

**Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Академия инженерных наук им. А.М. Прохорова**

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

Материалы XXIX Международной конференции

**Краснодар
2023**

УДК 538.9
ББК 22.34
О627

Организационный комитет:

В.А. Исаев (*председатель*), Н.М. Богатов (*зам. председателя*), Е.В. Жариков, С.С. Ануфрик, Е.В. Строганова, Н.А. Яковенко, А.В. Шестаков, Е.П. Чукалина, М.В. Шарафан, С.А. Аванесов, А.В. Лебедев

О627 Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы XXIX Международной научной конференции/ под научной редакцией В.А. Исаева, С.А. Аванесова, А.В. Лебедева; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Кубанский государственный университет. – Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2023. – 132 с. – 500 экз.
ISBN 978-5-8209-2321-0

Предлагаемое издание содержит материалы XXIX 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.

УДК 538.9
ББК 22.34

ISBN 978-5-8209-2321-0

©Кубанский государственный университет, 2023

ЭПР ИОНОВ Ho^{3+} В КРИСТАЛЛАХ $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

Г.Р. Асатрян¹, Г.С. Шакуров², А.Г. Петросян³, Д.Д. Крамущенко¹,
К.Л. Ованесян³

¹ *Физико-технический институт им А.Ф. Иоффе РАН,
194021, ул. Политехническая. 26, Санкт-Петербург, Россия,
E-mail: hike.asatryan@mail.ioffe.ru*

² *Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ
Казанский научный центр РАН
420029, Сибирский тракт 10/7, Казань, Россия.*

³ *Институт физических исследований НАН РА, Армения, Аштарак-2*

In a single crystal of yttrium aluminum garnet ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) in the frequency range 114–170 GHz, at a temperature of 4.2 K, the EPR spectra of Ho^{3+} impurity ions were recorded. The results of measurements indicate the substitution of Ho^{3+} ions for Y^{3+} ions in the dodecahedral position with local D_2 symmetry. The value of the g factor, the hyperfine structure constant, and the energy interval between the ground and the first excited nondegenerate sublevels of the ground 5I_8 multiplet are determined. Weak satellite signals were also registered, the origin of which is associated with the formation of antisite defects.

В последние годы интерес к кристаллам граната с примесью ионов Ho^{3+} существенно возрос в связи с их успешным применением и в лазерной хирургии [1, 2].

Спектры ЭПР получены на широкополосном ЭПР-спектрометре, созданном в Казанском ФТИ [3]. Все измерения выполнены в коллинеарной взаимной поляризации постоянного и микроволнового поля ($\mathbf{V}_0 \parallel \mathbf{V}_1$). Сигналы ЭПР иона Ho^{3+} наблюдались в диапазоне частот 114-170 GHz. На рис. 1 представлен вид спектра на частоте 170 GHz в ориентации $\mathbf{V} \parallel \langle 001 \rangle$. Восемь линий сверхтонкой структуры (СТС) однозначно свидетельствуют о принадлежности сигналов иону гольмия (^{165}Ho , $I = 7/2$, естественная распространенность 100 %).

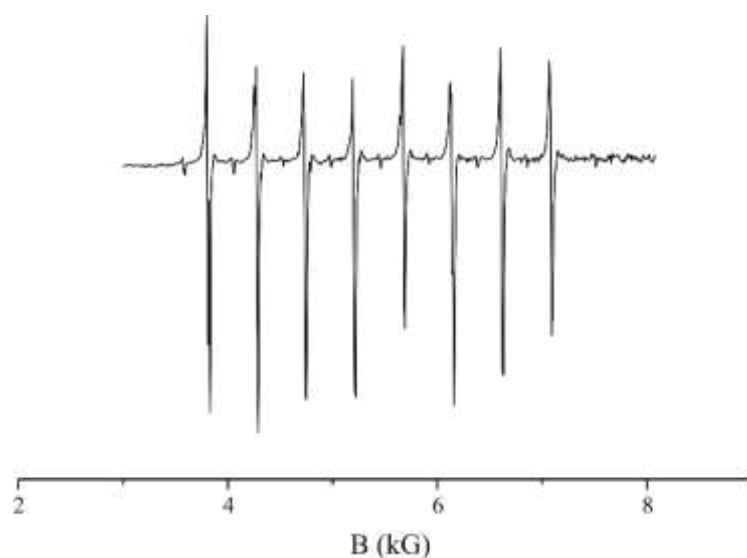


Рис.1. Спектр ЭПР иона Ho^{3+} в кристалле $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Частота 170 GHz, ориентация $\mathbf{B} \parallel \langle 001 \rangle$

Кроме основного спектра обнаружены спутные линии, происхождение которых связано с «антисайт-дефектами». Ранее такие дефекты исследовались в кристаллах $\text{YAG}:\text{Ce}$ [4] и $\text{YAG}:\text{Tb}^{3+}$ [5, 6]. В нашем случае спектр основного иона Ho^{3+} и спектры Ho^{3+} сочетающихся с «антисайт»-дефектами перекрывались, поэтому из-за наложения большого количества линий подробное изучение спутников не представлялось возможным.

Угловая зависимость спектров ЭПР, измеренная на частоте 129 GHz, при вращении кристалла в плоскости $\{001\}$ показана на рис. 2. Для наглядности на графике представлена зависимость только низкополевой компоненты СТС. При вхождении редкоземельного иона в кристаллическую решетку YAG и локализации в узлах Y^{3+} образуется шесть магнитно-неэквивалентных центров с магнитными осями, направленными вдоль кристаллографических осей второго и четвертого порядка. В нашем случае направления максимального g-фактора центров совпало с направлениями типа $\langle 001 \rangle$. Этот факт согласуется с ранее полученной зависимостью для кристалла $\text{YAG}:\text{Tb}^{3+}$ [4].

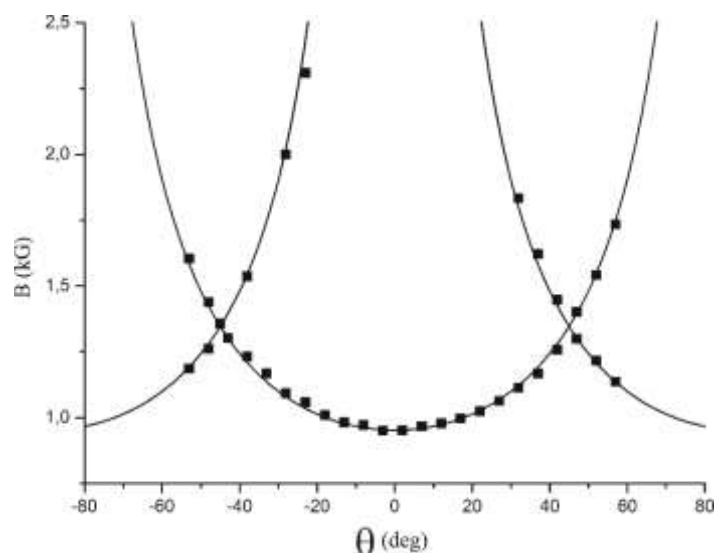


Рис. 2. Угловая зависимость спектров ЭПР иона Ho^{3+} в кристалле $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Вращение кристалла в плоскости $\{001\}$, частота 129 GHz. Точки – эксперимент, линии – расчет

Для ориентации $\mathbf{B} \parallel \langle 001 \rangle$ была измерена частотно-полевая зависимость спектров ЭПР, приведенная на рис. 3. Из этой зависимости следует, что наблюдаемые резонансные переходы имеют место между подуровнями квазидублета, разделенного начальным расщеплением (ZFS) около 114 GHz. Отметим, что нулевые расщепления линий центров с «антисайт» дефектами лежали внутри основного спектра и не могли быть измерены из-за наложения линий. Но для одного центра самая высокочастотная линия СТС не накладывалась на основной спектр и была измерена прямым методом. Величина ее ZFS составила 125 GHz. На основании обсуждений, приведенных в работах [4-6], этот центр обусловлен наличием «антисайт» дефекта с замещением октаэдрически координированного Al^{3+} ионами Y^{3+} в окружении парамагнитного центра Ho^{3+} .

Образование квазидублета, внутри которого наблюдались резонансные переходы, связано с расщеплением основного мультиплета иона гольмия $^5\text{I}_8$ в кристаллическом поле симметрии D_2 в иттриевом узле иттрий-алюминиевого граната. Следующий возбужденный уровень по оптическим данным удален от основного

уже на 41 cm^{-1} , поэтому с хорошим приближением можно считать электронную систему двухуровневой.

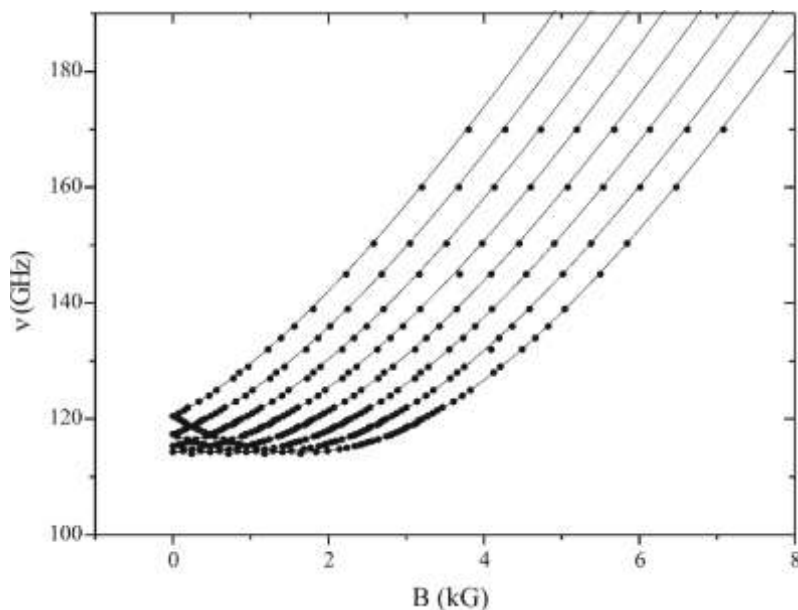


Рис. 3. Частотно-полевая зависимость спектров ЭПР иона Ho^{3+} в кристалле $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, для ориентации $\mathbf{B} \parallel \langle 001 \rangle$. Точки – эксперимент, линии – расчет

Для некрамерсовых ионов в таком случае существует только одна ненулевая компонента магнитного дипольного момента и применим анализ на основе эффективного спинового гамильтониана (эффективный спин $S = 1/2$). При этом мы пренебрегли ядерной зеемановской энергией и энергией квадрупольного взаимодействия. Полагая, что направление локальной магнитной оси $z \parallel \langle 001 \rangle$ в пространстве электронно-ядерных состояний, соответствующих электронному квазидублету и ядерному спину $I = 7/2$, в результате моделирования частотно-полевых зависимостей были получены величины начального расщепления квази-дублета Δ , g -фактора и постоянной сверхтонкого взаимодействия A для иона гольмия: $\Delta = 114.2 \text{ GHz}$, $g = 16.61$, $A = 10.88 \text{ GHz}$. Используя полученные параметры, были построены расчетные ориентационные и частотно-полевые зависимости спектров ЭПР, представленные на рис. 2 и рис. 3 сплошными линиями.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ № 20-52-05002 Арм_а) и Госкомитета по науке Республики Армения (грант 21AG-1C030).

Работа в КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН выполнена в рамках Госзадания.

Список литературы:

1. McDaniel S., Thorburn F., Lancaster A., Stites R., Cook G., and Kar A. *Applied Optics* **56**, *Issue 12*, pp. 3251 (2017).

2. Enikeev D., Shariat S. F., Taratkin M., Glybochko P., *Curr Opin Urol*, Jan; **30**(1):24-29 (2020).

3. Tarasov V.F., Shakurov G.S. *Appl. Magn. Reson.* **2**, N3, 571 (1991).

4. Асатрян Г.Р., Крамущенко Д.Д., Успенская Ю.А., Баранов П.Г., Петросян А.Г. *ФТТ*, **56**, 6, с. 1106 (2014).

5. Edinach E.V., Uspenskaya Y.A., Gurin A.S., Babunts R.A., Asatryan H.R., Romanov N.G., Badalyan A.G., Baranov P.G. *Physical Review*, **В 100**, 104435, (2019).

6. Асатрян Г.Р., Единач Е.В., Успенская Ю.А., Бабунц Р.А., Бадалян А.Г., Романов Н.Г., Петросян А.Г., Баранов П.Г. *ФТТ*, **62**, *11*, с. 1875 (2020).

ФОТО ЭПР В МОНОКРИСТАЛЛАХ ZnO:Fe, Mn, V

В.А. Важенин¹, М.Ю. Артёмов¹, А.П. Потапов¹, Л.Е. Ли², А.В. Фокин¹

¹Уральский федеральный университет, Россия, 620000, Екатеринбург, пр. Ленина, 51

²ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Россия, 119333, Москва, Ленинский проспект, 59
e-mail: vladimir.vazhenin@urfu.ru

The EPR spectrum of ZnO:Fe, ZnO:Mn, ZnO:V single crystals grown by hydrothermal method has been studied. When ZnO:Fe, ZnO:V samples were illuminated with violet and green LEDs, the appearance of a spectrum of O⁻ hole centers localized near ⁷Li⁺ ions that replaced Zn²⁺ was observed. In the spectrum of forbidden transitions of Mn²⁺ ($\Delta M = \pm 2$) at B \perp c, illumination of the ZnO:Mn sample with green and yellow LEDs revealed an increase in the intensity of signals from an additional spectrum, most likely associated with low-symmetry Mn²⁺ centers having a defect nearby.

Образцы ZnO:Fe, выращенные гидротермальным способом, при 300 К демонстрировали интенсивные и сильно уширенные сигналы ЭПР четырех центров Fe³⁺ (изолированного и трех димерных Fe³⁺-Li⁺ [1]) и довольно интенсивные секстеты сверхтонкой структуры центров Mn²⁺. В кристаллах ZnO:V наблюдались узкие сигналы центров Fe³⁺ и Mn²⁺, положения которых хорошо описываются параметрами тонкой структуры [2-4]. Кроме того были зарегистрированы в ориентации **V||c** неизвестные сигналы с g-факторами 2.004 и 2.06, которые наблюдались как при комнатной температуре, так и при 100 К.

Сигналы ионов ванадия в ZnO:V не наблюдались. Скорее всего центры V³⁺ в кристалле имеют очень малую концентрацию, а сигналы ионов V²⁺ не наблюдаются из-за высокой температуры измерений.

Освещение образцов ZnO:V (или ZnO:Fe) фиолетовым светодиодом при 100 К (при 120 К) в течении 5 минут приводит к появлению в спектре ЭПР квартета сигналов с центром при g=2.02 и интенсивного синглета с g=2.0028 (см. рис. 1). При этом сигнал перехода -1/2 – +1/2 изолированного Fe³⁺ с g=2.006 заметно теряет

интенсивность, что отмечалось авторами [5-6]. Кроме того возникают слабые неидентифицированные сигналы с $g=1.964$ и $g=1.997$.

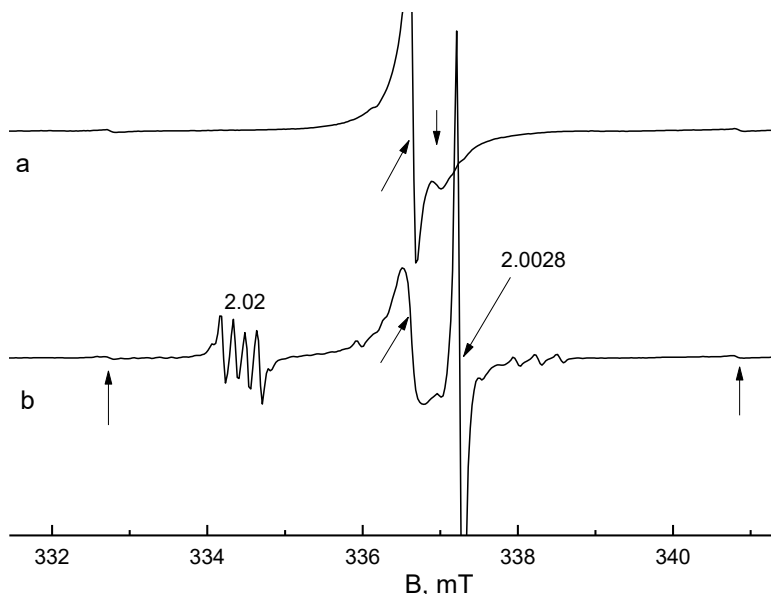


Рис. 1. Центральная часть спектра ЭПР кристалла ZnO:V в ориентации $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ при 100 К на частоте 9453 МГц. а – в темноте, б – после подсветки фиолетовым светодиодом (FYL-5013VC1C). Нижние наклонные стрелки указывают на сигнал изолированных центров Fe^{3+} , нижние вертикальные - на разрешенные компоненты сверхтонкой структуры перехода $-1/2 - +1/2$ ионов Mn^{2+} , верхняя вертикальная – на сигнал с $g=2.004$

Сигналы с g -факторами 2.02 и 2.0028, возникающие при подсветке, согласно [5] принадлежат четырем типам дырочных центров O^- ($S=1/2$), находящимся около ионов ${}^7\text{Li}^+$ ($I=3/2$, распространенность 92.6 %), которые заменили ионы Zn^{2+} . Сигнал с $g=2.0028$ обусловлен центром O^- , ось связи O^- - Li^+ которого параллельна магнитному полю, а величина сверхтонкого взаимодействия с ядерным спином ${}^7\text{Li}^+$ очень мала [5]. Три остальных центра O^- в этой ориентации поля эквивалентны, их квартетная структура обязана заметному взаимодействию с ядром ${}^7\text{Li}^+$.

Согласно [5] при освещении образца электрон с иона O^{2-} , соседа ${}^7\text{Li}^+$, уходит в зону проводимости и захватывается ионом Fe^{3+} (d^5), становящимся Fe^{2+} (d^6), этим процессам и обязаны наблюдаемые эффекты. Часть слабых сигналов вокруг перехода

параллельного центра O^- ($g= 2.0028$) на рис. 1 обусловлена взаимодействием его электронного спина с ядерным спином ближайшего $^{67}\text{Zn}^{2+}$ ($I=5/2$, распространенность 4.1 %) [5].

После выключения подсветки интенсивности сигналов возвращаются в исходное состояние в течение нескольких часов.

С увеличением длины волны света возникновение дырочных центров O^- рядом с $^7\text{Li}^+$ и падение интенсивности центров Fe^{3+} заметно уменьшается, желтая подсветка практически не влияет на спектр. Следовательно энергия образования дырочных центров O^- примерно 2.3 eV.

Важно отметить неизменность при подсветке интенсивностей сигналов локально компенсированных ионов Fe-Li. Влияние освещения на переход $1/2 - 3/2$ одиночного центра Fe^{3+} , показанное на рис. 2, позволяет заключить, что исходный сигнал состоит из двух компонент. Узкая компонента с шириной $\Delta B_{pp} = 0.8$ мТ исчезает при облучении, а широкая с $\Delta B_{pp} = 4.2$ мТ практически не реагирует на подсветку (ΔB_{pp} – ширина сигнала между экстремумами первой производной). Интегральная интенсивность сигнала (рис. 2) в результате подсветки за счет узкой компоненты уменьшается на 25%.

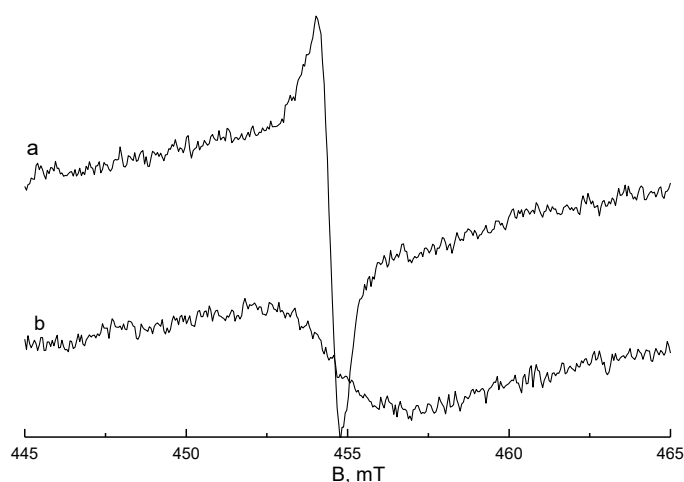


Рис. 2. Переход $1/2 - 3/2$ одиночного центра Fe^{3+} в кристалле $\text{ZnO}:\text{V}$ в ориентации $\mathbf{B}\parallel\mathbf{c}$ при 100 К на частоте 9454 МГц. а – в темноте, б – после подсветки фиолетовым светодиодом

Существование двух типов (компонент) переходов изолированных центров Fe^{3+} можно объяснить наличием в кристалле ZnO кроме примесных ионов железа, не имеющих в большой окрестности дефектов, также «квазиизолированных» центров Fe^{3+} , ассоциированных с далекими зарядо компенсирующими дефектами, влияние которых не ведет к формированию отдельных центров типа Fe-Li , а лишь уширяет ЭПР сигналы.

При $\mathbf{V} \perp \mathbf{c}$ в области полей 70-225 мТ кристалла ZnO:Mn наблюдается богатый ЭПР спектр запрещенных сверхтонких переходов Mn^{2+} [6]. На рис. 3 показан вид высокополевой части этих запрещенных переходов в темноте и при облучении. Видно, что положения и интенсивности ряда наблюдаемых сигналов (рис. 3а) хорошо согласуются с предсказаниями расчета. Однако в спектре наблюдаются и дополнительные группы слабых сигналов, которые заметно растут при облучении (на рис. 3с помечены стрелками разного цвета), при этом исходные идентифицированные переходы теряют интенсивность.

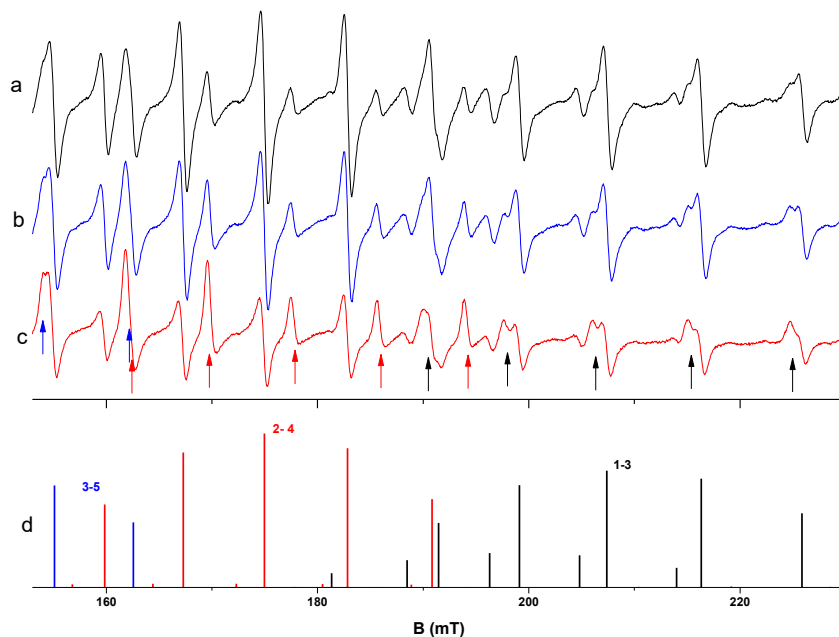


Рис. 3. Сверхтонкие запрещенные переходы центров Mn^{2+} при 120 К в ориентации $\mathbf{V} \perp \mathbf{c}$. а – в темноте, б – при освещении зеленым светодиодом (L-7113VGC), с – желтым (L-7113SYC), d – расчетные положения и интенсивности переходов с $\Delta M = \pm 2$ (переходы между уровнями 1-3 – черные отрезки, 2-4 – красные, 3-5 – синие, здесь нумерация электронных уровней энергии снизу вверх)

Невозможность описать дополнительный спектр спиновым гамильтонианом тригональной симметрии и наблюдаемая несимметричность его сигналов говорит в пользу существования нескольких низкосимметричных дополнительных центров. Подсветка образцов приводит к изменению дефектной структуры кристалла, что естественно отражается на соотношении интенсивностей тригональных и низкосимметричных центров.

Работа поддержана Минобрнауки России (FEUZ-2023-0017). Измерения проведены на спектрометре Центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии» УрФУ.

Список литературы:

1. Yu.S. Kutin, G.V. Mamin, S.B., Orlinskii. *J. Magn. Reson.* **237**, 110 (2013).
2. D.V. Azamat, M. Fanciulli. *Physica B* **401–402**, 382 (2007).
3. J. Schneider, S.R. Sircar. *Z. Naturforsch.* **17a**, 651 (1962).
4. A. Hausmann, H. Huppertz. *J. Phys. Chem. Solids*, **29**, 1369 (1968).
5. O.F. Schirmer. *J. Phys. Chem. Solids* **29**, 1407 (1968).
6. В.И. Соколов, Н. Б. Груздев, В. А. Важенин, А. В. Фокин, А. В. Королев, В. В. Меньшенин. *ЖЭТФ* **157**, 1 (2020).

ЭПР ДЕТЕКТИРОВАНИЕ ИОНОВ Cr⁴⁺ В ОРТОСИЛИКАТЕ ИТТРИЯ

**А.П. Потапов¹, В.А. Важенин¹, М.Ю. Артемов¹, Г.С. Шакуров²,
Р.Б. Зарипов², К.А. Субботин^{3,4}, А.В. Шестаков⁵**

¹*Уральский федеральный университет, Институт естественных наук и математики, Екатеринбург, Россия*

²*Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского РАН, Казань, Россия*

³*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия,*

⁴*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*

⁵*АО «научно-исследовательский институт «Полюс» им. М.Ф. Стельмаха, Москва, Россия*

e-mail: alexander.potapov@urfu.ru

Yttrium orthosilicate (Y₂SiO₅) crystals with chromium admixture are known as the active medium of near-IR lasers. The optically active ion in this case is considered to be tetrahedrally coordinated Cr⁴⁺, the identification of which is based on optical data. Unfortunately, the poorly resolved STAS of ⁵³Cr⁴⁺ ions does not allow us to refine the parameters of the spin Hamiltonian to describe the STS of a four-charged chromium ion. However, the hyperfine structure of the EPR signals of Cr⁴⁺ ions in Y₂SiO₅: ⁵³Cr obtained in the work is the most reliable proof of the detection of really Cr⁴⁺ ions in the Y₂SiO₅ crystal.

Кристаллы ортосиликата иттрия (Y₂SiO₅) с примесью хрома известны как активная среда лазеров ближнего ИК диапазона. Оптически активным ионом при этом считается тетраэдрически координированный Cr⁴⁺, идентификация которого основана на оптических данных. В большинстве оптических исследований линии поглощения приписывают иону Cr⁴⁺, а вклад от ионов Cr³⁺, локализованных в октаэдре, либо игнорируется, либо считается лишь вероятным. Оптическим данным противоречат интенсивные линии в ЭПР иона Cr³⁺ и отсутствие до настоящего времени сообщений о надежном наблюдении в ЭПР сигналов от Cr⁴⁺ в Y₂SiO₅ [1].

ЭПР измерения проводились на широкополосном ЭПР спектрометре при температуре жидкого гелия. Для измерений в Q-диапазоне использовался спектрометр Eleksys E580 (Bruker). Измерения проводились при разных температурах от 40 К до комнатной. При комнатной температуре удалось получить спектры с наилучшим отношением сигнал/шум и именно эти спектры были использованы при численных расчетах для определения параметров спинового гамильтониана. Измерения спектров ЭПР в X-диапазоне проводились на спектрометре EMX Plus (Bruker) в полях до 1.5 Т [1].

Было исследовано два кристалла Y_2SiO_5 , выращенных в разное время в разных лабораториях. Образец легированный хромом с естественным содержанием изотопов выращен в Кубанском госуниверситете в 90 годах прошлого века и предоставлен нам из НИИ Полюс. Второй кристалл, легированный изотопом ^{53}Cr , выращен в Институте общей физики имени А.М. Прохорова РАН.

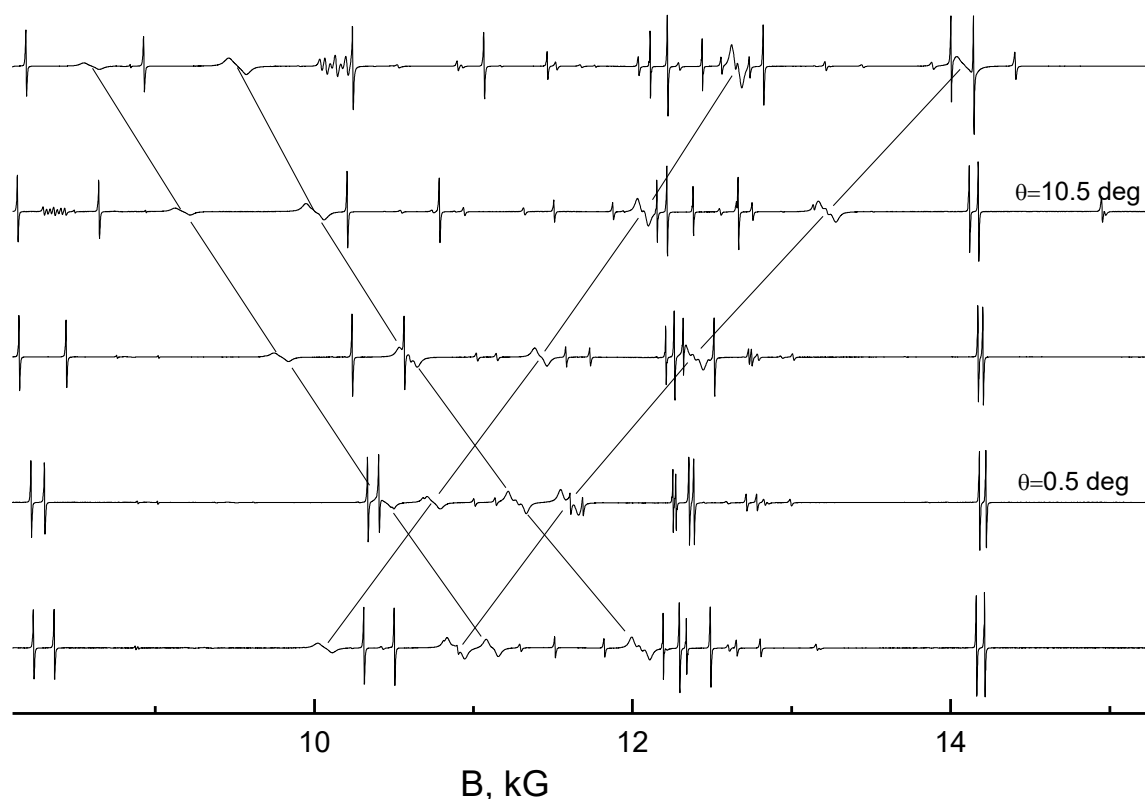


Рис. 1. Фрагмент спектров образца силиката иттрия с ^{53}Cr , записанных с шагом 5° , на частоте 33.83 GHz. Прямые отрезки соединяют переходы Cr^{4+} , отражая ориентационную зависимость разных сигналов (рис. 2)

На рис.1 показана часть спектров ЭПР, полученных на спектрометре Q-диапазона. Рядом с линиями четырехвалентного хрома присутствуют интенсивные сигналы Cr^{3+} , демонстрирующие хорошо разрешенную сверхтонкую структуру (СТС), обусловленную взаимодействием с ядерным спином $I=3/2$ изотопа ^{53}Cr [2]. На сигналах Cr^{4+} СТС разрешается плохо из-за большой ширины компонент. Также в спектрах присутствуют сигналы двух центров Gd^{3+} .

Полярная ориентационная зависимость центров Cr^{4+} , полученная при обработке экспериментальных спектров, частично показанных на рис.1, представлена на рис.2. Оказалось, что зависимости, приведенные на рис. 1-2, получены при азимутальном угле $\varphi=197^\circ$ работы [2], где φ - угол между полем, вращающимся в плоскости \mathbf{ac} , и осью \mathbf{x} , которая привязана к осям кристалла. θ - полярный угол между полем и осью \mathbf{z} .

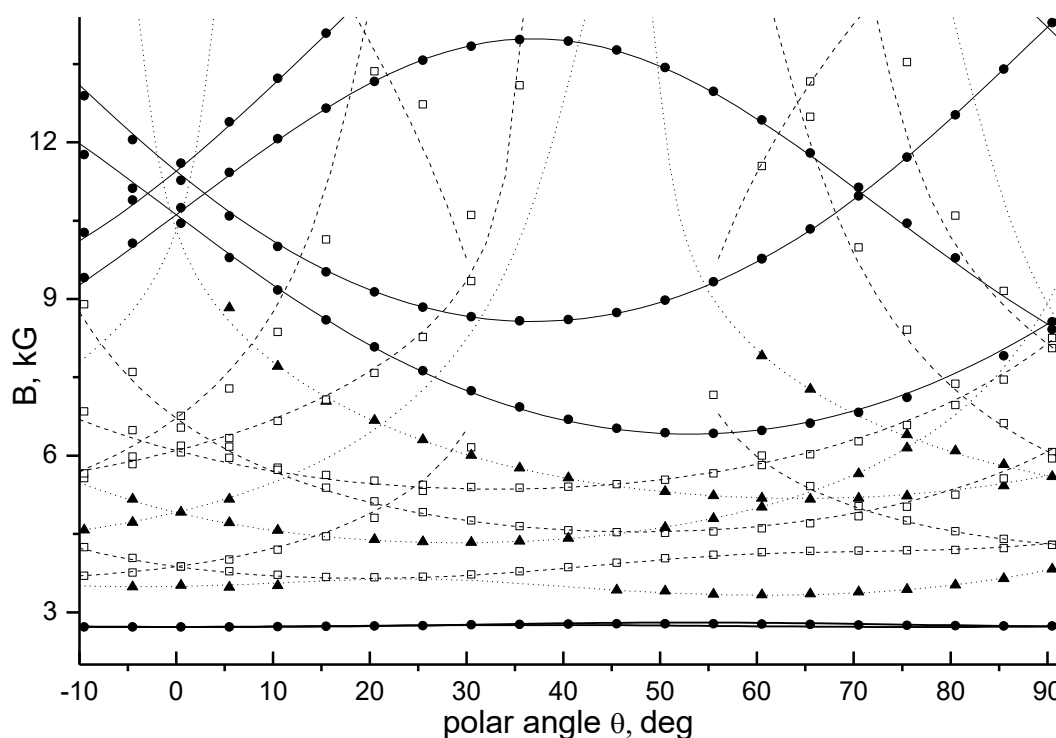


Рис. 2. Угловые полярные зависимости в $\text{Y}_2\text{SiO}_5: ^{53}\text{Cr}$ на частоте 33.83 GHz. (Cr^{4+} – сплошные кривые, круглые точки), Cr^{3+} (первый центр – штриховые, квадраты, второй – пунктир, треугольники) [2]

Для описания поведения центров Cr^{4+} (электронный спин $S=1$) использовался спиновый гамильтониан (СГ) вида

$$H_{sp} = \beta(\mathbf{B}\mathbf{g}\mathbf{S}) + 1/3(b_{20}O_{20} + b_{21}O_{21} + b_{22}O_{22} + c_{21}\Omega_{21} + c_{22}\Omega_{22}), \quad (1)$$

где \mathbf{g} – \mathbf{g} -тензор, β – магнетон Бора, \mathbf{B} – индукция магнитного поля, O_{2m} и Ω_{2m} – косинусоидальные и синусоидальные спиновые операторы Стивенса, b_{2m} и c_{2m} – параметры тонкой структуры. В лабораторной системе координат $\mathbf{z}||\mathbf{b}$, $\mathbf{y}||\mathbf{c}$ в результате численной минимизации среднеквадратичного отклонения расчетных резонансных частот от измеренных получены следующие параметры СГ:

$g=1.96$, $b_{20}=-1.46$, $b_{21}=30.23$, $b_{22}=-13.01$, $c_{21}=75.92$, $c_{22}=-15.15$ (b_{2m} , c_{2m} в GHz, число экспериментальных точек – 132). Именно эти значения использованы для описания ориентационного поведения положений сигналов Cr^{4+} , показанного на рис. 2.

На рис. 3 представлена схема уровней энергии, соответствующих приведенным выше параметрам СГ. Она объясняет отсутствие сигналов Cr^{4+} в лабораторной системе координат на спектрометре EMX Plus (Bruker) в X-диапазоне. Расщепления между синглетными состояниями в нулевом магнитном поле составляют 14.48 и 15.87 GHz, что существенно превышает величину используемого кванта СВЧ.

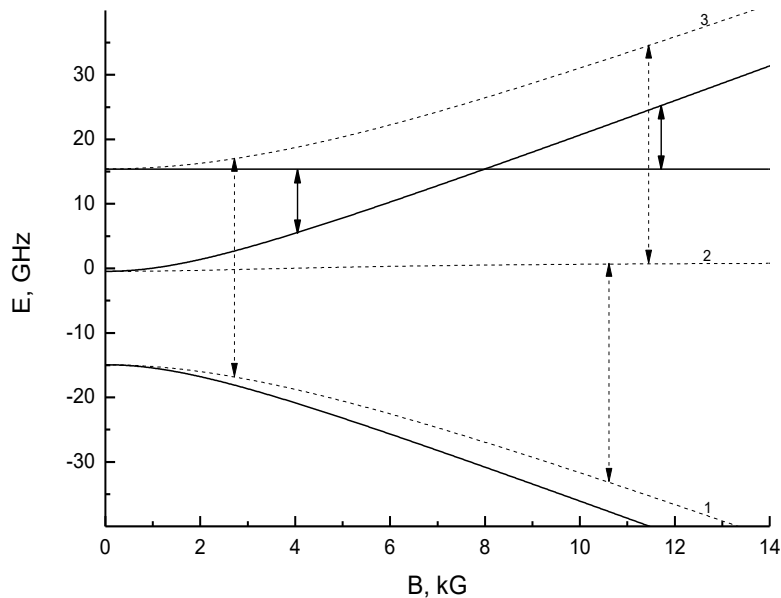


Рис. 3. Уровни энергии иона Cr^{4+} в силикате иттрия. Штриховые кривые – в лабораторной СК при $\theta=0^\circ$, переходы на частоте 33.83 GHz. Сплошные – при $\theta=49^\circ$, $\varphi=226^\circ$, переходы на частоте 9.84 GHz

Диагонализацией тензора тонкой структуры были получены его параметры в локальной СК (в главных осях): $b_{20} = -23.11$, $b_{22} = -21.72$ (углы Эйлера $\alpha = 226^\circ$, $\beta = 49^\circ$, $\gamma = 126^\circ$, b_{2m} в GHz). Оказалось, что в главных осях спектр Cr^{4+} можно описать СГ ромбической симметрии. Схема уровней энергии для этого случая также показана на рис.3. Как видно, она радикально отличается от схемы уровней в лабораторной СК и в ней есть место даже для двух ЭПР переходов в X-диапазоне.

