Министерство науки и высшего образования Российской Федерации Кубанский государственный университет Академия инженерных наук им. А.М. Прохорова

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

Материалы XXVII международной конференции

Краснодар 2021 Организационный комитет:

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

О-627 Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы XXVII Междунар. науч. конф. (под науч. ред. В.А. Исаева, С.А. Аванесова, А.В Лебедева) – Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2021. – 220 с. – 500 экз. ISBN 978-5-6046216-3-9

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

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

Конференция проводится при финансовой поддержке ООО НПЦ «ЭЛС-94» (г. Москва), Промышленной группы "Тегас" г. Краснодар.

УДК 538.9 ББК 22.34

ISBN 978-5-6046216-3-9

©Кубанский государственный университет, 2021

ИМПУЛЬСНОЕ ЛАЗЕРНОЕ НАПЫЛЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК GaAs_{1-v}Bi_v

О.В. Девицкий^{1,2}, Д.А. Пащенко^{1,2,3}, Д.А. Никулин^{2,3}, И.А. Сысоев²

¹Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук; Россия, 344006 г. Ростов на Дону, пр. Чехова, 41, v2517@rambler.ru ²Северо-Кавказский федеральный университет, Россия, 355029, г. Ставрополь, пр. Кулакова, 2 (корпус 10) ³Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Россия, 346428, Ростовская обл., г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132

На данный момент наибольшая концентрация висмута в тонких пленках GaAs_{1-v}Bi_v составляет 22 % [1]. Основным преимуществом введения висмута в GaAs является значительное величины ширины запрещенной снижение зоны твердого раствора GaAs_{1-v}Bi_v (около 75 мэВ /% Bi) [2] сравнению In_xGa₁₋ _хАs (15 мэВ /% In) [3] и GaAs_{1-у}Sb_y (21 мэВ /% Sb) [4]. Зависимости изменения ширины запрещенной зоны некоторых $A^{3}B^{5}$ зависимости от соелинений в постоянной решетки изображена на рисунке 1.



Рис.1. Зависимости изменения ширины запрещенной зоны некоторых соединений A³B⁵ в зависимости от рассогласования кристаллической решетки с GaAs.

Текущие исследования тонких пленок GaAs_{1-v}Bi_v в основном эффективных оптоэлектронных разработку направлены на устройств в средней и ближней ИК-области [5]. Несмотря на все перспективы применения получение тонких пленок GaAs_{1-v}Bi_v связано с некоторыми технологическими проблемами, которые влияют на их качество. Для получения качественных тонких пленок GaAs_{1-v}Bi_v с высоким содержанием висмута требуется использование относительно низких температур при получении (около 370 °C), а также наличие равенства молекулярных потоков Ві и Ga. Для наиболее часто применяемых методов при получении тонких пленок GaAs_{1-y}Bi_y – молекулярно-лучевая и МОС-гидридная эпитаксия такая низкая температура подложки может приводить к увеличению плотности точечных дефектов в пленке. Применение метода импульсного лазерного напыления должно снизить влияние описанных выше технологических особенностей получения тонких пленок GaAs_{1-v}Bi_v на подложках GaAs.

Импульсное лазерное напыление тонких пленок GaAs_{1-x}Bi_x на подложки GaAs из мишени с содержание висмута 22%. была изготовлена методом одноосного Мишень холодного мелкодисперсных порошков GaAs прессования ИЗ И металлического висмута. Получение тонких пленок происходило в вакууме 10⁻⁴ Па при помощи второй гармоники AYG:Nd³⁺лазера. Расстояние между мишенью и подложкой GaAs составляло 50 мм. Температура подложки во время напыления составляла 370°С. Плотность энергии лазерного импульса составляла 3,2 Дж/см² при длительности импульса в 15 нс и частоте повторения импульсов 15 Гц. Для исследования морфологии поверхности пленки тонкой использовался сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) Jeol JSM-6010 LA. Для исследования состава пленки GaAs_{1-v}Bi_v применялся метод энергодисперсионного анализа, состав определялся в различных точках на поверхности пленки, а также применяется метод картирования поверхности, позволяющий изучить распределение массовой доли химических элементов по поверхности.

На рисунке 2 представлено СЭМ-изображение и энергодисперсионный спектр в различных точках поверхности тонкой пленки GaAs_{1-v}Bi_v на подложке GaAs. Установлено, что

максимально содержание висмута в полученных пленках составляет 2,9 %. Микрокапли на поверхности тонкой пленки образованы исключительно висмутом.



Рис. 2. СЭМ-изображение (а) и энергодисперсионный спектр (б) в различных точках поверхности тонкой пленки GaAs_{1-y}Bi_y на подложке GaAs.

Среднеквадратическая шероховатость полученных тонких пленок не превышала 3,6 нм. В спектрах комбинационного

рассеяния тонких пленок наблюдалась колебательная мода на частоте 181 см⁻¹, которую можно отнести к продольной оптической фононной моде LO(GaBi).

Работа выполнена с использованием Центра коллективного пользования Северо-Кавказского федерального университета (ЦКП СКФУ) при финансовой поддержке Минобрнауки России, уникальный идентификатор проекта RF - 2296.61321X0043 (соглашение № 075-15-2021-672) в рамках государственного задания Федерального исследовательского центра Южного научного центра РАН. (номер государственной регистрации АААА-А19-119040390081-2).

Литература

[1] R.B. Lewis, M. Masnadi-Shirazi, T. Tiedje Growth of high Bi concentration GaAs1-xBix by molecular beam epitaxy // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 101(8), 082112.

[2] X. Lu, D. A. Beaton, R. B. Lewis, T. Tiedje and Y. Zhang. Composition dependence of photoluminescence of $GaAs_{1-x}Bi_x$ alloys. Appl. Phys. Lett., 95(4):041903, 2009.

[3] R. Moon, G. Antypas and L. James. Bandgap and latticeconstant of GaInAsP as a function of alloy composition. J. Electron Mater, 3(3):635-644, 1974.

[4] G. Liu, S. Chuang and S. Park. Optical gain of strained GaAsSb/GaAs quantum-well lasers: a self-consistent approach. J. Appl. Phys., 88(10):5554-5561, 2000.

[5] Л.С. Лунин, И.А. Сысоев, Л.В. Благина, А.В. Благин, А.А. Баранник Кинетика роста пленок и макродефекты гетероструктуры GaInAs(Bi)/InAs в поле температурного градиента // Неорганические материалы. 2009. Т. 45, №8, с. 908-912.

ВЛИЯНИЕ ПОТЕНЦИАЛА ЛОВУШКИ НА КИНЕТИКУ КОГЕРЕНТНЫХ АТОМНЫХ «ОБЛАКОВ» ПРИ РАССЕЯННИИ СВЕТА НА БЭК

<u>Ю.А. Аветисян¹,</u> Е.Д. Трифонов²

¹Институт проблем точной механики и управления РАН, Россия,410028, Саратов, ул. Рабочая 24,телефон (8452)221693, Email: уиаavetisyan@mail.ru ²Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Россия, 191186, С.-Петербург, Мойка 48, телефон (812)3144885, thphys@herzen.spb.ru

Abstract. Based on the proposed system of Maxwell-Gross-Pitaevsky equations, the formation and motion of coherent atomic states during light scattering by a Bose-Einstein condensate of a dilute gas enclosed in a harmonic trap is theoretically analyzed.

B настояшей работе продолжено теоретическое исследование импульсной отдачи фотона в бозе-эйнштейновском конденсате (БЭК) разреженного атомарного газа, уточняющие полученные нами ранее результаты [1-3]. Как и в эксперименте [4], мы рассматриваем БЭК атомов в гармонической ловушке. БЭК имеет удлиненную сигарообразную форму и облучается парой встречных лазерных импульсов, распространяющихся в направлении, перпендикулярном к оси вытянутости образца. В результате многократных актов взаимодействия с излучением БЭК приобретают соответствующие импульсы атомы поступательного движения, близкие по величине К серии значений *jħk* (*j* = ± 2 , ± 4 ,...), где *k* – абсолютная величина волнового вектора поля накачки в вакууме. Это приводит к появлению серии движущихся в противоположных направлениях когерентных атомных облаков, наблюдавшихся в экспериментах [4-8]. В настоящей работе мы акцентируем внимание на влиянии потенциала ловушки на кинетику этих облаков.

Атом конденсата моделировался нами двухуровневой бозечастицей с основным |а> и возбужденным |b> состояниями, соответственно. Слабая неидеальность бозе-газа учитывалась в рамках приближения Гросса-Питаевского [9]. Решались численно полуклассические уравнения Максвелла-Гросса-Питаевского в приближении медленного изменения амплитуд поля и волновых функций атомов. В рамках одномерной модели распространения поля эти уравнения и начальные условия имеют вид:

$$(\frac{\partial}{\partial t} + v_j \frac{\partial}{\partial x})a_j = -i\omega_j a_j + \bar{E} b_{j+1} + \bar{E} b_{j-1}]$$

$$-iK \sum_{m,l=0,\pm2,\dots} \bar{a}_m a_l - iu \cdot (x - f/2)^2,$$
(1a)

$$(\frac{\partial}{\partial t} + v_{j+1}\frac{\partial}{\partial x})b_{j+1} = i(\Delta - \omega_{j+1} + i\frac{\gamma}{2})b_{j+1}$$

$$-E^{+}a_{j} - E^{-}a_{j+2} - iu \cdot (x - f/2)^{2},$$
 (16)

$$E^{+}(x,t) = E_{0}(t) + 2\int_{0}^{x} dx' \sum_{j=0,\pm2,\dots} b_{j+1}(x',t) \bar{a}_{j}(x',t), \qquad (1B)$$

$$E^{-}(x,t) = E_{0}(t) + 2\int_{x}^{f} dx' \sum_{j=0,\pm2,\dots} f_{j-1}(x',t) \bar{a}_{j}(x',t), \qquad (1\Gamma)$$

$$a_0(x,t=0) = \left(\frac{4\ln 2}{\pi}\right)^{1/4} \exp\left[-2\ln 2(x-f/2)^2\right].$$
 (1д)

Уравнения (1) записаны в безразмерном (нормированном) виде, где за единицу длины принят поперечный размер Lконденсата, а за единицу времени – временной масштаб $\tau_R \equiv \hbar/(\pi d_{ab}^2 k N_0 L)$, где d_{ab} – дипольный момент перехода а \leftrightarrow b, N_0 – средняя концентрация атомов БЭК в начальный момент времени. Далее, переменные a_j и $b_{j\pm 1}$ – нормированные амплитуды волновых функций основных |а) и возбужденных |b) состояний;

 $\omega_j = \hbar j^2 k^2 \tau_R / (2M)$ и $v_j = \hbar j k \tau_R / (ML)$ – соответственно, частота и скорость отдачи атома ⁸⁷Rb массы *M*, индекс *j* принимает четные значения 0, ±2, ±4,..; амплитуды полей, распространяющихся вперед (назад) E^+ (*E*), и полей накачки E_0 нормированы на

 $i\hbar/(d_{ab}\tau_{R}); K = gN_{0}\tau_{R}/\hbar$, где g – константа межатомного взаимодействия; $u = 0.5M\tau_{R}(\Omega L)^{2}/\hbar$, где Ω – частота гармонической ловушки, $f=L_{0}/L$, где L_{0} – длина всего расчетного интервала;. $\Delta = (\omega - \omega_{ab})\tau_{R}$, – отстройка частоты поля накачки ω от частоты атомного резонанса ω_{ab} ; $\gamma = \Gamma \tau_{R}$, где Γ – скорость спонтанного распада возбужденных состояний.

Единственное ненулевое начальное условие задавалось как волновая функция основного состояния гармонического осциллятора [10] и в наших единицах имело форму гауссиана (1д) с единичной шириной на половине максимальной высоты.

В эксперименте [4] использовалась накачка длительностью 5 мкс. Ниже приведены результаты расчетов с параметрами того же порядка, что и в этой работе. В наших единицах они составили: длительность накачки $t_p = 3\ 000$, $\Delta = -0.3$, $E_0 = 5.3 \times 10^{-3}$, $\omega_j = 5 \times 10^{-5} j^2$, $v_j = 8 \times 10^{-7} j$, $\gamma = 0.05$, $K = 3.5 \times 10^{-6}$, $u = 8 \times 10^{-5}$. Расчеты проводились при значении f = 5.

Влияние потенциала ловушки на кинетику процесса существенно определяется двумя факторами: I – заданием начального условия в форме (1д), II – учетом в правых частях уравнений (1а), (1б) последних членов. Расчеты показывают, что в течение накачки и сравнительно небольшого времени после ее отключения первостепенное влияние на кинетику оказывает фактор I. Однако, при увеличении времени наблюдения на кинетике пространственного распределения в облаках заметно И фактор II. Сказанное демонстрируется сказывается рисунка 1, где дополнительно содержанием К кинетике когерентных облаков в гармонической ловушке рассмотрен режим баллистического распространения атомов БЭК – т.е. режим, соответствующий отключению потенциала ловушки по завершению импульса накачки.



Рис. 1. Кинетика среднего значения поправки к импульсу облака *a*₂ и корень квадратный из дисперсии соответствующего распределения при длительности накачки

t_p=3000, k – импульс фотонов накачки. (а) – потенциал ловушки отключался одновременно с отключением накачки; (б) – потенциал ловушки действовал все время наблюдения 75 t_p.

Среднее значение поправки $\delta k_2/k$ к импульсу облака a_2 и квадратный дисперсии соответствующего корень ИЗ $D_2^{1/2} / k$ рассчитывались распределения С помощью преобразования Фурье по координате так же, как и в работах [1-3]. Из рисунка 1 следует, что на больших временных интервалах влияние потенциала ловушки становится вполне заметным. Действительно, на фрагменте (б) видно заметное (кратное) уменьшение этой поправки к импульсу и еще в большей степени момент дисперсии $75 t_{\rm p}$ сравнительно увеличение В С соответствующими значениями в момент t_p.

Полученные нами результаты позволяют сделать вывод о том, что атомные облака, возникающие в результате рассеяния света на БЭК в гармонической ловушке (т.е. после прекращения накачки), близки К основному состоянию осциллятора co сдвинутым значением импульса на величину импульса отдачи. Это позволяет рассматривать их как известные когерентные состояния Глаубера [11], эволюция которых во времени сводится к перемещению максимума плотности вероятности по закону классического осциллятора. При этом по мере удаления OT положения равновесия происходит уменьшение скорости И,

следовательно, импульса осциллятора. Хорошее согласие результатов численного расчета среднего значения поправки к импульсу облака a_2 и вытекающей из теории Р. Глаубера аналитической оценки

$$\frac{\delta \overline{k}_2(t)}{k} \approx (2 + \frac{\delta \overline{k}_2(t=0)}{k}) \cos(\Omega \tau_R t) - 2, \qquad (2)$$

демонстрируется на рисунке 2:



Рис. 2. Кинетика среднего значения поправки к импульсу облака a_2 , рассчитанная численным решением уравнений (1) (черные треугольники) и согласно теории Р. Глаубера (кружки). В обоих расчетах безразмерная частота ловушки $\Omega \tau_R = 8.9 \times 10^{-7}$.

Таким образом, на основании предложенной системы Максвелла-Гросса-Питаевского уравнений теоретически проанализировано рассеяние света И атомов бозеэйнштейновского конденсата, моделируемого разреженным слабо неидеальным атомарным газом, заключенным В гармоническую ловушку. Изучено влияние потенциала ловушки кинетику рассеянных когерентных облаков. на атомных Обнаружено, что результаты численных расчетов кинетики этих облаков находятся в хорошем согласии с аналитической оценкой, вытекающей из теории Р. Глаубера. Разработанный метод исследования применим для теоретического анализа поведения

частиц различного типа в ловушке с параболической формой потенциала и может использоваться в области атомной интерферометрии и лазерного манипулирования атомами.

Работа Ю.А. Аветисяна выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема № 121022000123-8).

Литература

- Yu. A. Avetisyan, V.A. Malyshev and E.D. Trifonov, "Photon recoil momentum in a Bose–Einstein condensate of a dilute gas," J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 50, 085002 (2017).
- 2. Ю. А. Аветисян, В.А. Малышев, Е.Д. Трифонов, "Фотонная отдача при рассеянии света на бозе-эйнштейновском конденсате разреженного газа," ЖЭТФ **157**, С. 454–460 (2020).
- Ю. А. Аветисян, Е.Д. Трифонов, "Кинетика когерентных атомных «облаков» при рассеянии света на БЭК разреженного газа," Материалы XXVI международной конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», 19 – 23 октября 2020г., КубГУ, Краснодар, С. 113 – 119.
- G. K. Campbell, A. E. Leanhardt, J. Mun, M. Boyd *et al.*, "Photon recoil momentum in dispersive media," Phys. Rev. Lett. 94, 170403-4 (2005).
- 5. S. Inouye, A. P. Chikkatur, D. M. Stamper-Kurn, J. Stenger *et al.*, "Superradiant Rayleigh scattering from a Bose–Einstein condensate," Science **285**, 571-574 (1999).
- S. Inouye, R. F. Löw, S. Gupta, T. Pfau *et al.*, "Amplification of light and atoms in a Bose–Einstein condensate," Phys. Rev. Lett. 85, 4225-4228 (2000).
- 7. D. Schneble, Y. Torii, M. Boyd, E. W. Streed *et al.*, "The onset of a matter-wave amplification in a Bose–Einstein condensate," Science **300**, 475-478 (2003).
- 8. I. Dimitrova, W. Lunden, J. Amato-Grill *et al.*, "Observation of two-beam collective scattering phenomena in a Bose-Einstein condensate," Phys. Rev. A. **96**, 051603 (2017).

- 9. Л. П. Питаевский, "Конденсаты Бозе-Эйнштейна в поле лазерного излучения," УФН **176**, 345-364 (2006).
- Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Курс теоретической физики. Т. III. Квантовая механика (нерелятивистскаятеория) М.:ФИЗМАТЛИТ, 2004, 800 С."
- 11. Р. Глаубер. Оптическая когерентность и статистика фотонов. М.: Мир, 1966, 189 С.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА КОМПЛЕКСЫ ЗОЛОТЫХ ПЛАЗМОННЫХ НАНОЧАСТИЦ С БЕЛКАМИ

С.В. Зарьков¹, <u>Ю.А. Аветисян</u>¹, А.Н. Якунин¹, **В.В.** Тучин^{1, 2, 3, 4}

¹Институт проблем точной механики и управления РАН, Россия,410028 Саратов, ул. Рабочая 24, телефон (8452)221693, Email szarcov@gmail.com, yuaavetisyan@mail.ru, ANYakunin@mail.ru ²Capamoвский национальный исследовательский государственный университет, Россия, 410012 Саратов, ул. Астраханская 83, телефон (8452) 210722, tuchinvv@mail.ru ³Haциональный исследовательский Томский государственный университет, Россия, 634050 Томск, пр. Ленина 36, телефон +7(904)2419710, tuchinvv@mail.ru ⁴Институт биохимии имени А.Н. Баха, Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологии» РАН, Россия, 119071 Москва, Ленинский проспект 33-2, телефон +7(904)2419710,

tuchinvv@mail.ru

Abstract. Interaction of the steady state laser radiation with the complexes "gold plasmon nanosphere - fluorescent protein TagRFP" is theoretically investigated. The influence of the state of polarization of the probe radiation on the spatial distribution of the local field induced in the protein coating is analyzed. The absorption of radiation by a spherical micron-sized region surrounded by a dense layer of such complexes is studied.

B настоящее время плазмонно-резонансные золотые наночастицы (GNP) с различными покрытиями и лигандами благодаря их уникальным фотофизическим свойствам находят широкое применение в биологических и биомедицинских целях *invitro* и *invivo*. частности, наночастицы В золота могут функционировать в качестве контрастных средств для ряда визуализации, оптических методов также могут быть a использованы для фототермического разрушения опухолевых клеток и микроорганизмов (см., например [1] и цитируемую там литературу).

Важно отметить, что относительно высокая прозрачность тканей в дальней красной и ближней инфракрасной областях перспективу спектра дает широкого применения В биомедицинских исследованиях целого ряда флуоресцирующих белков [2] с нерадиационным (фёрстеровским) резонансным переносом энергии. Максимум спектра поглощения некоторых из них располагается не только в видимой части диапазона длин волн, но распространяется на ближний инфракрасный диапазон, достигая 700 нм [3]. Синтез композитных protein-gold структур [4] обещает в значительной мере повысить эффективность применений флуоресцирующих биомедицинских белков поля лазерного эффектов усиления вследствие излучения наночастица. Поэтому плазмонными актуальна задача построения модели и теоретическое исследование особенностей формирования зон локализации ближнего поля в окрестности наночастиц, поскольку интенсивность ЭТОГО золотых поля эффективность определяет возбуждения молекул фотосенсибилизатора [5] при лазерном облучении.

В настоящей работе проведена адаптация описанной в статье [6] модели расчета локализации поля в мультимодальном оптическом сенсоре на основе флуоресцентного комплекса GNPрезультатам экспериментальной TagRFP доработки ПО технологии синтеза этого комплекса. В модифицированном комплексе отказались от использования промежуточной PEGоболочки, ЧТО, как ожидается, позволит повысить степень усиления поля облучающего лазерного пучка В области эффективность белкового слоя И, соответственно, флуоресцентного отклика на фотовоздействие. В настоящей работе в качестве GNP рассматриваются золотые наносферы.

На основании численных расчетов нами анализировались как распределения локальных значений коэффициента усиления $\xi_{E} 2 = |E|^{2} / |E_{0}|^{2}$ и объемной плотности поглощения поля $Q = c(8\pi)^2 \operatorname{Im}(\varepsilon) |E|^2, \quad (E_0$ излучения E – И комплексные облучающего и индуцированного амплитуды поля, Е комплексная диэлектрическая функция), так и результаты их пространственного усреднения. Результаты расчета коэффициента усиления $\xi_E 2$ индуцированного в белковом слое

TagRFP поля для трех вариантов комплексов с GNP диаметром 60, 30 и 13 нм представлены на Рис. 1.



Рис. 1. На фрагментах слева даны топограммы распределения коэффициента усиления поля ξ_E2 на длине волны облучающего поля 558 нм в центральном сечении GNP-TagRFP комплексов на основе наносфер трех различных диаметров (D) с указанием экстремальных значений на масштабных шкалах; угловые распределения ξ_E2 на внутренней (наружной) поверхностях белкового слоя приведены сплошными (пунктирными) кривыми на фрагментах справа. Толщины слоев стрептавидина и TagRFP для комплексов всех трех размеров фиксированы и составляют 5.6 нм и 4 нм, соотвественно. Комплексные показатели преломления золота – 0.39- *i*2.57; стрептавидина – 1.5; TagRFP – 1.67- *i*0.016.

Из анализа данных на Рис. 1 можно сделать выводы: — при облучении комплекса поляризованным лазерным пучком эффективно флуоресцировать способна лишь малая часть белковой оболочки, в которой формируется поле с максимальным $\xi_{\rm E}2$;

– область максимальных значений ξ_E2 локализована в небольшом угловом сегменте внутренней поверхности белкового слоя, положение которого определяется направлением вектора поляризации лазерного излучения;

– при движении в радиальном направлении к наружной поверхности белкового слоя толщиной 4 нм ξ_E2 значительно падает, приблизительно вдвое;

– неравномерность распределения ξ_E2 в азимутальном направлении наблюдается более значительная – уменьшение по сравнению с максимумом лежит в диапазоне от 4 до 20 раз;

– максимум $\xi_E 2$ монотонно растет с увеличением диаметра GNP.

Естественно предположить, что отмеченная существенная пространственная неоднородность $\xi_{\rm E}2$ уменьшится, если OT линейной поляризации облучающего перейти поля К 2. циркулярной, что и подтверждает содержание рисунка Действительно, на рисунке отчетливо видно, ЧТО при циркулярной поляризации центральном В сечении, ортогональном волновому вектору k, неравномерность распределения $\xi_{\rm E}2$ в азимутальном направлении полностью отсутствует остается только сравнительно небольшая И неоднородность в радиальном направлении. Естественно, осевая симметрия должна соблюдаться не только в этом центральном сечении (обозначим его S₀), но и в любом другом параллельном Из вышесказанного сечении. вытекает следующее: при циркулярной поляризации пространственная неоднородность распределения $\xi_{\rm F}2$ в пределах всего белкового слоя полностью определяется неоднородностью этого распределения в любом другом центральном сечении S, ортогональном S₀. Распределение в одном из таких сечений приведено на Рис. 1, правая верхняя топограмма и соседний правый верхний фрагмент.



Рис. 2. Топограммы распределения коэффициента усиления поля ξ_E2 в центральных сечениях GNP-TagRFP с диаметром GNP 13 нм при линейной (а, г) и циркулярной (б, д) поляризации облучающего поля той же интенсивности приведены в левом и правом столбце топограмм. Волновой вектор **k** принадлежит центральным сечениям, приведенным в верхнем (а, б, в) и ортогонален центральным сечениям, приведенным в нижнем (г, д, е) ряду фрагментов. Угловые распределение ξ_E2 на внутренней (наружной) поверхности белкового слоя в сечениях приведены сплошными (пунктирными) кривыми в крайнем справа столбце фрагментов (в, е). Здесь цифрами 1, 3 (2, 4) отмечены кривые, рассчитанные при при линейной (циркулярной)

поляризации. Расчеты выполнены при тех же значениях прочих параметров, что и в подписи к рис. 1.

Согласно этим данным, изменение $\xi_E 2$ в азимутальном направлении оказывается примерно вдвое меньше при циркулярной поляризации, чем при линейной. В большей части углового сегмента изменение $\xi_E 2$ в радиальном направлении демонстрирует подобное поведение.

Если облучаемая шарообразная область радиуса 5 мкм окружена по наружной поверхности слоем GNP-TagRFP комплексов, то в зависимости от размера золотых наночастиц можно провести оценки, результаты которых представлены на рис. 3.



Рис. 3. Зависимости от диаметра D_{GNP} золотых наночастиц: (a) – числа комплексов GNP-TagRFP во флуоресцентном слое; (б) – удельной объемной мощности поглощения, усредненной по объему белкового слоя; (г) – объема белка во флуоресцентном слое; (г) – интегральной мощности поглощения флуоресцентным слоем.

Предполагается, обеспечения эффективного ЧТО ДЛЯ поглощения оптического излучения концентрация комплексов расстояние между соседними такова, ЧТО наночастицами приблизительно равно диаметру GNP. Для случая комплексов с диаметром 13 нм минимальным С *v***четом** толщины обеспечивается диэлектрических слоев плотная упаковка комплексов, для более крупных – разреженная.

Как следует из анализа полученных гистограмм, разнонаправленные тенденции изменения числа комплексов в слое, удельной объемной мощности поглощения излучения в белке и общего объема белка в совокупности комплексов в зависимости от диаметра GNP приводят к неочевидному результату – наибольшей эффективностью обладают комплексы, построенные на основе малых (диаметр 13 нм) и больших (диаметр 60 нм) наночастиц. Оценка эффективности комплексов с промежуточным диаметром наночастиц (диаметр 30 нм) оказывается более чем на порядок ниже.

Таким образом, на основе численного моделирования проанализировано пространственное распределение коэффициента усиления лазерного поля в комплексе золотая наносфера флуоресцирующий _ белок TagRFP. Продемонстрировано, облучение ЧТО комплекса такого циркулярно-поляризованным излучением заметно (приблизительно вдвое) уменьшает пространственную неоднородность поля, индуцируемого в белковом покрытии комплекса, сравнительно С режимом облучения линейно поляризованным излучением той же интенсивности. T.O. циркулярная поляризация увеличивает идентичность условий для различных возбуждения молекул белка, ЧТО повышает прогнозируемость и стабильность их флуоресцентного отклика.

Рассмотрена облучаемая шарообразная область радиуса 5 мкм, окруженная плотным слоем GNP-TagRFP комплексов. Обнаружен неочевидный результат — наибольшей эффективностью поглощения обладают комплексы с малыми (диаметр 13 нм) и большими (диаметр 60 нм) наночастицами. Оценка эффективности комплексов с промежуточным диаметром наночастиц (диаметр 30 нм) оказывается более чем на порядок ниже.

Результаты исследований получены в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема № 121022000123-8), при частичной поддержке гранта РФФИ № 19-54-06008 МНТИ_а.

Авторы благодарят И.Г. Меерович и А. П. Савицкого за плодотворное обсуждение модели GNP-TagRFP комплексов.

Литература

 Dykman L., Khlebtsov N. Gold Nanoparticles in Biomedical Applications (Boca Raton – London – New York: CRC Press, 2017, 332 p).

- 2. Deliolanis N.C., Kasmieh R., Wurdinger T., Tannous B.A., Shah K., Ntziachristos V., "Performance of the red-shifted fluorescent proteins in deep-tissue molecular imaging applications," J. Biomed. Opt. 2008, **13**, 044008.
- 3. Zlobovskaya O.A., Sarkisyan K.S., Lukyanov K.A., "Infrared Fluorescent Protein iRFP as an Acceptor for Förster Resonance Energy Transfer," Russian Journal of Bioorganic Chemistry 2015, **41**, 266-270.
- 4. Peng J.Liu.Q., "Protein-gold nanoparticle interactions and their possible impact on biomedical applications", Acta Biomaterialia 2017, **55**, 13-27.
- Celli J.P., Spring B.Q., Rizvi I., Evans C.L., Samkoe K.S., Verma S., Pogue B.W., Hasan T., "Imaging and photodynamic therapy: mechanisms, monitoring, and optimization," Chem. Rev. 2010, 110, 2795-2838.
- Зарьков С.В., Аветисян Ю.А., Якунин А.Н., Меерович И.Г., Фикслер Д., Савицкий А. П., Тучин В.В., "Взаимодействие лазерного излучения и комплексов золотых плазмонных наночастиц с белками," Квантовая электроника 2021, 51, 52-63.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ФОТОПОЛЕВОЙ ЭМИССИИ ПЛАНАРНЫХ КАТОДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЛАЗМОННЫХ НАНОЧАСТИЦ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ОБЛУЧЕНИИ

<u>А.Н. Якунин</u>¹, Ю.А. Аветисян¹, Г.Г. Акчурин^{1,2}, С.В. Зарьков¹, В.В. Тучин^{1, 2, 3, 4}

¹Институт проблем точной механики и управления РАН, Россия,410028 Саратов, ул. Рабочая 24, телефон (8452)222376, Email: ANYakunin@mail.ru, yuaavetisyan@mail.ru, akchuringg@mail.ru, szarcov@gmail.com. ²Саратовский национальный исследовательский государственный университет, Россия, 410012 Саратов, ул. Астраханская 83, телефон (8452) 210722, tuchinvv@mail.ru ³Национальный исследовательский Томский государственный университет, Россия, 634050 Томск, пр. Ленина 36, телефон +7(904)2419710, tuchinvv@mail.ru ⁴Институт биохимии имени А.Н. Баха, Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологии» РАН, Россия, 119071 Москва, Ленинский проспект 33-2, телефон +7(904)2419710, tuchinvv@mail.ru

Abstract. A model of photofield emission of planar cathodes is considered, which takes into account the effect of the electron temperature of a plasmon nanoparticle under the action of intense laser pulses. Estimates are given of the parameters of laser pulses that ensure the stability and durability of the cathode.

Проблема создания вакуумных источников электронного потока на основе наноструктур с полевой эмиссией остается актуальной в современной микроэлектронике более двух десятилетий. Перспективы реализации сверхбыстрого управления электронным потоком привели к интенсификации исследований в области фотостимулированной полевой эмиссии [1-3]. В работах [4, 5] было показано, что при воздействии на планарную наноструктуру лазерного импульса с плотностью энергии на уровне 10 мДж/см² и длительностью 10 нс фотоиндуцированное усиление тока полевой эмиссии достигает трех порядков, а также кратно возрастает – при воздействии непрерывного лазерного

излучения с плотностью мощности в диапазоне 1-10 Вт/см². Использование плазмонных наночастиц обеспечивает локальное усиление оптического поля и обещает перспективу повышения эффективности фотополевой эмиссии.

Однако неравновесные процессы, сопровождающие взаимодействие интенсивного оптического излучения с материалом эмиттера, наряду со стимуляцией фотополевой эмиссии могут существенно ограничивать работоспособность такого источника тока из-за расплавления, абляции, кулоновского разрушения материала эмиттера [6-8].

Поэтому для обоснованной оценки приемлемых режимов для практического применения плазмонных наночастиц в системах с фотополевой эмиссией предлагается интегрированная модель совместного расчета процессов взаимодействия лазерного излучения с наночастицами. Модель формирования оптического поля и распределения поглощенной мощности излучения [5] дополнена системой уравнений [9], описывающей динамику изменения во времени t электронной температуры \mathcal{G}_e и температуры атомной решётки материала наночастицы \mathcal{G}_l :

$$\frac{dN}{dt} = P_a(t) - N / \tau_{ee}, \qquad (1)$$

$$\gamma \mathcal{G}_e \frac{d\mathcal{G}_e}{dt} = N / \tau_{ee} - G(\mathcal{G}_e - \mathcal{G}_l), \qquad (2)$$

$$C_l \frac{d\mathcal{P}_l}{dt} = G(\mathcal{P}_e - \mathcal{P}_l).$$
(3)

Здесь N – плотность энергии горячих электронов; P_a – удельная поглощенная мощность лазерного излучения; τ_{ee} – постоянная времени электрон-электронной термализации; γ – постоянная теплоемкости электронов; G – константа электрон-фононного взаимодействия; C_l – объемная теплоемкость решётки.

По результатам моделирования можно выделить следующие особенности процесса воздействия импульса облучения:

– на первом этапе наблюдается резкий рост электронной температуры, уровень максимума и время достижения которого

определяется интенсивностью и поляризацией облучающего лазерного пучка, длиной волны излучения, формой и ориентацией наночастицы, длительностью импульса облучения;

– второй этап характеризуется охлаждением электронов до температуры решетки, длительность его составляет, как правило, несколько пикосекунд, зависит от свойств материала наночастицы и не зависит от размерных параметров облучаемой наночастицы;

- третий этап завершается охлаждением решетки материала наночастицы нагрева вследствие взаимодействия после С электронами, длительность его определяется как теплофизическими свойствами материала, так и размерами наночастицы, а также условиями теплообмена с окружающей средой.

энергообмена Анализ динамики процессов С модели и характера возможных использованием описанной [6, 7, 9]элементов эмиттерной разрушения механизмов оптической стимуляцией эмиссии приводит к структуры с формулировке системы выполнение критериев, которых решение противоречивой обеспечит успешное задачи эффективное и сверхбыстрое управление уровнем электронного потока при сохранении необходимых параметров долговечности прибора:

1. Энергия импульса лазерного облучения не должна быть выше порога, при котором электронная температура \mathcal{G}_e достигает температуры ионизации или температуры кулоновского взрыва [7, 9] материала наночастицы. Выбор режима должен учитывать локализацию поля в плазмонных наночастицах [5].

2. Длительность и скважность импульсов облучения должны выбираться, исходя из условия обеспечения безопасного уровня температуры решётки \mathcal{G}_l (например, ниже температуры плавления [6, 8]).

Также полученные результаты могут найти применение в приборах медицинского назначения для эффективной генерации рентгеновского излучения [5], а также для плазменного подавления патогенов на коже человека [10, 11] и подавления роста раковых опухолей [12].

Результаты исследований получены в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема № 121022000123-8) при частичной поддержке гранта РФФИ № 19-07-00378.

Литература

1. Zhang P., Lau Y. Ultrafast strong-field photoelectron emission from biased metal surfaces: exact solution to time-dependent Schrödinger Equation. Sci. Rep. 2016, **6**, 19894, DOI:10.1038/srep19894.

2. Forati E., Dill T.J., Tao A.R., Sievenpiper D. Photoemission-based microelectronic devices. Nat. Commun. 2016, 7, 13399. DOI:10.1038/ncomms13399.

3. Piltan S., Sievenpiper D. Plasmonic Nano-arrays for Enhanced Photoemission and Photodetection. JOSA B 2018, 35, 208–213, DOI:10.1364/josab.35.000208.

4. Yakunin A., Aban'shin N., Akchurin G., Avetisyan Yu., Loginov A., Yuvchenko S., Zarkov S., Volchkov S., Zimnyakov D. A Visible and Near-IR Tunnel Photosensor with a Nanoscale Metal Emitter: The Effect of Matching of Hot Electrons Localization Zones and a Strong Electrostatic Field. Applied Sciences 2019, 9 (24), 5356, DOI:10.3390/app9245356.

5. Yakunin A.N., Zarkov S.V., Avetisyan Y.A., Akchurin G.G., Aban'shin N.P., Tuchin V.V. Modeling of Laser-Induced Plasmon Effects in GNS-DLC-Based Material for Application in X-ray Source Array. Sensors 2021, 21, 1248, DOI: 10.3390/s21041248.

6. Fazio E., Gökce B., De Giacomo A., et al. Nanoparticles Engineering by Pulsed Laser Ablation in Liquids: Concepts and Applications. Nanomaterials 2020, 10, 2317, DOI:10.3390/nano10112317.

7. Sharma P., Vatsa R.K. Chapter 16 - Nanoclusters Under Extreme Ionization Conditions. In: A.K. Tyagi, S. Banerjee (Eds.), Materials Under Extreme Conditions: Recent Trends and Future Prospects. Elsevier, 2017, 575-613, DOI: 10.1016/B978-0-12-801300-7.00016-4.

8. Zarkov S., Avetisyan Yu., Akchurin G., Akchurin G. (Jr), Bibikova O., Tuchin V., Yakunin A. Numerical modeling of plasmonic properties of gold nanostars to prove the threshold nature of their modification under laser pulse. Opt. Eng. 2020, 59 (6), 061628, DOI:10.1117/1.OE.59.6.061628.

9. Sygletou M., Benedetti S., Ferrera M., et al. Quantitative Ultrafast Electron-Temperature Dynamics in Photo-Excited Au Nanoparticles. Small 2021, 17 (26), 2100050, DOI:10.1002/smll.202100050.

10. De Giacomo A., Alrifai R., Gardette V., Salajková Z., Dell'Aglio M. Nanoparticle enhanced laser ablation and consequent effects on laser induced plasma optical emission. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 2020, **166**, 105794, DOI:10.1016/j.sab.2020.105794.

