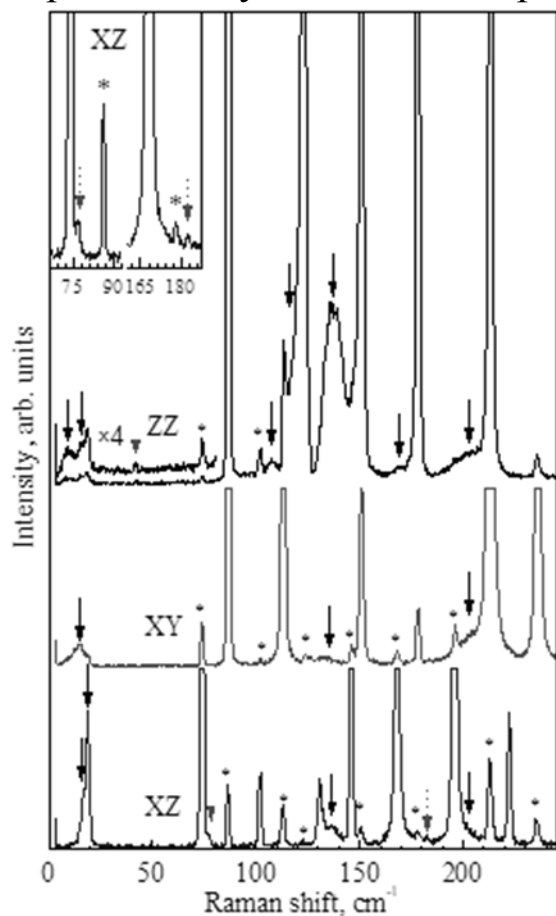


Рис. 1. Спектр КРС  $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$  ( $T=2$  К) в различных поляризациях. Стрелки указывают на электронные уровни основного мультиплета  ${}^6\text{H}_{15/2}$  иона  $\text{Dy}^{3+}$ . Штриховыми стрелками обозначены дополнительные фоновые линии в низкотемпературной фазе. \* - фоновые линии, которые наблюдаются вследствие деполяризации. Спектральное разрешение  $1.8 \text{ см}^{-1}$  (на вставке  $1.2 \text{ см}^{-1}$ )

Спектры ИК-поглощения в области межмультиплетного перехода  ${}^6\text{H}_{5/2}$  представлены на Рис. 2. Температурное поведение спектральных линий типично для всех наблюдаемых мультиплетов. Возле каждой из спектральных линий находится спутник с низкочастотной стороны на расстоянии  $12 \text{ см}^{-1}$ . Спутники «вымораживаются» при понижении температуры, так как они соответствуют переходам с первого возбужденного крамерсовского дублета основного мультиплета  ${}^6\text{H}_{15/2}$ , заселенность которого уменьшается. При этом интенсивность основной линии растет в соответствии с ростом заселенности основного крамерсовского дублета. При температуре  $6.4$  К наблюдается сдвиг каждой из основных спектральных линий в сторону высоких волновых чисел. Среднее значение сдвига при минимальной температуре  $4$  К составляет величину  $1.3 \text{ см}^{-1}$ .

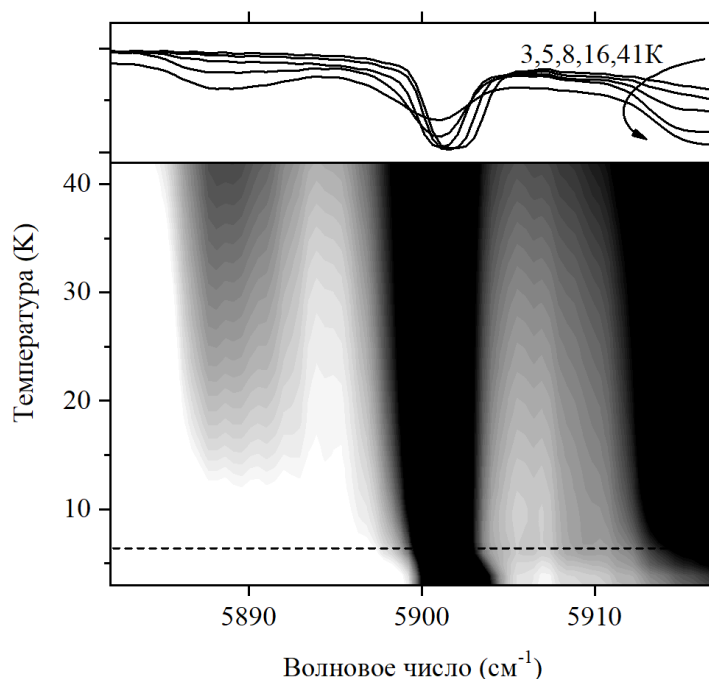


Рис. 2. Спектры пропускания кристалла  $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$  в области мультиплета  ${}^6\text{H}_{11/2}$  иона  $\text{Dy}^{3+}$  при различных температурах и карта интенсивностей

Таким образом, совокупность наблюдаемых фактов говорит о том, что взаимодействие ионов диспрозия за счет КЭЯТ приводит к изменению кристаллической симметрии с удвоением элементарной ячейки. Это объясняет появление как новых фононов, так и новых электронных состояний. В то же время, межионное взаимодействие приводит также к расталкиванию основного и первого возбужденного крамерсовских дублетов и, как результат, к понижению энергии основного состояния иона  $\text{Dy}^{3+}$ . Энергетический выигрыш является основным мотивом КЭЯТ.

Работа выполнена при поддержке крупного проекта "Фотонные технологии в зондировании неоднородных сред и биообъектов" (проект "Фурье-спектроскопия высокого разрешения материалов фотоники").

### Литература

1. А.А. Каминский и др., Квантовая электроника 19, 941 (1992)..
2. М.С. Pujol, et al., Applied Physics B68, 187 (1999).

3. И.В. Скоробогатова, А.И. Звягин, ФНТ 4, 800 (1978).
4. Л.Н. Пелих, А.А. Гурскас, ФТТ 21, 2136 (1979).
5. И.В. Скоробогатова, Е.М. Савченко, ФНТ 6, 240 (1980).
6. М. Боровец и др., ФТТ 38, 2232 (1996).
7. M.T. Vorowies, et al., Physica B240, 21 (1997).
8. В.П. Дьяконов и др., ФТТ 40, 750 (1998).
9. И.М. Крыгин и др., ФТТ 45, 1982 (2003).
10. И.Б. Крынецкий и др., ФТТ 48, 1467 (2006).
11. А.В. Песчанский, ФНТ 39, 1248 (2013).

**МАГНИТНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ ФРАНЦИСИТОВ**  
 **$\text{Cu}_3\text{Nd}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{X}$  (X = Cl, Br):**  
**СПЕКТРОСКОПИЯ  $f$ - $f$  ПЕРЕХОДОВ В ИОНЕ  $\text{Nd}^{3+}$**

**С.А. Климин**

*Институт спектроскопии РАН, Россия, 108840 Москва, Троицк,  
ул. Физическая, 5  
klimin@isan.troitsk.ru*

**Abstract.** Natural mineral francisite  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  have been recognized to be an interesting model compound for studying two-dimensional (2D) magnetism with frustrated interactions inside copper layers. Its synthetic rare-earth (RE) counterparts,  $\text{Cu}_3\text{RE}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ , has demonstrated interesting interplay between magnetic anisotropies of copper and RE magnetic subsystems, leading to spin-reorientation transitions in the cases of  $\text{RE} = \text{Sm}$  and  $\text{Yb}$ . In this work, another members of the family,  $\text{Cu}_3\text{Nd}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{X}$  (X = Cl, Br), are studied by the optical spectroscopy of  $f$ - $f$  transitions.

Естественный минерал францисит  $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  [1] является двумерным фрустрированным магнетиком, в котором возможно существование перехода Костерлица-Таулесса [2]. Синтетические редкоземельные (RE) изоструктурные аналоги францисита  $\text{Cu}_3\text{RE}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  [3] интересны некоторыми эффектами, возникающими при взаимодействии  $d$ - и  $f$ -магнитных подсистем. Так, в случае  $\text{RE} = \text{Sm}$ ,  $\text{Yb}$ , в соответствующих франциситах наблюдаются спин-переориентационные переходы [4-6]. В данной работе исследуются франциситы неодима  $\text{Cu}_3\text{Nd}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{X}$  (X = Cl, Br) при помощи спектроскопии  $f$ - $f$  переходов в редкоземельном ионе. В исследовании использовано внутреннее свойство крамерсовских дублетов (КД) ионов  $\text{Nd}^{3+}$  - они расщепляются в магнитном поле, будь то поле внешнее, или локальное, возникающее при магнитном упорядочении кристалла (как в данном случае), созданное ближайшими к упорядоченными магнитными моментами ионов  $\text{Cu}^{2+}$ .

Смесь исследуемого поликристаллического образца и оптически чистого порошка KBr была спрессована в таблетки диаметром 13 мм и среднестатистической толщиной францисита порядка 10 мкм. Спектры пропускания были измерены на фурье-спектрометре Bruker IFS125HR в широком спектральном диапазоне от 1800 до 15000  $\text{cm}^{-1}$ . Низкие температуры были получены при помощи оптического гелиевого криостата замкнутого цикла Cryomech PT403.

Были зарегистрированы мультиплеты  $^4I_{11/2}$ ,  $^4I_{13/2}$ ,  $^4I_{15/2}$ ,  $^4F_{3/2}$ ,  $^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$ ,  $^4F_{7/2} + ^4S_{3/2}$  иона  $\text{Nd}^{3+}$ . Схема уровней (Рис. 1) поясняет, каким образом обозначаются переходы, и, каким образом влияет магнитное поле. В кристаллическом поле (КП) мультиплеты свободного иона расщепляются на штарковские подуровни (I, II, и т.д. – для основного мультиплета  $^4I_{9/2}$  и уровни A, B, и т.д. – для мультиплета  $^4I_{11/2}$ ). Оптические переходы (также и линии, соответствующие переходу) обозначены двумя символами, соответствующими начальному и конечному состояниям перехода, например, IA. В магнитноупорядоченном состоянии КД расщепляются в соответствии с анизотропией магнитных g-факторов. В общем случае каждая спектральная линия расщепляется на четыре компоненты, например, линия IA расщепляется на линии 1a, 1a', 1'a, and 1'a'. Переходы, обозначенные пунктирными линиями «вымораживаются» при низких температурах вследствие опустошения начального состояния перехода, обусловленного Больцмановским распределением.

Температурные изменения в спектрах типичны для всех мультиплетов в обоих соединениях. На Рис. 6b–e показаны температурные изменения для мультиплета  $^4I_{11/2}$ . КП расщепляет данный мультиплет на  $J + \frac{1}{2} = 6$  крамерсовских дублетов. Спектральные линии IA – IF соответствуют переходам с основного состояния (мультиплета  $^4I_{9/2}$ ) на мультиплет  $^4I_{11/2}$ . Только КД “I” заселен при достаточно низких температурах, поэтому в спектрах наблюдается шесть переходов при температурах  $T \leq 15$  К, в то время как в температурном интервале  $T \geq 15$  К, второй (или же, первый возбужденный) уровень “II” основного мультиплета с энергией 29  $\text{cm}^{-1}$  заселяется. Соответственно, линии, обозначенные как IIА – IIF растут по



интенсивности с повышением температуры. При охлаждении от комнатной температуры сдвиг линий и рост протяженности всего мультиплета говорят о росте силы КП вследствие уменьшения расстояний Nd-O в ближайшем окружении иона неодима.

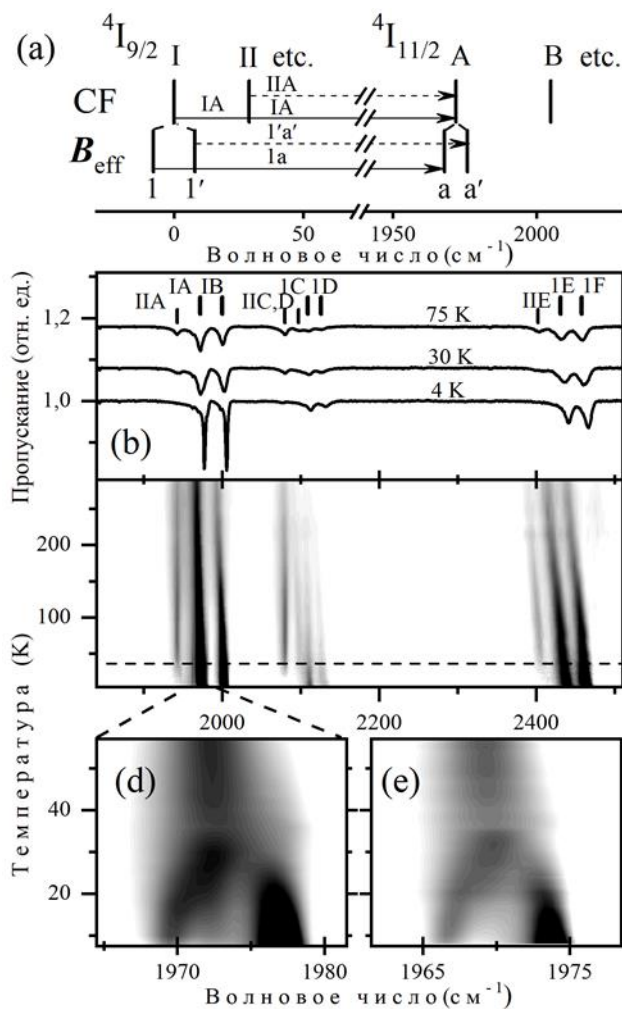


Рис. 1. Мультиплет  $4I_{11/2}$  иона  $Nd^{3+}$  в кристалле  $Cu_3Nd(SeO_3)_2O_2Cl$ . (a) схема уровней, (b) спектры пропускания при различных температурах, (c) карта интенсивностей. Карта интенсивностей для самой низкочастотной линии IA представленного мультиплета для (d) X=Cl (e) X=Br

Самые драматичные изменения в спектрах возникают при температурах  $T < T_N$ . Спектральные линии расщепляются, как это показано для линии IA на Рис. 6d,e. Причина этого – расщепление КД. Крамерсовское вырождение может быть снято только магнитным полем. Такое поле  $B_{eff}$  появляется внутри кристалла при магнитном упорядочении. Низкочастотные компоненты «вымораживаются», что однозначно свидетельствует о том, что основной КД («I») также расщепляется. Сравнение спектров для соединений с X = Cl и X = Br показывает, что КП в обоих соединениях близкое, также как и кристаллографические параметры соединений, маленькая

разница которых выражается в малом отличии положения спектральных линий ( $\sim 3 \text{ см}^{-1}$  для линии IA, см. Рис. 6d,e). Расщепления линии IA в двух соединениях выглядят практически одинаковыми за исключением двух пунктов: (i) температура  $T_N$  на  $\sim 1 \text{ К}$  выше для францисита с  $X = \text{Br}$ , и (ii) – величина расщепления основного дублета  $\Delta_0$  чуть больше для случая  $X = \text{Cl}$  ( $7.4$  против  $6.2 \text{ см}^{-1}$  при  $T = 10 \text{ К}$ ).

Зависимость полуширины линии IA от температуры приведена на Рис.2 для двух соединений, в то время как для  $\text{Cu}_3\text{Nd}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$  на рисунке также даны формы линий при различных температурах для одного и того же спектрального интервала  $1961\text{--}1981 \text{ см}^{-1}$ . При понижении температуры от комнатной полуширина в обоих случаях следует закономерному уменьшению вплоть до температуры  $T \sim 120 \text{ К}$ , в то время как при дальнейшем охлаждении образцов она начинает расти вплоть до температуры  $T_N$ . После того, как в спектре возникает видимое расщепление линии, становится возможным следить за полушириной одной из расщепившихся компонент, которая закономерно падает при охлаждении вблизи  $T_N$ .