Реализованная экспериментально возможность исследовать полярную угловую зависимость в главных осях (ось **Z** СК в этом случае, задаваемая углами Эйлера, приведенными выше, задается в лабораторной СК углами $\theta = 49^\circ$, $\varphi = 226^\circ$), подтвердила схему уровней энергии на рис. 3. Расчетная полярная угловая зависимость положений переходов с полученными нами параметрами тонкой структуры приведена на рис. 4, там же приводятся результаты измерений в X-диапазоне. Как видно, экспериментальные и расчетные зависимости довольно хорошо согласуются.

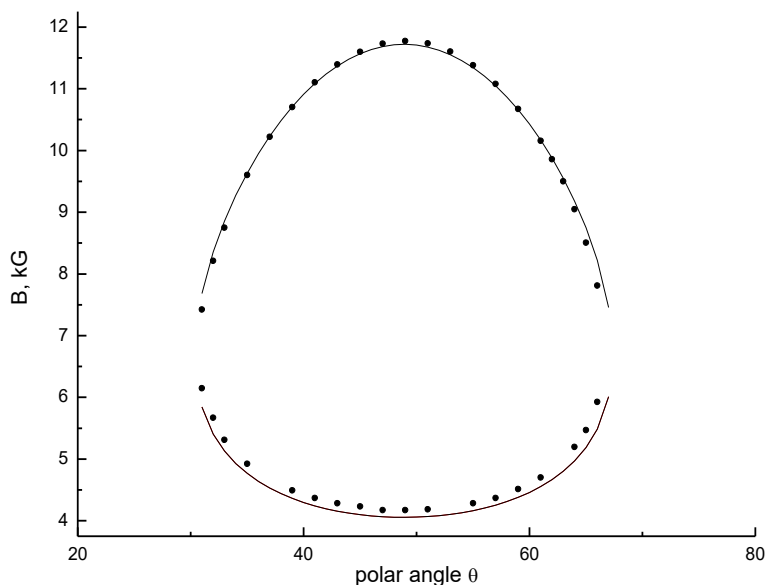


Рис. 4. Расчетное и экспериментальное ориентационное поведение переходов 2-3 ионов Cr^{4+} вблизи $\mathbf{B} \parallel \mathbf{Z}$ на частоте 9.84 GHz. Точки – эксперимент, кривые – расчет

Как отмечалось выше, СТС на сигналах $^{53}\text{Cr}^{4+}$, обусловленная естественно, как и на сигналах $^{53}\text{Cr}^{3+}$ ядерным спином $I = 3/2$,

разрешается плохо из-за большой ширины компонент. Тем не менее на многих сигналах в ориентационной зависимости (рис.2) наблюдаются широкие дублеты и триплеты структуры. В предположении, что параметры электронно-ядерного взаимодействия ионов Cr^{3+} и Cr^{4+} близки, была предпринята попытка описать СТС $^{53}\text{Cr}^{4+}$ параметрами электронно-ядерного взаимодействия центров Cr^{3+} в Y_2SiO_5 [2]. Результаты расчета СТС и симуляции с формой линии Лоренца на примере одного перехода $^{53}\text{Cr}^{4+}$ приведены на рис. 5. Очевидно, что симулированные сигналы качественно описывают наблюдаемые. К сожалению, плохо разрешенная СТС ионов $^{53}\text{Cr}^{4+}$ не позволяет уточнить параметры спинового гамильтониана для описания СТС четырехзарядного иона хрома.

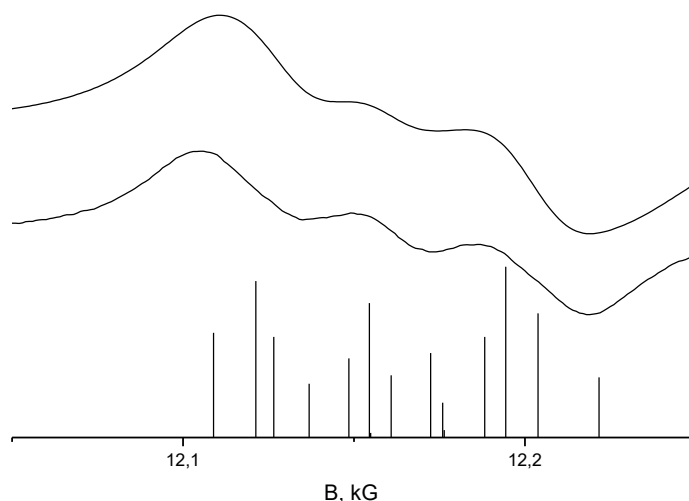


Рис. 5. Сверхтонкая структура сигналов ЭПР ионов Cr^{4+} в $\text{Y}_2\text{SiO}_5:^{53}\text{Cr}$, вертикальные отрезки – расчетные вероятности компонент СТС, нижняя кривая – эксперимент, верхняя - симуляция при ширине компонент 32 G

Показанное на рис. 5, как мы считаем, является наиболее верным доказательством детектирования в кристалле Y_2SiO_5 действительно ионов Cr^{4+} .

Работа авторов из УрФУ поддержана Минобрнауки РФ (грант FEUZ-2023-0017), авторов из Физико-технического института им.

Е.К. Завойского - госзаданием для ФИЦ «Казанский Научный Центр РАН».

Список литературы:

1. A.P. Potapov, V.A. Vazhenin, M.Yu. Artyomov, G.S. Shakurov, R.B. Zaripov, K.A. Subbotin, A.V. Shestakov. *Optical Materials* **143**, 114149 (2023).
2. V.A. Vazhenin, A.P. Potapov, K.A. Subbotin, D.A. Lis, M.Yu. Artyomov, V.V. Sanina, E. V. Chernova, A.V. Fokin. *Optical Materials* **117**, 111107 (2021).

ИК-ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2 - \text{RE}_2\text{O}_3$ (RE = Er, Yb)

К.С. Серкина, Ю.В. Жегучева, И.В. Степанова

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: serkina24@gmail.com

During the study were synthesized non-doped: $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(100-x)\text{GeO}_2$, where $x = 7, 8, 9, 10$ mol. % and Er/Yb-doped $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(100-x)\text{GeO}_2-0,1\text{Er}_2\text{O}_3-0,2\text{Yb}_2\text{O}_3$, $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(100-x)\text{GeO}_2-0,1\text{Er}_2\text{O}_3$; $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(100-x)\text{GeO}_2-0,2\text{Yb}_2\text{O}_3$, where $x = 9, 10$ mol.% glass systems. In the absorption spectra of Yb/Er-doped glasses, along with the absorption of bismuth active centers, specific for the absorption of erbium and ytterbium ions bands are observed. At an excitation wavelength of 785 nm in glasses doped with $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ions, there is a significant increase in the luminescence intensity of the bismuth active centers and a broadening of the spectral range of luminescence in the near IR-region (980-1650 nm).

Оксид германия в качестве основного компонента матрицы стекол обеспечивает их прозрачность в ближней ИК-области (0,7–2,5 мкм). Германатные стекла имеют низкую энергию фононов и высокую химическую стойкость по сравнению с силикатными стеклами [1]. Введение оксида висмута в германатную матрицу позволяет получить широкополосную люминесценцию в инфракрасной области (1100–1500 нм), что дает возможность применять висмутгерманатные стекла для создания лазеров с перестраиваемой частотой и оптических усилителей сигнала [2].

Для улучшения люминесцентных свойств стекол на основе оксида висмута и германия в состав стекла добавляют соединения f-элементов. Введение ионной пары $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ позволяет создать систему эффективного возбуждения люминесценции [3]. Собственная люминесценция ионов Yb и Er лежит на границах спектрального диапазона люминесценции ВАЦ, что может способствовать созданию материала с широким диапазоном люминесценции от 980 до 1650 нм.

В данной работе были синтезированы стекла нескольких серий: 1) нелегированные образцы состава $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(100-x)\text{GeO}_2$, где $x = 7, 8, 9, 10$ мол.%; 2) легированные образцы составов $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(100-x)\text{GeO}_2-0,1\text{Er}_2\text{O}_3$, $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(100-x)\text{GeO}_2-0,2\text{Yb}_2\text{O}_3$, $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(100-x)\text{GeO}_2-0,1\text{Er}_2\text{O}_3-0,2\text{Yb}_2\text{O}_3$, где $x = 9, 10$ мол.%.

Спектры поглощения стекол снимали на спектрофотометре JASCO модели V-770 с шагом 1 нм в диапазоне 190–2700 нм. Спектры люминесценции регистрировали при комнатной температуре (300 К) с помощью спектрометра NIR Quest 512 (Ocean Optics) с диапазоном съемки от 898 до 1731 нм. Источником возбуждения служили лазерные диоды с длиной волны 520, 785, 973 нм.

В спектрах поглощения нелегированных стекол присутствует поглощение висмутовых активных центров в области 500 нм. На спектрах поглощения образцов с добавлением ионов Er^{3+} наблюдается наложение полос поглощения ВАЦ и Er^{3+} в области 450–550 нм (рис. 1).

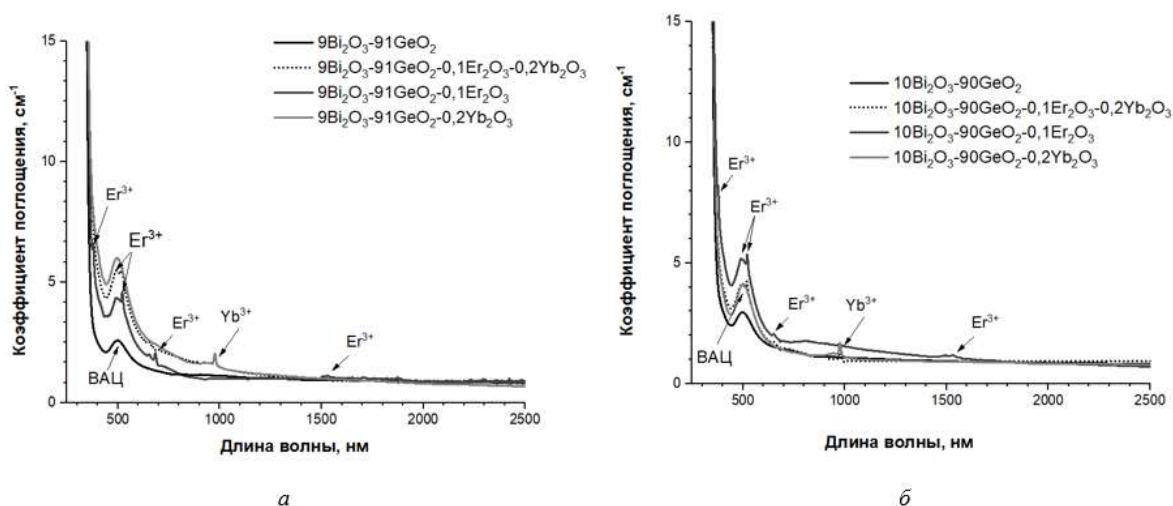


Рис. 1. Спектры поглощения: *а* – образцы с содержанием 9 мол. % Bi_2O_3 , *б* – образцы с содержанием 10 мол. % Bi_2O_3

Для серии с содержанием оксида висмута 9 мол.% (рис. 1а) наибольшая интенсивность плеча поглощения на 500 нм наблюдается в образце, легированном только иттербием. Среди образцов с содержанием висмута 10 мол.% (рис. 1б) наиболее

интенсивным является поглощение у образца эрбиевой серии. В спектрах поглощения образцов, легированных только Yb^{3+} , наблюдается рост интенсивности поглощения в области 500 нм, что связано с ростом количества ВАЦ. Вероятно, введение Yb^{3+} способствует стабилизации низковалентных форм висмута и обменному взаимодействию ионов иттербия и ВАЦ [4].

В солегированных стеклах при возбуждении 520 нм (рис. 2а) люминесценция ВАЦ практически не видна на фоне интенсивной люминесценции ионов РЗЭ. При возбуждении на 973 нм (рис. 2б) для солегированных образцов наблюдается интенсивная люминесценция ионов Yb^{3+} в диапазоне 950–1100 нм и Er^{3+} в диапазоне 1450–1650 нм, при этом люминесценция ВАЦ в спектре не проявляется.

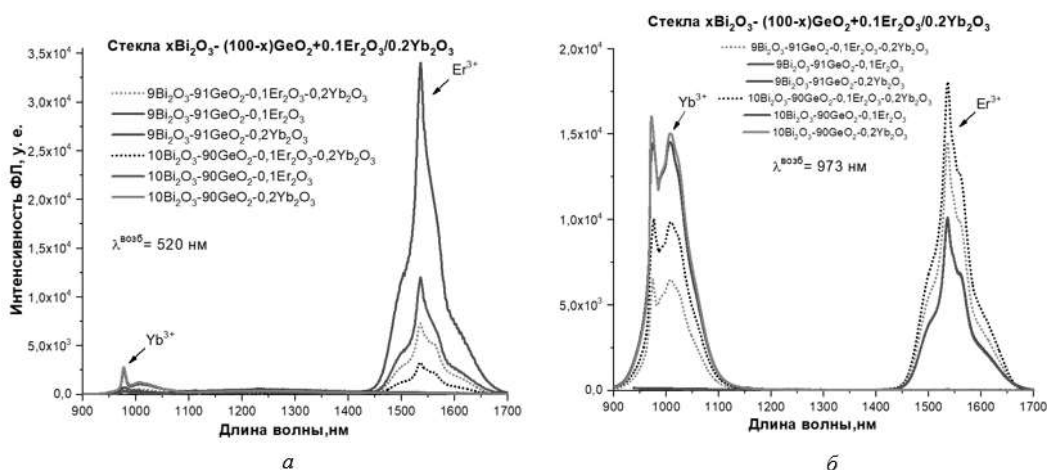


Рис. 2. Спектры ФЛ: *а* – $\lambda_{\text{возб}} = 520$ нм, *б* – $\lambda_{\text{возб}} = 973$ нм.

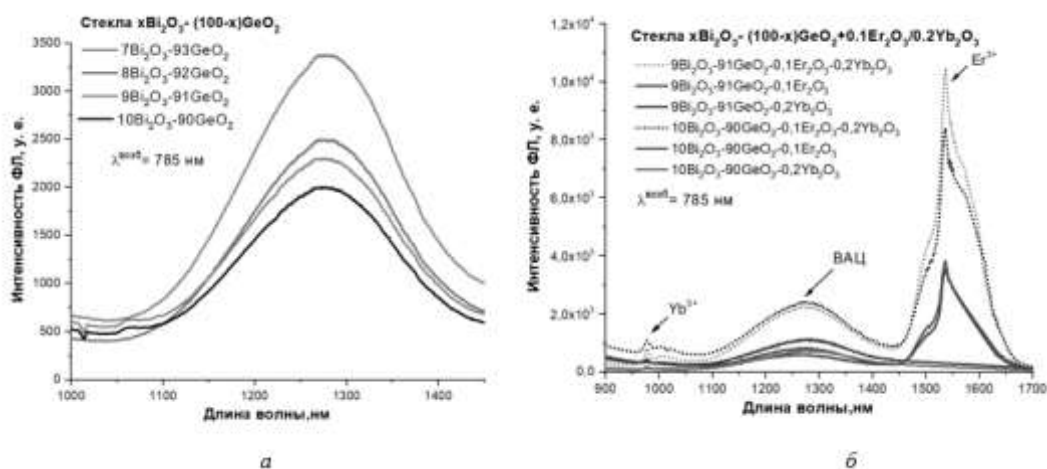


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции синтезированных стекол при возбуждении на 785 нм: *а* – нелегированная серия, *б* – легированная серия

При возбуждении на 785 нм во всех образцах наблюдается широкополосная люминесценция ВАЦ в диапазоне 1100–1450 нм (рис. 3). В спектрах легированных образцов дополнительно присутствует люминесценция РЗЭ. Интенсивность люминесценции ВАЦ, Er^{3+} и Yb^{3+} возрастает с переходом от монолегированных образцов к солегированным, что объясняется обменным взаимодействием ионов Yb^{3+} с Er^{3+} и ВАЦ [5, 6].

Солегирование висмутгерманатных стекол ионами эрбия и иттербия позволяет уширить диапазон люминесценции стекол (980–1650 нм) при возбуждении лазером на длине волны 785 нм за счет процессов обменного взаимодействия между ионами Er^{3+} , Yb^{3+} и ВАЦ.

Список литературы:

1. Bochentyн B. The properties of reduced Bi-Ge-O glasses for thermoelectric devices / Bochentyн B., Karczewski J., Gazda M., Kusz B. // *Procedia Engineering*. 2015. Vol. 98. P. 46–50.

2. Sokolov V., Plotnichenko V., Dianov E. Origin of broadband near-infrared luminescence in bismuth-doped glasses // *Optical Letters*. 2008. Vol. 33. Is. 13. P. 1488–1490.

3. Sun H. Upconversion fluorescence property of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped novel bismuth-germanium glass / Sun H., Zhang L., Zhang J., Wen L., Yu C., Dai S., Hu L., Jiang Z. // *Solid State Communications*. 2005. Vol. 133. Is. 12. P. 781–784.

4. Li W. Violet-green excitation for NIR luminescence of Yb^{3+} ions in $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ glasses / Li W., Cheng J., Zhao G., Chen W., Hu L., Guzik M., Boulon G. // *Optics Express*. 2014. Vol. 8. P. 8831–8842.

5. Bahari Poor H. Ultrasonic and optical properties and emission of $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ doped lead bismuth-germanate glass affected by $\text{Bi}^+/\text{Bi}^{2+}$ ions / Bahari Poor H., Sidek H.A.A., Zamiri R. // *Journal of Luminescence*. 2013. Vol. 143. P. 526–533.

6. Bahari H. The effect of bismuth on the structure and mechanical properties of $\text{GeO}_2\text{-PbO-Bi}_2\text{O}_3$ ternary bulk glass system/ Bahari H., Abd Aziz S.H., Kamari H.M., Yunus W.M.M., Adikan F.R.M. // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2012. Vol. 120. P. 280–285.

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НЕОДИМА В ОКСОХЛОРИДНЫХ СВИНЦОВО-СИЛИКАТНЫХ СТЁКЛАХ

А.М. Сластухина, Е.А. Богоявленова, Д.А. Бутенков, К.И. Рунина,
О.Б. Петрова

*Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева, Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д.9.
E-mail: anna.m.slast@gmail.com, тел.: 8(915) 797-27-52*

Oxochloride lead-silicate glass is a material that has demonstrated promising spectral and luminescent properties in the mid-IR range. However, working with such systems is associated with a number of difficulties, including pyrohydrolysis and volatilization of the halide components of the batch, the loss of which can reach up to 50% of the initial amount, which adversely affects the functional characteristics. That is why the optimization of the technique for the synthesis of oxochloride lead-silicate glasses is of current interest task.

Оксохлоридные свинцово-силикатные стекла представляют собой материал, продемонстрировавший перспективные спектрально-люминесцентные свойства для применений в среднем ИК диапазоне [1]. Однако работа с такими системами сопряжена с рядом трудностей, в том числе пирогидроллиз и улетучивание галогенидных компонентов шихты, потери которых могут достигать до 50% от введённого количества, что отрицательно сказывается на функциональных характеристиках. Именно поэтому оптимизация методики синтеза оксохлоридных свинцово-силикатных стёкол является актуальной задачей.

Одним из способов решения проблемы улетучивания галогенидных компонентов системы является двухстадийная методика синтеза. На 1 этапе синтеза варится оксидный прекурсор в системе $PbO-SiO_2$, на 2 этапе к прекурзору добавляется галогенид свинца [2].

Целью данной работы являлось исследование спектрально-люминесцентных свойств Nd^{3+} в оксохлоридных свинцово-силикатных стеклах со сниженными потерями шихты.

На первом этапе синтезировали прекурсор состава $50PbO-$

50SiO₂ навеской в 50 грамм, при 1100°C в течение двух часов. На втором – полученное стекло размалывалось в ступке и смешивалось с хлоридом свинца и фторидом неодима. Полученную шихту варили при 900°C в течение 30 минут в корундовом тигле с крышкой. Затем расплав отливали в стальную форму и быстро прижимали сверху стальной пластиной. Навеска для синтеза оксохлоридного стекла составляла 10 грамм. В таблице 1 представлены составы синтезированных стекол: номинальные и реальные, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом (СЭМ-РСМА).

Таблица 1. Номинальные и реальные составы синтезированных стекол в системе PbCl₂-PbO-SiO₂-NdF₃

№	Состав шихты, мол. %	Состав по данным РСМА, мол. % ± 1
1	50PbO-50SiO ₂	49PbO-50SiO ₂ -1Al ₂ O ₃
2	5PbCl ₂ -47PbO-47SiO ₂ -1NdF ₃	3,1PbCl ₂ -49PbO-45SiO ₂ -0,4NdF ₃ - 2,5Al ₂ O ₃
3	10PbCl ₂ -44,5PbO-44,5SiO ₂ - 1NdF ₃	7,2PbCl ₂ -46,9PbO-42,7SiO ₂ -0,3NdF ₃ - 2,9Al ₂ O ₃
4	15PbCl ₂ -42PbO-42SiO ₂ -1NdF ₃	14,5PbCl ₂ -45,3PbO-32,2SiO ₂ -0,3NdF ₃ - 7,7Al ₂ O ₃
5	17,5PbCl ₂ -40,75PbO-40,75SiO ₂ - 1NdF ₃	14,4PbCl ₂ -42,6PbO-37,4SiO ₂ -0,7NdF ₃ - 4,9Al ₂ O ₃
6	20PbCl ₂ -39,5PbO-39,5SiO ₂ - 1NdF ₃	22,9PbCl ₂ -42,4PbO-32,4SiO ₂ -0,6NdF ₃ - 1,7Al ₂ O ₃

Для наглядности реальные и номинальные составы стёкол, без учета вхождения Al₂O₃, были нанесены на треугольник Гиббса (рис. 1). Видно, что реальные составы изменились не сильно.

Спектры оптического поглощения фиксировали с помощью спектрофотометра JASCO V-770 с диапазоном измерения 190-2700 нм. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) Nd³⁺ в стеклах исследовали с помощью спектрометра OceanOptics QE65000. Возбуждение люминесценции происходило диодом с длиной волны 785 нм. Съёмка осуществлялась при комнатной температуре. Для измерений использовались плоскопараллельные полированные пластинки,

предварительно выточенные из исходных стекол.

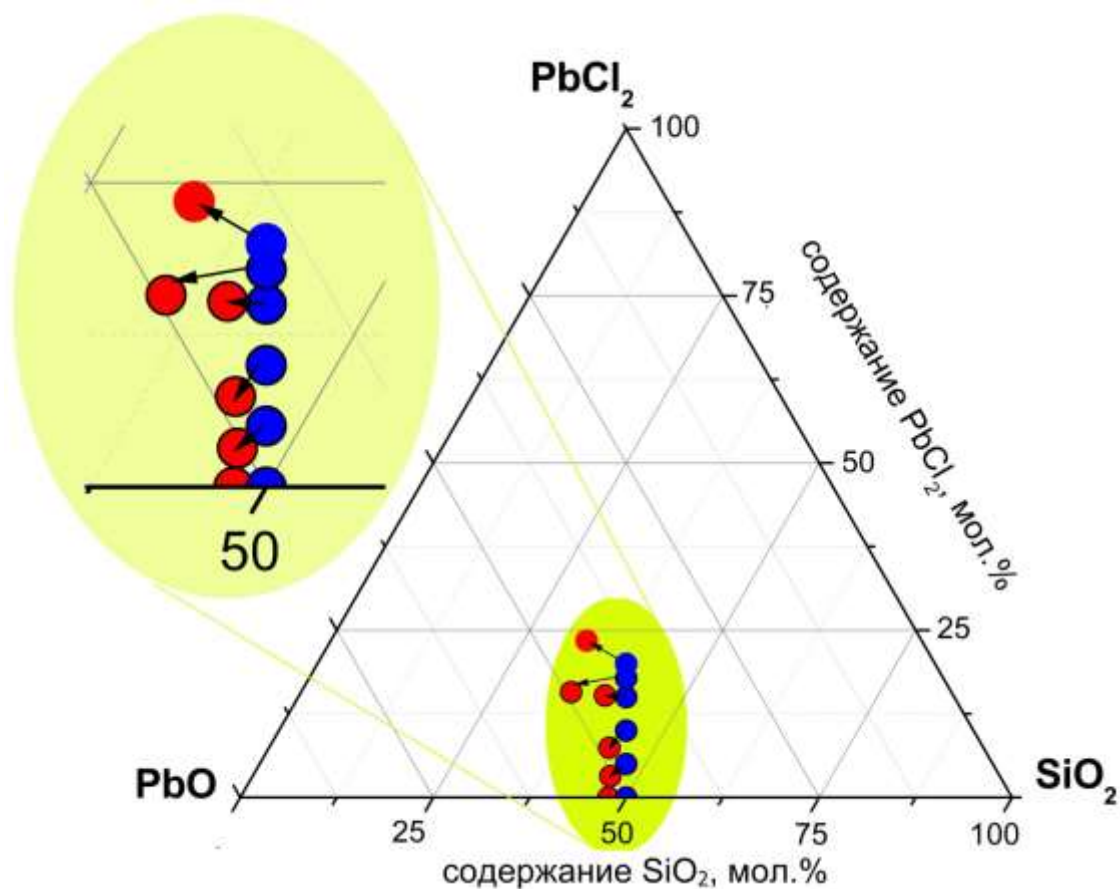


Рис. 1. Треугольник Гиббса для системы $\text{PbCl}_2\text{-PbO-SiO}_2\text{-NdF}_3$:
● - номинальный состав стекол, ● - измеренный состав стекол

Как видно из спектров поглощения (рис. 2), на всех спектрах поглощения присутствуют пики, обусловленные электронными переходами ионов Nd^{3+} [3]. Интенсивности этих переходов различаются, что говорит о неравномерном вхождении ионов неодима в состав стекла, предположительно в результате ликвации.

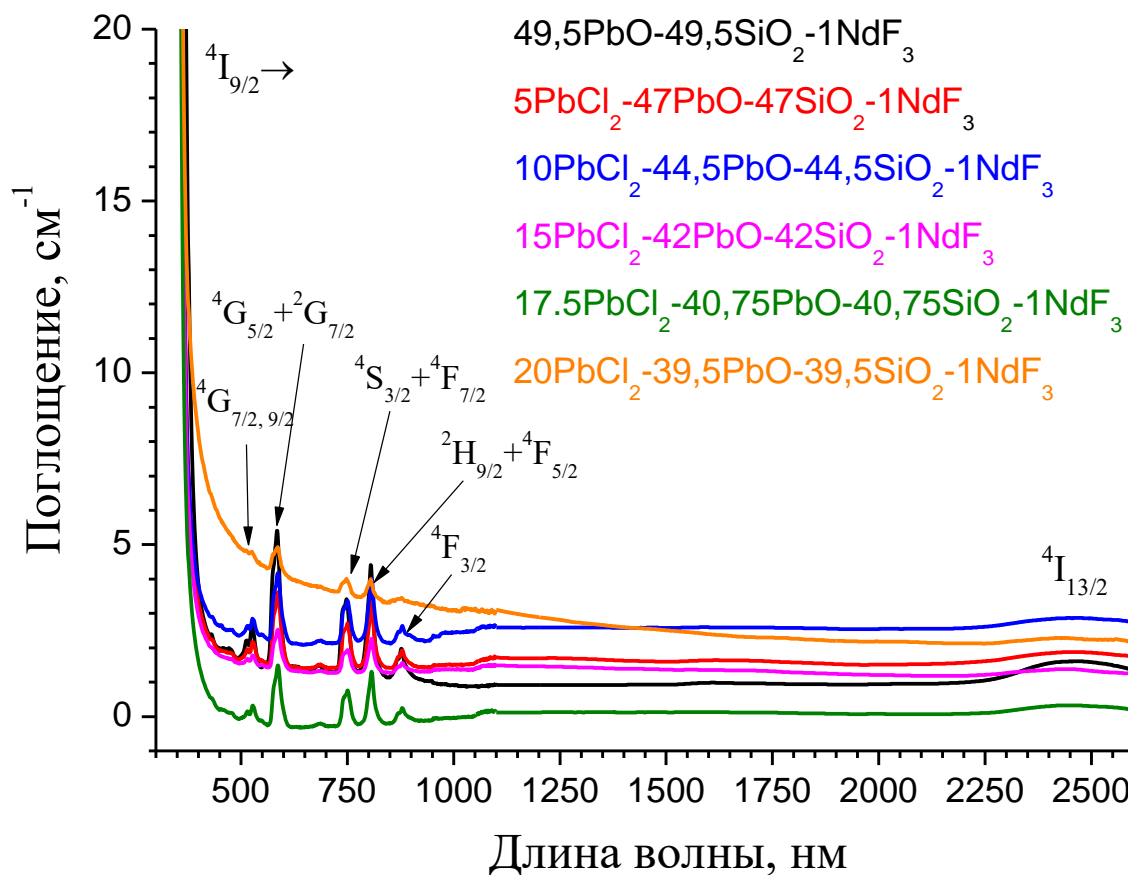


Рис. 2. Спектры поглощения стекол в системе $\text{PbCl}_2\text{-PbO-SiO}_2\text{-NdF}_3$

Все синтезированные в ходе работы стекла проявляют интенсивную люминесценцию, типичную для Nd^{3+} . На рис. 3 представлены спектры с максимумом на длине волны около 880 нм, относящиеся к электронному переходу ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$. Данный переход является сверхчувствительным к окружению оптического центра, он проявляет штарковскую структуру и демонстрирует гипсохромный сдвиг на 0,5 нм (рис. 4).

Гипсохромный сдвиг сверхчувствительного перехода указывает на смену окружения ионов Nd^{3+} с оксидного на более хлоридное [4].

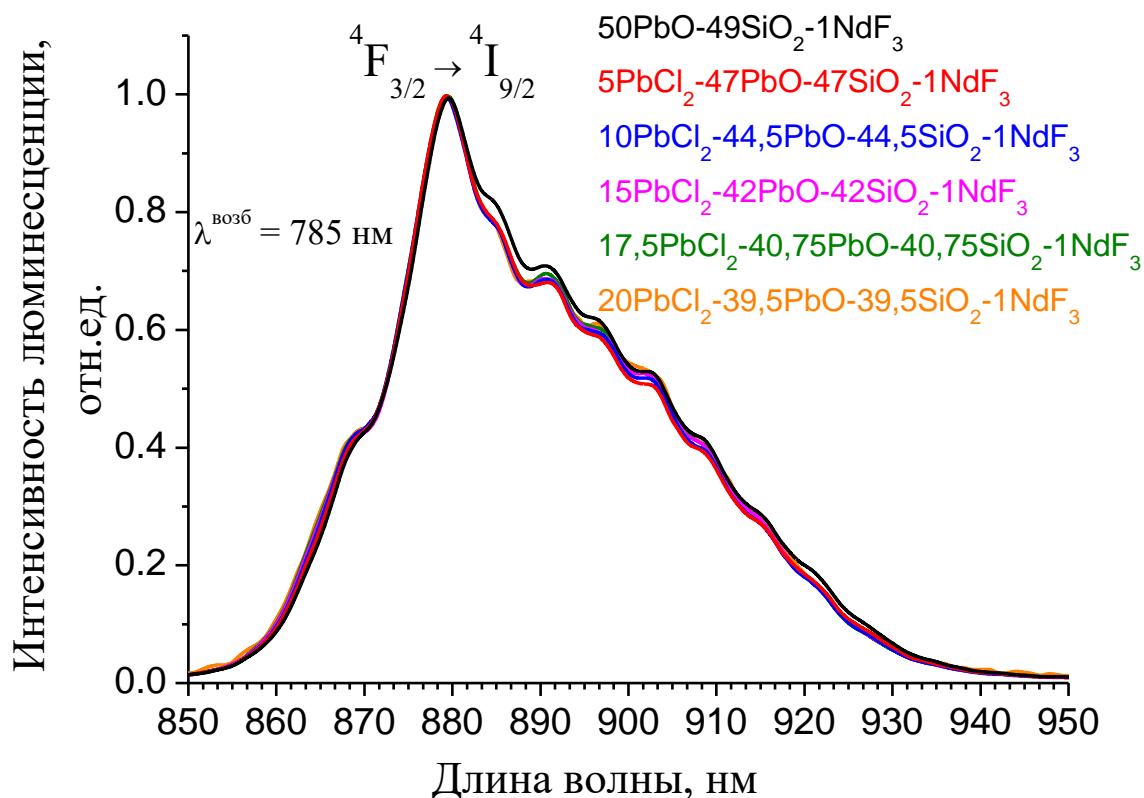


Рис. 3. Спектры люминесценции на переходе ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$

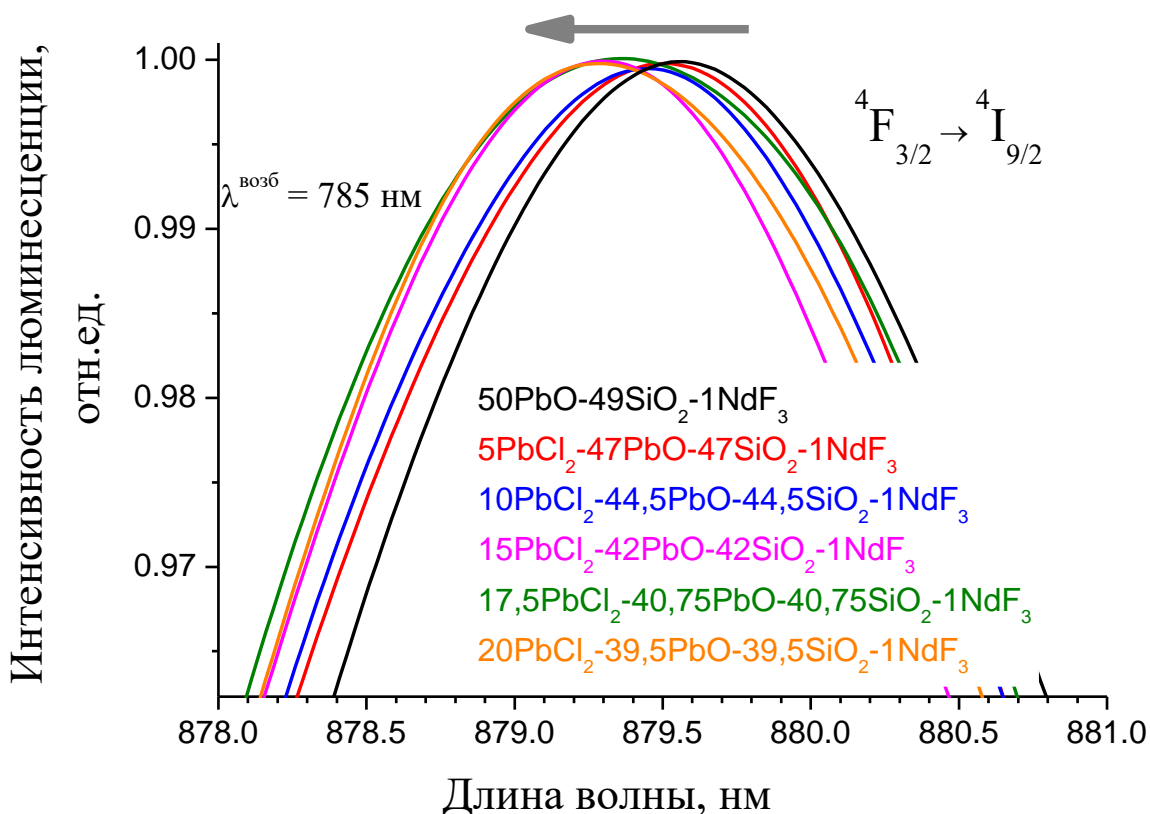


Рис. 4. Гипсохромный сдвиг на переходе ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$

Таким образом, синтезированы оксохлоридные свинцово-силикатные стекла с уменьшенными потерями шихты. Исследованы

спектрально-люминесцентные свойства Nd^{3+} в данных матрицах. Методика синтеза нуждается в дальнейшей оптимизации для лучшего растворения легирующей добавки и уменьшения содержания ОН-групп.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, грант FSSM-2020-0005.

Список литературы:

1. Бутенков Д. А., Слостухина А. М., Рунина К. И., Гришечкин М. Б., Петрова О. Б., Леонович Б. Н. Синтез и люминесцентные свойства оксохлоридных свинцовосиликатных стекол, активированных неодимом // *Российский химический журнал* (2022) Т. 66, №3, С. 6–12.

2. Sokolov, I.A., Murin, I.V., Wiemhöfer, H.D., The nature of current carriers and electric conductivity in the $\text{PbCl}_2\text{-}2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ glasses. // *Glass. Phys. Chem.* (2000) V. 26, P. 148–157.

3. Brown E., Hömmerich U., Bluiett A. G., Trivedi S. B., Zavada J. M. Synthesis and spectroscopic properties of neodymium doped lead chloride // *J. of App. Phys.* (2007) V. 101, N 11, P. 1–7.

4. Дорошенко М. Е. Активные среды спектрально позиционированных лазеров ИК диапазона. Диссертация на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук. Москва, 2005.

СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ ФТОРИДА ЦИНКА С БИС-(8-ОКСИХИНОЛЯТОМ) ЦИНКА МЕТОДОМ СООСАЖДЕНИЯ

П.В. Стрекалов¹, М.Ю. Андреева¹, К.И. Рунина¹, М.Н. Маякова^{1,2},
О.Б. Петрова¹

¹Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д.9.