11.Fridman G., Friedman G., Gutsol, A., Shekhter A.B.,Vasilets V.N., Fridman A. Applied PlasmaMedicine. PlasmaProcessesPolym.20085,503-533,https://doi.org/10.1002/ppap.200700154.

12. Letfullin R.R., Joenathan C., George T.F., Zharov V.P. Laser-induced explosion of gold nanoparticles: potential role for nanophotothermolysis of cancer. Nanomedicine 2006, **1**(4), 473-480, https://doi.org/10.2217/17435889.1.4.473

СВЕРХТОНКАЯ СТРУКТУРА И ПРОЯВЛЕНИЕ СЛУЧАЙНЫХ ДЕФОРМАЦИЙ В ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРАХ КРИСТАЛЛА YVO₄:Ho³⁺

<u>Т.А. Иголкина</u>^{1,2*}, С.А. Климин¹, Е.П. Чукалина¹

¹Институт спектроскопии РАН, Троицк, Москва 108840, Россия ²Московский физико-технический институт (Национальный исследовательский университет), 141700 Долгопрудный, Московская обл., Россия, *igolkina.ta@phystech.edu

Abstract. We report high resolution study of the ${}^{7}I_{8} \rightarrow {}^{5}I_{7}$ infrared transition of Ho:YVO₄ crystal, promising for applications in quantum memory devices. Well resolved nuclear hyperfine structure (HFS) of the Γ_{5} levels was observed. From the HFS magnetic *g*-factor of two Γ_{5} levels were estimated. Complex lineshapes are explained taking into account the hyperfine structure and the presence of random lattice deformations.

Благодаря своим физико-химическим И оптическим характеристикам кристаллы ортованадатов AVO_4 (A = Y, Gd, Lu) структурой co циркона, чистые легированные ИЛИ редкоземельными **(P3)** ионами, являются многофункциональными и перспективными для применений в качестве как некогерентных, так и когерентных излучателей света, стандартов частоты, а также для приложений в области оптического обработки данных, квантовой хранения И информации вычисления. Оптическая И квантовая память успешно реализована с использованием сверхтонких уровней Nd^{3+} В иона кристаллах Nd:YVO₄ [1,2]. Возможность Чохральского использования метода позволяет выращивать монокристаллы ванадатов хорошего крупные оптического качества.

Для реализации устройств квантовой памяти существенно построение точной прецизионной схемы штарковских уровней РЗ иона в кристалле и получение данных об их сверхтонкой структуре (СТС). Проведенные ранее спектроскопические исследования кристаллов Но:YVO₄ позволили определить

энергии большинства штарковских уровней мультиплетов ${}^{5}I_{8,7,6,5,4}$, ${}^{5}F_{5,4,3,2,1}$, ${}^{5}S_{2}$, ${}^{3}K_{8,7}$, ${}^{5}G_{6,5,4}$, ${}^{3}H_{5}$ с точностью до 0.2 см⁻¹ [3]. О наблюдении сверхтонкой структуры в оптических спектрах кристаллов YVO₄, активированных гольмием, ранее не сообщалось. В настоящем исследовании приводятся данные о первом наблюдении сверхтонких и деформационных расщеплений в оптических спектрах кристаллов YVO₄: Ho³⁺.

Монокристаллы YVO₄:Ho³⁺(0.1 ат.%), выращенные растворрасплавным методом с использованием флюса Pb₂V₂O₇, имели хорошее оптическое качество и были вытянуты в направлении оси *с* тетрагональной структуры. Толщина исследуемого образца составляла 1.13 мм. Спектры поглощения регистрировались на фурье-спектрометре Bruker IFS 125 HR в спектральной области от 4000 до 6000 см⁻¹ с разрешением до 0.05 см⁻¹, в диапазоне температур от 4 до 300 К. Образец находился в криостате замкнутого цикла Cryomech ST 403.

В кристаллах Ho:YVO₄ ион Ho³⁺ замещает иттрий и занимает позиции с точечной группой симметрии D_{2d} . В кристаллическом поле YVO₄ энергетические уровни свободного некрамерсовского иона Ho³⁺ расщепляются в общем случае на (2J+1) состояний. В случае точечной группы симметрии D_{2d} волновые функции штарковских уровней преобразуются по четырем синглетным Γ_1 , Γ_2 , Γ_3 , Γ_4 и одному дважды вырожденному Γ_5 неприводимым представлениям.

Рисунок 1 демонстрирует линию поглощения, соответствующую переходу с четвертого уровня (дублет Γ_5) основного мультиплета 5I_8 на пятый уровень возбужденного мультиплета 5I_7 (Γ_3) с хорошо разрешенной сверхтонкой структурой. СТС линии 5153.5 см⁻¹ практически эквидистантна с интервалом 0.18±0.01 см⁻¹. Она обусловлена магнитодипольным сверхтонким взаимодействием, которое определяется магнитным полем, созданным на ядре электронами, и магнитным моментом ядра со спином **I**. Для мультиплета с данным **J** гамильтониан магнитодипольного сверхтонкого взаимодействия \hat{V} имеет вид [4]:

$$\hat{V} = A_J \left(\boldsymbol{J} \boldsymbol{I} \right), \tag{1}$$

$$A_{\rm J} = 2\beta\beta_{\rm I}g_{\rm I} \langle r^{-3} \rangle \langle J \| N \| J \rangle, \qquad (2)$$

где A_J — постоянная магнитной сверхтонкой структуры, $\langle r^{-3} \rangle$ - среднее значения куба обратного радиуса электронной орбиты, β – магнетон Бора, β_I – ядерный магнетон, g_I – ядерный g-фактор, $\langle J || N || J \rangle$ - приведенный матричный элемент.

В первом приближении синглетные состояния не расщепляются магнитодипольным сверхтонким взаимодействием. Энергии (2*I*+1) сверхтонких подуровней дублетов Г₅ определяются следующим выражением:

$$E_{HF} = A_J < \Gamma_5^{(i)} | J_z | \Gamma_5^{(i)} > m, i = 1, 2$$
(3)

$$<\Gamma_{5}^{(1)}|J_{z}|\Gamma_{5}^{(1)}>=-<\Gamma_{5}^{(2)}|J_{z}|\Gamma_{5}^{(2)}>,$$
 (4)

где *m* аксиальная проекция ядерного спина I, $-7/2 \le m \le 7/2$; $<\Gamma_5^{(i)}|J_z|\Gamma_5^{(i)}>$ - электронный матричный элемент. Восемь эквидистантных компонент сверхтонкой структуры, разделены энергетическим зазором:

$$\Delta E_{\rm HF} = A_J | < \Gamma_5^{(1)} | J_z | \Gamma_5^{(1)} > |.$$

Электронный матричный элемент < $\Gamma_5^{(i)}|J_z|\Gamma_5^{(i)}$ > можно определить через g-фактор $g_z=2g_0<\Gamma_5^{(1)}|J_z|\Gamma_5^{(1)}>(g_0$ – фактор Ланде). Хорошо разрешенная СТС линий поглощения позволяет g-факторы уровней Γ_5 : $|g_z| = 2g_0 \cdot \Delta E_{\text{HF}} / A_J$. определить Для четвертого уровня Γ_5 основного мультиплета ⁵I₈ с энергией 47.1 см⁻¹ g-фактор получаем $|g_z| = 16.7$ (постоянная магнитной сверхтонкой структуры A_J для основного мультиплета ⁵I₈ равна CM^{-1} [4]). Оценка 0.02687 величины магнитного поля. создаваемого на ядре электронами в этом состоянии дает величину H(0)=I· $\Delta E_{HF}/\mu_I$ =6·10⁶ Гс. Для иона Ho³⁺ μ_I/β_I =4.1 (β_I – магнетон). Полученная величина ядерный типична ДЛЯ внутриатомных полей.



Рис. 1. Линия поглощения, соответствующая переходу Γ_5 (⁷I₈) \rightarrow Γ_3 (⁵I₇) в ионе Ho³⁺ в кристалле YVO₄:Ho³⁺ (0.1 ат.%). T=20 К.

 CM^{-1} , Линия 5153.5 приведенная на Рисунке 1. не единственная линия с разрешенной СТС, наблюдаемая нами в зарегистрированных спектрах. B основном проявляется CTC. эквидистантный характер но есть линии С CTC, обусловленной, неэквидистантной по-видимому, электрическим квадрупольным псевдоквадрупольным И сверхтонким взаимодействием. Форма «крыльев» линии 5153.5 см⁻¹ (Рисунок 1) свидетельствует о проявлении деформационного Хорошо выраженное расщепления. деформационное расщепление линий наблюдается некоторых В зарегистрированных нами спектрах поглощения кристалла YVO_4 :Ho³⁺ (0.1 at.%). На Рисунке 2 приведена одна из таких линий, соответствующая переходу с основного состояния (Г₁) на второй уровень возбужденного мультиплета ⁵I₇ (Г₅). Величина расщепления для линии 5131 см⁻¹ равна 0.12 см⁻¹. Подобная форма линии, обусловленная совместным действием сверхтонкого взаимодействия и деформационного расщеплений, хорошо описана ранее для ряда соединений и, в частности, для кристаллов Pr: YPO₄ [5,6]. Неразрешенная СТС линии 5131 см⁻¹ обусловлена, по всей вероятности, малой величиной д-фактора

второго уровня Г₅ возбужденного мультиплета ⁵I₇ (по нашей деформационному $|g_{z}| < 2.5$). К оценке расщеплению спектральных линий приводят случайные деформации кристаллической решетки, вызванные различного рода дефектами, образующимися в процессе роста кристалла. Эффект деформационного расщепления линий может быть использован, в частности, для контроля качества кристаллов, что важно для приложений в квантовой информатике.



Рис. 2. Линия поглощения, соответствующая переходу Γ_1 (⁷I₈) \rightarrow Γ_5 (⁵I₇) в ионе Ho³⁺ в кристалле YVO₄:Ho³⁺ (0.1 ат.%). T=20 К.

Таким образом, в работе сообщается о первом наблюдении хорошо разрешенной СТС и деформационных расщеплений в оптическом спектре актуального для применений в области оптической квантовой памяти кристалла YVO₄:Ho³⁺.

Благодарности

благодарность выражают M. Bettinelli Авторы 3a $YVO_4:Ho^{3+}$ предоставленные кристаллы (0.1 ат.%) и Д.С. Пыталеву за проведение ряда измерений. Работа выполнена на Уникальной Научной Установке (YHY) ИСАН «Мультифункциональная широкодиапазонная спектроскопия высокого разрешения» (УНУ МШСВР ИСАН). http://www.ckprf.ru/usu/508571 при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (госзадание № 0039-2019-0004).

Литература

1. De Riedmatten H., Afzelius M., Staudt M. U., Simon C., Gisin N. // Nature. 2008. V. 456. P. 773.

2. *Zhou Z. Q., Lin W. B., Yang M., Li C. F., Guo G. C. //* Physical Review Letters. 2012. V. 108. P. 190505.

3. Moncorgé R., Velazquez M., Goldner P., Guillot-Noël O., Xu H. L., Nilsson M., Kröll S., Cavalli E., Bettinelli M. // Journal of Physics. Condensed Matter. 2005. V. 17. P. 6751.

4. Abragam A., Bleaney B. // *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*. // Oxford. 1970.

5. Климин С.А., Радионов М.С., Иголкина Т.А., Чукалина Е.П., Chou М.С., Попова М.Н. // Материалы XXVI международной конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар, 16-21 октября 2019 г., Тезисы докладов, С. 39-45.

6. Klimin S.A., Chukalina E.P., Boldyrev K.N., Igolkina T.A., Radionov M.S., Chou M.C., Popova M.N. // Journal of Luminescence. 2021. V. 235. P. 118003.

QUANTUM ENGINEERING OF BRIGHT – DARK OPTICAL STATES OF RESONANTLY INTERACTING DIPOLES (FLUORESCENCE CENTERS) WITH NANOLOCAL STARK EFFECT

T.T. Basiev^{1*}, K.K. Pukhov¹, <u>S.K. Sekatskii</u>²

*In memoriam

¹Prokhorov General Physics Institute of the RAS, 38 Vavilov str., building 4, 119991 Moscow, Russia (499) 5038777 (add. 273), fax: (499) 5038723, pukhov@lst.gpi.ru

²Laboratory of Biological Electron Microscopy (LBEM), IPHYS, Swiss Federal Institute of Technology (EPFL), and Dept. of Fundamental Biology, Faculty of Biology and Medicine, University of Lausanne, BSP-419, CH-1015 Lausanne, Switzerland. serguei.sekatski@epfl.ch

ABSTRACT. Earlier, an idea to use resonant interaction of dipoles (fluorescent rare-earth (RE) ions in crystals) controlled with modern Scanning Probe Microscopy (SPM) technique, was put forward. Here we discuss the possibility to exploit nanolocal Stark effect, caused in such systems by strong inhomogeneous static electric fields of sharp SPM electrodes (tips), to engineer the dark – bright states of resonantly interacting dipoles: their energy differences and decay (decoherence) rates can be strongly influenced by such fields, and this can be used for quantum information proceeding. A bright state can even be transformed into dark one and thus made (almost) decoherence-free. Some details for the case of pair centers of rare earth ions in crystals are given.

1. Introduction.

An idea to use resonant interaction of dipoles (fluorescent rareearth (RE) ions in crystals) controlled with modern Scanning Probe Microscopy technique, was put forward in 2003 [1]. Immediately afterwards, clusters and superlattices of resonantly interacting RE ions were proposed and analysed as a prospective quantum computer hardware [2-5]. In particular, it was proposed to use pair, quartic and sextet neodymium ions, respectively $(Nd^{3+} - F_i)_{2,4,6}$, in fluoride crystals CaF₂, SrF₂ μ CdF₂ for the quantum information processing. The Hamiltonian, introduced in [6], and its modifications were used as a basis for these works. However, for practical applications to the case of resonantly interacting dipoles, especially dimers (or larger clusters) of identical RE ions, such approach is not fully sufficient. In particular, other decoherence sources, different from usually taken into account spontaneous radiative emission, should also be considered. This is one of the aims of our work.

Furthermore (and this is another aim here), we believe that especially interesting is the possibility to *engineer* dark – bright states of two resonantly interacting centers using nanolocal Stark effect, induced by an electric field of sharp conducting tip of Scanning Probe Microscope used to perform quantum manipulation under the system at hand, sf. [1]. (The use of local Stark effect to adjust the fluorescence spectra of individual RE ions has been proposed from the very beginning [1]). Dark - Bright states can be considered as a qubit, and they appear as a truly interesting element of quantum logic networks. To be more specific, the consideration is undertaken for the case of (Nd³⁺– F_i)₂ pair centers in CaF₂ crystal having an interionic distance R_{ab} of 0.3 nm [7], but the very setting of the problem of the use of local Stark effect for the quantum computing is much more general.

When no external field (except laser irradiation) is applied, Dark - Bright states of pair centers are double degenerate. Electron – phonon interaction with ligands causes the (rapid) thermalization of Dark- Bright states. (Similar effect is quite known in the Electronic Paramagnetic Resonance field, where in the region of liquid helium temperatures the relaxation rate $1/T_1$ is determined by direct singlephonon processes while in the region of liquid nitrogen temperatures, Raman (two-phonon) processes dominates [8]). Static electric field of electrodes (SPM tips) removes the degeneracy and splits energies of the dark and bright states in a controllable fashion. This drastically modifies the relaxation rates of both these states thus opening the way to the quantum engineering of the corresponding "dark – bright state qubit" and its subsequent use in quantum information processing.

In the present submission, we consider only very general quantum mechanical and electrostatic models pertinent for the proposal. Details will be published elsewhere.

2. Model.

Below we limit ourselves with the system composed by two identical non-Kramers ions $a \lor b$ each of which possesses two energy states with the energy difference E_0 . The non-interacting pair has four quantum states: the lowest $|0\rangle = |a\rangle |b\rangle \equiv |ab\rangle$, two degenerate states $|1\rangle = |a'\rangle |b\rangle \equiv |a'b\rangle$ and $|2\rangle = |a\rangle |b'\rangle \equiv |ab'\rangle$ with the energy E_0 and upper state $|3\rangle = |a'\rangle |b'\rangle \equiv |a'b'\rangle$ with the energy $2E_0$. In the presence of the resonance interaction, we have the following secular equation [9]:

$$\begin{vmatrix} E_0 - \lambda & V_{12} \\ V_{21} & E_0 - \lambda \end{vmatrix} = 0 , \qquad (1)$$

Eigenstates and their energies for the system are given by

$$|+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ |1\rangle + \frac{V_{21}}{|V_{12}|} |2\rangle \right\}, \qquad 2a)$$

$$|-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \frac{V_{12}}{|V_{12}|} |1\rangle - |2\rangle \right\}, \qquad (2b)$$

$$E_{+} = E_{0} + \left| V_{12} \right|, \tag{3a}$$

$$E_{-} = E_{0} - \left| V_{12} \right|. \tag{3b}$$

Thus perturbation V removes the degeneracy introducing the energy splitting Δ given by expression

$$\Delta = 2 \left| V_{12} \right| \tag{4}$$

2.1. Electric dipole transitions.

In the dipole approximation, the rate of spontaneous electric dipole (ED) transitions in luminescent centers in crystals is given by the equation

$$A^{ed} = 1/\tau^{ed} = nf_L(n) \frac{4\omega^3 |d|^2}{3\hbar c^3}$$
(5)

where *n* is a **refractive index** of the crystal, f_L is the so-called local field correction factor, ω and *d* are transition frequency and transition matrix element, respectively. In the dipole approximation, the resonant interaction of *a* and *b* ions is given by

$$V_{ed} = -E(\hat{d}_a + \hat{d}_b) \tag{6}$$

where \hat{d}_a and \hat{d}_b are operators of electrical dipole moments. For pair centers at question $V_{11} = V_{22} = 0$, and from Eqs. (2a) and (2b) we get:

$$\langle 0|\hat{\boldsymbol{d}}_{a} + \hat{\boldsymbol{d}}_{b}|\pm\rangle = \frac{\langle a|\boldsymbol{d}_{a}|a'\rangle}{\sqrt{2}} \left[1\pm\frac{V_{21}}{|V_{12}|}\right]$$
(7)

where V_{21} is not necessary real.

Note that this operator is an even one with respect to the interexchange of ions $a \Leftrightarrow b$. All related quantum states, with the exception of the state

$$|-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|1\rangle - |2\rangle] = \frac{1}{\sqrt{2}} [|a'b\rangle - |ab'\rangle],$$

are also even. By this reason all transitions from the state $|-\rangle$, including the transition $|-\rangle \rightarrow |0\rangle$, in the dipole approximation are forbidden - and exactly here, of course, lies the origin of the name "dark state". Quite the contrary, the transition $|+\rangle \rightarrow |0\rangle$ has the matrix element $\langle +|\hat{d}_a + \hat{d}_b|0\rangle = \sqrt{2} \langle a'|d_a|a\rangle$ whence the rate of this transition in a pair is twice larger than that for a single ion.

2.2. Dipole – dipole interaction and luminescence kinetics.

Dipole – dipole interaction is described by the following Hamiltonian:

$$H_{dd} = \left[(\boldsymbol{d}_a \boldsymbol{d}_b) - 3(\boldsymbol{d}_a \boldsymbol{n})(\boldsymbol{d}_b \boldsymbol{n}) \right] / R_{ab}^3, \qquad (8)$$

where $n = R_{ab} / R_{ab}$. Using the standard technics of the balance equation, we get

$$\dot{n}_1 = -\gamma_1 n_1 - W_{12} n_1 + W_{21} n_2 \tag{9a}$$

$$\dot{n}_2 = -\gamma_2 n_2 + w_{12} n_1 - w_{21} n_2 \tag{9b}$$
Here n_1 and n_2 are the populations of upper and lower states respectively, γ are spontaneous radiation decay rates and ware the rates of the relaxational intradoublet transitions. If these transitions are much faster than the spontaneous radiation decay, we have

$$N = \dot{n}_1 + \dot{n}_2 = -\gamma_1 n_1 - \gamma_2 n_2 \tag{10a}$$

$$\dot{N} = -\gamma N \tag{10b}$$

where

$$N = n_1 + n_2, \tag{11a}$$

$$\gamma = \gamma_1 \rho_1 + \gamma_2 \rho_2, \qquad (11b)$$

$$\rho_1 = 1/(1+e^{-\beta}),$$
 (11c)

$$\rho_2 = e^{-\beta} / (1 + e^{-\beta}), \qquad (11d)$$

and

$$\beta = \Delta / kT \,. \tag{11e}$$

Thus the luminescence decays as

$$I = I_0 e^{-\gamma t}.$$
 (12)

Let us consider two different cases. If the lower energy state of a pair is a bright state, $\gamma_1 = 2\gamma_0$ (γ_0 is a spontaneous radiation decay of single ion), $\gamma_2 = 0$ and, correspondingly

$$\gamma = \gamma_1 \rho_1 + \gamma_2 \rho_2 = 2\gamma_0 \frac{1}{1 + e^{-\beta}} = 2\gamma_0 \frac{1}{1 + e^{-\Delta/kT}}.$$
 (13)

Thus here γ is changing in the limits $\gamma_0 \leq \gamma \leq 2\gamma_0$ decreasing from the maximal low temperature $(kT \ll \Delta)$ value $2\gamma_0$ to the value of γ_0 when $kT \gg \Delta$.

If the lower energy state of a pair is a dark state, $\gamma_1 = 0$, $\gamma_2 = 2\gamma_0$ and, correspondingly,

$$\gamma = \gamma_1 \rho_1 + \gamma_2 \rho_2 = \gamma_2 \rho_2 = 2\gamma_0 \frac{e^{-\beta}}{1 + e^{-\beta}}.$$
 (14)

 γ is changing in the limits $0 \le \gamma \le \gamma_0$ increasing from zero at low temperature ($kT \ll \Delta$) to the value of γ_0 when $kT \gg \Delta$.

2.3. Electrostatic model.

Finally, we briefly present the electrostatic model of an electrode (sharp SPM tip) which we used in our modelling. We model the tip by circular truncated cone with a (demi)spherical cup onto it, see Fig. 1.



Fig.1. Electrostatic model used to calculate electric field caused the local Stark effect.

For rough estimations, simpler approach borrowed from Field Ion/Electron Microscopy, see e.g. [10], where electric field E at the distance l from the sharp metal tip having potential U is given by $E=U/(\kappa \varepsilon l)$, where $\kappa=5-7$ is a characteristic parameter and ε is a dielectric constant of the crystal, can be used. Note, that in [1] it was argued that rather modest potential U=10-20 V applied onto sharp SPM tip is enough to "tune" the wavelength of the optical transition of RE ion in many crystals up to 50 MHz.

References

[1] S.K. Sekatskii, M. Chergui and G. Dietler. Coherent fluorescence resonance energy transfer: construction of nonlocal multiparticle entangled states and quantum computing //Europhys. Lett., 63 (1) P. 21 – 27 (2003).

[2] I.T. Basieva, S.K. Sekatskii, K.K. Pukhov, T.T. Basiev, G. Dietler. Clusters and superlattices of resonantly interacting fluorescence centers as quantum computer hardware //Laser Physics, **14** (11), P. 1393-1402 (**2004**).

[3] I.T. Basieva, T.T. Basiev, G. Dietler, K.K. Pukhov and S.K. Sekatskii. Quantum control of exciton states in clusters of resonantly interacting fluorescent particles using biharmonic laser pumping // Phys. Rev. B **74** (16), 165329-1 - 165329-12 (**2006**).

[4] I.T. Basieva, T.T. Basiev, G. Dietler, K. K. Pukhov and S.K. Sekatskii. Using of biharmonic laser pumping for preparation of pure and entangled multiexciton states in clusters of resonantly interacting fluorescent centers // J. Lumin. **127** (1) 48-54 (**2007**).

[5] S.K. Sekatskii, T.T. Basiev, I.T. Basieva, G. Dietler, V.V. Fedorov, A. Ya. Karasik, Yu. V. Orlovskii, K. K. Pukhov. Experimental preparation of entangled Bell's vacuum – single exciton and vacuum – biexciton states for pair centers of neodymium ions in a crystal // Opt. Communicat. **259** (1) P. 298 – 303 (**2006**).

[6] L. Quiroga and N. F. Johnson. Entangled Bell and Greenberger-Horne-Zeilinger states of excitons in coupled quantum dots // Phys. Rev. Lett. **83** P. 2270–2273 (**1999**).

[7] T.T. Basiev, V.V. Fedorov, A.Ya. Karasik, K.K. Pukhov. Strong coherent interaction of $Nd^{3+}-Nd^{3+}$ pair ions in CaF₂ crystal // J. Lumin. **81**, P.189-197(**1999**).

[8] А. Абрагам, Б. Блини. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. – М.: Мир, 1973. Т2, Ч2, Гл. 10, §4, стр. 620-628.

A. Abragam, B. Bleaney. Electron paramagnetic resonance of transition ions. CLARENDON PRESS OXFORD, 1970. Part II, Section 10.4. Pages 558-565.

[9] Л.Д. Ландау, Е.М. Лившиц. Квантовая механика. 6-е изд., испр. — М.: ФИЗМАТЛИТ (2004), Гл. VI, §39, стр. 180.

L.D. Landau, E. M. Lifshitz. Quantum mechanics. Third edition, revised and enlarged. PERGAMON PRESS (1977), Ch. VI, §39, page 136.

[10] Tsong T.T. Atom-Probe Field Ion Microscopy/Field Ion Emission (2005).

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА Nd³⁺ В ХЛОР-ФТОР-СИЛИКАТНЫХ СВИНЦОВЫХ СТЕКЛАХ И СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ

Д.А. Бутенков, К.И. Рунина, О.Б. Петрова

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д.9. dabutenkov@gmail.com, тел.: (495) 496-92-69

Abstract. The crystallization of $PbCl_2-PbF_2-PbO-SiO_2$ glasses, including those Nd-doped, has been studied under various temperature conditions. The crystalline phases and the change in the density of the samples after crystallization were determined. The effect of crystallization and formation of halide or oxohalide phases on the luminescent properties of Nd³⁺ in glasses and glass-ceramics has been studied.

Оксогалогенидные используются стекла как самостоятельные люминесцентные и лазерные материалы, так и в для получения стеклокристаллических качестве прекурсоров галогенидной кристаллической фазой. материалов (CKM) c Оптические галогенидные материалы С низкочастотным фононным спектром, активированные ионами редкоземельных элементов представляют большой интерес для ИК-техники [1-2]. Переход от оксофторидных стекол к оксохлоридным должен уменьшению фононов, расширению приводить К энергии прозрачности получению люминесценции диапазона И В областях, где это невозможно в оксидных и оксофторидных системах.

Свинцовые оксохлоридные стекла отличие ОТ В оксофторидных Исходя изучены значительно меньше. ИЗ литературных данных, можно сказать, что область стеклования в хлоро-силикатной хлоро-боратной [3-4],[5-6] И хлорогерманатной [7] системах ограничивается достаточно невысокими концентрациями хлорида свинца порядка 20 мол.%, оксида свинца ЭТОМ содержание довольно высокое. при Ориентируясь на очень широкий диапазон стеклования В свинцовых оксофторидных системах, в нашей работе мы решили

синтезировать стекла на основе систем PbF_2 -PbO-SiO₂, которые хорошо стеклуются, путем частичной замены фторида свинца на хлорид свинца. Было показано, что происходит смещение максимума перехода в длинноволновую область при замене фтора на хлор, заметное как в спектрах поглощения, так и люминесценции. При этом с ростом содержания хлора возрастает интенсивность длинноволновых компонент, связанных с переходами на возбужденные подуровни основного состояния [8].

В представленной части работы мы исследовали кристаллизацию свинцовых хлор-фтор силикатных стекол и влияние кристаллизации на люминесцентные свойства неодима.

На дериватограммах стекол в зависимости от состава могут наблюдаться один, два или три максимума кристаллизации. Термообработки проводили при температурах максимумов каждого пика. В табл. 1 показаны составы исследованных стекол, условия термообработки И изменения плотности стекол. Плотности закристаллизованных образцов возрастают ПО сравнению с исходным стеклом, что связано с выделением кристаллических фаз большой плотности.

	Плотность	Плотность р, г/см ³ , ±0,001			
Номинальный состав, %	ρ, г/см ³ ,	Условия термообработок			
	$\pm 0,001$	Т.О.	Т.О.	T.O.	
		№1, 2 ч.	№2, 2 ч.	№3, 2 ч.	
10PbCl ₂ -30PbF ₂ -	5,979	6,169	6,204	6,089	
$30PbO-29SiO_2-1NdF_3$		383 °C	483 °C	554 °C	
20PbCl ₂ -20PbF ₂ -	5,452	5,493	5,764	-	
$20PbO-39SiO_2-1NdF_3$		455 °C	569 °C		
20PbCl ₂ -30PbF ₂ -	5,468	5,627	5,583	-	
20PbO-29SiO ₂ -1NdF ₃		397 °C	541 °C		
20PbCl ₂ -40PbF ₂ -	5,509	5,436	5,430	-	
$39SiO_2-1NdF_3$		472 °C	558 °C		
30PbCl ₂ -20PbF ₂ -	5,642	5,781	-	-	
$20PbO-29SiO_2-1NdF_3$		427 °C			
33PbCl ₂ 33PbO	5,915	6,190	-	-	
$33SiO_2-1NdF_3$		502 °C			
50PbCl ₂ -25PbO-	6,045	6,166	-	-	
$24SiO_2-1NdF_3$		494 °C			

Таблица 1. Плотности исходных стёкол и стеклокристаллических образцов и условия термообработок

На рис. 1-3 представлены характерные свойства составов с преобладанием фторида или хлорида свинца: кривые дифференциально-термического анализа (ДТА), рентгенограммы закристаллизованных образцов и спектры люминесценции Nd³⁺ в нагревании СКМ. При стекол исходных стеклах И С преобладанием фторида свинца наблюдается 2 или 3 пика кристаллизации, выделяются при нагревании фазы различных оксохлоридов свинца, чаще всего Pb₅O₂Cl₂ и Pb₇O₆Cl₂ и фторида свинца. В стеклах с преобладанием хлорида свинца присутствует один пик кристаллизации, и во всех случаях выделяется Pb₅O₂Cl₂, а в образцах с содержанием PbCl₂ более 40 мол.% ещё и хлорид свинца.



Рис.1. Кривые ДТА свинцовых хлор-фтор-силикатных стёкол: слева – 20PbCl₂–40PbF₂– 39SiO₂–1NdF₃, справа – 50PbCl₂–25PbO–24SiO₂–1NdF₃.



Рис. 2. Рентгенограммы СКМ слева – $20PbCl_2-40PbF_2-39SiO_2-1NdF_3$, справа – $50PbCl_2-25PbO-24SiO_2-1NdF_3$. Штрихами показаны рефлексы чистого β -PbF₂.



Рис.3. Спектры люминесценции Nd³⁺ на переходе ${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{9/2}$ в исходных стеках и СКМ. Слева – 20PbCl₂–40PbF₂–39SiO₂–1NdF₃, справа – 50PbCl₂–25PbO–24SiO₂–1NdF₃. $\lambda^{B^{036}}$ =785 нм.

На спектры люминесценции наибольшее влияние оказывает выделение фаз фторида ИЛИ хлорида свинца. При ЭТОМ происходит смещение максимумов в коротковолновую ИЛИ область длинноволновую соответственно (рис. 3). Кристаллизация оксохлоридных фаз практически не влияет на спектры Nd^{3+} , видимо, потому, что неодим не встраивается в эти фазы, но эффективно встраивается в галогенидные фазы.

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

Литература

1. Пржевуский А.К., Никоноров Н.В. «Конденсированные лазерные среды». Учебное пособие, курс лекций. СПб: СПбГУ ИТМО (2009) с. 147.

2. Tanabe S. // J. Non-Cryst. Sol. (1999) V. 256–257. pp. 282–287.

3. E1-Damrawi. // J. Non-Cryst. Sol. (1994) V.176. pp. 91-97.

4. Sebastian S., Khadar M. A. // *Thiruvananthapuram*. (2003) V. 27, № 2. pp. 207–212.

5. Курушкин М.В., Семенча А.В., Блинов Л.Н., Михайлов М. Д. // Физ. и хим. стекла (**2014**) Т. 40, №4. С. 558 – 565.

6. Киприанов А.А., Карпухина Н.Г. // *Физ. и хим. стекла* (**2006**) Т 32, №1. С. 3–40.

7. Аванесов С.А., Ватлина М.И., Игнатьев Б.В., Исаев В.А., Лебедев А.В., Плаутский П.Г., Саакян А.В., Храпко Н.В. // Эколог. вест.научных центров ЧЭС. (2009) № 4. С. 5-13.

8. Бутенков Д.А., Рунина К.И., Петрова О.Б. // Стекло и керамика. **(2021)** Т. 4. С. 3–8.

ПАРАМАГНИТНЫЕ ЦЕНТРЫ Cr^{3+} В МОНОКРИСТАЛЛЕ $Na_5AlF_2(PO_4)_2$

В.А. Важенин, А.П. Потапов, А.В. Фокин, М.Ю. Артёмов

Уральский федеральный университет, Институт естественных наук и математики, Россия, 620000, Екатеринбург, пр. Ленина, 51 vladimir.vazhenin@urfu.ru men.(343)3899723

Abstract. The paramagnetic resonance of $Na_5AIF_2(PO_4)_2$ single crystals with chromium impurity was studied. The Cr^{3+} centers have been found to replace the triclinic Al^{3+} positions. In the local coordinate system, the spectra of these centers were described by the spin Hamiltonian of rhombic symmetry. In addition, vanadium centers and unidentified triclinic symmetry centers have been observed.

В процессе поиска новых суперионных материалов, в которых проводимость обеспечивается переносом ионов натрия [1], авторы работ [2-5] провели исследования кристаллической структуры и ионной проводимости соединений $Na_5AlF_2(PO_4)_2$ и $Na_5GaF_2(PO_4)_2$; в обоих кристаллах был обнаружен структурный переход при ~545 К. Величина ионной проводимости этих соединений (~10⁻⁷ S/cm⁻¹ при 293 К) увеличивается с ростом температуры, достигая значения ~10⁻⁴ S/cm⁻¹ при 600 К [4].

Первое исследование кристаллической структуры $Na_5AlF_2(PO_4)_2$ авторами [2]. C проведено точки зрения параметров элементарной ячейки и пространственной группы $(P\overline{3}(C_{2i}^1))$ структура, полученная [3] В для соединения Na₅AlF₂(PO₄)₂, согласуется с результатами, описанными в [2]. Однако z-координаты атомов в этих двух исследованиях, очень близкие по своим значениям, отличаются знаком. Изменение знака параметра z должно привести к иной ориентации многогранников (тетраэдров РО₄ и октаэдров, содержащих ионы алюминия или натрия).

Структура кристалла содержит шесть независимых позиций ионов натрия, имеющих координационное число шесть и точечные группы симметрии C_{3i} (2 позиции), C_3 (2), C_i (1) и C_1 (1) [2-3]. Окружение разных ионов натрия как чисто кислородное,

так и смешанное - фтор-кислородное. Ионы алюминия в этом кристалле имеют одну позицию с симметрией $\bar{1}(c_i)$ и окружены четырьмя кислородами и двумя фторами, при этом октаэдр сжат в направлении фтор-фтор [2-3].

Монокристаллы $Na_5AlF_2(PO_4)_2$, легированные хромом, были выращены в Институте кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН методом кристаллизации из раствора-расплава [6] при температуре ~1000 К. Измерения проводились при комнатной температуре на спектрометре ЭПР трехсантиметрового диапазона EMX Plus Bruker.

Образцы $Na_5AlF_2(PO_4)_2$ демонстрируют в Х-диапазоне интенсивный спектр ЭПР, при этом большинство наблюдаемых сигналов принадлежит (в соответствии с кристаллической структурой) центрам с триклинной симметрией. Об этом говорит тот факт, что при $B||C_3$ (В – индукция магнитного поля, см. рис. 1-2) почти все сигналы собираются в эквивалентные группы (тройки).



Рис. 1. Спектр ЭПР (производная сигналов поглощения) Na₅AlF₂(PO₄)₂: Cr при B||C₃ и 300 К на частоте 9849 МНz. Стрелки с цифрами показывают тип перехода центров Cr³. Вертикальные стрелки указывают на компоненты сверхтонкой структуры ванадия. На вставке - вторая производная верхних по полю компонент сверхтонкой структуры центров ванадия.

На рис. 2 приведены измерения ориентационного поведения положений сигналов ЭПР спектра при вращении магнитного поля вокруг кристаллографической оси **b**. Анализ угловых

зависимостей резонансных положений позволил выделить интенсивные переходы трех парамагнитных центров со спином S=3/2, переходящих друг в друга при повороте на 120° вокруг C₃. В прямоугольной системе координат, оси которой связаны с осями кристалла Z||с и Y||b, для параметров триклинного спинового гамильтониана [7] центра Cr³⁺ при обработке 128 переходов получены положений следующие резонансных величины: g=1.973, b₂₀=-2506 MHz, b₂₁=9914 MHz, b₂₂=7120 MHz, c₂₂=2420 MHz c₂₁=4870 MHz, (при среднеквадратичном отклонении 20 MHz).



Рис. 2. Ориентационное поведение положений ЭПР переходов Na₅AlF₂(PO₄)₂: Сг в плоскости, перпендикулярной оси **b**, на частоте 9849 MHz. Кривые - результат расчета с триклинным гамильтонианом и полученными параметрами. Сплошные кривые - переход (1-2), штриховые – (2-3), пунктирные (3-4), штрих-пунктирные – (1-3).

Вращением системы координат для центра Cr^{3+} была найдена локальная (главная) система координат (хуz), в которой параметр b_{20} имеет максимальное значение, а тензор второго ранга содержит только два параметра: $b_{20}=5857$ MHz и $b_{22}=$ 1730 MHz. То есть в пределах погрешности измерений центр Cr^{3+} можно считать ромбическим. Система координат хуz связана с XYZ углами Эйлера $\alpha_1=11.13^\circ$, $\beta_1=72.31^\circ$, $\gamma_1=120.17^\circ$. Системы координат двух других магнитно-неэквивалентных центров получаются дополнительным поворотом на 120° вокруг оси С₃ кристалла.

Далее обсуждается ориентация локальных осей центра Cr³⁺ в позиции Al³⁺ относительно элементов кислородно-фторового окружения в структурах, полученных авторами [2-3].