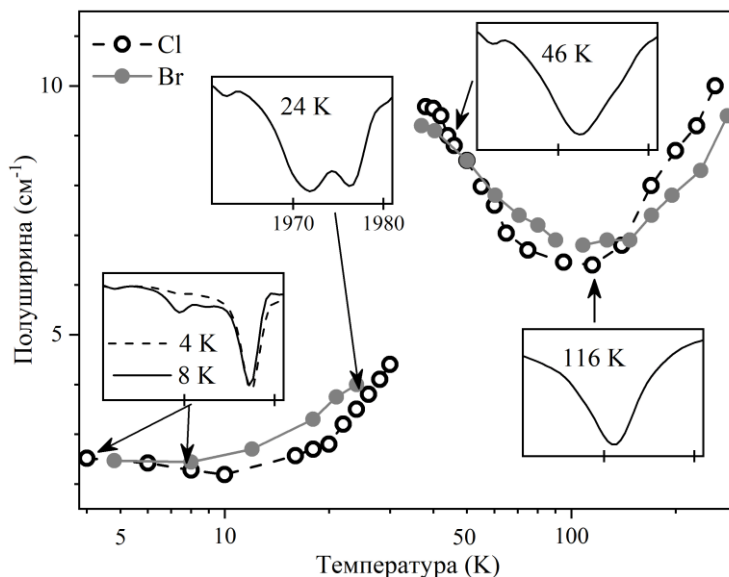


Рис. 2. Температурная зависимость полуширины линии IA мультиплета  ${}^4I_{11/2}$  иона  $\text{Nd}^{3+}$  в кристаллах  $\text{Cu}_3\text{Nd}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{X}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ). Вставки демонстрируют эволюцию формы линии IA для соединения  $X = \text{Cl}$

Наиболее интересным является факт роста полуширины в интервале температур от  $\sim 120 \text{ К}$  до  $T_N$ . Известно, что вблизи фазового перехода спектроскопические параметры могут

демонстрировать специфическое необычное поведение вследствие флуктуаций и нестабильностей соответствующих подсистем. Например, фононы уширяются при температурах, близких к температуре структурного фазового перехода [7]. Такое поведение можно рассматривать в качестве предвестника фазового перехода. В низкоразмерных магнетиках, каковыми являются франциситы, спиновые корреляции могут существовать задолго до фазового перехода [8]. Такие корреляции создают флуктуирующее магнитное поле  $B_{\text{eff}}$ , которое может расщеплять КД. Так называемые «хвосты» расщеплений КД наблюдаются в некоторых случаях при достаточно высоких температурах в сравнении с  $T_N$ . Примеры такого поведения можно найти в литературе, например для одномерных магнетиков  $\text{Nd}_2\text{BaNiO}_5$  [9] ( $T > 2T_N$ ) и  $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$  [10] ( $T > 5T_N$ ). Таким образом, рост полуширины линии в области температур  $120 \text{ K} > T > T_N$  можно предположительно объяснить спиновыми корреляциями, существующими в парамагнитной фазе при приближении к фазовому переходу. Альтернативным объяснением могло бы быть существование корреляций, связанных с переходом Костерлица-Таулесса, существование которого возможно во франциситах (см., например, [3]). При температурах ниже 10 К, полуширина демонстрирует едва заметный подъем, что могло бы быть предвестником низкотемпературного спин-переориентационного перехода.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 19-02-00251).

### Литература

1. Pring A., et al., *Amer. Miner.* 75, 1421 (1990).
2. Pregelj M.; et. al., *Phys. Rev. B* 2012, 86, 144409.
3. Berdonosov P.S., Dolgikh V.A., *Russ. J. Inorg. Chem.* 53, 1353 (2008).
4. Zakharov K.V. et. al., *Phys. Rev. B* 2016, 94 (5), 054401.
5. Markina M.M.; et. al., *Phys. Rev. B* 2017, 96 (13), 134422.
6. Klimin S.A., Budkin I.V., *EPJ Web of Conferences* 132, 02010 (2017).
7. S.A. Klimin, A.B. Kuzmenko, M.A. Kashchenko, M.N. Popova,

Phys. Rev. B 93, 054304 (2016).

8. L.J. de Jong, A.R. Miedema, Adv. Phys. 23, 1 (1974).

9. E.A. Popova, et al., J. Magn. Magn. Mater. 331, 133 (2013).

10. M.N. Popova, et al., J. Solid State Chem. 162, 42 (2001).

# ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЁНОК ДИОКСИДА ТИТАНА

**Е.В. Попова, А.Н. Латышев, Л.Ю. Леонова**

*ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет»,  
Россия, 394018, г. Воронеж, Университетская пл.,  
1,89102808396, elina.vacheslavovna@gmail.com*

**Abstract.** The relationship of the optical properties of thin-film structures based on  $\text{TiO}_2$  with their structure determined by the synthesis conditions (thermal annealing, pulsed photon processing, and high-frequency magnetron sputtering). in order to identify the most effective conditions for creating a  $\text{TiO}_2$  / QD's CdS heterostructure.

В данной работе на примере тонких плёнок диоксида титана полученного тремя различными способами: термического обработкой (ТО), фотонной обработкой (ФО) и высокочастотным магнетронным распылением (ВЧМР), выявлены различные структурные и оптические характеристики исследуемых объектов. На основе этих пленок были созданы более сложные гетероструктуры с осаждёнными из водной суспензии КТ CdS, для которых исследовались различные влияния обработок на формирование границы между этими компонентами.

Для получения наноструктурированных пленок использовали следующие методы: электронно-лучевого испарения и конденсации на поверхности фторфлогопита(ФФ) при температуре подложки 600 К в условиях вакуума (рабочее давление не выше  $10^{-4}$  Па) выращивались эпитаксиальные слои титана толщиной 400 нм. Далее в одном случае методом ТО на воздухе в печи резистивного нагрева при температурах 873 К в течение 60 мин. формировались слои  $\text{TiO}_2$ . В другом случае слои титана подвергались ФО. Время обработки около 1.2 секунды. В обоих случаях средняя толщина плёнок составила 0,8 мкм и пленки соответствовали рутильной фазе. Высокочастотным магнетронным распылением титана в среде газовой смеси

аргон+воздух и аргон+кислород [1] получали образцы той же толщины смешанного фазового состава анатаз+брукит и брукит+анатаз.

Для получения гетеросистем  $\text{TiO}_2/\text{KTCdS}$  получали нанесением взвеси коллоидных КТ на поверхность  $\text{TiO}_2$ . Часть образцов создавалась в последовательности: пленка  $\text{TiO}_2$ , полученная отжигом при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  на воздухе  $\rightarrow$  КТ CdS  $\rightarrow$  ИФО. Кроме того, приготавливали образцы в последовательности: пленка Ti на ФФ  $\rightarrow$  КТ CdS  $\rightarrow$  ТО на воздухе  $\rightarrow$  ФО, а также пленка Ti на ФФ  $\rightarrow$  КТ CdS  $\rightarrow$  ФО.

Ориентацию и субструктуру пленок рутила исследовали методами дифракции быстрых электронов (ДБЭ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопах ЭМВ-100БР (измерения выполнены в ВГТУ) и *Tecnai G2 20F S-T* (FEI) (измерения выполнены в Центре НСМН БелГУ). Исследование КТ CdS проводили на электронном микроскопе *Libra CarlZeiss 120* и рентгеновском дифрактометре *Thermo ARLX'TRA* в ЦКПНО ФГБОУ ВО "ВГУ". Исследования самой гетеросистемы осуществляли на просвечивающем электронном микроскопе LEO 912 AB *Omega* (ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»).

Спектры пропускания образцов в видимой и ближней УФ области измеряли на однолучевом спектрофотометре USB2000+ (*OceanOptics*, USA). Люминесценция образцов исследовалась при температуре 77 К, для чего образцы помещались в оптический криостат.

Структурные исследования показали, что образцы полученные методом ТО, полученные при 873К, представляют собой плёнки рутила, имеющие блочную субструктуру с размером блоков до 150 нм, зерен и субзерен - около 30 нм. При этом образуется фаза рутила. Образцы, полученные методом ФО, состоят из блоков нанокристаллов с размером до 30 нм. При этом ФО даёт образцы более мелкодисперсными по сравнению с образцами полученные методом ТО. Образцы, полученные методом ВЧМР, имели также блочную структуру с размером зерен от 20 до 100 нм. Однако они имели смешанный фазовый состав (анатаз+брукит и брукит+анатаз). Для определения

энергии оптических переходов были построены зависимости  $(ah\nu)1/n$  от энергии квантов, где  $n$  степень принимала значение, равное 2 для непрямых разрешенных переходов согласно литературным данным для рутила, получили значения равные для непрямых разрешенных переходов 2.85 эВ, а для прямых запрещенных переходов 3.4 эВ. Для пленок полученных ВЧМР применяли методику описанную в работе [2] и получили значения равные 2 эВ ( $n=2$ ) и 3.6 эВ ( $n=1/2$ ) – для брукита; 2.9 эВ ( $n=2$ ) и 3.55 эВ ( $n=1/2$ ) – для анатаза. На рис. 1 представлены спектры люминесценции образцов полученных различными методами в диапазоне 400 – 700 нм. Учитывая данные работы [3], можно сказать, что при низких температурах ТО в исследуемых образцах формируются точечные собственные дефекты -  $V_O$ , межузельные ионы  $Ti^{3+}$  в объеме и приповерхностные межузельные ионы  $Ti^{4+}$  в сравнительно низких концентрациях. Синтез с помощью ФО создаёт образцы с повышенным содержанием  $V_O$  и межузельных ионов  $Ti^{3+}$  в объеме по сравнению с приповерхностными ионами  $Ti^{4+}$ .

Для образцов, полученных методом ВЧМР (рис. 1 кривые 3, 4), характерно смещение в коротковолновую область и уменьшение квантового выхода относительно других методов (рис. 1, кривые 1,2). Изменение интенсивности и положения максимума полосы люминесценции в ИК-области (рис. 1б), связано с взаимодействием анатаза и брукита в разных конфигурациях (кривые 3 и 4). А изменение положения максимума полосы люминесценции (кривые 1 и 2) связано с изменением концентрацией дефектов в приповерхностной области нанокристаллов.

Полученные результаты говорят о том, что изменением условий синтеза плёнок диоксида титана можно существенным образом менять относительные концентрации точечных дефектов в объёме и приповерхностных областях микрокристаллов.

В то же время анализ спектров поглощения приготовленных гетеросистем показал, что при нанесении на пленку  $TiO_2$  КТ CdS после обработок оставляет хорошо структурированный спектр поглощения КТ CdS, с максимумами, расположенными в области соответствующих перегибов около 3.03 эВ.

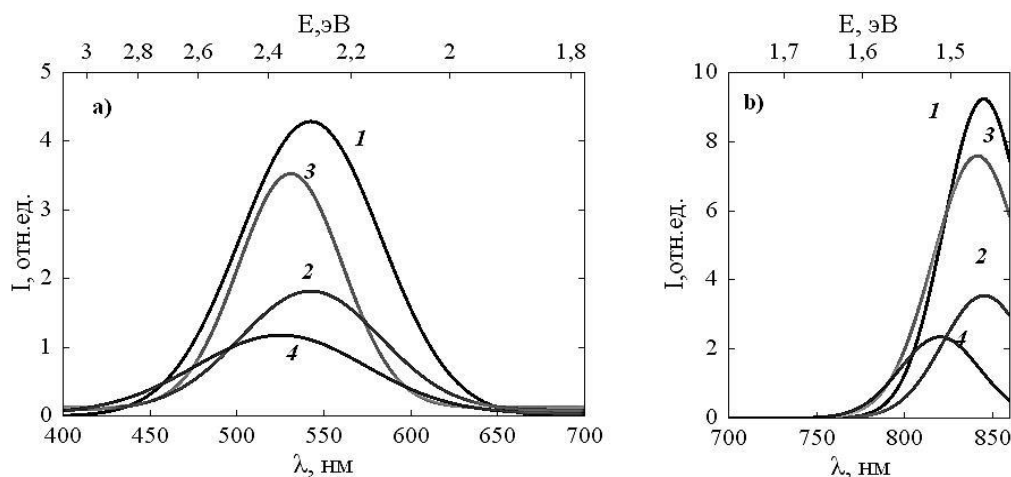


Рис. 1. Спектры люминесценции: 1— $\text{TiO}_2$  ТО, 2 —  $\text{TiO}_2$  ФО, 3 —  $\text{TiO}_2$  ВЧМР(А+Б), 4 —  $\text{TiO}_2$  ВЧМР (Б+А)

Полученные люминесцентные зависимости для пленок с осажденными КТ CdS указывают на деактивацию полосы люминесценции  $\text{TiO}_2$  в области 450-650 нм присутствии осажденного CdS. После ФО и ТО для системы  $\text{TiO}_2/\text{KTCdS}$  люминесценция КТ CdS не восстанавливается. Кроме того наблюдается изменение положения и интенсивности полосы в ИК области, что может быть объяснено разделением зарядов в гетеросистеме  $\text{TiO}_2/\text{KTCdS}$ .

### Литература

1. В.М. Иевлев, С.Б. Куцев, О.В. Овчинников, М.П. Сумец, А.Н. Латышев, М.Н. Безрядин, Л.Ю. Леонова, С.В. Канькин, А.М. Возгорьков, М.С.Смирнов, *ФТП*, 48, No2, 265-271, (2014).
2. В.М. Иевлев, С.Б. Куцев, А.Н. Латышев, Л.Ю. Леонова, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Е.В. Попова, А.В. Костюченко, С.А. Солдатенко, *ФТП*, 48, No7, 875-884, (2014).



# ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫЕ НЕОДИМОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЛАЗЕРОВ С ПИКОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТЬЮ ИМПУЛЬСОВ

**А.А. Шестаков, И.А. Шестакова, А.В. Шестаков**

*АО НИИ «Полюс» им.М.Ф.Стельмаха*

Заметный практический интерес представляют импульсные лазеры с ультракороткой длительностью и высокой средней мощностью и энергией импульсов. Такие лазерные источники, как правило, содержат задающий генератор пикосекундных импульсов и последующие усилительные каскады. Одной из возможностей является использование твердотельных микролазеров с малой длиной резонатора и пассивной модуляцией добротности. Использование полупроводниковых насыщающихся затворов на основе SESAM (Semiconductor Saturable Mirror) структур позволяет реализовать длины резонатора, которые полностью определяются толщиной активной среды. В случае кристаллов ванадата иттрия с высокой концентрацией неодима толщина активного элемента может составлять 200-220μm, а для таких материалов как  $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$  или  $\text{LiNdP}_4\text{O}_{12}$ , обладающих поглощением в области накачки 808nm  $a=100-150\text{см}^{-1}$  оптимальные толщины могут быть не более 100μm. Столь малая длина резонатора, в соответствии с оценками, должна обеспечивать генерацию импульсов в режиме модулированной добротности с длительностью 20-30ps, что привлекательно для практики. Возможность регулирования частоты следования импульсов в диапазоне от одиночных импульсов до единиц мегагерц выгодно отличают задающий генератор такого типа от широко используемых сегодня твердотельных или волоконных лазеров в режиме синхронизации мод с электрооптической системой выделения импульсов. Более 30 лет назад широко исследовались кристаллы редкоземельных боратов и фосфатов в связи с возможным их использованием в лазерах с полупроводниковой накачкой [1]. До настоящего времени они не нашли применения, несмотря на уникальные спектрально-люминесцентные свойства, а именно аномально

слабое концентрационное тушение люминесценции. Так в кристаллах  $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$  квантовый выход люминесценции достигает 30% при концентрации абсолютной концентрации неодима  $5,4 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ . Близкие параметры достигаются в кристаллах  $\text{LiNdP}_4\text{O}_{12}$  – квантовый выход более 50% при концентрации  $4,3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Поперечное сечение основного перехода  ${}^4\text{F}_{3/2} - {}^4\text{I}_{11/2}$  в этих материалах достаточно велико и составляет  $5,2 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$  и  $3,1 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$ , соответственно, что обеспечивает высокую эффективность микролазеров на их основе. С целью определения целесообразности применения этих материалов, мы провели сравнение временных параметров пикосекундных лазеров на основе различных материалов. Был разработан излучатель, схема которого приведена на рис.1, включающий диод накачки, фокусирующую оптику, SEASAM и активный элемент.