²Федеральный исследовательский центр «Институт общей физики
им. А.М. Прохорова Российской академии наук», Россия,
119991, Москва, ул. Вавилова, д. 38,
E-mail: strekalov_pavel@mail.ru, тел.: (495) 496-92-69

Powder hybrid materials based on organic phosphor bis-(8-hydroxyquinolate) of zinc (Znq_2) and inorganic matrix of zinc fluoride were synthesized. The powder hybrid materials were obtained by co-precipitation from aqueous-alcoholic solutions with ammonium fluoride under different conditions - different concentrations of the organic component, order of mixing of the reagents. The obtained hybrid materials exhibited effective broadband luminescence in the region of 390-700 nm.

Исследование органо-неорганических гибридных материалов (ГМ) активно развивается в течение последних двадцати лет, и в настоящее время данная область исследований занимает значительное место среди материаловедческих работ.

Исследованиям синтеза и характеристик производных лигандов 8-оксихинолина и их различных металлокомплексов уделяется большое внимание [1]. Соединение 8-оксихинолина или его производных с ионами металлов, таких как Zn [2], Yb [3], Al [4], позволяет получать различные люминесцентные материалы, обладающие эффективной фотолюминесценцией, высоким квантовым выходом, стабильностью. Несмотря на многочисленные исследования производных 8-оксихинолина и их металлокомплексов, влияние различных заместителей в металлокомплексах 8-оксихинолина на флуоресцентные свойства изучалось редко. Выбор фторсодержащих 8-оксихинолиновых комплексов обусловлен специфическими свойствами атома фтора, благодаря которым, например, фторсодержащие органические

полупроводники обладают высокой электронной мобильностью, прекрасной устойчивостью на воздухе, низкой температурой сублимации и уширенной энергетической щелью. Ранее нами уже были получены гибридные материалы на основе PbF_2 -содержащих матриц методом соосаждения [5-7] с использованием металлоорганического люминофора 8-оксихинолята лития (Liq), которые показали высокую эффективность люминесценции, что в сочетании с более коротковолновым, чем у всех известных 8-оксихинолятов, спектром представляется перспективным. Выбор системы фторид цинка - бис-(8-оксихинолят) цинка ($\text{ZnF}_2\text{-Znq}_2$) основан на необходимости исключить из исследования фактор влияния обменных реакций между металлокомплексом и матрицей, которые возможны в ранее исследованных системах $\text{PbF}_2\text{-Liq}$ [6], $\text{SrF}_2\text{-Liq}$ [8], $\text{PbF}_2\text{-YF}_3\text{-Liq}$ и $\text{PbF}_2\text{-LaF}_3\text{-Liq}$ [9].

Синтез проводили методом соосаждения из водных растворов, основанным на методике получения порошков фторидов [6]. В качестве исходных веществ использовались нитрат цинка (ОСЧ. 99,99%, ХИММЕД), фторид аммония (ОСЧ-«27-5», ТУ 2612-007-5685325202010, ТЕСН System), этиловый спирт (ОСЧ) и бис-(8-оксихинолят) цинка (рис.1).

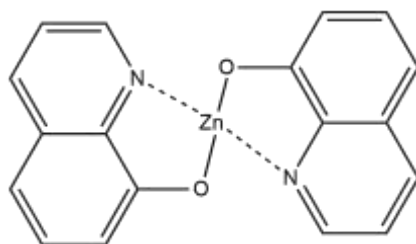


Рис. 1. Молекула бис-(8-оксихинолята) цинка (Znq_2)

На первой стадии синтеза было проведено смешение исходных водных растворов нитрата цинка ($C_{1M} = 15,85 \text{ M}$ и $C_{2M} = 28,81 \text{ M}$) и бис-(8-оксихинолята) цинка, растворенного в этаноле до получения насыщенного раствора. Такой выбор концентрации обусловлен растворимостью нитрата цинка, эти значения соответствовали концентрациям в 2 и 1,1 раза ниже предела растворимости. На

второй стадии синтеза было проведено осаждение конечного продукта, где в качестве фторирующего агента был использован водный раствор фторида аммония. Для обеспечения локального избытка нитрата или фторирующего агента в процессе синтеза были использованы различные порядки смешения реагентов, условно обозначенные как «прямой синтез» (покапельное добавление раствора фторида аммония к раствору, полученному на первой стадии синтеза при постоянном перемешивании) и «обратный синтез» (покапельное добавление раствора, полученного на первой стадии синтеза к раствору фторида аммония при постоянном перемешивании).

Затем образовавшийся в результате синтеза осадок был отделён от жидкой фазы посредством центрифугирования и промыт водным раствором фторида аммония (3 об.%) до отрицательной реакции дифениламина на нитрат-ионы. Последующая сушка продукта была проведена при 40-50 °С.

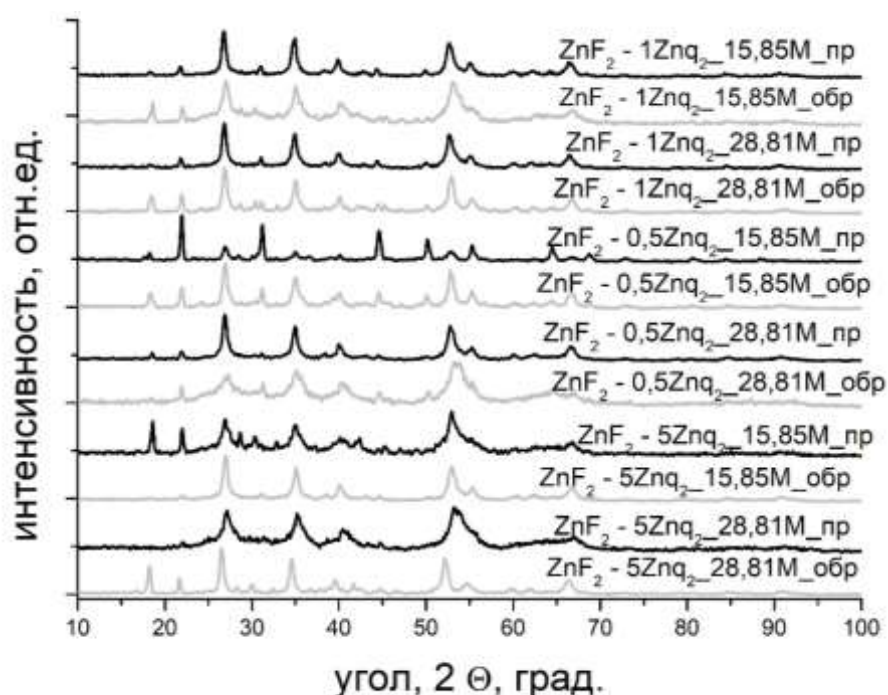


Рис. 2. Рентгенограммы ГМ системы ZnF_2-Znq_2

На рисунке 2 представлены дифрактограммы образцов системы ZnF_2-Znq_2 с содержанием Znq_2 равным 0,5 мас.%; 1 мас.% и 5 мас.%.

Во всех порошках при номинальных концентрациях фторида цинка 15,85 М и 28,81 М. основной фазой является тетрагональная модификация ZnF_2 . Однако многие порошки, особенно полученные обратным методом синтеза, характеризуются наличием неупорядоченной структуры и дополнительных пиков. Это объясняется тем, что образцы являются наиболее гидратированными с образованием тетрагидрата фторида цинка ($ZnF_2 \cdot 4H_2O$). Стоит отметить, что с уменьшением содержания воды в процессе прямого синтеза кристаллизация становится более отчетливой, что может быть связано с более высокой степенью фторирования этих образцов.

Согласно полученным данным спектрально-люминесцентного анализа (рис. 3 а), можно сделать вывод о том, что наиболее удачными образцами являются два ГМ, полученных при обратном методе соосаждения с номинальным содержанием нитрата цинка (II) 28,81М и концентрацией люминофора равной 5 масс.%.

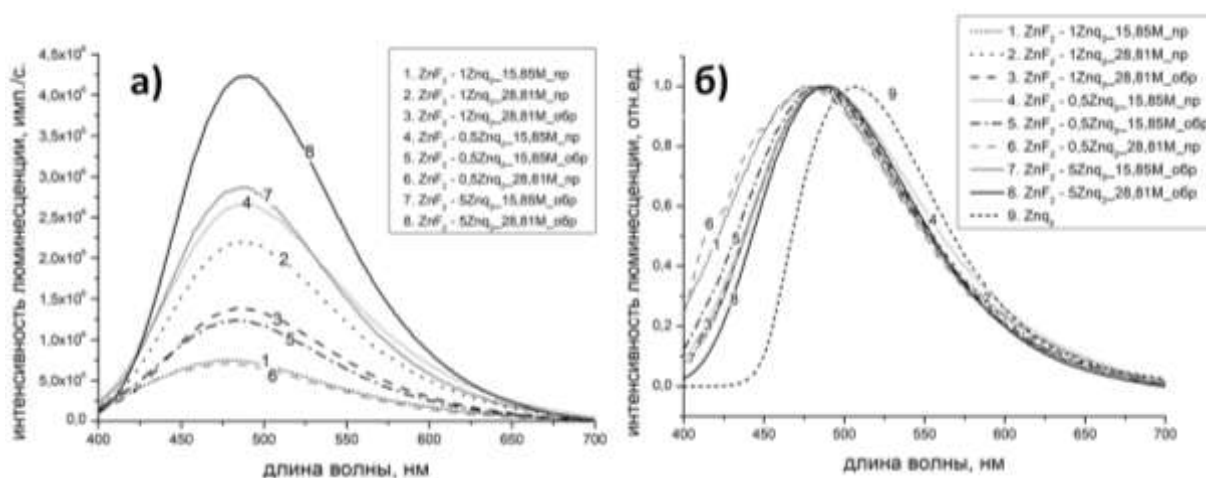


Рис.3. Спектры люминесценции ГМ (а), нормированные спектры люминесценции ГМ (б), ($\lambda^{возб} = 377$ нм)

Максимумы фотолюминесценции (ФЛ) ГМ лежат в области 420-440 нм, и находятся в более коротковолновой области, в сравнении с максимумом полосы ФЛ исходного порошкового бис-(8-оксихинолята) цинка (рис. 3 б). Таким образом, коротковолновая компонента не связана с центрами Znq_2 . Можно предположить, что введение электроноакцепторных групп, таких

как фтор (F-группа в положении С-6) в бензольное кольцо оксихинолина может привести к синему сдвигу длины волны люминесценции полученных гибридных материалов. Энергетический зазор между НОМО и LUMO увеличится, и длина волны флуоресценции соединений будет уменьшаться [10]. Так же стоит отметить, что фронтальная (*fac*-) конформация, согласно квантово-химическим расчетам, тоже демонстрирует сдвиг спектральной полосы ФЛ в более коротковолновую область спектра относительно спектральной полосы ФЛ меридионального (*mer*-) изомера [11].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, грант FSSM-2020-0005.

Список литературы:

1. Barberis V.P., Mikroyannidis J.A. Synthesis and optical properties of aluminum and zinc quinolates through styryl substituent in 2-position // *Synth. Met.* (2006) V.156. P. 865–871.
2. Ghedini M., et al. Fine-tuning the luminescent properties of metal-chelating 8-hydroxyquinolines through amido substituents in 5-position // *Inorg. Chim. Acta* (2004) V.357. P.33–40.
3. Khreis O.M., et al 980 nm electroluminescence from ytterbium tris (8-hydroxyquinoline) // *Org. Electron.* (2001) V.2. P.45–51.
4. Mishra A., et al. Synthesis of 5-alkoxymethyl- and 5-aminomethyl-substituted 8-hydroxyquinoline derivatives and their luminescent Al(III) complexes for OLED applications // *Tetrahedron Lett.* (2004) V.45. P. 6265–6268.
5. Avnir D., Levy D., Reisfeld R. The nature of silica cage as reflected by spectral changes and enhanced photostability of trapped rhodamine 6G // *J. Phys. Chem.* (1984) V. 88. P. 5956–5959.
6. Стрекалов П. В., и др. Люминесцентные гибридные материалы на основе органических люминофоров и фторида свинца // *Цветные металлы* (2021) № 10. С .25-31
7. Anurova M.O., et al. The effect of borate glass matrix on the luminescence properties of organic-inorganic hybrid materials // *Phys.*

and Chem. of Glasses: Eur. J. of Glass Sci. and Tech. Part B (2019) V. 60, № 4. P. 140-145.

8. Стрекалов П. В., и др. Исследование спектрально-люминесцентных свойств гибридных материалов в системе фторида стронция с 8-оксихинолятом лития полученных методом соосаждения // Материалы XIX Международной молодежной конференции по люминесценции и лазерной физике. Иркутск, Россия, 3-8 июля 2023 г., (2023) с. 189–190.

9. Strekalov P. V., et al. Synthesis of luminescent hybrid materials in the $\text{PbF}_2\text{-La(Y)F}_3\text{- (8-hydroxyquinolate)}$ lithium system by co-precipitation technique // *IEEE Proceedings of International Conference Laser Optics (ICLO-2022)*, (2022) P. 350.

10. Y.-W. Shi, et al. Fluorinated Alq_3 derivatives with tunable optical properties// *Chem. Commun.* (2006) P. 1941-1943.

11. Braun M., et. al. A new crystalline phase of the electroluminescent material tris (8-hydroxyquinoline) aluminum exhibiting blueshifted fluorescence // *J. Chem. Phys.* (2001) V. 114. No. 21. P. 9625-9632.

ВЛИЯНИЕ ЭКСЦЕНТРИСИТЕТА СВЕТОВОДА НА ПАРАМЕТРЫ СОЕДИНЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

О.Р. Ходасевич¹, О.П. Рябычина²

¹ Учреждение образования Белорусская государственная академия связи, Беларусь, 220086, г.Минск, ул.Скорины 8/2, o.khodasevich@bsac.by

² Учреждение образования Белорусская государственная академия связи, Беларусь, 220086, г.Минск, ул.Скорины 8/2, o.ryabichina@bsac.by

The results of the analysis of the influence of an optical fiber eccentricity on the signal attenuation at the of optical fibers connection are presented. The dependence of the quality of the connection on the year of manufacture of the optical fiber, the manufacturer, as well as the method of optical fibers alignment are discussed. The PAS method of optical fiber alignment and the features of its use in order to minimize of the optical signal power loss are considered.

При передаче информации по волоконно-оптическим каналам связи большое значение имеет качество построения линии связи, поскольку даже небольшие оптические неоднородности, рассогласование параметров оптических волокон, неточность соединения могут привести к значительному ослаблению информационного сигнала. Световод состоит из сердцевины с показателем преломления n_1 и оболочки, с показателем преломления n_2 , где для выполнения условия внутреннего отражения $n_1 > n_2$. Оптический сигнал передается как правило по сердцевине световода, поэтому при соединении двух оптических волокон между собой их сердцевины должны быть точно совмещены для прохождения сигнала из одного оптоволокна в другое с минимальными потерями. Поскольку любая волоконно-оптическая система связи состоит из нескольких элементов или устройств, соединенных между собой оптическими световодами (кабелями, патч-кордами), то вопрос высокоточного и качественного соединения оптических волокон между собой имеет важное значение, особенно, если таких соединений в канале связи несколько.

В идеале поперечное сечение оптоволокна является практически круглым с сердцевиной в точности по центру, однако в реальности это не так. Само оптоволокно может иметь эллиптичность, его диаметр (и диаметр сердцевины) может быть неравномерным, микроусловия техпроцесса могут изменяться – в результате чего сердцевина может располагаться не точно по центру. Это отклонение получило название «core to cladding concentricity error» (СССЕ) – ошибка концентричности сердцевины и оболочки оптоволокна (рис.1). В технической литературе этот параметр часто называют эксцентриситетом.

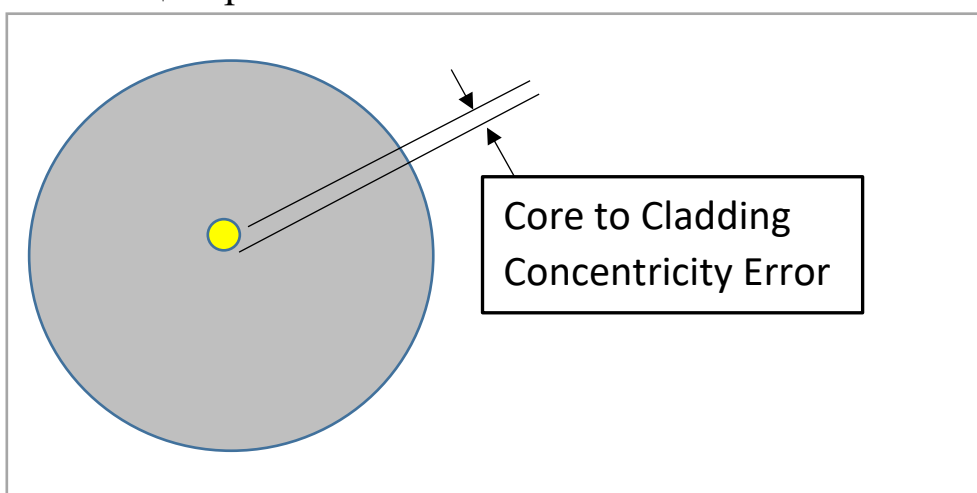


Рис.1. – Ошибка концентричности сердцевины и оболочки оптоволокна

Оптические волокна, используемые сегодня, имеют диаметр оболочки 125 мкм и диаметр сердцевины 50-62 мкм (многомодовое оптоволокно) или 8-10 мкм (одномодовое оптоволокно). В первом случае диаметр сердцевины составляет почти половину диаметра оптоволокна, и поэтому процесс соединения таких оптических волокон не вызывает особенных проблем. Во втором случае диаметр сердцевины составляет примерно 7% от диаметра оптоволокна, и ошибка концентричности сердцевины и оболочки может привести к рассовмещению сердцевины оптических волокон при их соединении и, следовательно, к потере сигнала (рис.2).

Практические опыты по соединению оптических волокон (путем совмещения их по оболочке), изготовленных разными производителями и разного года выпуска, показали, что значения затухания на месте соединения имеет значительный разброс

значений – от 0,05 дБ до более 2 дБ и не имеет какой-либо закономерности.

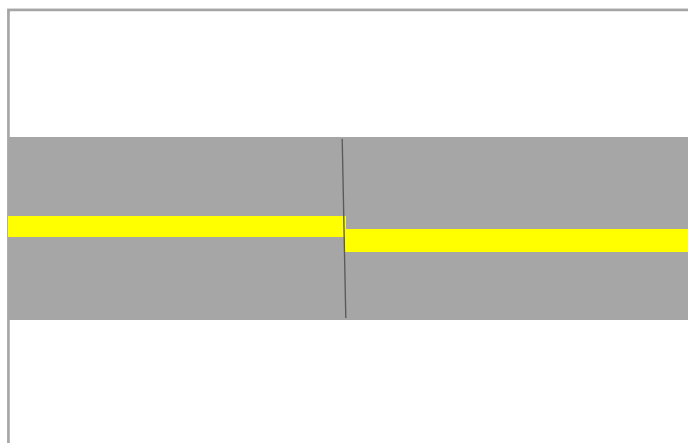


Рис.2. – Расхождение сердцевин оптических волокон в месте соединения из-за эксцентриситета

Для решения проблемы эксцентриситета были приняты следующие меры. Во-первых, введены строгие нормативы для производителей оптоволокна. В частности, для наиболее широко используемых типов оптических волокон – стандартов G.652 и G.657 были определены значения СССЕ соответственно не более 0,6 мкм и не более 0,5 мкм [1]. Однако, несмотря на это, а также что технологические процессы сегодня постоянно совершенствуются, значение СССЕ в той или иной мере присутствует практически всегда.

Во-вторых, поскольку для качественного соединения оптических волокон сегодня используется процесс сварки (спайки), то производители аппаратов для сварки оптоволокна внесли в работу такого оборудования специальный режим, чтобы нивелировать производственную погрешность изготовления оптоволокна.

Сущность этого режима состоит в том, что оптические волокна перед соединением должны быть совмещены по их сердцевинам. Рассмотрим этот режим на примере одного из наиболее широко используемых сегодня методе PAS (Profile Aligning System) – методе юстировки по профилю показателя преломления [2]. Метод PAS использует законы геометрической оптики. По сути оптоволокно представляет собой стеклянный цилиндр, который можно

представить, как двояковыпуклую линзу. Если расположить источник света перпендикулярно оптоволокну, то его лучи, проходя через такую «линзу» будут фокусироваться в некой точке. Поскольку показатель преломления оболочки и сердцевины оптоволокну разные, то свет, проходя через оболочку и сердцевину, будет преломляться по-разному, т.е. мы имеем две «линзы» с разными фокусными расстояниями. Далее с помощью системы фотоприемников можно получить некоторую картину распределения интенсивности света в пространстве, формируемую преломленными лучами. Цифровые алгоритмы обработки информации позволяют четко выделить область сердцевины оптоволокну, где интенсивность света будет больше, и область оболочки, где интенсивность света будет меньше (рис.3). После обнаружения сердцевины оптических волокон двигателя сварочного аппарата под управлением микроконтроллера совмещают их (рис.4, а) и далее волокна сплавляются посредством высоковольтной дуги.

Несмотря на простоту и эффективность метод PAS имеет определенные недостатки. Основной из них – невозможность продолжать юстировку волокон в процессе их сплавления, что может снижать точность итогового результата.

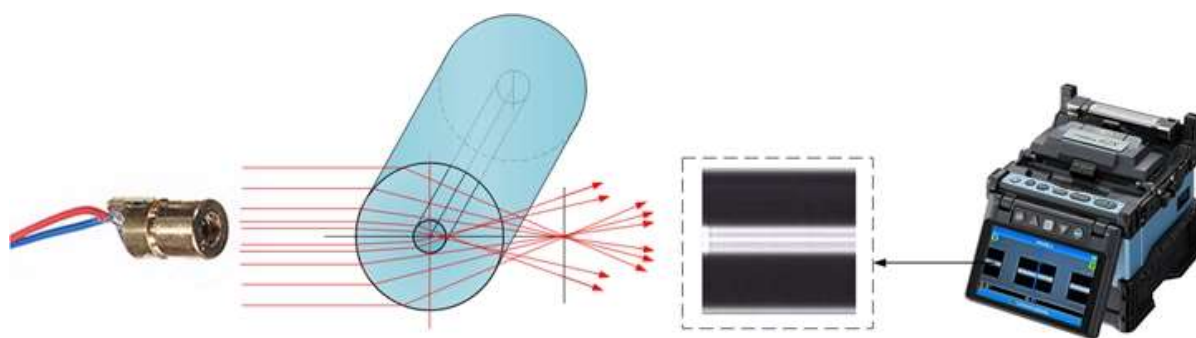


Рис.3. – Метод юстировки по профилю показателя преломления

Снижение точности совмещения сердцевины оптических волокон после их сварки обусловлено эффектом поверхностного натяжения расплавленного стекла при его нагреве/охлаждении. Во время действия разряда дуги при соединении оптических волокон

силы поверхностного натяжения пытаются выровнять края оболочек волокон, а сердцевины в это время расходятся (рис.4, б). Для решения этой проблемы для сварочных аппаратов с юстировкой по сердцевине предусмотрен специальный режим, который оценивает величину «ступеньки», образующейся во время смещения оптических волокон при выравнивании их сердцевин. Если «ступенька» велика, то аппарат дополнительно сдвигает волокна на величину, необходимую для нейтрализации эффекта поверхностного натяжения (рис.4, в). Когда оптические волокна плавятся сила поверхностного натяжения частично смещает оболочки назад, и сердцевины выравниваются (рис.4, г). Поскольку идеальный дополнительный сдвиг рассчитать практически невозможно, потери всё равно неизбежны, но они значительно ниже, чем при обычной сварке.

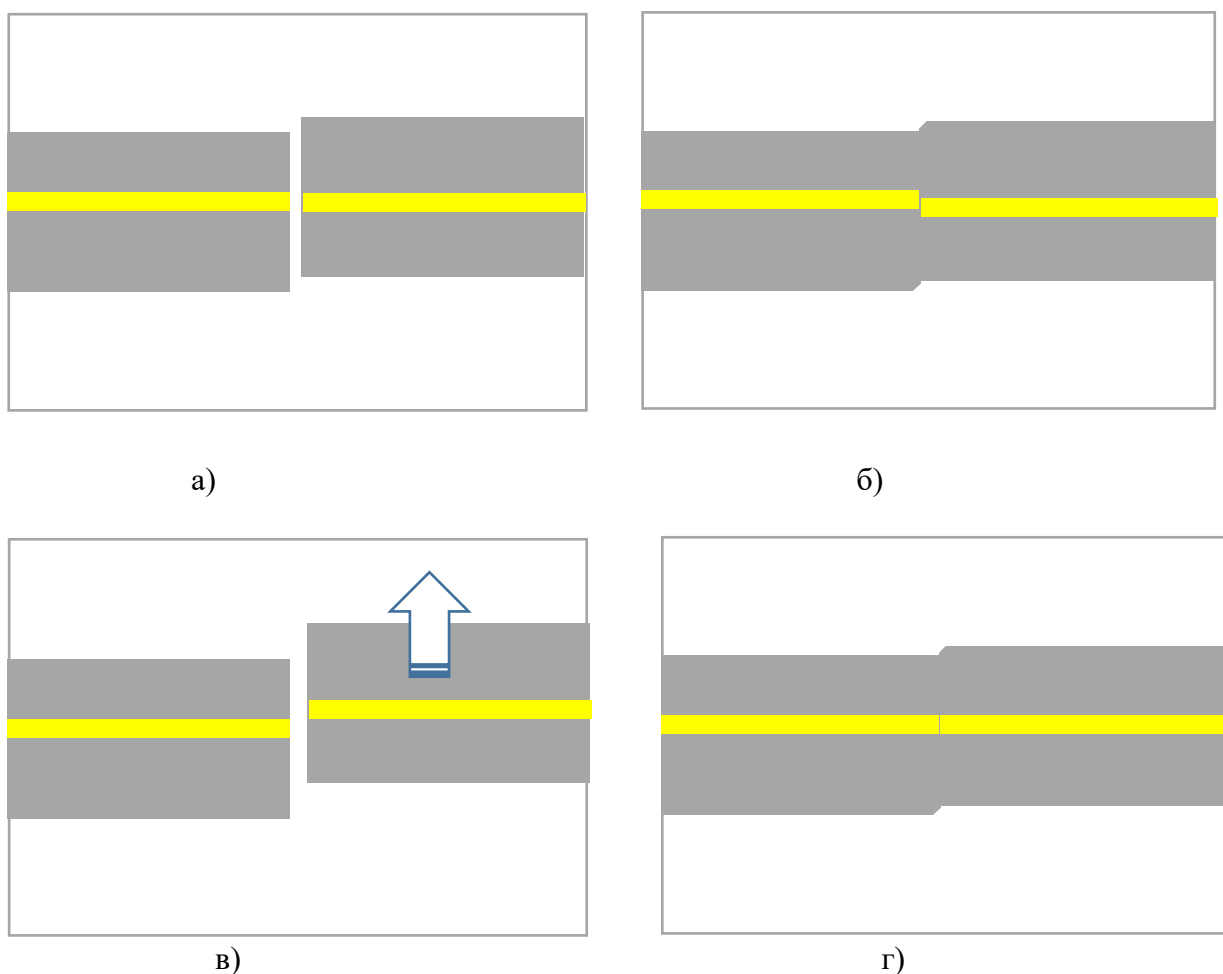


Рис.4. – Действие поверхностного натяжения при сварке

Режим юстировки с предварительным сдвигом имеют практически все современные сварочные аппараты, использующие юстировку по сердцевине, хотя каждый производитель называет его по-разному, например, у сварочных аппаратов Sumitomo специальный режим выравнивания называется IAS, у Fujikura данный режим носит название ECF и т.д.

Практические опыты по соединению оптических волокон (путем совмещения их по сердцевине) показали, что затухание на месте соединения имеет в основном значение в пределах 0,01-0,05 дБ, редко до 0,1 дБ. Причем, чем меньше «ступенька» основного смещения оптических волокон, тем больше может оказаться затухание. То есть при малом значении СССЕ режим дополнительного сдвига может наоборот привести к ухудшению результата сварки оптоволокна. Отсюда можно сделать вывод: при сварке оптических волокон (кабелей) известных производителей, изготовленных в течение последних 10-15 лет, с заявленным низким эксцентриситетом (СССЕ < 0,05 мкм) режим предварительного сдвига включать не нужно. Он необходим только если параметры затухания сигнала на соединении, полученном при обычном режиме сварки, не будут удовлетворять необходимым значениям.

Список литературы:

1. Рекомендации МСЭ-Т G.652 - G.657. Характеристики одномодового оптического волокна и кабеля // Международный союз электросвязи [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.itu.int/ITU-T/recommendations/rec.aspx?rec=8976&lang=ru>. Дата доступа: 15.08.2023.

2. Сравнительные таблицы сварочных аппаратов для ВОЛС // Кросс-Р. Интернет портал [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://cross-r.ru/uploads/files/4.svarki/spec.pdf/> Дата доступа: 15.08.2023.

ПАРАМАГНИТНЫЕ ЦЕНТРЫ Gd^{3+} и Fe^{3+} В МОНОКРИСТАЛЛЕ Sc_2SiO_5

В.А. Важенин¹, А.П. Потапов¹, М.Ю. Артёмов¹, К.А. Субботин^{2,3},
А.В. Фокин¹, А.И. Титов^{2,3}, С.К. Павлов^{2,3}

¹ Уральский федеральный университет, Институт естественных наук и математики, Россия, 620000, Екатеринбург, пр. Ленина, 51

² Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38

³ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, 125047, Москва, пл. Мусская, 9
e-mail: andrej.fokin@urfu.ru тел.(343)3899723

Single crystals of scandium orthosilicate $Sc_2SiO_5:Gd$ and $Sc_2SiO_5:Fe$ were studied by the EPR method. The orientation dependences of positions of transitions of the detected two Fe^{3+} and one Gd^{3+} centers have been measured. The triclinic spin Hamiltonian parameters of these centers are determined.

Изучение монокристаллов силиката скандия Sc_2SiO_5 (SSO), с примесью ионов редкоземельных элементов (Tm^{3+} , Ho^{3+} , Nd^{3+}) интересно ввиду их возможного применения в твердотельных лазерах [1,2]

Кристаллы SSO являются структурным аналогом силиката иттрия Y_2SiO_5 , относятся к моноклинной сингонии, и имеют пространственную группу $C2/c$. Все атомы в структуре занимают позиции с локальной симметрией 1 (C_1), Si находится в искаженном кислородном тетраэдре, ионы Sc^{3+} занимают две неэквивалентные позиции с координационными числами 6 и 7 (Sc1 и Sc2). Каждая атомная позиция размножается элементами симметрии ячейки (инверсия и ось $C_2||b$) до четырех. При локализации парамагнитного центра в любой из трех позиций (Sc1, Sc2, Si) в ЭПР наблюдаются два магнитно-неэквивалентных спектра, переходящие друг в друга при повороте на 180° вокруг кристаллографической оси b . Если магнитное поле находится в плоскости ac , или если $\mathbf{B}||b$ (\mathbf{B} – индукция магнитного поля), то эти два спектра становятся эквивалентными.

В данной работе исследовались монокристаллы SSO, легированные гадолинием (электронная конфигурация ионов $Gd^{3+} 4f^7$, основное состояние $^8S_{7/2}$) и железом ($Fe^{3+} - 3d^5$, $^6S_{5/2}$). Кристаллы выращены методом Чохральского в иридиевом тигле в атмосфере азота. Номинальная (шихтовая) концентрация Gd_2O_3 в кристалле SSO:Gd составляла 0.005 wt%, концентрация Fe_2O_3 в SSO:Fe – 0.1 wt%. Измерения спектров ЭПР проводились на спектрометре X-диапазона Bruker EMX Plus при комнатной температуре в полях до 1.5 Т.

В ЭПР спектрах кристаллов SSO:Gd при вращении магнитного поля в двух ортогональных плоскостях обнаружены сигналы только одного центра Gd^{3+} , представленного двумя магнитно-неэквивалентными спектрами. Ранее такой центр уже наблюдался в [3]. Скорее всего он обусловлен ионом Gd^{3+} (ионный радиус $R = 0.938 \text{ \AA}$), локализованным в одной позиции скандия с семикратным кислородным окружением и ионным радиусом $R_i > 0.745 \text{ \AA}$ [4]. В ЭПР спектрах кристалла, легированного железом, помимо слабых сигналов гадолиния, присутствуют переходы, которые можно отнести к двум центрам Fe^{3+} , локализованным естественно в позициях скандия. Помимо этого, наблюдаются множество слабых сигналов, идентифицированных как принадлежащие случайной примеси марганца с ядерным спином 5/2 (Mn^{2+} , $S = 5/2$, или Mn^{4+} , $S = 3/2$).

Для описания спектров использовалась система координат $z||b$, ось x отстоит от кристаллографической оси c на 6 градусов. Спиновый гамильтониан для электронного спина $S = 7/2$ имеет вид [5]:

$$H_{sp} = \beta(\mathbf{BgS}) + 1/3 \sum_m (b_{2m}O_{2m} + c_{2m}\Omega_{2m}) + \frac{1}{60} \sum_m (b_{4m}O_{4m} + c_{4m}\Omega_{4m}) + \frac{1}{1260} \sum_m (b_{6m}O_{6m} + c_{6m}\Omega_{6m}), \quad (1)$$

где g – g -фактор, β – магнетон Бора, O_{nm} , Ω_{nm} – спиновые операторы Стивенса, b_{nm} , c_{nm} – параметры тонкой структуры. Для центров

железа с электронным спином $S = 5/2$ использовалось выражение (1) без шестого ранга.

Параметры спин-гамильтонианов центров найдены минимизацией среднеквадратичного отклонения расчетных (путем диагонализации комплексной матрицы восьмого порядка) от измеренных резонансных частот переходов. Перед оптимизацией параметров проведены идентификация номеров уровней переходов наблюдаемых угловых зависимостей. Полученные параметры приведены в таблице. Учет параметров шестого ранга практически не улучшал описания спектра в случае центров гадолиния, поэтому они не приводятся.

Параметры	Gd	Fe 1	Fe 2
g	1.990	2.000	2.000
b_{20}	2880	2240	6170
b_{21}	± 5500	± 18530	∓ 1060
b_{22}	2900	5110	6220
c_{21}	± 2980	± 4440	± 17680
c_{22}	100	-6050	7220
b_{40}	10	0	-100
b_{41}	± 80	± 80	∓ 240
b_{42}	40	80	350
b_{43}	∓ 50	± 230	∓ 500
b_{44}	- 15	-250	90
c_{41}	∓ 50	± 310	± 10
c_{42}	- 20	-210	50
c_{43}	∓ 5	± 550	∓ 1090
c_{44}	-60	250	-940
F(N)	47(588)	29(298)	93(430)

Таблица 1. Параметры тонкой структуры одного триклинного центра Gd^{3+} и двух центров Fe^{3+} в SSO при 300 К в МГц в системе координат $z||b$. Двойные знаки параметров соответствуют двум магнитно-неэквивалентным центрам. F - среднеквадратичное отклонение расчетных положений сигналов от экспериментальных, N – количество использованных в процедуре оптимизации экспериментальных резонансных полей

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации, тема № FEUZ-2023-0017 с использованием оборудования УЦКП "Современные нанотехнологии" УрФУ (рег. № 2968), поддержанного Минобрнауки РФ (проект 075-15-2021-677).

Список литературы:

1. L. Zheng, J. Xu, L. Su, H. Li, W. Ryba-Romanowski, R. Lisiecki, P. Solarz. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 121908 (2010)
2. X. Yang, E. Song, W. Xie. *Infrared Phys. Technol.* **85**, 154 (2017).
3. В.А. Важенин, А.П. Потапов, А.В. Фокин, М.Ю. Артёмов, В.А. Исаев. *ФТТ* **64**, 8, 967 (2022).
4. R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffr., Theor. Gen. Crystallogr.* **32**, 751 (1976).
5. С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. *Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп*. М., Наука, 1972, С. 121.

ОБЛАСТЬ, ПРОСТРАНСТВЕННОГО ЗАРЯДА В ЗАГЛУБЛЕННОМ ДИФФУЗИОННОМ n - p -ПЕРЕХОДЕ

Н.М. Богатов, В.С. Володин, Л.Р. Григорьян, М.С. Коваленко

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», Россия, 350040, г. Краснодар, Ставропольская 149, bogatov@phys.kubsu.ru

The influence of impurities on the properties of a deep diffusion asymmetric n - p -junction was analyzed in the article. The Poisson equation in the space charge region (SCR) was solved numerically. It is shown that the size of the SCR is larger than the size of the region depleted of charge carriers.

Введение

Теория полупроводниковых приборов с p - n -переходами построена Шокли [1]. В аналитических моделях используются два предельных случая: резкий p - n -переход, плавный p - n -переход с линейным распределением примесей [2, 3]. Для p - n -переходов с реальным профилем примесей разработаны численные модели.

Ключевым положением теории является существование области пространственного заряда (ОПЗ), которая отождествляется с областью, обедненной носителями заряда (ООНЗ). В ООНЗ концентрация электронов и дырок много меньше концентрации легирующих примесей.

Используя численное моделирование, в [4, 5] показано, что в структуре ОПЗ резкого, сильно несимметричного n - p -перехода, как и мелкого, несимметричного, диффузионного n - p -перехода следует выделить четыре части: 1 – высоколегированную область в эмиттере, в которой основные носители заряда частично компенсируют заряд ионизованных примесей; 2 – низколегированную область, обогащенную носителями заряда; 3 – низко легированную область, обедненную электронами и дырками, содержащую плотность заряда, созданного ионизованными примесями; 4 – низко легированную область, в которой основные носители заряда частично компенсируют заряд ионизованных примесей.

В работе [6] показано, что ООЗЗ меньше размера ОПЗ. Границы ОПЗ расположены по обе стороны металлургической границы $x = 0$ (рис. 1), а границы ООЗЗ только с одной при $x > 0$.