Наблюдаемые на рис. 1-2, но не идентифицированные сигналы могут быть обусловлены ионами группы железа, сопутствующими примеси хрома, или ионами хрома, имеющими в близком окружении точечный дефект.

Работа поддержана Минобрнауки России (FEUZ-2020-0054). Измерения проведены на спектрометре Центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии» УрФУ.

Литература

1. Randy Jalem, Ryosuke Natsume, Masanobu Nakayama, and Toshihiro Kasuga. J. Phys. Chem. C, **120**, 1438 (2016).

2. J. Arlt, M. Jansen, H. Klassen, G. Schimmel, G. Heymer. Z. anorg. allg. Chem. 547, 179 (1987).

3. D.M. Poojary, A. Clearfield, V.A. Timofeeva, S.E. Sigaryov. Solid State Ionics **73**, 75 (1994).

4. А.К. Иванов-Шиц, С.Е. Сигарёв, В.А. Тимофеева. ФТТ **32**, 624 (1990).

5. A.K. Ivanov-Shits, S.E. Sigaryov. Solid State Ionics **40-41**, 76 (1990).

6. В.А. Тимофеева. Рост кристаллов из раствороврасплавов. М., Наука, 1978, 267с.

7. С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М., Наука, 1972, С. 121.

ИК АКТИВНЫЕ ФОНОНЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ФРАНЦИСИТОВ Cu₃*RE*(SeO₃)₂O₂Cl

Н.Н. Новикова¹, В.А. Яковлев¹, Е.С. Кузнецова², П.С. Бердоносов², С.А. Климин^{1*}

¹Институт спектроскопии РАН, 108840 Москва, Троицк, ^{*}klimin@isan.troitsk.ru ²Химический факультет МГУ им. Ломоносова, 119991 Москва

Abstract. Infrared ATR spectra of a series of francisite-like phases with rare earth elements $Cu_3RE(SeO_3)_2O_2Cl$ (RE is a rare earth element, RE = Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Tm, Yb). The frequencies of the IR-active phonons of the crystals under study were determined. In the dependences of phonon frequencies on the ionic radius in a series of isostructural compounds, two tendencies are observed: a hardening of frequencies due to an increase in chemical compression and a softening of the vibration frequencies, in which rare-earth ions are involved, due to an increase in the mass of a specific rare-earth ion.

Серия соединений из семейства редкоземельных аналогов францисита общей С химической формулой минерала Cu₃RE(SeO₃)₂O₂Cl (RE – редкоземельный элемент, РЗЭ) была МΓУ синтезирована относительно впервые недавно в имени М.В. Ломоносова [1, 2]И привлекла внимание исследователей интересными магнитными и мультиферроидными Родоначальником свойствами [3-6]. семейства является одноименный природный минерал (францисит), оксоселенитхлорид висмута-меди(II) Cu₃Bi(SeO₃)₂O₂Cl [7]. В результате, большой набор изоструктурных соединений серии франциситоподобных фаз с редкоземельными элементами $Cu_3RE(SeO_3)_2O_2Cl$ (*RE* – редкоземельный элемент, *RE* = Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Tm, Yb) представляет собой модельный ряд для исследования систематических особенностей различных свойств, включая колебательные.

Кристалл францисит кристаллизуется в ромбической сингонии, пространственная группа *Рттп*, для которого наблюдается практически монотонный рост трех параметров кристаллической решетки *a*, *b* и *c*, а также объема элементарной

ячейки V с увеличением ионного радиуса РЗЭ [1]. Главными особенностями кристаллической решетки являются: магнитные плоскости медной подрешетки, гексагональные каналы, содержащие атомы галогена, и молекулярные селенитные группы $(SeO_3)^{2^-}$.

Фононный спектр ИК-активных мод франциситоподобных фаз подробно исследован только для монокристаллов висмутсодержащих соединений [8], франциситы с РЗЭ удалось синтезировать только в поликристаллической форме.

данной работе впервые проведено B систематическое области исследование ИК спектров фононов В ряда аналогов францисита, содержащих РЗЭ синтетических $Cu_3RE(SeO_3)_2O_2Cl$ (*RE* = Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Tm, Yb) с целью параметров ИК-активных фононов И определения поиска закономерностей в поведении колебательных МОД В ряду изоструктурных соединений с различными параметрами решетки ионами РЗЭ. Для исследования И разными ПО массе инфракрасных спектров полного внутреннего отражения была использована приставка НПВО с алмазной призмой, угол падения составлял 45°. Измерения проводились на фурье-спектрометре BRUKER IFS66 v/s в широком спектральном диапазоне от 50 до 2000 cm^{-1} в два приема: в дальнем инфракрасном диапазоне от 50 до 550 cm^{-1} и в среднем инфракрасном диапазоне от 400 до 5000 ст⁻¹, спектральное разрешение составляло 4 см⁻¹. В области частот спектры были дополнительно измерены низких С использованием гелиевого болометра на фурье-спектрометре BRUKER IFS125HR.

НПВО франциситоподобных Спектры фаз $Cu_3RE(SeO_3)_2O_2Cl$ (*RE* = Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Tm, Yb) B широком спектральном диапазоне приведены на рис. 1. Спектры для восьми представленных соединений сходны, что и ожидалось для серии изоструктурных соединений. Этот факт также является что, действительно, подтверждением того, все косвенным кристаллографической обладают одинаковой соединения структурой. В измеренных при комнатной температуре спектрах НПВО, в зависимости от соединения, мы смогли зафиксировать до 25 пиков, включая «плечи» на крыльях сильных линий

поглощения. Наблюдается неплохое соответствие полученных данных с литературой [4], особенно если принять во внимание сдвиги частот, обусловленные как разницей параметров кристаллической решетки, так и массой трехзарядного иона РЗЭ.

Отметим, что в спектрах наблюдается несколько групп линий, разделенных небольшими интервалами, связанных с возможностью разделения фононов по типам: на внутренние колебания молекулярной группы (SeO₃)²⁻ и внешние по отношению к ней.



Wave number, cm⁻¹

Рис. 1. Экспериментальные спектры НПВО для редкоземельных аналогов францисита Cu₃*RE*(SeO₃)₂O₂Cl (*RE* = Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Tm, Yb) в широкой спектральной области, измеренные при комнатной температуре. Спектры произвольно сдвинуты для наглядности по оси ординат. Сверху указаны интервалы частот для внутренних колебаний молекулярных комплексов (SeO₃)²⁻.

Из спектров видно, что пики поглощения плавно смещаются от соединения к соединению, причем фононные моды вблизи 350, 450 и 500 см⁻¹ смещаются в высокочастотную сторону с уменьшением ионного радиуса, в то время как моды вблизи 140 и 170 см⁻¹ смещаются в низкочастотную область. Данные смещения можно связать с плавно меняющимися параметрами элементарной ячейки от ионного радиуса редкоземельного иона и изменением на ~ 20% его массы в ряду исследуемых соединений.

Уменьшение размера элементарной ячейки при уменьшении ионного радиуса редкоземельного элемента можно рассматривать как явление «химического сжатия». Таким образом, химические связи «в среднем» будут становится более жесткими при сжатии ячейки. что должно приводить, соответственно, к росту колебательных частот. («ужесточению») Утяжеление атома, данном колебании, должно участвующего В приводить К уменьшению частоты колебания. Поскольку РЗЭ – самый тяжелый из химических элементов, входящих в соединение, то и нормальные колебания, в которых участвует редкая земля, будут иметь низкие частоты. Заметим, что при движении от Yb к Nd ионный радиус, так же, как и параметры ячейки, увеличивается, а масса иона уменьшается. Таким образом, в рассматриваемой последовательности ожидается, что частота будет уменьшаться за счет эффекта химического сжатия и увеличиваться за счет влияния массы иона.

Ha рис 2. представлены относительные частоты колебательных мод франциситоподобных фаз с РЗЭ, корень квадратный относительной (по отношению к иттербию) обратной массы редкоземельного иона и относительные (нормированные на параметры неодимого соединения) параметры решетки в зависимости от ионного радиуса редкоземельного иона. Частоты колебательных мод с более высокими значениями, обозначенных черными символами, практически линейно зависят от ионного радиуса, что укладывается в модель химического сжатия: чем меньше ионный радиус редкоземельного элемента, тем меньше параметры решетки, плотнее упаковка, жестче СВЯЗИ И. соответственно, выше частоты колебаний. В целом, частота каждой из представленных мод растет с увеличением ионного радиуса.



Рис. 2. Нормированные параметры решетки (серые символы), частоты (черные символы) колебательных мод франциситоподобных фаз Cu₃*RE*(SeO₃)₂O₂Cl и корень квадратный обратной массы редкоземельного иона (серые шарики и линии) в зависимости от ионного радиуса редкоземельного иона. Черной штриховой линией для сравнения обозначено поведение моды 600 см⁻¹.

В низкочастотной области спектра нами были обнаружены (обозначены колебательные моды незаполненными три символами), для которых зависимость частоты **OT** ИОННОГО радиуса не укладывается в модель химического сжатия. Мы предположительно относим такое поведение к колебательным модам, в которых принимает участие редкоземельный ион. На частоты этих фононов влияют как эффект химического сжатия, так и эффект «массы», вследствие этого частота колебания растет при увеличении ионного радиуса в значительно меньшей мере, чем могла бы расти при учете только массы участвующего в колебании иона (см. рис. 2).

Таким образом, из анализа частотного поведения фононов в зависимости от ионного радиуса нам удалось выделить

колебательные моды, связанные с движением редкоземельного иона.

Работа выполнена на Уникальной Научной Установке «Мультифункциональная (УНУ) ИСАН широкодиапазонная спектроскопия высокого разрешения» (УНУ МШСВР ИСАН), http://www.ckprf.ru/usu/508571. Работа Н.Н.Н., В.А.Я. и С.А.К. исследования) выполнена (спектроскопические в ИСАН И поддержана РФФИ в рамках гранта № 19-02-00251, работа Е.С.К. (синтез соединений) выполнена в МГУ им. М. В. Ломоносова и поддержана РФФИ №19-33-60093 В рамках гранта «Перспектива».

Литература

1. Бердоносов П.С., Долгих В.А. // ЖНХ. 2008. Т. 53. №9. С. 1451-1456;

Berdonosov P.S., Dolgikh V.A. // J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. N 9. P.1353. doi: 10.1134/S0036023608090027

2. Berdonosov P S., Kuznetsova E.S., Dolgikh V.A. // Crystals. 2018. V. 8. N 4. doi: 10.3390/cryst8040159

3. Zakharov K.V., Zvereva E.A., Markina M.M., et al. // Phys. Rev. B. 2016. V. 94. N 5. P. 054401. doi 10.1103/PhysRevB.94.054401

4. Markina M.M., Zakharov K.V., Ovchenkov E.A., et al. // Phys. Rev. B. 2017. V. 96. N 13. P. 134422. doi 10.1103/PhysRevB.96.134422

5. Климин С.А., Бердоносов П.С., Кузнецова Е.С. // Оптика и спектроскопия. 2021. Т. 129. №1. С. 46. doi 10.21883/OS.2021.01.50439.250-20;

Klimin S.A., Berdonosov P.S., Kuznetsova E.S. // Optics and Spectroscopy. 2021. V. 129. N 1. P. 47. doi 10.1134/S0030400X21010094

6. Маркина М.М., Бердоносов П.С., Долгих В.А., Захаров К.В., Кузнецова Е.С., Васильев А.Н. // УФН. 2021. Т. 191. С. 358-371. doi 10.3367/UFNr.2020.05.038773; Markina M.M., Berdonosov P.S., Dolgikh V.A., Zakharov K.V., Kuznetsova E.S., Vasil'ev A.N. // Phys. Usp. 2021. V. 64. P. 344–356. doi 10.3367/UFNe.2020.05.038773

7. Pring A., Gatehouse B.M., Birch W.D. // Amer. Miner. 1990. V. 75. N 11-12. P. 1421.

8. Miller K.H., Stephens P.W., Martin C., Constable E., Lewis R.A., Berger H., Carr G.L., Tanner D.B. // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. P. 174104._doi 10.1103/PhysRevB.86.174104

SrTiO₃/Si КАК ПСЕВДОПОДЛОЖКА ДЛЯ РОСТА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

<u>К.М. Жидель¹</u>, А.В. Павленко^{1,2}

¹Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, 344090, Россия, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194, karinagidele@gmail.com

²Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук, Россия, 344006, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41

Abstract. The results of investigation the structure and optical properties of STO thin films grown by RF cathode sputtering in an oxygen atmosphere on Si (001) substrates are presented. It was shown that the films have weak absorption, the normal dispersion of the refractive index, and interdiffusion layers at the interfaces. The results obtained can be used in the development of functional elements based on ferroelectric materials grown on silicon substrates for use in microelectronic devices.

В настоящее время отдельное внимание в материаловедении уделяется тонким пленкам активных диэлектриков с точки зрения устройствах практических приложений ИХ В памяти, перестраиваемых микроволновых элементах, транзисторах и датчиках [1-2]. SrTiO₃ (STO) является важным и интересным сложным оксидом со структурой типа перовскита [3] (кубическая недеформированном состоянии, a = 3.905 Å). структура В Монокристалл STO $E_{\rm g} \sim 3,2 \ {}_{\rm S}B \ [4] -$ С величиной ЭТО немагнитный параэлектрический зонный диэлектрик. деформация Эпитаксиальная легирование приводит И К реализации широкого диапазона свойств в пленках титаната стронция. Например, в случае роста на подложках Si в материале сегнетоэлектрическое реализоваться могут поведение при $(t_{\kappa OMH})$ ИЗ-За комнатной температуре проявления эффектов деформационной инженерии [5]. Монолитная интеграция пленок STO с обычными полупроводниками, такими как Si и Ge, открывает возможности полупроводниковых новые В устройствах [6]. Однако напыление эпитаксиальных пленок STO/Si сопровождается проблемой образования SiO₂ на границе

раздела фаз. SiO₂ образуется уже при $t_{ком h}$ в результате адсорбции кислорода на поверхности подложки Si [7].

В данной работе изучены структура и оптические свойства пленок SrTiO₃, выращенных на подложке Si *p*-типа, поскольку система STO/Si(001) послужит в дальнейшем псевдоподложкой (с известными параметрами) для напыления слоя функционального материала.

были выращены методом ВЧ-катодного Пленки STO распыления мишени состава SrTiO₃ в атмосфере кислорода при давлении ~0.5 Тр на подложках Si *p*-типа ориентации (001). Рентгендифракционные исследования проводились на дифрактометре «ДРОН-4-07» методом $\theta/2\theta$ (Си K_{α} -излучение). Установлено, однофазными ЧТО пленки являются И направлении 001. поликристаллическими С текстурой В Эллипсометрические параметры у и Δ измерялись с помощью спектрального комплекса (ЭЛЛИПС-1991) на основе статической измерительной схемы. Измерения проводились в диапазоне длин волн 350-1000 нм при угле падения 65° с шагом 2 нм. ЭЛЛИПС-1991 при помощи программного обеспечения «Спектроскан» позволяет определять показатель преломления *n* и коэффициент экстинкции *k* как функцию длины волны и толщины *d*.

образца Поверхность описывалась С использованием приближения эффективной среды Бруггемана, что позволило содержание каждого оценить компонента системы при использовании известных оптических констант p-Si и SiO₂. Оптические свойства пленок были параметризованы с помощью модели, которая позволяет получить адекватные оптические константы. Подгонка модели и экспериментальных данных выполнялась стандартным алгоритмом Левенберга-Марквардта. Итоговая оптическая модель структурно представлена как: шероховатый слой (d = 5.4 нм) – пленка (4% пустоты и 96% $d_{\text{STO}} = 57$ нм) — буферный $(d_{SiO2} = 0.3 \text{ HM}) -$ SrTiO₃: слой подложка.

На рис. 1 представлены спектры функций эллипсометрических параметров у и Δ исследованных образцов с результатами подгонки.



Рис. 1. Экспериментальный и рассчитанный эллипсометрические спектры для структуры STO/SiO₂/Si (001).

На рис.2 представлены рассчитанные дисперсионные зависимости показателя преломления *n* и коэффициента экстинкции *k* для слоя пленки SrTiO₃.



Рис. 2. Показатель преломления и коэффициент экстинкции как функция длины волны для STO.

Как видно, дисперсия показателя преломления нормальная. Наши значения *n* очень близки к измеренным в работах [8, 9]. Однако отличаются от таковых для монокристалла STO. Изменение оптических характеристик пленок может быть связано с оптическими потерями, которые растут с увеличением количества границ зерен [9], а наличие взаимодиффузионного слоя SiO₂ между подложкой и пленкой приводит к неоднородности *n* и наличия *k* в довольно широкой области.

Использовано оборудование ЦКП «Объединенный центр научно-технологического оборудования ЮНЦ РАН (исследование, разработка, апробация)».

финансовой Исследование поддержке выполнено при PΦ Министерства высшего образования науки И (Государственное научной сфере деятельности задание В научный проект № (0852-2020-0032)/(БАЗ0110/20-3-07ИФ)).

Литература

[1] Scott J.F. // Science. 2007.V. 315. No. 5814. P. 954.

[2] Bian Y., Wu C., Li H., Zhai J. // Appl Phys Lett. 2014. V. 104. No. 4. P. 042906.

[3] Müller K.A., Burkard H. // Phys. Rev. B. V. 197919. P. 3593.

[4] Cardona M. // Phys. Rev. 1965. V. 140. P. A651.

[5] Warusawithana M.P., Cen C., Sleasman C.R., Woicik J.C., Li Y., Kourkoutis L.F., Klug J.A., Li H., Ryan P., Wang L.-P. // Science. 2009. V. 324. No. 5925. P. 367.

[6] Khan M.A., Braic L., Salik Y.A., Idriss H. // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 542. P. 148601.

[7] Королёв М.А. Технология, конструкции и методы моделирования кремниевых интегральных микросхем: Ч. 1/ М.А. Королёв, Т.Ю. Крупкина, М.А. Ревелева [и др.]. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012.

[8] Wang Z., Kugler V., Helmersson U., Konofaos N., Evangelou E.K., Nakao S., Jin P. // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 79. P. 1513.

[9] Gaidi M., Stafford L., Amassian A., Chaker M., Margot J., Martinu L., Kulishov M. //J. Mater. Res. 2005. V. 20. No. 1. P. 68.

СПИНОВАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ПРИМЕСНЫХ ИОНОВ ИТТЕРБИЯ В СИНТЕТИЧЕСКОМ ФОРСТЕРИТЕ

А.А. Суханов¹, <u>В.Ф. Тарасов¹</u>, Е.В. Жариков², К.А. Субботин^{2,3}

¹Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского, ФИЦ Казанский научный центр РАН, Россия, 420029 Казань, Сибирский тракт, 10/7, тел. 8432720503, факс 8432725075, tarasov@kfti.knc.ru ²Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38 ³Российский химико-технологический ушиевоситет им. Л. И. Мендереева

³Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Россия, 125047 Москва, Миусская пл., 9

Abstract. Pulse methods of electron paramagnetic resonance are used to determine relaxation properties of paramagnetic centers formed by impurity ytterbium ions in synthetic forsterite (Mg₂SiO₄) single crystals. Yb³⁺ ions substitute Mg²⁺ ions both as single ions and as dimer associates with nearby magnesium vacancy. Measurements in temperature range 5 – 15 K showed that for all paramagnetic centers the time dependences of echo amplitudes are well described by a simple one-exponential decay. It was found that at temperatures T \leq 10 K phase relaxation time of single Yb³⁺ ions in the M1 site is longer than that for Yb³⁺ ions in the M2 site, but it is shorter than that for the dimer associate of Yb³⁺ ions in the M1 sines. It is established that spin-lattice relaxation of Yb³⁺ ions in Mg₂SiO₄ is due to joint action of direct one-phonon process, Raman two-phonon process and resonance two-phonon Aminov-Orbach process.

Примесные редкоземельные диэлектрических ионы В кристаллах активно изучаются в качестве возможной материальной основы для практической реализации информационных технологий, основанных на законах квантовой механики [1-7]. В этой связи большой интерес представляют кристаллы, легированные ионами переходных групп, в которых наблюдается эффект димерной самоорганизации примесных ионов, приводящий к аномально высокой концентрации димерных ассоциатов, не соответствующей статистическому распределению примесных ионов в кристаллической решетке.

Этот эффект был обнаружен нами для трехвалентных ионов гольмия [8], тербия [9], иттербия [10] и эрбия [11] в монокристаллах синтетического форстерита.

В структуре форстерита имеются 2 кристаллографически различных типа кислородных октаэдров, внутри которых находятся ионы магния. Обычно эти позиции ионов Mg^{2+} обозначаются M1 и M2. В позицию M1 ионы иттербия входят как в виде одиночных ионов, так и в виде димерных ассоциатов. В позицию M2 ионы иттербия входят только в виде одиночных ионов [10].

В данной работе методом импульсной ЭПР-спектроскопии исследована температурная зависимость времен фазовой и спинрешеточной релаксации парамагнитных центров, образованных примесными ионами иттербия в монокристаллах синтетического форстерита.

Измерения проводились на спектрометре ELEXSYS E680 Xдиапазона в температурном диапазоне 5 - 15 К. Образец был выращен методом Чохральского из шихты с содержанием иттербия в расплаве 0.3 мол. % и имел форму кубика размером 3х3х3 мм с гранями, ориентированными по кристаллографическим плоскостям.

Температурные зависимости скорости спин-решеточной релаксации (ССРР) были измерены методом восстановления намагниченности после насыщающего микроволнового импульса. Результаты представлены на рисунке 1.



Рис. 1. Температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации примесных центров Yb³⁺ в Mg₂SiO₄. Линии соответствуют теоретическим зависимостям для одиночных ионов Yb³⁺ в позициях M1 и M2. Пунктирные, штрих-пунктирные и штриховые линии соответствуют однофононному механизму релаксации, рамановской двухфононной релаксации и резонансной релаксации Аминова-Орбаха, соответственно. Сплошные линии соответствуют модели, включающей все три процесса.

Для моделирования температурных зависимостей ССРР мы использовали выражение, обычное для редкоземельных крамессовых ионов [12]

$$T_1^{-1} = A \cdot T + B \cdot T^9 + C \cdot exp\left(-\frac{\Delta}{T}\right).$$

первый член описывает прямой однофононный Здесь процесс с участием фононов с частотой, равной частоте ЭПР-Второй перехода. член соответствует рамановскому двухфононному процессу, третий член отвечает за процессы релаксации двухфононной Анминова-Орбаха, включающие возбужденный низкорасположенный электронный уровень с энергией Δ выше основного уровня. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Значения параметров, определяющих вклад различных механизмов спинрешеточной релаксации примесных центов иттербия в монокристалле форстерита.

	$A(c^{-1}K^{-1})$	$B(c^{-1}K^{-9})$	$C(\mathbf{c}^{-1})$	Δ (K)
Одиночный ион (М1)	0.14	$6.5 \cdot 10^{-8}$	$7.2 \cdot 10^9$	170
Димерный ассоциат	0.08	$1.4 \cdot 10^{-7}$	$7.6 \cdot 10^9$	168
(M1)				
<u>Одиночный ион (M2)</u>	<u>0.43</u>	$8.2 \cdot 10^{-7}$	$4.1 \cdot 10^{11}$	<u>191</u>

Время фазовой релаксации T_m измерялось по временной двух-импульсного зависимости амплитуды эха Хана. парамагнитных Установлено, что для всех центров ЭТИ хорошо описываются простым зависимости ОДНОэкспоненциальным затуханием во всем диапазоне температур. При температуре 15 К время Т_т составляло около 1 мкс для всех примесных центров иттербия. При температуре 5К время фазовой релаксации одиночных ионов Yb^{3+} в позиции M1 $T_m = 3$ мкс, что больше, чем время 2 мкс для одиночного иона Yb³⁺ в позиции M2, но меньше, чем время $T_m = 4.5$ мкс для димерного ассоциата ионов Yb³⁺ в позиции M1.

Литература

1. H. de Riedmatten, M. Afzelius, M.U. Staudt, C. Simon and N. Gisin, Nature **456**, 773 (2008).

2. C.W. Thiel, T. Böttger and R.L. Cone, J. Lumin. 131, 353 (2011).

3. M. Bonarota, J.-L. Le Gouët and T. Chanelière, New J. Phys. **13**, 013013 (2011).

4. C.W. Thiell, R. M. Macfarlane, Y. Sun, T. Böttger, N Sinclair, W. Tittel, R. L. Cone, Laser Phys. **24**, 106002 (2014).

5. M. Lovrić, P. Glasenapp, D. Suter, B. Tumino, A. Ferrier, P. Goldner, M. Sabooni, L. Rippe, S. Kröll, Phys. Rev. B **84**, 104417 (2011).

6. P. Jobez, C. Laplane, N. Timoney, N. Gisin, A. Ferrier, P. Goldner, M. Afzelius, Phys. Rev. Lett. **114**, 230502 (2015).

7. M. Gündoğan, P.M. Ledingham, .K. Kutluer, M. Mazzera, H. de Riedmatten, Phys. Rev. Lett. **114**, 230501 (2015).

8. А.В. Гайстер, Е.В. Жариков, А.А. Коновалов, К.А. Субботин, В.Ф. Тарасов В: Письма в ЖЭТФ, **77**, 753-758 (2003).

9. A.A. Konovalov, D.A. Lis, K.A. Subbotin, V.F.Tarasov, E.V. Zharikov. Appl. Magn. Reson. **45**, 193-206 (2014).

10. В.Ф.Тарасов, А.А.Суханов, В.Б.Дудникова, Е.В.Жариков, Д.А.Лис, К.А.Субботин. Письма в ЖЭТФ, **106**, вып. 2, с. 78 – 83 (2017).

11. Р.Б. Зарипов, Л.В. Мингалиева, В.Ф. Тарасов, Е.В. Жариков, К.А. Субботин, Д.А. Лис. ФТТ, **61**, вып.2, 313-318 (2019).

12. A. Abragam, B. Bleaney, Electron Paramagnetic Resonance of Transition ions (Clarendon Press, Oxford, 1970), pp. 565-573

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА МОНОКРИСТАЛЛОВ Yb:CAWO4 НА ИХ ДАУН-КОНВЕРСИОННУЮ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ

<u>К.А. Субботин</u>^{1,2}, А.И.Титов^{1,2}, Д.А. Лис¹, Е.В. Чернова¹, Е.В. Жариков¹, И.А. Щербаков¹, С.К. Павлов², Я.С. Диденко², Ю.И. Зимина²

¹Институт общей физики им. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова 38 Москва, 119991, Россия, +7(916)295-8440, soubbot1970@gmail.com ²Российский химико-технологический университет им. Менделеева, Миусская пл. д. 9 Москва, 125047 Россия

Монокристаллы шеелитоподобных молибдатов И вольфраматов. Yb, легированные ионами демонстрируют эффективную кооперативную даун-конверсию, при которой поглощение квантов синего и УФ спектральных диапазонов сопровождается излучением удвоенного количества квантов в районе 1 мкм [1]. Это явление может применяться для эффективности солнечных батарей повышения на кристаллическои кремнии. Механизм такой даун-конверсии основан на безызлучательном переносе энергии возбужденного состояния от неких донорных центров на возбужденное состояние ${}^{2}F_{5/2}$ удвоенного количества ионов Yb³⁺, с которых и происходит люминесценция вторичных квантов. Однако природа упомянутых донорных центров в шеелитоподобных кристаллах не до конца понятна.

В работе [2] рассмотрен ряд версий природы этих донорных центров. Целью настоящего исследования была дополнительная проверка таких версий, как (1) ионы Yb^{2+} и (2) высоколежащие возбужденные состояния самих ионов Yb^{3+} . Кристалл $Yb:CaWO_4$ был выбран среди других шеелитоподобных кристаллов для такой проверки по следующим причинам:

– из-за самой большой среди всех шеелитоподобных кристаллов шириной запрещенной зоны = 5,2 эВ. Таким образом, вероятность того, что полосы оптического поглощения ионов Yb²⁺ и Yb³⁺ в УФ-диапазоне будут накладываться на

фундаментальное поглощение матрицы, в данном случае наименьшая;

– из-за наиболее благоприятных для вхождения Yb²⁺ кристаллохимических условий: вхождение данных ионов в структуру кристалла CaWO₄ является изовалентным.

Монокристаллы Yb:CaWO₄ были выращены методом Чохральского из расплавов, содержащих 3 ат. % ионов иттербия по отношению к содержанию ионов кальция в следующих условиях:

«I» – монокристалл, выращенный в атмосфере особо-чистого аргона.

«II» – монокристалл, выращенный на воздухе.

«III» – монокристалл, выращенный в атмосфере технического азота и дополнительно легированный ионами ниобия, играющими роль зарядового компенсатора гетеровалентного вхождения трехвалентного иттербия в подрешетку двухвалентного кальция. Номинальная концентрация ионов Nb⁵⁺ составила 3 ат. %.

Из монокристалла «І» были изготовлены четыре образца одинаковой формы, размеров и ориентации относительно главной кристаллографической оси 4-го порядка:

I₀ – образец, не подвергавшийся никакой дополнительной химической обработке;

I_a – образец, подверженный отжигу на воздухе;

I_c – образец, подверженный отжигу в атмосфере CO/CO₂;

 I_v – образец, подверженный отжигу в вакууме. После вакуумной обработки поверхность образца стала рыхлой и шершавой. Аналогичная деградация поверхностей кристаллов CaWO₄ при вакуумном отжиге наблюдалась и ранее. Образцы «I_a» и «I_c» после доп. обработки своего внешнего вида не изменили;

Из монокристалла «III» были изготовлены два образца одинаковой формы и размеров:

«Ш_о» – образец, не подвергавшийся никакой дополнительной химической обработке. В отличие от всех остальных образцов, он отличался заметной темно-фиолетовой окраской;

«Ш_а» – образец, подверженный отжигу на воздухе. После отжига окраска образца исчезла;

Из спектров поглощения образцов в районе 1 мкм (рис. 1 слева) следует, что фактическое содержание Yb^{3+} в кристаллах «I» и «II» составляет ~ 0,2-0,3 ат. % (коэффициент распределения Yb составляет ~ 0,1). Добавление иона зарядового компенсатора Nb⁵⁺ (образец «III») приводит к увеличению фактической концентрации Yb³⁺ до 3 ат.%, а коэффициента сегрегации - до 1. Из спектров поглощения в УФ-области (рис. 1 справа) видно, что самая высокая концентрация Yb²⁺ (поглощение в области 290-320 нм) наблюдается в образце, выращенном в аргоне «I₀», тогда как его окислительный отжиг (образец «I_a») или выращивание кристалла на воздухе (образец «II») заметно снижает содержание этого иона, а добавление Nb⁵⁺ (образцы «III_o» и «III_a») практически обнуляет его.



Рис. 1. Неполяризованные спектры поглощения образцов в районе 1 мкм (слева) и в УФ- области (справа) при T = 300 К.

(слева) представлены Ha 2 спектры даунрис. конверсионной люминесценции ионов Yb³⁺ в исследованных образцах в районе 1 мкм при возбуждении на длине волны 315 нм. Самую сильную люминесценцию демонстрирует образец «I_o» с максимально высокой концентрацией ионов Yb²⁺. В образцах с уменьшенной концентрацией данных ионов («I_a» «I_c» и «II») люминесценция значительно слабее, а в образцах, практически свободных от данных ионов (образцы «Ш» серии) данная люминесценция едва заметна, несмотря на гораздо более высокие концентрации люминесцирующих ионов Yb³⁺ в этих образцах. Таким образом, можно сделать вывод, что основным донорным центром, ответственным даун-конверсионное заселение 3a

возбужденного состояния ${}^{2}F_{5/2}$ иона Yb³⁺ в кристалле Yb:CaWO₄ при возбуждении в ближайшем УФ-диапазоне, является ион Yb²⁺.



Рис. 2. Слева: спектры люминесценции образцов при возбуждении на $\lambda_{ex} = 315$ нм; Справа: зависимость интенсивности даун-конверсионной люминесценции Yb³⁺ в образцах от длины волны УФ-возбуждения. T = 300 K.

На рис. 2 (справа) представлены дискретные спектры Yh^{3+} возбуждения даун-конверсионной люминесценции некоторых образцов. Видно, что эффективности максимум возбуждения для образца «Шо» значительно смещен В коротковолновую область по сравнению с максимумами для образцов «Іо» и «ІІ». В диапазоне длин волн короче 280 нм см⁻¹). число > 36000 где преобладает (волновое полоса Yb^{3+} . переносом заряда ИОНОВ поглощения перехода С эффективность возбуждения для образца III₀ даже превышает эффективность возбуждения для образцов I₀ и II. Это, видимо, означает, что в образцах серии «Ш» основным механизмом заселения возбужденного состояния ${}^{2}F_{5/2}$ ионов Yb^{3+} при УФвозбуждении является внутрицентровой переход с переносом заряда в этом ионе. При этом очевидно, что эффективность такого процесса намного меньше, чем заселение через ион Yb²⁺.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, грант ФССМ-2020-0005

Литература

[1] К.А. Субботин с соавт., Опт. и Спектр., 123, 7, 56-63 (2017).

[2] K.A. Subbotin, et. al., Phys. Status Solidi A 2020, 217, 1900659

ВЛИЯНИЕ ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ Yb:ZnWO₄ ИОНАМИ Li⁺ НА ИХ СВОЙСТВА

К.А. Субботин¹, А.И. Титов^{1,2}, В.В. Санина¹, Д.А. Лис¹, <u>С.К. Павлов²</u>, Я.С. Диденко², Ю.И. Зимина²

¹Институт общей физики им. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова 38 Москва, 119991, Россия, +7(916)295-8440, soubbot1970@gmail.com ²Российский химико-технологический университет им. Менделеева, Миусская пл. д. 9 Москва, 125047 Россия

Yb:ZnWO₄ Монокристалл является перспективным лазерным материалом. Спектроскопические исследования этого привлекательными кристалла показали [1], наряду с ЧТО вольфраматов характеристиками, типичными для других структурных классов (высокие значения сечений поглощения и вынужденной люминесценции иттербия И значительное неоднородное уширение полос поглощения и люминесценции), этот кристалл также обеспечивает весьма большое штарковское расщепление основного состояния Yb³⁺, а также чрезвычайно слабое оптическое поглощение В диапазоне ДЛИН волн, соответствующем максимуму люминесценции (в районе 1,06 мкм). Это должно способствовать получению эффективной лазерной генерации Yb в районе 1 мкм с низким порогом, почти нечувствительной к нагреву активной среды во время работы лазера.

Нелегированные монокристаллы ZnWO₄ давно известны как эффективные сцинтилляционные материалы. Технология их получения методом Чохральского хорошо развита [2, 3], что позволяет получать були достаточно крупных размеров с высоким оптическим качеством. Однако, как показали наши предварительные исследования, легирование кристалла ионами Yb³⁺ резко ухудшает трещиностойкость образцов, особенно – в направлении плоскости совершенной спайности (010).

Вхождение ионов Yb^{3+} в подрешетку ионов Zn^{2+} в кристалле ZnWO₄ является гетеровалентным. При таком вхождении требуется зарядовая компенсация возникающего избыточного

положительного заряда. Мы полагаем, что в случае отсутствия специальной дополнительной примеси указанная зарядовая компенсация, скорее всего, происходит за счет формирования вакансий в подрешетке цинка, согласно следующему квазихимическому уравнению (здесь и далее обозначения по Крегеру-Винку):

$$3Zn_{Zn} - 3ZnO + Yb_2O_3 \rightarrow 2Yb_{Zn} + V_{Zn}$$
⁽¹⁾

На рис. 1 приведена кристаллическая решетка ZnWO₄. Видно, что она состоит из чередующихся слоев кластеров [ZnO₆] и [WO₆]. Соседние слои W-O (синие) связаны между собой только довольно слабыми молекулярными связями Zn-O.



Рис.1. Проекция кристаллической решетки ZnWO₄ на плоскость «ab». Голубой - октаэдры [WO₆]; коричневый - октаэдры [ZnO₆].

Данные связи относительно легко разрушаются, в результате чего в кристалле возникают трещины по плоскостям спайности. Ясно, что появление многочисленных вакансий цинка в решетке в связи с легированием кристалла ZnWO₄ ионами иттербия может дополнительно ослабить эти и без того весьма слабые связывающие слои Zn-O, увеличивая вероятность растрескивания, что мы и наблюдаем в реальности. Кроме того,

коэффициент распределения ионов Yb между кристаллом и расплавом ZnWO₄ в этих условиях невелик, около 0,3 [4].

Для предотвращения указанного явления требуется дополнительное введение зарядового компенсатора. В качестве такого компенсатора мы исследовали ион Li^+ . Квазихимическая реакция одновременного введения Yb³⁺ и Li⁺ в решетку ZnWO₄ может быть записана как:

$$2Zn_{Zn} - 2ZnO + 1/2Yb_2O_3 + 1/2Li_2O \rightarrow Yb_{Zn} + Li_{Zn}$$
 (2)

Первая попытка выращивания кристаллов ZnWO₄ из расплава, легированного эквимолярными количествами Yb³⁺ и Li⁺ (по 3 ат.% по отношению к Zn), предпринятая нами в работе [5], показала, что фактическая концентрация Yb³⁺ в образце оказалась равной 1,4 ат.% (коэффициент сегрегации увеличился до 0,45), однако измеренная фактическая концентрация Li⁺ в кристалле оказалась очень низкой, всего 0,09 ат.% (коэффициент сегрегации 0,03). Таким образом, лишь небольшая доля ионов Yb³⁺, вошедших в кристалл, оказалась скомпенсированной согласно схеме (2). Основная же часть иттербия, по-видимому, все так же компенсировалась по механизму, описываемому уравнением (1). И трещиностойкость такого кристалла оказалась по-прежнему весьма слабой.

С целью оптимизации количества зарядового компенсатора лития в шихте в рамках настоящей работы мы вырастили Чохральского концентрационную методом серию Yb,Li:ZnWO₄ расплавов, монокристаллов ИЗ содержащих одинаковое количество Yb (4 ат.%) и плавно увеличивающееся количество Li (от 0 до 20 ат.%). Наилучший образец (кристалл, свободный от трещин) был получен, полностью когда концентрация Li⁺ в расплаве была 8 ат. %, хотя в присутствии большего количества лития, вплоть до 20 ат. % также получались кристаллы с весьма умеренным количеством трещин и без включений побочных фаз. При этом спайность кристалла практически пропадает.