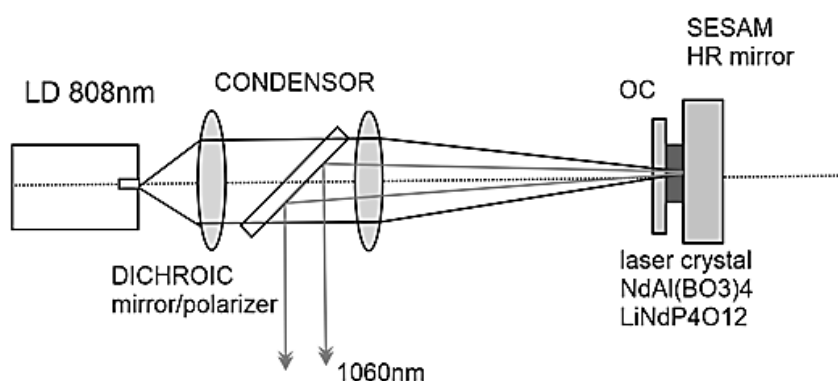


Рис. 1

Активные элементы  $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{LiNdP}_4\text{O}_{12}$ , были изготовлены в виде пластинок размером 4x4мм толщиной 120μm, аналогичные элементы толщиной 300μm были изготовлены из  $\text{YVO}_4:\text{Nd}$  2% at. На одну из сторон пластинок было нанесено диэлектрическое зеркало с пропусканием  $T=10\%$  на длине волны 1064μm, а вторая поверхность не имела покрытий. Использовались пассивные затворы компании Vator GmbH типа SAM-1064-10-47 размером 4x4x0.45мм с начальным уровнем потерь около 10% и временем релаксации около 100ps. В качестве источника накачки применялся лазерный диод мощностью до 2 Вт с волоконным выводом излучения в волокно

диаметром 50  $\mu\text{m}$ . Конденсор состоял из двух асферических линз фокусным расстоянием  $F = 11,5$  и 6 мм. Активный элемент закреплялся на поверхности SESAM за счет сил поверхностного натяжения при использовании глицерина в качестве иммерсионной жидкости.

В исследованных активных элементах была получена генерация в импульсно-периодическом режиме с частотами следования импульсов до 1,5 MHz и энергиями импульсов до 200 nJ. В качестве контрольного параметра мы проводили измерения при выходной мощности 50  $\mu\text{W}$ , при этой величине мощности (рабочего тока) измерялась частота следования импульсов и длительность импульса генерации. Наибольшая частота следования импульсов — около 1 МГц достигалась в кристалле  $\text{YVO}_4:\text{Nd}$ , что соответствует энергии импульса 50 nJ. В кристаллах  $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{LiNdP}_4\text{O}_{12}$  частоты повторения составили 0,8 MHz и 0,5 MHz, соответственно, а энергии импульсов достигали 100 nJ и 70 nJ. Измерения длительности импульсов проводились с помощью скоростного осциллографа (Agilent 54855A DSO), разрешение приемного канала составляло 100 ps. Измерения для высококонцентрированных кристаллов показали, что длительности не превышают 100 ps, тогда как в случае ванадата иттрия с неодимом длительность импульса достигала 200 ps. Выполненные исследования показали перспективность использования кристаллов высококонцентрированных неодимовых кристаллов для разработки пикосекундных микролазеров.

### Литература

1. Г.М. Зверев, И.И. Куратов, А.В. Шестаков "Спектрально-люминесцентные и генерационные характеристики боратов" Тезисы VI Всесоюзного симпозиума по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов, стр.91, Краснодар, 1979
2. 1.A. Steinmetz·D. Nodop·J. Limpert·R. Hohmuth· W. Richter·A. Tünnermann."2 MHz repetition rate, 200 ps pulse duration from a monolithic, passively Q-switched microchip laser", Appl.Phys.B, v.97, p.317,2009

# ОБОБЩЕНИЕ МОДЕЛИ ТОЧЕЧНЫХ ЗАРЯДОВ ДЛЯ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ В КРИСТАЛЛАХ С КОВАЛЕНТНЫМ ТИПОМ СВЯЗИ

Е.Н. Тумаев, Н.Р. Рудоман, А.Р. Андреева

*Кубанский государственный университет,  
350040, Россия, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149  
tumayev@phys.kubsu.ru*

**Abstract.** A generalization of the Bethe point charge model for impurity centers in crystals with a covalent bond type is proposed, which consists in the fact that the interaction of the optical electron of the impurity center is considered not with the charge of a point anion, but with its electron on the outer shell.

An expression is obtained for the crystalline potential, which coincides in shape with a similar expression in the model of point charges, but the parameters of the crystal field are determined both through the Coulomb and through the exchange interaction of electrons.

Explicit formulas for the energy of the exchange interaction are obtained. It is indicated that the sign of energy is different for the singlet and triplet states of two electrons. The spin-spin interaction between electrons is taken into account. In the absence of exchange interaction, the proposed calculation formulas coincide with the corresponding expressions in the model of point charges. This fact proves the validity of the model.

Key words: covalent bond, model of point charges, exchange interaction, spin-spin interaction.

## **Аннотация**

Предложено обобщение модели точечных зарядов Бёте для примесных центров в кристаллах с ковалентным типом связи, которое состоит в том, что рассматривается взаимодействие оптического электрона примесного центра не с зарядом точечного аниона, а с его электроном на внешней оболочке.

Получено выражение для кристаллического потенциала, которое по форме совпадает с аналогичным выражением в

модели точечных зарядов, но параметры кристаллического поля определяются как через кулоновское, так и через обменное взаимодействие электронов.

Получены явные формулы для энергии обменного взаимодействия. Указано, что знак энергии различен для синглетного и триплетного состояния двух электронов. Учтено спин-спиновое взаимодействие между электронами. При отсутствии обменного взаимодействия, предлагаемые расчетные формулы совпадают с соответствующими выражениями в модели точечных зарядов. Этот факт доказывает обоснованность модели.

Ключевые слова: ковалентная связь, модель точечных зарядов, обменное взаимодействие, спин-спиновое взаимодействие.

### **Актуальность**

Для многих задач оптики, квантовой электроники и фотоники применяются диэлектрические или полупроводниковые матрицы, содержащие люминесцирующие точечные центры. Такие центры имеют различную природу: примесные 3d-, 4f- и другие ионы, точечные дефекты и квантовые точки. Такие матрицы часто широко применяют для создания многофункциональных лазерных систем, например таких, которые сочетают в себе свойства лазерной среды и нелинейных кристаллов, всевозможные устройства управления светом (пассивные или активные затворы), т.е. такие затворы, которые частично возбуждаются посторонним источником света.

Люминесцирующие свойства дефектов позволяют создавать лазерные среды на центрах окраски, а использование квантовых точек во всевозможных люминесцирующих экранах общеизвестно. В связи с этим возникает вопрос теоретической оценки и прогнозирования люминесцирующих свойств точечных дефектов самой разнообразной природы в диэлектрических или полупроводниковых кристаллах. Такое прогнозирование позволяет избежать трудоемкого поиска требуемых материалов и указать класс соединений с нужными свойствами. Если для диэлектрических кристаллов точечные дефекты в виде примесных 3d- и 4f- ионов хорошо исследованы, как в теоретической работе Бёте, так и в обзорах Каминского А.А. и

других авторов [1], то для внедренных в полупроводниковые матрицы дефектов широкое исследование началось только в последнее время, что связано с успехом в отходе от модели точечных зарядов (Б.З.Малкин). Такой интерес к 3d-ионам в полупроводниковых матрицах вызван тем, что их люминесцентные свойства сильно зависят от характера кристаллического поля, поэтому люминесцентные свойства полупроводниковых матриц с 3d-ионами отличаются от люминесцентных свойств диэлектрических матриц, активированных теми же ионами. 4f-ионы проявляют слабую зависимость люминесцентных свойств от характера кристаллического поля, поэтому соответствующие исследования проводятся достаточно редко. Одним из факторов, определяющих люминесцентные свойства точечных дефектов или примесных ионов полупроводниковых матриц, является наличие зоны проводимости. Исследование влияния зоны проводимости на люминесцентные центры в полупроводниковых матрицах также являются до конца не исследованными. Актуальность данной статьи состоит в том, что:

1) спектроскопические свойства примесных 3d-ионов в полупроводниковых матрицах исследованы не до конца;

2) в частности, не исследовано влияние зоны проводимости.

В настоящей статье мы не исследуем влияние зоны проводимости на спектроскопические свойства ионов, а исследуем только влияние ковалентного характера связи.

При ковалентном характере связи взаимодействие оптического электрона 3d-иона, находящегося в точке с радиусом-вектором  $\mathbf{r}_1$  происходит в первую очередь не с атомным остовом аниона в точке с радиусом-вектором  $\mathbf{R}$ , а с электроном внешней оболочки аниона, который находится в точке с радиусом-вектором  $\mathbf{r}_2$ , отсчитывающийся от положения аниона. Сказанное иллюстрируется на рис. 1, на котором радиус вектор  $\mathbf{r}$  соответствует взаимному расположению электрона 3d-иона и аниона.

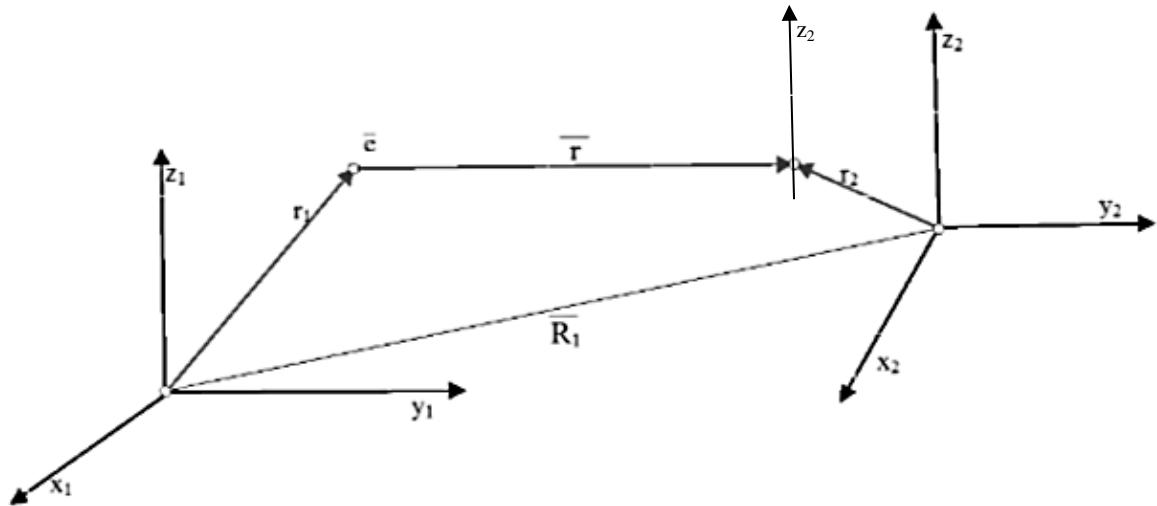


Рис. 1. Взаимное расположение оптического электрона 3d-иона и электрона внешней оболочки однозарядного аниона

Потенциальная энергия взаимодействия этих электронов равна:

$$V(r) = \frac{e^2}{|\bar{r}|} = \frac{e^2}{|\bar{R} - (\bar{r}_1 - \bar{r}_2)|}$$

Для потенциала  $V(r)$  мы предположили, что примесный ион находится в тетраэдрическом окружении, поэтому необходимо просуммировать по анионам, следовательно, справедливо следующее разложение в ряд:

$V = \sum_{j=1}^4 \frac{e^2}{r_j}$ , где  $j$  – номер аниона в тетраэдрическом окружении примесного центра;

$r_j$  – расстояние от оптического электрона (катиона) до электрона  $j$ -го (аниона).

Для октаэдрического окружения суммирование будет проводиться по шести положениям анионов. Поскольку все слагаемые в формуле эквивалентны, рассмотрим одно из них.

$$V = \frac{e^2}{r}, \text{ где } \bar{r}_1 + \bar{r} = \bar{R} + \bar{r}_2$$

$$\bar{r} = \bar{R} - (\bar{r}_1 - \bar{r}_2)$$

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{|\bar{R} - (\bar{r}_1 - \bar{r}_2)|} = \frac{1}{R} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{|\bar{r}_1 - \bar{r}_2|^k}{R^k} P_k(\cos\theta)$$

где  $\theta$  угол между  $(\bar{r}_1 - \bar{r}_2)$  и  $\bar{R}$ ,  $P_k$  – полином Лежандра[2].

Используя разложение полинома Лежандра по сферическим функциям получаем:

$$P_k(\cos\theta) = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{p=-k}^k Y_{kp}^*(\bar{R}) Y_{kp}(\bar{r}_1 - \bar{r}_2),$$

где  $Y_{kp}$  – сферические функции, аргументам которых являются углы от векторов  $(\bar{r}_1 - \bar{r}_2)$  и  $\bar{R}$  в сферической системе координат. Для сферической функции  $Y_{kp}(\bar{r}_1 - \bar{r}_2)$  применяем теорему сложения [2]

$$|\bar{r}_1 - \bar{r}_2|^k Y_{kp}(\bar{r}_1 - \bar{r}_2) = \sum C_{m\mu, k-m, p-\mu}^{kp} r_1^m Y_{m\mu}(\bar{r}_1) r_2^{k-m} Y_{k-m, p-\mu}(\bar{r}_2),$$

где  $C_{m\mu, k-m, p-\mu}^{kp}$  – коэффициент разложения, явный вид которого дан в [3].

Общая структура потенциала взаимодействия отдельного оптического электрона примесного 3d-иона с электроном анионной оболочки отдельного лиганда имеет следующий вид:

$V = \sum_{kp} B_{kp} O_{kp}$ , где  $B_{kp}$  – параметры кристаллического поля, а  $O_{kp}$  – полиномы Стивенса, явный вид которых зависит от окружения. Последняя формула хорошо известна в теории кристаллического поля, следовательно учет ковалентного характера связей 3d-иона с анионами сводится к модификации параметров кристаллического поля  $B_{kp}$ . Обычно эффекты ковалентности и другие параметры кристаллического поля учитываются путем разбиения параметров кристаллического поля на отдельные слагаемые. В нашем подходе указанные выше эффекты производятся путем модификации кристаллического потенциала. Явный вид параметров будет следующий:

$$B_{kp} = \frac{1}{R} \sum_{ms} \frac{r_1^{k-m}}{R^k} Y_{k-m, p-\mu}(r_1) Y_{m\mu}(r_2).$$

Как упоминалось выше, объектами являются 3d-ионы в кристаллах полупроводниковых матриц. Учитывая, что у анионов таких матриц внешняя оболочка заполнена (s2p6) все 8 электронов эквивалентные вследствие sp-гибридизации.



Следовательно, можно считать для однозарядного аниона, что его электрон находится в ns1-конфигурации. Следовательно, волновые функции оптического электрона 3d-иона и электрона внешней оболочки аниона описываются следующими уравнениями:

$$\begin{aligned}\Psi_{3d}(\bar{r}_1) &= R_{3d}(r_1)Y_{2\mu}(\theta_1\mu_1); \\ \Psi_{ns}(\bar{r}_2) &= R_{n0}(r_2)Y_{00}(\theta_2\mu_2); \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}Y_{kp}(r_1 - r_2) &= \\ &= \sum C_{m\mu, k-m, p-\mu}^{kp} Y_{m\mu}(r_1)Y_{k-m, p-\mu}(r_2) \sim \sum Y_{m\mu}(r_1)Y_{k-m, p-\mu}(r_2) \end{aligned}$$

При вычислении матричного элемента получаем:

$\Psi(r_1 r_2) = \Psi_{3d}(\bar{r}_1)\Psi_{ns}(\bar{r}_2)$  – приближение Хартри не учитывает обменный эффект.