Одной из тенденций совершенствования технологии кремниевых солнечных элементов является увеличение глубины залегания n - p -перехода и уменьшение поверхностной концентрации ионизованных примесей. Правильное описание n - p -перехода необходимо для решения прикладных задач и определения параметров ОПЗ реальных полупроводниковых структур.

Цель работы – рассчитать структуру ОПЗ в заглубленном диффузионном n - p -переходе.

Постановка задачи

Рассмотрим планарный n - p -переход (рис. 1). ОПЗ расположена при $-d_n \leq x \leq d_p$.

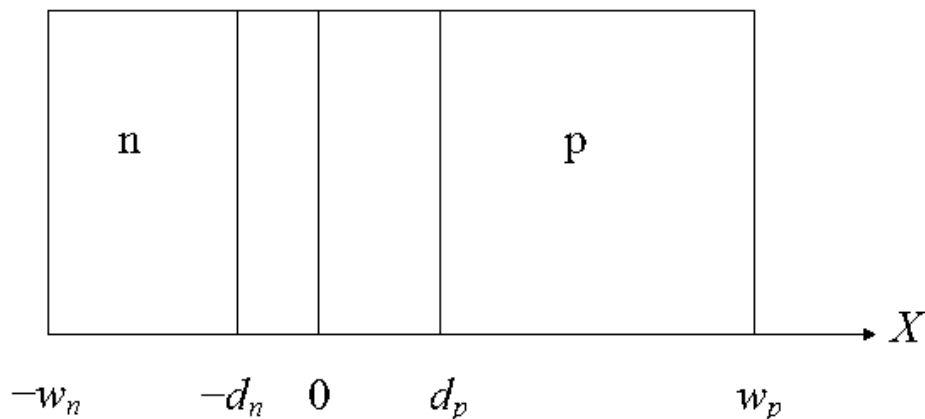


Рис. 1. Схема n - p -перехода

Концентрации ионизованных доноров $N_D(x)$ и акцепторов $N_A(x)$ задаются формулой (1), моделирующей диффузионное распределение доноров

$$N(x) = N_D \operatorname{erfc}((x + w_n) / d_0) - N_A, \quad (1)$$

где концентрация акцепторов $N_A = 10^{21} \text{ м}^{-3}$, поверхностная концентрация доноров $N_D = 10^{26} \text{ м}^{-3}$, $w_n = 4,5 \cdot 10^{-7} \text{ м}$, $w_p = 2 \cdot 10^{-4} \text{ м}$, Значение d_0 выбирается так, что металлургическая граница n - p -

перехода расположена при $x = 0$. Глубина залегания n - p -перехода w_n достаточно велика, чтобы уменьшить эффект образования области, обогащенной электронами, в ОПЗ.

Концентрации равновесных электронов $n(x)$, дырок $p(x)$ определяются по формулам (2)

$$n(x) = N_c e^{\frac{F - E_g + q\varphi(x)}{kT}}, \quad p(x) = N_v e^{\frac{-F - q\varphi(x)}{kT}}, \quad (2)$$

где N_c – эффективная плотность электронных состояний в окрестности дна зоны проводимости, F – электрохимический потенциал (уровень Ферми), отсчитанный от вершины валентной зоны в точке $x = w_p$, q – элементарный заряд, $\varphi(x)$ – потенциал внутреннего электрического поля, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, N_v – эффективная плотность электронных состояний в окрестности вершины валентной зоны, E_g – ширина запрещенной зоны.

Потенциал внутреннего электрического поля является решением уравнения Пуассона

$$\frac{d^2}{dx^2} \varphi(x) = -\frac{q}{\varepsilon \varepsilon_0} (p(x) - n(x) + N_D(x) - N_A(x)), \quad (3)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость вещества, ε_0 – диэлектрическая постоянная.

Дополнительным условием для уравнения (3) является условие общей электронейтральности

$$\int_{-w_n}^{w_p} (p(x) - n(x) + N_D(x) - N_A(x)) dx = 0. \quad (4)$$

Потенциал внутреннего электрического поля $\varphi(x)$ при заданных $N_c, N_v, E_g, q, k, T, \varepsilon, \varepsilon_0, N_D, N_A, w_n, w_p$, находим как численное

решение уравнения (3) при $-w_n \leq x \leq w_p$ с граничными условиями $d\varphi(x)/dx|_{-w_n} = 0$, и $\varphi(w_p) = 0$.

Результаты моделирования и их обсуждение

Рассчитанные зависимости концентраций $|N(x)|$, $n(x)$, $p(x)$ показаны на рис. 2., модуля концентрации заряженных частиц $|\rho(x)|$ на рис. 3. Результаты расчетов позволяют найти границы ОПЗ: $d_n \approx w_n$, $d_p \approx 10^{-6}$ м. ООЗ, в которой $|N(x)| \gg n(x), p(x)$, расположена при $0 < x < 0,75 \cdot 10^{-6}$ м. Размер низколегированной области, обогащенной носителями заряда, в данном случае пренебрежимо мал.

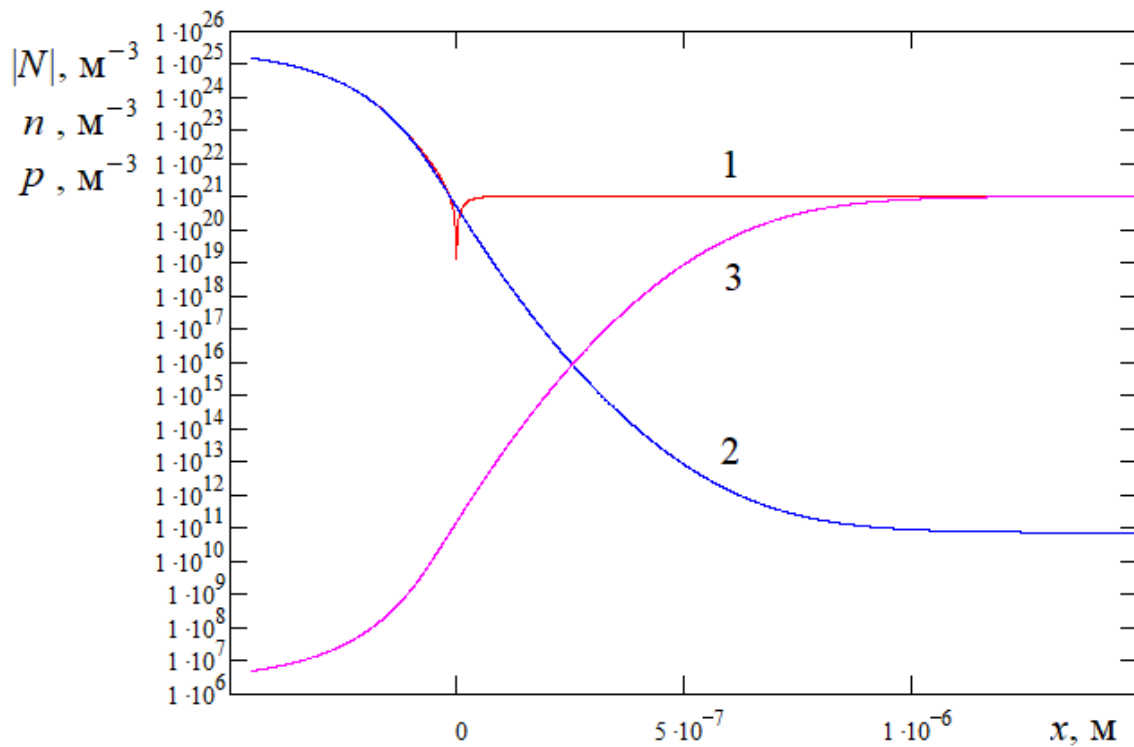


Рис. 2. Распределение концентраций примесей, электронов и дырок в n - p -переходе: 1 — $|N(x)|$, 2 — $n(x)$, 3 — $p(x)$

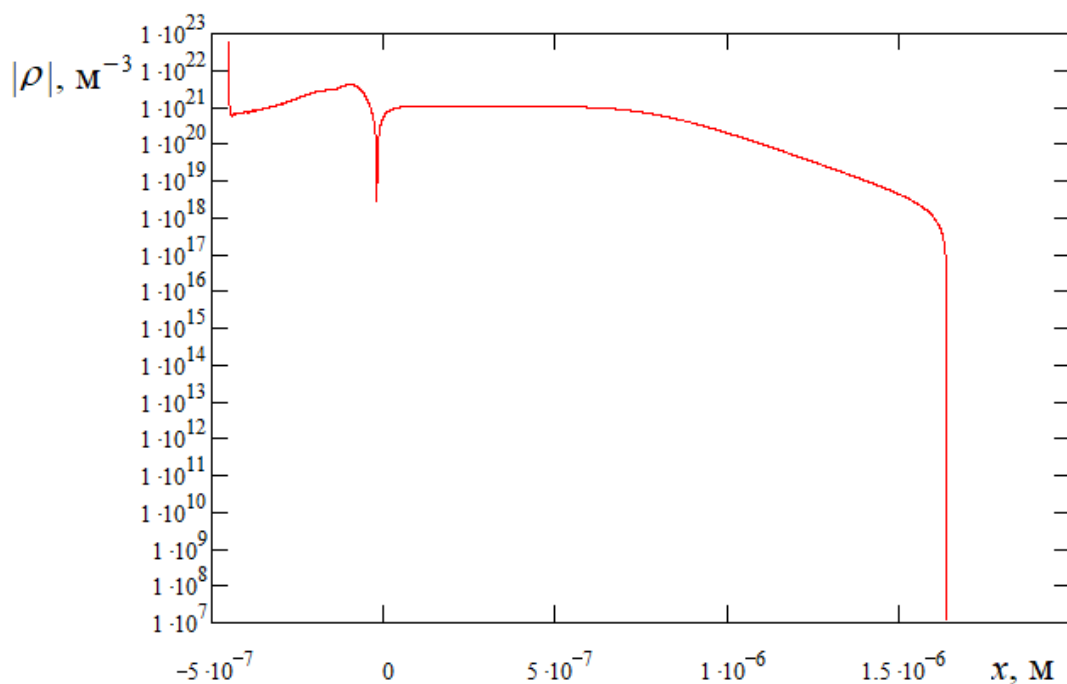


Рис. 3. Модуль концентрации заряженных частиц $|\rho(x)|$

Таким образом, размер ООЗ меньше размера ОПЗ. Границы ОПЗ расположены по обе стороны металлургической границы $x = 0$ (рис. 1), а границы ООЗ только с одной при $x > 0$.

Согласно теории n - p -перехода, падение напряжения в неравновесном состоянии происходит в ООЗ, при этом предполагается, что размеры ОПЗ и ООЗ равны. Полученные результаты показывают, что это условие не выполняется для несимметричных диффузионных n - p -переходов. Поэтому экспериментальные характеристики полупроводниковых структур с n - p -переходом не совпадают с теоретическими.

Список литературы:

1. Shockley W. The theory of p-n junctions in semiconductors and p-n junction transistors // Bell Syst. Tech. J. 1949. V.28, N.7, P. 435–439.
2. Зи С. Физика полупроводниковых приборов. Кн. 1. - М.: Мир. 1984. 456 с.
3. Pulfrey D.L. Understanding Modern Transistors and Diodes. - Cambridge University Press, 2010. 335 p.

4. Богатов Н.М. Распределение заряда в резком несимметричном равновесном n - p -переходе // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. 2016. №3. С. 12-17.

5. Богатов Н.М. Плотность заряда в равновесном несимметричном n - p -переходе // Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы XXII Международной научной конференции. Краснодар, 18-24 сентября 2016 г. -Краснодар: КубГУ, 2016. С. 135-140.

6. Богатов Н.М., Володин В.С., Григорьян Л.Р., Коваленко М.С. Область, обедненная носителями заряда в равновесном несимметричном n - p -переходе // Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы XXVIII Международной научной конференции. Краснодар, 25 сентября – 1 октября 2022 г. Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2022. С. 57 – 60.

ОСОБЕННОСТИ ТРАНСПОРТА ЭЛЕКТРОНОВ И ДЫРОК В ОБЛАСТИ ПРОСТРАНСТВЕННОГО ЗАРЯДА

Н.М. Богатов, Д.В. Зинченко

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», Россия, 350040, г. Краснодар, Ставропольская 149, zinchenkod8@gmail.com

The article analyzes the influence of the position of impurity energy levels in the band gap and the width of the space charge region on the nonideality coefficient of the n - p junction. It is shown that to correctly estimate the nonideality coefficient of an n - p junction, a sufficiently complete description of the space charge region is necessary.

Введение

Теория n - p -переходов в полупроводниках развивается, начиная с классической работы Шокли [1]. Современные представления о физических процессах в приборах, содержащих n - p -переходы, изложены в монографиях [2, 3]. Аналитические модели созданы для двух предельных случаев: 1 – резкого n - p перехода со ступенчатым распределением примеси, 2 – плавного n - p перехода с линейным распределением примеси. Для описания реальных n - p переходов, не соответствующих этим предельным случаям, используются численные модели.

Граница, разделяющая полупроводники n - и p -типа проводимости, (металлургическая граница) окружена областью пространственного заряда (ОПЗ), обедненной носителями заряда (электронами и дырками), в которой плотность заряда зависит от распределения ионизованных доноров в n -слое и ионизованных акцепторов в p -слое [1]. Для корректного расчета ширины ОПЗ необходимо учитывать концентрацию электронов и дырок в этой области [2, 3], причем для сильно несимметричных или сверхмелко залегающих переходов расчеты могут быть выполнены только численно [4]. Большую популярность получил численный метод решения системы уравнений Шокли, предложенный в [5].

Актуальность моделирования n - p перехода не потеряла своего значения в настоящее время [3]. В работе [6] показано, что несимметричность резкого n - p перехода существенно изменяет структуру ОПЗ. Влияние поверхностного заряда на величину потенциального барьера и характеристики структур с мелко залегающим диффузионным переходом изучалось в [7, 8].

Цель работы – проанализировать влияние параметров рекомбинации в ОПЗ на вольт-амперную характеристику (ВАХ) n - p перехода.

Постановка задачи

Рассмотрим классические теории тонкого и широкого n - p переходов, в которых форма вольт-амперной характеристики задается выражением:

$$J = J_s \left(\exp \left(\frac{qU_{np}}{AkT} \right) - 1 \right), \quad (1)$$

где J – полный ток через переход; J_s – обратный ток насыщения; q – элементарный заряд; U_{np} – разность потенциалов на n - p переходе; A – коэффициент неидеальности ВАХ; k – постоянная Больцмана; T – температура.

На рисунке представлены результаты теоретического анализа [3], согласно которому значение коэффициента $1 \leq A < 2$. На практике значения коэффициента неидеальности могут отличаться от теоретических.

Такие отличия в значениях обусловлены процессами рекомбинации, положением рекомбинационных центров и изменением ширины области пространственного заряда. Как следствие, для более точного описания n - p перехода необходимо учитывать данные параметры.

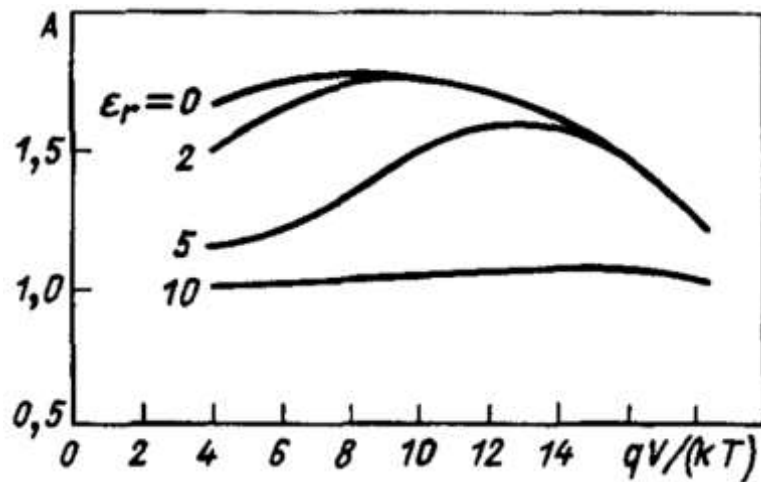


Рис. Зависимость коэффициента неидеальности A от величины прямого электрического смещения, ε_r – положение энергетического уровня рекомбинационного центра в единицах kT , отсчитанное от середины запрещенной зоны

Для построения ВАХ n - p перехода воспользуемся формулой (2):

$$J_r = \frac{Sq n_i^2 \{ \exp(q \frac{U_{np}}{kT}) - 1 \}}{2 \sqrt{t_n t_p} n_i \exp(\frac{U_{np}}{2kT}) + t_n p_1 + t_p n_1} \frac{kT}{q \sqrt{V_0 - U_{np}}} \left(\sqrt{\frac{N_A \varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_0}{4 \pi q N_D (\varepsilon_1 N_D + \varepsilon_2 N_A)}} + \sqrt{\frac{N_D \varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_0}{4 \pi q N_A (\varepsilon_1 N_D + \varepsilon_2 N_A)}} \right), \quad (2)$$

где J_r – рекомбинационный ток; S – площадь контакта слоев; n_i – собственная концентрация носителей заряда; q – элементарный заряд; U_{np} – напряжение электрического смещения; k – постоянная Больцмана; T – температура; t_n – время жизни электронов; t_p – время жизни дырок; p_1 , n_1 – параметры функции рекомбинации Шокли-Рида-Холла; V_0 – контактная разность потенциалов n - p перехода; N_A – концентрация акцепторов; N_D – концентрация доноров; ε_0 – диэлектрическая постоянная; ε_1 – диэлектрическая проницаемость материала n слоя; ε_2 – диэлектрическая проницаемость материала p слоя.

Результаты моделирования и их обсуждение

В таблице приведены рассчитанные на основе формулы (2) коэффициенты неидеальности ВАХ кремниевого n - p перехода. Положение примесного уровня в запрещенной зоне отсчитывалось от вершины валентной зоны. Результаты расчетов позволяют сделать вывод о том, что для глубокозалегающих примесных уровней энергии, лежащих около центра запрещенной зоны, механизмы рекомбинации и изменение ширины ОПЗ существенно влияют на значение коэффициента A , что не позволяет принимать его равным 2. Для мелко залегающих примесных уровней энергии $A \approx 1$.

Таблица – Значения коэффициентов неидеальности n - p перехода

Положение уровня примеси (эВ)	Значение A без учета изменения ширины ОПЗ	Значение A с учетом изменения ширины ОПЗ
0.1	1.05	1.02
0.2	1.01	1.0
0.3	1.0	1.0
0.4	1.45	1.12
0.5	1.96	1.71
0.6	1.97	1.75
0.7	1.72	1.65
0.8	1.02	1.45
0.9	1.0	1.08
1.0	1.01	1.03

Экспериментальные характеристики полупроводниковых структур с n - p -переходом не совпадают с теоретическими, так как достаточно полное теоретическое описание транспорта носителей заряда возможно не всегда.

Список литературы:

1. Shockley W. The theory of p-n junctions in semiconductors and p-n junction transistors // Bell Syst. Tech. J. 1949. V. 28. N 7. P. 435 - 439.
2. Зи С. Физика полупроводниковых приборов. Кн. 1. М.: Мир. 1984. 456 с.
3. Фаренбрух А., Бьюб Р. Солнечные элементы: теория и эксперимент. М: Энергоатомиздат. 1987. 279с.
4. Redfield D. Revised model of asymmetric p-n junctions // Applied Physics Letters. 1979. V. 35, July 15. P. 182–184.
5. Pfitzner A. Numerical solution of the one - dimensional phenomenological transport equation set in semiconductors // Electron Technology. 1977. V. 10. N 4. P. 3 - 21.
6. Богатов Н.М. Распределение заряда в резком несимметричном равновесном n-p-переходе // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. 2016. №3. С. 12-17.
7. Богатов Н.М., Матвеекин М.П., Першин Н.В., Родоманов Р.Р. 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.
8. Богатов Н.М., Матвеекин М.П., Першин Н.В., Родоманов Р.Р. Определение времени захвата неравновесного поверхностного заряда в полупроводниковых структурах по спаду фотоэдс // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. 2008. N2. С.57-61.

АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОЦЕНКИ ОПТИЧЕСКОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ СВЕТА В ГЛЮКОМЕТРАХ

Н.М. Богатов, В.В. Ялдыгин, Г.Д. Дреев

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», Россия, 350040, г. Краснодар, Ставропольская 149, bogatov@phys.kubsu.ru

Spectrophotometry is increasingly used to determine blood glucose. Spectrophotometric methods are well substantiated theoretically and are widely used in practice, providing fairly high levels of accuracy and sensitivity. The method for determining glucose levels based on different light intensities and the efficiency of assessing light conversion is a pressing problem in the modern world.

Введение

Глюкоза является основным компонентом практически всех продуктов питания и неотъемлемым источником энергии для всех живых организмов. В свою очередь повышение концентрации глюкозы в крови и моче способствует выявлению таких заболеваний как сахарный диабет и гликозурия. В современном мире наиболее популярным и развивающимся является оптический метод анализа концентрации глюкозы в крови.

Спектрофотометрию всё чаще используют для определения глюкозы в крови. Спектрофотометрические методы хорошо обоснованы в теоретическом отношении и широко применяются на практике, обеспечивая достаточно высокие показатели точности и чувствительности. Метод определения уровня глюкозы на основе разных интенсивностей света и эффективность оценки преобразования света представляет собой актуальную задачу в современном мире.

Цель работы – проанализировать эффективность оценки оптического преобразования света в глюкометрах.

Постановка задачи

В основе фотометрического метода лежит измерение интенсивности света, проходящего через окрашенный раствор или

активную зону тест-полоски. При анализе крови глюкометром, тест-полоска, содержащая реагенты для определения глюкозы, наносится на небольшую площадь активной зоны глюкометра. После контакта с кровью на тест-полоске происходит химическая реакция, в результате которой образуется окрашенное вещество, пропорциональное концентрации глюкозы в крови.

Далее, активная зона тест-полоски помещается внутрь глюкометра, где осуществляется фотометрический анализ (рис. 1).

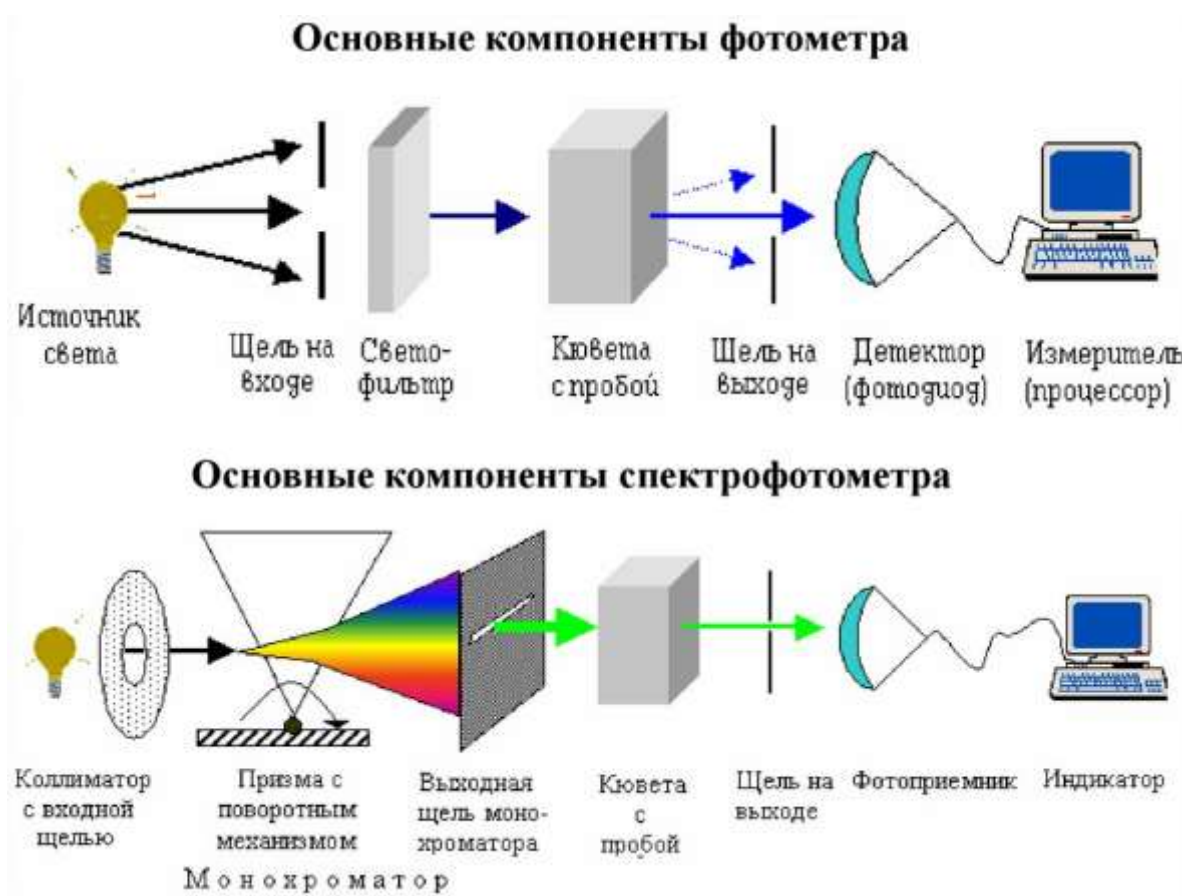


Рис. 1. Основные компоненты фотометра и спектрофотометра

Фотометр в глюкометре содержит оптическую систему, которая направляет световой луч через активную зону тест-полоски. В результате прохождения света через окрашенную область тест-полоски свет поглощается в зависимости от концентрации глюкозы в крови. Изменение интенсивности света, вызванное окрашенностью

тест-полоски, регистрируется фотодетектором.

Фотодетектор преобразует интенсивность света в электрический сигнал, который затем обрабатывается микропроцессором в глюкометре. Микропроцессор сравнивает полученные данные с эталонными значениями и вычисляет концентрацию глюкозы в крови. Результаты анализа отображаются на экране глюкометра и могут быть сохранены для дальнейшего анализа или мониторинга [1, 2].

Преимуществом фотометрического метода исследования в глюкометрах является его быстрота и минимальное использование крови. Также данный метод позволяет получать результаты анализа непосредственно на месте, что особенно важно для людей, страдающих сахарным диабетом [3]. Основной закон светопоглощения Бугера-Ламберта-Бера (1) определяет зависимость между поглощением излучения раствором и концентрацией в нем поглощаемого вещества.

Закон выражается в следующем уравнении:

$$\lg \frac{I_0}{I_t} = \Sigma Cl = -\lg T, \quad (1)$$

где

I_0 – начальная интенсивность света,

I_t – интенсивность света, прошедшего через поглощающее вещество,

Σ – коэффициент поглощения, характеризующий поглощающую способность вещества,

C – концентрация раствора (моль/л),

l – толщина слоя раствора, поглощающего свет (см)

T – коэффициент пропускания.

Величину, обозначаемую символом D или E , используют для измерения оптической плотности или экстинкции поглощающего вещества. Оптическая плотность D или экстинкция E представляет собой логарифм отношения интенсивности светового потока I_0 ,

падающего на раствор, к интенсивности светового потока I_t , прошедшего через раствор.

Оптическая плотность D является безразмерной величиной и может принимать любые положительные значения от 0 до бесконечности. Однако современные приборы, используемые для измерения оптической плотности, имеют предел измерения до значения 2.

Измерение оптической плотности D или экстинкции E является важным методом в аналитической химии и спектрофотометрии. Оно позволяет определить концентрацию поглощающего вещества в растворе на основе изменения интенсивности света, вызванного поглощением веществом определенных длин волн.

Высокая оптическая плотность D или экстинкция E указывает на сильное поглощение света веществом, а низкая плотность или экстинкция соответствует незначительному поглощению. Это позволяет исследователям определить наличие и концентрацию определенных веществ в образце, используя спектрофотометрию и соответствующие калибровочные кривые.

Измерение оптической плотности является важным инструментом для множества научных и промышленных областей, включая химию, биологию, медицину, фармакологию, пищевую промышленность и многое другое [4].

Обсуждение результатов

Путем составления эмпирического графика, отражающего зависимость между интенсивностью фототока и концентрацией вещества в растворе, можно делать выводы о концентрации вещества в каждом отдельном случае на основе интенсивности полученного фототока. Величины T и D необходимы для расчетов концентрации определенных веществ при выполнении фотометрических анализов и сравнении их с калибровочной кривой (рис. 2)

Для улучшения эффективности оценки преобразования света в современных глюкометрах следует: разрабатывать более точные

фотоприёмники и фотодатчики, передающие сигнал в процессор устройства; сделать эталонные реагенты для тест-полосок.

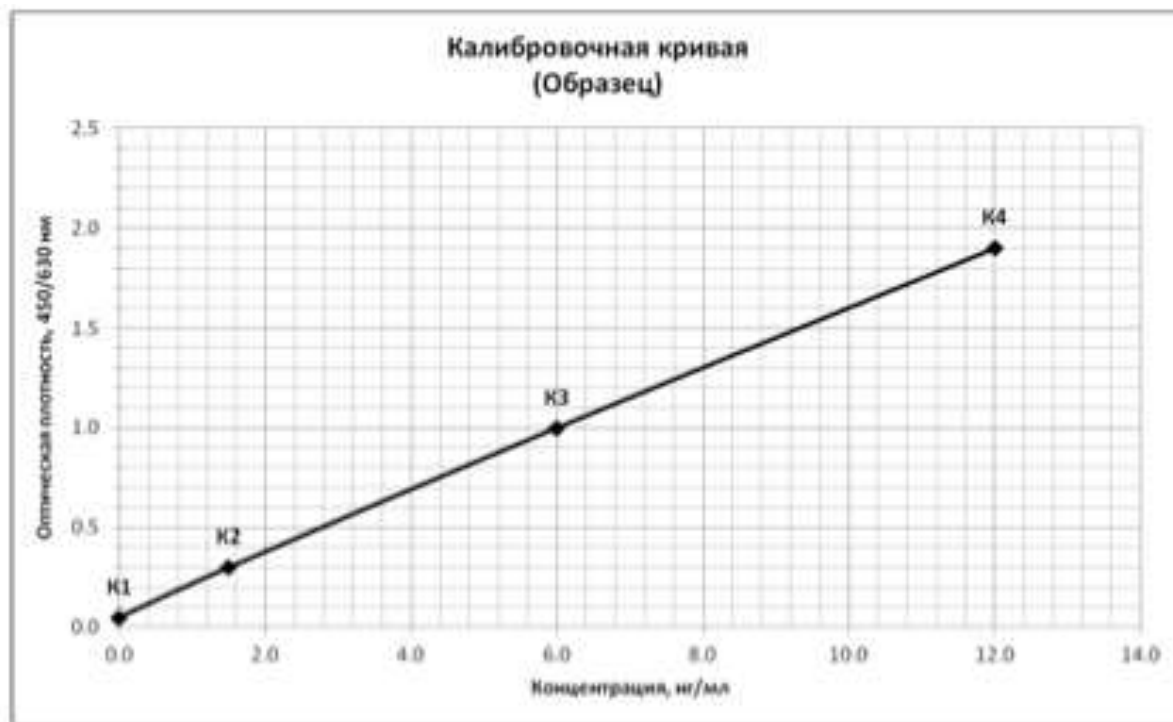


Рис. 2. Калибровочная кривая с оптической плотностью при длинах волн 450-630 нм

Список литературы:

1. Ластовская Е. А., Горбунова Е. В., Коротаев В. В., Гайковая Л. Б. Спектрофотометрическая установка для неинвазивного анализа уровня глюкозы в крови // Изв. вузов. Приборостроение. 2015. Т. 58, № 7. С. 581—583.
2. Кулакова И.И. Методы оптической спектроскопии. – М.: Мир. 2004. – 456 с.
3. Ткаченко Ю. А., Голованова М.В., Овечкин А.М. Сахарный диабет: мониторинг, моделирование, управление. – М: ЗАО «Союз Восточной и Западной Медицины». 2018. – 96 с.
4. Елисеев А.А., Морозова Ю.П., Козинская В.А. и др. Компьютерная спектрофотометрия в медицинской диагностике // Вестник Томского государственного университета. 2000. № 269. С. 111 – 114.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Ca}_x\text{Na}_{(1-x)/2}\text{Gd}_{(1-x)/2}\text{MoO}_4$ ($x = 0 - 1$), ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ Eu^{3+}

**Я.С. Диденко^{1,2}, К.А. Субботин^{1,2}, А.И. Титов^{1,2}, С.К. Павлов^{1,2}, Д.А. Лис¹,
Е.В. Жариков¹**

¹*Институт общей физики им. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова 38 Москва, 119991, Россия, +7(926)371-2806, ia.didenko@yandex.ru*

²*Российский химико-технологический университет им. Менделеева, Миусская пл. д. 9 Москва, 125047 Россия*

The $\text{CaMoO}_4 - \text{Na}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{MoO}_4$ series is a continuous series of scheelite-like solid solutions. According to most of the properties studied, this solid solution shows some deviations from ideality (additivity).

Разупорядоченные кристаллы смешанных молибдатов и вольфраматов являются перспективными материалами для активных сред лазеров и других оптоэлектронных устройств, а также люминофоров белого света и сцинтилляторов. Кристаллы твердых растворов могут сочетать в себе полезные свойства крайних членов концентрационных рядов (кристаллов индивидуальных химических соединений) и даже давать новые свойства, неаддитивные по отношению к свойствам крайних членов. Кристалл шеелитоподобного кальциевого молибдата (CaMoO_4), обладая неплохими механическими прочностными свойствами, характеризуется достаточно малыми коэффициентами вхождения редкоземельных активаторов, а кристалл $\text{Na}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{MoO}_4$ – напротив, хорошим вхождением активаторов, но скромной механической прочностью. Оптимизация состава твердого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_{x/2}\text{Gd}_{x/2}\text{MoO}_4$ ($x = 0 \div 1$) может привести к разработке лазерного кристалла с уникальным сочетанием свойств.

Методом Чохральского на воздухе была выращена серия из семи монокристаллов твердых растворов состава $0,1 \text{ ат. \% Eu:Ca}_x\text{Na}_{(1-x)/2}\text{Gd}_{(1-x)/2}\text{MoO}_4$, с $x = 0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9; 1$.

Монокристаллы имели черную окраску, обусловленную наличием центров окраски на основе кислородных вакансий и/или частично восстановленных ионов молибдена. После отжига на воздухе при температуре $800 \text{ }^\circ\text{C}$ кристаллы посветлели и приобрели желто-зеленую окраску за исключением кристалла CaMoO_4 , который стал серовато-голубоватым.

Измерены фактические составы, плотности, микротвердости, трещиностойкости и спектры поглощения выращенной серии кристаллов, а также по результатам рентгенофазового анализа рассчитаны параметры элементарной ячейки. По всем указанным характеристикам были рассчитаны функции смещения твердых растворов.

Между фактическим составом кристалла и составом расплава в исследованном ряду наблюдалось небольшое отклонение от закона аддитивности: ионы Ca^{2+} входили в структуру кристалла более охотно, а Na^+ и Gd^{3+} в большей степени оттеснялись в расплав (рис. 1, 2).

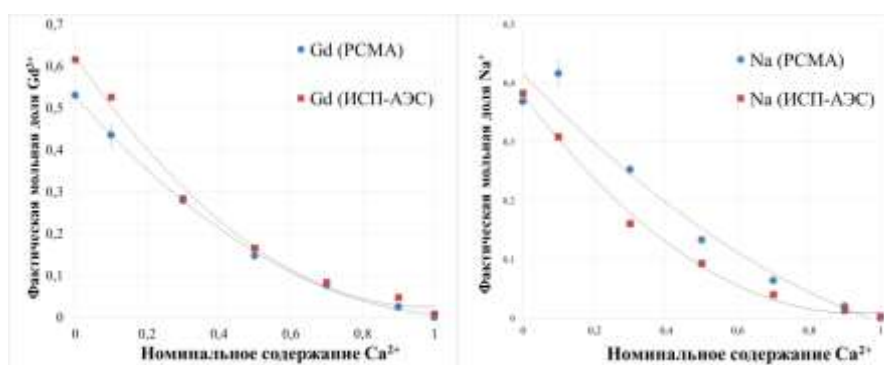


Рис. 1. Зависимость фактической концентрации Gd^{3+} и Na^+ в кристаллах от номинального состава Ca^{2+} по результатам рентгеноспектрального энергодисперсионного микроанализа (PCMA) и атомно-эмиссионной спектроскопии с индукционно-связанной плазмой (ИСП-АЭС)

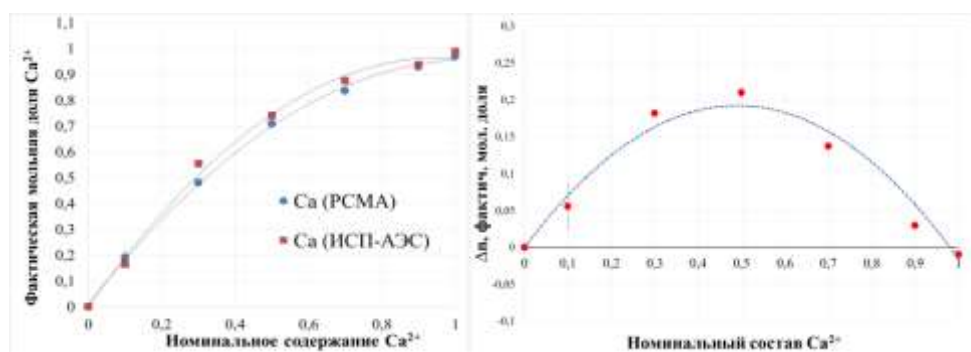


Рис. 2. Зависимость фактической концентрации Ca^{2+} в кристаллах от номинального состава Ca^{2+} по результатам РСМА и ИСП- АЭС (слева). Функции смешения для фактических мольных долей Ca^{2+} в кристалле (справа)

Гидростатическая плотность кристаллов почти линейно растет с увеличением доли ($\text{Na}^+ + \text{Gd}^{3+}$) и с уменьшением доли Ca^{2+} в кристалле, рис. 3 (слева). В этом отношении данный твердый раствор можно считать почти идеальным. Измеренные плотности хорошо совпадают с ранее проведенным расчетом [1]. При этом гидростатические плотности практически нечувствительны к наличию центров окраски на основе кислородных вакансий в образцах: плотности одних и тех же кристаллов до и после отжига совпали с точностью до третьей значащей цифры.