Были также измерены поляризованные спектры оптического поглощения ионов Yb³⁺ в выращенной серии кристаллов и по известным из [1] сечениям поглощения были определены

фактические концентрации активатора в кристаллах. Оказалось, что эти концентрации монотонно растут вплоть до кристалла, выращенного из расплава с концентрацией лития 12 ат.%, в котором фактическая концентрация Yb³⁺ составляет 6,2±0,7 ат.% (т.е., коэффициент распределения иттребия в этом случае заметно превышает единицу). Затем, при более высоких концентрациях лития в шихте фактическое содержание иттербия в кристаллах начинает уменьшаться. Таким образом, показано, что оптимальная концентрация лития в расплаве для выращивания кристаллов ZnWO₄: 4 ат.% Yb составляет от 8 до 12 ат.%.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, грант ФССМ-2020-0005.

Литература

[1] - A.Volokitina, et. al.- Luminescence 231 (2021) 117811;

[2] - L.L. Nagornaya, et. al.- IEEE Trans. Nucl. Sci. 55 (2008) 1469-1472;

[3] - E.N. Galashov, et. al.- Crystallogr. Rep. 54 (2009) 689 - 691;

[4] - F. Yang.- J. Mater. Res. 27 (2012) 2096 – 2100;

[5] – K.Subbotin, et. al.- J. Luminescence 228 (2020) 117601

ШИРОКОПОЛОСНАЯ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЯ ИОНОВ Тb³⁺ В МОНОКРИСТАЛЛАХ УАЮ₃

<u>Г.Р. Асатрян¹</u>, Г.С. Шакуров², И.В. Ильин¹, А.Г. Петросян³, К.Л. Ованесян³, М.В. Дердзян³

 ¹ Физико-технический институт им А.Ф. Иоффе РАН, 194021, ул. Политехническая. 26, Санкт-Петербург, Россия, 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

Abstract The YAlO₃ crystal was studied by broadband EPR spectroscopy. A paramagnetic center was found, uniquely identified as the Tb^{3+} ion, which entered the crystal as an uncontrolled impurity. The localization of the impurity ion in the crystal lattice of YAlO₃ is determined. Within the framework of the existing theory, calculations are made and spectral parameters are determined.

Ортоалюминат иттрия YAlO₃ (YAP) является известной матрицей в квантовой электронике, обладающей хорошими механическими, тепловыми и оптическими свойствами. Кристалл ортоалюмината иттрия был выращен методом Чохральского в ИФИ НАН РА (г. Аштарак) в атмосфере чистого аргона из расплава с составом $YAIO_3$: Fe(0.15 at%), Si(0.2 at%) и с использованием иридиевого тигля. Измерения спектров парамагнитного резонанса выполнены в Казанском физикотехническом институте на ЭПР спектрометре, описание которого сделано ранее [1]. Поиск сигналов ЭПР проведен в частотном диапазоне 37-850 GHz при температуре жидкого гелия.

Наряду со спектрами ЭПР от ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} обнаружен новый парамагнитный центр, наблюдавшийся в диапазоне 37–87 GHz. Этот центр принадлежит иону Tb^{3+} , о чем свидетельствует его характерная сверхтонкая структура (СТС). Тербий имеет один стабильный изотоп ¹⁵⁹Tb (распространённость 100%) с ядерным спином I = 3/2, и в спектре ЭПР наблюдаются четыре эквидистантные линии сверхтонкой структуры. Поскольку кристалл был выращен с примесью железа, ионы тербия вошли в

кристалл как неконтролируемая примесь. Согласно сертификатам качества, остаточное количество тербия в оксидах, использованных для выращивания кристалла, составляет < 0.1 ppm wt. Из-за невысокой концентрации тербия отношение сигнал/шум было невелико, однако, нам удалось измерить его спектральные параметры. Отметим, что в работе [2] также были обнаружены ионы тербия, вошедшие в кристалл иттрий-алюминиевого граната в качестве неконтролируемой примеси.

Электронная конфигурация $\text{Tb}^{3+} - 4f^8$, основное состояние свободного иона – 7F_6 (L = 3, S = 3, J = 6). В кристаллическом поле аксиальной симметрии 7F_6 расщепляется на шесть дублетов, с $M_J = \pm 6, \pm 5, ..., \pm 1$ и синглет с $M_J = 0$. 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_{\parallel} относительно его значения для чистого состояния $M_J = \pm 6$, равного 18.

На рис. 1 представлен вид спектра ЭПР иона Tb^{3+} зарегистрированный на частоте 41 GHz в ориентации, когда магнитное поле лежит в плоскости (ab) и отклонено от направления "а" на 34^{0} . Сигналы ЭПР наблюдались в коллинеарной взаимной поляризации постоянного и переменного магнитных полей ($B_0 || B_1$).



Рис. 1. Спектры ЭПР иона Tb^{3+} в кристалле YAlO₃. (а) Частота 41 GHz и T = 4.2 К.

Экспериментальные угловые зависимости спектров при вращении кристалла в плоскостях (ac) и (ab) приведены на рисунках 2a и 2b. Для наглядности на рисунках представлены
значения резонансных магнитных полей только низкополевых компонент СТС. Из рисунков видно, что тербий находится в двух магнитно-неэквивалентных позициях. В плоскости (ac) линии от неэквивалентных центров слиты, а в плоскости (ab) каждый из центров имеет свою зависимость.



Рис. 2. (а). Угловая зависимость спектров ЭПР иона Tb³⁺ в кристалле YAlO₃. Вращение кристалла в плоскости (ас).

Такое поведение свидетельствует ЧТО 0 TOM, редкоземельный ион замещает ион иттрия в позиции с локальной симметрией С, Действительно, при этом две магнитные оси иона лежать быть должны В плоскости симметрии, a одна перпендикулярна ей. В нашем случае с хорошим приближением можно считать, что тербий образует двухуровневую систему, которая характеризуется только ОДНИМ направлением С ненулевым g-фактором, z-осью.



Рис. 2. (b) Угловая зависимость спектров ЭПР иона Tb³⁺ в кристалле YAlO₃. Вращение кристалла в плоскости (ab). Точки – эксперимент, линии – расчет.

Угловые зависимости при этом описываются функцией типа $1/\cos\alpha$, где α – угол между магнитным полем и проекцией магнитного момента на плоскость. Поэтому z—оси двух магнитнонеэквивалентных центров лежат в плоскости симметрии, и отклонены от кристаллографической оси "а" на 34° . Для zориентации была построена частотно-полевая зависимость спектров ЭПР (рис. 3) с помощью которой были получены величины спектральных параметров.



Рис. 3. Частотно-полевая зависимость спектров ЭПР иона Tb³⁺ в кристалле YAlO₃, для ориентации **B**||z. Точки – эксперимент, линии – расчет.

Для этого мы записали эффективный спиновый гамильтониан (S = 1/2) в виде

$$H = g\beta B_z S_z + A S_z I_z + \Delta S_x$$
(1),

где первый член это зеемановская энергия, второй – сверхтонкое третий член взаимодействие И описывает расщепление _ электронно-ядерных подуровней в нулевом магнитном поле. Подгоняя экспериментальные точки (рис. 3) к аналитическому выражению $\nu = ((g\beta B \pm mA)^2 + \Delta^2)^{1/2}/h$, где ν - частота, β - магнетон Бора, т - проекция ядерного спина, Δ - величина расщепления в нулевом поле (zero-field splitting, ZFS), мы получили следующие значения g = 17.55, Δ = 4.29 GHz, A_J = (g_J/g)A = 537 MHz. При определении константы сверхтонкой структуры использован g_I = 3/2 соответствующий основному множитель Ланде мультиплету ${}^{7}F_{6}$ иона Tb^{3+} . Полученная величина A_{J} близка к

константе для свободного иона $A_J = 530$ MHz [3], что дает дополнительное подтверждение принадлежности наблюдаемых спектров иону тербия. Используя полученные параметры, были построены расчетные кривые.

Ранее было обнаружено, что различные парамагнитные ионы, замещающие Y^{3+} в кристаллической матрице $YAlO_3$ имеют различные направления локальных магнитных осей *z* и *y* относительно кристаллографических [4]. Направление *z* – оси относительно кристаллографической оси *a*, в плоскости (*ab*) для ионов тербия оказался равным 34° .

Примечательным является тот факт, что наблюдается значитеьлная разность в значениях начальных расщеплений иона Tb³⁺ в алюминате иттрия и иттрий-алюминиевом гранате. Если в Y₃Al₅O₁₂ расщепление $\Delta = 81.09$ GHz, то в YAlO₃ $\Delta = 4.29$ GHz. Исходя из этого, можно предположить, что спектр ЭПР иона Tb³⁺ в YAlO₃ должен наблюдаться и в 3-см диапазоне длин волн. Значительная разница в величинах начальных расщеплений наблюдалась нами также при исследовании иона Mo³⁺ в обоих кристаллах. В гранате она равна 261 GHz [5], а в ортоалюминате иттрия – 75.8 GHz [6].

Таким образом, в монокристаллах $YAlO_3$, выращенных с примесью ионов железа, наряду с Fe^{2+} и Fe^{3+} , обнаружены спектры ЭПР от некрамерсовых ионов Tb^{3+} . Ионы тербия замещают ионы Y^{3+} и входят в кристалл как неконтролируемая примесь из-за его остаточного количества в оксидах, использованных в шихте для выращивания кристалла.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ № 20-52-0500 Арм_а) и Госкомитета по науке Республики Армения (грант 20RF-024).

Литература

[1] Tarasov V.F., Shakurov G.S. Appl. Magn. Reson. 2, N3, 571-576, (1991).

[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, **B 100**, 104435, 2019

[3] McCausland M.A.H., Mackenzie I.S. Adv. Phys. 28, 305 (1979).

[4] Г.Р. Асатрян, А.П. Скворцов, Г.С. Шакуров ФТТ, **55**, вып. 5, 958-961, 2013.

[5] Г.С. Шакуров, Г.Р. Асатрян, Л.В. Мингалиева, А.Г. Петросян, К.Л. Ованесян ФТТ **60**, вып. 10, 2002-2005, 2018.

[6] Vazhenin V.A., Fokin A.V., Potapov A.P., Shakurov G.S., Petrosyan A.G., Artyomov M.Yu. Magnetic Resonance in Solids, Vol.**21**, No.4, 19415 (6 pp) (2019).

ОПТИЧЕСКИ ДЕТЕКТИРУЕМЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ИОНОВ Тb³⁺ В КРИСТАЛЛАХ Y₃Al₅O₁₂:Ce,Tb

Г.Р. Асатрян¹, Р.А. Бабунц¹, Е.В. Единач¹, А.С. Гурин¹, Д.Д. Крамущенко¹, <u>Н.Г. Романов</u>¹, М.В. Дердзян², А.Г. Петросян²

¹ ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург 194021, Россия ² Институт физических исследований НАН РА, Аштарак-2, 0203, Армения, hike.asatryan@mail.ioffe.ru

Abstract High-frequency (94 GHz) optically detected magnetic resonance (ODMR) allowed to observe EPR of Tb^{3+} ions in yttrium aluminum garnet by monitoring the luminescence intensity of Ce^{3+} in $Y_3Al_5O_{12}$:Ce,Tb crystals. The ODMR spectra corresponded to 94 GHz EPR in the ground state of Tb^{3+} and the spectral dependence of ODMR coincided with the Ce^{3+} emission spectrum.

 Th^{3+} Некрамерсовы ИОНЫ имеют электронную конфигурацию $4f^8$ и основное состояние 7F_6 . Применение высокочастотного (94 и 130 ГГц) электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) позволило исследовать такие ионы в кристаллах иттрий-алюминиевого граната (YAG) [1], в которых расщепление уровней Tb^{3+} в нулевом поле Δ составляет 2.705 сm⁻¹. В YAG имеются три магнитно-неэквивалентных центра Tb³⁺ в позиции иттрия, их симметрия близка к аксиальной с осью <001>. Тербий имеет один стабильный изотоп ¹⁵⁹Tb с ядерным спином I = 3/2, и в спектрах ЭПР присутствует сверхтонкая структура (СТС). Были обнаружены также центры тербия с меньшей концентрацией, которые имеют близкую симметрию, но большее начальное расщепление **Δ**. Эти центры представляют собой ионы Tb³⁺ в додекаэдрических с-узлах решетки, в ближайшем окружении которых присутствует дефект перестановки Y_{A1} (замещение ионов Al³⁺ ионами Y³⁺ в октаэдрических узлах) [2]. Для одного из - Tb³⁺(I) значение Δ центров близко ЭТИХ К энергии микроволнового кванта 94 ГГц, и сигналы ЭПР на частоте 94 ГГц наблюдались в нулевом магнитном поле.

В настоящей работе по люминесценции кристаллов YAG :Ce,Tb были исследованы спектры оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР) основного

состояния Tb³⁺. На Рис. 1 показаны примеры таких спектров при разных ориентациях образца в магнитном поле. Люминесценция возбуждалась светом полупроводникового лазера на длине волны 405 нм и регистрировалась по интенсивности люминесценции, спектр которой совпадает с люминесценцией Ce³⁺ (Рис. 2). Как видно из рисунка 1, в спектрах ОДМР четверки линий СТС магнитно-неэквивалентных центров Tb³⁺ имеют разные знаки, и наблюдается сигнал ОДМР в нулевом поле, соответствующий центрам $Tb^{3+}(I)$.



Рис. 1. Спектры ОДМР ионов Tb^{3+} в YAG:Ce,Tb, зарегистрированные на частоте 94 ГГц при температуре 1.8 К по интенсивности люминесценции 620 nm, возбуждаемой лазером 405 нм. Отмечены четверки линий СТС, соответствующие разным ориентациям центров Tb^{3+} и сигнал в нулевом поле центров $Tb^{3+}(I)$.

b)



Рис. 2. Спектры люминесценции (линии) и спектральные зависимости сигналов ОДМР $Tb^{3+}(a)$ и $Ce^{3+}(b)$ зарегистрированных по интенсивности люминесценции в кристаллах YAG:Ce,Tb и YAG:Ce,Gd,(Tb).

Спектральная зависимость интенсивности сигналов ОДМР тербия, показанная точками на Рис. 2 (а), совпадает со спектром люминесценции Ce³⁺ аналогично спектральной зависимости ОДМР Ce³⁺, приведенной на Рис. 2 (b).

Ранее было показано, что ЭПР основного состояния Ce³⁺ в YAG может быть зарегистрирован по люминесценции церия, возбуждаемой циркулярно-поляризованным светом. В YAG:Ce,Gd по люминесценции Ce³⁺ наблюдался также OДMP Gd³⁺ [3], что было объяснено изменением спиновой поляризации Ce³⁺ при ЭПР Gd³⁺ вследствие кросс-релаксации. Большое начальное расщепление уровней, а также разные знаки сигналов для разных ориентаций центров Tb³⁺ и наблюдение OДMP в нулевом поле исключают подобное объяснение для Tb³⁺. Однако эксперимент однозначно доказывает факт влияния ЭПР Tb³⁺ на люминесценцию Ce³⁺.

Для выяснения механизма регистрации ОДМР Tb³⁺ по люминесценции Ce³⁺ необходимы дальнейшие исследования, в которых особое внимание будет уделено возможному влиянию линейной поляризации света и эффектов фарадеевского вращения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ № 20-52-0500 Арм_а) и Госкомитета по науке Республики Армения (грант 20RF-024).

Литература

1. E.V. Edinach, Yu.A. Uspenskaya, A.S. Gurin, et al. Phys. Rev. **B 100**, 104435 (2019)

2. Г.Р. Асатрян, Е.В. Единач, Ю.А. Успенская и др., ФТТ **62**, вып. 11, 1875-1881 (2020)

3. D.O. Tolmachev, A.S. Gurin, Yu.A. Uspenskaya et al., Phys. Rev. **B 95**, 224414 (2017)

КРИСТАЛЛЫ BeAl₂O₄ И Y₃Al₅O₁₂ С ПРИМЕСЬЮ Cr³⁺ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЛАЗЕРНОГО ОХЛАЖДЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Г.Р. Асатрян¹, <u>А.Б. Кулинкин</u>¹, <u>С.П. Феофилов</u>¹, А.С. Хомченко¹, А.Г. Петросян²

¹Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, hike.asatryan@mail.ioffe.ru ²Институт физических исследований, НАН РА, Аштарак-20203, Армения

Abstract The fluorescence of Al_2BeO_4 and $Y_3Al_5O_{12}$ dielectric crystals doped with Cr^{3+} ions were studied under excitation conditions in the long-wavelength tail of the absorption spectrum ("laser cooling mode"). Although no real optical cooling was observed, spectroscopic results and the temperature measurements of the samples indicate that the electron-phonon bands of Cr^{3+} ions are of interest for obtaining laser cooling.

Первые успешные результаты по лазерному охлаждению были получены с использованием стекла, активированного Yb³⁺ [1]. В последующих работах лазерное охлаждение описывалось в диэлектрических стеклах и кристаллах, активированных редкоземельными (P3) элементами, растворах органических красителей [2], полупроводниках [3, 4], органо-неорганических перовскитах [5]; см. обзоры в [6–9].

Во всех успешных экспериментах по лазерному охлаждению содержащих диэлектрических твердых тел, локальные флуоресцентные центры, использовались запрещенные по четности электродипольные 4f-4f переходы примесных P3³⁺ элементов. происходящие за счет подмешивания состояний только противоположной четностью 4f5d конфигурации [10]. Здесь мы обсуждаем возможность использования переходов внутри 3d³оболочки примесных ионов Cr³⁺, особенно разрешенную по спину ⁴T₂ - ⁴A₂ флуоресценцию для лазерного охлаждения. Что важно для экспериментов, излучательные переходы из ⁴T₂ и ²Е состояний квантовый (например, имеют высокий выход $0,95\pm0,05$ александрите [11]) и заканчиваются только в основном ⁴А₂

состоянии иона: переходы на более высокие уровни ведут к Стоксовому излучению и создание фононов, т.е. нагреву образцов.

Отметим, что основной характеристикой материала применительно к лазерному охлаждению является критическая длина волны излучения λ_c . При возбуждении образца светом с длиной волны больше λ_c можно надеяться на охлаждение при условии 100% квантового выхода люминесценции.

Детали эксперимента

Спектры люминесценции были получены при возбуждении образцов твердотельными лазерами с диодной накачкой (DPSS) в непрерывном режиме, с длинами волн излучения $\lambda = 457, 532$ и 543 nm мощностью десятки милливатт и регистрировались при помощи решеточного спектрометра Hamamatsu (разрешение 1 nm) с ССОдетектором. Для температурных измерений образцы помещались в вакуумную камеру гелиевого криостата замкнутого цикла Leybold, откачанную до высокого вакуума, одно из окон которой, прозрачное для ИК излучения, было выполнено из ZnSe. Для уменьшения теплового контакта образцы укладывались на поставленные на ребро покровные стёкла. Для регистрации "спектров возбуждения" (см. подпись к рис. 1) и изменения температуры образцов использовались полупроводниковые лазеры с длинами волн излучения λ = 732, 746 и 763 nm и мощностью 300-400 mW. Измерение температуры проводилось бесконтактным способом посредством тепловизионной камеры FLIR C3 (точность температуры 0.1°C). Для измерения поворота плоскости лазерного излучения при поляризации получении "спектров температурных возбуждения" измерениях использовалась И пластина $\lambda/2$.

BeAl₂O₄.

образца BeAl₂O₄:0,2%Cr Спектр флуоресценции при возбуждении лазером 543 nm показан на рис. 1 сплошной толстой линией. В спектрах доминирует флуоресценция ионов Cr³⁺ в позициях зеркальной симметрии (С_s) [12,13]. Спектр включает вклады переходов ²Е - ⁴А₂ (R-линии), их вибронных крыльев и переходов ${}^{4}T_{2}$ - ${}^{4}A_{2}$. При комнатной температуре два возбужденных состояния (²Е - ниже по энергии, и ⁴T₂ - выше по энергии) тепловом равновесии (разделены нахолятся В ПО энергии интервалом $\Delta = 800 \text{ cm}^{-1}$), а время жизни флуоресценции (290 µs

[12]) определяется спин-разрешенными ${}^{4}T_{2} - {}^{4}A_{2}$ переходами, а не спин-запрещенным переходом ${}^{2}E - {}^{4}A_{2}$ [12, 13]. Оцененная по этому спектру критическая длина волны возбуждения для лазерного охлаждения $\lambda_{c} = 719$ nm (на рис. 1 вертикальная линия).

Так как александрит обладает очень сильной анизотропией, в экспериментах использовалось излучение лазера, поляризованное параллельно осям b (наилучшее поглощение, кристалл на просвет синий) и с (поглощение несколько хуже, кристалл на просвет пропускался параллельно красный) кристалла. Свет оси a кристалла. Видно, что "спектры возбуждения" довольно хорошо Больцмановскими описываются экспонентами обоих для поляризаций излучения лазера, что подтверждает корректность их регистрации.



Рис. 1. Сплошная толстая линия — спектр люминесценции Al₂BeO₄ при возбуждении 543 nm и комнатной температуре. Вертикальные линии (точки) показывают положение бесфононной линии ⁴T₂ - ⁴A₂ перехода (λ_{zpl}) и критической длины волны (λ_c). Квадраты — интенсивность люминесценции при различных длинах волн и поляризации возбуждения (разделенные вертикально — при поляризации излучения лазера параллельно оси b кристалла, разделенные горизонтально при поляризации излучения лазера параллельно оси с кристалла) — "спектр возбуждения". Тонкие штриховые линии — Больцмановские экспоненты для комнатной температуры (0 по энергии 15500 cm⁻¹, т.е. отсчет энергии идёт от бесфононной линии ⁴T₂ - ⁴A₂ перехода). Круги — изменение температуры образца при различных длинах волн и поляризации возбуждения (разделенные горизонтально линии возбуждения).

При приближении к критической длине волны λ_c интенсивность люминесценции увеличивается, а изменение температуры образца наоборот уменьшается.

Y₃**Al**₅**O**₁₂.

Спектр флуоресценции образца YAG:0,05% Сг при комнатной температуре похож на спектр александрита (рис. 2, сплошная толстая линия), причем оба ⁴T₂,²E - ⁴A₂ перехода вносят вклад в спектры Cr³⁺, а несколько большее расстояние по энергии между ними ($\Delta = 1000 \text{ cm}^{-1}$), приводит к относительно меньшему вкладу ${}^{4}T_{2}$ - $^{4}A_{2}$ переходов В люминесценцию. Главное отличие заключается в кубической симметрии YAG и, следовательно, в отсутствии поляризации поглощения, поэтому эксперименты с излучением различной поляризации не проводились. "Спектр возбуждения" так же, как и в случае александрита, довольно Больцмановской экспонентой, хорошо описывается И при приближении к критической длине волны λ_{c} интенсивность люминесценции увеличивается, а изменение температуры образца уменьшается.



Рис. 2. Сплошная толстая линия — спектр люминесценции Y₃Al₅O₁₂ при возбуждении 457 nm и комнатной температуре. Вертикальные линии (точки) показывают положение бесфононной линии ⁴T₂ - ⁴A₂ перехода (λ_{zpl}) и критической длины волны (λ_c).

Квадраты — интенсивность люминесценции при различных длинах волн возбуждения. Тонкая штриховая линия — Больцмановская экспонента для комнатной температуры (0 по энергии 15535 cm⁻¹, т.е. отсчет энергии идёт от бесфононной линии ⁴T₂ - ⁴A₂ перехода). Круги — изменение температуры образца при различных длинах волн возбуждения.

Заключение

Для обоих образцов "спектры возбуждения" довольно хорошо описываются Больцмановскими экспонентами, ЧТО подтверждает корректность их регистрации, и наблюдается одна и та же тенденция: увеличение поглощение света приводит к образца, уменьшению нагрева объяснить ЧТО можно конкуренцией двух процессов — нагрева образца за счет поглощения света и его охлаждения за счет излучения света с длиной волны меньшей, чем длина волны возбуждения, т.е. оптического охлаждения.

Наиболее перспективно с точки зрения оптического охлаждения выглядит иттрий-алюминиевый гранат, но, учитывая высокий квантовый выход кристаллов александрита, возможно, александрит с большей концентрацией хрома тоже может показать реальное охлаждение.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ № 20-52-0500 Арм_а) и Госкомитета по науке Республики Армения (грант 20RF-024).

Литература

[1] R.I. Epstein, M.I. Buchwald, B.C. Edwards, at al. Nature **377**, 500 (1995).

[2] J.L. Clark, P.F. Miller, G. Rumbles. J. Phys. Chem. A **102**, 4428 (1998).

[3] J. Zhang, D. Li, R. Chen, Q. Xiong. Nature **493**, 504 (2013).

[4] D. Li, J. Zhang, Q. Xiong. Opt. Express **21**, 19302 (2013).

[5] Son-Tung Ha, Chao Shen, at al. Nature Photon. **10**, 115 (2016).

[6] R.I. Epstein, M. Sheik-Bahae. Optical refrigeration in solids: fundamentals and overview, in: R. Epstein, M. Sheik-Bahae (Eds.), Optical Refrigeration, Wiley-VCH, Weinheim, 2009, pp. 1–32.

[7] M. Sheik-Bahae, R.I. Epstein. Laser Photonics Rev. 3, 67 (2009).

[8] M.P. Hehlen, M. Sheik-Bahae, R.I. Epstein, Solid-State Optical Refrigeration, Handbook on the Phys. and Chem. of Rare Earths, **45**, Elsevier, 2014, pp. 179–260.

[9] G. Nemova, R. Kashyap. Rep. Prog. Phys. 73, 086501 (2010.

[10] B. Henderson, G.F. Imbusch, Optical Spectroscopy of Inorganic Solids, Clarendon Press, Oxford, 1989.

[11] M.L. Shand. J. Appl. Phys. 54, 2602 (1983).

[12] R.C. Powell, L. Xi, X. Gang, at al. Phys. Rev. B **32**, 2788 (1985).

[13] A.B. Suchocki, G.D. Gilliland, R.C. Powell, at al. J. Lumin. **37**, 29 (1987).

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ В ОБЛАСТИ ПРОСТРАНСТВЕННОГО ЗАРЯДА НА ИМПУЛЬСНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРЕМНИЕВЫХ СТРУКТУР

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

Аннотация. В статье приведены результаты исследования эффективного времени области влияния жизни В пространственного заряда (ОПЗ) *n*⁺-*p* перехода на импульсные структур, облученных характеристики кремниевых низкоэнергетическими определения Для протонами. эффективного биполярные времени ЖИЗНИ использовались прямоугольные импульсы напряжения с постоянной амплитудой $U_m = 10$ mV, частотой f = 200 kHz и f = 1 MHz. Показано, что в ОПЗ под действием протонов с энергией $E_p = 180$ keV и дозой $F_p = 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ формируется область с эффективным времени жизни на порядок меньшим, чем в необлученных образцах. С помощью моделирования импульсных характеристик показано, что для улучшения частотных характеристик при f = 10 MHzследует дополнительно уменьшить эффективное время жизни в 5 ÷ 10 paз.

Ключевые слова: кремний, *n*⁺-*p* переход, время жизни, протон, импульсная характеристика.

Abstract. The article presents the results of a study of the effect of the effective lifetime in the space charge region (SCR) of the n^+ -pjunction on the impulse characteristics of silicon structures irradiated with low-energy protons. To determine the effective lifetime, bipolar rectangular voltage pulses with a constant amplitude $U_m = 10$ mV, frequency f = 200 kHz, and f = 1 MHz were used. It is shown that in the SCR, under the action of protons with an energy $E_p = 180$ keV and a dose of $F_p = 10^{15}$ cm⁻², a region is formed with an effective lifetime that is an order of magnitude shorter than in unirradiated samples. Simulation of impulse responses showed that in order to improve the frequency characteristics at f = 10 MHz, the effective lifetime should be further reduced by a factor of $5 \div 10$. **Key words:** silicon, n^+ -p junction, lifetime, proton, impulse response.

Введение

Технологии протонного облучения полупроводниковых приборов позволяют уменьшать эффективное время жизни носителей заряда в скрытых слоях за счет селективного введения рекомбинации. электронную центров изменять структуру Образовавшийся результате [1]. облучения материала В протонами нарушенный слой неоднороден, исследование его задача физики характеристик _ актуальная И техники полупроводников [2, 3]. Уменьшение времени жизни носителей заряда в локальном объеме структуры позволяет улучшить статические и частотные характеристики приборов [3].

В работах [4, 5] показано влияние протонов с энергией $E_p = 40$ keV и $E_p = 180$ keV при температуре облучаемых образцов $T_p = 83$ К и $T_p = 300$ К на параметры вольтамперных характеристик (BAX) кремниевых структур с диффузионным n^+ -p переходом глубиной $d_n = 0.45 \ \mu$ m. Протоны с начальной энергией 40 keV преимущественно изменяют физические свойства n^+ -слоя, а протоны с начальной энергией 180 keV свойства области пространственного заряда (ОПЗ) в p-слое.

С помощью модели образования первичных радиационных дефектов (ПРД) в кремнии [6, 7] рассчитаны распределения по глубине среднего числа междоузельного кремния G_{Si} , вакансий G_V , дивакансий G_W , созданных одним протоном на единице длины проективного пробега (рис. 1).

Протоны с $E_p = 40$ keV при $T_p = 83$ K и $T_p = 300$ K создают ПРД в n^+ -слое на расстоянии 0.41 μ m от поверхности. Протоны с $E_p = 180$ keV создают ПРД на глубине 1.51 μ m во всей ОПЗ n^+ -pперехода. Количество радиационных дефектов в максимуме распределения в n^+ -слое при $E_p = 40$ keV, $T_p = 83$ K много меньше, чем в n^+ -слое при $E_p = 40$ keV, $T_p = 300$ K, а также в pслое при $E_p = 180$ keV, $T_p = 83$ K. Поэтому облучение протонами с энергией 180 keV существенно уменьшает эффективное время жизни носителей заряда [8].



Рис. 1. Распределение среднего числа ПРД, созданных на единице длины проективного пробега одним протоном: $E_p = 180 \text{ keV}$, $T_p = 83 \text{ K}$: $1 - G_{Si}$, $2 - G_V$, $3 - G_W$; $E_p = 40 \text{ keV}$, $T_p = 83 \text{ K}$: $4 - G_{Si}$, $5 - G_V$, $6 - G_W$; $E_p = 40 \text{ keV}$, $T_p = 300 \text{ K}$: $7 - G_{Si}$, $8 - G_V$, $9 - G_W$

Для определения времени жизни используются измерения спада фотопроводимости [9, 10]. Измерения времени жизни неосновных носителей заряда помощью регистрируемой С микроволновым излучением фотопроводимости используются для контроля результатов технологических воздействий [11]. Для влияния структурных дефектов объемную определения на составляющую времени жизни неосновных носителей заряда и рекомбинации скорости В *р-п*-переходе двухстороннем В солнечном элементе ИЗ поликристаллического кремния применяется импульсное освещение [12].

Чтобы исключить временную зависимость фототока И фотопроводимости, использующуюся в методиках [9-12], В работе [8] измерялось переходное напряжение в неосвещенных n^+-p-p^+ кремниевых структурах, облученных протонами. низкоэнергетическими Анализ импульсных И характеристик вольтамперных показал, ЧТО В результате облучения протонами с энергией 180 keV и дозой 10^{15} cm⁻² изменились свойства ОПЗ n⁺-р перехода так, что эффективное время жизни снизилось до 5.5·10⁻⁸ s [8, 13].

Цель работы — анализ влияния времени жизни в ОПЗ n^+ -p перехода на импульсные характеристики кремниевых структур.

Методика исследований

Экспериментально исследовались $n^+ - p - p^+$ структуры из кремния, выращенного методом Чохральского, с удельным сопротивлением базы *p*-типа $\rho = 10 \ \Omega \cdot \text{сm}$ и концентрацией равновесных дырок $p_0 \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, глубиной диффузионного $n^+ - p$ перехода $d_n \approx 0.45 \ \mu\text{m}$, толщиной $L \approx 200 \ \mu\text{m}$. Поверхностная концентрация фосфора составляла $N_{\rm P} \approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, бора – $N_{\rm B} \approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

Образцы облучались со стороны n^+ -слоя потоком протонов с энергией $E_p = 40$ keV, 180 keV и дозой $F_p = 10^{15}$ cm⁻² при температуре образцов $T_p = 300$ K, $T_p = 83$ K на имплантере Extrion/Varian: №1 – $E_p = 180$ keV, $T_p = 83$ K; №2 – $E_p = 40$ keV, $T_p = 83$ K; №3 – $E_p = 40$ keV, $T_p = 300$ K. Контрольный образец №4 не облучался.

Импульсные характеристики измерялись С помощью цифрового осциллографа DSOX2022A, включающего функции импульсов генератора напряжения И мультиметра. Принципиальная электрическая схема измерений показана на определения эффективного рис. 2. Для времени жизни прямоугольные биполярные использовались импульсы напряжения с постоянной амплитудой $U_m = 10$ mV, частотой f = 200 kHz и f = 1 MHz. Измеренная в темноте при температуре T = 300 K зависимость напряжения *U* от времени t для исследуемых образцов показана на рис. 3 и рис. 4.



Рис. 2. Принципиальная электрическая схема: 1 – генератор импульсов напряжения, 2 – сопротивление кабеля R = 0.1 Om, 3 – высокочастотный щуп $f_{max} = 300$ MHz, 4 – осциллограф, 5 – исследуемый образец.



Рис. 3. Импульсные характеристики при частоте импульсов 200 kHz: 1 – образец №1, 2 – образец №2, 3 – образец №3, 4 – образец №4.



Рис. 4. Импульсные характеристики при частоте импульсов 1 МНz: 1 – образец №1, 2 – образец №2, 3 – образец №3, 4 – образец №4.

Импульсные характеристики исследуемых структур, с достаточной точностью аппроксимируются одно экспоненциальной зависимостью напряжения от времени для образцов №2, №3, №4, а образца №1 – двух экспоненциальной зависимостью.

Зависимости U(t) для образцов №2, №3, №4 близки. Для этих образцов найдены следующие значения эффективного времени жизни: №2 – $\tau = 6.6 \cdot 10^{-7}$ s, №3 – $\tau = 6.3 \cdot 10^{-7}$ s, №4 –

 $\tau = 6.4 \cdot 10^{-7}$ s. Для образца №1 найдены два значения $\tau_1 = 4.2 \cdot 10^{-7}$ s, $\tau_2 = 5.5 \cdot 10^{-8}$ s [8].

Анализ импульсных характеристик

Найденные значения эффективного времени жизни можно объяснить, используя рассчитанные распределения по глубине среднего числа первичных радиационных дефектов, показанные на рис. 1.

Количество ПРД, созданных в n^+ -слое на расстоянии 0.41 μ m от поверхности протонами с $E_p = 40$ keV при $T_p = 83$ K и $T_p = 300$ K, отличается в несколько раз. Однако значения τ в облученных №2, №3 и необлученном №4 образце близки и, следовательно, не могут быть временем жизни дырок в n^+ -слое. Эти значения много меньше времени жизни электронов в базе p-типа. Поэтому считаем, что измеренные зависимости U(t) определяются падением напряжения в ОПЗ n^+ -p перехода, а значения τ являются эффективным временем жизни носителей заряда в этой области.

Два значения τ_1 и τ_2 для образца №1 свидетельствуют о том, что структура ОПЗ образца №1 изменилась, в ней существуют две области с различными значениями эффективного времени жизни. Значение τ_2 относится к области с высокой концентрацией радиационных дефектов в окрестности пика Брэгга, расположенного при $x = 1.48 \ \mu m$ (рис 1).

Для анализа импульсных характеристик использовалась дифференциальных фундаментальная система уравнений (ФСДУ) транспорта носителей заряда в полупроводниках, Шокли предложенная [14]. Измерения импульсных характеристик выполнялись при достаточно малой амплитуде биполярных импульсов: $qU_m / kT < 1$, где q – элементарный заряд, *k* – постоянная Больцмана. В этом случае ФСДУ упрощается так, что зависимость U(t) приближенно имеет вид

$$U(t) = \sum_{j} \left[D_{j} \cdot \exp\left(-\frac{t-t_{0}}{\tau_{j}}\right) - C_{j} \right], \text{ при } t_{0} \le t \le t_{m},$$

где суммирование включает процессы релаксации напряжения с параметрами эффективного временем жизни τ_j ,

соответствующими процессам в ОПЗ, $t_m - t_0 = (2f)^{-1}$, константы D_i , C_i зависят от амплитуды, частоты биполярных импульсов и τ_i .

Рассчитанные зависимости U(t)при f = 10 MHzДЛЯ различных значений времени релаксации т показаны на рис. 4, рис. 5, рис. 6. Увеличение частоты импульсов изменяет форму характеристики. импульсной При значениях параметров $\tau = 0.25 \ \mu s$ и $\tau = 0.5 \ \mu s$ импульсы имеют треугольную форму меньшей амплитуды с одинаковой длительностью переднего и заднего фронтов (рис. 4). Уменьшение значений τ при f = 10 MHz восстанавливает форму импульсов: уменьшение в 10 раз дает пилообразные импульсные характеристики, показанные на рис. 5, а в 50 раз – импульсные характеристики с участками насыщения, показанные на рис 6.



Рис. 4. Зависимость падения напряжения в ОПЗ от времени при f = 10 MHz: $1 - \tau = 0.25$ µs, $2 - \tau = 0.5$ µs.



Рис. 5. Зависимость падения напряжения в ОПЗ от времени при f = 10 MHz: $1 - \tau = 0.025$ µs, $2 - \tau = 0.05$ µs.



Рис. 6. Зависимость падения напряжения в ОПЗ от времени при f = 10 MHz: 1 – $\tau = 0.005$ µs, 2 – $\tau = 0.01$ µs.

Таким образом, для улучшения частотных характеристик при f = 10 MHz следует уменьшить эффективное время жизни τ_2 в 5 ÷ 10 раз.