Приближение Хартри-Фока учитывает обменные эффекты и волновая функция двухэлектронной системы записывается в виде:

$$\Psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{3d}(r_1)\Psi_{n0}(r_2) + \Psi_{3d}(r_2)\Psi_{n0}(r_1))$$

Последняя формула записана для суммарного спина, равного нулю.

Для триплетного состояния волновая функция берется в следующем виде:

$$\Psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{3d}(r_1)\Psi_{n0}(r_2) - \Psi_{3d}(r_2)\Psi_{n0}(r_1)).$$

Двухэлектронная система, находящаяся в синглетном или триплетном состоянии, вносит дополнительный вклад в энергию электрон-электронного взаимодействия, которое пропорционально скалярному произведению спиновых операторов электронов. Коэффициентом пропорциональности является энергия обменного взаимодействия J электронов.

Для вычисления энергии спин-спинового взаимодействия преобразуем произведение  $\bar{s}_1\bar{s}_2$ :

$$\bar{s}_1\bar{s}_2 = \frac{1}{2} \left[ (\bar{s}_1 + \bar{s}_2)^2 - \bar{s}_1^2 - \bar{s}_2^2 \right] = \frac{1}{2} \left[ s^2 - s_1^2 - s_2^2 \right],$$

где  $s$  – вектор суммарного спина, принимающий значение 0 при антипараллельных и 1 при параллельных спинах. Для  $s = 0$  получаем синглетное состояние, для  $s = 1$  триплетное состояние:

для  $s = 0$   $s^2 = s(s + 1) = 0$

$s_1^2 = s_2^2 = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right) = \frac{3}{4}$  следовательно энергия спин-

спинового взаимодействия определяется формулой  $\Delta E_{ss} = -\frac{3}{4}J$ .

для  $s = 1$   $\Delta E_{ss} = \frac{1}{4}J$ .

Операторы взаимодействия, или матричный элемент, определяется следующей формулой:

$$\langle \Psi | V | \Psi \rangle \sim \langle \Psi_{3d} | r_1^m Y_{m\mu}(r_1) | \Psi_{3d} \rangle \langle \Psi_{ns} | r_2^{k-m} Y_{k-m, p-\mu}(r_2) | \Psi_{ns} \rangle.$$

Матричных элементов только два. Они пропорциональны 3j-символам и равны соответственно  $\begin{pmatrix} 2 & m & 2 \\ \nu_1 & \mu & \nu_2 \end{pmatrix}$  и

$$\begin{pmatrix} 0 & k-m & 0 \\ 0 & p-\mu & 0 \end{pmatrix}.$$

Для верхних строк 3j-символов имеет место неравенство треугольника, следовательно,  $0 \leq m \leq 4$ ,  $m=0,2,4$  (теория Бёте) и второго 3j-символа, следовательно,  $k-m=0$ , отсюда  $m=k$  и  $p-\mu=0$ , отсюда  $\mu = p$ .

Это означает, что в приближение s-электронов и приближении Хартри матричные элементы не меняются, коэффициенты Клебша-Гордана равны единице, в этом случае эффекты, связанные с ковалентностью не обнаружены. Следовательно, для учета обменных эффектов необходимо использовать приближение Хартри-Фока.

Точное значение энергии спин-спинового взаимодействия может быть рассчитано в рамках определенной модели:

$$B_{kp} = B_{kpc} + B_{kpe},$$

где  $B_{kpc}$  совпадает с параметрами в приближении Хартри,  $B_{kpe}$  – имеет другую структуру:

$$B_{kpe} \sim \langle \Psi_{3d} | r_1^m Y_{m\mu}(r_1) | \Psi_{ns} \rangle \langle \Psi_{ns} | r_2^{k-m} Y_{k-m, p-\mu}(r_2) | \Psi_{3d} \rangle.$$

Эти матричные элементы пропорциональны следующим 3j-символам:

$$\begin{pmatrix} 2 & m & 0 \\ \nu_1 & \mu & 0 \end{pmatrix} \text{ и } \begin{pmatrix} 0 & k-m & 2 \\ 0 & p-\mu & \nu_2 \end{pmatrix}.$$

В соответствии с правилом треугольника эти  $3j$ -символы не равны 0, если  $m=2$ ,  $\nu_1 + \mu = 0$ ,  $\mu = -\nu_1$ ;  $k-m=2$ ,  $m=2$ ,  $k=4$ ;  $p-\mu+\nu_2=0$ , тогда  $\mu = p + \nu_2$ . При этих значениях индексов структура матрицы энергий будет иметь более сложное строение, нежели в модели точечных зарядов.

### **Вывод**

Таким образом, нами показано, что в предлагаемой модели ковалентной связи пренебрежение эффектом обмена между электроном аниона и электроном примесного центра приводит к модели точечных зарядов с модификацией кулоновского потенциала, что вполне понятно, потому что электрон примесного центра взаимодействует не с фиксированным в пространстве анионом, а с его внешним электроном, совершающим движения по орбите. Учет обменных эффектов (приближение Хартри-Фока) приводит к усложнению структуры параметров кристаллического поля  $B_{kp}$  и вызывает дополнительное расщепление уровней. Учет спин-спинового взаимодействия позволяет оценить взаимное расположение синглетных и триплетных уровней энергии оптического электрона примесного центра. Учет многозарядности аниона требует учета обменного взаимодействия анионной оболочки, а в приближении Хартри-Фока сводится к замене  $e \rightarrow Z_e$ , как в модели точечных зарядов. Таким образом, формулы для матричных элементов, предлагаемые теорией, в предельном случае локализации анионных электронов переходят в формулы модели точечных зарядов, что подтверждает достоверность предлагаемого подхода.

### **Литература**

1. Ланно М., Бургуэн Ж. Точечные дефекты в полупроводниках. Теория. Пер. в англ. Москва, Мир, 1984.2. Sugano S., Tanabe Y. Kamomura H. Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals. Academic Press, New York and London, 1970.3. Biedenharn L.C., Louck J.D. Angular Momentum in Quantum Physics. Theory and Application. M: Мир, 1984.

# СТЕРЕОАТОМНЫЙ АНАЛИЗ КРИСТАЛЛОВ $\text{CaWO}_4$ И $\text{CaMoO}_4$ ПРИ ВНЕШНЕМ ДАВЛЕНИИ

**В.А. Клименко, А.В. Скачедуб, В.А. Исаев**

*Кубанский Государственный Университет,  
Краснодар, Ставропольская, 149  
vlisaev@rambler.ru*

## **Введение**

Важной задачей квантовой электроники является поиск и детальное исследование новых перспективных материалов, обладающих совокупностью заданных оптических, спектрально-люминесцентных и физико-химических свойств, позволяющих, с одной стороны, значительно улучшить параметры существующих устройств, а с другой – создать элементы принципиально нового типа. Получение материалов с необходимыми свойствами требует изучения фазовых диаграмм, разработку способов синтеза и роста, исследования различных свойств, что приводит к значительным финансовым и временным затратам. Поэтому принципиальное значение приобретают работы, направленные на разработку методов прогнозирования материалов с необходимым набором свойств.

Применение кристаллохимического подхода, основанного на установлении связи состав-структура-свойство, позволяет сократить путь от соединения к материалу, пригодному для изготовления оптических элементов приборов и устройств. Анализ распределения электронной плотности вокруг атомов показывает, что области пространства, отвечающие в структуре кристаллов отдельным атомам, напоминают многогранники. Приближением, которое позволяет установить форму этих многогранников, является метод полиэдров Вороного-Дирихле. Характеристики полиэдров Вороного-Дирихле в сочетании с методом пересекающихся сфер позволяют расширить область применения кристаллохимического подхода для выявления закономерностей состав-структура-свойство.

### **Полиэдры Вороного-Дирихле и их свойства.**

Полиэдр Вороного-Дирихле некоторого атома представляет собой многогранник, ограниченный плоскостями, которые проведены через середины отрезков, связывающих этот атом с его ближайшими соседями, перпендикулярно этим отрезкам. Таким образом, координационное число атома  $A$  в общем случае равно числу граней его полиэдра Вороного-Дирихле, так как каждая грань полиэдра отвечает одной вершине координационного полиэдра.

Поскольку каждому кристаллохимическому сорту атомов в структуре соединения соответствует определенный полиэдр Вороного-Дирихле, то структуру кристалла в целом можно рассматривать как совокупность полиэдров Вороного-Дирихле, соприкасающихся гранями и полностью заполняющих все пространство кристалла, поскольку любая его точка принадлежит хотя бы одному полиэдру Вороного-Дирихле. В структурах простых веществ полиэдр Вороного-Дирихле можно рассматривать как геометрический образ атома в определенном кристаллическом поле и считать полиэдр Вороного-Дирихле областью действия этого атома, так как любая точка этой области располагается ближе к "своему" атому, чем к любому соседнему такой же химической природы.

В свою очередь значения параметров полиэдров (объем, степень сферичности и т.д.) зависят от внешних условий, в которых находятся кристалл. В данной работе исследуются зависимости характеристик полиэдров Вороного-Дирихле, межатомных расстояний от величины внешнего давления, оказываемого на кристалл.

Полиэдр Вороного-Дирихле любого атома в структуре кристалла можно охарактеризовать следующими параметрами [1]:  $V_{ПВД}$  – объем полиэдра;  $R_{sd}$  – радиус сферы, объем которой равен объему полиэдра Вороного-Дирихле;  $N_f$  – число граней полиэдра;  $D_A$  – смещение ядра атома из геометрического центра тяжести полиэдра Вороного-Дирихле;  $G_3$  – безразмерная величина второго момента полиэдра Вороного-Дирихле,

характеризующая степень его сферичности. Последняя величина вычисляется по формуле:

$$G_3 = \frac{\frac{1}{Z} \sum_{i=1}^Z \int_{\Pi(p_i)} r_i^2 dV[\Pi(p_i)]}{\left(\frac{1}{Z} \sum_{i=1}^Z V[\Pi(p_i)]\right)^{\frac{5}{3}}},$$

где  $Z$  – число базисных атомов в элементарной ячейке,  $r_i$  – расстояние от точки полиэдра Вороного-Дирихле несоответствующего ему атома  $p_i$ .

Перенос электронной плотности между атомами А и Х при возникновении связи А-Х в общем случае должен быть пропорционален разности

$$\Delta\Pi(A-X) = |r_S(A) \times R_{CD}(X) - R_{CD}(A) \times r_S(X)|,$$

где  $r_S(A) \times R_{CD}(O)$  – объем пересечения сфер  $r_S(A)$  и  $R_{CD}(O)$ .

Для сравнения степени переноса электронной плотности можно использовать безразмерную величину  $\mu = \sum_{i=1}^n \Delta\Pi_i / V_{\text{ПВД}}$ .

Исследуемые в настоящей работе вольфраматы и молибдаты кальция имеют структуру шеелита. Элементарная ячейка – тетрагональная, объемноцентрированная, содержит четыре формульных единицы. Пространственная группа  $I4_1/a$ . При увеличении внешнего давления до 11 ГПа происходит переход от структуры шеелита к фергюсониту с пространственной группой  $I2/a$  [2].

Имеющиеся сегодня экспериментальные данные, полученные спектроскопическими методами, указывают на уменьшение ионности связи при возрастании давления [3]. Уменьшение ионности связей при сжатии вполне понятно, т.к. при сближении атомов усиливается перекрывание валентных орбиталей.

В таблицах 1 и 2 представлены результаты стереоатомного анализа кристаллов  $\text{CaWO}_4$  и  $\text{CaMoO}_4$  при различном оказываемом давлении, полученные на основе данных рентгеноструктурного анализа из источников [2, 4, 5, 6].

Все значения имеют соответствующие размерности длины, объёма и давления, выраженные в ангстремах, кубических ангстремах и гигапаскалях, за исключением  $G_3$  и  $\mu$ , которые являются безразмерными.

Таблица 1. Результаты стереоатомного анализа кристаллов  $\text{CaWO}_4$  при различной величине внешнего давления, оказываемого на образцы

Соединение	$\text{Ca}(\text{WO}_4)$	$\text{Ca}(\text{WO}_4)$	$\text{Ca}(\text{WO}_4)$	$\text{Ca}(\text{WO}_4)$	$\text{Ca}(\text{WO}_4)$	$\text{Ca}(\text{WO}_4)$	$\text{Ca}(\text{WO}_4)$
Давление	0	1	2	3	4	11,2	11,3
a	5,243	5,216	5,194	5,174	5,160	5,070	5,069
b						10,852	10,851
c	11,374	11,313	11,255	11,197	11,142	5,081	5,081
$\beta$							90,09
$R_{SD}$	1,444	1,427	1,416	1,410	1,400	1,396	1,382
V	12,611	12,163	11,885	11,736	11,499	11,396	11,046
$G_3$	0,08139	0,081801	0,081908	0,081948	0,081707	0,081891	0,082249
Dist Ca–O <sup>1</sup>	2,441	2,370	2,345	2,331	2,339	2,244	2,219
$r_s$ - $R_{sd}$ Ca–O <sup>1</sup>	1,7553	1,9920	2,0583	2,0852	2,0308	2,2373	2,3472
$r_s$ - $R_{sd}$ Ca–O <sup>2</sup>	1,6160	1,5546	1,5724	1,5655	1,6872	2,0050	2,2259
$R_{sd}$ - $R_{sd}$ Ca–O <sup>1</sup>	0,5667	0,6596	0,6709	0,6726	0,6197	0,7344	0,7574
$R_{sd}$ - $R_{sd}$ Ca–O <sup>2</sup>	0,4899	0,4227	0,4111	0,3972	0,4397	0,6056	0,6901
$\mu$	0,133665	0,145795	0,152743	0,155534	0,161666	0,186131	0,207003

Таблица 2. Результаты стереоатомного анализа кристаллов  $\text{CaMoO}_4$  при различной величине внешнего давления, оказываемого на образцы

Соединение	$\text{Ca}(\text{MoO}_4)$	$\text{Ca}(\text{MoO}_4)$	$\text{Ca}(\text{MoO}_4)$	$\text{Ca}(\text{MoO}_4)$	$\text{Ca}(\text{MoO}_4)$	$\text{Ca}(\text{MoO}_4)$	$\text{Ca}(\text{MoO}_4)$	$\text{Ca}(\text{MoO}_4)$
Давление	0	1,30	2,49	3,65	4,19	5,10	5,71	15
a	5,2220	5,2000	5,1800	5,1610	5,1520	5,1380	5,1290	5,0342
b								10,7683
c	11,4250	11,3650	11,3010	11,2260	11,1930	11,1520	11,1190	5,1084
$\beta$								90,96
$R_{SD}$	1,443	1,432	1,425	1,415	1,411	1,405	1,405	1,397
V	12,576	12,291	12,131	11,863	11,761	11,606	11,608	11,414
$G_3$	0,0813237	0,0813437	0,0812940	0,0813901	0,0813775	0,08138293	0,0813459	0,0817408
Dist Ca–O <sup>1</sup>	2,451	2,432	2,428	2,398	2,393	2,386	2,389	2,317
$r_s$ - $R_{sd}$ Ca–O <sup>1</sup>	1,7114	1,7529	1,7385	1,8164	1,8222	1,8280	1,8032	1,8761
$r_s$ - $R_{sd}$ Ca–O <sup>2</sup>	1,6562	1,6952	1,7260	1,7284	1,7451	1,7784	1,7709	1,7381
$R_{sd}$ - $R_{sd}$ Ca–O <sup>1</sup>	0,5395	0,5385	0,5179	0,5374	0,5320	0,5221	0,5100	0,5419
$R_{sd}$ - $R_{sd}$ Ca–O <sup>2</sup>	0,5092	0,5072	0,5112	0,4907	0,4913	0,4962	0,4931	0,4630
$\mu$	0,13389	0,140269	0,142795	0,149406	0,151658	0,155368	0,15395	0,158323

Из вычисленных значений стереоатомных параметров, можно выделить некоторые зависимости одних значений от других. На рис. 1 представлены графики зависимостей степени сферичности полиэдра Вороного-Дирихле от величины внешнего

давления в кристаллах вольфрамата и молибдата кальция. На рис. 2 отображены зависимости параметра переноса электронной плотности  $\mu$  от значений внешнего давления в кристаллах вольфрамата и молибдата кальция.