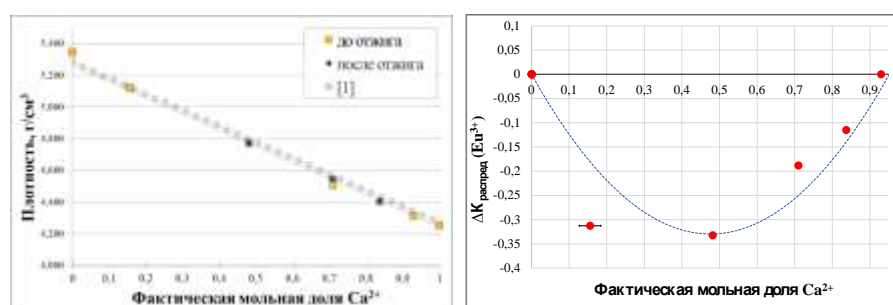


Рис. 3. Слева – гидростатические плотности образцов в зависимости от фактической мольной доли кальция в кристалле. Желтым обозначены плотности отожженных образцов, черным – неотожженных. Справа – функции смешения для коэффициента распределения Eu^{3+} между кристаллом и расплавом

Рассчитанные параметры элементарной ячейки $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ и CaMoO_4 совпадают с большинством экспериментальных литературных данных [2, 3] и с результатами расчетной работы [1].

Параметр ϵ почти не зависит от концентрации Ca^{2+} , а параметра a демонстрирует тенденцию к уменьшению с увеличением доли Ca^{2+} .

Микротвердость кристаллов монотонно растет с увеличением доли Ca^{2+} от 2,64 до 3,77 в направлении индентирования вдоль «с» и от 3,37 до 5 ГПа в направлении индентирования перпендикулярно ей. Трещиностойкость всех кристаллов примерно одинакова, $\sim 0,35$ МПа*м^{1/2}.

Коэффициент распределения Eu^{3+} между кристаллом и расплавом резко падает от 1 до 0,02 с ростом доли Ca^{2+} . Функции смешения для этого параметра показывают достаточно серьезные отличия исследуемого ряда твердых растворов от идеального (рис. 3 – справа).

Измерены спектры оптического поглощения кристаллов. Форма характерных полос поглощения Eu^{3+} при 300 К почти не меняется в изученном ряду кристаллов (рис. 4). Зависимость пикового сечения поглощения для перехода ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ Eu^{3+} на длине волны ~ 467 нм от доли Ca^{2+} в кристалле проходят через максимум, наблюдаемый при доле Ca^{2+} от 0,5 до 0,7, $\sigma_{\text{полгл}}^{\text{max}} = 7,67 \cdot 10^{-21}$ см².

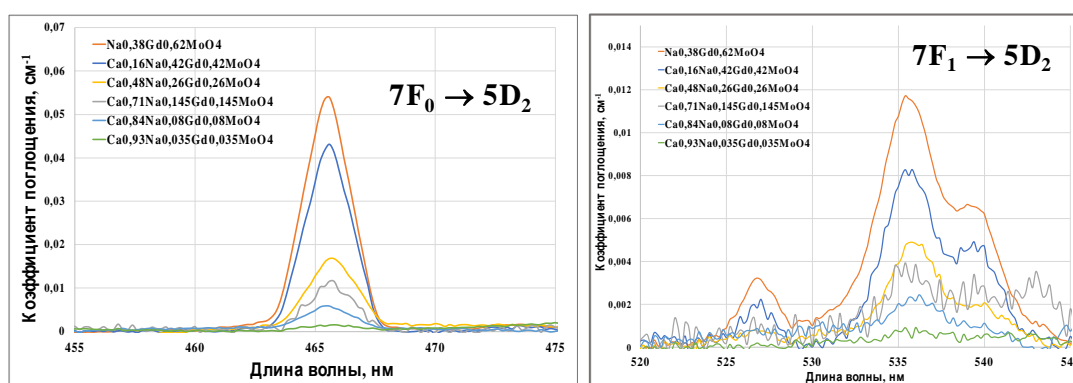


Рис. 4. Полосы Eu^{3+} , соответствующие переходам ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ на длине волны 466 нм (слева) и ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$ на длине волны 537 нм (справа).

Таким образом, ряд $\text{CaMoO}_4 - \text{Na}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{MoO}_4$ представляет собой непрерывный ряд шеелитоподобных твердых растворов. По большинству изученных свойств этот твердый раствор демонстрирует некоторые отклонения от идеальности (аддитивности).

Список литературы:

1. Дудникова, В. Б., Антонов, Д. И., Жариков, Е. В., Еремин, Н. Н. (2022). Твердые растворы $\text{CaMoO}_4\text{-NaGd}(\text{MoO}_4)_2$. Моделирование свойств и локальной структуры методом межатомных потенциалов. Физика Твёрдого Тела, 64(11), 1741
2. Kuz'micheva GM, Zharikov EV, Subbotin KA, Lis DA, Rybakov VB (2005) X-Ray diffraction study of the structure and defect system of nominally pure and Er^{3+} - and Ce^{3+} -activated $(\text{Na}_{0.5}\text{La}_{0.5})\text{MoO}_4$ crystals. Inorg Mater 41(9):998–1009
3. V.B. Aleksandrov, L.V. Gorbatyi, V.V. Ilyukhin, Crystal structure of powellite CaMoO_4 , Sov. Phys. Crystallogr. 13 (1968) 414–415

ЭПР ИОНОВ Tb³⁺ В КРИСТАЛЛАХ Lu₃Al₅O₁₂

Г.Р. Асатрян¹, Г.С. Шакуров², К.Л. Ованесян³, А.Г. Петросян³

¹ Физико-технический институт им А.Ф. Иоффе РАН,
194021, ул. Политехническая. 26, Санкт-Петербург, Россия,
E-mail: hike.asatryan@mail.ioffe.ru

² Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ
Казанский научный центр РАН
420029, Сибирский тракт 10/7, Казань, Россия.

³ Институт физических исследований НАН РА, Армения, Аштарак-2

In a single crystal of lutetium aluminum garnet (Lu₃Al₅O₁₂, LuAG) in the frequency range of 37–210 GHz, at a temperature of 4.2 K, the EPR spectra of non-Kramers Tb³⁺ impurity ions were recorded. The measurement results indicate that Tb³⁺ ions replace Y³⁺ ions in the dodecahedral position with local D₂ symmetry. The value of the g factor, the hyperfine structure constant, and the energy interval between the ground and the first excited nondegenerate sublevels of the ground multiplet are determined. Weak satellite signals were also registered, the origin of which is associated with the formation of antisite defects in the environment of paramagnetic Tb³⁺ centers.

Спектры ЭПР некрамерсовых ионов Tb³⁺ (электронная конфигурация 4f⁸ основное состояние ⁷F₆) в лютеций-алюминиевом гранате регистрировались на широкополосном ЭПР-спектрометре, созданном в Казанском ФТИ [1] в частотном диапазоне 37-210 GHz. Были обнаружены линии ЭПР, принадлежащие ионам тербия локализованным в додекаэдрических позициях. На рис. 1 представлен вид спектра ЭПР полученный на частоте 150.7 GHz в ориентации $\mathbf{B} \parallel \langle 100 \rangle$.

Наличие четырех линий сверхтонкой структуры (¹⁵⁹Tb, I = 3/2, естественная распространенность 100%) однозначно свидетельствует о принадлежности спектра иону Tb³⁺.

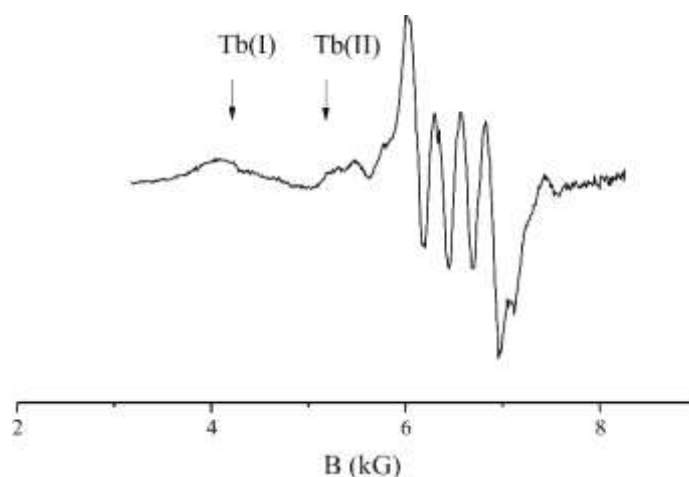


Рис. 1. Спектр ЭПР иона Tb^{3+} в лютеций алюминиевом гранате при $T = 4.2$ К, $\mathbf{B} \parallel \langle 100 \rangle$ и частоте 175 GHz

Локализация в додекаэдре подтверждается характерной угловой зависимостью спектров ЭПР, измеренной на частоте 175 GHz и представленной на рис. 2. Вращение кристалла осуществлялось в кристаллографической плоскости (110). Для простоты на рисунке указано только положение низкополевой компоненты СТС в магнитном поле.

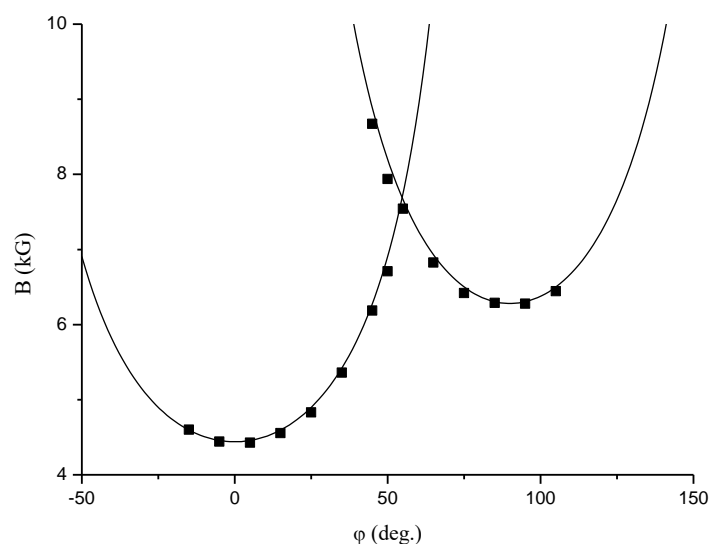


Рис. 2. Ориентационные зависимости спектров ЭПР, измеренные на частоте 150 GHz и $T = 4,2$ К. Вращение в плоскости (110), угол $\varphi = 0^0$ соответствует направлению $\mathbf{B} \parallel \langle 100 \rangle$. Точки эксперимент, линии расчет

В кристаллах LuAG имеется 6 магнитно-неэквивалентных позиций, поэтому для произвольной ориентации кристалла

наблюдается 6 неэквивалентных центров. Для ионов Tb^{3+} ситуация упрощается, поскольку для них $g_{\perp} = 0$, и для произвольной ориентации кристалла наблюдаются только три магнитно-неэквивалентных центра тербия с аксиальной симметрией вдоль оси $\langle 001 \rangle$. При вращении кристалла в плоскости типа (100) наблюдается только два из трех магнитно-неэквивалентных центров. Направление максимального g -фактора совпадает с кристаллографическим направлением $\langle 100 \rangle$. На рис. 3 приведена частотно-полевая зависимость спектров, из которой следует, что наблюдаемые спектры ЭПР обязаны резонансным переходам между двумя синглетными электронными состояниями, которые образуют квазидублет с расщеплением в нулевом магнитном поле (РНП). Полученные экспериментальные результаты имеют много общего с результатами исследования кристаллов $Y_3Al_5O_{12}:Tb$ [2, 3]. Однако, кроме отличий в величинах спектроскопических параметров, имеется заметная разница в величинах ширин линий ЭПР. При одинаковой концентрации примеси линии тербия в лютеций-алюминиевом гранате примерно в 3 раза шире линий в иттрий-алюминиевом гранате.

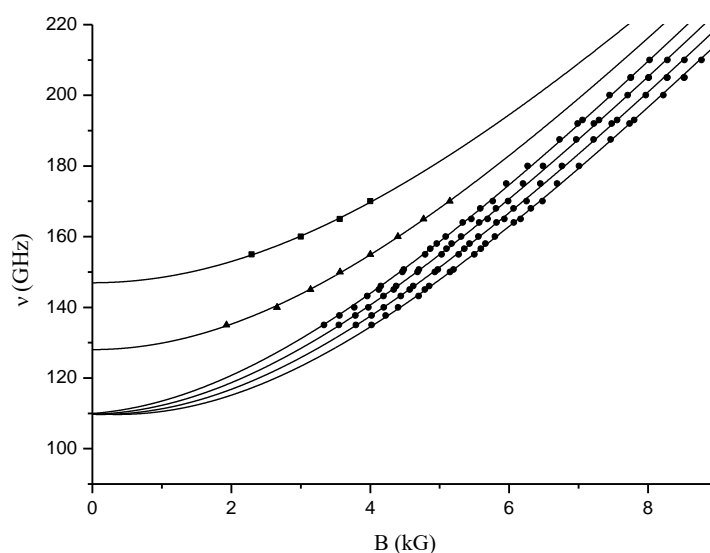


Рис. 3. Частотно-полевые зависимости спектров ЭПР иона Tb^{3+} в кристалле $Lu_3Al_5O_{12}$ для ориентации $\mathbf{B} \parallel \langle 001 \rangle$. Точки – центр Tb^{3+} , квадраты – центр Tb^{3+} (I), треугольники – центр Tb^{3+} (II), линии – расчет

Кроме интенсивного, были зарегистрированы несколько центров Tb^{3+} с меньшей интенсивностью и близкими спектроскопическим параметрами. Из них удалось изучить только два, обозначенные как $Tb^{3+}(I)$ и $Tb^{3+}(II)$ на рис. 1. Центры $Tb^{3+}(I)$ и $Tb^{3+}(II)$ так же как основной центр, имели широкие линии ЭПР, и разрешить их СТС не удалось. Заметим, что наложение сателлитных линий на основной спектр увеличивало погрешность определения положения линий и, соответственно, повлияло на точность определения спектроскопических параметров.

Используя аналитические выражения для уровней энергии и экспериментальные данные (рис. 3) определены величины параметров - g-факторов константы СТВ и расщепления Δ для центров тербия в $LuAG$ и представлены в Таблице 1.

Таблица.1. Параметры центров Tb^{3+} в кристалле $Lu_3Al_5O_{12}$

Центр	g_z	A_z (GHz)	Δ (GHz)
Tb^{3+}	15.27	5.16	109.7
$Tb^{3+}(I)$	15.17		146.96
$Tb^{3+}(II)$	15.56		128.04

На основании выраженной сверхтонкой структуры (четыре компоненты СТС) и угловых зависимостей наблюдаемые сигналы в $Lu_3Al_5O_{12}:Tb$ однозначно приписаны ионам Tb^{3+} , занимающих додекаэдрические позиции кристаллической решетки граната (симметрия D_2) замещающим ион Lu^{3+} . Основное состояние некрамерсова иона Tb^{3+} (электронная конфигурация $4f^8, {}^7F_6 (L = 3, S = 3, J = 6)$) в кристаллическом поле аксиальной симметрии расщепляется на шесть дублетов, характеризующихся $M_J = \pm 6, \pm 5, \dots, \pm 1$ и на синглет с $M_J = 0$. Самым нижним состоянием является дублет $M_J = \pm 6$. Эффект примешивания кристаллическим полем возбужденных состояний вызывает расщепление этого дублета в нулевом магнитном поле и приводит к уменьшению значения $g_{||}$

относительно его значения для чистого состояния $M_J = \pm 6$, равного 18.

Обращает на себя внимание наблюдаемая значительная разница ширин линий ЭПР тербия в близких по структуре кристаллах лютеций-алюминиевого и иттрий-алюминиевого граната, почти в 3 раза. Эта разница, по видимому обусловлена неразрешенной суперсверхтонкой структурой от ядер лютеция. Разницу в ширинах линий ЭПР иона Mo^{3+} в LuAG наблюдали ранее в работе [4].

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ № 20-52-05002 Арм_а) и Госкомитета по науке Республики Армения (грант 21AG-1C030).

Работа в КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН выполнена в рамках Госзадания.

Список литературы:

1. Tarasov V.F., Shakurov G.S. Appl. Magn. Reson. **2**, N3, (1991), 571-576.
2. E.V. Edinach, Y.A. Uspenskaya, A.S. Gurin, R.A. Babunts, H.R. Asatryan, N.G. Romanov, A.G. Badalyan, P.G. Baranov, Physical Review, **V 100**, 104435 (2019).
3. Г.Р. Асатрян, Е.В. Единач, Ю.А. Успенская, Р.А. Бабунц, А.Г. Бадалян, Н.Г. Романов, А.Г. Петросян, П.Г. Баранов, Физика твердого тела, 62(11), 1875 (2020).
4. Э.Г. Шароян, О.С. Торосян, А.Г. Петросян, Э.А. Маркосян. Известия АН Арм. ССР, Физика, 12, с. 62-66 (1977).

АНАЛИЗ ФОРМЫ ЛИНИЙ В СПЕКТРАХ ПОГЛОЩЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4\text{-Pr}^{3+}$

Т.А. Иголкина^{1,2}, Е.П. Чукалина^{2*}, И.А. Гудим³

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), 141700 Долгопрудный, Московская обл., Россия

²Институт спектроскопии РАН, 108840 Троицк, Москва, Россия

³Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН, 660036 г. Красноярск, ул. Академгородок 50/38, Россия

*echukalina@isan.troitsk.ru

$\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4\text{-Pr}^{3+}$ crystal promising as non-linear optical material and laser media in the UV spectral region has been investigated by the high-resolution Fourier spectroscopy method. An analysis of the high-resolution absorption spectra in the region of f - f transitions in Pr^{3+} ions allowed to supplement the energy scheme of the crystal-field levels of the $^3\text{H}_5$ and $^3\text{H}_6$ multiplets. Doublet shapes of several spectral lines were simulated taking into account the hyperfine structure and the presence of random lattice deformations.

Оксидные кристаллы, активированные редкоземельными (РЗ) ионами наряду с широко известными применениями в качестве лазерных сред и люминофоров, визуализаторов инфракрасного излучения, в последнее десятилетие активно предлагаются для реализации квантовой памяти, необходимой в протяженных линиях квантовой связи. Большинство реализованных в настоящее время лабораторных макетов квантовой памяти - активированные РЗ ионами оксидные кристаллы. Наиболее эффективная квантовая память реализуется в случае узких спектральных линий и разрешенной сверхтонкой структуры (СТС). Два сверхтонких уровня РЗ иона, обладающих большим временем когерентности, используются в качестве кубита, а третий долгоживущий уровень в оптической области частот служит для манипулирования кубитами с помощью оптического излучения. Наибольшие времена когерентности достигаются именно в оксидных кристаллах, так как кислород ^{16}O (натуральное содержание 99,8 %) имеет нулевой спин ядра, что не приводит к нарушению когерентности сверхтонких

уровней примесного РЗ иона из-за суперсверхтонких взаимодействий. Всё сказанное стимулировало обширные исследования спектров оксидных кристаллов, легированных РЗ элементами, с высоким разрешением. Спектроскопия высокого разрешения позволяет также детектировать неконтролируемые примеси, другие дефекты и вызванные ими случайные деформации, то есть контролировать качество кристалла. В 2012 году сообщалось об успешной реализации надёжной квантовой памяти на основе системы энергетических уровней РЗ иона Nd^{3+} в кристаллической матрице ортованадата иттрия YVO_4 [1]. Недавно для $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$ удалось достичь эффективной когерентной передачи на сверхтонких подуровнях иона Pr^{3+} путём использования трехуровневой системы: первых двух подуровней основного мультиплета $^3\text{H}_4$ и нижнего уровня возбужденного мультиплета $^1\text{D}_2$ [2]. Это делает кристаллы, легированные Pr^{3+} , материалом, подходящим для создания квантовых гейтов [3].

Настоящее исследование посвящено спектроскопии высокого разрешения кристаллов иттрий-алюминиевого бората $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (YAB), активированного празеодимом. Спектроскопия кристаллов YAB-Pr [4] показала, что основное состояние Pr^{3+} – электронный синглет. В результате СТС основного уровня появляется только в результате квадрупольного и квазиквадрупольного (магнитного сверхтонкого во втором порядке) взаимодействий, и ее интервалы не велики (10 – 100 МГц). Это благоприятно для реализации лямбда системы квантовой памяти [5]. Кроме того, кристаллы YAB обладают высокой термической, химической стабильностью, механической прочностью и уникальной теплопроводностью [6]. Они прозрачны в широкой области спектра от 1400 см^{-1} (край колебаний) до 50000 см^{-1} (край электронного поглощения) [6, 7] и демонстрируют самый высокий нелинейный оптический коэффициент среди кристаллов со структурой хантита [3]. Кристаллы YAB, легированные РЗ ионами, являются

перспективными материалами для создания синих и УФ лазеров с самоудвоением и самосмещением частот.

Анализ спектров поглощения и люминесценции кристаллов YAB-Pr (10%) и расчёт по теории кристаллического поля (КП) проведён в работах [4, 8]. В статье [4] не представлены данные энергетической структуры мультиплетов $^3\text{H}_5$ и $^3\text{H}_6$. Измерение спектров поглощения YAB-Pr (4% и 1%) в широкой области спектра ($500\text{--}25000\text{ см}^{-1}$) с высоким спектральным разрешением до 0.02 см^{-1} и расчёт по теории КП выполнены в работе [8]. Авторы [8] наблюдали расщепление линий, соответствующих синглет-дублетным переходам, которое объяснили влиянием низкосимметричного возмущения кристаллического поля на сверхтонкую структуру иона Pr^{3+} . Кроме того, в [8] отмечена сложная структура линий, соответствующих синглет-синглетным переходам. Одно из возможных объяснений состоит в том, что локальная симметрия позиций, замещаемых сайтов фактически снижается из-за значительной разницы ионных радиусов ионов Y^{3+} и Pr^{3+} . Монокристаллы YAB-Pr в [8] выращены раствор-расплавным методом с использованием смешанного флюса $\text{K}_2\text{O}/\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$. Представляется целесообразным сравнить форму линий в оптических спектрах кристаллов, выращенных на основе разных флюсов для отработки технологии роста монокристаллов хорошего качества. В связи с этим мы провели исследование кристаллов $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4\text{-Pr}$ (1%), выращенных на основе тримолибдата висмута [9] методом фурье-спектроскопии высокого разрешения.

Спектры пропускания образца $7\times 4\times 5\text{ мм}^3$ зарегистрированы на фурье-спектрометре высокого разрешения Bruker IFS 125HR в спектральной области от 1800 до 5000 см^{-1} со спектральным разрешением до 0.05 см^{-1} . Температурные измерения в диапазоне от 5 до 300 К проводились с помощью криостата замкнутого цикла Sumitomo SHI SRP092.

Кристаллическая структура YAB описывается пространственной группой симметрии $R32$. В структуре

присутствуют три сорта координационных полиэдров: тригональные призмы YO_6 , октаэдры AlO_6 и два типа плоских треугольных групп VO_3 . Ионы Y^{3+} занимают центр тригональной призмы, образованной шестью ионами O^{2-} . Призмы отделены друг от друга группами $(VO_3)^{3-}$. Трехвалентные ионы празеодима в кристалле YAB изоморфно замещают ионы Y^{3+} и занимают позиции с точечной группой симметрии D_3 . Несмотря на довольно простую электронную схему (два электрона в $4f$ -оболочке) Pr^{3+} демонстрирует сложный спектр. Кристаллическое поле D_3 симметрии расщепляет мультиплеты свободного иона Pr^{3+} . При этом, волновые функции состояний иона Pr^{3+} преобразуются либо по одномерным представлениям Γ_1 и Γ_2 , либо по двумерному представлению Γ_3 .

С целью определения значений энергии штарковских уровней мультиплетов 3H_5 и 3H_6 иона Pr^{3+} был произведён анализ температурной зависимости спектров поглощения в исследуемой области. Низкотемпературные спектры поглощения, зарегистрированные при температуре жидкого гелия, отражают, главным образом, структуру возбуждённых мультиплетов, так как наблюдаемые спектральные линии соответствуют преимущественно оптическим переходам с основного состояния мультиплета 3H_4 [4, 8]. При повышении температуры интенсивность основных линий (1A, 1B и т.д.) уменьшается, при этом проявляются линии, соответствующие переходам с первого возбуждённого состояния (например, 2B, 2D) с энергией 23 см^{-1} . Следует отметить, что согласно правилам отбора для электро- и магнито-дипольных переходов в случае точечной группы симметрии D_3 переходы $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1$ и $\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_2$ являются строго запрещенными. Полученные экспериментальные данные приведены в таблице 1 вместе с известными из литературы.

Как видно из Таблицы 1, наряду с достаточно хорошим согласием спектроскопических результатов, полученных в настоящей работе с литературой, имеется ряд существенных

расхождений. Особенно ярко оно проявляется в несоответствии формы спектральных линий и приведенных в статьях [4, 8] представлениях волновых функций соответствующих штарковских уровней.

Таблица 1. Значение энергий штарковских уровней мультиплетов 3H_5 и 3H_6 иона Pr^{3+} в УАВ: наши и литературные данные. Числа в скобках соответствуют степени вырождения уровня

		A	B	C	D	E	F	G	H	I
3H_5	[8] Эксп.	2191.1(2)	2194	2196.1(2)	2198	2272(1)	2476(2)			
	[4] Теор.	1889(2)	1995(1)	2028(1)	2039(2)	2150(2)	2194(2)	2214(1)		
	Эксп.	2192.7	2196.0	-	-	2272.2	2283.3	2328.2		
3H_6	[8] Эксп.	4290.9	4295.5(1)	4329.4	4338.6(2)	4703	4715(2)	4724	4817.8	4845(2)
	[4] Теор.	3946(2)	4091(2)	4175(1)	4211(1)	4329(1)	4332(2)	4359(1)	4464(2)	4536(1)
	Эксп.	4292.4	4295.5	-	4338.7	4703	4716.2	4726	-	4845

Наблюдаемая форма спектральных линий, соответствующих синглет-дублетным переходам, описывается совместным действием неразрешенной сверхтонкой структуры штарковских уровней иона Pr^{3+} и электрон-деформационным взаимодействием (рисунок 1).

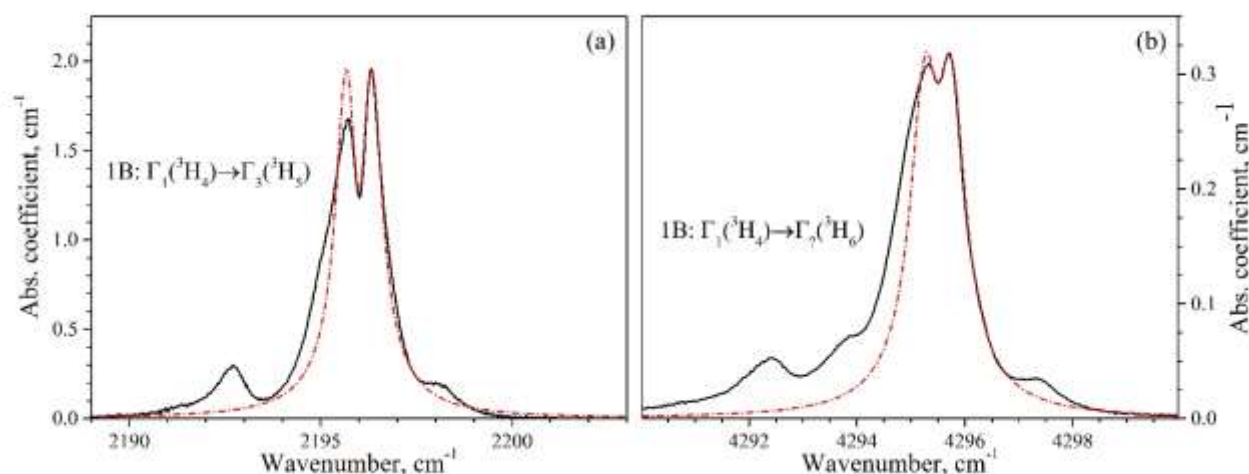


Рис. 1. Линии поглощения в области переходов $1B: \Gamma_1(^3H_4) \rightarrow \Gamma_3(^3H_5)$ (a) и $1B: \Gamma_1(^3H_4) \rightarrow \Gamma_7(^3H_6)$ (b) в ионе Pr^{3+} в кристалле УАВ: $Pr^{3+}(1\%)$. $T=5$ К

Моделирование линий с характерным деформационным расщеплением проведено в рамках модели, успешно применённой в работе [10] для объяснения экспериментально наблюдаемой формы линий в оптических спектрах кристалла YPO_4-Pr^{3+} . Расчёт производится в предположении, что дублетная структура линии обусловлена совместным действием сверхтонкого взаимодействия и деформационных расщеплений. Алгоритм вычисления сводится к

суммированию отдельных лоренцевских сверхтонких компонент с энергией

$$E_m(k) = \sqrt{\Delta E_{HF}^2 m^2 + k^2},$$

и интенсивностью, подчиняющейся распределению Лоренца:

$$D(k) = \frac{1}{\pi} \frac{\nu_D}{(k - 0)^2 + \nu_D^2}$$

где ΔE_{HF} - величина сверхтонкого расщепления, m - аксиальная проекция ядерного спина, принимающая значения $-\frac{5}{2} \leq m \leq k$, k – переменная-счётчик шкалы, по которой производится суммирование.

Значения полуширины ν_D деформационного распределения $D(k)$, величины сверхтонкого расщепления ΔE_{HF} и среднеквадратичного отклонения гауссиана оптического перехода ν_0 были подобраны методом последовательного приближения. Первой производилась оценка величины ΔE_{HF} , затем полуширины отдельной компоненты ν_0 , наконец, подбирался параметр ν_D для наилучшего описания наблюдаемого профиля линии с учётом характерного провала вершины, полуширины и формы «крыльев». Полученные итоговые значения ΔE_{HF} , ν_0 и ν_D приведены в таблице 2. Результат проведённого моделирования для линий 2196.0 и 4295.5 см^{-1} представлен на рисунке 1 красной штрихпунктирной линией.

Таблица 2. Параметры моделирования (ΔE_{HF} , ν_0 и ν_D) формы некоторых спектральных линий поглощения, обладающих характерной дублетной структурой. Сравнение с вычисленными и экспериментальными значениями ΔE_{HF} из работы [8]

λ , см^{-1}	Переход	ΔE_{HF} , см^{-1}	ν_0 , см^{-1}	ν_D , см^{-1}	$\Delta E_{HF}^{\text{эксп}}$ [8], см^{-1}	$\Delta E_{HF}^{\text{теор}}$ [8], см^{-1}
2196.00	1B: $\Gamma_1(^3\text{H}_4) \rightarrow \Gamma_3(^3\text{H}_5)$	0,12	0.385	0.45	0,11	0,08
4295.50	1B: $\Gamma_1(^3\text{H}_4) \rightarrow \Gamma_7(^3\text{H}_6)$	0,07	0.375	0.38	0,08	-
4338.67	1D: $\Gamma_1(^3\text{H}_4) \rightarrow \Gamma_3(^3\text{H}_6)$	0,19	0.48	1.22	0,22	0,07
4271.88	2B: $\Gamma_3(^3\text{H}_4) \rightarrow \Gamma_7(^3\text{H}_6)$	0,58	0.70	0.65		
4315.25	2D: $\Gamma_3(^3\text{H}_4) \rightarrow \Gamma_3(^3\text{H}_6)$	0,22	1.12	1.15		

Таким образом, проведённое моделирование позволило описать дублетную структуру спектральных линий в области переходов ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_{5,6}$. Величины сверхтонкого расщепления ΔE_{HF} , полученные в ходе моделирования, хорошо согласуются с оценками авторов работы [8]. Отнесение уровня 4295.5 см^{-1} к синглетному состоянию в статье [8] противоречит наблюдаемой дублетной структуре линии (Рис.1b). Предложенная модель не позволяет полностью описать особенности профиля наблюдаемых линий, такие как наличие дополнительных компонент. Следует заметить, что подобное усложнение спектра редкоземельного иона может происходить вследствие вхождения из флюса $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ в процессе роста монокристаллов атомов молибдена и висмута [11]. Для подтверждения данного предположения целесообразно дальнейшее развитие оптического исследования кристаллов YAB-Pr с различными концентрациями легирующего иона, а также усовершенствование модели расчёта.

Благодарности

Работа выполнена на Уникальной Научной Установке (УНУ) ИСАН «Мультифункциональная широкодиапазонная спектроскопия высокого разрешения» (УНУ МШСВР ИСАН). <http://www.ckp-rf.ru/usu/508571/> при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-22-00433).

Список литературы:

1. Zhou Z. Q. et al. // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 108(19). P. 190505.
2. Fraval E., Sellars M. J., Longdell J. J. // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 95(3), P. 030506.
3. Goldner P., Guillot-Noël. // O.Mol. Phys. 2004. V. 102(11-12). P. 1185.
4. Bartl M. H. et al. // Spectrochimica Acta Part A. 2001. V. 57. P. 1981.
5. Goldner P., Ferrier A., Guillot-Noël O. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. 2015. V. 46 (267), P. 1.
6. Filimonov A. A. et al. // Rez, Krist. Tech. 1974. V. 9. P. 63.

7. Mazzera M. Fourier transform spectroscopy of Rare Earths insulating materials for photonics. 2006. Ph.D. Thesis, University of Parma, Italy.
8. Mazzera M. et al. // *Applied Physics B*. 2011. V. 104. P. 603.
9. Gudim I. A., Eremin E. V., Temerov V. L. // *J. Crystal Growth*. 2010. V. 312. P. 2427.
10. Klimin S. A. et al. // *Journal of Luminescence*. 2021. V. 235. P. 118003.
11. Boldyrev K. N. et al. // *Opt. Mater.* 2012. V. 34. P. 1885.

ОЦЕНКА ПОГРЕШНОСТЕЙ ПАРАМЕТРОВ ИНТЕНСИВНОСТИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИОНОВ В КРИСТАЛЛАХ СО СТРУКТУРОЙ ШЕЕЛИТА

В.А. Клименко, В.А. Исаев, А.В. Скачедуб

*ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», Россия,
350040, г. Краснодар, Ставропольская 149,
valery_klimenko.1990@mail.ru*

A formulas for calculating Judd – Ofelt parameters errors have been obtained and a comparative analysis with other methods was carried out.

Спектры поглощения и люминесценции кристаллов, активированных ионами редкоземельных элементов, состоят из отдельных групп узких линий. Каждая группа представляет собой штарковскую структуру, возникающую из-за расщепления атомных уровней основного и возбуждённого состояний. Если сравнить спектры одного и того же РЗ иона в разных кристаллах, то окажется, что число линий в $S, L, J \rightarrow S', L', J'$ группе, характер их расположения и относительные интенсивности различны. Эти характеристики связаны с особенностями ближайшего окружения РЗ иона (строением РЗ центра).

Спектроскопические данные, получаемые на основе теории Джадда – Офельта [1-2], позволяют получить важную информацию о свойствах лазерных материалов. На основе параметров Ω_i производится расчет сил осцилляторов f , вероятностей переходов A , коэффициентов ветвления β и радиационного времени жизни τ .

Поэтому очевидно, что неточности при вычислении параметров Ω_i и производных от них величин важны при определении дальнейшей практической важности материала. Практически отсутствуют статьи, в которых бы обсуждались вероятные погрешности получаемых результатов [3]. Поэтому является целесообразным предложить методику расчета

погрешностей параметров Ω_i и остальных спектроскопических параметров.

В статье [3] представлена методика на основе метода наименьших квадратов. Погрешность вычисления параметров Джадда – Офельта вычисляется по формуле:

$$\Delta\Omega_i = \sqrt{P_{ii}}rms\Delta S, \quad (1)$$

где $rms\Delta S$ определяется формулой

$$rms\Delta S = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^N (SL_{calc_i} - SL_{exp_i})^2}{N - 3}}, \quad (2)$$

а P_{ii} – диагональные матричные элементы:

$$P = \begin{pmatrix} P_{11} & P_{12} & P_{13} \\ P_{21} & P_{22} & P_{23} \\ P_{31} & P_{32} & P_{33} \end{pmatrix}. \quad (3)$$

P является обратной матрицей произведения транспонированной матрицы U на саму себя:

$$P = (U^T U)^{-1}. \quad (4)$$

В данной статье вычисления производились с помощью формулы для погрешности косвенных измерений:

$$\Delta F = \bar{F} \cdot \sqrt{\sum \left(\frac{\frac{dF}{dx_i}}{F} (\Delta x_i) \right)^2}. \quad (5)$$

Здесь F – это параметры Ω_2 , Ω_4 , Ω_6 , которые зависят от концентрации активатора, длины волны перехода, показателя преломления и интегрального поглощения.

Сами параметры Ω_i можно представить в следующем виде:

$$\Omega_2 = \frac{1}{|\Delta|} \left[\sum_{j=0}^N (SL_j \cdot Z2_j) \right], \quad (6)$$

$$\Omega_4 = \frac{1}{|\Delta|} \left[\sum_{j=0}^N (SL_j \cdot Z4_j) \right], \quad (7)$$

$$\Omega_6 = \frac{1}{|\Delta|} \left[\sum_{j=0}^N (SL_j \cdot Z6_j) \right]. \quad (8)$$

Здесь N – число используемых для расчетов линий, SL_j – силы линий, Δ и $Z2_j$, $Z4_j$, $Z6_j$ – рассчитываемые на основе U_{ij} коэффициенты.

Силы линий рассчитываются по следующей формуле:

$$S_{meas}(J \rightarrow J') = \frac{3ch(2J + 1)}{8\pi^3\lambda e^2 N_0} \frac{9n}{(n^2 + 2)^2} \int k(\lambda) d\lambda, \quad (9)$$

где N_0 – концентрация активатора, c – скорость света в вакууме, e – элементарный заряд, h – постоянная Планка, J – полный угловой момент исходного уровня, λ – длина волны перехода, $\frac{9n}{(n^2+2)^2}$ – лоренцевский множитель, учитывающий внутрикристаллическое поле, в котором расположены ионы активатора, $\int k(\lambda) d\lambda$ – интегральный коэффициент поглощения, определяемый площадью под спектральной линией спектра поглощения.