Заключение

Облучение протонами позволяет локально создавать электрически рекомбинационно дефекты И активные В полупроводниках с максимумом распределения в области пика Брэгга. Радиационные дефекты, созданные протонами с энергией $E_p = 180 \text{ keV}$ и дозой $F_p = 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, нарушают структуру ОПЗ n^+ р-перехода кремниевых приборов и уменьшают время жизни носителей заряда, что приводит к существенному увеличению вклада ОПЗ в темновой электрический ток в стационарном режиме [5]. Исследование импульсных характеристик этих приборов показывает, что в ОПЗ под действием протонов области с сформировались две различными значениями эффективного времени жизни $\tau_1 = 4.2 \cdot 10^{-7}$ s, $\tau_2 = 5.5 \cdot 10^{-8}$ s [8]. Значение τ_2 на порядок меньше, чем в необлученных приборах.

Моделирование импульсных характеристик, выполненное в данной работе, показывает, что для улучшения частотных характеристик при f = 10 MHz следует уменьшить эффективное время жизни в 5 ÷ 10 раз. Однако в данном случае увеличение дозы F_p в 10 раз не приведет к обратно пропорциональному уменьшению эффективного времени жизни. Причина в том, что концентрация образовавшихся ПРД много больше концентрации основных примесей (атомов фосфора, бора, кислорода, углерода)

и других дефектов, взаимодействующих с ПРД на стадии образования вторичных радиационных дефектов (ВРД). Поэтому прямая или опосредованная аннигиляция междоузельного кремния и вакансий ограничивает концентрацию рекомбинационно активных ВРД.

Таким образом, задача улучшения частотных характеристик полупроводниковых приборов не может быть решена только увеличением дозы облучения, а должна решаться в комплексе с формированием полупроводниковой структуры и примесного состава.

Благодарности

Авторы благодарят сотрудников ФГБУН Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской академии наук Ю.А. Агафонова, В.И. Зиненко за облучение образцов.

Литература

1. Gubarev V.N. Applying Proton Irradiation for Performance Improvement of Power Semiconductors / V.N. Gubarev, A.Yu. Semenov, A.M. Surma, V.S. Stolbunov // Power Electronics Europe. 2011. I. 3. P. 35 – 38.

2. Asadchikov V.E. On the relationship of proton irradiation and heat treatment of monocrystalline silicon with its structure / V.E. Asadchikov, I.G. Dyachkova, D.A. Zolotov, Yu.S. Krivonosov, V.T. Bublik, A.I. Shikhov // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2019. V. 22. no 1. P. 18 – 26.

3. Kozlov V.A. Doping of Semiconductors Using Radiation Defects Produced by Irradiation with Protons and Alpha Particles / V.A. Kozlov, V.V. Kozlovski // Semiconductors. 2001. V. 35. no 7. P.735 – 761.

4. Agafonov Y.A. Effect of Radiation-Induced Defects Produced by Low-Energy Protons in a Heavily Doped Layer on the Characteristics of n^+-p-p^+ Si Structures / Y.A. Agafonov, N.M. Bogatov, L.R. Grigorian, V.I. Zinenko, A.I. Kovalenko, M.S. Kovalenko, F.A. Kolokolov // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2018. V. 12. no 3. P. 499 – 503.

5. Bogatov N.M. Influence of Radiation Defects Induced by Low-Energy Protons at a Temperature of 83 K on the Characteristics of Silicon Photoelectric Structures / N.M. Bogatov, L.R. Grigorian, A.I. Kovalenko, M.S. Kovalenko, F.A. Kolokolov, L.S. Lunin // Semiconductors. 2020. V. 54. no 2. P. 196 – 200.

6. Bogatov N.M. Radiation defects in silicon grown by the Czochralski method / N.M. Bogatov // Surface Investigation X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 1999. V. 15. No 3. P. 561–571.

7. Bogatov N.M. Calculation of Frenkel Pairs Separation, Formed in Silicon as a Result of Ionizing Particles Irradiation / N.M. Bogatov, M.S. Kovalenko // AASCIT Journal of Physics. 2017. V. 3. I. 3. P. 13 - 17.

8. Bogatov N.M. Pulse Response Characteristics of Silicon Photovoltaic Converters Irradiated with Low-Energy Protons / N.M. Bogatov, L.R. Grigor'yan, A.I. Kovalenko, M.S. Kovalenko, L.S. Lunin // Technical Physics Letters. 2021. V. 47. no 4. P. 324 – 326.

9. Anfimov I.M. On the Problem of Determining the Bulk Lifetime by Photoconductivity Decay on the Unpassivated Samples of Monocrystalline Silicon / I.M. Anfimov, S.P. Kobeleva, A.V. Pylnev, I.V. Schemerov, D. S. Egorov, S.Yu. Yurchuk // Russian Microelectronics. 2017. V. 46. no 8. P. 585–590.

10. Koshelev O.G. Separate determination of the photoelectric parameters of \mathbf{n}^+ - $\mathbf{p}(\mathbf{n})$ - \mathbf{p}^+ silicon structure base region by noncontact method based on measurements of quantum efficiency relationships at two wavelengths / O.G. Koshelev, N.G. Vasiljev // Modern Electronic Materials. 2017. V. 3. N 3. P. 127 – 130.

11. Bscheid C. Minority Carrier Lifetime Measurements for Contactless Oxidation Process Characterization and Furnace Profiling / C. Bscheid, C.R. Engst, I. Eisele, C. Kutter // *Materials*. 2019. *V.* 12. *no* 1. P. 1 - 13.

12. Sam R. 3D determination of the minority carrier lifetime and the p-n junction recombination velocity of a polycrystalline silicon solar cell / R. Sam, B. Zouma, F. Zougmoré, Z. Koalaga, M. Zoungrana, I. Zerbo // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2012. V. 29. no 012018. P. 1-8.

Влияние радиационных 13. H.M. Богатов дефектов, созданных низкоэнергетическими протонами, на импульсные характеристики кремниевых $n^+ - p - p^+$ структур. / Н.М. Богатов, В.С. Володин, Н.М. Григорьян Н.М., А.И. Коваленко, М.С. Коллективная монография. Выпуск Коваленко // 10. проблемы физики, биофизики Современные И инфокоммуникационных технологий / Авторская редакция. — Краснодар: ЦНТИ, 2021. С. 27 – 36.

14. Shockley W. The theory of p-n junctions in semiconductors and p-n junction transistors / W. Shockley // Bell Syst. Tech. J. 1949. V. 28. no 7. P. 435 – 439.

Особенности модового состава интегрально-оптического субмикронного высококонтрастного As₂S₃ волновода и их применение

М.М. Векшин, Н.А. Яковенко

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

Abstract. High-contrast integrated-optic As_2S_3 strip waveguides with asymmetric refractive index profile in vertical direction have hybrid modes, which gives the possibility to build polarization converters on its base.

Использование высококонтрастных полосковых И гребенчатых структур волноводных время В настоящее интегрально-оптические позволяет создавать схемы очень высокой степенью интеграции, применяемые В волоконноустройствах, оптической сенсорных СВЯЗИ, квантовой криптографии.

Цель работы состоит в расчете и анализе параметров мод интегрально-оптического высококонтрастного As₂S₃ полоскового волновода и исследовании применения таких волноводов рупорообразной формы в качестве преобразователя поляризации оптического излучения.

Расчетные параметры полоскового волновода: показатель преломления волноводного канала $n_f - 2,4$, подложки из стекла n_s типа К-8 – 1,5, покровной среды $n_c - 1$. Длина волны – 1,55 мкм. Высота волноводного канала – 0,3 мкм. Для расчетов ширина канала варьировалась в диапазоне от 0,7 мкм до 1,5 мкм. Поперечное сечение волновода показано на вкладке к рис.1(а). Выбор оптического стекла в качестве подложки обусловлен соображениями создания комбинированных волноводных структур на поверхности подложки и в ее приповерхностном слое с применением различных технологий интегральной оптики.

Результат полного векторного расчета мод волновода с указанными параметрами показан на рис.1(а), на котором представлена зависимость эффективного показателя преломления

волноводных мод от ширины волноводного канала. Анализ характеристик мод волновода позволил установить следующие закономерности их формирования. У второй и третьей моды волновода существует определенная область его ширины ~ 1,2 мкм, в которой эффективные показатели преломления этих мод имеют близкие значения. Эта область обозначена на рис.1(a) окружностью. Однако вторая мода, появляющаяся как мода ТМ₀, по мере увеличения ширины волновода после прохождения этой области ориентацию своей поляризации изменяет И пространственную структуру поля и переходит в моду ТЕ₁. Третья мода, зарождающаяся как мода ТЕ₁, имеет ту же особенность - после указанной области сближения кривых эта мода трансформируется в моду TM₀. В области с близкими значениями эффективных показателей преломления обе моды имеют гибридный характер, с соразмерными поперечными электрического компонентами И магнитного полей, ИХ являются поляризации циркулярными co взаимно противоположными направлениями.



Рис. 1. Зависимость эффективного показателя преломления волноводных мод полоскового As₂S₃ волновода от его ширины в случае асимметричного профиля показателя преломления по оси *у* – (а) и симметричного профиля – (b).

Был проведен аналогичный расчет с волноводом, имеющий симметричный профиль показателя преломления по вертикальной координате *y*, то есть показатель преломления

покровной среды был равен показателю преломления подложки. Остальные параметры волновода были те же, что и в первом случае. Результаты этого расчета показаны на рис.1(b). В данном случае модовый состав волновода вполне стандартный – все моды линейно поляризованы и своей поляризации при изменении ширины волноводного канала они не изменяют. Таким образом, именно асимметрия профиля показателя преломления приводит к появлению гибридных мод.

Очевидно, что эти особенности мод полоскового волновода с асимметричным профилем дают возможность создать пассивный преобразователь поляризации оптического излучения, состоящий из волновода рупорообразной формы, показанный на рис.2.



Рис. 2. Схематический вид волноводного преобразователя поляризаций ТМ0-ТЕ1.

Принцип действия преобразователя поляризаций основан на модовой эволюции, то есть адиабатическом преобразовании моды, а физической основой этого преобразования является у волноводного канала в определенном интервале наличие ширины гибридных мод его С соразмерными значений поперечными компонентами электрического и магнитного полей. В таком волноводе волны ТМ поляризации преобразуются в волны ТЕ поляризации, а именно – мода ТМ₀ преобразуется в моду ТЕ₁.

Таким образом, высококонтрастные As_2S_3 полосковые интегрально-оптические волноводы с асимметричным профилем показателя преломления обладают нестандартным модовым составом, в котором присутствуют гибридные моды.

ПЛАЗМОН-ЭКСИТОННЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ ДЛЯ ИК ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ ВРЕМЯ-РАЗРЕШЕННОЙ ВИЗУАЛИЗАЦИИ БИООБЪЕКТОВ

И.Г. Гревцева, Т.С. Кондратенко, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов

ФГБОУ ВО Воронежский государственный университет, 394018, Россия, г. Воронеж, Университетская площадь, 1. grevtseva_ig@inbox.ru

Abstract. This work demonstrates an approach to the development of plasmon-exciton nanostructures by decorating the Ag_2S/SiO_2 QD interfaces (5.0 0.5 nm) with plasmon Au NPs (2.5 0.5 nm). In the framework of IR spectroscopy the mechanism of Plasmon-exciton nanostructures was found. This configuration of the hybrid nanosystem provides an increase in the luminescence quantum yield of Ag_2S/SiO_2 QDs at 750 nm with a simultaneous increase in its lifetime from 4 to 200 ns.

Несмотря на очевидные успехи современных биомедицинских ранней диагностики технологий И систем тераностики новообразований существует ряд злокачественных серьёзных проблем на пути высокоэффективного клинического применения визуализации в режиме реального люминесцентной времени. Прежде всего, остается, открыта проблема подбора флуорофора для люминесцентной визуализации в ближней ИК области (650-1200 нм) так как их выбор ограничен, а для доступных флуорофоров характерен квантовый люминесценции низкий выход И фотообесцвечивание в биосреде [1,2]. Кроме того, проблема биообъектов в ближнем ИК диапазоне аутофлуоресценции сохраняется. В связи с этим, наиболее уместна время-разрешенная люминесцентная визуализация, предполагающая отклонение фотонов от собственных излучателей биоткани с короткими временами жизни аутофлуоресценции (~ 50 нс) и регистрацию фотонов люминесцентного зонда с длительным временем жизни люминесценции (~ 200 нс) за счет задержки между импульсным возбуждением и детектированием сигнала [3,4]. Таким образом, разработка и создание ИК люминесцирующих наносистем для время-разрешенной люминесцентной визуализации является актуальной задачей современной нанофотоники.

В данной работе представлены экспериментальные данные направленного формирования ИК люминесцирующих плеэкситонных наноструктур путем контролируемого покрытия КТ Ag₂S диоксидом кремния (SiO₂) с последующим декорированием внешней оболочки SiO₂ сферическими наночастицами золота (HЧ Au).

Коллоидные core/chell KT Ag_2S/SiO_2 средним размером 5.0 ± 0.5 нм синтезировали в рамках двухкомпонентной методики синтеза, где в качестве источника ионов серебра выступал водный раствор AgNO₃, а в качестве источника серы Na₂S. В качестве прекурсора SiO₂ был использован кремнеземный лиганд (3меркаптопропил) триметоксисилан (3-MPTMS). Плазмонные НЧ Аи средним размером 2.5±0.5 нм получали путем реакции восстановления HAuCl₄ органическим восстановителем NaBH₄ в поверхностно активного вещества присутствии (ΠAB) бромид цетилтриметиламмония (ЦТАБ). Декорирование Ag₂S/SiO₂ плазмонными НЧ Аи поверхности core/chell КТ осуществляли дополнительной функционализации 3a счет Ag_2S/SiO_2 core/chell КΤ поверхности аминогруппами (3 аминопропил) триметоксисилана (APTMS). Для формирования гибридных структур коллоидные растворы core/chell KT Ag₂S/SiO₂ И НЧ Au смешивали В концентрационном соотношении $[n(HY)]:[n(KT)] \sim 6.10^{16}:10^{16}.$

Формирование core/chell KT Ag_2S/SiO_2 средним размером 5.0± 0.5 нм было подтверждено путем сопоставления темнопольных и светлопольных ТЕМ изображений от КТ Ag₂S/SiO₂, полученных с помощью электронного микроскопа (TEM) Libra 120 (Carl Zeiss, Germany). Расхождения в размерах КТ на темнопольном (1.8±0.5 (5.0 ± 0.5) светлопольном HM) снимках HM) И отнесены К формированию оболочки SiO₂ (рис. 1 (a)). Анализ HR TEM изображений, полученных с помощью электронного микроскопа JEOL 2000FX Ltd., Japan), показал формирование (JEOL агломератов частиц Ag₂S с моноклинной решеткой и частиц Au с кубической гранецентрированной решеткой (рис. 1 (б)), ЧТО формирование НЧ подтверждает Au вблизи функционализированной КТ аминогруппами поверхности Ag₂S/SiO₂. В рамках анализа EDX данного фрагмента подложки обнаружены эмиссионные линии, соответствующие атомам Аи $(M_{\alpha 1/2} - 2.123 \text{ кэВ}, L_1 - 8.494 \text{ кэВ}, L_{\alpha 1} - 9.713 \text{ кэВ}), Ag (L_{\alpha 1} - 2.984)$

кэВ, $L_{\beta 1}$ – 3.151 кэВ), S ($K_{\alpha 1}$ – 2.308 кэВ, $K_{\beta 1}$ – 2.464 кэВ), Si ($K_{\alpha 1}$ – 1.740 кэВ), O ($K_{\alpha 1}$ – 0.525 кэВ), что подтверждает данные HR TEM (рис. 1 (в)).



Рис.1. Светлопольное и темнопольное TEM изображения core/shell KT Ag₂S/SiO₂ (a) HR TEM изображения и EDX спектр core/shell KT Ag₂S/SiO₂/Au (б, в). ИК спектр поглощения core/shell KT Ag₂S/SiO₂ и KT Ag₂S/SiO₂/Au (г).

При формировании core/shell КТ Ag₂S/SiO₂ в ИК спектре возникают максимумы, частотами, соответствующими С колебаниям силоксановых (1103 см⁻¹ (v_{as} (Si-O-Si)), 1023 см⁻¹ (v_{s} (Si-O-Si) и 800 см⁻¹ δ(Si-O-Si)) и силанольных групп 3260 см⁻¹ (ν(SiOH)) и 928 см⁻¹ (б(SiOH)) (рис. 1 (г)). В результате функционализации поверхности core/shell КТ Ag₂S/SiO₂ аминогруппами в ИК спектрах деформационные проявляются валентные колебания. И Декорирование NH_4^+ . соответствующие поверхности группам Ag₂S/SiO₂/APTMS плазмонными НЧ core/shell КΤ Au осуществляется за счет взаимодействия аминогрупп с металлом. В зависимости от знака заряда аминогрупп на поверхности core/shell КΤ Ag_2S/SiO_2 возможны две схемы взаимодействия С металлической частицей. случае отрицательно заряженной В взаимодействие координационное поверхности имеет место аминогруппами, заряженной металла С ДЛЯ положительно поверхности осуществляется замена атома водорода атомом металла. В ИК спектрах наблюдается рост интенсивности высокочастотной полосы валентных колебаний v(NH) (3401 см⁻¹) и смещение частоты деформационных колебаний $\delta(NH)$ NH₂ группы от 1658 см⁻¹ к 1632 см⁻¹, что свидетельствует о наличии двух механизмов взаимодействия металла с аминогруппами (рис. 1 (г)).

Декорирование поверхности КТ Ag₂S/SiO₂ НЧ Au приводит к увеличению квантового выхода рекомбинационной люминесценции в 10 раз с одновременным увеличением ее времени жизни от 4 нс до 200 нс (рис. 2 (а)).



Рис. 2. Спектры люминесценции (а) и кривые кинетики затухания люминесценции (б) core/shell KT Ag₂S/SiO₂, и KT Ag₂S/SiO₂/Au.

Из-за взаимодействий сложности межчастичных между гибридной поведение компонентами структуры, такое люминесцентных свойств может являться проявлением эффекта Перселла, усложненного влиянием эффектов экситон-фононного взаимодействия, концентрационного тушения и вероятного обмена электронными возбуждениями, в том числе с участием состояний SiO₂ оболочки. Кроме того, рекомбинационный характер свечения КТ Ag₂S/SiO₂ также, безусловно, усложняет проявление плазмонвзаимодействия. Это обусловлено экситонного тем. что концентрация и тип дефектов, а также их энергетические и свойства являются определяющими оптические факторами фотопроцессов, происходящих в коллоидных КТ и гибридных структурах на их основе.

Неспецифичное проявление плазмон-экситонного взаимодействия, откроет принципиально новые возможности управления квантовым выходом и временем жизни люминесценции КТ, что является важным в области разработки эффективных время-разрешенной систем ДЛЯ визуализации С полным подавлением аутфлуоресценции биотканей.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 19-12-00266.

Литература

- 1. Y. Sua, et. al. Biomaterials, **271**, 120717 (2021).
- 2. H.M. Gil, et. al. iScience. 24, 102189 (2021).
- 3. J. Lifante, et. al. J. Appl. Phys. **128**, 171101 (2020).
- 4. T. Pons, et. al. ACS Nano. **13**. 3125–3131, (2019).

Оптические характеристики нанопорошка меди, полученного методом электровзрыва проволоки

А.С. Данилов, В.Ю. Бузько, С.Н. Иванин

Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

синтезированного нанопорошка меди Аннотация. Для спектра оптического диффузного исследование проведено отражения света в диапазоне длин волн 200-1000 нм для ширины запрещенной зоны. В разработанном определения нанопорошка синтеза методе меди был использован электровзрыв медной проволоки с дистиллированной водой для захвата наночастиц меди и дальнейшего получения нанопорошка. Образование наночастиц меди после серии электровзрывов медной проволоки обнаруживается по изменению окраски жидкости последовательно от желто-коричневого к коричневочерному, что связано со светопоглощением при 690-705 нм. Обнаружено, что оптическая ширина запрещенной зоны для наночастиц меди в исследованном нанопорошке составляет 1,94 эВ, хорошо согласуясь с ранее опубликованными значениями.

Abstract. Optical study of diffuse reflection spectra of the synthesized copper nanopowder were carried out in the wavelength range of 200 to 1000 nm at room temperature for the electronic band gap determination. In developed cooper wire electric explosion method the distillated water is used as the medium for to capture of copper nanoparticles and further to cooper nanopowder. Formation of copper nanoparticles after cooper wire electric explosion series was indicated by change in color of the liquid media from to yellowish-brown and further to brown-black which is supported by the light absorption at 690-705 nm. It was observed that optical band gap for the cooper nanoparticle in investigated nanopowder was obtained be around 1.94 eV which is in close agreement with the earlier reported values.

Введение

Среди известных металлических наночастиц наночастицы металлической меди представляют большой интерес из-за их

низкой стоимости производства и доступности, а также из-за обладают эффективными свойствами τογο, что ОНИ электропереноса, аналогичными свойствам теплопередачи И других дорогостоящих металлических наночастиц благородных металлов (серебра или золота). Металлический медный материал и соответствующие реагенты на основе меди значительно дешевле, чем материалы из серебра и золота, а медь в виде тонкой проволоки экономически привлекательна ДЛЯ производства электропроводящих термо-И металлических электровзрыва. Наночастицы наночастиц методом мели рассматриваются как альтернатива благородным металлическим микро- и наноматериалам для решения задач эффективной теплопередачи, в качестве компонентов смазочных масел, в качестве электропроводящих наполнителей метал-полимерных композитов и в качестве материалов для электропроводящих чернил для печатной микроэлектроники [1, 2].

Различные методы синтеза наночастиц меди в водных растворах с использованием химических и физических методов дают наночастицы меди с размером частиц в диапазоне от 2 до 100 нм [1, 2]. В свою очередь, метод электровзрыва дает наночастицы меди размером от 36 до 65 нм [3, 4], что позволяет получать более однородные нанопорошки.

В данной работе описано исследование микроструктурных и оптических характеристик нанопорошка меди, полученного методом электровзрыва в водной среде.

Экспериментальная часть

Наночастицы меди были получены методом электрического проволоки **(ЭВП)** устройстве, взрыва В самодельном разработанном авторами. Метод ЭВП основан на процессе распыления при взрывном разрушении металлической тонкой проволоки заданной длины мощным импульсом электрического тока с высокой плотностью тока (более 10^6 A/cm^2) [2]. Этот метод металлических наночастиц имеет множество синтеза преимуществ по сравнению с другими методами из-за высокой производительности низкой стоимости получаемых И металлических нанопорошков [5]. Это связано с тем, что в процессе ЭВП электрическая энергия расходуется только на распыление металлической проволоки без использования

дополнительных источников плазмы, без вакуумирования и работы системы охлаждения.

Медная проволока круглого сечения диаметром 0,2 мм, использованная для получения наночастиц меди методом ЭВП, электротехнической марки МО имела чистоту 99,95%. После 1,5 наночастиц получения \sim Г меди установка ЭВП останавливалась, коллектор с жидкой средой и наночастицами меди заменялся на новый, и рабочий цикл повторялся. Жидкость с наночастицами меди помещали в лабораторную центрифугу для нанопорошка ОТ жилкой среды. отделения меди Синтезированные наночастицы меди из дистиллированной воды в виде суспензии нанопорошка промывались чистым ацетоном и высушивались в вакуумном шкафу при 25[°]C.

Микроструктура нанопорошка меди была исследована с использованием сканирующего электронного микроскопа «JEOL JSM – 7500F» в режимах сканирования (SEM) и просвета (TED). Оптический спектр диффузного отражения нанопорошка меди снимали в УФ-, оптическом и части ближнего ИК-диапазона в области 200-1000 нм на спектрофотометре «Hitachi U-3900» с интегрирующей сферой. двухканальной Значения ширины запрещенной зоны Е_g для исследованного нанопорошка меди из измерений светоотражения определялось оптических по соответствующему уравнению для метода Кубелки-Мунка.

Обсуждение результатов

Изображение наночастиц меди в исследованном нанопорошке по данным электронной микроскопии приведено на рисунке 1.



Рис. 1. Микроструктура частиц нанопорошка меди в режимах SEM и TED.

Согласно данным рисунка 1, наночастицы меди в нанопорошке являются заметно агломерированными. Средний размер наночастиц меди, полученных в воде методом ЭВП, согласно обработке микрофотографий с измерением размеров 520 наночастиц составил 35±13 нм. Наши данные по среднему размеру наночастиц меди в исследованном нанопорошке хорошо согласуются с результатами более ранней работы [3].

Спектр диффузного отражения образца нанопорошка меди и соответствующее преобразование Кубелки-Мунка приведены на рисунке 2.



Рис. 2. Спектр диффузного отражения образца нанопорошка меди и соответствующее преобразование Кубелки-Мунка.

Согласно данным рисунка 2, нанопорошок меди являются фотоны видимого сильнопоглошающим диапазона спектра полупроводниковым материалом. Определенная посредством преобразования Кубелки-Мунка оптическая ширина запрещенной зоны для наночастиц меди в исследованном нанопорошке составляет 1,94 эВ, хорошо согласуясь с ранее опубликованными Стоит заметить, что значениями. согласно данным преобразования Кубелки-Мунка нанопорошок меди имеет две полупроводниковые фазы. Фаза с меньшей массовой долей эффективной (менее 20%) обладает оптической шириной запрещенной около 1,34 эΒ. Известно, ЗОНЫ что после производственного воздействия реакционная способность поверхности наночастиц металлической меди, полученных с ЭBП, высока. Когда наночастицы помощью метода меди

оказывается на открытом воздухе, сразу возникает агрегация изза окисления поверхности наночастиц. Чтобы избежать этой проблемы, используется инертная среда, такая как аргон или азот [6].

Можно предполагать, что в исследованном нанопорошке меди, металлические наночастицы покрыты плотным слоем полупроводниковых оксидов Cu₂O и CuO.

Литература

1) Zhang Y., Zhu P., L, G., Zhao T., Fu X., Sun R., Feng Z., Wong C.P. Facile preparation of monodisperse, impurity-free, and antioxidation copper nanoparticles on a large scale for application in conductive ink. // ACS Appl. Mater. Interface. 2013. Vol. 6. P.560–567.

2) S. Wahyudi, S. Soepriyanto, M. Z. Mubarok, S. Sutarno. Synthesis and Applications of Copper Nanopowder – A Review. // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2018. Vol. 395, 012014.

3) P.K. Dash and Y. Balto. Generation of Nano-copper Particles through Wire Explosion Method and its Characterization. // Research Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2011. Vol. 1. №1. P. 25-33.

4) S.P. Zhuravkov, A.V. Pustovalov, M.A. Kuznetsov, S.R.Zhantuarov. Influence of conditions of copper wires electric explosion on dispersity of produced nanopowders. // Applied Mechanics and Materials. 2014, Vol. 682. P. 324-326.

5) R. Bajaja, A. K. Tiwari, A. R. Dixit. Current trends in electric discharge machining using micro and nano powder materials - A Review. // Materials Today: Proceedings. 2015. Vol. 2. P. 3302 – 3307.

6) D. L. Feldheim and C. A. Foss Jr. Metal Nanoparticles; Synthesis, Characterization, and Applications. Marcel Dekker, New York, 2002.
ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИТИЙ-СОДЕРЖАЩИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ МОЛИБДАТА БАРИЯ-ГАДОЛИНИЯ

А.В. Лебедев, С.А. Аванесов, А. Хаммуд, Л.В. Васильева

350040, Кубанский государственный университет, ул. Ставропольская 149, Краснодар, Россия, avlbdv@gmail.com

Abstract. This work, a part of the ternary system $BaMoO_4$ - $Gd_2(MoO_4)_3$ - Li_2MoO_4 has been investigated. It has been shown that the ternary compounds formed in the system are solid solutions based on $BaGd_2(MoO_4)_4$ with 0 to 90% filling of cation vacancies as the lithium content in the solid solution increases.

Двойной молибдат бария-гадолиния BaGd₂(MoO₄)₄, а также тройные соединения на его основе, содержащие Li, являются перспективными лазерными материалами [1-7], нелинейными средами [8] и люминофорами [9, 10]. Бинарные системы, образующие тройную диаграмму BaMoO₄-Gd₂(MoO₄)₃-Li₂MoO₄ (рис. 1), изучены достаточно подробно [11-13]. Известно, что система ВаМоО₄-Li₂MoO₄ является эвтектической [11], в системе $BaMoO_4$ - $Gd_2(MoO_4)_3$ образуется одно промежуточное соединение $BaGd_2(MoO_4)_4$, структурой моноклинной плавящееся С конгруэнтно [12], а в системе Li_2MoO_4 - $Gd_2(MoO_4)_3$ образуется два соединения с моноклинно-искаженной шеелитоподобной структурой LiGd(MoO₄)₂ и LiGd₅(MoO₄)₈, имеющих широкие области гомогенности (50-100% Gd₂(MoO₄)₃) [13]. При этом в тройной диаграммы BaMoO₄-Gd₂(MoO₄)₃-Li₂MoO₄ рамках К настоящему моменту хорошо изучен только один разрез ВаМоО₄ - LiGd(MoO₄)₂ [14]. На данном разрезе обнаружено тройное соединение, для которого авторами работы установлен состав Li₃Ba₂Gd₃(MoO₄)₈. При изучении данного состава и попытках монокристаллов $Li_3Ba_2Gd_3(MoO_4)_8$ выращивания различные исследователи отмечают инконгруэнтный характер плавления [3-5] или наличие обратимого структурного перехода в твердой фазе [6,7].

Соединение BaGd₂(MoO₄)₄ представляет собой моноклинноискаженную шеелитовую структуру типа СаМоО₄, с катионными частично заполненными Ba^+ и Gd^{3+} , позициями, а также [15] (условная формула вакансиями соединения $\Box^{0}Ba^{2+}Gd^{3+}(MoO_{4})^{2}_{4},$ _ катионная вакансия). Состав Li₃Ba₂Gd₃(MoO₄)₈ предполагает аналогичное ПО структуре соединение, но полностью катионными С заполненными позициями [14]. Допуская возможность образования твердых частичным растворов заполнением катионных вакансий С BaGd₂(MoO₄)₄ ионами Li⁺, в настоящей работе были исследованы разрез тройной диаграммы, содержащий BaGd₂(MoO₄)₄ И $Li_3Ba_2Gd_3(MoO_4)_8$ (AB на рис. 1), а также разрез $BaGd_2(MoO_4)_4$ -Li₂MoO₄ (AC на рис. 1). Данное исследование направлено на уточнение природы образования тройного молибдата литиябария-гадолиния.



Рис. 1. Система BaMoO₄-Gd₂(MoO₄)₃-Li₂MoO₄ (пунктиром схематично отмечены линии двойных эвтектик).

Исследуемые составы синтезировались путем твердофазной реакции при температурах 500-850°C в течение не менее 24 часов. Исходные реактивы $BaCO_3$, Li_2CO_3 , Gd_2O_3 , MoO_3 квалификации не ниже ч.д.а подвергались предварительной сушке при 350°C, затем смешивались в необходимых пропорциях

и помещались в печь сопротивления. Gd₂O₃ дополнительно прокаливался при 1000°С для удаления следов карбонатов и гидрооксидов. Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре SHIMADZU XRD - 7000. Дифференциальнотермический анализ (ДТА) полученных композиций проводился на дериватографе Q-1500D со скоростью нагрева и охлаждения комбинационного 10°С/мин. Спектры рассеяния (KP) записывались с помощью двойного монохроматора ДФС-24 при возбуждении лазером на парах меди (длина волны 510.6 нм).

Рентгенофазовый анализ составов Li_{1 5x}BaGd_{2-0 5x}(MoO₄)₄ (сечение АВ на рис. 1) показал образование ряда твердых растворов с моноклинной структурой $BaGd_2(MoO_4)_4$ при $0 \le x \le 0.9$. В данном диапазоне концентраций наблюдается непрерывное положений Положения смещение пиков. пиков на дифрактограммах составов x=0.9 и x=1 совпадают (последний coctaby $Li_3Ba_2Gd_3(MoO_4)_8)$, соответствует при ЭТОМ на дифрактограмме состава x=1 обнаруживаются слабые рефлексы соединения Li₂MoO₄. Дифрактограммы составов Li_{1.6x}Ba_{1-0.2x}Gd₂₋ $_{0.4x}$ (MoO₄)₄ (сечение AC на рис. 1) при $0 \le x \le 0.9$ также соответствуют ряду твердых растворов Li_{1.5x}BaGd_{2-0.5x}(MoO₄)₄, при этом дополнительно присутствуют рефлексы соединения LiGd(MoO₄)₂. По-видимому, твердые растворы образуются в узкой области соотношения Ва и Gd (жирная линия на разрезе АВ рис. 1).

На рис. 2 представлены спектры КР составов Li_{15x}BaGd₂₋ диапазоне 700-1000 см⁻¹, _{0.5x}(MoO₄)₄. Спектры записаны В $[MoO_4]^{2-}$ включающем внутренние колебания анионного [8]. В комплекса зависимости ОТ состава наблюдается непрерывная перестройка спектра, состоящего ИЗ сложных широких полос. Полосы в диапазоне 700-800 см⁻¹ являются хорошо разрешенными, и из рисунка видно, что при 0≤*x*≤0.9 происходит их плавное смещение. При *х*>0.9 положение и форма полос спектра КР становятся неизменными, а при x>1.2 на обнаруживаются дополнительные спектрах полосы, принадлежащие, по-видимому, BaMoO₄ и Li₂MoO₄. Сказанное подтверждает существование твердых растворов Li_{1.5x}BaGd₂₋ $_{0.5x}(MoO_4)_4$ при 0 $\leq x \leq 0.9$. Уширение полос с ростом *x*, по мере заполнения катионных вакансий вплоть до x=0.9 говорит об

увеличении степени разупорядоченности среды за счет встраивания в матрицу ионов Li^+ и перераспределения катионов Ba^{2+} и Gd^{3+} .



Рис. 2. Спектры КР составов Li_{1.5x}BaGd_{2-0.5x}(MoO₄)_{4.}

На рис. З представлены кривые ДТА некоторых составов исследуемых разрезов тройной системы. Рассмотрим разрез,

соответствующий составам $Li_{1.5x}BaGd_{2-0.5x}(MoO_4)_4$ (разрез AB на рис. 1).



Рис. 3. Кривые ДТА составов Li_{1.5x}BaGd_{2-0.5x}(MoO₄)₄ и Li_{1.6x}Ba_{1-0.2x}Gd_{2-0.4x}(MoO₄)₄ (на рис. 1 разрезы АВ и АС соответственно).

При $0 \le x \le 0.8$ на кривых нагрева наблюдается только по одному эндотермическому пику в области 1000-1100 °C, соответствующему, очевидно, плавлению, то есть ликвидусу системы. При этом на кривых охлаждения при $x \ge 0.6$ становится заметен второй пик в районе 600 °C. Отметим, что, во-первых – при повторном цикле ДТА данный пик наблюдается уже и на кривой нагрева (рис. 4), во-вторых – поведение кривой ДТА не зависит от температуры синтеза материала выше или ниже этого пика (600 °C или 800 °C). Следовательно, тепловой эффект не является проявлением структурного перехода в твердой фазе, а,

скорее всего, соответствует эвтектике и возникает вследствие смещения состава расплава в процессе кристаллизации инконгруэнтного соединения.

В силу сказанного и принимая во внимание данные РФА и КР-спектроскопии, можно заключить, что твердые растворы в данной системе плавятся инконгрузнтно, а пик в районе 600 °C соответствует тройной эвтектике треугольника ВаМоО₄ BaGd₂(MoO₄)₄ - Li₂MoO₄ рис 1. При $1 \le x \le 2$ данный пик виден и на кривых нагрева первого цикла, подтверждая, что область твердых растворов находится в пределах x<1. При 2<x<4 пик плавления размазывается, а на кривых охлаждения обнаруживаются три пика. По-видимому, данная область концентраций разреза АВ тройной системы оказывается слева от линии двойной эвтектики $BaMoO_4$ $Li_{1.5x}BaGd_{2-0.5x}(MoO_4)_4$ растворов И твердых (схематически показана пунктиром на рис. 1), тогда при охлаждении расплава первый пик соответствует ликвидусу (кристаллизация ВаМоО₄), второй – двойной эвтектике, а третий - тройной эвтектике треугольника BaMoO₄ - BaGd₂(MoO₄)₄ -Li₂MoO₄. Состав x=4 принадлежит двойной системе с простой эвтектикой BaMoO₄ - Li₂MoO₄ (точка В на рис. 1), и кривая ДТА тепловых эффекта, соответствующих демонстрирует два ликвидусу и эвтектике.



Рис. 4. Кривая ДТА состава Li_{1.5x}BaGd_{2-0.5x}(MoO₄)₄ при x=0.8. Показано два цикла нагрева-охлаждения, цифры указывают последовательность циклов.



Рис. 5. Диаграммы разрезов Li_{1.5x}BaGd_{2-0.5x}(MoO₄)₄ и Li_{1.6x}Ba_{1-0.2x}Gd_{2-0.4x}(MoO₄)₄ (на рис. 1 разрезы AB и AC соответственно). Кругами отмечены точки, полученные по кривым ДТА, квадратами - точки, полученные по спектрам КР монокристаллов. Пунктиром схематически показано продолжение линии солидуса.

Исходя из данных ДТА, по кривым охлаждения построена диаграмма разреза $Li_{1.5x}BaGd_{2-0.5x}(MoO_4)_4$ (рис. 5, слева). Здесь кривая 1 соответствует ликвидусу, кривая 2 – двойной эвтектике, линия 3 – тройной эвтектике системы. Точка *е* показывает пересечение разреза с линией двойной эвтектики тройной системы. Таким образом, разрез не является бинарным.

Кривые ДТА разреза Li_{1.6x}Ba_{1-0.2x}Gd_{2-0.4x}(MoO₄)₄ (разрез AC на рис. 1) показаны на рис. 3 справа. Здесь при x<1 также наблюдается только один пик плавления на кривых нагрева и два пика на кривых охлаждения при х≥0.5. Учитывая результаты соответствует область PΦA. данная эвтектическим смесям твердых растворов Li_{1.5x}BaGd_{2-0.5x}(MoO₄)₄ и LiGd(MoO₄)₂. Можно предположить, что эвтектика является вырожденной и на ДТАкривых нагрева сливается с пиком плавления. В частности, как можно видеть на рис 3 справа для состава x=0.5, пик плавления явно имеет двухстадийный характер. При 1*≤x≤*4 на кривых нагрева возникает второй пик в области 700 °C, а пик плавления постепенно размывается с ростом х. Диаграмма, построенная по

кривым охлаждения составов $Li_{1.6x}Ba_{1-0.2x}Gd_{2-0.4x}(MoO_4)_4$, представлена на рис. 5 справа. Отметим, что, учитывая результаты РФА, данный разрез не является бинарным, а диаграмма отражает область кристаллизации твердых растворов $Li_{1.5x}BaGd_{2-0.5x}(MoO_4)_4$, находящихся на другом разрезе тройной системы.