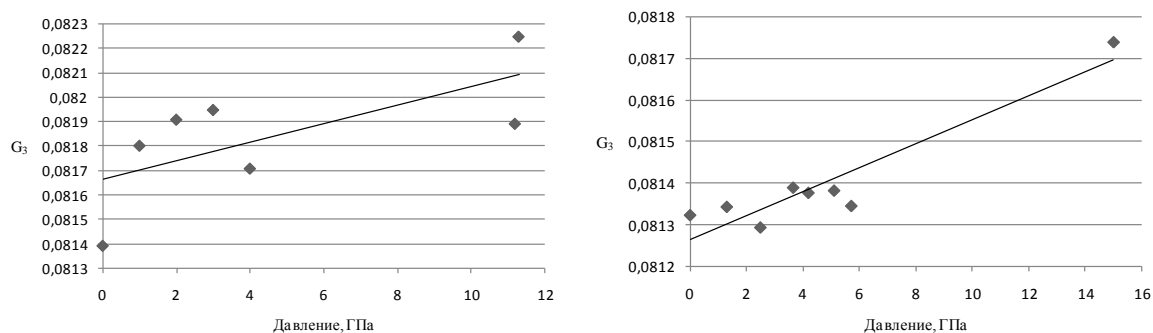


Рис. 1. Зависимости степени сферичности полиэдра Вороного-Дирихле атомов кальция от величины внешнего давления в кристаллах CaWO<sub>4</sub> и CaMoO<sub>4</sub> соответственно

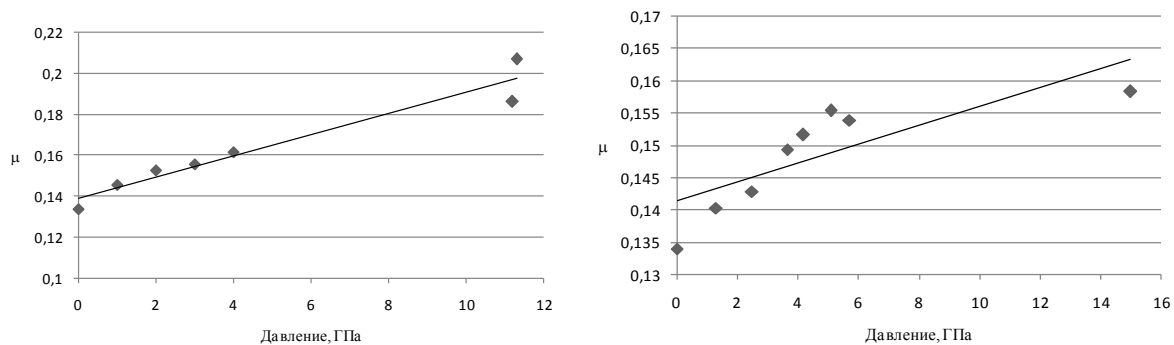


Рис. 2. Зависимости параметра переноса электронной плотности полиэдра Вороного-Дирихле атомов кальция от величины внешнего давления в кристаллах CaWO<sub>4</sub> и CaMoO<sub>4</sub> соответственно

Резкое увеличение значений  $G_3$  и  $\mu$  связано с переходом от структуры шеелита к структуре фергюсонита. В кристаллах CaWO<sub>4</sub> и CaMoO<sub>4</sub> наблюдается нелинейное увеличение  $G_3$  с ростом внешнего давления, что подтверждает результаты [7] о зависимости  $G_3$  от степени ковалентности химической связи. Для параметра  $\mu$  наблюдается линейная зависимость от величины давления, что должно указывать на корреляцию данного параметра со степенью ковалентности химической связи.



## Заключение

Из результатов этой работы можно выделить следующее:

- с помощью программного комплекса TOPOS рассчитаны стереоатомные параметры атомов Са в кристаллах  $\text{CaWO}_4$  и  $\text{CaMoO}_4$  при различной величине внешнего давления, оказываемого на кристалл;
- выявлено увеличение параметра степени сферичности полиэдра Вороного-Дирихле атома кальция при увеличении внешнего давления до 15 ГПа;
- выявлена линейная зависимость параметра переноса электронной плотности от величины внешнего давления;

## Литература

1. Сerezкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А. Метод пересекающихся сфер для определения координационного числа атомов в структуре кристаллов. //Журн. неорг. химии. 1997. Т. 42. № 12. с. 2036-2077.
2. Theoretical and Experimental Study of  $\text{CaWO}_4$  and  $\text{SrWO}_4$  Under Pressure / P. Rodriguez-Hernandez, J. Lopez-Solano, S. Radescu et al // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2006. – № 67. – P. 2164–2171.
3. Бацанов С.С. Структурная Химия. Факты И Зависимости / С.С. Бацанов. - М: Диалог-МГУ, 2000. - 292 С.
4. Hazen R.M. High-Pressure Crystal Chemistry of Scheelite-type Tungstates and Molybdates / R.M. Hazen, L.W. Finger Joseph and W.E. Mariathasan // J Phys Chem Solids. – 1985. – Vol. 46, - № 2. – P. 253-263.
5. The High-Pressure Behavior of  $\text{CaMoO}_4$  / V. Panchal, N. Garg, H.K. Poswal et al // Physical Review Materials. – 2017. – Vol. 1. – P. 1-36.
6. Errandonea D. Pressure Effects on the Structural and Electronic Properties of  $\text{ABX}_4$  Scintillating Crystals / D. Errandonea, F.J. Manjon // Progress in Materials Science. – 2008. – Vol. 53. – P. 711–773.
7. Каскадная эмиссия фотонов в люминофорах и стереоатомный анализ / В.А. Исаев, Г.Ф. Копытов, В.А. Лебедев и др // Научный журнал КубГАУ. - 2012. - № 78. – стр. 1-17.

# ФОТОПРИЕМНЫЕ УСТРОЙСТВА С ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬЮ ПРИБЛИЖАЮЩИЕСЯ К ОДНОФОТОННОЙ

Г.Д. Петрухин

*г. Москва*

С момента возникновения необходимости фиксировать и документировать тем или иным способом наличие световых потоков требования к устройствам, реагирующим на поток фотонов (фотоприемным устройством - ФПУ) непрерывно повышались. В частности, потребовались ФПУ способные регистрировать каждый отдельный фотон с единичной вероятностью.

В литературе такие ФПУ обычно называют счетчиками фотонов, хотя до настоящего времени не созданы ФПУ действительно способные регистрировать каждый фотон, но прогресс в решении этой задачи очевиден.

Иногда в технической литературе однофотонными ФПУ (например, однофотонными лавинными фотодиодами) называют ФПУ, на выходе которых формируется электрический сигнал того или иного уровня, обусловленный действительно одним фотоном. При этом не обращается внимание на сколько фотонов ФПУ не среагировал. В такой ситуации более корректно использовать термин одноэлектронный ФПУ, как это делается некоторыми авторами применительно к ФЭУ.

Рассмотрим причины, ограничивающие чувствительность ФПУ, имея ввиду, что ФПУ всегда является комбинацией fotocувствительной структуры того или иного типа (в случае фотоэлектронных умножителей - фотокатода) и электронного усилителя(тока или напряжения).

Анализ начнем с ФЭУ (фотоэлектронных умножителей), которые исторически первыми обеспечивали высокую fotocувствительность при приемлемом быстродействии. Очевидно, что в идеальном счетчике фотонов fotocувствительная структура (в рассматриваемом случае фотокатод), должна иметь квантовую эффективность и

коэффициент шума последующего усилителя равные единице. Не должны иметь место различного рода паразитные процессы, сопровождающие регистрацию фотона, такие, как темновой ток (сумма теплового тока фотокатода и тока утечки), паразитные импульсы, обусловленные космическим излучением, вызывающим флюоресценцию стекла колбы прибора и т.д.

На сегодняшний день максимальное значение квантовой эффективности фотокатода ( $\eta$ ) 43% имеет фотокатод Ultra Bialkali на длине волны 0,35 мкм, используемый фирмой Hamamatsu в ФЭУ R7600U некоторых серий. Учитывая, что теоретическое значение квантовой эффективности для внешнего фотоэффекта равно 50%, то маловероятно, что это значение в ближайшее время будет превышено.

Напомним, что если мы говорим о детектировании одного фотона, то имеем в виду строго монохроматическое излучение, которого реально не существует. Однако, если отношение ширины спектра регистрируемого излучения ( $\Delta f$ ) к его средней частоте ( $f_0$ ) много меньше единицы (условия узкополосности излучения), то при расчетах можно использовать справочные значения  $\eta$  для определенной длины волны.

Темновой ток в современных ФЭУ определяется в основном термотоком фотокатода, который при охлаждении катода до нуля градусов по Цельсию вызывает на выходе поток так называемых темновых импульсов от десятков до 200-300 импульсов в секунду.

Используемый в ФЭУ вторичноэмиссионный усилитель, обеспечивая усиление по току порядка  $10^6$ -  $10^7$ , обладает при этом коэффициентом шума, как правило, менее двух (в раз).

В результате можно считать, что в области длин волн оптического потока 0,35 мкм ФЭУ с катодом упомянутого выше типа может уверенно регистрировать световые импульсы, содержащие 3-4 фотона, если допустить, что все фотоэлектроны с фотокатода попадут на рабочую поверхность первого динода. Как правило, это допущение оказывается вполне корректным, если освещается небольшая область фотокатода вблизи его геометрического центра. Роль темновых импульсов в режиме временного стробирования существенно снизится.

В принципе, при обработке импульсного потока на выходе ФЭУ надо учитывать в статистику потока фотонов, статический характер квантового выхода и в определенной мере статистический характер вторичной эмиссии динодов. Методика учёта этих процессов достаточно хорошо проработана [1;2].

Отметим, что ФЭУ с катодом из GaAsP, имеющий на длине волны 0,58 мкм квантовый выход 40%, должен уверенно регистрировать импульсы из 3-5 фотонов. Однако, в более длинноволновом диапазоне (ближний инфракрасный диапазон) квантовый выход современных фотокатодов существенно меньше и, следовательно, в световом импульсе должно быть большее число фотонов для его уверенной регистрации.

Обратимся к некоторым фотодетекторам (ФДет), работа которых базируется на внутреннем фотоэффекте, и наиболее часто используемым в ФПУ импульсных сигналов. Это фотодиоды (ФД), p-i-n ФД и лавинные ФД (ЛФД). Исходным материалом для этих приборов может быть Ge, Si, InGaAs/InP. В результате можно найти ФДет, способный регистрировать сигналы в диапазоне  $\sim(0,3 - 2,5)$  мкм. При этом квантовая эффективность в максимуме может достигать 0,7 и даже 0,9.

На первый взгляд приборы с указанной квантовой эффективностью и ФПУ на их основе должны уверенно регистрировать два фотона (на определенной длине волны). Однако, количество темновых импульсов у этих ФДет при комнатной температуре достигает значений сотен, тысяч и даже десятков тысяч в секунду. Определенное (но не определяющее) ограничение на количество уверенно регистрируемых фотонов вносит и последующий электронный усилитель, который необходим даже после ЛФД.

Чтобы реализовать потенциальные возможности ФДет с квантовой эффективностью близкой к единице, приходится их охлаждать до  $\sim 70^\circ\text{C}$  и, как правило, использовать в режиме временного стробирования, что в свою очередь вызывает необходимость принимать меры по нейтрализации последствий стробирования (паразитные послеимпульсы). В результате электронная часть ФПУ резко усложняется и не только за счет схемы, отвечающей за принятие решения о наличии полезного входного сигнала.

В последнее время большое внимание уделяется ФДет называемыми многопиксельными счетчиками фотонов (MPPC - Multi-Pixel Photon Counter) или SPAD (Single Photon Avalanche Diode).

По существу, это многоканальное ФПУ из полупроводниковых структур, предназначенных для работы в режиме лавинного пробоя (режим Гейгеровского счетчика). При поступлении на вход каждого канала (пикселя) даже одного фотона в случае его успешного поглощения возникает лавина. При этом усиление сигнала достигает значений  $10^5 - 10^6$ .

За счет введения в каждый пиксель ограничивающего резистора при определенном выходном токе (усилении) "канал" входит в режим насыщения (срывается режим лавины). Выходы всех пикселей объединены.

Достоинства и недостатки этого типа ФДет оценим, анализируя основные параметры конкретного MPPC серии S13720 фирмы Hamamatsu.

Размеры рабочей площадки прибора 1,3 x 1,3 мм, что существенно упрощает оптическую систему. Количество каналов (пикселей) 2668, коэффициент заполнения рабочей площади фоточувствительными элементами 47%, коэффициент усиления в каждом канале  $10^5 - 10^6$ . Материал-кремний.

Максимальный квантовый выход для одних типов приборов ~25% на длине волны  $\sim(0,4-0,5)$  мкм и ~23% на длине волны  $\sim 0,65$  мкм для иной модификации. Красная граница чувствительности в обоих случаях  $\sim 1$  мкм.

Темновой ток в рабочем режиме порядка  $10^{-10}$  А. Очевидным достоинством ФДет является большая рабочая площадь, но при этом фоточувствительная площадь составляет только 47%. Именно поэтому малы значения квантовой эффективности. Маловероятно, что во всех 2668 пикселях обеспечивается одинаковое усиление, что приведет к так называемому геометрическому шуму, об уровне которого информации нет.

Приборы MPPC весьма интересны, но идентифицировать их как счетчик фотонов на сегодняшний день можно с большой натяжкой, имея в виду, что ~53 процента фотонов регистрируемого светового потока не попадают на фоточувствительную область их рабочей поверхности.

Попытки улучшить обнаружительные способности фотодетекторов привели к созданию их опытных образцов, использующих свойства сверхпроводящего перехода Джозефсона, квантовых точек, болометров на горячих электронах и др. Большим недостатком этих детекторов является необходимость охлаждения до температуры близкой к абсолютному нулю и квантовая эффективность далекая от требуемой.

### **Литература**

1. Гулаков И.Р., Холондырев С.В. Метод счета фотонов в оптико-физических измерениях. - Мн.: Университетское, 1989. - 256 с. –ISBN 5-7855-0189-9.
2. И.А.Малевиц Методы и электронные системы анализа оптических процессов (при их временном отображении). - Мн: Из-во БГУ, 1981. -384 с., ил.
3. М.А.Трищенко Фотоприемные устройства и ПЗС. Обнаружение слабых оптических сигналов. - М.: Радио и связь, 1992. -400 с.: ил.
4. Рекламные проспекты фирмы Hamamatsu 2015-2019 г.г.

# НЕВЗАИМНОСТЬ ПОГЛОЩЕНИЯ В СПЕКТРАХ МОНОКРИСТАЛЛА $\text{CuV}_2\text{O}_4$ : НЕРЕШЕННЫЕ ВОПРОСЫ

К.Н. Болдырев<sup>1,2</sup>, А.Д. Молчанова<sup>1</sup>, Н.Н. Кузьмин<sup>1,2</sup>,  
М.Н. Попова<sup>1</sup>, Р.В. Писарев<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Институт спектроскопии Российской Академии Наук,  
108840 г. Москва, г. Троицк, ул. Физическая, д.5

<sup>2</sup>ФГАОУВО «Московский физико-технический институт  
(национальный исследовательский университет)», 141701  
Московская область, г. Долгопрудный, Институтский  
переулок, д.9.