Параметры Джадда – Офельта можно представить в виде суммы произведения сил линий, рассчитываемых на основе экспериментальных данных, и параметров Z , рассчитываемых на основе матричных элементов.

С учетом формул (5) и (6), формула для вычисления погрешности параметра Ω_i в сокращенной форме будет иметь следующий вид:

$$\Delta\Omega_i = \Omega_i \sqrt{\delta N + \delta\lambda + \delta no + \delta Abso + \delta ne + \delta Abse}. \quad (10)$$

Подкоренные выражения соответствуют погрешностям измерения концентрации, длины волны перехода, показателя преломления обыкновенного луча (σ – поляризация), интегрального коэффициента поглощения для σ – поляризации, показателя преломления необыкновенного луча (π – поляризация), интегрального коэффициента поглощения для π – поляризации. Если при расчетах используются неполяризованные спектры поглощения, формула соответствующим образом корректируется.

Подкоренные выражения вычислялись по следующим формулам:

$$\delta N = \sum_{k=0}^{NN} \left(\left(\frac{\frac{1}{|\Delta|} \cdot \frac{3 \cdot h \cdot c \cdot (2 \cdot J_0 + 1)}{8 \cdot \pi^3 \cdot e^2} \cdot \frac{Z2_k}{N^2 \cdot \lambda_k} \cdot \left(\frac{2}{3} \cdot \frac{9 \cdot no_k}{(no_k^2 + 2)^2} \cdot Abso_k + \frac{1}{3} \cdot \frac{9 \cdot ne_k}{(ne_k^2 + 2)^2} \cdot Abse_k \right) \cdot \Delta N}{\sum_{q=0}^{NN} \left(\frac{1}{|\Delta|} \cdot \frac{3 \cdot h \cdot c \cdot (2 \cdot J_0 + 1)}{8 \cdot \pi^3 \cdot e^2} \cdot \frac{Z2_q}{N \cdot \lambda_q} \cdot \left(\frac{2}{3} \cdot \frac{9 \cdot no_q}{(no_q^2 + 2)^2} \cdot Abso_q + \frac{1}{3} \cdot \frac{9 \cdot ne_q}{(ne_q^2 + 2)^2} \cdot Abse_q \right) \right)} \right)^2 \right) \quad (11)$$

$$\delta\lambda = \sum_{k=0}^{NN} \left(\left(\frac{\frac{1}{|\Delta|} \cdot \frac{3 \cdot h \cdot c \cdot (2 \cdot J_0 + 1)}{8 \cdot \pi^3 \cdot e^2} \cdot \frac{Z2_k}{N \cdot \lambda_k^2} \cdot \left(\frac{2}{3} \cdot \frac{9 \cdot no_k}{(no_k^2 + 2)^2} \cdot Abso_k + \frac{1}{3} \cdot \frac{9 \cdot ne_k}{(ne_k^2 + 2)^2} \cdot Abse_k \right) \cdot \Delta\lambda_k}{\sum_{q=0}^{NN} \left(\frac{1}{|\Delta|} \cdot \frac{3 \cdot h \cdot c \cdot (2 \cdot J_0 + 1)}{8 \cdot \pi^3 \cdot e^2} \cdot \frac{Z2_q}{N \cdot \lambda_q} \cdot \left(\frac{2}{3} \cdot \frac{9 \cdot no_q}{(no_q^2 + 2)^2} \cdot Abso_q + \frac{1}{3} \cdot \frac{9 \cdot ne_q}{(ne_q^2 + 2)^2} \cdot Abse_q \right) \right)} \right)^2 \right) \quad (12)$$

$$\delta no = \sum_{k=0}^{NN} \left(\left(\frac{\frac{1}{|\Delta|} \cdot \frac{3 \cdot h \cdot c \cdot (2 \cdot J_0 + 1)}{8 \cdot \pi^3 \cdot e^2} \cdot \frac{Z2_k}{N \cdot \lambda_k} \cdot 6 \cdot Abso_k \cdot \frac{2 - 3 \cdot no_k^2}{((no_k)^2 + 2)^3} \cdot \Delta no_k}{\sum_{q=0}^{NN} \left(\frac{1}{|\Delta|} \cdot \frac{3 \cdot h \cdot c \cdot (2 \cdot J_0 + 1)}{8 \cdot \pi^3 \cdot e^2} \cdot \frac{Z2_q}{N \cdot \lambda_q} \cdot \left(\frac{2}{3} \cdot \frac{9 \cdot no_q}{(no_q^2 + 2)^2} \cdot Abso_q + \frac{1}{3} \cdot \frac{9 \cdot ne_q}{(ne_q^2 + 2)^2} \cdot Abse_q \right) \right)} \right)^2 \right) \quad (13)$$

$$\delta Abso = \sum_{k=0}^{NN} \left(\left(\frac{\frac{1}{|\Delta|} \cdot \frac{3 \cdot h \cdot c \cdot (2 \cdot J_0 + 1)}{8 \cdot \pi^3 \cdot e^2} \cdot \frac{Z2_k}{N \cdot \lambda_k} \cdot 6 \cdot \frac{no_k}{((no_k)^2 + 2)^2} \cdot \Delta Abso_k}{\sum_{q=0}^{NN} \left(\frac{1}{|\Delta|} \cdot \frac{3 \cdot h \cdot c \cdot (2 \cdot J_0 + 1)}{8 \cdot \pi^3 \cdot e^2} \cdot \frac{Z2_q}{N \cdot \lambda_q} \cdot \left(\frac{2}{3} \cdot \frac{9 \cdot no_q}{(no_q^2 + 2)^2} \cdot Abso_q + \frac{1}{3} \cdot \frac{9 \cdot ne_q}{(ne_q^2 + 2)^2} \cdot Abse_q \right) \right)} \right)^2 \right) \quad (14)$$

$$\delta ne = \sum_{k=0}^{NN} \left(\left(\frac{\frac{1}{|\Delta|} \cdot \frac{3 \cdot h \cdot c \cdot (2 \cdot J_0 + 1)}{8 \cdot \pi^3 \cdot e^2} \cdot \frac{Z2_k}{N \cdot \lambda_k} \cdot 3 \cdot Abs_{e_k} \cdot \frac{2 - 3 \cdot ne_k^2}{((ne_k)^2 + 2)^3} \cdot \Delta ne_k}{\sum_{q=0}^{NN} \left(\frac{1}{|\Delta|} \cdot \frac{3 \cdot h \cdot c \cdot (2 \cdot J_0 + 1)}{8 \cdot \pi^3 \cdot e^2} \cdot \frac{Z2_q}{N \cdot \lambda_q} \cdot \left(\frac{2}{3} \cdot \frac{9 \cdot no_q}{(no_q^2 + 2)^2} \cdot Abs_{o_q} + \frac{1}{3} \cdot \frac{9 \cdot ne_q}{(ne_q^2 + 2)^2} \cdot Abs_{e_q} \right) \right)} \right) \right)^2 \quad (15)$$

$$\delta Abse = \sum_{k=0}^{NN} \left(\left(\frac{\frac{1}{|\Delta|} \cdot \frac{3 \cdot h \cdot c \cdot (2 \cdot J_0 + 1)}{8 \cdot \pi^3 \cdot e^2} \cdot \frac{Z2_k}{N \cdot \lambda_k} \cdot 3 \cdot \frac{ne_k}{((ne_k)^2 + 2)^2} \cdot \Delta Abse_k}{\sum_{q=0}^{NN} \left(\frac{1}{|\Delta|} \cdot \frac{3 \cdot h \cdot c \cdot (2 \cdot J_0 + 1)}{8 \cdot \pi^3 \cdot e^2} \cdot \frac{Z2_q}{N \cdot \lambda_q} \cdot \left(\frac{2}{3} \cdot \frac{9 \cdot no_q}{(no_q^2 + 2)^2} \cdot Abs_{o_q} + \frac{1}{3} \cdot \frac{9 \cdot ne_q}{(ne_q^2 + 2)^2} \cdot Abs_{e_q} \right) \right)} \right) \right)^2 \quad (16)$$

Для параметров Ω_4 и Ω_6 формулы имеют тот же вид, только подставляются соответствующие коэффициенты Z . В формулах имеются параметры ΔN , $\Delta \lambda$, Δno , Δne , $\Delta Abso$, $\Delta Abse$, это погрешности экспериментально получаемых концентрации активатора, длины волны перехода, показателя преломления и интегрального поглощения. Эти значения в расчетах указываются вручную и могут изменяться при необходимости, в собственных расчетах использовали значения $\Delta N = 10\%$, $\Delta \lambda = 1\%$, $\Delta no = \Delta ne = 2,5\%$, $\Delta Abso = \Delta Abse = 17\%$. Аналогичным образом получаются формулы для расчета погрешностей параметров A , β и τ .

На основе данных формул был произведен расчет погрешностей вычисления параметров Ω_i для одинарных и двойных вольфраматов и гранатов, активированных эрбием и неодимом. Ниже представлен расчет погрешностей на примере вольфраматов, активированных неодимом.

Таблица 1 – Результаты расчета погрешностей Ω_2 для вольфраматов, активированных неодимом

Кристалл	Ω_2	$\Delta \Omega_2$	$\Delta \Omega_2 / \Omega_2$	$\Delta \Omega_{2К}$	$\Delta \Omega_{2К} / \Omega_2$
SrWO ₄ : NdNbO ₄ 1% + WO ₃ 1,5% [4]	11,92	2,21	0,185	0,304	0,026
SrWO ₄ : NdNbO ₄ 1% [4]	13,69	2,578	0,188	0,324	0,024
SrWO ₄ : NdNbO ₄ 2% [4]	12,57	2,432	0,193	0,214	0,017
SrWO ₄ : NdTaO ₄ 2% [4]	11,35	2,104	0,185	0,251	0,022

SrMoO ₄ : Nd 1,1% [5]	12,58	2,324	0,185	0,3715	0,03
SrMoO ₄ : Nd 0,5% [5]	3,068	0,689	0,225	0,343	0,112
SrMoO ₄ : NdTaO ₄ 1% [6]	11,21	2,097	0,187	0,268	0,024
SrMoO ₄ : NdNbO ₄ 2% [6]	5,291	0,975	0,184	0,142	0,027
SrWO ₄ : Nd 12% [7]	14,81	2,676	0,181	0,452	0,031
CaMoO ₄ : Nd 0,8% [8]	17,63	3,156	0,179	0,728	0,041

Таблица 2 – Результаты расчета погрешностей Ω_4 для вольфраматов, активированных неодимом

Кристалл	Ω_4	$\Delta\Omega_4$	$\Delta\Omega_4/\Omega_4$	$\Delta\Omega_{4К}$	$\Delta\Omega_{4К}/\Omega_4$
SrWO ₄ : NdNbO ₄ 1% + WO ₃ 1,5% [4]	3,71	0,575	0,155	0,348	0,094
SrWO ₄ : NdNbO ₄ 1% [4]	4,902	0,745	0,152	0,370	0,076
SrWO ₄ : NdNbO ₄ 2% [4]	5,183	0,797	0,154	0,244	0,047
SrWO ₄ : NdTaO ₄ 2% [4]	3,57	0,552	0,155	0,287	0,08
SrMoO ₄ : Nd 1,1% [5]	3,243	0,516	0,159	0,425	0,131
SrMoO ₄ : Nd 0,5% [5]	2,293	0,338	0,148	0,392	0,171
SrMoO ₄ : NdTaO ₄ 1% [6]	3,37	0,524	0,155	0,307	0,091
SrMoO ₄ : NdNbO ₄ 2% [6]	1,392	0,216	0,155	0,162	0,117
SrWO ₄ : Nd 12% [7]	3,451	0,54	0,157	0,517	0,15
CaMoO ₄ : Nd 0,8% [8]	3,752	0,618	0,165	0,832	0,222

Таблица 3 – Результаты расчета погрешностей Ω_6 для вольфрамов, активированных неодимом

Кристалл	Ω_6	$\Delta\Omega_6$	$\Delta\Omega_6/\Omega_6$	$\Delta\Omega_{6к}$	$\Delta\Omega_{6к}/\Omega_4$
SrWO ₄ : NdNbO ₄ 1% + WO ₃ 1,5% [4]	4,132	0,603	0,146	0,273	0,066
SrWO ₄ : NdNbO ₄ 1% [4]	4,716	0,701	0,149	0,291	0,062
SrWO ₄ : NdNbO ₄ 2% [4]	4,35	0,661	0,152	0,192	0,044
SrWO ₄ : NdTaO ₄ 2% [4]	3,861	0,569	0,148	0,225	0,058
SrMoO ₄ : Nd 1,1% [5]	4,179	0,622	0,149	0,334	0,08
SrMoO ₄ : Nd 0,5% [5]	2,143	0,324	0,151	0,308	0,144
SrMoO ₄ : NdTaO ₄ 1% [6]	2,415	0,39	0,162	0,241	0,1
SrMoO ₄ : NdNbO ₄ 2% [6]	1,184	0,185	0,156	0,128	0,108
SrWO ₄ : Nd 12% [7]	5,125	0,728	0,142	0,406	0,079
CaMoO ₄ : Nd 0,8% [8]	6,833	0,993	0,145	0,654	0,096

Так как абсолютные значения параметров Ω значительно отличаются даже внутри одних классов соединений, для сравнения удобно использовать относительные значения погрешностей. В таблицах 4 и 5 в целях компактности приведены средние значения относительных погрешностей параметров Ω , рассчитанные по формулам (1) и (10).

Таблица 4 – Относительные погрешности параметров Ω для кристаллов, активированных неодимом

Класс соединения	$\Delta\Omega_2/\Omega_2$	$\Delta\Omega_{2к}/\Omega_2$	$\Delta\Omega_4/\Omega_4$	$\Delta\Omega_{4к}/\Omega_4$	$\Delta\Omega_6/\Omega_6$	$\Delta\Omega_{6к}/\Omega_6$
Вольфрамат	19,2%	3,7%	15,6%	11,6%	15,8%	10,6%
Гранат	32,5%	29%	17%	19,3%	14,4%	7,4%
Моно	20,4%	3,8%	15,5%	9%	15,5%	8%
Тетра	21,4%	6,2%	15,6%	10,8%	15,5%	10,1%

Практически во всех случаях формула (1) дает меньшие значения погрешности по сравнению с (10). По формуле (10) относительная погрешность Ω_2 составляет около 20%, для Ω_4 и Ω_6 около 15%, а формула (1) дает около 5% для Ω_2 и 10% для Ω_4 и Ω_6 .

Таблица 5 – Относительные погрешности параметров Ω для соединений, активированных эрбием

Класс соединения	$\Delta\Omega_2/\Omega_2$	$\Delta\Omega_{2к}/\Omega_2$	$\Delta\Omega_4/\Omega_4$	$\Delta\Omega_{4к}/\Omega_4$	$\Delta\Omega_6/\Omega_6$	$\Delta\Omega_{6к}/\Omega_6$
Вольфрамат	14,5%	4,5%	20,5%	45,1%	21%	47,8%
Гранат	23,1%	30,7%	29,3%	50,7%	15,4%	13,8%
Моно	15%	7,5%	30,3%	64,6%	16,4%	19%
Тетра	15%	7,6%	37,7%	39,8%	16,2%	24%

В случае с соединениями с эрбием по формуле (10) погрешность Ω_2 равна 15%, для Ω_4 она составляет уже 30%, а для Ω_6 остается на уровне 15%. Но теперь формула (1) дает больший результат по сравнению с нашей формулой (10) для Ω_4 и Ω_6 .

Выводы:

- нами получены формулы для расчета погрешностей параметров Ω ;
- произведены расчеты погрешностей параметров Ω для соединений, активированных неодимом и эрбием;
- для параметров Ω_4 и Ω_6 неодима получены значения относительной погрешности около 15%
- для параметров Ω_4 эрбия получены значения около 30% и для параметров Ω_6 около 15%;
- по сравнению с расчетами на основе формулы (1), наша формула (10) дает большие значения относительных погрешностей в случае соединений с неодимом и меньшие в случае соединений с эрбием.

Список литературы:

1. Judd B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions / B. R. Judd // Phys. Rev. – 1961. – Vol. 127. – P. 750-762.

2. Ofelt G. S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions / G. S. Ofelt // J. Chem. Phys. – 1962. – Vol. 37. – P. 511-519.
3. Zhang Y. Error evaluation of Judd-Ofelt spectroscopic analysis / Zhang Y., Liu J., Liu M. etc. // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2020. – Vol. 239. – p. 1-7.
4. Исаев В.А. Параметры интенсивности ионов неодима в кристаллах вольфраматов стронция / В.А. Исаев, А.В. Скачедуб, В.А. Клименко и др. // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. – 2013. – Т. 1. – С. 32-41.
5. Исаев В.А. Параметры интенсивности ионов неодима в кристалле молибдата стронция / В.А. Исаев, А.В. Скачедуб, В.А. Клименко, П.Г. Плаутский, А.В. Лебедев // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. - 2013. - № 91. - С. 259-276.
6. Зиненко А.И. Исследование спектроскопических характеристик кристаллов молибдата стронция, активированных ионами неодима / А.И. Зиненко, А.В. Скачедуб, В.А. Клименко // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. - 2023. - Т. 20. - № 2. - С. 56-62.
7. Cornacchia F. Optical spectroscopy of SrWO₄:Nd³⁺ single crystals / F. Cornacchia, A. Toncelli, M. Tonelli et al // Journal Of Physics: Condensed Matter. – 2004. – Vol. 16. – P. 6867-6876.
8. Andrade L. H. C. Spectroscopic study of floating zone technique-grown Nd³⁺-doped Ca MoO₄ / L. H. C. Andrade, D. R. Ardila, L. B. Barbosa et al // Eur. Phys. J. Appl. Phys. – 2005. – Vol. 29. – P. 55-64.

Сравнительный анализ свойства бессвинцовой пьезокерамики

А.М. Труш, В.А. Исаев

*ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»
350040, г. Краснодар, Ставропольская 149,
vlisaev@rambler.ru*

Analyzing the physical parameters of piezomaterials of various manufacturers, both domestic and foreign, it can be concluded that the advantages of lead-free piezoceramics are: environmental safety, lower specific gravity, high Curie temperature, high speed of sound in the material.

However, in such parameters as the value of the piezo module d_{ij} , the dielectric permittivity ϵ , lead-free piezoceramics is significantly inferior to ceramics containing lead. Therefore, it is necessary to continue the development of lead-free materials to solve the problem of the negative impact of lead on the environment.

На рынке пьезокерамических компонентов доминируют материалы из титаната цирконата свинца (ЦТС), содержащие более 60 мас.% свинца. Свинец и многие его соединения ядовиты и токсичны, некоторые из них обладают сильной летучестью даже при низких температурах, не говоря про производственный процесс, когда материал подвергается термической обработке. В течение последних двух десятилетий из-за возрастающего внимания к защите окружающей среды большое количество стран приняли законодательные меры по замене данного материала, что вызвало интенсивные исследования бессвинцовой пьезокерамики (в дальнейшем БП).

БП используется в медицине для изготовления ультразвуковых преобразователей изображений (на основе ниобата калия натрия $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$); ВПК (ультразвуковые преобразователи для подводных гидролокаторов); Для изготовления приводов микроэлектромеханических систем (МЭМС), струйных принтеров и топливных форсунок; А так же для изготовления датчиков давления, температуры и вибрации (на основе титаната бария $BaTiO_3$).

Рассмотрим основные параметры пьезоматериалов и их условные обозначения.

Таблица 1 – Параметры пьезокерамики и их условные обозначения

$T_k (C^\circ)$	Температура точки Кюри
$\epsilon_{33}^T / \epsilon_0 \quad \epsilon_{11}^T / \epsilon_0$	Относительная диэлектрическая проницаемость
$\text{tg } \delta$	Тангенс угла диэлектрических потерь в слабых полях при $E=25$ кВ/м
Q_m	Механическая добротность
v_1^E (м/с)	Скорость звука
σ_p	Планарный коэффициент Пуассона
Коэффициент электромеханической связи	
k_p	Планарной моды
k_{15}	Сдвиговой моды
k_{33}	Моды растяжения-сжатия по толщине
d_{31}, d_{33}, d_{15} (Кл/Н)	Пьезоэлектрические модули
g_{31}, g_{33} (В·м/Н)	Электрические константы по напряжению (чувствительность в режиме приема)
ρ (кг/м ³)	Плотность

Рассмотрим основные параметры пьезоматериалов южного федерального университета. Институт высоких технологий и пьезотехники НКТБ «Пьезоприбор» г. Ростов – на – Дону.

Таблица 2 – Параметры пьезоматериалов НКТБ "Пьезоприбор"

Наименование	$\epsilon_{11}^T / \epsilon_0$	$\text{tg } \delta$, не более	k_p	Q_m	$ d_{31} $, 10^{-12} Кл/Н	d_{33} , 10^{-12} Кл/Н	T_K $^\circ\text{C}$	g_{33} , 10^{-6} В·м/Н
ТБ – 1 (БП)	1300 – 1900	0,020	0,20	100	45 – 70	100 – 150	110	68 – 70
ТБК – 3 (БП)	1000 – 1400	0,020	0,20	300	43 – 75	80 – 160	95	71 – 101
ЦТС - 19	1620 – 1980	0,010	0,50	50 – 120	150 – 200	310 – 460	290	169 – 206
ЦТС - 83 Г *	1300	0.025	0,50	50 – 70	100 – 120	300 – 320	360	202 – 221

* ЦТС - 83 Г Высокотемпературные и высокостабильные материалы с рабочей температурой до 300 С°.

Основные параметры пьезоматериалов фирмы "Кливайт" (США) представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Параметры пьезоматериалов фирмы "Кливайт" (США)

Наименование	Плотность, $\rho \cdot 10^3$ кг/м ³	Скорость звука, $C_{зв.}$ 10^3 м/с	ϵ	Пьезомодуль, $d \cdot 10^{12}$ Кл/Н	$\text{tg } \delta, 10^3$
Титанат бария ТБ-1 (БП)	5,3	4,6	1500	$\frac{45}{100}$	2 – 3
Титанат бария кальция ТБК-3 (БП)	5,4	4,7	1180	$\frac{51}{113}$	1,3 – 4,0
Титанат цирконат свинца ЦТС-23	7,4	3,2	1100	$\frac{75}{150}$	0,8 – 2,0
ЦТБС-3	7,2	3,5	2300	$\frac{160}{316}$	1,2 – 2,0
ЦТС-5Н	7,5	2,8	3400	$\frac{270}{590}$	2,0 – 9,0

Примечание. Для параметров пьезомодуля верхнее значение имеет индекс (11), а нижнее (33). Величины $d_{31} < 0$, а величины $d_{33} > 0$. Значения для $\text{tg } \delta$ даны в интервале $0,05 \leq E < 2$ кВ/см.

Пьезокерамика на основе титаната висмута датской фирмы Ferroperm Ltd. Имеет высокие значения рабочей температуры и температуры Кюри. Данные представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Параметры пьезоматериалов фирмы " Ferroperm Ltd " (Дания)

Наименование	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	$\rho, 10^3$ кг/м ³	$ d , 10^{12}$ Кл/Н	T_K °С	$T_{раб.}$ °С
Pz – 45 (БП)	165	7,15	$\frac{3}{16}$	500	400
Pz – 46 (БП)	120	6,55	$\frac{2}{18}$	650	550
Pz – 34	210	7,55	$\frac{5}{50}$	400	150
Pz – 28 (ЦТС)	1070	7,70	$\frac{120}{320}$	330	230
Pz – 21 (ЦТС)	3800	7,80	$\frac{220}{540}$	180	100

Примечание. Данные получены для стандартных образцов при 25 °С спустя 24 часа после поляризации (Pz28 – 10 дней после поляризации). Стандартные погрешности: электрические свойства $\pm 10\%$, электромеханические свойства $\pm 5\%$, механические свойства $\pm 2,5\%$. Для параметров пьезомодуля верхнее значение имеет индекс (31), а нижнее (33). Pz – 21, Pz – 28, ЦТС, Pz – 34 – титанат свинца, Pz – 45, Pz – 46 – титанат висмута.

Анализируя физические параметры пьезоматериалов различных фирм – изготовителей как отечественных, так и зарубежных, можно сделать вывод, что преимуществами бессвинцовой пьезокерамики являются: экологическая безопасность, более низкий удельный вес, высокая температура Кюри, большая скорость звука в материале.

Так же БП на основе титаната висмута датской фирмы Ferroperm Ltd показала высокие значения рабочей температуры до 550 С°.

Однако, в таких параметрах как значение пьезомодуля d_{ij} , диэлектрической проницаемости ϵ бессвинцовая пьезокерамика значительно уступает керамике, содержащей свинец. Поэтому необходимо продолжать разработку бессвинцовых материалов для решения проблемы негативного влияния свинца на окружающую среду.

Список литературы:

1. Л. Г. Гусакова, В.М. Погибко, Н.А. Спиридонов, В.М. Ищук, Н.Г. Кисель. Бессвинцовый наноструктурный пьезокерамический материал на основе (К, Na)NbO₃/Донецк. 2012 г. 312с.
2. Официальный сайт Института высоких технологий и пьезотехники ЮФУ – URL: [http://www. ivtipt.ru](http://www.ivtipt.ru)
3. Справочник пьезоматериалов различных фирм. Института высоких технологий и пьезотехники ЮФУ. Ростов – на – Дону. 2017. 47с.

РАЗРАБОТКА 3-ДБ ИНТЕГРАЛЬНО-ОПТИЧЕСКИХ НАПРАВЛЕННЫХ ОТВЕТВИТЕЛЕЙ В СТЕКЛЕ С РАСШИРЕННОЙ СПЕКТРАЛЬНОЙ ПОЛОСОЙ ПРОПУСКАНИЯ

М.М. Векшин, О.А. Кулиш, Н.А. Яковенко

*Кубанский государственный университет
350040, Россия, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149*

The design of 3-dB integrated-optic directional couplers with broadband spectral width of transmittance has been made. Couplers are based on weak-guided ion-exchange buried waveguides in glass with gradient index profile. Optimal asymmetric configuration of couplers for broadband operation was specially selected.

Большие перспективы имеют разработки в области создания новой элементной базы для систем оптической обработки информации, использующих интегрально-оптические схемы. Методы формирования оптических микроструктур в стекле путем ионного обмена обладают широкими возможностями для создания интегрально-оптических схем различного функционального назначения [1].

Цель работы состоит в расчете одного из базовых элементов волноводной фотоники – интегрально-оптического 3-дБ направленного ответвителя, обладающего расширенной спектральной полосой пропускания. В работе применяются направленные ответвители, формируемые в 2 этапа – методом ионного обмена в стекле с последующим электростимулированным заглублением канала.

Стандартные направленные ответвители, состоящие из идентичных каналов, обладают узкой полосой пропускания и проектируются для работы на определенной длине волны. К примеру, у 3-дБ элементов направленной связи, рассчитанных на длину волны 1,55 мкм, на основе заглубленных ионообменных волноводов в стекле с одинаковыми параметрами обоих каналов, коэффициент разветвления по обоим каналам изменяется на 10%

при отклонении длины волны в большую или меньшую сторону на 50 нм.

Получить ахроматические свойства можно у асимметричных направленных ответвителей [2-3], в которых геометрические и физические параметры каналов - различные. На рисунке 1 показан частный случай такого ответвителя, в котором два канала имеют отличные друг от друга показатели преломления, и соответственно, их приращения относительно показателя преломления подложки Δn_1 и Δn_2 тоже будут отличаться друг от друга.

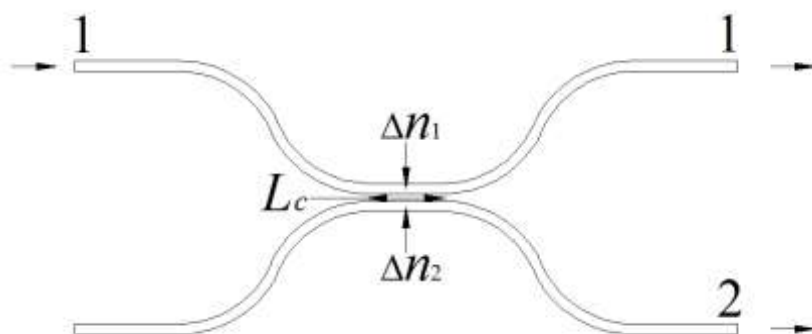


Рис. 1. Пространственная топология асимметричного интегрально-оптического направленного ответвителя

Для оценки возможности построения направленных ответвителей с расширенной полосой пропускания, необходимо обратиться к основным формулам, описывающим интерференцию направленных мод в зоне связи, которая и приводит к перераспределению оптической энергии по выходным каналам. Выходная мощность излучения в каждом из выходных каналов определяется путем введения коэффициентов разветвления:

$$C_{11} = P_{out}^{(1)} / P_{in}^{(1)}, \quad C_{12} = P_{out}^{(2)} / P_{in}^{(1)},$$

где $P_{in}^{(1)}$ - мощность оптической волны во входном канале №1, $P_{out}^{(1)}$ и $P_{out}^{(2)}$ - ее мощность в выходных каналах №1 и №2.

Коэффициент разветвления в перекрестный порт для асимметричных направленных ответвителей определяется по формуле [2]:

$$C_{12} = \frac{K^2}{\Delta\beta^2/4 + K^2} \sin^2\left(\sqrt{\Delta\beta^2/4 + K^2} L_c + \phi(\lambda)\right) \quad (1)$$

где K – коэффициент связи, ϕ – часть общего сдвига фаз, которая накапливается к выходу ответвителя за счет интерференции в области входного и выходного S-изгибов, $\Delta\beta = |\beta_1 - \beta_2|$ – разность констант распространения обоих волноводов ответвителя, β_1, β_2 – константы распространения волноводов ответвителя, рассматриваемых изолированными друг от друга. Величина $\Delta\beta$ зависит от различия материальных и геометрических параметров волноводов.

Для симметричного ответвителя на основе идентичных волноводов $\beta_1 = \beta_2$ и первый множитель в формуле (1) равен 1. Создание ахроматического в некотором диапазоне длин волн асимметричного направленного ответвителя основано на том факте, что первый сомножитель $\frac{K^2}{\Delta\beta^2/4 + K^2}$ формулы (1), определяющей параметры ответвителя, частично ослабляет спектральную зависимость второго сомножителя этой формулы – \sin^2 , так как имеет значение, меньшее 1 [2]. Чувствительность ответвителя к длине волны уменьшается, если увеличить разность констант распространения.

В случае ионообменной двухэтапной технологии с заглублением канала разнесение констант распространения достигается изготовлением волноводом через маски с различной шириной щели для обоих каналов. Следствием этого является формирование после заглубления волноводных каналов, имеющих различную величину максимального приращения показателя преломления Δn .

Однако необходимо иметь в виду, что существуют ограничения на вариации ширины щели в маске. Увеличивать значительно размер щели нельзя, так как это приведет к многомодовому режиму в части рабочих длин волн или даже во всем их диапазоне. С другой стороны, ширина щели в маске по технологическим причинам ограничений фотолитографического процесса не может быть менее 1 мкм

Расчет спектральной характеристики асимметричного направленного ответвителя был проведен для следующих значений его параметров - расстояние между каналами – 10 мкм, длина связи – 350 мкм. Δn обоих волноводов – 0,0057 и 0,0047, соответственно. Уменьшенная величина максимального приращения показателя преломления одного из волновода (0.0047) получается при уменьшении ширины щели от 2 мкм до 1,2 мкм. Как показали расчеты на основе численного решения дифференциальных уравнений, описывающих термический ионный обмен и электростимулированное заглубление каналов [4], эффективные размеры распределения показателя преломления волновода и уровень его заглубления при уменьшении ширины маски до указанной величины почти не изменились.

На рисунке 2(а) показана расчетная зависимость коэффициента разветвления асимметричного 3-дБ направленного ответвителя в спектральном диапазоне 1,5-1,6 мкм. Как видно, зависимость коэффициента разветвления от длины волны при расчетных параметрах сглажена и разброс значений коэффициента разветвления мощности в выходные порты в указанном диапазоне длин волн достаточно небольшой.

На рисунке 2(б) показана зависимость неоднородности потерь асимметричного направленного ответвителя от длины волны, Π_1 и Π_2 – вносимые ответвителем потери. Максимальная неоднородность потерь, согласно расчету, составляет менее 0.6 дБ, что удовлетворяет норме международного промышленного

стандарта “Telcordia” для пассивных компонентов систем оптической связи (для диапазона 1,5-1,6 мкм).

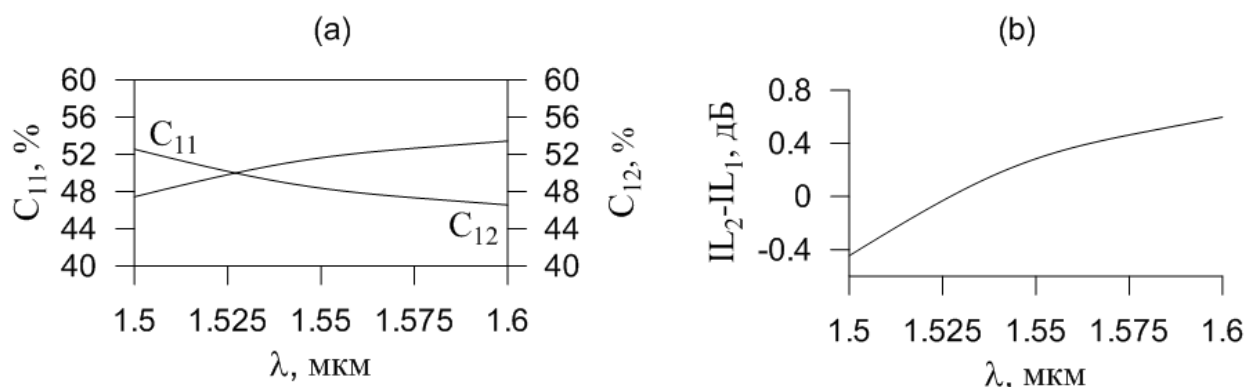


Рис. 2. Где а) – зависимость коэффициента разветвления асимметричного 3 - дБ направленного ответвителя в спектральном диапазоне 1,5-1,6 мкм; б) зависимость неоднородности потерь асимметричного направленного ответвителя от длины волны

Таким образом, 3-дБ направленные ответвители с различным Δn образующих их заглубленных ионообменных волноводов в стекле имеют достаточно плоскую спектральную характеристику коэффициентов передачи мощности в выходные порты в диапазоне 1,5-1,6 мкм.

Список литературы:

1. Righini G. C., Liñares J. Active and quantum integrated photonic elements by ion exchange in glass // Appl. Sci. 2021, vol.11, N11. Paper 5222
2. Kagi A., Jinguji K., Kawachi M. “Wavelength characteristics of (2x2) optical channel-type directional couplers with symmetric or nonsymmetric coupling structures// Journal of Lightwave Technology, 1992, vol. 10, N6, pp. 735-746
3. Chen W.-J., Eaton S.M., Zhang H., Herman P. R. Broadband directional couplers fabricated in bulk glass with high repetition rate femtosecond laser pulses// Optics Express, 2008, v.16, N15, P.11470-11480
4. Векшин М.М., Никитин В.А., Яковенко Н.А. Исследование и создание интегральных фотонных схем в стекле К8 для функциональной обработки информации на длине волны 1550 нм// Автометрия, 2022, N3, С24-31

ПОЛУКЛАССИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ТРАНСПОРТА НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Н.М. Богатов, Г.Д. Дреев, В.В. Ялдыгин

*ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», Россия, 350040, г.
Краснодар, Ставропольская 149, bogatov@phys.kubsu.ru*

The semiclassical transport model represents a generalization of the theory of free electrons in the case of a spatially-periodic potential. In the free electron theory electrons move between two collisions according to the classical equations of motion. From the quantum mechanical point of view these equations of motion actually describe the behavior of wave packets constructed using energy levels of a free electron. This can be generalized for the case of electrons in an arbitrary periodic potential where plane waves are replaced by Bloch's waves. The proof of this generalization is a difficult mathematical task.

Введение

Полуклассическая модель переноса представляет собой обобщение теории свободных электронов в случае пространственно-периодического потенциала. В теории свободных электронов электроны перемещаются между двумя столкновениями в соответствии с классическими уравнениями движения. С квантовомеханической точки зрения эти уравнения движения фактически описывают поведение волновых пакетов, построенных с использованием энергетических уровней свободного электрона. Это может быть обобщено для случая электронов в произвольном периодическом потенциале, где плоские волны заменяются волнами Блоха. Доказательство этого обобщения представляет собой сложную математическую задачу [1].

Цель работы – разбор всех вариантов уравнений Больцмана в полуклассической модели.

Постановка задачи

Классические процессы переноса основаны на классической механике Ньютона, где мы заменяем динамику одиночных частиц силой $F: \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}^3$ динамикой целого набора одиночных частиц,

которые можно интерпретировать как "ансамбль" частиц. Для этой цели мы определяем зависящую от времени функцию распределения вероятностей $f(r, v, t)$ в "пространстве состояний" $(r, v) \in IR^3 * IR^3$ одночастичной системы, где v - скорость частиц. Используя $f(r, v, t)$, определяют количество частиц в момент времени t в объеме V может быть вычислено как:

$$N(t) = \int (r, v, t) d^3r d^3v \quad (1)$$

Количество частиц в V изменяется с увеличением t , потому что некоторые частицы как входят в V , так и выходят из него. Сначала мы предполагаем, что столкновений между частицами не происходит. Тогда, если отдельная частица находится в состоянии (r, v) в момент времени t , она будет находиться в состоянии $(r + v\delta t, v + (F/m)\delta t)$. Однако:

$$f\left(r + v\delta t, v + \frac{F}{m}\delta t, t + \delta t\right) = f(r, v, t) \quad (2)$$

При возникновении столкновений необходимо учитывать дополнительное слагаемое столкновений:

$$f\left(r + v\delta t, v + \frac{F}{m}\delta t, t + \delta t\right) = f(r, v, t) + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} \delta t \quad (3)$$

Если левую часть (3) разложить до слагаемых первого порядка, то получаем уравнение кинетической теории Больцмана:

$$f\left(\frac{\partial}{\partial t} + v \cdot \nabla_r + \frac{F}{m} \cdot \nabla_v\right) f(r, v, t) = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} \quad (4)$$

Второе слагаемое в левой части уравнения (4) называется диффузионным членом, тогда как третий называется дрейфовым членом.