Рис. 6. Спектры КР монокристаллов, выращенных из расплавов Li_{1.5x}BaGd_{2-0.5x}(MoO₄)₄ и Li_{1.6x}Ba_{1-0.2x}Gd_{2-0.4x}(MoO₄)₄ (величина *x* на рисунках показывает состав расплава).

Для уточнения вида кривых солидуса на исследуемых двойных разрезах, были выращены монокристаллы из расплавов различного состава. Кристаллы выращивались в платиновом тигле на затравку BaGd₂(MoO₄)₄. Спектры КР полученных кристаллов представлены на рис. 6. Сравнение рис. 2 и рис. 6 показывает, что спектры КР кристаллов соответствуют спектрам твердофазно-синтезированных порошков Li_{1.5x}BaGd_{2-0.5x}(MoO₄)₄ диапазона концентраций 0≤x≤0.9, однако состав кристалла не совпадает С составом расплава, смещаясь В сторону Положение хорошо разрешенной $BaGd_2(MoO_4)_4$. полосы В области 700-750 см⁻¹ заметно меняется в зависимости от x, что позволяет оценить величину вхождения ионов Li⁺ в кристалл.



Рис. 7. а – зависимости положения КР-полосы от состава в твердофазно синтезированных порошках Li_{1.5x}BaGd_{2-0.5x}(MoO₄)₄ (закрашенные круги), а также от состава расплавов Li_{1.5x}BaGd_{2-0.5x}(MoO₄)₄ и Li_{1.6x}Ba_{1-0.2x}Gd_{2-0.4x}(MoO₄)₄ в выращенных монокристаллах (незакрашенные круги и квадраты, соответственно);

6 – зависимости состава кристаллов Li_{1.5x}BaGd_{2-0.5x}(MoO₄)₄ от состава расплавов Li_{1.5x}BaGd_{2-0.5x}(MoO₄)₄ и Li_{1.6x}Ba_{1-0.2x}Gd_{2-0.4x}(MoO₄)₄ (незакрашенные круги и квадраты, соответственно), полученные по данным рис. 7а.

На рис. 7 показаны зависимости положения КР полосы от состава в твердофазно синтезированных порошках и от состава расплава в монокристаллах, а также полученные по этим данным зависимости состава кристаллов от состава расплавов. Рис. 76 при росте монокристаллов Li_{1.5x}BaGd₂₋ демонстрирует, ЧТО рассматриваемой тройной $_{0.5x}(MoO_{4})_{4}$ рамках системы, В коэффициент распределения лития составляет величину 0.3-0.45, зависящую от состава расплава. В расплаве Li_{16r}Ba_{1-02r}Gd₂₋ $_{0.4x}$ (MoO₄)₄ с x=3 образуются кристаллы состава Li_{1.5x}BaGd₂. _{0.5x}(MoO₄)₄ с х≈0.9. По полученным данным были построены кривые солидуса на двойных разрезах рис. 5. Следует полностью подчеркнуть, что соединение С заполненными $Li_{3}Ba_{2}Gd_{3}(MoO_{4})_{8}$ (при x=1) в ходе катионными вакансиями настоящего исследования получить не удалось. По-видимому, данное соединение не образуются в рассматриваемой тройной системе, а твердые растворы ограничены областью $0 \le x \le 0.9$.

На основании полученных данных, необходимо отметить, что монокристаллы тройного соединения, исследуемые в работах [3-5], в действительности не соответствуют указанному авторами

работ составу Li₃Ba₂Gd₃(MoO₄)₈, а представляют собой твердые растворы с меньшим содержанием лития, а именно Li_{1.5x}BaGd_{2-0.5x}(MoO₄)₄ с x<0.9, поскольку составы расплава, используемые в данных работах лежат в области $2.33 \le x \le 2.64$ (см. рис. 7б). Требуют уточнения также и особенности образования тройных соединений в других системах, подобных исследуемой в настоящей работе, BaXO₄-Ln₂(XO₄)₃-Li₂XO₄, где Ln=La-Lu, Y, Bi; X=Mo,W [14, 16-20].

В результате проведенного исследования обнаружено, что соединения. образующиеся BaMoO₄тройные В системе $Gd_2(MoO_4)_3$ -Li₂MoO₄, лежат В широкой области твердых растворов на основе двойного молибдата BaGd₂(MoO₄)₄. Твердые растворы имеют общую формулу Li_{1.5x}BaGd_{2-0.5x}(MoO₄)₄ И образуются при $0 \le x \le 0.9$, при этом величина *x* характеризует степень заполнения катионных вакансий BaGd₂(MoO₄)₄ при различном содержании Li в твердом растворе. По спектрам КР увеличением обнаружено, ЧТО С x растет степень разупорядоченности твердых растворов. Построены диаграммы двойных разрезов Li_{1.5x}BaGd_{2-0.5x}(MoO₄)₄ при 0≤x≤4 и Li_{1.6x}Ba₁₋ $_{0.2x}$ Gd_{2-0.4x}(MoO₄)₄ при 0 $\leq x \leq 5$, которые показывают, что твердые растворы плавятся инконгруэнтно, и монокристаллы Li_{1.5x}BaGd₂₋ $0 \le x \le 0.9$ образуются $_{0.5x}(MoO_4)_4$ составов ИЗ расплавов, смещенных в сторону Li₂MoO₄.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и администрации Краснодарского края в рамках научного проекта №19-42-230002.

Литература

1. H. Zhu, Y. Chen, Y. Lin, X. Gong, Z. Luo, and Y. Huang, "Polarized spectral properties and laser demonstration of $Nd^{3+}:BaGd_2(MoO_4)_4$ cleavage crystal," J. Opt. Soc. Am. B 24, 2659-2665 (2007)

2. H. Zhu, Y. Chen, Y. Lin, X. Gong, Q. Tan, Z. Luo, Y. Huang, "Growth, spectral properties, and laser demonstration of $Yb^{3+}:BaGd_2(MoO_4)_4$ cleavage crystal", J. Appl. Phys. 101, 063109 (2007) 3. Song, M.; Wang, L.; Zhang, N.; Tai, X.; Wang, G. Crystal Growth and Spectroscopic Investigations of Tm³⁺:Li₃Ba₂Gd₃(MoO₄)₈ Crystal. Materials 2014, 7, 496-507

4. M. Song, W. Zhao, G. Wang, M. Zhao, L. Wang, "Growth, thermal and polarized spectral properties of Nd^{3+} -doped $Li_3Ba_2Gd_3(MoO_4)_8$ crystal",

J. of Alloys and Compounds 509, 2164-2169 (2011)

5. M. Song, L. Wang, M. Zhao, L. Zhang, G. Wang, "Optical spectroscopy, 1.5 μ m emission and up-conversion properties of Er³⁺-doped Li₃Ba₂Gd₃(MoO₄)₈ crystal", J. of Lumin.,Volume 131, 1571-1576 (2011)

6. A. García-Cortés, C. Cascales, C. Zaldo, "Growth, structural and spectroscopic properties of Yb^{3+} -doped $Li_{0.75}Gd_{0.75}Ba_{0.5}(MoO_4)_2$ crystals", Mater. Sci. Eng. B, 146 (2008), pp. 89-94

7. A. García-Cortés, C. Cascales, "Crystal Growth and Optical and Spectroscopic Characterization of the Ytterbium-Doped Laser Molybdate Yb–Li₃Gd₃Ba₂(MoO₄)₈", Chem. Mater., 20 (2008), pp. 3884-3891

8. Lebedev A.V., Avanesov S.A., Hammoud A. The study of barium-gadolinium, barium-yttrium and barium-bismuth double molybdates as a potential active media for microchip Raman lasers // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. 2019. Т. 16, №3. С. 63-67

9. Guo, C., Yang, H.-K., Fu, Z., Li, L., Choi, B.-C. and Jeong, J.-H. (2009), A Potential Red-Emitting Phosphor BaGd₂(MoO₄)₄:Eu³⁺ for Near-UV White LED. Journal of the American Ceramic Society, 92 (2009) 1713-1718.

10. Anthuvan John Peter, I. B. Shameem Banu, "Enhanced photoluminescence of $Li_3Ba_2Gd_3(MoO_4)_8$:Eu³⁺ red phosphor synthesized by mechanochemically assisted direct solid state reaction method at room temperature", Journal of Materials Science: Materials in Electronics 26(4), 2045–2052 (2015)

11. Tu Chen, "Crystal growth of $BaMoO_4$, $Bi_2O_3 \cdot 3MoO_3$ and $Bi_2O_3 \cdot 2MoO_3$ from molten salt solution by "pulling seed" method", J. Cryst. Growth, 20 (1973) 29-37

12. Fedorov N.F., Ipatov V.V., Rozhnovskaya G.I. Phase equilibria in the $BaMoO_4-Ln_2(MoO_4)_3$ systems (Ln = Nd or Gd) // Russ. J. Inorg. Chem. 1982. Vol. 27. P. 1019–1022

13. V.K. Trunov, A.A. Evdokimov, T.P. Rybakova, and T.A. Berezina, "Li and Na double tungstates and molybdates and rare earths with scheelite structure", Zh. Neorg. Khim., 24 (1979) 168-175

14. N.M. Kozhevnikova, V.P. Korsun, M.V. Mokhosoev, and F.P. Alekseev,"Triple molybdates of lithium, barium and rare-earth elements", Zh. Neorg. Khim., 35 (1990) 835-838

15. I. I. Kiseleva, M. I. Sirota, R. P. Ozerov, T.P. Balakireva, A.A. Majer," Double barium lanthanide molibdates $BaLn_2(MoO_4)_4$ ", Kristallografiya, 24 (1979) 1277–1279

16. Shang, M., Li, G., Kang, X., Yang, D., & Lin, J. Synthesis and Luminescent Properties of $Li_3Ba_2Y_3(MoO_4)_8:Ln^{3+}$ (Ln = Eu, Tb, Dy) Phosphors for UV-LEDs. Journal of The Electrochemical Society, 158 (2011)

17. Spiridonova, T. S., Savina, A. A., Kadyrova, Y. M., Belykh, E. P., Khaikina, E. G. New compounds $Li_3Ba_2Bi_3(XO_4)_8$ (X = Mo, W): synthesis and properties. Kondensirovannye Sredy I Mezhfaznye Granitsy = Condensed Matter and Interphases, 23 (2021) 73–80

18. Zhang, Lizhen; Huang, Yisheng; Wang, Guofu; Li, Hao; Wang, Guojian "Growth and structure of Nd^{3+} -doped $Li_3Ba_2Y_3(WO_4)_8$ crystal with a disorder structure", CrystEngComm, 12 (2010) 1307-1310

19. Hao Li, Lizhen Zhang, Guofu Wang, "Growth, structure and spectroscopic characterization of a new laser crystals Nd³⁺:Li₃Ba₂Gd₃(WO₄)₈", Journal of Alloys and Compounds, 478 (2009) 484-488

20. B. Xiao, L. Zhang, Z.Lin, Y. Huang, G. Wang, "Growth and spectral properties of Nd³⁺:Li₃Ba₂La₃(WO₄)₈ crystal", Optoelectronics and Advanced Materials - Rapid Communications, 6 (2012) 404-410

ОСОБЕННОСТИ РОСТА КРИСТАЛЛОВ BaGd₂(MoO₄)₄ ИЗ ЛИТИЙ-СОДЕРЖАЩИХ РАСПЛАВОВ

А.В. Лебедев, С.А. Аванесов, А. Хаммуд

350040, Кубанский государственный университет, ул. Ставропольская 149, Краснодар, Россия, avlbdv@gmail.com

Abstract. This work is devoted to study of single crystals grown from melts with compositions $\text{Li}_{1.5x}\text{BaGd}_{2-0.5x}(\text{MoO}_4)_4 \ 0 \le x \le 1$. The Raman spectra of the obtained crystals showed the formation of solid solutions based on $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$. The absorption spectra of Nd^{3+} doped solid solutions crystals did not show significant changes depending on the composition.

Кристаллы BaGd₂(MoO₄)₄ известны перспективные как [1], лазерные материалы для диодной накачки a также активной средой потенциально являются эффективной ДЛЯ комбинационного рассеяния [2]. вынужденного В ходе экспериментов по выращиванию BaGd₂(MoO₄)₄ из расплавов, содержащих молибдат было обнаружено лития, нами существенное изменение свойств получаемых монокристаллов в зависимости от содержания лития в расплаве. В настоящей работе представлены результаты данных экспериментов.

Кристаллы выращивались методом Чохральского ИЗ ТИГЛЯ. Использовались затравки $BaGd_2(MoO_4)_4$, платинового ориентированные вдоль кристаллографической плоскости (001). Скорость вращения кристалла составляла 20-30 об/мин, скорость мм/час. В случае высокого температурного вытягивания 1 (~100°С/см), зоне роста номинально градиента В чистые кристаллы BaGd₂(MoO₄)₄ росли в виде слитка приблизительно формы цилиндрической Получаемые (рис 1a). слитки представляли собой двойниковые сростки монокристаллических демонстрировали совершенную спайность. пластин И расслаиваясь на пластины толщиной ~1 мм при скалывании или любом механическом воздействии (распиловка, шлифовка). При низком градиенте в зоне роста (~1°С/см), кристаллы росли в виде пластины толщиной несколько мм (рис 1б). Таким образом,

обнаружилось, что при достижении небольшой толщины монокристаллической пластины скорость роста номинально чистого $BaGd_2(MoO_4)_4$ в направлении [001] стремится к нулю. Соединение $BaGd_2(MoO_4)_4$ представляет собой моноклинно-искаженную структуру шеелита типа $CaMoO_4$, в которой 3/4 катионных позиций заполнены ионами Ba^+ и Gd^{3+} , а 1/4 позиций - вакансиями [3]. Вакансии расположены слоями параллельно плоскости (001). По-видимому, этим объясняется крайне слабая химическая связь и критически низкая скорость роста кристалла в направлении [001].



Рис. 1. *а* – кристалл BaGd₂(MoO₄)₄, выращенный при высоком температурном градиенте, и пластины, образованные в результате расслаивания кристалла; *б* – кристалл BaGd₂(MoO₄)₄, выращенный в условиях низкого градиента.

Ha 2 представлены комбинационного рис. спектры рассеяния (КР) монокристаллов, полученных из расплавов с увеличением содержанием *x*. C x наблюдается разным непрерывная перестройка спектра со смещением и уширением колебательных полос, что говорит об образовании твердых полос позволяет заключить, растворов. Уширение что при Li^+ встраивании ИОНОВ В кристалл растет степень разупорядоченности результате В статистического перемешивания ионов в катионных позициях, о чем также

говорят результаты исследования структуры тройного молибдата Li₃Ba₂Gd₃(MoO₄)₈ [5].



Рис. 2. Спектры КР монокристаллов, выращенных из расплавов Li_{1.5x}BaGd_{2-0.5x}(MoO₄)_{4.}

Структура последнего аналогична $BaGd_2(MoO_4)_4$, но с полностью заполненными катионными позициями. Эксперименты по выращиванию монокристаллов показали, что при содержании молибдата лития в расплаве х≥0.6 исчезает склонность к расслаиванию получаемых слитков (рис. 3). При приблизительно градиенте растут кристаллы малом прямоугольного сечения с выраженными гранями (рис 3а), при происходит рост увеличении градиента кристаллов (рис. 3б). По-видимому, эллиптического сечения частичное вакансий В твердых заполнение катионных растворах, полученных из расплавов $(1-x)BaGd_2(MoO_4)_4 - xLi_3Ba_2Gd_3(MoO_4)_8$ усиливает химическую связь и повышает скорость роста в направлении [001] кристалла.

Были выращены монокристаллы твердых растворов, легированные 2 ат. % Nd^{3+} . На рис. 4 представлены спектры поглощения полученных кристаллов. Можно видеть, что при увеличении *x* в расплаве вплоть до 1, спектральные свойства Nd^{3+} практически не меняются. Таким образом, введение лития в расплав, позволяет получать объемные монокристаллы, не

имеющие тенденции к расслаиванию, при этом, не оказывая существенного влияния на лазерные свойства среды.





Рис. 3. Монокристалл, выращенный из расплава состава $0.4BaGd_2(MoO_4)_4 - 0.6Li_3Ba_2Gd_3(MoO_4)_8$ в условиях низкого (а) и высокого (б) температурных градиентов.



Рис. 4. Спектры поглощения легированных Nd^{3+} монокристаллов, выращенных из расплавов $Li_{1.5x}BaGd_{2-0.5x}(MoO_4)_{4.}$

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и администрации Краснодарского края в рамках научного проекта №19-42-230002.

Литература

1. H. Zhu, Y. Chen, Y. Lin, X. Gong, Z. Luo, and Y. Huang, "Polarized spectral properties and laser demonstration of $Nd^{3+}:BaGd_2(MoO_4)_4$ cleavage crystal," J. Opt. Soc. Am. B 24, 2659-2665 (2007)

2. Lebedev A.V., Avanesov S.A., Hammoud A. The study of barium-gadolinium, barium-yttrium and barium-bismuth double molybdates as a potential active media for microchip Raman lasers // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. 2019. Т. 16, №3. С. 63-67

3. I. I. Kiseleva, M. I. Sirota, R. P. Ozerov, T.P. Balakireva, A.A. Majer," Double barium lanthanide molibdates $BaLn_2(MoO_4)_4$ ", Kristallografiya, 24 (1979) 1277–1279

4. Solskii, I. & Sugak, Dmytro & Vakiv, M.M.. "Growing Large Size Complex Oxide Single Crystals by Czochralski Technique for Electronic Devices", Acta Physica Polonica A., 124 (2013) 314-320

5. Klevtsova, R.F., Vasil'ev, A.D., Glinskaya, L.A., Kruglik, A.I., Kozhevnikova, N.M., & Korsun, V.P., "Crystal structure investigation of ternary molybdates $Li_3Ba_2Ln_3(MoO_4)_8$ (Ln = Gd, Tm)", Journal of Structural Chemistry, 33 (1992) 443-447

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ, СПЕКТРАЛЬНЫХ И РАЗМЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОЧАСТИЦ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

С.С. Ануфрик, С.Н. Анучин

Учреждение образования «Гродненский государственный университет имени Янки Купалы», кафедра теоретической физики и теплотехники, Республика Беларусь 230009, г. Гродно, БЛК 5, anufrick@grsu.by, fxmioos@mail.ru

Abstract. The process of formation of nanoparticles during ablation of silver, gold, titanium, copper and nickel by pulsed radiation of a YAG: Nd³⁺ laser in distilled water has been experimentally studied. The absorption spectra of colloidal solutions of nanoparticles were obtained. It is shown that the resulting nanoparticles of silver, gold, titanium, copper, nickel are characterized by plasmon resonance lying in the UV and visible spectral range. The sizes of nanoparticles were determined by atomic force microscopy. The morphology of the surface is studied and the sizes of the investigated nanostructures are determined. Most of the particles are in the range 30-100 nm.

Keywords: laser ablation, water solutions, non-ferrous metals, nanoparticles, atomic force microscopy, UV-VIS spectroscopy

Введение

Области применения наночастиц настоящее время В чрезвычайно широки материаловедение; биотехнологии; _ полупроводники; сверхёмкие магнитные носители; химические нанокатализаторы, наносорбенты, нанооптоэлектроника и многое другое. [1] Их широкое применение и использование в различных сферах производственной деятельности и науке связано, с с уникальными свойствами образом, наночастиц, главным обусловленными размерными эффектами, высокой оптической нелинейностью и явлением плазмонного резонанса. [2] Наличие этих специфических свойств и особенностей служит основой для более детального исследования наноразмерных структур. При этом, актуальной задачей является получение и исследование

наночастиц различных металлов, позволяющих модифицировать их свойства и создавать новые композитные материалы и сплавы с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Объекты исследования

Объектами исследования являлись образцы цветных металлов (серебро, золото, титан, медь, никель). Степень чистоты металлов исследовалась на спектрометре энергий рентгеновского излучения CEP-01 «ElvaX», согласно методике MBИ.MH 4092-2011. Результаты представлены в таблице 1. Как видно из таблицы концентрация серебра в образце составила 98,998 %, в образце из золота – 99,99 %, в образце из титана – 99,379 %, в образце из меди – 95,228 %, а в образце никеля - 99,278 %.

Ag			Au			Ti			Cu			Ni		
Α	Эл	Конце	Α	Эл	Конце	Α	Эл	Конце	Α	Эл	Конце	Α	Эл	Конц
т.	еме	нтрац	т.	еме	нтрац	т.	еме	нтрац	т.	еме	нтрац	т.	еме	ентр
но	HT	ия, %	но	HT	ия, %	но	HT	ия, %	но	HT	ия, %	но	HT	ация,
ме			ме			ме			ме			ме		%
р			р			р			р			р		
47	Ag	99.99 8	79	Au	99.99 8	22	Ti	99,37 9	23	V	0.506	22	Ti	0.65
30	Zn	0.002	29	Cu	0.001	26	Fe	0,577	28	Ni	4.266	25	Mn	0.07
			47	Δα	0.001	78	Dt	0.044	29	Cu	95.22	28	Ni	99.27
				Ag	0.001		Γl	0,044		Cu	8			8

Таблица 1. Концентрация и элементный состав примесей в образцах исследуемых металлов

Получение наночастиц цветных металлов проводилось на экспериментальной установке с использованием Nd³⁺:YAGлазера методом лазерной абляции в дистиллированной воде (рисунок 1). Образцы помещались в стеклянную кювету с дистиллированной водой объемом 20 мл. Лазерный пучок (длина волны 532 нм, энергия в импульсе 100 мДж, частота следования импульсов 10 Гц) фокусировался длиннофокусной линзой (F=614 мм) на поверхность мишени в жидкости. Наработка наночастиц проводилась в течение 20 минут.



Nd³⁺:YAG – лазер (Lotis LS-2147); CΦ – светофильтр C3C-23; П - поворотная призма; Л – фокусирующая линза (f=614 мм); К – кварцевая кювета с дистиллированной водой; М – мишень (металл)

Рис. 1. Экспериментальная установка для получения наночастиц методом лазерной абляции в жидкости.

Исследования морфологии поверхности и размерных параметров наночастиц различных металлов проводились на атомно-силовом микроскопе NT-206.

Спектры поглощения полученных коллоидных растворов наночастиц цветных металлов измерялись на спектрометре Specord 200.

Спектры поглощения растворов наночастиц серебра и золота представлены на рисунках 2 а и 3 а.



Рис. 2. Спектр поглощения коллоидного раствора серебра (а) и ACM-изображения осаждённых наночастиц (б).

Из рисунков видно, что спектры поглощения коллоидных растворов имеют характерные максимумы: для наночастиц серебра – 410 нм, для наночастиц золота – 540 нм. Оптическая плотность раствора наночастиц серебра равнялась 0,35D, что соответствует концентрации ~ $3,5\cdot10^{-5}$ моль/дм³, а золота – 0,3D – ~ $3,0\cdot10^{-5}$ моль/дм³ [3].

Анализ приведенных АСМ изображений показывает, что наночастицы серебра на поверхности образуют неравномерное покрытие, состоящее из мелких (10-20 нм) и более крупных (порядка 100 нм) частиц серебра, преимущественно конусообразной формы (рисунок 2, б). При этом количество частиц размерности 10-20 нм значительно превышает количество больших.

На рисунке 3, б приведены снимки АСМ микроморфологии поверхности с наночастицами золота.



Рис. 3. Спектр поглощения коллоидного раствора золота (а) и ACM-изображения осаждённых наночастиц (б).

Для наночастиц золота, изображенных на рисунке, характерна близкая к сферической форма наиболее мелких частиц. Из снимка можно выделить три типоразмера наночастиц. Средний размер наиболее мелких соответствует размерности 30-40 нм, средних – 50-80 нм и крупных (вероятно, агрегаты из нескольких наночастиц) – 100 нм и более. По сравнению с серебром (рисунок 7), на снимке наблюдается значительно большее общее количество адсорбированных наночастиц, что может быть связано с физико-химическими особенностями Частицы расположены обособлено. Наличие золота. разноразмерных наночастиц в растворе приводит к уширению основной полосы поглощения наночастиц золота, что И наблюдается на рисунке 3 а [3].

На рисунке 4, а приведен спектр поглощения наноструктур никеля, полученных при выпаривании 500 мкл коллоидного раствора.



 а)
 б)
 Рис. 4. Спектр поглощения водного раствора наночастиц никеля (а) и АСМизображения осаждённых наночастиц (б).

Из рисунка видно, что максимум поглощения коллоидного раствора никеля имеет растянутый вид ($\Delta\lambda = 250-300$ нм). Оптическая плотность раствора наночастиц никеля $\approx 0,2D$, что соответствует концентрации $\sim 2,0\cdot10^{-5}$ моль/дм³[4].

Для выяснения размера и формы осаждённых на поверхности наноструктур исследовалась их микроморфология. На рисунке 4, б приведено АСМ-изображение наноструктур никеля, полученных при выпаривании 500 мкл коллоидного раствора.

Как видно, на снимке присутствуют как отдельные крупные, образующие скопления так И меньшие ПО размерам пирамидальные частицы. Средний размер наблюдаемых отдельных наночастиц варьируется в пределах 90-130 нм. Конгломераты наночастиц имеют размеры около 1 мкм в высоту и 2-5 мкм в ширину, образуя ещё более крупные структуры.

Возможной причиной конгломерации наночастиц может являться отсутствие стабилизатора (ТЭА или других) в водном растворе. [4]

На рисунке 5, а приведен спектр поглощения наноструктур меди, полученных при выпаривании 500 мкл коллоидного раствора.



Рис. 5. Спектр поглощения водного раствора наночастиц меди.

Из рисунка видно, что спектр имеет 2 максимума поглощения: первый, растянутый пологий ($\Delta\lambda = 350-520$ нм) и второй, узкий, более интенсивный ($\Delta\lambda = 550-630$ нм). Оптическая плотность раствора наночастиц меди находится в диапазоне $\approx 1,5-1,7$ D, что соответствует концентрации $\sim 1,5-1,7\cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

Как известно из [5], для наночастиц существует зависимость оптической плотности раствора от размеров наночастиц. При наличии в растворе наиболее мелких (десятки нм) изолированных наночастиц, спектр поглощения характеризуется узкой И интенсивной полосой поглощения. Увеличение размеров наночастиц сопровождается длинноволновым сдвигом И расширением основной полосы поглощения. Следовательно, разброс размеров большой полученных наночастиц меди широкую полосу поглощения и низкую обусловливает их интенсивность спектра (рисунок 5).



Рис. 6. АСМ изображения наноструктур меди.

Как видно, на снимках АСМ присутствуют как отдельные крупные, так и образующие скопления меньшие по размерам Средний наблюдаемых пирамидальные частицы. размер наночастиц варьируется в пределах 20-50 нм. отдельных Конгломераты наночастиц имеют размеры около 0,5-1 мкм в высоту и 2-5 мкм в ширину, образуя ещё более крупные структуры. Возможной причиной конгломерации наночастиц может являться отсутствие стабилизатора (ТЭА или других) в водном растворе [4] либо физико-химические особенности металла.

На рисунке 7, а приведен спектр поглощения коллоидного раствора титана.



Рис. 7. Спектр поглощения водного раствора наночастиц титана (a) и ACMизображения осаждённых наночастиц (б).

Как видно из рисунка, наблюдаемый максимум поглощения наночастиц титана расположен в УФ-области и равен 275 нм. Максимум в области 190-200 нм соответствуют поглощению кварцевой кюветы спектрофотометра. При данных условиях абляции максимальная оптическая плотность раствора наночастиц титана равнялась 0,35D, Данное значение оптической плотности соответствуют концентрации наночастиц 0,35•10⁻⁵ моль/л [6].

Изображения наноструктур титана представлены на рисунке 7,б. Как видно, у титана наблюдаются наиболее невыразительные АСМ изображения. Фронтальные АСМ снимки из-за обилия срывов не дают четкого представления о структуре поверхности, тогда как боковая 3D проекция показывает наличие сплошного покрытия из мелких (до 30 нм) игольчатых наночастиц с вкраплениями более массивных (до 100 нм).

Показано что на ACM изображении золота, по сравнению с ACM изображением серебра, наблюдается значительно большое общее количество адсорбированных наночастиц, что может быть связано с физико-химическими особенностями золота. Частицы расположены обособлено. Наличие разноразмерных наночастиц в растворе приводит к уширению основной полосы поглощения наночастиц золота. Отличие оптической плотности наночастиц различных металлов, по-видимому, связано с различием их физико-химических свойств, а также коэффициентов отражения металлических образцов при абляции. В частности, для образца титана отмечено почернение поверхности в облучаемой зоне. Выяснено что большой разброс размеров полученных наночастиц никеля и меди обусловливает их широкую полосу поглощения и низкую интенсивность спектра.

Литература

1. Иванов, А.М. Получение наночастиц при лазерной абляции металлических поверхностей в жидкости и исследование полученных структур оптическими методами / А.М. Иванов, Н.А. Мыслицкая, М.С. Капелевич // Изв. КГТУ. - 2011. - № 23. - С. 18-24.

2. Ануфрик, С.С. Морфология тонких пленок наночастиц золота и серебра, адсорбированных на стеклянных подложках из

коллоидных растворов / С.С. Ануфрик [и др.] // Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии: сб. докладов XI Междунар. конф., Минск, 21-24 октября 2014 г. - Минск : Беларуская навука, 2014 - С.42-47.

3. Ануфрик, С.С. Размерные параметры наночастиц серебра и золота полученных при лазерной абляции в воде / С.С. Ануфрик, С.Н. Анучин // Приоритетные направления инновационной деятельности в промышленности. Часть 1: сб. науч. ст. одиннадцатой междунар. науч. конф., Казань, 29-30 ноября 2020 г. – Казань: ООО "Конверт", 2020. – С. 17-21.

4. Анучин, С.Н. Особенности лазерной абляции никеля / С.Н. Анучин, Е.А. Козлов // Физика конденсированного состояния : материалы XXIX междунар. науч.-практ. конф. аспир., магистр. и студ. (Гродно, 22-23 апр. 2021 г.) / Учреждение образования "Гродненский государственный университет имени Янки Купалы" ; гл. ред. Г.А. Гачко ; редкол.: Н.Г. Валько [и др.]. – Гродно : ГрГУ им. Янки Купалы, 2021. – С. 10-12.

5. Li, W. R. Antibacterial activity and mechanism of silver nanoparticles on Escherichia coli. / W.R. Li [et al.] // Appl Microbiol Biotechnol. – 2010 Jan; 85(4): 1115-22.

6. Ануфрик, С.С. Морфология поверхностных наноструктур цветных металлов, осажденных из растворов аблированных наночастиц / С.С. Ануфрик, С.Н. Анучин, И.Г. Сергиенко // Веснік ГрДУ імя Янкі Купалы. Сер. 6, Тэхніка. – 2021. – Т. 11. – № 1. – С. 59-65.

НЕЛИНЕЙНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ОСОБЕННОСТИ ДЕГРАДАЦИЯ ОПТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Ф.Н. Игнатьев

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

Abstract. The influence of operating radiation on diffraction quality optical systems is carried out. It is shown that the high-power operating radiation can cause temporary disruption of the operability of optical systems due degradation of the image quality.

Развитие технологий предполагает работу лазерных современных оптических систем с световыми полями большой мощности. В присутствие поглощения излучения в полосе рабочих частот в элементах оптических систем и сопровождающего его дефектообразования¹, материальные параметры оптических систем могут испытывать возмущения, способные привести к временному ухудшению качества формируемого изображения, вплоть ДО возникновения состояния отказа ОС. Последний тезис обусловлен хорошо извесным фактом, что большинство первичных дефектов, инициируемых в процессах ионизации и возбужения атомов в твердых телах нестабильно и в результате процессов перезарядки и реакций дефектов лишь часть из них переходит в метастабильные состояния, другая, их большая часть, полностью отжигается в течение относительно «малых» временных промежутков, HO сопоставимых с временами регистрации сигнальных полей. Об экспериментальных ЭТОМ говорят результаты исследований люминесценции, кинетики наведенного поглощения, фотоупругости и т.д. Время релаксации первичных дефектов в оптических материалах варьируется в очень широких пределах, перекрывающих величины временных разрешений, предъявляемых к различным информационным оптическим системам.

В условиях дефектообразования функциональные свойства ОС могут ухудшаться вследствие деформаций элементов и

¹ Здесь и далее термины «дефект», «дефектообразование» используется для обозначения всякого возмущения электронного и колебательного состояния среды ионизирующим излучением.

изменений диэлектрических характеристик. Ограничиваясь влиянием дефектообразования лишь на диэлектрические параметры элементов ОС, проанализируем условия возникновения функциональных отказов ОС и их свойства.

Учитывая, что перечисленные возмущения диэлектрических параметров могут быть описаны некими функциями концентрации *n* первичных дефектов, обсудим вкратце вопрос оценки величины $n \equiv n(t, \vec{r})$.

Генерация дефектов имеет случайный характер и может рассматриваться как пуассоновский дельта-коррелированный процесс с релаксацией, определяемой эффективным временем т. дефектов, Эволюцию концентрации В актуальных ДЛЯ рассматриваемой проблемы ситуациях, можно описать $\varphi_{t}(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \exp\left[-\frac{(n-M)^{2}}{2\sigma^{2}}\right].$ выражением [1] (1)

Здесь: $\varphi_t(n)$ - плотность вероятности обнаружить концентрацию первичных дефектов в элементе ОС в момент времени t в промежутке (n, n + dn); $M = v\tau \hat{n}_0 [1 - exp(-t/\tau)]$ - центр распределения $\varphi_t(n)$ в момент времени t; $\sigma_s^2 = v\tau (\hat{n}_0^2/2)[1 - exp(-2t/\tau)]$ - дисперсия распределения в момент времени t; \hat{n}_0 - эффективность дефектообразования при поглощении фотона, v - частота поглощения фотонов в единичном объеме в единицу времени.

Параметры определяющие функциональное состояние ОС могут быть описаны линейными функциями вида у.п. Константы у_i (i=1,2,...) определяются как свойствами ОС, так и свойствами OC. Область материалов элементов значений параметров $\gamma_i n \geq (\gamma_i n)_0$ будет отвечать состояниям нарушения работоспособности ОС, т.е. состояниям отказа. Изложенные представления позволяют сформулировать методы оценки ОС, следуя общей методологии [2]. показателей надежности OC, Например, вероятность отказа Q(t),определяется вероятностью нахождения величин состояниях, $\gamma_i n$ В принадлежащих области отказов, т.е.

$$Q(t) = \prod_{i=1}^{r} \int_{\xi_{i0}}^{\infty} \varphi_{t}(\xi_{i}) d\xi_{i}, \quad \xi_{i} \equiv \gamma_{i} n, \quad \xi_{i0} \equiv (\gamma_{i} n)_{0}.$$
⁽²⁾

Здесь *r* - количество контролируемых функциональных параметров.

Величины Q(t) позволяет получить представление и о других показателей надежности. Например, вероятность безотказной работы R(t) определяется выражением R(t) = 1 - Q(t).

Для оценки границы допустимых зачений ξ_i , $\xi_{i0} = (\gamma_i n)_0$ необходимо конкретизировать задачу. Во-первых, можно учесть, что в полосе рабочих частот коэффициент поглощения мал, диэлектрических поэтому изменения характеристик пространственно однородны в объеме оптических элементов. Вовоспользоваться тем обстоятельством, вторых, можно ЧТО актуальные значения величины ξ_{i0} удовлетворяют неравенству $\xi_{i0} / \hat{\xi}_{i0} >> 1$, где $\hat{\xi}_{i0} \equiv \gamma_i \hat{n}_0$. Учитывая аддитивный характер накопления качественную вероятности оценку возмущений В OC, отказа, вскрывающую, частности, В зависимость качества изображения от параметров поля рабочего излучения, можно используя простейшую оптическую выполнить систему диафрагмированную сферическю линзу. В этой ситуации вероятность отказа OC Q(t) определяется выражением [1]:

$$Q(t) = \prod_{j=1}^{2} \left[1 - \Phi\left(\frac{\xi_{j0} - \gamma_j M(t)}{\gamma_j \sigma(t)}\right) \right].$$
(3)

Здесь и далее $\phi(...)$ - интеграл вероятностей.

Вероятность безотказной работы R(t) простейшей ОС определяется выражением:

$$R(t) = \sum_{j=1}^{2} \Phi\left(\frac{\xi_{j0} - \gamma_{j} M(t)}{\gamma_{j} \sigma(t)}\right) - \prod_{j=1}^{2} \Phi\left(\frac{\xi_{j0} - \gamma_{j} M(t)}{\gamma_{j} \sigma(t)}\right).$$
(4)

Выражения (1), (2), (3), (4) позволяют сделать несколько практически важных выводов.

используя фундаментальные свойства Прежде всего, соотношений Крамерса-Кронига, можно показать, что полосе рабочих частот оптических материалов всегда есть области, в которых преимущественным деградации механизмом OC изображения, ухудшение качества связанное является С изменениями показателя преломления [1].

Как и следовало ожидать, величина и скорость деградации ОС зависят от мощности поля рабочего излучения. Минимальная

мощность P_j^* светового поля, приводящая к отказу элемента с вероятностью $Q(t) \approx 1$ в момент времени *t* после начала воздействия может быть оценена выражением

$$P_{j}^{*} \equiv P_{j}^{*}(t) = \frac{\xi_{j0}}{\gamma_{j}\Omega n_{0}\tau} [1 - exp(-t/\tau)]^{-1}.$$

где Ω - константа, не зависящая от свойсв излучения.