<sup>3</sup>ФГБУН Физическо-технический институт им. А.Ф. Иоффе  
РАН, 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26  
[kn.boldyrev@gmail.com](mailto:kn.boldyrev@gmail.com)

**Abstract.** Magnetic field studies of the absorption spectra of copper metabolite  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  have been carried out. A giant absorption asymmetry was detected depending on the direction of the magnetic field. Possible mechanisms for this are discussed.

Представленная работа содержит результаты исследований спектров пропускания метабората меди  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  во внешнем магнитном поле ( $\mathbf{V}_{\text{ext}}$ ). Измерения проводились как в геометрии Фарадея ( $\mathbf{V}_{\text{ext}} \parallel \mathbf{k}$ ), так и в геометрии Фойгта ( $\mathbf{V}_{\text{ext}} \perp \mathbf{k}$ ) в диапазоне 0 – 0.5 Тл. Проведенные измерения свидетельствуют об изменении характера дихроизма при магнитных фазовых переходах (зависимость сигнала линейного антиферромагнитного дихроизма от величины магнитного поля, смена знака дихроизма при различных магнитных фазовых переходах [1,2]), и показывают чрезвычайную чувствительность ЛМД к магнитным структурам в метаборате меди. Полученные данные позволили предположить тип магнитных структур в каждой части магнитной фазовой диаграммы. Кроме того, было проведено исследование асимметрии интенсивности поглощения в зависимости от направления внешнего магнитного поля (т.н. эффект оптической невзаимности). Так, при смене знака

магнитного поля на противоположный (направление внешнего магнитного поля вдоль тетрагональной оси  $c$  кристалла), поглощение ряда бесфононных линий изменяется на величину вплоть до 100%. Ранее подобный эффект наблюдался в спектрах люминесценции метабората меди. О гигантской (до 70%) асимметрии интенсивности люминесценции между противоположными направлениями возбуждающего излучения сообщалось в работе [3]. Нами были проведены исследования спектров поглощения как в геометриях Фарадея, так и Фойгта, выявлены особенности при измерениях в поляризованном свете, найдены величины насыщения эффекта при различных температурах. Температурно-магнитнополевые зависимости показали высокую чувствительность эффекта от магнитных структур и магнитных фазовых переходов. Основной нерешенной проблемой является отсутствие микроскопического описания наблюдаемого эффекта. В докладе будут обсуждаться возможные механизмы не взаимности и дихроизма, наблюдаемых в эксперименте.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №19-12-00413.

### **Литература**

1. K.N. Boldyrev, R.V. Pisarev, L.N. Bezmaternykh, M.N. Popova, Antiferromagnetic Dichroism in a Complex Multisublattice Magnetolectric  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  // Phys. Rev. Lett. – 2015. – Vol. 114 – P. 247210.
2. A.D. Molchanova, K.N. Boldyrev, High-Resolution Spectroscopy of Low-Temperature Phase Transitions in Copper Metaborate  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  // Optics and spectroscopy – 2019. – Vol. 127 – P. 33.
3. S. Toyoda, N. Abe, T. Arima, Gigantic directional asymmetry of luminescence in multiferroic  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  // Phys. Rev. B – 2016. – Vol. 93. – P. 201109.



# ТВЕРДОТЕЛЬНОЕ ЛАЗЕРНОЕ ОХЛАЖДЕНИЕ МИКРОКРИСТАЛЛАМИ $\text{LuLiF}_4:\text{Yb}$ ОКНА ИЗ НИТРИДА КРЕМНИЯ ДЛЯ ПЭМ

Е.А. Добрецова<sup>1</sup>, Х. Xia<sup>2</sup>, А. Pant<sup>1</sup>, М.В. Lim<sup>1</sup>, М.С. De Siena<sup>3</sup>,  
К.Н. Болдырев<sup>4</sup>, А.Д. Молчанова<sup>4</sup>, Н.Н. Новикова<sup>4</sup>,  
С.А. Климин<sup>4</sup>, М.Н. Попова<sup>4</sup>, D. Gamelin<sup>3</sup>, P.J. Pauzauskie<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Department of Materials Science & Engineering, University of  
Washington, Seattle, WA 98195, USA*

<sup>2</sup>*Department of Molecular Engineering, University of Washington,  
Seattle, WA 98195, USA*

<sup>3</sup>*Department of Chemistry, University of Washington, Seattle, WA  
98195, USA*

<sup>4</sup>*Laboratory of Fourier Spectroscopy, Institute of Spectroscopy,  
Russian Academy of Science, Moscow, 108840, Russia  
kn.boldyrev@gmail.com*

**Abstract.** The first experimental demonstration of solid-state laser refrigeration of  $\text{LLF}:\text{Yb}^{3+}$  crystals on electron-transparent, in situ TEM windows. The crystals were grown using a low-cost, scalable hydrothermal process and refrigerated using a focused near-infrared excitation wavelength. A calibrated ratiometric analysis of luminescence from  $\text{Yb}^{3+}$  ions suggest laser cooling in vacuum ( $10^{-3}$  torr) by  $> 18\text{K}$  below room temperature at a laser power of 40 mW suggesting a new optical method for controlling specimen temperatures during in situ and cryo-TEM materials characterization.

В процессе как *in situ*, так и криогенной просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) образцы обычно охлаждаются до низких температур с использованием криогенных жидкостей, таких как жидкий азот. Реализация охлаждения образцов, исследуемых просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), с помощью твердотельного лазерного охлаждения до настоящего времени не была показана. В настоящей работе был проведен геотермальный синтез, изучены характеристики, а также продемонстрировано твердотельное лазерное охлаждение допированных 10%  $\text{Yb}^{3+}$  микрокристаллов  $\text{LiLuF}_4$  (LLF),

нанесенных на электронно-прозрачные окна из нитрида кремния ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), с использованием длины волны накачки в ближнем инфракрасном диапазоне ( $\lambda = 1020$  нм).

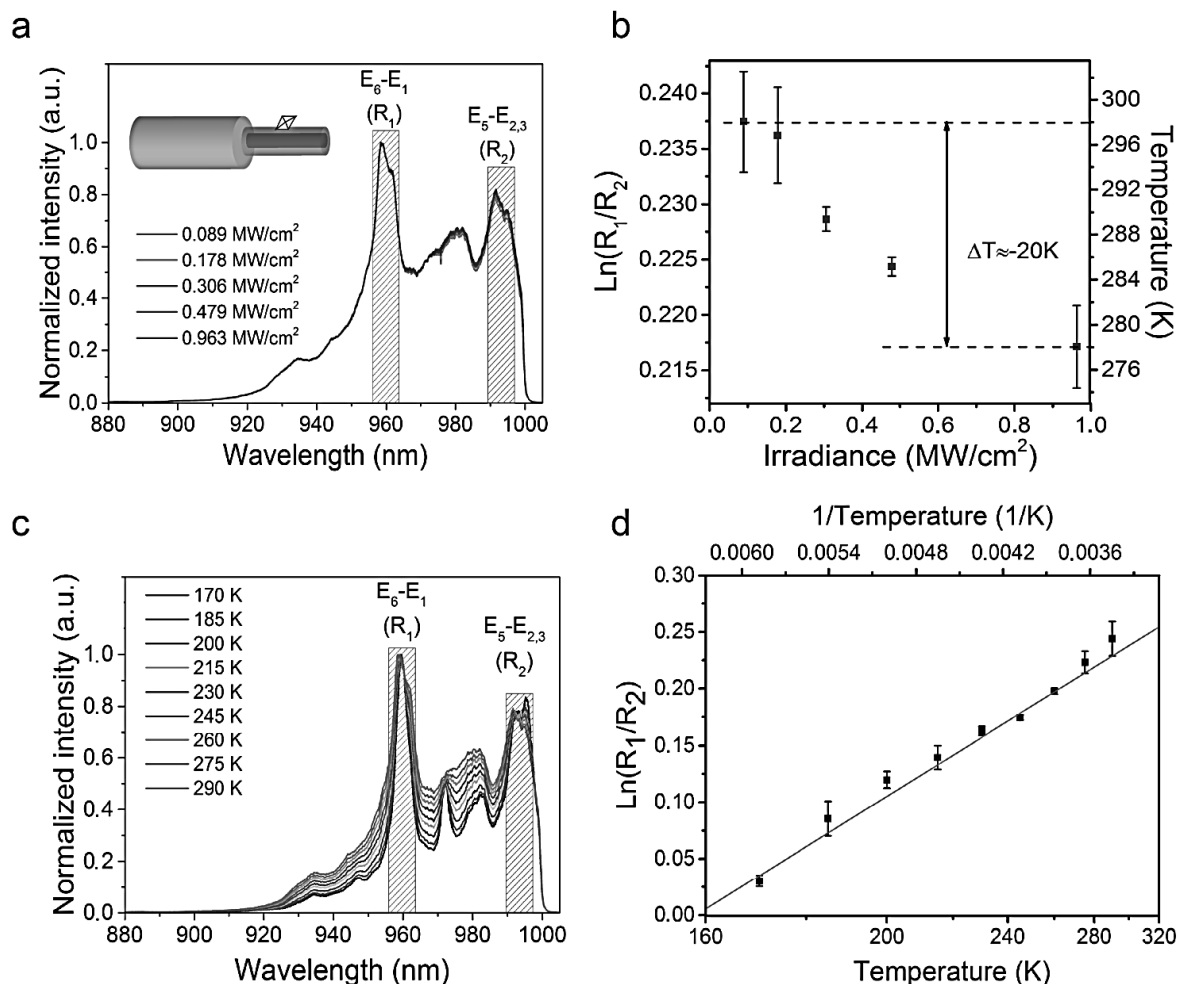


Рис. 1. Фотолюминесценция LLF:Yb<sup>3+</sup>(10%) на оптическом волокне SiO<sub>2</sub> в вакууме при диодном лазерном возбуждении 1020 нм; б) криостатная калибровка спектров LLF:Yb<sup>3+</sup>(10%) на оптическом волокне SiO<sub>2</sub>, измеренных при разных значениях освещенности; в) температурная зависимость спектров фотолюминесценции микрокристалла LLF:Yb<sup>3+</sup>(10%) на оптическом волокне SiO<sub>2</sub> в вакууме при возбуждении диодным лазером 1020 нм при различной температуре; д) криостатная калибровка спектров ФЛ LLF:Yb<sup>3+</sup>(10%) на оптическом волокне SiO<sub>2</sub> в вакууме, измеренная при различных температурах.

Проведены комбинированные исследования рентгеноструктурного (XRD) анализа, аналитической ПЭМ (сканирующий просвечивающий электронной микроскопии (STEM), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX)) и температурно-зависимой FTIR-

спектроскопии/фотолюминесценции. Измерения в ФЛ подтверждают наличие фазы шеелита ( $I4_1/a$ ), а также наличие легирования  $Yb^{3+}$  в кристаллической решетке. Калибровка фотолюминесценции от ионов  $Yb^{3+}$  показывает лазерное твердотельное охлаждение  $>18K$  ниже комнатной температуры в вакууме ( $10^{-3}$  торр) при мощности лазера 40 мВт (излучение 1 МВт/см<sup>2</sup>), что открывает новые возможности для ПЭМ in situ.

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку грант РФФИ 18-32-20142 мол\_а\_вед.

**ДЕФОРМАЦИОННОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ В СПЕКТРАХ  
ПОГЛОЩЕНИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ  
LaAlO<sub>3</sub>: Pr<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>**

**Е. Сулеймен<sup>1</sup>, К.Н. Болдырев<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>*ФГАОУВО «Московский физико-технический институт  
(национальный исследовательский университет)»,  
141701, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский  
переулок, д.9*

<sup>2</sup>*ФГБУН Институт спектроскопии Российской Академии Наук,  
108840 г. Москва, г. Троицк, ул. Физическая, д.5  
suleimenelnur@gmail.com*

**Abstract.** A study of the spectra of lanthanum aluminum oxide perovskites doped by Tm<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup> ions with high spectral resolution were carried out. Splittings due to a random distribution of strains in crystals were observed. The stark structures of the energy levels of non-kramers ions Tm<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup> in the LaAlO<sub>3</sub> crystalline matrix were determined.

Ранее было показано, что для диэлектрических кристаллов, допированных редкоземельными (РЗ) ионами, случайные деформации кристаллической решетки могут приводить к определенной форме (с узким провалом в центре) спектральных линий, соответствующих переходам между синглетами кристаллического поля (КП) (или кramerсовыми дублетами) и неkramerсовыми дублетами [1-3]. Мы выбрали кристалл LaAlO<sub>3</sub>, который относится к семейству перовскитов, обладающий псевдокубической структурой и имеющий перспективный потенциал применения. В данном соединении ионы РЗ<sup>3+</sup> замещают La<sup>3+</sup>. Для неkramerсовского иона РЗ<sup>3+</sup> существуют синглетные уровни Г<sub>1</sub> и Г<sub>2</sub> и дублетный уровень Г<sub>3</sub>. Оптические свойства LaAlO<sub>3</sub>, легированного ионами Pr<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup> и Tm<sup>3+</sup>, изучались в работах [4-7] при среднем спектральном разрешении. Данная работа представляет спектроскопические исследования кристалла LaAlO<sub>3</sub>: Pr<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> (0.1 %) с высоким разрешением. Спектры поглощения и люминесценции

анализированы в ИК и видимом диапазоне при низкой (5К) температуре. Были определены энергетические уровни  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  и  $\text{Tm}^{3+}$  в  $\text{LaAlO}_3$  в диапазоне энергий до  $20000 \text{ см}^{-1}$ . Наблюдалось расщепление нескольких спектральных линий, соответствующих переходам  $\Gamma_1, \Gamma_2 \rightarrow \Gamma_3$ . Тщательное исследование дублетов определенной формы показали существование случайного деформационного расщепления спектральных линий. Путем точного измерения спектров показано, что величина деформационного расщепления лежит в области  $0.3-0.8 \text{ см}^{-1}$ . Мы связываем это расщепление с комбинированным действием сверхтонкого взаимодействия и случайных деформаций кристаллической решетки. Теория разработана в [1-3] позволили успешно моделировать линейные формы и дали инструмент для получения количественной оценки концентрации собственных дефектов решетки, путем сравнения экспериментальных и расчетных спектральных форм. Для выполнения таких расчетов необходимы параметры кристаллического поля (КП) и электронно-деформационного взаимодействия. Эти параметры могут быть получены из расчетов КП на основе экспериментально найденной схемы уровней КП и из данных пьезоспектроскопических измерений.

Работа поддержана грантом Российского научного фонда (соглашение №19-72-10132).

### Литература

1. S.A. Klimin, D.S. Pytalev, M.N. Popova, B.Z. Malkin, M.V. Vanyunin, S.L. Korableva, Phys. Rev. B 81, 045113 (2010)
2. B.Z. Malkin, D.S. Pytalev, M.N. Popova, E.I. Baibekov, M.L. Falin, K.I. Gerasimov, N.M. Khaidukov, Phys. Rev. B 86, 124406 (2012)
3. G.S. Shakurov, E.P. Chukalina, M.N. Popova, B.Z. Malkin, A.M. Tkachuk. Phys. Chem. Chem. Phys. 16, 24727 (2014)
4. P. Dereń, J. Lumin. 122–123, 40 (2007)
5. M. Malinowski, M. Kaczkan, S. Turczyński, D. Pawlak, Opt. Mater. 33, 1004 (2011)
6. P. Dereń, J.-C. Krupa, J. Alloys Comp. 380, 362 (2004)

7. A. Gocalińska, P. Dereń, P. Głuchowski et.al., Opt. Mater. 30, 680 (2008)

# ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОВСКИТОВ $\text{MAPbI}_3$

В.Е. Аникеева<sup>1,2</sup>, К.Н. Болдырев<sup>1,2</sup>, О.И. Семёнова<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Институт спектроскопии Российской Академии Наук,  
108840 г. Москва, г. Троицк, ул. Физическая, д.5

<sup>2</sup>ФГАОУВО «Московский физико-технический институт  
(национальный исследовательский университет)»,

141701, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский  
переулок, д.9

<sup>3</sup>ФГБУН Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова  
Сибирского отделения Российской академии наук

630090 Новосибирск, пр. Ак.Лаврентьева, д.13

*anikeeva.ve@phystech.edu*

**Abstract.** Recently, metal-organic halogen perovskites have attracted much attention as promising materials for use in solar cells, lasers, photodiodes, and other photovoltaic devices. The composition of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  single crystals synthesized from a saturated solution was confirmed by XPS. The structural phase transition from the orthorhombic phase to the tetragonal phase at a temperature of 160 K was studied in the IR absorption spectra of methylammonium lead iodide and photocurrent spectra.