Если мы ограничимся двухчастичными взаимодействиями и предполагаемым молекулярным хаосом, то можно вывести явный вид столкновительного члена, где

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = \int d\Omega \int d^3v_2 \sigma(\Omega) ||v_1 - v_2|| (f'_2 f_1 - f_2 f_1) \quad (5)$$

где Ω - угол между $v_1 - v_2$ и $v'_1 - v'_2$, $f_1 := f(r, v_1, t)$, ... $\sigma(\Omega)$ - поперечное сечение взаимодействия, таким образом получаем знаменитое уравнение переноса Больцмана. Законы сохранения транспортных процессов могут быть выведены, если все члены

уравнения Больцмана, взвешенные определенной функцией $\Theta(r, v)$, усреднены по скорости.

Например, закон сохранения энергии может быть получен, если использовать кинетическую энергию $(1/2)m\vartheta^2$. Следовательно, классическая система из нескольких тел может быть описана статистическим образом функцией распределения $f(r, v, t)$ как решением уравнения Больцмана или ее моментами, которые могут быть интерпретированы динамическим образом как законы сохранения. Если используются среднестатистические процессы мы получаем хорошо известные уравнения ван Роосбрука или дрейфово-диффузионную модель для плотности электронов n и плотности дырок p полупроводников [2]:

$$\begin{aligned}\nabla \cdot (\epsilon \nabla \phi) &= -e(p - n + N_D^+ - N_A^-) \\ \frac{\partial n}{\partial t} &= \nabla \cdot (-\mu_n n \nabla \phi + D_n \nabla n) \\ \frac{\partial p}{\partial t} &= \nabla \cdot (\mu_p p \nabla \phi + D_p \nabla p),\end{aligned}\tag{6}$$

где $D_{n,p}$ – коэффициенты диффузии, $\mu_{n,p}$ – подвижности электронов и дырок, N_D^+ – плотность ионизованных доноров, N_A^- – плотность ионизованных акцепторов.

В 1-м случае вариация уравнения Больцмана Вигнера может быть сформулирована следующим образом

$$\frac{\partial f_w}{\partial t} = -\frac{\hbar k}{m} \frac{\partial f_w}{\partial x} - \frac{1}{\hbar} \int \frac{dkx'}{2\pi} V(x, k - k') f_w(x, k, t) - \left(\frac{\partial f_w}{\partial t} \right)_{\text{coll}}\tag{7}$$

где $f_w = f_w(x, k, t)$. Подход Вигнера может быть использован для изучения процессов переноса с квантовыми поправками.

Другой подход к выводу квантового уравнения Больцмана был предложен Маханом [3], где также был исправлен дрейфовый член. Махан рассматривал энергию и импульс как независимые переменные, а модифицированная функция распределения является решением следующего уравнения:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v \cdot \nabla_r f + F \cdot \left(\frac{\nabla_v}{m} + v \frac{\partial}{\partial \omega} \right) f = I(f), \quad (8)$$

где $I(f)$ - термин взаимодействия. Подход Мэхана основан на определенной функции Грина неравновесной системы, в которой используется формализм Келдыша. Его отправной точкой является уравнение Лиувилля-фон-Неймана для матрицы плотности [4].

Обсуждение результатов

Все варианты уравнений Больцмана нуждаются в классических или квантовомеханических уравнениях для микроскопической динамики. Эти уравнения обратимы по своей природе. Поскольку любой тип уравнений Больцмана необратим, необходим дополнительный метод для рандомизации динамических уравнений.

Больцман уже использовал соответствующий аргумент для получения своего члена взаимодействия. Обобщенная форма аргумента Больцмана известна как марковский предел. В своем выводе квантового уравнения Больцмана Махана Прустель заменил недиагональные члены соответствующей наблюдаемой и показал, что оно эквивалентно марковскому пределу, где вводится время декогеренции. Следовательно, декогеренция устанавливается путем рассмотрения определенного подпространства в пространстве наблюдаемых и последовательных исключений недиагональных элементов соответствующего наблюдаемого объекта.

Для полностью квантовых процессов переноса в полупроводниках необходимо использовать многочастичное уравнение Шредингера.

Список литературы:

1. Brillouin, L. *Wave Propagation in Periodic Structures* / L. Brillouin / Dover. – 1953.
2. Selberherr, S. *Analysis and Simulation of Semiconductor* / S. Selberherr / Dev., Springer-Verlag. – 1984.
3. Mahan, G.D. Quantum transport equation for electric and magnetic fields / G.D. Mahan / Phys. Rep. – 1987. – P. 145.

4. Mathis, W. "Decoherence in quantum systems and the network paradigm / A.I. Kienya / Intern. Journ. Circuit Theor. Appl.. – 2003. – P. 11 – 21.

Microchip Raman laser based on Nd:BaGd₂(MoO₄)₄ cleaved crystal, BaWO₄ Raman medium and Cr:YAG passive Q-switch

A.V. Lebedev,* S.A. Avanesov AND A. Hammoud

Kuban State University, Stavropolskaya Street 149, Krasnodar, 350040, Russia

Corresponding author: avlbdv@gmail.com

We present a diode-pumped microchip Raman laser based on Nd³⁺:BaGd₂(MoO₄)₄ cleaved crystal, BaWO₄ Raman medium and Cr⁴⁺:YAG passive Q-switch. It has been shown that, using Nd³⁺:BaGd₂(MoO₄)₄ laser medium, stimulated Raman scattering in an intracavity BaWO₄ crystal is simply achievable. When the transmission of the output coupler was 0.3% and 10% at the laser and Stokes wavelengths, respectively, the output energy of the Stokes pulse at 1177 nm was about 1 μJ at a pulse repetition rate of up to 12 kHz. As a result of the work, it has been shown that Nd³⁺:BaGd₂(MoO₄)₄ is a good candidate as the laser active medium of a Q-switched microchip Raman laser.

Diode-pumped microchip lasers have a wide range of applications such as imaging, optical communications, spectroscopy, micro-marking, medicine, etc. To expand the functionality of these devices, nonlinear $\chi^{(2)}$ conversion to the wavelengths of the harmonics (second, third, fourth and fifth) is used. Another way to obtain radiation at new wavelengths is the nonlinear $\chi^{(3)}$ stimulated Raman scattering (SRS) effect. Intracavity SRS in the Q-switched microchip lasers makes it possible to generate subnanosecond pulses with high peak power, as has been realized to date with Ba(NO₃)₂ [1, 2], YVO₄ [3, 4], Diamond [5], KGd(WO₄)₂ [1, 6], KY(WO₄)₂ [7, 8], SrWO₄ [9, 10], SrMoO₄ [11], PbMoO₄ [12] or BaWO₄ [13] Raman crystals. Tungstates and molybdates occupy special place in this series of materials, since they have highest SRS gain among oxide crystals [14], and, at the same time, can be doped with rare earth ions to form active medium of self-Raman lasers [3, 6-8, 11, 12].

BaGd₂(MoO₄)₄ crystal belongs to the monoclinic C2/c structure, and has a perfect (010) cleavage plane [15]. The latter makes it possible to use an unprocessed crystal plate cleaved with a knife as an active element of the laser, which is an advantage in the construction of low-cost devices. To date, quasi-continuous-wave and passive Q-switched pulsed lasing has been implemented

on $\text{Nd}^{3+}:\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$, pumped by Ti-sapphire laser [15]. For the quasi-CW laser, the achieved maximum output power was 580 mW with slope efficiency of 60%, and for the passively Q-switched laser, the obtained pulse energy was 3.0 μJ . Since the efficiency of the material is quite high, it is interesting to study $\text{Nd}^{3+}:\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$ as the laser medium of Raman laser, and also as the active medium for self-Raman laser, so far as the crystal has high cross sections of Raman bands comparable to known SRS materials [16]. In this work, a diode-pumped microchip Raman laser based on $\text{Nd}^{3+}:\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$ was experimentally investigated for the first time, to the best of our knowledge.

A 2 at. % $\text{Nd}^{3+}:\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$ and BaWO_4 were used in the experiments as the laser- and SRS medium, respectively. The crystals were grown by the Czochralski method at the Kuban state university. The sample of $\text{Nd}^{3+}:\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$ was a plate 0.9 mm thick, cleaved along (010) plane without additional polishing. A BaWO_4 sample 5.4 mm long was cut perpendicular to (001) plane. Both crystals were AR-coated with SiO_2 single-layer, and optical transmission in the range of 1000-1200 nm was more than 99 %. Commercial $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$ Q-switch crystals with a thickness of 2 mm and an initial transmission of 80 % and 70 % were used. The laser cavity was formed by two flat mirrors. The input mirror had 90 % transmission at 807 nm and >99.9 % reflectivity at 1060-1200 nm spectral range. The optical transmission spectrum of the output coupler was measured on LOMO SF 256 BIK spectrophotometer. As can be seen from Fig. 1, the output coupler had 0.3 % and 10 % transmission at 1060 nm and 1180 nm, respectively. The crystals were placed between the mirrors as close as possible to each other, so the length of the cavity was approximately the sum of the crystal lengths. An 808 nm 3 W laser diode coupled to 100 μm optical fiber was used as a pump source. The pump beam waist with the diameter of about 100 μm was formed by two coupling lens placed in front of the fiber. To reduce the influence of the pump-induced thermal load on laser performance, the power supply of the pump laser was modulated by rectangular-shaped pulses with 5 ms duration and 5% duty cycle. The output power was measured with OPHIR PE-25 pyroelectric sensor. The laser emission spectra and pulse trains in Q-switch regime were obtained on LOMO MDR-23 monochromator with Ge-

photodiode connected to PC-based digital storage device. The bandwidth of the registration system was 30 MHz. For visual observation of the second harmonic of laser radiation, a nonlinear KDP crystal was used.

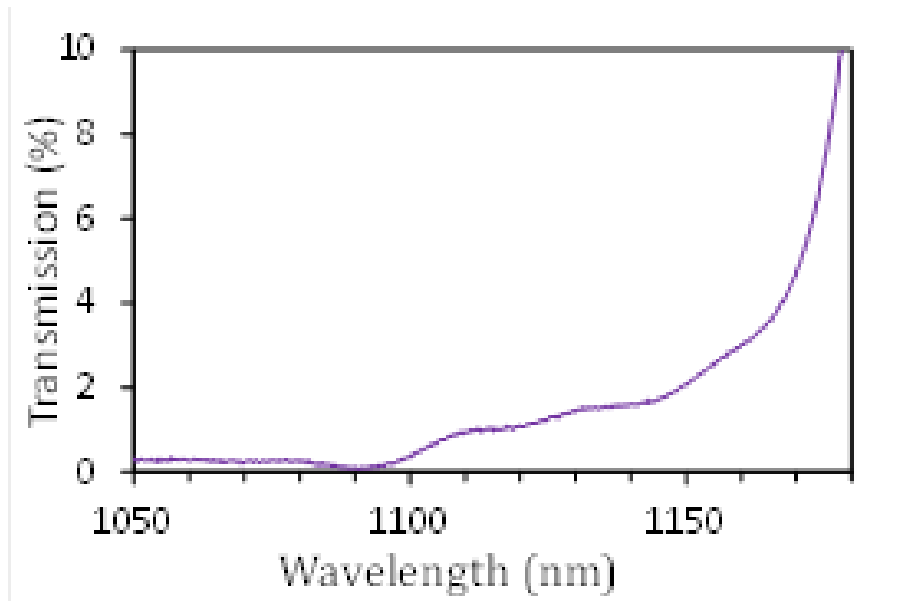


Fig. 1. Optical transmission spectrum of the output coupler

At first, we check Q-switch regime of laser without BaWO₄ SRS crystal. Nd³⁺:BaGd₂(MoO₄)₄ and Cr⁴⁺:YAG with 80% initial transmission were placed in series after the input mirror. When the absorbed pump power was about 580 mW, the lasing threshold was reached and a pulse train was observed at 1061.5 nm wavelength (Fig. 2 (a)). The output beam was linearly polarized, since it is known that Nd³⁺:BaGd₂(MoO₄)₄ has a strong anisotropy of the stimulated emission cross section [15]. The pulse repetition rate increased linearly from 4 to 28.5 kHz as the absorbed pump power increased from 580 to 1150 mW (Fig. 2 (b)). The pulse energy was 0.70±0.03 μJ, slightly varying from pulse to pulse and independent of the absorbed pump power. It can be seen that the pulse energy is several times lower in our case than in ref. [15], in which similar laser and Q-switch crystals were used. This is primarily due to the fact that in the present work the transmittance of the output coupler was only 0.3%, and most of the energy was concentrated inside the cavity. Such conditions were favorable for reaching the SRS threshold in the active medium [2]. Unfortunately, apart from 1061.5 nm, no laser oscillations were observed in the range of 1060–1200 nm, where intense Raman lines of BaGd₂(MoO₄)₄ are located [16]. To further increase the peak power inside the cavity, a Q-switch with a lower initial transmittance (70%) was tried. In this case, laser

oscillations disappeared after several pulses, apparently due to optical damage of the active medium, since the optical damage threshold for $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$ is relatively low compared to known laser crystals (about 500 MW/cm^2 [16]).

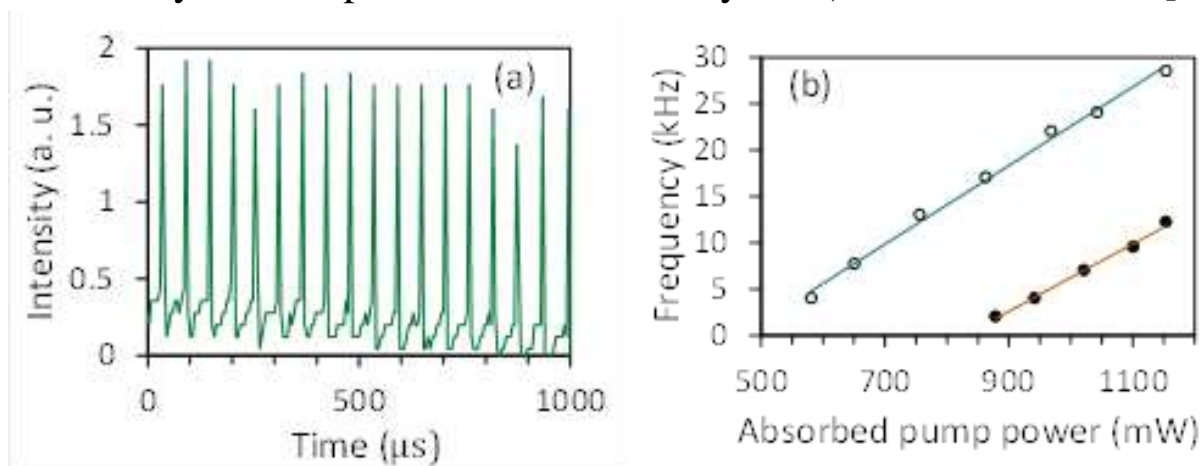


Fig. 2. (a) train of pulses obtained from a passively Q-switched $\text{Nd}^{3+}:\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$ laser, (b) pulse repetition rate of a passively Q-switched $\text{Nd}^{3+}:\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$ laser without (unfilled circles) and with (filled circles) BaWO_4 crystal inside the cavity as a function of the absorbed pump power

In the next experiment, BaWO_4 crystal was placed between $\text{Nd}^{3+}:\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$ laser medium and $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$ Q-switch crystal with 80% initial transmission. In this case, the cavity length increased approximately three times and was 8.5 mm. The crystallographic z -axis of BaWO_4 was oriented in the polarization plane of laser beam in order to achieve maximum Raman gain [14]. The lasing threshold was 890 mW, and the pulse repetition rate increased linearly from 2 to 12 kHz at a pump power in the range of 890–1150 mW (Fig. 2 (b)). In this configuration, an additional Stokes line at 1177 nm was found in the output spectrum of the laser (Fig. 3 (a)), which corresponds to the SRS-active Raman vibration of BaWO_4 at 925 cm^{-1} [14]. The Stokes beam was linearly polarized in the same direction as the main 1061.5 nm laser beam. A 20% pulse-to-pulse instability was observed in the pulse train of Stokes oscillations (Fig. 3 (b)), and the pulse energies were $0.55 \pm 0.02 \mu\text{J}$ and $0.8 \pm 0.15 \mu\text{J}$ at 1061.5 nm and 1177 nm, respectively. When using a non-linear KDP crystal, yellow second harmonic of the Stokes radiation was clearly observed at 588.5 nm with nearly Gaussian shaped TEM_{00} profile (Fig. 3 (c)). Fig. 3 (d) shows the dependence of the Stokes average output power on the pump power. Up to 10 mW of average power

was obtained at 1177 nm when the absorbed pump power was about 1 W, and the slope efficiency was 3%.

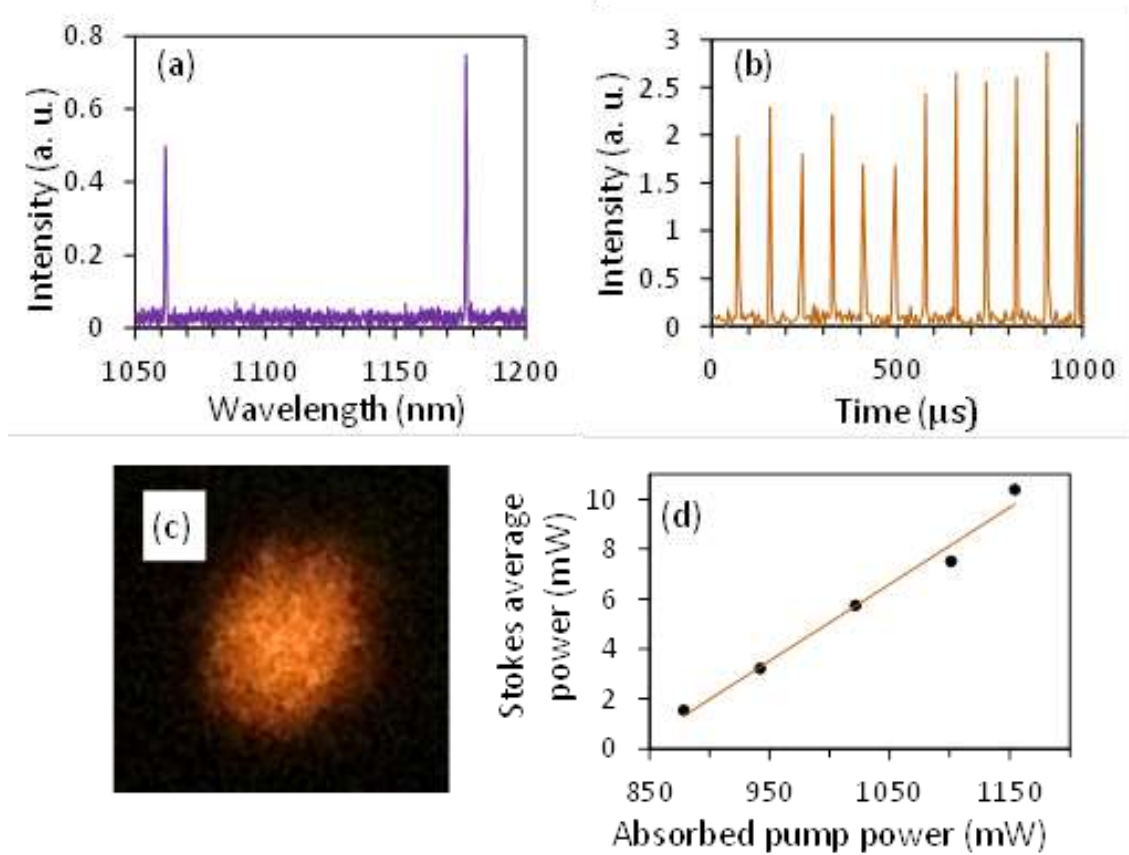


Fig. 3. Output characteristics of a passively Q-switched $\text{Nd}^{3+}:\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4\text{-BaWO}_4$ Raman laser: (a) output spectrum, (b) train of Stokes pulses at 1177 nm, (c) an photograph of the spot of the Stokes second harmonic radiation at 588.5 nm, (d) Stokes average power as a function of the absorbed pump power.

Although the direct measurement of the Stokes pulse duration was not carried out in this work due to the low bandwidth of the registration system, it can be estimated theoretically as [2]

$$T_{\text{St}} = \ln(2) \frac{2l_C}{c(L - \ln(R_R) + L_{\text{ESA}})},$$

where l_C is the optical length of cavity, c is the speed of light, L is the round-trip losses in the cavity, R_R is the output-coupler reflectivity at Stokes wavelength, and L_{ESA} is the excited-state absorption cross section of saturable absorber. Neglecting the intracavity round-trip losses, which typically do not exceed a few percent, and disregarding the excited-state absorption cross

section, which is on the order of 10^{-19} cm² for Cr⁴⁺:YAG [2], the estimated Stokes pulse duration does not exceed 0.7 ns.

Thus, in this work, we have demonstrated the possibility of using Nd³⁺:BaGd₂(MoO₄)₄ as the laser active medium of the Q-switched Raman laser in microchip configuration for the first time, to the best of our knowledge. A Stokes pulse train was generated in BaWO₄ SRS crystal at 1177 nm with a pulse energy of about 1 μJ and a pulse repetition rate up to 12 kHz. The slope efficiency of the Raman laser was 3 %. According to the theoretical estimate of the pulse duration, the Raman laser apparently operates in sub-nanosecond mode. We believe that the optimization of cavity parameters, such as the reflection of the output mirror at the laser and Stokes wavelengths, the length of the crystals used, the reduction of intracavity losses, better mode matching between the pump and the lasing mode can improve the efficiency of Nd³⁺:BaGd₂(MoO₄)₄-based Raman laser.

Funding. The reported study was funded by RFBR and the Krasnodar Krai administration according to the research project No 19-42-230002.

References

1. L. E. Batay, S. V. Voitikov, A. S. Grabtchikov, M. B. Danailov, A. A. Demidovich, A. N. Kuzmin, V. A. Lisinetskii, V. A. Orlovich, "Intracavity stimulated Raman scattering in Nd:LSB-Cr:YAG microchip lasers," Proc. SPIE 5447, Lasers for Measurements and Information Transfer 2004, 54470B (16 February 2005).
2. A. A. Demidovich, P. A. Apanasevich, L. E. Batay, A. S. Grabtchikov, A. N. Kuzmin, V. A. Lisinetskii, V. A. Orlovich, O. V. Kuzmin, V. L. Hait, W. Kiefer, M. B. Danailov, "Sub-nanosecond microchip laser with intracavity Raman conversion," Appl. Phys. B **76**, 509–514 (2003).
3. V. E. Kisel, A. E. Troshin, N. A. Tolstik, V. G. Shcherbitsky, N. V. Kuleshov, V. N. Matrosov, T. A. Matrosova, M. I. Kupchenko, "Q-switched Yb³⁺:YVO₄ laser with Raman self-conversion," Appl. Phys. B **80**, 471–473 (2005).
4. Wei Jiang, Siqi Zhu, Xuezhang Chen, Yumeng Liu, Zhenqiang Chen, Hao Yin, Zhen Li, Sue Wang, and Yihong Chen, "Compact passively

Q-switched Raman laser at 1176 nm and yellow laser at 588 nm using Nd³⁺:YAG/Cr⁴⁺:YAG composite crystal," *Appl. Opt.* **53**, 1328-1332 (2014).

5. A. A. Demidovich, A. S. Grabtchikov, V. A. Orlovich, M. B. Danailov, W. Kiefer, "Diode pumped diamond Raman microchip laser," *CLEO/Europe. 2005 Conference on Lasers and Electro-Optics Europe (2005)*, p. 251.

6. A. A. Lagatsky, A. Abdolvand, N. V. Kuleshov, "Passive Q switching and self-frequency Raman conversion in a diode-pumped Yb:KGd(WO₄)₂ laser," *Opt. Lett.* **25**, 616-618 (2000).

7. A. S. Grabtchikov, A. N. Kuzmin, V. A. Lisinetskii, V. A. Orlovich, A. A. Demidovich, M. B. Danailov, H. J. Eichler, A. Bednarkiewicz, W. Strek, A. N. Titov, "Laser operation and Raman self-frequency conversion in Yb:KYW microchip laser," *Appl. Phys. B* **75**, 795-797 (2002).

8. A. S. Grabtchikov, A. N. Kuzmin, V. A. Lisinetskii, V. A. Orlovich, A. P. Voitovich, A. A. Demidovich, H. J. Eichler, A. N. Titov, "Yb:KYW microchip laser with self-frequency Raman conversion," *Quantum Electron.* **33**, 165 (2003).

9. Ruijun Lan, Shuanghong Ding, Meiqin Wang, Jun Zhang, "A compact passively Q-switched SrWO₄ Raman laser with mode-locked modulation," *Laser Phys. Lett.* **10**, 025801 (2013).

10. Y. M. Duan, H. Y. Zhu, G. Zhang, C. H. Huang, Y. Wei, C. Y. Tu, Z. J. Zhu, F. G. Yang, Z. Y. You, "Efficient 559.6 nm light produced by sum-frequency generation of diode-end-pumped Nd:YAG/SrWO₄ Raman laser," *Laser Phys. Lett.* **7**, 491 (2010).

11. T. T. Basiev, S. N. Smetanin, A. V. Fedin, A. S. Shurygin, "Intracavity SRS conversion in diode-pumped multifunctional Nd³⁺:SrMoO₄ laser crystal," *Quantum Electron.* **40**, 704 (2010).

12. T. T. Basiev, S. V. Vassiliev, M. E. Doroshenko, V. V. Osiko, V. M. Puzikov, M. B. Kosmyna, "Laser and self-Raman-laser oscillations of PbMoO₄:Nd³⁺ crystal under laser diode pumping," *Opt. Lett.* **31**, 65-67 (2006).

13. H. Xu, X. Zhang, Q. Wang, W. Wang, C. Wang, L. Li, Z. Cong, Z. Liu, X. Chen, S. Fan, G. Jin, H. Zhang, "Diode-pumped passively Q-switched Nd:YAG/BaWO₄/KTP yellow laser," *2012 Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO) (2012)*, pp. 1-2.

14. P. Černý, H. Jelínková, P. G. Zverev, T. T. Basiev, "Solid state lasers with Raman frequency conversion," *Progress in Quantum Electronics* **28**, 113-143 (2004).
15. H. Zhu, Y. Chen, Y. Lin, X. Gong, Z. Luo, Y. Huang, "Efficient quasi-continuous-wave and passively Q-switched laser operation of a $\text{Nd}^{3+}:\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$ cleavage plate," *Appl. Opt.* **47**, 531-535 (2008).
16. A. V. Lebedev, S. A. Avanesov, A. Hammoud, "The study of barium-gadolinium, barium-yttrium and barium-bismuth double molybdates as a potential active media for microchip Raman lasers," *Ecological Bulletin of Research Centers of the Black Sea Economic Cooperation* **16**, 63-67 (2019).

ИК СПЕКТРЫ ОТРАЖЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВ n-GaSb С РАЗЛИЧНЫМИ КОНЦЕНТРАЦИЯМИ СВОБОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА И ПЛАЗМОН-ФОНОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

А.Г. Белов¹, Е.В. Молодцова¹, С.С. Кормилицина^{1,2}, Р.Ю. Козлов^{1,2},
Е.О. Журавлев^{1,2}, С.А. Климин^{3*}, Н.Н. Новикова³, В.А. Яковлев³

¹Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности (АО «Гиредмет»),
Электродная ул., д. 2, Москва, 111524, Россия,

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» (НИТУ МИСИС), Ленинский проспект, д. 4, стр. 1.
Москва, 119049, Россия,

³Институт спектроскопии РАН (ИСАН), Физическая ул., д. 5,
г. Троицк (г. Москва), 108840, Россия, *e-mail: klimin@isan.troitsk.ru

We study the reflection spectra of Te-doped n-GaSb samples with different conductivities and discuss the interaction of the IR phonon with the electron plasma.

Антимонид галлия GaSb – это полупроводник семейства III-V с шириной запрещенной зоны 0.67 eV [1]. Этот материал используется для создания транзисторов, инфракрасных детекторов, светодиодов и лазеров, а также в термофотовальтике. При легировании теллуrom антимонид галлия является проводником *n*-типа. В процессе роста легированных образцов необходима методика измерения проводимости получаемых кристаллов. Одним из методов контроля концентрации свободных носителей заряда (КСНЗ) в различных полупроводниковых материалах является анализ спектральных зависимостей коэффициента отражения [2,3]. Этот метод имеет ряд преимуществ в сравнении с другими, являясь бесконтактным и неразрушающим. Из спектра отражения можно определить диэлектрическую проницаемость ϵ и значение характеристического волнового числа, по которому с использованием расчётной градуировочной зависимости можно вычислить значение КСНЗ. Необходимо иметь в виду, что в

материале n-GaSb при $T = 295$ К присутствуют электроны двух типов: «лёгкие» (они сосредоточены в Γ -долине зоны проводимости) и «тяжёлые», сосредоточенные в L-долине. Последняя находится по энергии на 85 meV выше дна зоны проводимости в Γ -точке [4]. Предложенная нами в работе [5] такая методика для n-GaSb позволила определить не только общую концентрацию, но и концентрации легких и тяжелых электронов по отдельности. Хотя методика была применена к спектрам, измеренным при комнатной температуре, рассматриваемый подход вполне пригоден для анализа спектров отражения образцов и при низких температурах.

В настоящей работе мы исследуем спектры отражения легированных теллуром образцов n-GaSb, обладающих различной проводимостью и обсуждаем взаимодействие ИК-фонона с электронной плазмой.

Методика эксперимента

Образцы n-GaSb были получены модифицированным методом Чохральского [6]. Ga и Sb чистотой 6N, а также Te помещали в кварцевый фильтрующий тигель. Синтез проводился при температуре $\approx 800^\circ\text{C}$ в атмосфере протока водорода. После фильтрации расплава в рабочий тигель температура расплава снижалась до $\approx 714^\circ\text{C}$. Монокристалл выращивался на затравке, ориентированной в кристаллографическом направлении [100]. Выращенный монокристалл отжигался в зоне нагревателя по специальному тепловому режиму, подобранному экспериментально. Для измерений были использованы отполированные пластины квадратной формы с линейными размерами около 10 mm и толщиной d в пределах $0,55 - 1,36$ mm. Характеристики исследованных в работе образцов приведены в Таблице.

Таблица. Описание образцов и их характеристики: номер (обозначение), толщина d , частота связанной плазмон-фононной моды ν_+ и концентрация электронов в Γ -долине n_1 и в L-зоне n_2 .

№ п/п (№ кат.)	d , мм	ν_+ , см ⁻¹	n_1 , см ⁻³	n_2 , см ⁻³
1 (277)	0,55	250	$3,32 \times 10^{17}$	$4,68 \times 10^{17}$
2 (392)	0,66	265	$3,90 \times 10^{17}$	$5,64 \times 10^{17}$
4 (627)	0,94	295	$5,07 \times 10^{17}$	$7,91 \times 10^{17}$
8 (454)	1,36	395	$8,98 \times 10^{17}$	$1,89 \times 10^{18}$

Спектры отражения R измерялись при помощи вакуумного Фурье-спектрометра BRUKER IFS66 v/s в широком спектральном интервале от 50 до 7500 см⁻¹ при угле падения излучения, близком к нормальному, в два приема: в дальней инфракрасной области спектра от 50 до 550 см⁻¹ и в средней инфракрасной области от 450 до 7500 см⁻¹. Спектральное разрешение составляло 4 см⁻¹. Источником излучения являлся глобар.

Результаты эксперимента и их обсуждение

На рисунке 1 представлены спектры отражения образцов с различными значениями КНСЗ и, для сравнения, номинально чистого монокристалла GaSb («pure»). В спектре нелегированного образца есть одна особенность, обусловленная наличием единственного ИК-активного фонона с ТО-частотой вблизи 227 см⁻¹. У всех легированных теллуrom образцов наблюдается рост коэффициента отражения в низких частотах, обусловленный вкладом Друде за счет свободных носителей заряда. Увеличение КНСЗ приводит к продвижению низкочастотного «хвоста» в более высокие частоты.

В результате плазмон-фононного взаимодействия вместо фонона возникают две связанные плазмон-фононные моды, с частотами ν_+ и ν_- [7]. Кроме этого, при высокой КНСЗ и, соответственно, высокой частоте плазменных колебаний возникает инверсия ТО и LO частот. Обратите внимание, форма фонона

становится «зеркально» симметричной относительно оси частот (спектры образцов 454 и «pure» на рис. 1).

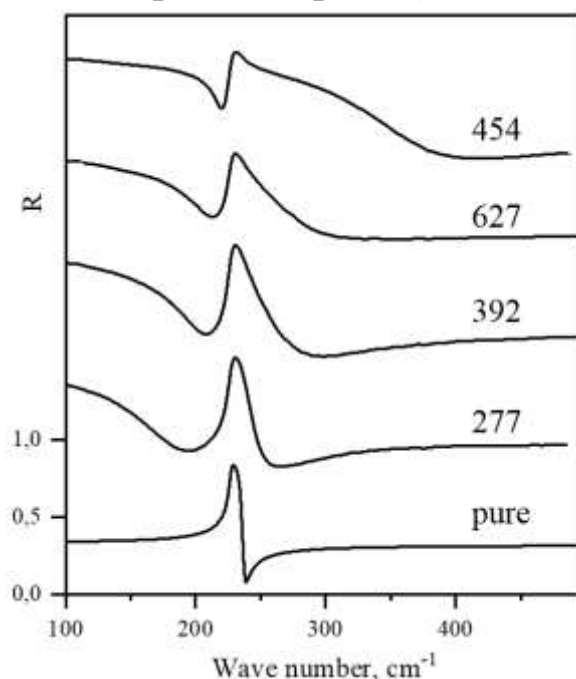


Рис. 1. Спектры отражения для четырех легированных теллуrom образцов n-GaSb в сравнении со спектром номинально чистого образца GaSb («pure»). Спектры сдвинуты по оси абсцисс для наглядности

Экспериментальные зависимости коэффициента отражения от частоты, $R(\nu)$, были промоделированы с помощью дисперсионного анализа. Комплексная диэлектрическая проницаемость $\epsilon(\nu)$ образца описывалась суммой вкладов электронных переходов (ϵ_∞), единственного для GaSb гармонического лоренцевского осциллятора и плазмона (вклад Друде):

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{S_1^2}{\nu_1^2 - \nu^2 + i\gamma_1 \nu} + \frac{\nu_p^2}{-\nu^2 - i\gamma_p \nu} \quad (1)$$

где, ϵ_∞ – высокочастотная диэлектрическая проницаемость, ν_1 – частота лоренцевского осциллятора (фонона), S_1 – сила осциллятора, γ_1 – его затухание, ν_p – плазменная частота, γ_p – затухание плазмона.

Для моделирования спектров отражения была использована программа SCOUT [8]. Частотная зависимость коэффициента отражения, полученная в расчете, сравнивалась с экспериментальной. Параметры ϵ_∞ , ν_1 , S_1 , γ_1 , ν_p и γ_p были

оптимизированы путем минимизации разности экспериментального и расчетного спектра. После этого вычислялись частотные зависимости действительной, $\varepsilon_1(\nu)$, и мнимой, $\varepsilon_2(\nu)$, частей комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$, и строилась функция потерь f :

$$f = \text{Im}(-1/\varepsilon) = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}. \quad (2)$$

Известно, что максимум функции потерь в пределе малых затуханий соответствует ЛО-частоте соответствующей оптической моды для неметаллов [9].

Полученные для четырех легированных образцов, исследованных в нашей работе, функции $f(\nu)$ приведены на рис. 2. Функции потерь имеют характерный вид с двумя широкими максимумами: левый (низкочастотный) соответствует значениям волновых чисел, отвечающим частоте смешанной плазмон-фононных моды ν_- , и правый (высокочастотный) - ν_+ , соответственно.

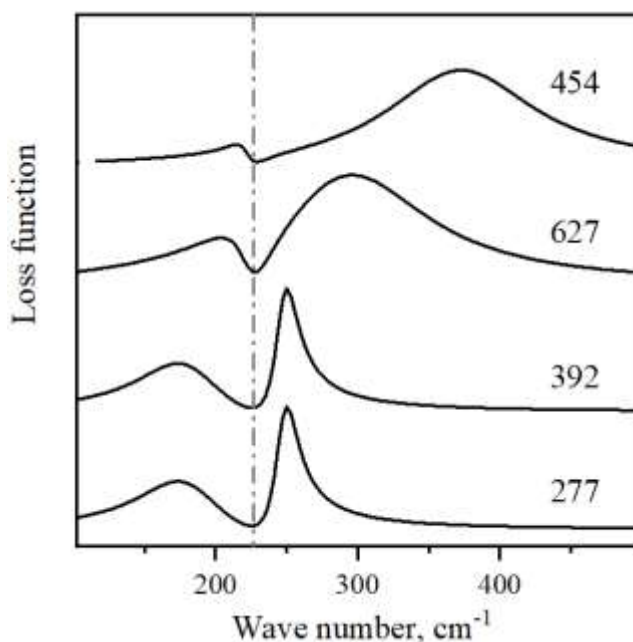


Рис. 2. Частотные зависимости функций потерь для образцов n-GaSb с различной проводимостью. Вертикальная штрих-пунктирная линия соответствует частоте фонана антимионида галлия в нелегированном образце

Для определения концентрации электронов проводимости обычно используется высокочастотное значение ν_+ . Полученные по методике, описанной в работе [5], концентрации n_1 и n_2 для «лёгких» и «тяжёлых» электронов также приведены в таблице.