Отказы ОС имеют динамический характер. Из (3) время t_j^* достижения элементом состояния отказа можно оценить выражением $t_j^* = -\tau \ln \left(1 - \frac{\xi_{j0}}{\gamma_j M_\infty} \right), \quad M_\infty \equiv M(t \to \infty),$

а время восстановления *t*_{вії} работоспособного состояния после выключения рабочего поля можно оценить выражением

$$t_{Bj} = \tau \ln\left(\frac{\gamma_j M(T_0)}{\xi_{j0}}\right).$$

Следовательно, длительность *t*_o состояния отказа элемента определяется выражением

$$t_{o} = T_{0} - t_{0j}^{*} + t_{Bj} = T_{0} + \tau \ln \left[\frac{\gamma_{j} M(T_{0})}{\xi_{j0}} - \frac{M(T_{0})}{M_{\infty}} \right].$$

В заключение можно отметить, что обсуждаемые в работе нелинейные явления в ОС имеют фундаментальное отличие от нелинейных эффектов, обусловленных высокой напряженностью поля световой волны. Здесь нелинейность связана с присутствием резонансов диэлектрической проницаемости среды в полосе рабочих частот прибора. Природа обсуждаемых эффектов преимущественно связана с деградацией качества формируемого изображения.

Литература

1. Игнатьев Ф.Н. Радиационно-инициируемая деградация оптического изображения: дис...д-ра физ.-мат. наук: 01.04.05/Игнатьев Федор Николаевич. – СПб., 1997. - 253 с.

2. Гнеденко Б.В., Беляев Б.К., Соловьев А.Д. Математические методы в теории надежности. М.: Наука. 1965. 524с.

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НАДЕЖНОСТИ ОПТИЧЕСКИХ СИСТЕМ КОСМИЧЕСКОГО БАЗИРОВАНИЯ

Ф.Н. Игнатьев

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

Актуальными задачами надежности оптико-электронных приборов, эксплуатируемых в условиях воздействия факторов космического пространства (КП) являются: установление природы и закономерностей деградации функционального состояния ОС, разработка методов прогнозирования отказов и способов обеспечения требуемого уровня надежности ОС.

факторов Одним фундаментальных ИЗ деградации состояния OC функционального являются ионизирующие (ИИ). Радиационные КΠ излучения нагрузки вызывают показателей преломления материалов изменения оптических радиусов поверхностей кривизны элементов. оптических элементов, в том числе локальных, векторов смещений центров кривизны поверхностей элементов от оси системы и пр..

информационных Функциональное состояние OC. осуществляющих мониторинг земной поверхности, космического пространства и т.п., определяется дифракционным уровнем качества формируемого ими изображения. В этой связи для представлений формирования адекватных 0 деградации функционального состояния ОС, и построения методов оценки и обеспечения надежности ОС полезно воспользоваться одной из наиболее характеристик, полных описывающих качество оптической функцией системы рассеяния точки I(x', y'). Согласно определению [1]

$$I(x',y') = \left| \left(U(x',y') \right)^2 \right|^2$$
$$U(x',y') = \iint P(x,y) exp[i\frac{2\pi}{\lambda}(x'x+y'y)] dxdy,$$
$$P(x,y) = \begin{cases} G(x,y) exp(2\pi i W(x,y)) & x, y \in \Omega\\ 0 & x, y \notin \Omega \end{cases}$$
(1)

Здесь: x, y - ортогональные координаты волнового фронта в плоскости выходного зрачка ОС, Ω- область зрачка, x', y' координаты В ортогональные фокальной плоскости центрированные на оптической оси, λ - рабочая длина волны, функция, описывающая амплитудную модуляцию G(x, y)световой волны оптической системой. В условиях радиационных воздействий G(x, y) несет информацию об изменениях оптической плотности материалов элементов ОС. *W*(*x*, *y*) - функция аберраций, фазовые характеристики световой описывающая волны в выходном зрачке ОС в условиях воздействия на ОС ИИ КП. Комплексная функция зрачка, определяемая выражением (1), позволяет учесть, как возмущения волнового фронта рабочего

позволяет учесть, как возмущения волнового фронта рабочего поля, так и изменения его амплитуды и связать в одном выражении качество оптического изображения с возмущениями параметров ОС, инициируемыми ИИ КП. В частности, выражение (1) показывает, что область значимых изменений диэлектрических и геометрических параметров определяется, в пространственной мере, долями длины волны.

В прикладной оптике известно, что фазовые характеристики светового поля в оптической системе, с требуемой степенью точности, могут быть оценены методами геометрической оптики. В этой связи функцию аберраций W(x,y) можно оценить выражением

 $W(x,y) = (L(x,y;x',y') - L_0)/\lambda,$ (2) где L_0 - эйконал главного луча невозмущенной ОС, L(x,y;x',y')эйконал вспомогательного луча между точками входного x,y и выходного x',y' зрачков.

В условиях радиационной нагрузки на ОС эйконал луча может изменяться вследствие изменений: показателей преломления n_j материалов оптических элементов, радиусов кривизны R_j поверхностей оптических элементов, в том числе локальных, расстояний d_j между элементами, векторов смещений центров кривизны t_j поверхностей элементов от оси системы или наклонов поверхностей. Экспериментальные исследования и анализ перечисленных изменений показывает, что в области актуальных для практики эксплуатации ОС радиационных

нагрузок они малы, в смысле масштаба величин, соответствующих невозмущенным значениям параметров.

Это обстоятельство позволяет воспользоваться в оценке радиационно - инициируемых изменений эйконала приближением вида.

$$\delta L = \sum_{j} \frac{dL}{dn_{j}} \delta n_{j} + \sum_{j} \frac{dL}{dR_{j}} \delta R_{j} + \sum_{j} \frac{dL}{dd_{j}} \delta d_{j} + \sum_{j} \frac{dL}{dt_{j}} \delta t_{j}.$$
 (3)

Фундаментальным свойством ИИ космического пространства является ИХ многокомпонентный характер И Эти разнообразие энергетических спектров. обстоятельства пространственно-временных многообразию приводят К радиационных нагрузок на ОС. Многообразие радиационных нагрузок, с одной стороны, и требуемые прикладной оптикой радиационно-инициируемых возмущений точности оценок материальных и конструкционных параметров ОС, другой, приводят к необходимости введения эмпирических параметров определяющих соответствующие «отклики» материалов, на единичную радиационную нагрузку определенного вида ИИ. Знание таких параметров и величин радиационных нагрузок, количественной мерой которых являются поглощенные дозы [2], OC обеспечивает возможность прогноза надежности И формирования мероприятий по ее повышению.

Руководствуясь изложенными представлениями, ДЛЯ эмпирической оценки радиационно-инициируемых изменений характеристик геометрии диэлектрических И оптических элементов полезным оказывается представление 0 дозовых коэффициентах преломления линейного показателя И расширения оптических и конструкционных материалов [3].

Согласно определению [3]:

- под дозовым коэффициентом показателя преломления $\beta_i(\lambda)$ следует понимать изменение показателя преломления оптического материала, с учетом длины волны λ , вызываемое единичной радиационной нагрузкой заданного вида

$$\beta_i(\lambda) \equiv \delta n(\lambda) \cdot \frac{1}{D}.$$
 (4)

Здесь $\delta n(\lambda)$ - регистрируемое изменение показателя преломления инициируемое радиационной нагрузкой характеризуемой поглощенной дозой $D(\vec{r})$;

 под дозовым коэффициентом линейного расширения следует понимать приведенное к единице длины изменение линейного размера образца, вызываемое единичной радиационной нагрузкой

$$\alpha_i \equiv \frac{\delta l}{l} \cdot \frac{1}{D}.$$
 (5)

Здесь δl - изменение линейного размера *l* образца инициируемое радиационной нагрузкой характеризуемой поглощенной дозой $D(\vec{r})$.

Экспериментальная оценка дозовых коэффициентов предполагает однородное распределение поглощенной дозы в параметра экспериментального области контроля образца. коэффициентов Оценка дозовых должна производиться В термостабильности при температурах близких **УСЛОВИЯХ** К температуре эксплуатации ОС на всех этапах эксперимента.

Резюмируя изложенное, в основные задачи обеспечения и оценки надежности информационных ОС космического базирования следует отнести:

развитие методов исследования и оценки дозовых коэффициентов оптических и конструкционных материалов;

– развитие методов оценки радиационных нагрузок на OC, адекватных эксплуатационным нагрузкам;

разработку методов исследования численной И оценки радиационно инициируемых деформаций оптических элементов, удовлетворяющих требованиям материалов И современного оптического приборостроения.

Литература

1. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. - М.: Наука, 1978. -719 с.

2. Иванов В.И. Курс дозиметрии. - М.: Атомиздат. 1978. 392 с.

3. Игнатьев Ф.Н. Новые аспекты радиационного материаловедения. //Тезисы докладов 7-ой Всесоюзной конференции по радиационной физике и химии неорганических материалов. Рига, т.2. с. 531. (1988).

СВЕРХТОНКАЯ СТРУКТУРА СПЕКТРОВ ЭПР 153 Е
и и 151 Еи в Y₃Al₅O₁₂

<u>А.П. Потапов</u>¹, В.А. Важенин¹, А.Г. Петросян², К.Л. Ованесян², Г.Р. Асатрян³, М.Ю. Артемов¹

¹Уральский федеральный университет, Институт естественных наук и математики, Россия, 620002 Екатеринбург, ул. Мира, 19 ²Институт физических исследований НАН РА, Армения, Аштарак-2 ³Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе, Россия, 194021 Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26 alexander.potapov@urfu.ru

Abstract. In specially grown single crystals of yttriumaluminum garnet, the orthorhombic centers ${}^{153}\text{Eu}^{2+}$ and ${}^{151}\text{Eu}^{2+}$ were investigated. The parameters of hyperfine and quadrupole interactions, which describe the hyperfine structure of the EPR spectrum of both isotopes, are determined.

ЭПР центров Eu^{2+} (электронный спин S = 7/2) с естественным содержанием изотопов (распространенность ¹⁵¹Eu и ¹⁵³Eu - 48% и 52%, соответственно) в Y₃Al₅O₁₂ был исследован в работе [1]. Ионы Eu²⁺ занимают в кристалле позиции Y³⁺, образуя 6 магнитно-неэквивалентных ромбических центров. Но даже в ориентациях магнитного поля вдоль кристаллографических осей сигналы центров Eu²⁺ представляют собой либо широкие бесструктурные линии, либо линии с частично разрешенной сверхтонкой структурой (СТС).

С целью определения параметров спинового гамильтониана (СГ), описывающих СТС изотопов Eu^{2+} , были специально выращены и исследованы монокристаллы $Y_3Al_5O_{12}$, обогащенные ¹⁵¹Eu до 97.5% [2], а ¹⁵³Eu до 99.2%. Условия кристаллизации, методы контроля качества и ориентации кристаллов описаны в [2].

СТС большинства наблюдаемых в [2] переходов ЭПР, естественно, стала проще, а некоторые (особенно при $B||C_2$) вообще представляли из себя, в соответствии с ядерным спином I=5/2 изотопов Еu, квази-эквидистантные секстеты. Было установлено, что наблюдаемая СТС изотопа ¹⁵¹Еu может быть

описана практически изотропной константой сверхтонкого взаимодействия A=-102(2) MHz, а влияния на СТС квадрупольного взаимодействия выявлено не было.

Разница в СТС изотопов ¹⁵¹Еи и ¹⁵³Еи нагляднее всего видна при $\mathbf{B} \| \mathbf{C}_2$ (рис. 1).



Рис. 1. Фрагменты спектров ЭПР в $Y_3Al_5O_{12}$ при 300К и **B**||**C**₂: **а** - для кристаллов, обогащенных изотопом ¹⁵¹Eu (частота 9450 MHz), **b** - для кристаллов, обогащенных изотопом ¹⁵³Eu (частота 9831 MHz).

На рис. 1 видно, что у ¹⁵³Еи по сравнению с ¹⁵¹Eu протяженность СТС одинаковых переходов примерно в 2 раза меньше, что коррелирует с отношением магнитных моментов ¹⁵³Еи шести изотопов [3], а отсутствие у эквидистантных обусловлено компонент влиянием квадрупольного взаимодействия. Квадрупольный момент изотопа ¹⁵³Eu примерно в 2.5 раза больше, чем у ¹⁵¹Eu [3] и в сочетании с соотношением величин A изотопов Eu, это может привести к ситуации, когда СТС переходов ¹⁵³Еи будет формироваться совместным влиянием соизмеримых по величине сверхтонкого И квадрупольного взаимодействий.

Для описания СТС нечетных изотопов в СГ, использованный в [1-2], были добавлены следующие слагаемые:

$$H_{hfs} = A_z S_z I_z + A_x S_x I_x + A_y S_y I_y + P_z \left(I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right) + \frac{1}{3} P_{xy} \left(I_x^2 - I_y^2 \right) - g_n \beta_n (BI),$$

где I_i и S_i – операторы проекций ядерного и электронного спина, A_i – параметры сверхтонкого взаимодействия, P_i – параметры
квадрупольного взаимодействия, g_n – ядерный g-фактор (¹⁵³ g_n =0.612 [3], ¹⁵¹ g_n =1.3856 [3]), β_n – ядерный магнетон.

В кристаллах, обогащенных изотопом $^{153}\text{Eu}^{2+}$, также есть несколько переходов с СТС из шести компонент, что позволяет приписать их известным электронно-ядерным переходам, но с характерной особенностью: крайние интервалы в шестикомпонентной структуре на (0.3-0.4) mT меньше средних.

Минимизацией среднеквадратичного отклонения расчетных и экспериментальных положений компонент СТС на таких переходах получено: $A_x = A_y = A_z = -45(2)$ MHz, $P_{xy} = \pm 52(9)$ MHz, P_z проблему MHz. Разрешить $=\pm 21(7)$ знаков констант квадрупольного взаимодействия для 153 Eu (P_{xy} =-52 MHz, P_z =+21 МНz или P_{xv}=+52 MHz, P_z=-21 MHz) помогла симуляция самой разрешенной (со странным для I = 5/2 числом компонент) СТС на (рис. 1). $\mathbf{B} \| \mathbf{C}_2$ Ha рис. 2 при представлены переходе экспериментальная, две расчетных и две симулированных СТС этого перехода с разными наборами квадрупольных параметров. Сравнение экспериментальной СТС с симулированными (ΔB_{pp} = 1.6 mT) оставляет сомнений не В реализации знаков квадрупольных констант: P_{xy} =-52 MHz, P_z =+21 MHz.





- b экспериментальная,
- с симулированная (P_{xy} =-52 MHz, P_z =+21 MHz),
- d рассчитанная с константами P_{xy} =-52 MHz и P_z =+21 MHz (ΔB_{pp} = 0.1 mT),
- е рассчитанная с константами P_{xy} =+52 MHz и P_z =-21 MHz (ΔB_{pp} = 0.1 mT).

Полученное соотношение знаков квадрупольных констант подтверждается симуляцией всех, имеющих сколь-нибудь заметное разрешение СТС переходов центров изотопа ¹⁵³Eu, что одновременно является и подтверждением достаточно точного определения их величин.

Выше уже упоминалось, что в кристаллах YAG, обогащенных изотопом ¹⁵¹Eu [2], влияние квадрупольного взаимодействия на СТС выявлено не было. Возможная причина – меньший примерно в 2.5 раза квадрупольный момент изотопа ¹⁵¹Eu по сравнению с ¹⁵³Eu, что в сочетании с большей сверхтонкой константой делает практически незаметным влияние квадрупольного взаимодействия на СТС многих переходов.

Предположив, отношение соответствующих что параметров (включая знаки) квадрупольных ДЛЯ нечетных Eu²⁺ определяется отношением ИЗОТОПОВ квадрупольных моментов, для ¹⁵¹Eu получим: ${}^{151}P_{xy} \approx -52 \cdot 0.39 \approx -20$ MHz, ${}^{151}P_z \approx$ +21.0.39≈ +8 MHz. Расчеты показывают, на всех переходах в кристаллах YAG с изотопом ¹⁵¹Eu [2], детектированных в виде широких компонент, шести интенсивных влияние таких квадрупольных констант приводит к появлению запрещенных переходов с интенсивностью на 2 порядка меньшей чем у к сдвигу некоторых разрешенных, a также интенсивных компонент максимум на 0.1 mT. Такие малые изменения структуры не могут быть зарегистрированы в эксперименте. Сказанное объясняет тот факт, что влияния квадрупольного взаимодействия на СТС в работе [2] обнаружено не было.

В настоящей работе заметное влияние квадрупольных констант на СТС изотопа ¹⁵¹Еи было выявлено при $\mathbf{B} \| \mathbf{C}_4$. Сильнее всего оно проявляется на переходе с центром в поле $B \approx 590 \text{ mT}$, имеющем структуру совершенно нетипичную для I = 5/2 (рис. За). Сравнение структур, симулированных без учета (рис. 3с) и с 3b) параметров, (рис. квадрупольных учетом И экспериментальной (рис. 3а) CTC, позволяет сделать однозначный вывод о корректности получения использованных расчете И симуляции параметров квадрупольного при взаимодействия изотопа ¹⁵¹Eu.



Рис. 3. СТС перехода в монокристаллах $Y_3Al_5O_{12}$, обогащенных изотопом ¹⁵¹Eu: а – экспериментальная,

b – симулированная (A = -102 MHz, $P_{xy} = -20$ MHz, $P_z = +8$ MHz),

с – симулированная (A = -102 MHz, $P_{xy} = 0$ MHz, $P_z = 0$ MHz),

d – рассчитанная с константами A = -102 MHz, $P_{xy} = -20$ MHz, $P_z = +8$ MHz,

е – рассчитанная с константами A = -102 MHz, $P_{xy} = 0$ MHz, $P_z = 0$ MHz.

Таким образом, в специально выращенных монокристаллах, обогащенных изотопами ¹⁵³Eu и ¹⁵¹Eu, определены параметры сверхтонкого и квадрупольного взаимодействий, формирующие сверхтонкую структуру спектров ЭПР ионов Eu²⁺ в Y₃Al₅O₁₂.

Работа поддержана Минобрнауки России (FEUZ-2020-0054). Измерения проведены на спектрометре Центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии» УрФУ.

Литература

1. В.А. Важенин, А.П. Потапов, Г.Р. Асатрян, Ю.А. Успенская, А.Г. Петросян, А.В. Фокин. ФТТ **58**, 1573 (2016).

2. В.А. Важенин, А.П. Потапов, Г.Р. Асатрян, А.Г. Петросян, К.Л. Ованесян, А.В. Фокин, Г.С. Шакуров. ФТТ **58**, 2406 (2016).

3. Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. И. К. Кикоина. Атомиздат, М. (1976). 1008 с.

Metal-nonmetal transition in laser ablation

A.A. Samokhin, P.A. Pivovarov

Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, 119991, Moscow, Vavilov str., 38 E-mail: asam40@mail.ru

Problem of metal-nonmetal transition (MNT) in near critical liquid states is a rather long-standing one [1]. The same is true also for metal critical points which values are poorly known up to now because they can be hardly investigated in usual steady state conditions (see e.g. [2] and references therein). On the other hand the corresponding pressure and temperature values can be easily attained during experiments using short intense laser pulses. However, in such experiments the irradiated matter is not in its equilibrium state so that an important question arises about possible manifestation of the critical parameters pertinent to equilibrium state in strongly nonequilibrium conditions. For this reason the problems of critical parameters and MNT effect in laser ablation remain unsolved yet in many aspects. This and other related questions are discussed in the present talk using recent results on optical and acoustical monitoring liquid mercury behavior in nanosecond laser ablation [2]. The pressure signals structure due to possible MNT effect [3] is also considered.

The same experimental layout as in [2,3] is used. The liquid Hg layer is in a cylindrical polymethylmethacrylate vessel with a glass cover and a glass bottom placed on a piezoelectric transducer (lithium niobate). Incident and specularly reflected laser pulses are detected by photodiodes and oscilloscope. Signals from the photodiodes and the lithium niobate piezoelectric transducer are shown in Fig. 1 in the form when the reflected signals at low laser fluences E (Fig.1a,b) are equal to normalized laser pulse and begin at the same time t = 0 as the pressure signal. For the same fluences growing vaporization peak is clearly visible with respect to bipolar thermoacoustic signal while reflected signal diminishes but slightly. In Fig.1c,d one can see the pressure signal variations with additional peak appearance which is probably due to MNT front movement. This assumption qualitatively agrees with reflected signal diminishing.



Fig. 1. (Color online) Laser and pairs of reflected pulses (lower curves in all plots) and pressure signals (upper pairs of curves in all plots) for different fluences E (pairwise): 0.25 and 0.33 J/cm² (a), 0.35 and 0.39 J/cm² (b), 0.43 and 0.53 J/cm² (c), 0.66 and 0.7 J/cm² (d), 0.81 and 0.90 J/cm² (e), 1.15 and 2.55 J/cm² (f).



Fig. 2. Dependence of the acoustic signal peak (\blacktriangle) and the time t_1 for free (\circ) or loaded surface (\bullet) on the fluences (**a**,**b**) and the magnitude of its peak (**c**).

At higher *E* the pressure pulse occurrence time t_1 shifts to earlier values ($t_1 < 0$) as compared to $t_1 = 0$ at initial fluences (Fig.1e,f). This change in the pressure pulse occurrence time was also observed in [4, 5] for Si and Hg respectively. At present there are two somewhat different interpretations of this behavior of t_1 depending either on changing parameters of irradiated matter or radiation absorbed. In [4] the interpretation is based on reradiation effect from subsurface hot erosion plasma which gives shorter wavelength than the laser light. It should be mentioned that ionization energies and critical temperatures of Si and Hg are noticeably different, and thus the plasma effect considered in [4] is not of importance for Hg [5].

Fig.2a shows that $t_1(E)$ dependence saturates at higher E in contrast to [4]. Another important results follow from Fig.2b,c with $t_1(E)$ and $t_1(P)$ dependences for free and loaded by glass plate irradiated surfaces. It is clear that variations of t_1 are mainly due to fluences and not to pressure values. Such a behavior could be hardly explained without taking into account MNT effect.

The observed diminishing of t_1 in [2,4,5] is naturally attributed to sound velocity growth due to shockwave appearance. At our opinion the shockwave formation in [2,5] is connected with MNT effect which coincides or even precedes the transformation of acoustic propagation to supersonic one. In quasi-static regime it can be described as the two-wave structure consisting of pressure jump (shockwave) and rarefaction wave due to MNT effect [3].

It should be mentioned that up to now there is no sufficient theoretical description of time development of the process even in 1D approach. Influence of MNT on explosive boiling process is also needs further theoretical and experimental investigations.

References

1. L.D. Landau, Ya.B. Zeldovich, On the Relation between the Liquid and the Gaseous States of Metals, *Acta Phys.-chim. USSR* **18**, 194, 1943.

2. A.A. Samokhin, P.A. Pivovarov, E.V. Shashkov, I.A. Stuchebrukhov, On the evidence for metal-nonmetal transition in nanosecond laser ablation, *Phys. Wave Phenom.*, **29**(3), 204, 2021

3. A.A. Samokhin, P.A. Pivovarov, On the mathematical model of combined rarefaction and compression waves in condensed matter, *Mathematica Montisnigri*, **50**, 104, 2021.

4. S. I. Kudryashov, S. Paul, K. Lyon, and S. D. Allen, "Dynamics of laser-induced surface phase explosion in silicon," *Appl. Phys. Lett.* **98** (25), 254102, 2011.

5. A. A. Samokhin, E. V. Shashkov, N. S. Vorobiev, and A. E. Zubko, "On acoustical registration of irradiated surface displacement during nanosecond laser-metal interaction and metal–nonmetal transition effect," *Appl. Surf. Sci.* **502**, 144261, 2020.

МОЛЕКУЛЯРНО-ПУЧКОВАЯ ЭПИТАКСИЯ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОЕВ SiN_x

<u>Е.В. Луценко¹</u>, Н.В. Ржеуцкий¹, А.В. Нагорный¹, А.Г. Войнилович¹, В.А. Шулункова¹, Г.П. Яблонский¹, А.Н. Петлицкий², Н.А. Крекотень², А.Д. Юник², Я.А Соловьев², Н.С. Ковальчук²

¹Институт физики НАН Беларуси, Беларусь, Минск 220072, пр. Независимости, 68-2, +375 17 2708219, e.lutsenko@ifanbel.bas-net.by ²OAO «Интеграл», Минск, Беларусь

Пленки SiN_x обладают высокой механической прочностью и хорошей стойкостью к окислению. Их использование в качестве пассивирующего слоя позволяет обеспечить высокое напряжение пробоя и низкие токи утечки устройств на основе нитридов [1,2], из-за высокой диэлектрической проницаемости SiN_x. Сверхтонкие промежуточные слои SiN_x (наномаски) используются для уменьшения упругих напряжений и подавления дислокаций и структурных дефектов других при росте нитридных гетероструктур [1]. Особенно актуальны процессы нанесения непосредственно SiN_x "in-situ" пленок В процессе роста нитридных гетероструктур для минимизации примесного состава гетероинтерфейсах. В работе дефектов на приведены И результаты оптических и фотолюминесцентных исследований выращенных in-situ 4 методами слоев SiN_x, различными молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) на установке STE3N производства ЗАО «НТО» Россия, Санкт-Петербург. Рост осуществлялся:

1. плазменная МПЭ (используется плазменным источником N₂) с молекулярным сублимационным источником Si эффузионного типа;

2. плазменная МПЭ с газовым источником Si в виде моносилана (SiH₄);

3. аммиачная (NH₃) МПЭ с эффузионным источником Si;

4. аммиачная (NH₃) МПЭ с моносиланом (SiH₄).

Необходимо отметить, что 4я технология является скорее технологией MOCVD при низком давлении, несмотря на то, что происходит в установке МПЭ.

Для минимизации ошибок эллипсометрии, слои SiN_x . (~100 нм) были выращены на подложках кремния (111) диаметром100 мм при температуре ~850°С. Спектральные зависимости диэлектрической проницаемости и коэффициента поглощения (Рис. 1, 2) определены из данных эллипсометрии, полученных на Horiba UVISEL 2 Spectroscopic Ellipsometer (вставка Рис.1).



Рис. 1. Спектральная зависимость показателя преломления слоев SiN_x (Вставка: спектральные зависимости данных эллипсометрии).

Все слои SiN_x, выращенные различными технологиями, имеют коэффициент преломления более 2 в видимой области спектра. Это говорит о хорошем качестве всех слоев. Показатель преломления максимален для слоев 2й (SiH₄) и минимален для 1й МПЭ. Значения (Si) технологии плазменной показателя SiN_x, преломления ДЛЯ слоев выращенных аммиачной эпитаксией, лежат между этими крайними значениями и немного больше для 3й (Si) технологии роста, чем для 4й.

Коэффициент поглощения имеет нулевые значения для всех слоев в области длин волн более 400 нм. Из рисунка 2 видно, что для всех слоев SiN_x ширина запрещенной зоны лежит в ультрафиолетовой области спектра. Хвосты плотности состояний валентной зоны больше для слоев, выращенных с использованием в качестве источника кремния моносилана (SiH₄). Это возможно обусловлено тем, что моносилан только

частично термически разлагаются на подложке. Это может приводить к взаимодействию не разложившихся молекул с или молекулярным потоком азота аммиака, ЧТО может увеличивать количество дефектов. Лучшие условия роста слоев SiN_x С сублимационным источником кремния возможно обеспечены меньшей скоростью роста. Поглощение излучения в слоях SiN_x, выращенных с использованием сублимационного источника кремния, наблюдется только в ультрафиолетовой области спектра начиная с 340 нм. Это особенно важно для применения таких слоев для пассивных элементов фотоники видимого диапазона спектра.



Рис. 2. Спектральная зависимость коэффициента поглощения слоев SiN_x.

Фотолюминесценция SiN_v. исследовалась на слоях выращенных при различных температурах на слоях AlN/Al₂O₃. Импульсное лазерное возбуждение на длине волны 215 нм слоев SiN_x не дало регистрируемых уровней фотолюминесценции. Поэтому спектры фотолюминесценции возбуждались излучением непрерывного He-Cd лазера (□ = 325 нм) в хвосты плотности состояний. Необходимо отметить, ЧТО интенсивность фотолюминесценции была очень мала, что свидетельствует о низкой концентрации дефектов. Как видно из рисунка 3, спектры фотолюминесценции носят составной характер и различаются для аммиачной и плазменной эпитаксии. Причем интенсивность полос зависит от температуры роста. Обсуждаются влияние на спектры фотолюминесценции условий роста.



Рис. 3. Спектры ФЛ пленок SiNx, выращенных аммиачной а) и плазменной b) МПЭ при различных температурах подложки.

Таким образом апробированы 4 различных метода роста SiN_x в азот обогащенных условиях. Все методы роста показали хорошие оптические параметры слоев SiN_x . Учитывая значительно большие скорости роста слоев SiN_x плазменной МПЭ с моносиланом и химическую стойкость этих слоев, данная технология перспективна для создания слоев порядка 100 нм. Более тонкие (~ 10 нм) слои SiN_x . могут быть успешно выращены аммиачной эпитаксией с эффузионным источником кремния.

Литература

1. Ma, J. In situ growth of SiNx as gate dielectric and surface passivation for AlN/GaN heterostructures by metalorganic chemical vapor deposition / J. Ma [et al.] // Appl. Phys. Express -2014. - Vol. 7, No. - P. 091002.

2. Charles, M. The Characterization and Optimization of GaN Cap Layers and SiN Cap Layers on AlGaN/GaN HEMT Structures Grown on 200 mm GaN on Silicon / M. Charles [et al.] // Phys. Status Solidi B. – 2018. –Vol. 255, Iss. 5. – P. 1700406.

ПАРАМЕТРЫ ДЖАДДА-ОФЕЛЬТА И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИОНОВ Er³⁺ В КРИСТАЛЛАХ CaF₂ И ТВЕРДОМ РАСТВОРЕ CaF₂-SrF₂

С.Н. Ушаков^{1,2}, М.А. Усламина², К.Н. Нищев², В.П. Мишкин², <u>В.С. Царев²</u>, А.В. Судьин², Я.А. Юдина²

¹Институт Общей Физики РАН им. А.М. Прохорова ²Мордовский Государственный Университет им. Н.П. Огарева 430005 Республика Мордовия, г. Саранск, ул. Большевистская, д. 68, vasus1998@gmail.com

Abstract. The CaF₂:Er³⁺ (3.34 mol. %, 3.83 mol. %, 11.06 мол. %) crystals and CaF₂-SrF₂: Er³⁺(4.46 мол. %)solid liquid was grown by Bridgman–Stockbarger method. Judd-Ofelt parameters $\Omega_{2,4,6}$ were founded from absorption spectra. Were founded some luminescence characteristic of these crystals and solid liquid.

фторидов CaF₂:ErF₃ и SrF₂:ErF₃ Кристаллы являются перспективными лазерными средами для создания твердотельных благодаря хорошо систем лазерных известным свойствам Технологические преимущества матрицы. выращивания кристаллов твердого раствора CaF₂-SrF₂, активированных ионами Er³⁺ так же показывают высокие параметры трехмикронной полупроводниковой лазерной генерации использованием С Несмотря [1,2]. накачки TO, ЧТО спектроскопические на параметры ионов Er³⁺ в этих кристаллах достаточно хорошо изучены, в научных статьях встречаются заметные различия в значениях как параметров Джадда-Офельта, так и расчетных величинах сечения люминесценции и времени жизни. Это может с технологическими условиями быть связано выращивания кристаллов и методами определения реальной концентрации Er^{3+} исследуемых образцах. В ИОНОВ В данной работе результаты исследования спектроскопических представлены параметров ионов Er³⁺ в кристаллах CaF₂ концентрационной серии по ErF₃ и в кристаллах твердого раствора CaF₂-SrF₂.

Отличительной особенностью данных кристаллов может быть способ выращивания на ростовой установке с

индукционным нагревом графитового тигля [3]. При этом зоне кристаллизации подвергается воздействию расплав В переменного электромагнитного поля частично экранированного графитовым тиглем. Подавляющее большинство аналогичных кристаллов выращивается на установках с резистивным нагревом эффект отсутствует. На автоматической установке и такой НИКА-3, методом Бриджмена-Стокбаргера были выращены следующие образцы: 97мол.%CaF₂-3мол.%ErF₃, 95мол.%CaF₂-5мол.%ErF₃, 87мол.%CaF₂-13мол.%ErF₃, 70мол.%CaF₂-27мол.% графитового Перемещение 3мол.% ErF₃. тигля прямого индукционного нагрева осуществлялось опусканием верхнего штока. Температурный градиент образовывался за счет выхода тигля за пределы графитового теплового экрана и составлял 25-Откачка ростовой камеры с загруженным шихтой 30°С/см. тиглем производилась до остаточного давления менее 10⁻⁴mbar. Атмосфера фторировалась газом CF₄ до давления 250 мбар.

Для исследования оптической спектроскопии были изготовлены плоскопараллельные пластины толщиной ~3 мм. Регистрация спектров поглощения осуществлялась по однолучевой схеме с помощью монохроматора МДР-23 и набора различных фотоприемников, спектральное разрешение не хуже 0.3 мм.

Для расчета основных спектроскопических характеристик необходимо активированных знать точную кристаллов концентрацию ионов непосредственно в исследуемых образцах. Исследование элементного состава кристаллов В плоскопараллельных пластинах проводилось на растровом электронном микроскопе Quanta 200i 3D FEI, укомплектованным энергодисперсионного микрорентгеноспектрального системой анализа, которая включает энергодисперсионный кремниевый детектор Apollo X, с разрешением > 131 эВ, для линии MnK при 100000 имп/с. Соотношение пик/фон не менее 10000/1.

Уточненные концентрации Er^{3+} для исследуемых образцов представлены в таблице 1.

			<u> </u>	
		CaF_2 - SrF_2 : Er^{3+}		
	1 образец	2 образец	3 образец	4 образец
1 точка	3.27 мол. %	3.76 мол. %	10.86 мол. %	4.44 мол. %
2 точка	3.44 мол. %	3.86 мол. %	11.79 мол. %	4.47 мол. %
3 точка	3.31 мол. %	3.86 мол. %	10.52 мол. %	4.48 мол. %
средняя	3.34 мол. %	3.83 мол. %	11.06 мол. %	4.46 мол. %

Таблица 1. Уточненные концентрации образцов

Теория Джадда-Офельта применяется для получения информации об оптических переходах внутри 4fⁿ оболочки редкоземельных элементов. В соответствии с данной теорией силы линий электрических дипольных межмультиплетных переходов описывается как сумма произведения параметров интенсивности Ω_t и приведенных форм матричных элементов ранга t, $\langle ||U^{(t)}|| \rangle$ [4], тензорного оператора U^(t) между состояниями, описываемыми квантовыми числами SLJ и S'L'J'[4-6]:

$$S_{JJ'}^{ed} = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle (S,L)J| | U^t | | (S',L')J' \rangle|^2$$

Для магнитной дипольной составляющей:

$$S_{III}^{md} = \mu^2 |\langle (S, L) J || L + 2S || (S', L') J' \rangle|^2$$

Где μ – магнетон Бора.

Экспериментальная сила линий, найденная с помощью спектров поглощения, силы линий, полученные на основе $\Omega_{2,4,6}$ (Таблица 3), представлены в таблице 2. Также, уточненная концентрация, позволила уменьшить среднеквадратичное отклонение (S_{rms}).

Переход		1 образец		2 обр	азец	З обр	оазец	4 образец		
$({}^{4}I_{15/2} \rightarrow$	λ,	* 10 ⁻²⁰		* 1	0^{-20}	* 1	0^{-20}	* 10 ⁻²⁰		
J`)	HM	S _{изм} S _{теор}		$S_{_{\rm H3M}}$	S _{изм} S _{теор}		S _{reop}	Sизм	S _{reop}	
${}^{4}G_{11/2}$	378	1.3258	1.4353	1.4678	1.5304	1.3258	1.4353	1.4678	1.5304	
${}^{4}F_{3/2}$	444	0.1254	0.2117	0.1323	0.2281	0.1254	0.2117	0.1323	0.2281	
${}^{4}F_{5/2}$	452	0.3256 0.3715		0.3715	0.4003	0.3256	0.3715	0.3715	0.4003	
${}^{4}F_{7/2}$	489	0.9004 1.1583		0.8673	1.2270	0.9004	1.1583	0.8673	1.2270	
$^{2}\text{H}(2)_{11/2}$	526	1.2611	1.1196	1.2725	1.1932	1.2611	1.1196	1.2725	1.1932	
${}^{4}S_{3/2}$	546	0.3415	0.3680	0.3639	0.3965	0.3415	0.3680	0.3639	0.3965	
${}^{4}F_{9/2}$	655	1.2074	1.1889	1.2345	1.2048	1.2074	1.1889	1.2345	1.2048	
${}^{4}I_{9/2}$	806	0.2033	0.1525	0.2238	0.1397	0.2033	0.1525	0.2238	0.1397	
${}^{4}I_{11/2}$	975	0.5651	0.6836	0.6392	0.7382	0.5651	0.6836	0.6392	0.7382	
${}^{4}I_{13/2}$	1515	2.6504	3.0861	2.8627	3.2637	2.6504	3.0861	2.8627	3.2637	
S _{RMS}		0.1298		0.1536		0.1	656	0.1129		

Таблица 2. Силы линий разных переходов образцов

	1	2	3	4	[7]	[8]
	образец	образец	образец	образец		
$\Omega_2(*\ 10^{-20}),\ { m cm}^2$	0.90	1.03	0.80	0.73	1.043	1.22
$\Omega_4(*\ 10^{-20}),\ \mathrm{cm}^2$	0.78	0.71	0.93	0.66	0.866	0.98
$\Omega_6(*\ 10^{-20}),\ \mathrm{cm}^2$	1.66	1.79	1.71	1.22	1.725	1.72
χ	0.47	0.39	0.54	0.54	0.502	-

Таблица 3. Параметры интенсивности

На основе данных, полученных из поглощения, были рассчитаны следующие люминесцентные характеристики: силы межмультиплетных переходов, линий вероятности коэффициент излучательных переходов, ветвления интегральные люминесценции, сечение люминесценции И излучательные времена Актуальным жизни. является исследование среднего ИК-диапазона, переходы в спектральной области 3 мкм осуществляются с уровня ${}^{3}I_{11/2}$ на уровень ${}^{4}I_{13/2}$ и с уровня ${}^{4}S_{3/2}$ на уровень ⁴F_{9/2}, именно поэтому тщательно исследовались именно эти переходы. Данные представлены в таблице 4.