Металл-органические перовскиты с общей химической формулой  $\text{ABX}_3$ , где А – катион метиламмония ( $\text{MA}^+$ ) или формамидиния ( $\text{FA}^+$ ), В – свинец ( $\text{Pb}^{2+}$ ), олово ( $\text{Sn}^{2+}$ ) или германий ( $\text{Ge}^{2+}$ ), X – анион галогена йода (I), брома ( $\text{Br}^-$ ) или хлора ( $\text{Cl}^-$ ) с недавнего времени стали привлекать большое внимание как перспективные материалы для использования в солнечных элементах, лазерах, фотодиодах и других фотоэлектрических устройствах [1, 2]. Подходящие фотовольтаические свойства  $\text{MAPbI}_3$  обусловлены такими физическими характеристиками, как оптимальная ширина запрещённой зоны (1,5 эВ), коэффициент поглощения видимого излучения  $10^5 \text{ см}^{-1}$ , высокое значение диффузионной длины 175 мкм для монокристаллов. Кроме того дешёвизна и простота

синтеза  $\text{MAPbI}_3$  без использования редких элементов делает этот материал конкурентоспособным для фотовольтаики. Достигнутый к 2017 году КПД солнечных элементов на основе металл-органических перовскитов составил 22,1% [3]. Фундаментальные свойства полупроводников предпочтительнее исследовать в монокристаллических структурах.

Синтез монокристаллов  $\text{MAPbI}_3$  проводили по разработанной методике, описанной в [4]. Для синтеза порошка поликристаллов перовскита были использованы два прекурсора: йодистый метиламин ( $\text{CH}_3\text{NH}_3$ ) и йодид свинца. Рост монокристаллов метиламмония трийодида свинца проводился из насыщенного раствора полученного порошка с понижением температуры. В качестве растворителя использовалась йодистоводородная кислота. В процессе роста температура раствора контролируемо понижалась с  $65^\circ\text{C}$  до  $21^\circ\text{C}$  с шагом  $0,1^\circ\text{C}$  в 40 мин. Процесс роста длился в течение 12 суток. Полученные монокристаллы промывались диэтиловым эфиром и отжигались на атмосфере при температуре  $60^\circ\text{C}$  в течение нескольких часов.

Стехиометрический состав полученных монокристаллов подтверждён методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). В спектрах РФЭС представлены все основные элементы (углерод, азот, свинец и йод) соединения  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ .

Исследованы спектры поглощения в дальней ИК и видимой областях в температурном диапазоне 5 – 330 К. На рис. 1 представлена карта интенсивности и спектры поглощения монокристалла  $\text{MAPbI}_3$  в диапазоне от  $11000\text{ см}^{-1}$  до  $15000\text{ см}^{-1}$ .

При температуре 160 К наблюдается структурный фазовый переход из орторомбической фазы в тетрагональную, что соответствует литературным данным [5]. Второй структурный фазовый переход в  $\text{MAPbI}_3$  из тетрагональной фазы в кубическую происходит согласно [5] при температурах от 330 до 350 К. Из спектров в температурном интервале 5 – 40 К проявляется экситонный пик с энергией 1,63 эВ.



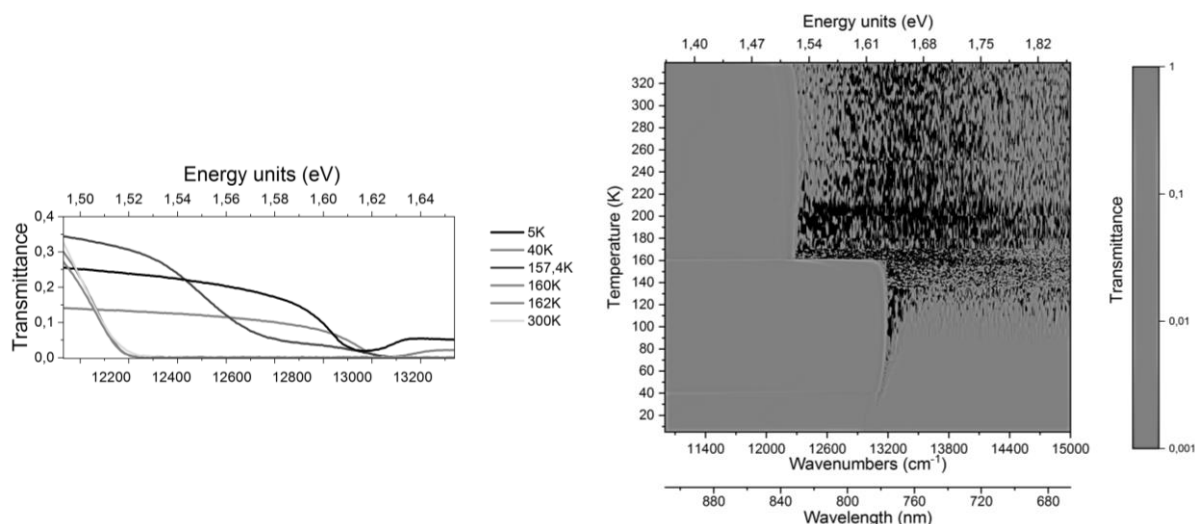


Рис.1. Спектры пропускания и карта интенсивностей  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  в видимом диапазоне при температурах от 5 К до 330 К

Исследования фотоэлектронных свойств монокристалла  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  выполнены в интервале температур 85 – 330 К. Структурный фазовый переход проявляется при 157 К. Анализ спектра фототока при температуре 85 К (Рис. 2) показывает, что пик 1,628 эВ соответствует экситонному поглощению, а пик 1,655 эВ краю зоны. Разница между этими значениями энергий 0,33 эВ равна энергии связи экситона, что близко к литературным данным [6].

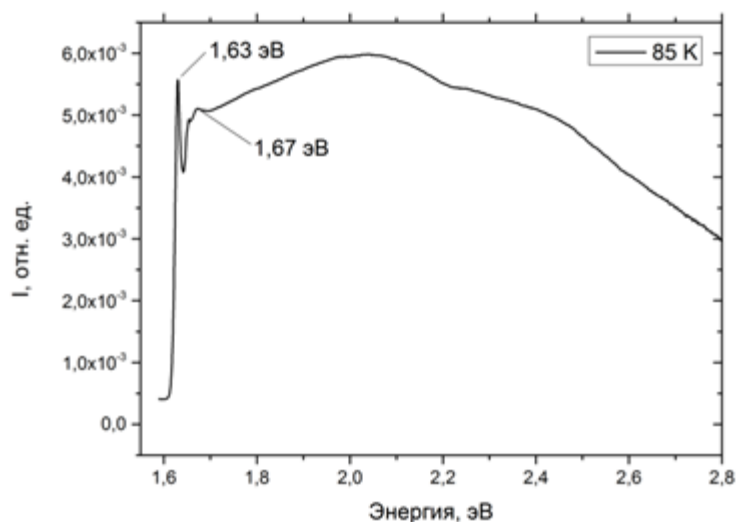


Рис. 2. Спектры фототока монокристалла  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  при температуре 85 К

Структурный фазовый переход из орторомбической фазы в тетрагональную также наблюдался в спектрах поглощения в частотном диапазоне от  $1800\text{ см}^{-1}$  до  $12000\text{ см}^{-1}$  (Рис. 3).

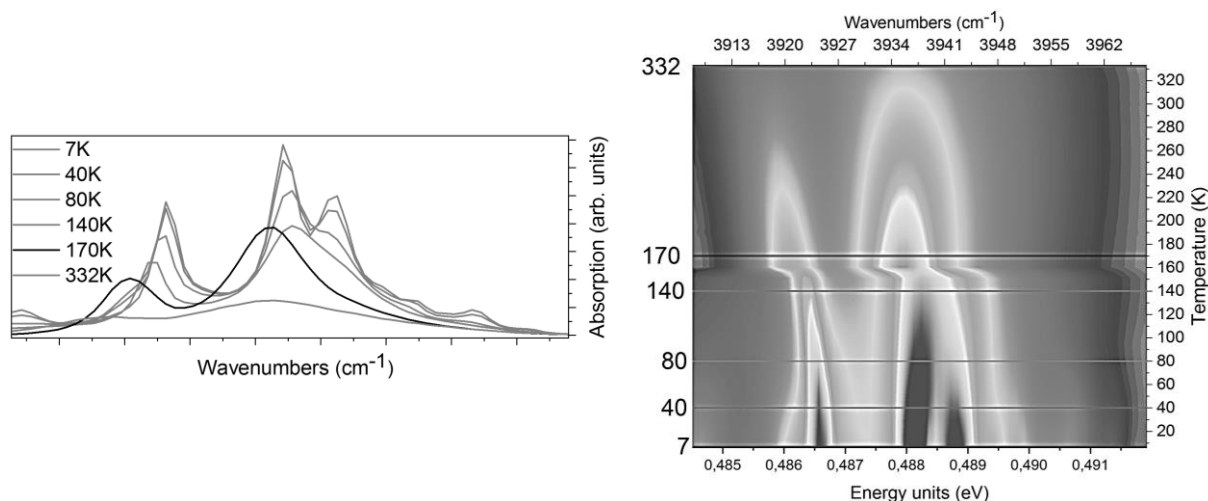


Рис. 3. Спектры поглощения и карта интенсивностей монокристалла  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  в температурном диапазоне 7 – 332 К

Детальный анализ спектров поглощения  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  в ИК диапазоне позволит объяснить особенности колебательно-вращательной структуры металл-органических перовскитов  $\text{MAPbI}_3$ .

Авторы благодарят за поддержку Российский научный фонд (грант №19-72-10132).

### Литература

1. Xing G., [et al]. Low-temperature solution-processed wavelength-tunable perovskites for lasing // *Nat. Mater.* 2014. V. 13. P. 476.
2. Yakunin S., [et al]. Detection of gamma photons using solution-grown single crystals of hybrid lead halide perovskites // *Nature photonics.* 2016. V. 10. P. 585.
3. Yang W.S., [et al]. Iodide management in formamidinium-lead-halide-based perovskite layers for efficient solar cells // *Science.* 2017. V. 356. P. 1376.
4. Anikeeva V. E., [et al].  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  crystal growth, structure and composition // *Journal of Physics: Conference Series.* 2018. 1124(4), [041008].

5. Whitfield P. S., [et al]. Structures, Phase Transitions and Tricritical Behavior of the Hybrid Perovskite Methyl Ammonium Lead Iodide // Scientific Reports. 2016. V. 6.
6. Soufiani A. M.T., [et al]. Polaronic exciton binding energy in iodide and bromide organic-inorganic lead halide perovskites // Appl. Phys. Lett. 2015. V. 107. P. 231902.

# РАСТВОР-РАСПЛАВНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ, ОПТИЧЕСКИЕ, МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛОВ TbCr<sub>3</sub>(VO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

Н.Н. Кузьмин<sup>1,2</sup>, К.Н. Болдырев<sup>1,2</sup>, В.В. Мальцев<sup>3</sup>,  
Н.И. Леонюк<sup>3</sup>, А.Н. Блудов<sup>4</sup>

<sup>1</sup> *Московский Физико-Технический Институт, Россия,  
141701, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский  
переулок, д.9*

<sup>2</sup> *Институт спектроскопии Российской академии наук, Россия,  
108840, г. Москва, г. Троицк, ул. Физическая, д.5*

<sup>3</sup> *Московский государственный университет имени М.В.*

*Ломоносова, Россия, 119991, г. Москва, Ленинские горы, д.1*

<sup>4</sup> *Физико-технический институт низких температур им. Б.И.  
Веркина НАН Украины, Украина, 61103, г. Харьков, пр. Науки, 47  
e-mail: kolyanfclm@gmail.com*

**Abstract.** The work presents the results of studying crystallization zones in the pseudo-triple system TbCr<sub>3</sub>(VO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>10</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and shows the most favorable growth conditions for TbCr<sub>3</sub>(VO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. Using vibrational spectroscopy, the dependence of the crystallizing modification of borate on the ratio of borate and solvent in the mix was found. It was found that TbCr<sub>3</sub>(VO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> is an antiferromagnet.

**Аннотация.** В работе представлены результаты по изучению зон кристаллизации в псевдотройной системе TbCr<sub>3</sub>(VO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>10</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, показаны наиболее благоприятные условия роста TbCr<sub>3</sub>(VO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. С помощью колебательной спектроскопии была обнаружена зависимость кристаллизующейся модификации бората от соотношения бората и растворителя в шихте. Установлено, что TbCr<sub>3</sub>(VO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> является антиферромагнетиком.

## Введение

Тербий-хромовый борат TbCr<sub>3</sub>(VO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> кристаллизуется в ромбоэдрической пространственной группе R32 со структурой

минерала хантита [1,2]. Кроме него к данному структурному типу относятся редкоземельно-алюминиевые, -скандиевые, -железистые, -галлиевые бораты, которые вместе образуют целое семейство. Эти соединения изучаются уже на протяжении более 50 лет. Основным методом их получения является рост кристаллов из раствора в расплаве, с использованием различных растворителей. Данная методика роста обусловлена инконгруэнтным плавлением боратов. Наиболее важной проблемой для исследования соединений этого семейства является политипия, которая сильно осложняет интерпретацию спектров поглощения. Так, известно, что данные соединения кристаллизуются в моноклинных ( $C2/c$ ,  $C2$ ) и ромбоэдрической структурах ( $R32$ ) [1,3].

Наиболее изученными соединениями данного семейства (с магнитными  $3d$ -элементами в структуре) являются редкоземельно-железистые бораты. Они являются антиферромагнетиками, а также в них был обнаружен магнитоэлектрический эффект [4,5]. Это позволило отнести данные соединения в класс мультиферроиков. Редкоземельно-хромовые бораты исследованы значительно в меньшей степени и имеют лишь единичные работы по их исследованию [6,7]. Подобные материалы могут найти применение в качестве элементов памяти, в устройствах спинтроники, магнитных переключателях.

### **Результаты и выводы**

Оптимальные условия роста тербий-хромового бората в системе  $TbCr_3(VO_3)_4-K_2Mo_3O_{10}-B_2O_3$  в интервале температур 1130-900 °С: 40 мас.%  $TbCr_3(VO_3)_4$  и 60 мас.%  $K_2Mo_3O_{10}$ .

Измерение спектральных характеристик проводилось на Фурье-спектрометре Bruker IFS 125 HR при комнатной температуре в спектральном диапазоне 50 – 2000  $cm^{-1}$ .

Исследование ИК спектров в широком спектральном диапазоне показало, что с увеличением доли  $K_2Mo_3O_{10}$  в шихте увеличивается доля ромбоэдрической фазы в синтезируемых кристаллах.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости тербий-хромового бората показала, что он упорядочивается

антиферромагнитно ( $T_N = 8.80 \pm 0.05$  K) при значительно более низких температурах, чем  $TbFe_3(BO_3)_4$  ( $T_N = 40$  K) [8].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 19-12-00413.