Полученные нами значения ν_- и ν_+ приведены на рис. 3 как зависимость от величины $(\nu_p)^2$ (квадрат плазменной частоты). Значения ν_p были получены в результате моделирования спектров отражения по описанной выше процедуре. Величина $(\nu_p)^2$ используется нами здесь как мера концентрации электронов, имея в виду известное соотношение:

$$\omega_p (= 2\pi\nu_p) = \sqrt{4\pi e^2 n_e / m},$$

где n_e , e , m – концентрация, заряд и приведенная масса электрона.

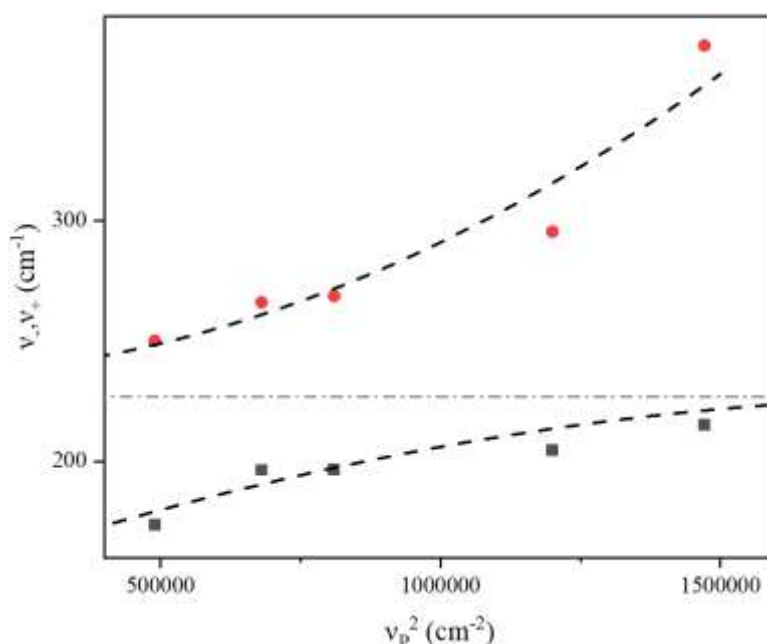


Рис. 3. Зависимости характеристических волновых чисел ν_+ (красные кружки) и ν_- (черные прямоугольники) от квадрата плазменной частоты. Штриховые линии проведены на глаз. Горизонтальная штрих-пунктирная линия соответствует частоте фонона антимонида галлия в нелегированном образце

Приведенная на рис. 3 зависимость имеет вид, характерный для двух взаимодействующих возбуждений, в данном случае, колебание

кристаллической решетки (фонон) взаимодействует с колебанием плазмы свободных электронов (плазмон).

Работа авторов С.А.К, Н.Н.Н. и В.А.Я. выполнена в рамках госзадания № FFUU-2022-0003.

Список литературы:

1. S.K. Dubey, R.L. Dubey, A.D. Yadav, et al., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, **244** (1), 141 (2006).
2. I.M. Belova, A.G. Belov, V.E. Kanevskii, A.P. Lysenko. Semiconductors, **52** (15), 1942 (2018). DOI: 10.1134/S1063782618150034
3. T.G. Yugova, A.G. Belov, V.E. Kanevskii, E.I. Kladova, S.N. Knyazev, I.B. Parfent'eva. Modern Electronic Materials, **7** (3), 79 (2021). DOI: 10.3897/j.moem.7.3.76700
4. A. Sagar. Phys.Rev., **117**(1), 93(1960).
5. А.Г. Белов, Е.В. Молодцова, С.С. Кормилицина, и др., Оптика и спектроскопия, **131** (7), 919 (2023).
6. Патент №2528995 Российская Федерация, МПК С30В15/02 (2006.01), С30В15/04 (2006.01), С 300В29/40 (2006.01). «Способ получения крупногабаритных монокристаллов антимонида галлия» № 2013118771/05; заявл. 24. 04. 2013. Оpubл. 20. 09 2014 / Ежлов В. С., Мильвидская А. Г., Молодцова Е. В., Меженный М. В., Заявитель АО «Гиредмет». – 8с.
7. П. Гроссе. Свободные электроны в твердых телах. (М.: Мир, 1982)
8. W. Theiß, Surface Sci. Rep. **29**, 91 (1997).
9. Е.А. Виноградов. *Спектроскопия колебательных состояний квазидвумерных полупроводниковых структур*. Докторская диссертация, Институт спектроскопии РАН, Троицк, 1982

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМЫ ЛИНИЙ В СПЕКТРАХ ПОГЛОЩЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ $\text{KY}_3\text{F}_{10}\text{-Pr}^{3+}$

Т.А. Иголкина^{1,2}, Е.П. Чукалина^{2*}, Д.Н. Каримов³

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), 141700 Долгопрудный, Московская обл., Россия

²Институт спектроскопии РАН, 108840 Троицк, Москва, Россия

³Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова
ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, 1193333, Москва, Россия

*echukalina@isan.troitsk.ru

The study of the $\text{KY}_3\text{F}_{10}\text{:Pr}^{3+}$ crystal was continued by high-resolution wide-range optical Fourier transform spectroscopy. Absorption and luminescence spectra of $\text{KY}_3\text{F}_{10}\text{:Pr}^{3+}$ crystals (0.5 at.%) in the region of f-f transitions in Pr^{3+} ions were recorded. The energy scheme of the crystal-field levels of the $^3\text{H}_{5,6}$, $^3\text{F}_{2,3,4}$, $^1\text{D}_2$, $^1\text{G}_4$ multiplets is supplemented and clarified. The doublet shape of lines 2A, 2B and 2C in the region of the $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_3$ transitions in the absorption spectra of $\text{KY}_3\text{F}_{10}\text{:Pr}^{3+}$ crystals (0.01 and 0.5 at.%) is discussed. The presence of two close Stark levels of the ground $^3\text{H}_4$ multiplet with energies of ~ 86.5 and 88.9 cm^{-1} is assumed.

Кристаллы на основе редкоземельных соединений представляют особый интерес и имеют широкий круг потенциальных областей применения. Кристаллы калий-иттриевого фторида KY_3F_{10} являются удобным оптическим материалом, они прозрачны в широкой области спектра, термически устойчивы, химически стабильны и оптически изотропны. Легирование данного соединения ионами РЗ элементов открывает перспективу их применений в качестве активных твердотельных лазерных сред, излучателей белого света [1, 2]. Исследования сцинтиляционных свойств $\text{KY}_3\text{F}_{10}\text{-Pr}^{3+}$ свидетельствуют о принципиальной возможности применения $\text{KY}_3\text{F}_{10}\text{:Pr}^{3+}$ в детекторах γ -излучения [3]. Кроме того, кристаллы, активированные РЗ ионами, сегодня рассматриваются в качестве материалов для реализации оптической квантовой памяти на основе сверхтонких подуровней легирующего иона.

В предыдущей работе [4] мы выполнили спектроскопическое исследование кристаллов $\text{KY}_3\text{F}_{10}\text{-Pr}^{3+}$ (0.01 ат. %). Несмотря на хорошее согласие с данными статьи [5], остался ряд не выясненных вопросов по структуре штарковских уровней основного мультиплета $^3\text{H}_4$ иона Pr^{3+} и форме линий в области спектра 6320-6380 cm^{-1} . В связи с этим мы представляем спектроскопическое исследование кристалла $\text{KY}_3\text{F}_{10}\text{-Pr}^{3+}$ с большей концентрацией празеодима.

Монокристаллы $\text{KY}_3\text{F}_{10}\text{:Pr}^{3+}$ (0.5 ат. %) были выращены методом Бриджмена во фторирующей атмосфере в графитовом тигле из расплава стехиометрического состава. Особенности роста, структуры и некоторых свойств описаны в работе [6]. Толщина образца, подготовленного к измерениям, составила 7.5 мм. Спектры пропускания и люминесценции кристаллов $\text{KY}_3\text{F}_{10}\text{:Pr}^{3+}$ (0.5 ат. %) были зарегистрированы на Фурье-спектрометре высокого разрешения Bruker IFS 125HR в спектральной области от 1800 до 12000 cm^{-1} со спектральным разрешением до 0.2 cm^{-1} . Измерения проводились в диапазоне температур от 9 до 40 К с использованием криостата замкнутого цикла Sumitomo SHI SRP092. Люминесценция образца возбуждалась при помощи непрерывного полупроводникового лазера с длиной волны излучения $\lambda=462\text{nm}$.

Кристаллическая матрица KY_3F_{10} при нормальных условиях обладает кубической структурой с пространственной группой симметрии $Fm\text{-}3m$. Трёхвалентные ионы празеодима замещают ионы Y^{3+} и занимают позиции с точечной группой симметрии C_{4v} . В кристаллическом поле происходит расщепление энергетических уровней свободного иона Pr^{3+} на штарковские подуровни, волновые функции которых преобразуются по невырожденным $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4$ и двукратно вырожденному Γ_5 неприводимым представлениям данной точечной группы симметрии. Штарковские уровни основного мультиплета $^3\text{H}_4$ в данной работе обозначаются арабскими цифрами (1,2,3 и т.д.), возбуждённых мультиплетов – буквами (А, В, С, ...).

Полученные ранее значения штарковских уровней [4] возбуждённых мультиплетов $^3\text{H}_{5,6}, ^3\text{F}_{2,3,4}, ^1\text{D}_2, ^1\text{G}_4$ были уточнены в

согласии с положением соответствующих спектральных линий, наблюдение которых стало возможно благодаря увеличению концентрации иона празеодима Pr^{3+} с 0.01 до 0.5 ат. %. Полученные значения хорошо согласуются с данными более ранней работы [5], в рамках которой на основании анализа спектров пропускания и люминесценции, были определены большинство штарковских уровней вышеперечисленных мультиплетов иона Pr^{3+} и выполнен расчёт по теории кристаллического поля. Тем не менее, следует отметить существенное отличие в структуре основного мультиплета ${}^3\text{H}_4$. Анализ температурной зависимости зарегистрированных нами спектров пропускания кристаллов $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Pr}^{3+}$ (0.01 и 0.5 ат. %) позволил определить значение энергии уровня, равное 88 см^{-1} . В то время как расчёт, проведённый в работе [5] даёт оценку этого значения в диапазоне $105\text{--}113 \text{ см}^{-1}$ в зависимости от методики. Обнаружить в спектре поглощения спектральные линии, соответствующие переходам с уровня с данной энергией, не удалось.

Отдельного внимания заслуживает спектральная область $6320\text{--}6380 \text{ см}^{-1}$, представленная на рисунке 1. Спектры поглощения $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Pr}^{3+}$ (0.01 и 0.5 ат. %) в данном диапазоне представлены на рисунке 1а синим и оранжевым цветами соответственно. Природа расщепления линий поглощения 2А, 2В и 2С в области перехода ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_3$ обсуждалась в работе [4]. Было высказано два предположения – о возможном наблюдении деформационного расщепления уровня 2 и о наличии двух близких уровней с отличием по энергии $\sim 2 \text{ см}^{-1}$.

Рисунок 1б демонстрирует результат фитирования рассматриваемой области 6 контурами, попарно отстоящими друг от друга на величину 2.4 см^{-1} . Величина деформационного расщепления определяется качеством исследуемого кристалла и связана с понижением локальной симметрии из-за случайных деформаций кристаллической решетки.

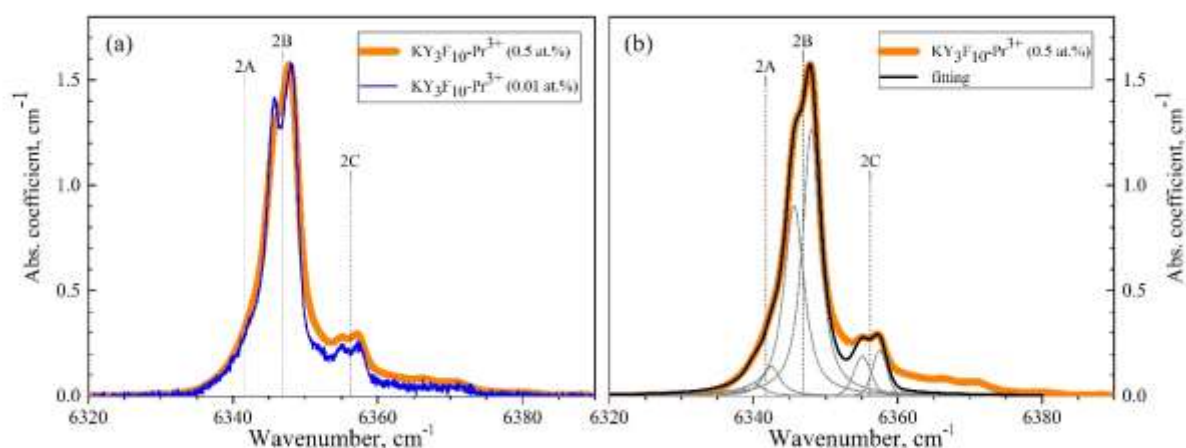


Рис. 1. (а) Линии поглощения 2А, 2В и 2С в области переходов ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_3$ в кристаллах $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Pr}^{3+}$ (0.01 и 0.5 ат. %) при $T = 40\text{K}$. (б) Результат фитирования спектра поглощения $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Pr}^{3+}$ (0.5 ат. %) в рассматриваемой области $6320\text{--}6380\text{ cm}^{-1}$.

Заметим, что повышение концентрации легирующего редкоземельного иона приводит, скорее всего, к увеличению дефектности кристаллов и уровня остаточных напряжений из-за значительной разницы в ионных радиусах Y^{3+} и замещающих его Pr^{3+} . Однако, концентрационной зависимости параметров расщепления линий 2А, 2В и 2С в спектрах поглощения $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Pr}^{3+}$ (0.01 и 0.5 ат. %) не обнаружено.

Факт наблюдения расщепления линий 2А, 2В и 2С в спектрах поглощения образцов $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Pr}^{3+}$ с разным содержанием активатора, а также отсутствие зависимости величины расщепления от концентрации редкоземельного иона, свидетельствует в пользу гипотезы о наличии уровней с энергиями ~ 86.5 и 88.9 cm^{-1} . Вкупе с отсутствием проявлений теоретически предсказанного в рамках расчёта работы [5] штарковского уровня с энергией в диапазоне $105\text{--}113\text{ cm}^{-1}$, это позволяет сделать вывод о необходимости выполнения дополнительного расчёта в рамках теории кристаллического поля с использованием полученных в настоящей работе более полных спектроскопических данных.

Список литературы:

1. Camy P. et al. // Optics letters. 2007. V. 32(11). P. 1462.
2. Sottile A., Metz P. W. // Optics Letters. 2015. V. 40(9). P. 1992.

3. T.Yanagida, Y.Fujimoto, K.Fukuda. // Jpn. J. Appl. Phys. 2014. V. 53(5S1). P. 05FK02.
4. Чукалина Е. П., Иголкина Т. А., Каримов Д. Н. // Оптика и спектроскопия. 2022. Т. 130(1). С. 75.
5. Wells J. P. R. et al. // Condensed Matter. 2000. V. 12(24). P. 5297.
6. Karimov D. N. et al. // Crystals. 2021. V. 12(3). P. 285.

ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ СЕРЕБРА НА ПОВЕРХНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

Д.И. Шашков¹, В.В. Малышко², С.С. Джимаков¹

¹ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет, 350040, Российская Федерация, Краснодарский край, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, +79054957639, shinix88@mail.ru

²ФГБОУ ВО Кубанский государственный медицинский университет Минздрава России, 350063, Российская Федерация, Краснодарский край, г. Краснодар, ул. имени Митрофана Седина, 4, intro-3@yandex.ru

The work is devoted to a comparative analysis of the sorption of silver nanoparticles on the surface of polypropylene and polyester fibers after tenfold freezing and thawing (from 0°C to -37°C). An 8-fold increase in the number of nanoparticles ranging in size from 1 to 10 nm was established. In this case, a decrease in the number of silver nanoparticles with a diameter of 10 to 25 nm on the surface of polypropylene is observed. At the same time, similar desorption of silver nanoparticles from the surface of polyester fibers was not detected, which indicates a stronger interaction of medium-sized nanoparticles with polyester fiber compared to monofilament.

Наночастицы серебра (AgNPs) нашли применение во многих областях промышленности и медицине [1], последнее наиболее перспективно в случаях контаминации полирезистентными штаммами микроорганизмов, особенно при сочетанном использовании AgNPs и современных способов доставки наночастиц в инфицированные участки [2]. Данная ситуация обусловлена физико-химическими и биологическими свойствами подобных наночастиц, в связи с чем благодаря их высокой бактерицидной, фунгицидной и противовирусной активности они все шире используются для придания антимикробных свойств раневым повязкам, шовному материалу, различным медицинским полимерам [1].

Одним из направлений проводимых исследований является придание антисептических свойств полимерным изделиям на основе полипропилена. Выбор полимера обусловлен его биоинертностью и хорошими механическими свойствами. Согласно результатам ряда исследований, использование AgNPs в составе полипропилена позволяет не только сохранить антибактериальные свойства наночастиц, но и улучшить упругость и ударную вязкость полимера [3]. Модификация медицинского полипропилена наночастицами серебра позволяет повысить прочность композита. Кроме того, добавление наночастиц на длительный срок в полимерные матрицы приводит к увеличению содержания β -кристаллов в кристаллической фазе полипропилена и общему повышению прочности поверхности, что может свидетельствовать о возможности использования подобных композитов в медицинской практике. Нанесение AgNPs на поверхность полипропиленовой пленки не только не сопровождается снижением антибактериальной активности нанокompозитов, но и, в некоторых случаях, способствует увеличению их антимикробных свойств за счет высвобождения реагирующих с кислородом частиц и усиления диффузии ионов серебра [4]. Также имеются данные о более выраженном росте наночастиц серебра в условиях выполнения циклической заморозки и оттаивания [5].

Таким образом, становится целесообразным изучение динамики процессов образования AgNPs на поверхности материалов из полипропилена, имеющих медицинское назначение.

Для оценки состояния AgNPs на поверхности полипропилена был использован шовный материал «Монофил», состоящий из полипропиленовых волокон. Для сравнения был выбран шовный материал «Полиэстер», состоящий из волокон полиэфира этиленгликоля и терефталевой кислоты.

Наночастицы серебра были получены методом кавитационно-диффузионного фотохимического восстановления, предполагающим комплексное совместное воздействие ультразвука

(частота излучения 1,7 МГц) и ультрафиолетового излучения (длина волны 280-400 нм) при постоянном перемешивании в течение 60 минут. В качестве лиганда был использован поливинилпирролидон [5]. Для проведения эксперимента раствор наночастиц серебра разбавляли дистиллированной водой до концентрации 5 мкг/мл, после чего при термостатировании (60°C) добавляли желатин до конечной концентрации 0,9%, что позволило перевести раствор в состояние геля.

Шовные материалы были разделены на отрезки длиной до 1 см, после чего отрезки погружали в полученный гель на 24 часа. Затем отрезки извлекали и проводили 10-кратный цикл заморозки/оттаивания, предусматривающий последовательное чередование глубокой заморозки до -37°C и последующего повышения температуры до 0°C . Продолжительность экспозиции в обеих температурных точках составляла 24 часа. Для оценки состояния наночастиц на поверхности полимерных волокон выполняли электронную микроскопию в режиме СОМРО с увеличением 5000 и 30 000 при помощи оборудования научно-образовательного центра «Центр коллективного пользования диагностики структур и свойств наноматериалов» ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет (г. Краснодар).

Анализ полученных микрофотографий позволил выявить увеличение общего количества AgNPs после выполнения циклической заморозки/разморозки на поверхности шовного материала Монофил на основе полипропилена (рис. 1), однако при сравнительном анализе количества наночастиц различных размерных диапазонов были выявлены существенные различия их образования и расположения на волокне после воздействия минусовой температуры.

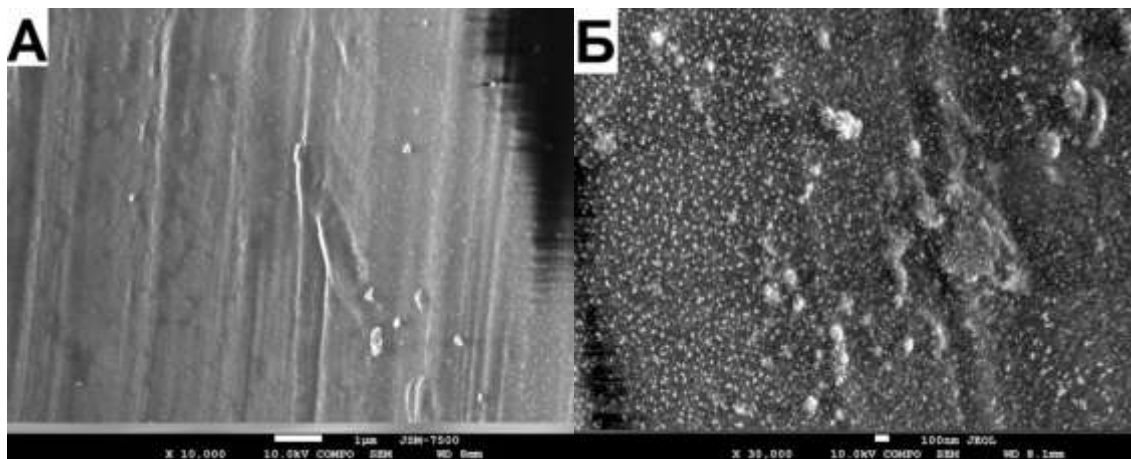


Рис. 1. Электронные микрофотографии шовного материала монофил на основе полипропилена до выполнения циклической заморозки при увеличении в 10 000 раз (А) и после при увеличении в 30 000 раз (Б)

Наблюдаемые изменения характеризовались тем, что при значительном увеличении количества наночастиц серебра размером 1-10 нм (в 8,8 раза) и частиц размером свыше 40 нм (в 3,8 раза), было отмечено увеличение количества наночастиц размером 25-40 нм на 44,0% и снижение среднего количества AgNPs размером 10-25 нм на 20,2% (рис.2). Таким образом, установленное увеличение количества небольших, наиболее функциональных наночастиц серебра, сопровождалось уменьшением количества наночастиц средних размеров. Подобная динамика может свидетельствовать об активной сорбции на поверхности волокон наночастиц малого размера, сопровождающейся частичной десорбцией частиц среднего размерного диапазона. Несмотря на увеличение общего количества наночастиц свыше 25 нм их относительное количество остается небольшим, что практически исключает возможную агрегацию наночастиц серебра, либо свидетельствует об активной десорбции сравнительно крупных Ag-содержащих частиц.

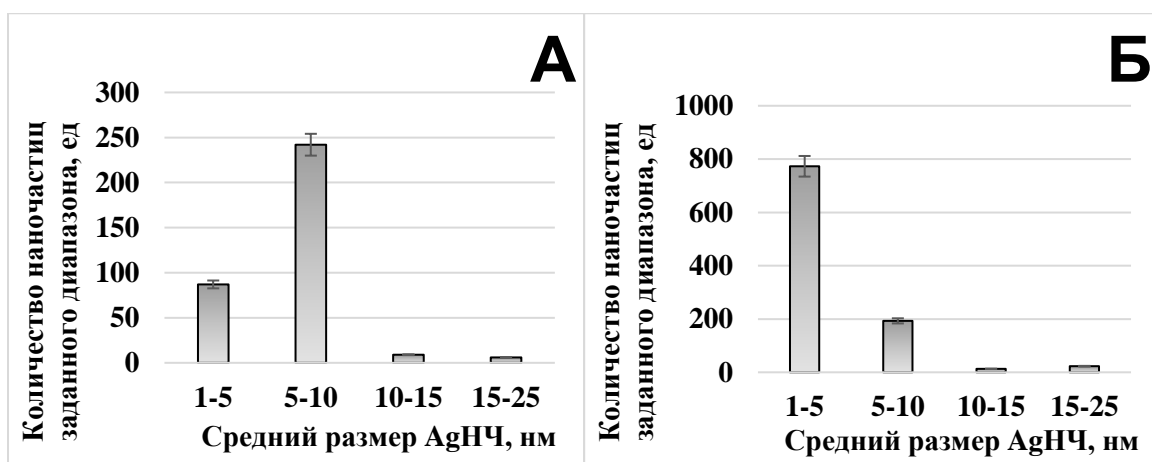


Рис. 2. Распределение наночастиц серебра по размерам на поверхности полипропиленовых волокон до выполнения циклической заморозки (А) и после (Б)

При анализе микрофотографий волокон полиэфира также отмечено возрастание общего количества наночастиц серебра. Выявлено увеличение в 1,8 раза среднего количества крупных частиц свыше 40 нм и в 3,3 раза наночастиц в пределах 25-40 нм (рис.3). Сравнительно меньшие AgNPs размером менее 25 нм без выполнения температурной обработки на поверхности полиэстера практически отсутствовали, и подавляющее количество AgNPs было представлено крупными агломератами, которые достигали размера свыше 40 нм (некоторые из них были даже до 100 нм).

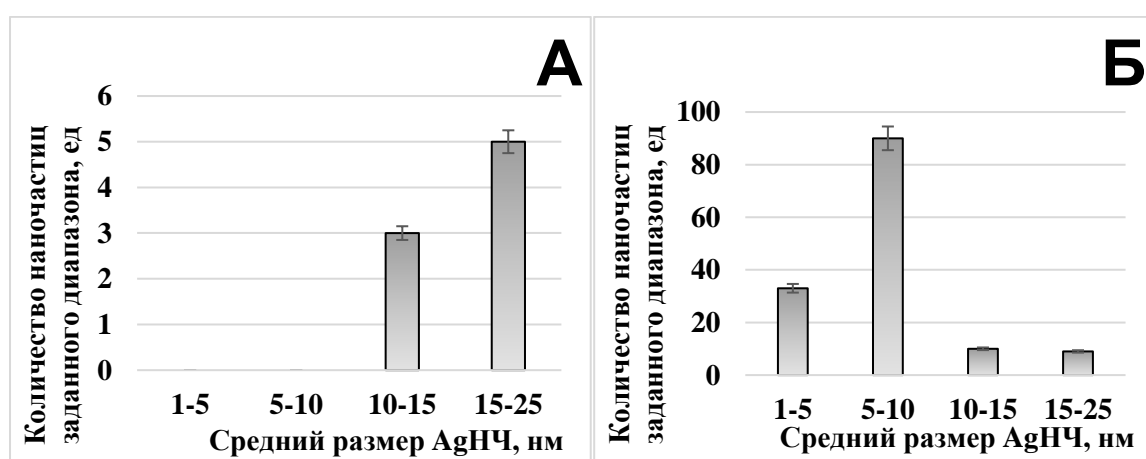


Рис. 3. Распределение наночастиц серебра по размерам на поверхности полиэфирных волокон до выполнения циклической заморозки (А) и после (Б)

Если оценить динамику сравнительно более крупных наночастиц диаметром свыше 25 нм, то на поверхности полиэфирных волокон наблюдались те же изменения, что и на поверхности полипропилена. Несмотря на возрастание таких наночастиц, их количество оставалось относительно небольшим, что может свидетельствовать об отсутствии активных процессов десорбции средних и крупных AgNPs с поверхности исследуемых полимерных волокон. При этом количество наночастиц размером менее 25 нм после циклической заморозки существенно возрастает, причем это в равной степени характерно как для малых (1-5 нм), так и для средних AgNPs, что указывает на их активную сорбцию на поверхности волокна в процессе данной температурной обработки.

Заключение

Увеличение количества наночастиц на поверхности исследуемых полимерных волокон может быть связано с их образованием в присутствии желатина, о чем свидетельствует исследование [6], в котором наблюдалось формирование наночастиц в присутствии желатина и хитозана. Кроме того, применение желатина в качестве гелеобразователя позволяет получить биосовместимые AgNPs малого размера, обладающие выраженными антибактериальными свойствами, подходящими для использования в медицинской практике. В основе подобного явления может лежать процесс агрегации на поверхности наночастиц серебра белковых молекул за счет межмолекулярных водородных связей и ван-дер-ваальсового взаимодействия. Дополнительную плотность формируемой оболочки могут придавать димеры глицина с водородными связями карбоновой кислоты и межмолекулярные солевые мостики между цвиттерионными γ -глутамильными группами.

Дальнейшая динамика сорбционных процессов на поверхности полипропиленовых и полиэфирных волокон, включающая активную сорбцию малых (до 10 нм) наночастиц серебра и частичную десорбцию AgNPs средних размеров с поверхности полипропилена

может быть связана с электростатическим взаимодействием и различным поверхностным зарядом выбранных полимеров. При этом значительно большее количество (более чем в 23 раза) малых наночастиц на поверхности полипропилена может быть связано с его большей гидрофильностью за счет большего количества кислородсодержащих функциональных групп, и изменением свойств его поверхности в результате циклической заморозки, что повышает его сорбционную емкость. Таким образом, циклическая заморозка способствует повышенной сорбции AgNPs на поверхности полипропилена, что может быть использовано для изготовления изделий медицинского назначения.

Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания Минобрнауки РФ, проект № FZEN-2023-0006.

Список литературы:

1. Потекаев А.И., Лысак И.А., Малиновская Т.Д. и др. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2020. – Т. 63(3). – С. 94–99.
2. Basov A.A., Fedosov S.R., Malyshko V.V. et al. // Journal of Wound Care. – 2021. – V. 30(4). – P. 312–322.
3. Oliani W.L., Parra D.F., Komatsu L.G.H. et al. // Mater Sci Eng C Mater Biol Appl. – 2017. – V. 75. – P. 845-853.
4. Cao G., Lin H., Kannan P. et al. // Langmuir. – 2018. – V. 34(48). – P. 14537–14545.
5. Dzhimak S.S., Sokolov M.E., Basov A.A. et al. // Nanotechnologies in Russia. – 2016. – V. 11. – P. 835–841.
6. Ye H., Cheng J., Yu K. // Int J Biol Macromol. – 2019. – V. 121. – P. 633–642.

Алфавитный указатель

Андреева М.Ю.	30	Рунина К.И.	24, 30
Артемов М.Ю.	13	Рябычина О.П.	36
Асатрян Г.Р.	3, 66	Серкина К.С.	20
Белов А.Г.	111	Скачедуб А.В.	79
Богатов Н.М.	46, 52, 57, 97	Сластухина А.М.	24
Богоявленова Е.А.	24	Степанова И.В.	20
Бутенков Д.А.	24	Стрекалов П.В.	30
Важенин В.А.	8, 13, 42	Субботин К.А.	13, 42, 62
Векшин М.М.	92	Титов А.И.	42, 62
Володин В.С.	46	Труш А.М.	88
Григорьян Л.Р.	46	Фокин А.В.	8, 42
Гудим И.А.	71	Ходасевич О.Р.	36
Джимак С.С.	123	Чукалина Е.П.	71, 118
Диденко Я.С.	62	Шакуров Г.С.	3, 13, 66
Дреев Г.Д.	57, 97	Шашков Д.И.	123
Жариков Е.В.	62	Шестаков А.В.	13
Жегучева Ю.В.	20	Яковенко Н.А.	92
Журавлев Е.О.	111	Яковлев В.А.	111
Зарипов Р.Б.	13	Ялдыгин В.В.	57, 97
Зинченко Д.В.	52	Lebedev A.V.	101
Иголкина Т.А.	71, 118	Avanesov S.A.	101
Исаев В.А.	79, 88	Hammoud A.	101
Каримов Д.Н.	118		
Клименко В.А.	79		
Климин С.А.	111		
Коваленко М.С.	46		
Козлов Р.Ю.	111		
Кормилицина С.С.	111		
Крамущенко Д.Д.	3		
Кулиш О.А.	92		
Ли Л.Е.	8		
Лис Д.А.	62		
Мальшко В.В.	123		
Маякова М.Н.	30		
Молодцова Е.В.	111		
Новикова Н.Н.	111		
Ованесян К.Л.	66		
Павлов С.К.	42, 62		
Петрова О.Б.	24, 30		
Петросян А.Г.	3, 66		
Потапов А.П.	8, 13, 42		

Содержание

ЭПР ИОНОВ Ho^{3+} В КРИСТАЛЛАХ $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	3
Асатрян Г.Р., Шакуров Г.С., Петросян А.Г., Крамущенко Д.Д., Ованесян К.Л.	
ФОТО ЭПР В МОНОКРИСТАЛЛАХ $\text{ZnO}:\text{Fe}$, Mn , V	8
Важенин В.А., Артёмов М.Ю., Потапов А.П., Ли Л.Е., Фокин А.В.	
ЭПР ДЕТЕКТИРОВАНИЕ ИОНОВ Cr^{4+} В ОРТОСИЛИКАТЕ ИТТРИЯ	13
Потапов А.П., Важенин В.А., Артемов М.Ю., Шакуров Г.С., Зарипов Р.Б., Субботин К.А., Шестаков А.В.	
ИК-ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{Vt}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2 - \text{RE}_2\text{O}_3$ ($\text{RE} = \text{Er}$, Yb)	20
Серкина К.С., Жегучева Ю.В., Степанова И.В.	
СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НЕОДИМА В ОКСОХЛОРИДНЫХ СВИНЦОВО-СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ	24
Сластухина А.М., Богоявленова Е.А., Бутенков Д.А., Рунина К.И., Петрова О.Б.	
СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ ФТОРИДА ЦИНКА С БИС-(8-ОКСИХИНОЛЯТОМ) ЦИНКА МЕТОДОМ СООСАЖДЕНИЯ	30
Стрекалов П.В., Андреева М.Ю., Рунина К.И., Маякова М.Н., Петрова О.Б.	
ВЛИЯНИЕ ЭКСЦЕНТРИСИТЕТА СВЕТОВОДА НА ПАРАМЕТРЫ СОЕДИНЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН	36
Ходасевич О.Р., Рябычина О.П.	
ПАРАМАГНИТНЫЕ ЦЕНТРЫ Gd^{3+} и Fe^{3+} В МОНОКРИСТАЛЛЕ Sc_2SiO_5	42
Важенин В.А., Потапов А.П., Артёмов М.Ю., Субботин К.А., Фокин А.В., Титов А.И., Павлов С.К.	
ОБЛАСТЬ, ПРОСТРАНСТВЕННОГО ЗАРЯДА В ЗАГЛУБЛЕННОМ ДИФфуЗИОННОМ <i>N-P</i> -ПЕРЕХОДЕ	46
Богатов Н.М., Володин В.С., Григорьян Л.Р., Коваленко М.С.	
ОСОБЕННОСТИ ТРАНСПОРТА ЭЛЕКТРОНОВ И ДЫРОК В ОБЛАСТИ ПРОСТРАНСТВЕННОГО ЗАРЯДА	52
Богатов Н.М., Зинченко Д.В.	
АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОЦЕНКИ ОПТИЧЕСКОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ СВЕТА В ГЛЮКОМЕТРАХ	57
Богатов Н.М., Ялдыгин В.В., Дреев Г.Д.	
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Ca}_x\text{Na}_{(1-x)/2}\text{Gd}_{(1-x)/2}\text{MoO}_4$ (x $= 0 - 1$), ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ Eu^{3+}	62
Диденко Я.С., Субботин К.А., Титов А.И., Павлов С.К., Лис Д.А., Жариков Е.В.	
ЭПР ИОНОВ Tb^{3+} В КРИСТАЛЛАХ $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	67
Асатрян Г.Р., Шакуров Г.С., Ованесян К.Л., Петросян А.Г.	
АНАЛИЗ ФОРМЫ ЛИНИЙ В СПЕКТРАХ ПОГЛОЩЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ $\text{YAl}_3(\text{VO}_3)_4\text{-Pr}^{3+}$	72
Иголкина Т.А., Чукалина Е.П., Гудим И.А.	
ОЦЕНКА ПОГРЕШНОСТЕЙ ПАРАМЕТРОВ ИНТЕНСИВНОСТИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИОНОВ В КРИСТАЛЛАХ СО СТРУКТУРОЙ ШЕЕЛИТА	79
Клименко В.А., Исаев В.А., Скачедуб А.В.	
СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СВОЙСТВА БЕССВИНЦОВОЙ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ	89
Труш А.М., Исаев В.А.	
РАЗРАБОТКА 3-ДБ ИНТЕГРАЛЬНО-ОПТИЧЕСКИХ НАПРАВЛЕННЫХ ОТВЕТВИТЕЛЕЙ В СТЕКЛЕ С РАСШИРЕННОЙ СПЕКТРАЛЬНОЙ ПОЛОСОЙ ПРОПУСКАНИЯ	93
Векшин М.М., Кулиш О.А., Яковенко Н.А.	

ПОЛУКЛАССИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ТРАНСПОРТА НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ПОЛУПРОВОДНИКАХ	
Богатов Н.М., Дреев Г.Д., Ялдыгин В.В.....	98
Microchip Raman laser based on Nd:BaGd ₂ (MoO ₄) ₄ cleaved crystal, BaWO ₄ Raman medium and Cr:YAG passive Q-switch	
Lebedev A.V., S.A. Avanesov S.A. AND Hammoud A.....	103
ИК СПЕКТРЫ ОТРАЖЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВ n-GaSb С РАЗЛИЧНЫМИ КОНЦЕНТРАЦИЯМИ СВОБОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА И ПЛАЗМОН-ФОНОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ	
Белов А.Г., Молодцова Е.В., Кормилицина С.С., Козлов Р.Ю., Журавлев Е.О., Климин С.А., Новикова Н.Н., Яковлев В.А.....	110
ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМЫ ЛИНИЙ В СПЕКТРАХ ПОГЛОЩЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ KY ₃ F ₁₀ -Pr ³⁺	
Иголкина Т.А., Чукалина Е.П., Каримов Д.Н.....	118
ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ СЕРЕБРА НА ПОВЕРХНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВОЛОКОН	
Шашков Д.И., Малышко В.В., Джимаков С.С.....	123
Алфавитный указатель.....	130

Научное издание

**ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ
КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД**

Материалы XXIX Международной конференции

Публикуется в авторской редакции

Подписано в печать 31.10.2023. Выход в свет 17.11.2023.

Печать цифровая. Формат 60×84 ¹/₁₆. Уч.-изд. л. 8,3.

Тираж 500 экз. Заказ № 5452.

Кубанский государственный университет
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149

Издательско-полиграфический центр
Кубанского государственного университета
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149