### Литература

1. Leonyuk N.I., Leonyuk L.I. “Growth and characterization of  $RM_3(BO_3)_4$  crystals” // Progress in Crystal Growth and Characterization of materials. – 1995. – V. 31. – No. 3. – P. 179-278.
2. Ballman A.A. A new series of synthetic borates isostructural with the carbonate mineral huntite // American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials. – 1962. – V. 47. – No. 11-12. – P. 1380.
3. Belokoneva E.L. et al. Crystal structure of the high-temperature monoclinic modification of the borate  $NdAl_3(BO_3)_4$  // Soviet Physics Doklady. – 1980. – V. 25. – P. 948
4. Звездин А.К. и др. Магнитоэлектрические и магнитоупругие взаимодействия в мультиферроиках  $NdFe_3(BO_3)_4$  // Письма в ЖЭТФ. – 2006. – Т. 83. – No. 11. – С. 600–605.
5. Mukhin A.A. et al. Colossal Magnetodielectric Effect in  $SmFe_3(BO_3)_4$  Multiferroic // JETP Letters. – 2011. – V. 93. – No. 5. – P. 275-281.
6. Блудов А.Н. и др. Магнитные свойства монокристалла  $GdCr_3(BO_3)_4$  // Физика Низких Температур. – 2018. – Т. 44. – No. 5.
7. Borovikova E.Y. et al. Vibrational spectra and factor group analysis of rare-earth chromium borates,  $RCr_3(BO_3)_4$ , with  $R = La-Ho$  // Vibrational Spectroscopy. – 2013. – V. 68. – P. 82-90.
8. Hinatsu Y. et al. Magnetic and calorimetric studies on rare-earth iron borates  $LnFe_3(BO_3)_4$  ( $Ln = Y, La-Nd, Sm-Ho$ ) // Journal of Solid State Chemistry. – 2003. – V. 172. – No. 2. – P. 438-445.

# ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ БОРАТОВ НИКЕЛЯ $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ И КОБАЛЬТА $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$ В ОБЛАСТИ ЭЛЕКТРОННЫХ $d-d$ ПЕРЕХОДОВ В ИОНАХ $\text{Ni}^{2+}$ И $\text{Co}^{2+}$

А.Д. Молчанова, К.Н. Болдырев

ФГБУН Институт спектроскопии Российской Академии Наук,  
108840 г. Москва, г. Троицк, ул. Физическая, д.5  
*nastyamolchanova@list.ru*

**Abstract.** The optical absorption spectra of  $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$  and  $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$  crystals were studied in the region of electronic  $d-d$  transitions in  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Co}^{2+}$  ions. The spectra of both compounds showed wide bands corresponding to spin-allowed transitions from the ground states of  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Co}^{2+}$  ions to excited orbital triplets. In addition, at low temperatures  $T < 100$  K, narrow lines were observed. A preliminary identification of these lines as specific zero phonon lines in  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Co}^{2+}$  ions was carried out.

Оксибораты  $\text{M}_3(\text{BO}_3)_2$  кристаллизуются в структуре минерала котоита  $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$  где немагнитный ион Mg может быть замещён магнитными ионами Ni, Co, Mn. Кристаллическая решетка описывается пространственной группой  $Pn\bar{m}$  (# 58,  $Z = 2$ ) и точечной группой  $mmm$  ( $D_{2h}$ ). Ионы  $M^{2+}$  в этой структуре занимают два типа неэквивалентных позиций:  $2a$  и  $4f$ .

Анализ температурной зависимости магнитной восприимчивости позволил установить, что никелевый  $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ , кобальтовый  $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$  оксибораты являются коллинеарными антиферромагнетиками с температурами Нееля  $T_N = 49$  и  $30$  K соответственно [1].

Ионы  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  имеют внешние электронные оболочки  $3d^8$  ( $S = 1$ ) и  $3d^7$  ( $S = 3/2$ ). В случае, когда  $3d$ -ион находится в centrosymmetric позиции, разрешены только магнитодипольные переходы между уровнями  $d$ -оболочки, а электродипольные переходы запрещены по четности. Однако этот запрет может быть снят динамическими деформациями решетки, которые обуславливают появление электронно-колебательной полосы. В случае позиции  $2a$  октаэдр  $[\text{MO}_6]$  имеет

центр симметрии, а позиции  $4f$  октаэдр является нецентросимметричным. Следует отметить, что  $2a$  октаэдр  $[MO_6]$ , несмотря на наличие центра инверсии, является более искаженным, чем  $4f$  октаэдр.

В настоящей работе была исследована температурная зависимость (5-300 К) спектров поглощения оксиборатов никеля  $Ni_3(BO_3)_2$  и кобальта  $Co_3(BO_3)_2$  в области электронных  $d-d$  переходов ( $5000 - 40000 \text{ см}^{-1}$ ). В спектрах обоих соединений зарегистрированы широкие полосы, соответствующие разрешенным по спину переходам из основных состояний ионов никеля и кобальта на подуровни орбитальных триплетов, расщепленных спин-орбитальным взаимодействием и ромбической компонентой кристаллического поля. При низких температурах  $T < 100 \text{ К}$  в спектрах поглощения обоих соединений наблюдаются узкие линии, природа которых может быть в основном определена бесфононными электродипольными электронными и вибранными переходами. На основании полученных данных и известных из литературы рассчитанных диаграмм для ионов  $Ni^{2+} (3d^8)$  и  $Co^{2+} (3d^7)$  в кубическом кристаллическом поле (см., например, [2]) были построены предварительные предположения о соответствии наблюдаемых узких линий конкретным бесфононным линиям ионов  $Ni^{2+}$  и  $Co^{2+}$ .

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку грант РФФИ 18-32-00763 мол\_а.

### Литература

1. Newnham R. E., Santoro R. P., Seal P. F., Stallings G. R. Antiferromagnetism in  $Mn_3B_2O_6$ ,  $Co_3B_2O_6$ , and  $Ni_3B_2O_6$  // Phys. Status Solidi B. 1966. Vol. 16. P. K17-K19.
2. Tanabe Y., Sugano, S. On the Absorption Spectra of Complex Ions II // Journal of the Physical Society of Japan. 1954. Vol. 9, № 5. P. 766-779.



## АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абаньшин Н.П.	372	Болдырев К.Н.	463, 465,
Аббасов И.И.	14, 19		468, 471,
Аванесов С.А.	385, 392		476, 479
Аветисов И.Х.	295	Большухин В.А.	231
Аветисян Ю.А.	359, 365,	Борик М.А.	344, 349
	372	Буганов О.В.	41
Акчурин Г.Г.	365, 372	Бурдукова О.А.	291
Акчурин мл. Г.Г.	372	Быковский Н.Е.	291
Алексеев А.Н.	125	Важенин В.А.	61, 142
Алиев З.А.	195, 200,	Валько Н.Г.	148
	205	Варнавская А.В.	403
Алиев А.Р.	195, 200,	Васильев С.В.	173, 178
	205	Васильева Л.В.	385
Алиев Н.Ш.	279	Васильченко А.А.	257, 261
Алфимова Д.Л.	161	Векшин М.М.	242, 413,
Амброзович С.А.	33		417
Андреева А.Р.	444	Веневцев И.Д.	89, 237
Аникеева В.Е.	471	Веремеевская А.В.	251
Ануфрик С.С.	70, 148	Войнилович А.Г.	125
Арустамян Д.А.	161	Волчков С.А.	372
Асатрян Г.Р.	142, 274	Волыхин Д.В.	251, 255
Асланов С.В.	51, 304,	Воронов В.В.	166
	314	Гаврищук Е.М.	14, 19
Афанасьев М.С.	279	Ганичкина К.А.	226
Ахмедов И.Р.	195, 200,	Гасанов Х.А.	279
	205	Гаськов А.М.	89
Бабунц Р.А.	274	Герасименко Д.А.	255
Бадалян А.Г.	274	Гончарова Л.М.	403
Байрамдурдыев Д.Я.	156	Гориева В.Г.	166
Балашов В.В.	210	Горохова Е.И.	89, 237
Баранов П.Г.	274	Гревцева И.Г.	51, 304,
Барышев М.Г.	408		309, 314
Басов А.А.	408	Григорьян Л.Р.	264
Берёзин А.С.	284	Гудков В.В.	183
Благин А.В.	75, 333	Гурин А.С.	274
Благина Л.В.	75	Гурченко В.С.	323
Блудов А.Н.	476	Гусейнов Дж.И.	14, 19, 279
Богатов Н.М.	264	Данилина Э.М.	28, 36
Бойко Р.М.	24	Девицкий О.В.	220
		Денкер Б.И.	291
		Дерябин М.И.	215

Джимак С.С.	408	Кононкова Н.Н.	117
Добрецова Е.А.	465	Конюшкин В.А.	166, 291
Добровольский Д.	24	Копылов Ю.Л.	210, 291
Драка О.Е.	75	Копытов Г.Ф.	257, 261
Дроботенко М.И.	408	Коростелин Ю.В.	183
Единач Е.В.	274	Коршунов В.М.	33
Ерина М.В.	215	Кропотов Г.И.	130
Ерофеев А.С.	329	Крутько В.А.	117
Жариков Е.В.	286, 338	Кузнецов С.В.	166, 354, 379
Жданова Н.В.	215	Кузьмин Н.Н.	463, 476
Жевстовских И.В.	183	Кулебякин А.В.	344, 349
Жмерик В.Н.	125	Куплевич М.А.	413
Заиченко А.Н.	100	Курьян Н.Н.	70
Зарьков С.В.	365, 372	Кучеренко И.В.	398
Зверев П.Г.	291	Кяшкин В.М.	349
Звягин А.И.	191	Латухина Н.В.	226, 329
Зимняков Д.А.	372	Латышев А.Н.	437
Иванов С.В.	125	Лебедев А.В.	385, 392
Иванов В.К.	166	Леонова Л.Ю.	304, 309, 314, 437
Иванов А.Ю.	173, 178	Леонюк Н.И.	476
Игнатъев Ф.Н.	3, 187	Лизункова Д.А.	329
Игнатъев Б.В.	392, 396	Липатов Е.И.	261
Инюшкин А.В.	210	Лис Д.А.	286
Исаев В.А.	257, 261, 452	Личманова В.Н.	231
Казакова А.Е.	161	Логинов А.П.	372
Какагасанов М.Г.	195, 200, 205	Лойко П.А.	286
Канаев А.Ю.	210	Ломов А.А.	100
Каплунов И.А.	130	Ломонова Е.Е.	344, 349
Карпенко Н.И.	323	Лопухин К.В.	210, 291
Клименко В.А.	385, 452	Лотин А.А.	210
Климин С.А.	424, 431, 465	Лунин Л.С.	36, 161, 318
Клюев В.Г.	248, 251, 255	Лунина М.Л.	36, 161
Коваленко А.В.	9	Луценко Е.В.	125
Коваленко М.С.	264	Лысенко С.Л.	210
Комаровских А.Ю.	300	Мадиров Э.И.	166
Комова М.Г.	117	Мазинов А.С.	323
Компанец В.О.	33	Малик К.В.	248
Кондратенко Т.С.	51, 304, 314	Маликов Р.Ф.	156
		Малинский Т.В.	79
		Малышев В.А.	156, 359

Мальцев В.В.	476	Петрова О.Б.	95, 152, 295
Малявин Ф.Ф.	379	Петросян А.Г.	61, 142, 274
Марисов М.А.	166	Петрухин Г.Д.	458
Маякова М.Н.	152, 166, 295	Петухов В.А.	291
Миколуцкий С.И.	79	Писарев Р.В.	463
Мишкин В.П.	354	Письменский А.В.	9
Молчанова А.Д.	463, 465, 479	Плотин В.В.	28, 36
Мохамед А.А.А.	403	Попов А.В.	117
Мурадов М.В.	19	Попова И.Г.	75
Муратов А.В.	398	Попова Е.В.	437
Мусаев М.А.	14, 19	Попова М.Н.	463, 465
Набиев А.Э.	279	Потапов А.П.	61, 142
Нагорный А.В.	125	Пухов К.К.	113
Надолинный В.А.	300	Пыntenков А.А.	349
Накладов А.Н.	166	Рагимов Р.Ш.	14
Нестеренко И.И.	264	Расковская И.Л.	138
Нефедов В.В.	318	Рахманова М.И.	109, 300
Нефедова Н.А.	333	Ржеуцкий Н.В.	125
Нечаев Д.В.	125	Ринкевичюс Б.С.	138
Низамутдинов А.С.	166	Рогалин В.Е.	79, 130
Никитин В.А.	413, 417	Родный П.А.	83, 89, 237
Никишин В.А.	349	Романов Н.Г.	274
Никова М.С.	379	Рудоман Н.Р.	444
Нищев К.Н.	344, 349, 354	Рунина К.И.	295
Новикова Н.Н.	398, 465	Рыжов И.В.	156
Овчинников О.В.	41, 46, 51, 191, 304, 309, 314	Рыжонкова Ю.И.	28, 36
Орещенко Е.А.	237	Рядун А.А.	105, 109
Орловский Ю.В.	117	Сарычев М.Н.	183
Павлов И.Н.	138	Свидлов А.А.	408
Пальянов Ю.Н.	300	Свитенков И.Е.	125
Панков М.А.	210	Семашко В.В.	166
Паршуков А.М.	237	Семёнова О.И.	471
Пашенко А.С.	36	Семенчук Е.О.	178
Пашенко О.С.	36	Сенатский Ю.В.	291
Перепелица А.С.	51, 191, 304, 309	Середин Б.М.	100
Песчанский А.В.	424	Сережкин В.Н.	56
Петров С.И.	125	Сережкина Л.Б.	56
		Серкина К.С.	95
		Симакин С.Г.	100
		Ситкевич А.Л.	173
		Скачедуб А.В.	452

Скачков А.Ф.	264	Чичков Б.Н.	291
Смирнов В.А.	152	Чубырь Н.О.	9
Смирнов М.С.	41, 46, 191, 304, 309, 314	Чукалина Е.П.	338
Сощин Н.П.	231	Чуланов А.А.	187
Степанова И.В.	95	Чучева Г.В.	279
Стульников А.А.	89	Шакуров Г.С.	142, 183
Субботин К.А.	286, 338	Шевченко А.И.	323
Судьин А.В.	344	Шестаков А.А.	441
Сулеймен Е.	468	Шестаков А.В.	24, 441
Сысоев И.А.	220	Шестакова И.А.	24, 441
Тайдаков И.В.	33, 295	Шишкин И.А.	329
Тайдаков И.В.	295	Юрьева О.П.	300
Тарала В.А.	379	Яблонский Г.П.	125
Татьянина Е.П.	314	Яковенко Н.А.	242, 413, 417
Тимофеева Е.Э.	117	Яковлев В.А.	398
Титов А.И.	286	Якунин А.Н.	365, 372
Тихомиров С.А.	41	Ямщиков В.А.	79
Трифонов Е.Д.	359	Япрынцеv А.Д.	166
Туель Л.	403	Chusnutdinow S.	398
Тумаев Е.Н.	444	De Siena M.S.	465
Тухватулина Т.А.	83	Gamelin D.	465
Тучин В.В.	365	Hammoud A.	385, 392
Тюренков И.О.	338	Karczewski G.	398
Тютюник А.С.	323	Lim M.B.	465
Уртенов М.Х.	9	Mateos X.	286
Усламина М.А.	344, 349, 354	Pant A.	465
Ушаков С.Н.	344, 349, 354	Pauzauskie P.J.	465
Федоренко С.Г.	117	Schreyeck S.	398
Федоров П.П.	166, 354	Serres J.M.	286
Фитаев И.Ш.	323	Xia X.	465
Фокин А.В.	61, 142		
Ханин В.М.	83		
Хомич Ю.В.	79		
Хомяков А.В.	152, 295		
Царев В.С.	344		
Чеботарев С.Н.	403		
Чернова Е.В.	286		
Чернодубов Д.А.	210		
Чижов А.С.	89		

**Для заметок**

**Для заметок**

**Для заметок**

*Научное издание*

**ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ  
КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД**

Материалы XXV Международной конференции

Публикуются в авторской редакции

---

Кубанский государственный университет  
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149.