Пер	еход		1 образец				2 образец			3 образец				4 образец				
J	J'	λ, нм		β _{JΓ} , %	т, м с	Г, см ² **	A _{JJ} , c ⁻¹	β ₁₁ , %	τ, Μ c	Г, см ² **	Α _J , c ⁻¹	βյ , %	τ , M c	Г, см ² **	$\mathbf{A}_{\mathbf{J}\mathbf{J}}$	β _{IJ} , %	τ, Μ c	Г, см ² **
⁴ S ₃ /2	⁴ F 9/2	3196	0,5 1	0,03	0,63	3,53	0,55	0,03	0,58	3,82	0,52	0,0 3	0,61	3,6 4	0,3 7	0,03	0,88	2,55
	⁴ I _{9/} 2	1670	47, 64	3,03		24,2 0	50,34	2,96		25,5 6	50,0	3,0 8		25, 5	35, 2	3,10		17,8 6
	⁴ I ₁ 1/2	1214	33, 41	2,12		4,72	35,93	2,11		5,08	34,5 7	2,1 3		4,8 9	24, 2	2,13		3,42 3
	⁴ I ₁ 3/2	842	43 1,7	27,4 6		14,0 7	466,6	27,4 8		15,2 1	444, 9	27, 5		14, 5	31 1	27,4 5		10,1 4
	⁴ I ₁ 5/2	543	10 59	67,3 4		5,92	1143	67,3 9		6,40	109 1	67, 3		6,1 1	76 4	67,2		4,27
⁴ I ₁ 1/2	⁴ I ₁ 3/2	2751	21, 9	17,0 7	7,76	53,4 0	22,95	16,5 6	7,21	57,0 6	22,5 3	17, 1	7,57	55, 5	18, 3	19,0 8	10,45	39,0 8
	⁴ I ₁ 5/2	987	10 6	82,9 2		6,58	115,6	83,4 3		7,13	109, 4	82, 9		6,7 5	77, 4	80,9 1	51	4,76

** Γ*10²⁷

Полученные значения параметров Джадда-Офельта для ионов Er^{3+} в кристаллах CaF_2 очень близки к результатам работы [7]. В совокупности с низкими значениями среднеквадратичного обстоятельство указывает на TO. отклонения ЭТО ЧТО спектроскопические параметры ионов Er³⁺, в данном случае, не зависят от способа выращивания кристаллов. Анализ таблиц 1 и 3 значение среднеквадратичного показывает, ЧТО наименьшее отклонения коррелирует наименьшими отклонениями С

по образцу. Вероятно, этот фактор является концентрации решающим В повышении точности определения спектроскопических характеристик. В то же время наблюдается заметное отличие в величине параметров Джадда-Офельта для кристаллов твердого раствора CaF₂-SrF₂. Они меньше, чем у ионов Er^{3+} в кристаллах CaF_2 для Ω_2 и Ω_4 примерно на 30%, а для Ω_{6} на 14%. Это может служить косвенным свидетельствованием кристаллографическая Er^{3+} ЧТО позиция в того. ИОНОВ редкоземельном кластере для кристаллов твердого раствора CaF₂-SrF₂ имеет меньшую степень искажения, чем для кристалла CaF₂. Это приводит к меньшим значениям интегральных сечений переходов и к большим временам жизни.

Литература

1. T. T. Basiev, M. E. Doroshenko, V. A. Konyushkin, and V. V.Osiko // Opt. Lett. 35, 4009 (2010)

2. Zhen Zhang, Fengkai Ma, XinshengGuo, Jingya Wang, XiaoboQian, Jingjing Liu, Jie Liu, and Liangbi Su, "Mid-infrared spectral properties and laser performance of Er^{3+} doped $\text{Ca}_{x}\text{Sr}_{1-x}\text{F}_{2}$ single crystals," Opt. Mater. Express 8, 3820-3828 (2018)

3. P.P. Fedorov, S.N. Ushakov, M.A. Uslamina, E.V. Chernova, S.V. Kuznetsov, V.V. Voronov, A. Duvel, P. Heitjans, A.A. Pynenkov, K.N. Nishchev, andV.V. Osiko.// CRYSTALLOGRAPHY REPORTS. Vol.63. No.5. pp.837-843. (2018)

4. W T Carnell Spectral Intensities of the Trivalent Lanthanides and Actinides in Solution / W. T. Carnell, P. R. Fields, B. G. Wybourne // J. Chem. Phys. Vol. 42. №11. P. 3797 – 3806.(1965)

5. B. R. Judd // Phys. Rev. 127, 750 (1962)

6. G. S. Ofelt // J. Chem. Phys. 37 511(1962)

7. E Preda, M Stef, G Buse, A. Pruna and I. Nicoara // Concentration dependence of the Judd-Ofelt parameters of Er3+ ions in CaF2/ // Phys. Scr. 79, 035304 (2009)

8. C. Lobbe, J. L. Doualan, R. Moncorge, A. Braud and P. Camy, Existed-State adsorption and fluorescence dynamics in Er:CaF2 // Journal of Luminescence. Vol. 200. P. 74 – 80. (2018)

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА И ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ НАНОКОМПЛЕКСОВ КУМАРИНОВ С В-ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ

С.С. Ануфрик, С.Н. Анучин

Учреждение образования «Гродненский государственный университет имени Янки Купалы», кафедра теоретической физики и теплотехники, Республика Беларусь 230009, г. Гродно, БЛК 5, anufrick@grsu.by, fxmioos@mail.ru

Abstract. The object of the study was coumarin-class laser dyes in water-ethanol solutions. The relevance of this work is due to the need to improve the efficiency and increase the service life of active laser media based on complex organic compounds. The aim of this work is to elucidate the features of the formation of inclusion complexes of dyes of the coumarin class with β -cyclodextrin (β -CD) based on spectral characteristics. It is shown that the mechanism of formation of intercalated nanocomplexes of dye inclusion is the partial incorporation of the coumarin core and / or part of the functional groups in different positions. These changes are reflected, respectively, in the position and shape of the bands in the electronic and vibrational spectra.

Keywords: laser dyes, water-ethanol solutions, inclusion complexes, β -cyclodextrin, spectral characteristics, IR absorption spectrum.

Введение

В настоящее время лазеры на растворах органических красителей широко используются в научных исследованиях в спектроскопии, нелинейной области ОПТИКИ, фотохимии, биологии и медицины [1]. Реализация широких возможностей практического применения лазеров на красителях связана с лальнейшим улучшением ИХ параметров, определяемых, В первую очередь, характеристиками растворов красителей. [2] Молекулы циклодекстринов привлекают возможностью встраивания в их внутреннюю полость красителей и тем самым, изменять фотофизические и фотохимические свойства большого

числа органических соединений. Вместе с тем, возможности циклодекстринов, а именно их способность модифицировать красителя и его фотофизические сольватную оболочку И фотохимические свойства, изучены недостаточно. Циклодекстрины, формируя комплексы включения С органическими молекулами, могут менять их фундаментальные свойства. высокоэффективных оптические Создание сред перестраиваемых лазеров на основе комплексов включения с циклодекстринами представляет большой интерес, вследствие получения новых лазерных сред С улучшенными характеристиками. [7,8]

Объекты исследования

Объектами исследований являлись комплексы включения кумаринов различных видов с β-циклодекстрином (β-CD).

Красители для эксперимента выбирались с точки зрения высокой эффективности генерации, хорошей растворимости, и различных размеров молекул, с целью анализа их встраивания в полость циклодекстрина: кумарин 1, кумарин 4 и кумарин 120 [3]. Эффективность встраивания определялась по изменениям в спектрах поглощения и флуоресценции указанных соединений по сравнению с их этанольными растворами. Используемый в работе β -циклодекстрин содержит 7 глюкопиранозных звеньев. Объём внутренней полости β -CD равен 262 Å³, её диаметр ~6,6 Å, а высота тора ~7 Å. Все ОН-группы в циклодекстринах находятся на внешней гидрофильной поверхности молекулы. Внутренняя полость циклодекстринов является гидрофобной и способна образовывать в водных растворах комплексы включения [4].

кумаринов Синтез комплексов включения β-CD С осуществлялась методом термической активации [5]. Вначале приготавливали раствор красителя определённой концентрации в Раствор β-циклодекстрина той концентрации этаноле. же дистиллированной воде. Далее ЭТИ В растворы готовился смешивали в соответствующих пропорциях и затем медленно нагревали до 60 °C, при непрерывном перемешивании с последующим охлаждением до комнатной температуры (25 °C) и фильтрацией. Концентрация кумаринов в этаноле равнялась 10-4 моль/л. Соотношение красителя и циклодекстрина в водно-

этанольном растворе составляло 1:1 при их равных концентрациях (10⁻⁴ моль/л).

Спектры поглощения исследуемых соединений измерялись на спектрофотометре Specord 200. Спектры флуоресценции и возбуждения измерялись на спектрофлуориметре CM2203 SOLAR.

Водно-этанольные растворы использовались по следующим причинам: более низкие термооптические искажения при возбуждении мощным широкополосным излучением; хорошая растворимость большинства красителей и β-CD в воде для формирования КВ.

Формирование комплекса включения красителя с β-CD отражается на положении и форме полос поглощения и флуоресценции даже в исходном этанольном растворе. Добавка воды улучшает растворимость циклодекстрина и красителя в этанольных растворах, а комплексообразование предохраняет краситель от димеризации и фотораспада [6-9].

На рисунке 1 представлены спектры поглощения и флуоресценции кумарина 1, кумарина 4, кумарина 120 в этаноле и их комплексов включения с β-циклодекстрином в водноэтанольном растворе.

Как видно 1-1, ИЗ рисунка спектры поглощения И образовании кумарина при флуоресценции 1 комплекса включения с β-CD испытывают батохромный сдвиг на 10 нм соответственно. Смещение спектров обусловлено изменением молекулы сольватного окружения красителя из-за циклодекстрина. взаимодействия его С полостью Полное встраивание невозможно, поскольку объём молекулы кумарина 1 равен ~1432 Å³, а объём гидрофобной полости β-CD составляет 262 Å³, что превышает её в пять раз. Батохромное смещение флуоресценции спектра поглощения И связано С комплексообразованием счёт 3a возможного встраивания диэтиламинофенильной группы в полость β-CD.



Рис. 1. Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) кумарина 1 (1), кумарина 4 (2), кумарина 120 (3) и их комплексов включения с β-циклодекстрином.

На рисунке 1-2 представлены спектры поглощения, флуоресценции кумарина 4 и его комплекса включения с β-CD.

Как известно [7,8], 7-гидрокси-4-метилкумарин (кумарин 4) может находиться в двух формах в зависимости от степени поляризации (дипольного момента) молекулы и водородного показателя (рН) растворителя. Степень поляризующего действия электроно-донорной гидроксильной группы зависит от pН растворителя: в нейтральной (водной) среде преобладает форма А ($\lambda_{max} = 325$ нм), а в щелочной (этаноле) – форма В ($\lambda_{max} = 360$ нм). Формы А и В отличаются локализацией заряда на атоме кислорода карбонильной группы как в основном, так и В возбужденном состоянии при изменении положения двойных связей в цепи сопряжения кумаринового ядра. Возникновение отрицательного заряда (аниона) усиливает электронодонорность

ауксохромного заместителя (-OH) и облегчает его взаимодействие по цепи сопряжения с карбонильной группой.

Это приводит к изменению дипольного момента молекулы и смещению полос поглощения и флуоресценции. Вклад каждой из этих форм в основном состоянии может изменяться за счёт сольватного окружения.

Спектр поглощения кумарина 4 (рисунок 1-2, а) при образовании комплекса включения обнаруживает значительное смещение (~30 нм) в коротковолновую область по сравнению с этанольным раствором. Это обусловлено преобладанием формы А в водно-этанольном растворе. Наличие гидроксильной группы в структуре кумарина 4 обеспечивает частичное встраивание молекулы в полость β-CD, что подтверждается меньшим объёмом и линейными размерами гидроксильной группы (V ~28 Å) и фенильной части (V ~100 Å) кумаринового ядра по сравнению с объёмом полости β-CD. Дальнейшее вхождение ограничивается стерическим фактором, поскольку размеры кумаринового ядра с метильной группой диаметра больше полости β-CD. гидрофобным Стабилизация комплекса осуществляется взаимодействием гидроксильной группы в полости макроцикла. Это отражается и на форме спектра поглощения, полуширина которого для комплекса включения возросла в два раза.

Спектр флуоресценции кумарина 4 в этанольном растворе испытывает значительное уширение, которое может интерпретироваться сложением двух спектров соответствующих центрам люминесценции различных форм красителя (рисунок 1-2, б). Основной максимум в области 380 нм соответствует форме В кумарина 4 в этаноле, а побочный $\lambda_{max} - 480$ нм – форме А красителя в водно-этанольном растворе. Характерно, что незначительное повышение рН раствора (добавка воды) приводит к резкому возрастанию квантового выхода флуоресценции ($\eta_{\phi_{JV}} \approx$ %) кумарина 4. Формирование комплекса 95 включения кумарина 4 с β-CD сопровождается значительным батохромным смещением на 70 нм (по сравнению с этанольным раствором) и уширением (по основанию) спектра флуоресценции. Это может быть связано с преобладанием формы А кумарина 4 в комплексе включения с β-CD. При этом, максимум спектра флуоресценции λ_{max} = 450 нм , смещается на 30 нм в коротковолновую область, по сравнению с формой А кумарина 4 в этаноле.

Спектр поглощения кумарина 120 (рисунок 1-3, а), при переходе от этанольного раствора к комплексу включения в водно-этанольном растворе, испытывает небольшой сдвиг (~2 3 нм), гипсохромный при ЭТОМ увеличивается поглощение на коротковолновом краю спектра. Незначительное коротковолновое смещение спектра поглощения кумарина 120 по сравнению с кумарином 4 при комплексообразовании может характером c специфических быть связано ИНЫМ взаимодействий β-CD наличия С из-за межмолекулярных аминогруппы (-NH₂) в структуре молекулы. Возможно, поэтому кумарин 120 обладает наибольшим квантовым выходом флуоресценции в этанольном растворе ($\eta_{\phi_{\pi V}} \approx 75$ %). При этом спектр флуоресценции незначительно смещается В длинноволновую область. Встраивание в гидрофобную полость β-CD кумарина 120, возможно, осуществляется аминогруппой с частью кумаринового ядра и далее ограничивается стерическим фактором (аналогично, как и для кумарина 4).

Для дальнейшего выяснения механизма встраивания И образования β-CD комплексов включения кумаринов С ИК-Фурье исследовались ИХ ИК-спектры поглощения на iS10. Nicolet Для особенностей спектрометре выяснения формирования интеркалированных комплексов рассматриваемых красителей исследовались их ИК-спектры поглощения. Для структуры расчета молекулярной применён гибридный функционал Бекке-Ли-Янга-Парра (ВЗLYР) [10]. В качестве расчетных использованы методы DFT (теория функционала плотности) и TDDFT (нестационарная теория функционала матрицы плотности) [11]. Для построения структурных формул исследуемых молекул и визуализации полученных результатов применялась программа Chemcraft 5.62, которая позволяет изображать объёмные структуры исследуемых молекул.

На рисунке 2 представлен спектры ИК поглощения кумарина 1, его комплекса включения с β-CD.



Рис. 2. Спектры ИК поглощения кумарина 1 его комплекса включения с β-CD и чистого β-CD.

Как видно из рисунка 2, в спектре ИК комплекса включения кумарина 1 появляется несколько новых полос при 1000 см⁻¹, 2350 см⁻¹ и 3300 см⁻¹ характерных для β-CD. При этом наблюдается резкое падении интенсивности всех полос. Полосы, соответствующие кумарину 1 в спектре комплекса включения гипсохромное смещение испытывают относительно своего положения. Наиболее смещение значительное исходного 1600 (+21) см⁻¹, 1700 (+25) cm⁻¹, присуще полосам при соответствующим симметричным колебаниям валентным спектре кумаринового В ИК включения ядра. комплекса только одна полоса (2957 см⁻¹) из триплета, присутствует характерного для спектра ИК кумарина 1, которая соответствует крутильному деформационному колебанию внешней этильной группы. Колебания внутренней этильной группы и метильной группы в положении 4 кумаринового ядра (2800 – 3100 см⁻¹) затухают, что может свидетельствовать об их встраивании в полость β-CD и их экранировке. Поскольку линейный размер данной группы равен 16,81 Å (длина) и 8,92 Å (ширина), а объём 162,02 Å3, то комплекс образуется за счёт её внедрения в полость вхождение ограничивается β-CD. Дальнейшее стерическим фактором, поскольку размеры кумаринового ядра с метильной полости диаметра группой больше β-CD. Стабилизация комплекса осуществляется гидрофобным взаимодействием в Вероятная пространственная полости макроцикла. модель комплекса включения красителя представлена на рисунке 3.



Рис. 3. Пространственная модель КВ кумарина 1 с β-CD.

На рисунке 4 приведены спектры ИК поглощения кумарина 4, циклодекстрина и комплекса включения.



Рис. 4. Спектры ИК поглощения кумарина 4 его комплекса включения с β-CD и чистого β-CD.

В ИК спектре кумарина 4 при наличии β-CD появляется несколько новых полос при 1000 см⁻¹ 2900 см⁻¹ и 3200 см⁻¹ соответствующих β-CD, при этом наблюдается незначительном Полосы, снижение ИХ интенсивности. соответствующие кумарину 4 В спектре комплекса включения испытывают коротковолновое смещение, В следствие экранирующего Наиболее значительное циклодекстрина. смещение действия CM^{-1} 1590 (+36)1690 присуще И (+20)полосам симметричным колебаниям соответствующим валентным кумаринового ядра. Наблюдаемый в ИК спектре комплекса включения дуплет (3100 и 3160 см⁻¹), характерный для спектра ИК кумарина 4, соответствует антисимметричным валентным колебаниям метильной группы в положении 4 кумаринового гидроксильной Колебания ядра. группы положении 7 В 1234 см⁻¹ (деформационные кумаринового ядра 1206 И 3800 cm^{-1}) 3790 валентные затухают, что может свидетельствовать об её встраивании в полость β-CD.

Анализ ИК спектров молекулы кумарина 4 и её комплекса включения с β-CD позволяет заключить что, встраивание осуществляется посредством вхождения части кумаринового гидроксильной ядра co стороны группы В полость циклодекстрина, при этом метильная и карбонильная группы остаются снаружи. Дальнейшее встраивание молекулы кумарина 4 ограничивается, по-видимому, гидрофильным взаимодействием этих групп с внешней оболочкой циклодекстрина. Вероятная интеркалированного пространственная модель комплекса кумарина 4 представлена на рисунке 5.



Рис.5. Пространственная модель КВ кумарина 4 с β-СД.

На рисунке 6 приведены ИК спектры кумарина 120, его интеркалированного комплекса и β-CD.



Рис. 6. Спектры ИК поглощения кумарина 120, его комплекса включения с β-CD. и чистого β-CD.

Как видно из рисунка, в спектре ИК комплекса кумарина 120 с β-CD появляется новая полоса при 1050 см⁻¹ интенсивность которой незначительно возрастает и структурированная полоса (триплет) в области 3050-3500 см⁻¹, являющаяся бесструктурной для чистого β-CD. Полосы, соответствующие кумарину 120 в комплекса включения испытывают спектре аналогичное гипсохромное смещение относительно своего исходного положения. Наибольшее смещение характерно для полос при 1620 (+20) см⁻¹ и 1710 (+26) см⁻¹, которые соответствуют симметричным валентным колебаниям кумаринового ядра. Триплетная полоса характерная для ИК спектра кумарина 120 соответствует веерным деформационным колебаниям атомов водорода в положениях 5,6 и 8 кумаринового ядра (3250, 3350 см 1) и антисимметричным валентным колебаниям аминогруппы в положении 7 (3430 см⁻¹). Колебания метильной группы В положении 4 кумаринового ядра (деформационные 1490 1500 см⁻¹ и валентные 3040 – 3100 см⁻¹) затухают (значительное падение интенсивности), что может свидетельствовать об её встраивании в полость β-CD.

Таким образом, различия в положении и интенсивностях кумаринового колебательных полос ядра И аминогруппы молекулы кумарина 120 и его комплекса включения с β-CD, позволяет встраивание осуществляется заключить что, посредством вхождения части кумаринового ядра со стороны метильной группы в полость циклодекстрина, при этом амино- и карбонильная группа остаются снаружи (рисунок 7) Дальнейшее кумарина 120 ограничивается, встраивание молекулы П0гидрофильным взаимодействием видимому, ЭТИХ групп внешней оболочкой циклодекстрина и стерическими факторами.



Рис.7. Пространственная модель КВ кумарина 120 с β-CD.

Анализ спектральных и люминесцентных характеристик исследованных кумаринов и их интеркалированных комплексов β-CD позволяет установить включения С особенности комплексообразования, заключающееся в частичном встраивании кумаринового ядра и/или части функциональных групп В различных положениях. Эти изменения отражаются, соответственно, на положении и форме полос в электронных и колебательных спектрах.

Литература

1. Ануфрик, С.С. Спектральные особенности комплексов включения родаминов с γ-циклодекстрином / С.С. Ануфрик, С.Н. Анучин, В.В. Тарковский // Балтийский морской форум. Т. 1. Инновации в науке, образовании и предпринимательстве - 2018: материалы VI Междунар. Балтийского морского форума, XVI Международная научная конференция, Калининград, 3-6 сентября 2018 г / оргкомитет: В.А. Волкогон, Н.А. Кострикова, и др.; сост.: Н.А. Кострикова /- Калининград : БГАРФ, 2018. - с.11-20

2. Лазеры на красителях / (под ред. Ф.П. Шефера). – Пер. с англ. – М.: Мир, 1976. 360 с.

3. Brackmann, Ulrich Lambdachrome. Laser Dyes / Ulrich Brackmann // Lambda Physik AG D-37079, Goettingen, Germany, 3rd Edition, 2000 - 294 p.

4. Sabadini, E. Solubility of cyclomaltooligosaccharides (cyclodextrins) in H₂O and D₂O: a comparative study / E. Sabadini, T. Cosgrove, F.D.C. Egidio // Carbohydrate Research. – 2006. –Vol. 341, N_{2} 2. – p. 270–274.

5. Методы получения нанокомплексов биологически активных веществ с циклическими олигосахаридами, анализ их физико-химических свойств и использование в пищевом производстве / М.А. Капустин [и др.] // Труды БГУ-2016, т. 11, ч. 1, Мн.: Изд-во БГУ, 2016, с. 73-100.

6. Burdet B.C. Aggregation of Dues / Stud. Phys. Theor. Chem.// 1983. V. 26, p. 241-270.

7. Влияние сольватации на генерационные характеристики растворов красителей // Левшин Л.В., Салецкий А.М., Южаков В.И. Квантовая электроника. 1983, т. 10, № 7, с.1413-1419.

8. Генерация водного раствора комплексов включения аминозамещенных кумаринов с β-циклодекстрином / М.М. Асимов [и др.] // Квантовая электроника, Т.18, №11 -1991, с.1308–1310.

9. Ануфрик, С.С. Генерационные характеристики водноэтанольных растворов красителей их комплексов включения с βциклодекстрином и наночастицами серебра / С.С. Ануфрик, С.Н. Анучин, В.В. Тарковский // Веснік ГрДУ імя Янкі Купалы. Сер. 2, Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, вылічальная тэхніка і кіраванне. – 2020. – Т. 10. – № 2. – С. 116-122.

10. Кларк Т. Компьютерная химия: практ. руководство по расчетам структуры и энергии молекулы / пер. с англ. А.А. Коркина; под ред. В.С. Майстрюкова, Ю.Н. Панченко М.: Мир, 1990. 383 с.

11. Wolfram Koch, Max C. Holthausen. A chemist's guide to density functional theory. Second Edition. Berlin, Germany: Wiley-VSN, 2001. 306 p.

ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ, ОРГАНИЧЕСКИХ И ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

А.С. Тютюник, В.С. Гурченко, А.С. Мазинов

Физико-технический институт Крымского федерального университета им. В.И. Вернадского, Россия, 295007, Симферополь, просп. Ак. Вернадского, 4 Тел. (3652)608260, tyutyunikas@mail.ru

Abstract. The paper considers the optical and electrophysical properties of the investigated organic azomethine derivatives of isatin and hybrid materials based on zinc (II) complexes. An electrochemical analysis of the compounds under study was carried out, and the energies of the HOMO and LUMO levels were calculated. A procedure for the preparation and synthesis of the zinc compound PMFP ($C_{24}H_{24}N_6O_3Zn$) is described.

Аннотация. В работе рассмотрены оптические и электрофизические свойства исследуемых органических азометиновых производных изатина и гибридных материалов на основе комплексов цинка (II). Проведён электрохимический анализ исследуемых соединений, рассчитаны энергии уровней НОМО и LUMO. Описана методика получения и синтеза соединения цинка PMFP ($C_{24}H_{24}N_6O_3Zn$).

На сегодняшний день органические полупроводниковые материалы вызывают большой интерес благодаря легкости химической модификации органических молекул с заранее заданными свойствами, что в сумме с простотой и дешевизной создания устройств позволяет значительно расширить исходную элементную базу современных электронных приборов [1, 2].

За последнее десятилетие азометиновые производные изатина (4-метилфенилгидразона N-изоамилизатина — IMPH; 4-хлорбензоилгидразона З-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она — Hydrazone) зарекомендовали себя как доступные фотохромные материалы, эффективно поглощающие и, в ряде случаев, испускающие электромагнитное излучение в видимом диапазоне [3 - 5].

Наряду с ними, кристаллические органические гибридные материалы на основе комплексов цинка (II) с органическими лигандами(Бис-триметил-4-((4-метилфенил)имино)(фенилметил)-1-фенил-1Н-пиразол-5-олат цинка – PBAL; Н,н-этилендиаминбис(1-фенил-3-метил-4-формилимино—2-пиразолин-5-олат)цинк – PMFP), содержащие азометиновую связь С = N, демонстрируют высокий интерес, во многом, благодаря своим уникальным оптическим и люминесцентным свойствам [6]. Люминесцентные свойства таких комплексов являются подходящими для создания излучающих слоев в OLED светодиодах и других органических электронных устройствах, ключевым фактором которых является их интенсивное свечение в сочетании с невысокой ценой [7, 8].

С другой стороны, особый интерес появился к связкам углеродных и органических материалов, которые могут стать мостиком между традиционной и органической электроникой [9]. Для реализации эффективных органических оптоэлектронных устройств необходимо полупроводниковых создание образуемого на гетерогранице донорного гетероперехода, И акцепторного органических полупроводников. Благодаря сильным акцепторным свойствам, фуллерен и его модификации нашли широкое применение в органической электронике. В качестве донорных материалов используются как органические (органические полимеры полупроводники сопряженными С связями), так и неорганические (гибридные) материалы [10].

Исходя из всего выше сказанного, целью данной работы является исследование оптических и электрофизических свойств данных материалов.

 $(C_{24}H_{24}N_6O_3Zn)$ PMFP Синтез соединения цинка осуществлялся по следующей методике. 1,2-Этилендиамин (120 мг, 2 ммоль) добавляли по каплям в течение 10 мин к 30 мл этаноловому раствору 4-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она (808 мг, 4 ммоль). Полученную смесь перемешивали и нагревали с обратным холодильником в течение 1 часа. После этого добавляли дегидрат ацетата цинка (438 MΓ, ммоль), 2 И реакционную непрерывно нагревали с обратным смесь часов. Полученный течение 2 раствор холодильником В температуры. Белый комнатной осадок охлаждали ЛО

отфильтровывали и промывали EtOH (2 × 5 мл). Химическая структура соединений PMFP и PBAL представлена на рисунке 1.



Рис. 1. Химические формулы координационных соединений: a – PMFP; б – PBAL.

Исследование циклических вольт-амперных характеристик было выполнено в классической трехэлектродной сборке с использованием потенциостата Gamry 1000Т по аналогичной методике [11]. Все измерения проводились в растворе DMF (Диметилформамид), содержащем 0.1 Bu_4NClO_4 моль co 50 мВ/с. скоростью сканирования применением С пары ферроцений/ферроцен качестве эталона. Уровни энергии В (HOMO) занятой высшей орбитали молекулярной рассчитывались из потенциалов окисления.



Рис. 2. Циклические ВАХ: a – IMPH; б – Hydrazone.

Оценка уровней НОМО и LUMO проводилась с использованием эмпирического соотношения [12]: $E_{LUMO} = [(E_{red} - E_{red} - E_$

 E_{fero}) + 4.8)] эВ и $E_{HOMO} = [(E_{ox} - E_{fero}) + 4.8)]$ эВ. Ферроцен использовался в качестве внешнего стандарта (E_{fero}). На рисунке 2 показаны примеры вольтамперограмм для органических соединений IMPH и Hydrazone. Значения начальных потенциалов восстановления (E_{red}) и окисления (E_{ox}) приведены в таблице 1. Уровни энергии НОМО и LUMO составляли -4.9 эВ и -3.8 эВ для IMPH [9] и -4.86 эВ и -3.32 эВ для Нydrazone соответственно [10]. Расчётные значения электрохимической ширины запрещенной зоны ($E_g = E_{HOMO} - E_{LUMO}$) также представлены в таблице 1.

		1.1				
Complex	E _{fero}	Eox	E _{red}	E_{LUMO} , э B	Е _{НОМО} , эВ	E _g , эВ
IMPH	0.66	0.76	-0.34	-3.8	-4.9	1.1
Hydrazone	0.72	0.78	-0.76	-3.32	-4.86	1.54
PMFP	0.69	1.11	-1.17	-2.94	-5.22	2.28
PBAL	0.93	1.15	-0.92	-2.95	-5.02	2.07

Таблица 1. Электрохимические характеристики и пограничные уровни энергии молекулярных орбиталей.

Спектры поглощения в УФ и видимой области исходных соответствующих 7-ми И вариациям лигандов цинковых комплексов PBAL записывали при комнатной температуре в CH₃CN (10⁻⁴ M). Спектры поглощения этих семи комплексов Zn демонстрируют одну отчетливую полосу поглощения в диапазоне ОТ 260 500 нм, относящуюся К $\pi - \pi^*$ ЛО переходам ароматических частей и 399-424 нм, относящуюся к возмущению металлом внутрилигандного перехода $\pi - \pi^* C = N$ азометиновых единиц (рис. 3).



Рис. 3. УФ-видимые спектры поглощения исходных лигандов (а) и соответствующих цинковых комплексов (б) в CH₃CN при комнатной температуре. Наблюдаемая тенденция для λ_{abs} 1-7 согласуется с

электронодонорной

способностью заместителей,

соответствующих лигандов. Эффект отдачи / отвода электронов изменил разницу энергий между НОМО и LUMO, что привело к смещению λ_{abs} в красный или синий цвет. Комплексы Zn демонстрируют твердотельное излучение с легко модулируемой интенсивностью И длиной волны. Следовательно, свойства **ШИНКОВЫХ** комплексов И люминесцентные были соответствующих лигандов исследованы В твердом состоянии при комнатной температуре с задействованием прибора Fluorolog-FL 3-22 (HORIBA Jobin-YvonInc) [6].

Все комплексы в твердом состоянии демонстрировали сильную эмиссию в виде широкой полосы с максимумом в б). диапазоне от 474 нм до 577 нм (рис. 3 Все эти люминесцентные эмиссии можно отнести к центрированным по лигандам $\pi^* - \pi$ переходам. Известно, что депротонирование органических лигандов и комплексообразование с ионами цинка значительно уменьшают энергетический зазор между НОМО и Следовательно, фотолюминесцентных LUMO. В спектрах комплексов цинка (II) PBAL должен наблюдаться батохромный сдвиг максимума эмиссии относительно спектров исходных лигандов. Однако, анализ экспериментальных данных выявил обратный эффект. Причина наблюдаемого явления связана с переходами таутомерными при координации. Согласно предыдущим исследованиям, в твердом состоянии свободные лиганды существуют в таутомерной форме А имин-ол с большей степенью конъюгации, чем в координированной форме В иминол [13].

Таким образом, наше исследование показывают, что органические (IMPH и Hydrazone) и гибридные (PMFP и PBAL) материалы имеют хороший потенциал для применения в органической оптоэлектронике.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-32-90038.

Литература

1. Chen D., Rajamalli P., Tenopala-Carmona F., CarpenterWarren C.L., Cordes D.B., Keum C.-M., Slawin A.M.Z., Gather M.C., Zysman-Colman E. // Adv. Opt. Mater. (2020) V.8. pp.1901283.

2. Guan H-M., Hu Y.-Xu, Xiao G.-Y., He W.-Z., Chi H.-J., Lv Y.- L., Li X., Zhang D.-Yu, Hu Z.Z. // Dyes and Pigments (2020) V.177. pp.108273.

3. Zheng J., Huang F., Lia Y., Xua T., Xua H., Jia J., Ye Q., Gao J. // Dyes Pigments (2015) V.113. pp.502.

4. Zheng J., Li Y., Cui Y., Jia J., Ye Q., Han L., Gao J. // Tetrahedron (2015) V.71. pp.3802.

5. Гусев А.Н., Мазинов А.С., Тютюник А.С., Фитаев И.Ш., Гурченко В.С., Брага Е.В. // Журнал технической физики (2021) Т.91. С.89-98.

6. Gusev A., Braga E., Tyutyunik A., Gurchenko V., Berezovskaya M., Kryukova M., et al. // Materials (2020) V.13. no.24. pp.5698.

7. Kranthiraja K., Gunasekar K., Kim H., Cho A.N., Park N.G., Kim S., Kim B.J., Nishikubo R., Saeki A., Song M. // Adv. Mater. (2017) V.29. pp.1700183.

8. Yang Z., Mao Z., Xie Z., Zhang Y., Liu S., Zhao J., Xu J., Chi Z., Aldred M.P. // Chem. Soc. Rev. (2017) V.46. pp.915-1016.

9. Gusev A.N., Mazinov A.S., Shevchenko A.I., Tyutyunik A.S. Gurchenko V.S., Braga E.V. // Technical Physics Letters (2019) V.45. pp.997-1000.

10. Гусев А.Н., Мазинов А.С., Шевченко А.И., Тютюник А.С., Гурченко В.С., Брага Е.В. // Прикладная физика (2019) №6. С.48-53.

11. Gusev A., Shul'gin V., Braga E., Zamnius E., Kryukova M., Linert W. // Dyes and Pigments (2020) V.183. pp.108626.

12. Shafiee A., Salleh M., Yahaya M., // Sains Malaysiana (2011) V.40. no.2. pp.173-176.

13. Kotova O.V., Eliseeva S.V., Averjushkin A.S., Lepnev L.S., Vaschenko A.A., Rogachev A.Y., Vitukhnovskii A.G., Kuzmina N.P. // Russ. Chem. Bull. (2008) V.57. pp.1880-1889.

КАПИЛЛЯРНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ГИБРИДНЫХ ПЛЕНОК

<u>К.И. Рунина</u>, Л.В. Попкова, Р.И. Аветисов, О.Б. Петрова, И.Х. Аветисов

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д.9, runinakristina@mail.ru, тел.: (495) 496-92-69

Abstract. Hybrid luminescent films of two types were obtained by capillary deposition. Type I based on a suspension of a previously synthesized hybrid material (CaF₂+Liq), type II based on a solution of boric acid and 8-hydroxyquinolates by subsequent heat treatment, which provokes an exchange reaction with the formation of boron 8hydroxyquinolate. The luminescence spectra of the films, the thickness and uniformity of the films are investigated.

Тонкие пленки люминесцентных гибридных материалов (ГМ) перспективны как источники света в оптике и фотонике [1-3] благодаря высокой яркости, широкому и гладкому спектру люминесценции, высокой устойчивости К разрушающим факторам среды, возможности варьировать цвет свечения, в том числе получать свет, близкий к белому. Тонкие пленки на основе ГМ ранее были получены методом вакуумного термического последующей лазерной напыления обработкой [1-2]С И органического лучевым распылением одновременным И неорганического компонента [3] Однако эти методы приводят к малому переносу массы высокоценного металлорганического люминофора в пленку и большим потерям. Более экономичными являются методы жидкофазного нанесения, которые позволяют большой наносить пленки площади: окунание [4], [5], и капиллярное центрифугирование нанесение. Причем капиллярное нанесении обеспечивает почти 100% использование исходного вещества [6-7].

Вторым важным преимуществом капиллярного нанесения является возможность наносить пленки на подложки большого размера, в том числе с искривленной поверхностью. Третье – возможность получать пленки в широком диапазоне толщин, что

сложно (долго) получать методом вакуумного напыления. Методом капиллярного нанесения возможно получить однородные качественные пленки толщиной 0,01 – 4,1 мкм для диэлектрических зеркал, дифракционных решеток и других оптических покрытий [8]. Четвертое – возможность получать на поверхности рисунок непосредственно в момент нанесения без использования масок, что еще больше способствует полному использованию исходных веществ.

В работе были получены два вида ГМ-пленок: пленки из заранее синтезированного твердофазным методом ГМ; пленки, в которых синтез ГМ происходил непосредственно в толщине пленки.

Для получения пленок I типа мы выбрали устойчивый ГМ в CaF_2+Liq , Liq 8-оксихинолят системе где лития, синтезированный твердофазным методом [9]. Порошки ГМ с различным исходным содержанием Liq (1, 4 и 5 мас.%) были диспергированы в водном растворе поливинилового спирта и тщательно перемешаны с помощью УЗ-ванны. Полученную суспензию заливали в капиллярный фломастер (с диаметром капилляров 10 мкм MOLOTOW 111EM). Мы наносили с помощью фломастера полосы разной формы на предметные стеклоуглерода, пластинки выпуклую поверхность стекла. корундовой керамики, алюминиевую фольгу и бумагу.

Пленки II типа получили непосредственной реакцией в толщине пленки. В данном случае состав реагентов повторял пленку, полученную вакуумным напылением [1] на основе оксида бора и три-(8-оксихинолята) алюминия (Alq₃), в которой воздействии лазера происходила обменная реакция с при формированием комплекса Bq₃. Смесь борной кислоты H₃BO₃ и Alq₃ (1 мас.%) растворяли в изопропаноле при УЗ-воздействии. Аналогично готовили растворы H₃BO₃ с Liq и 8-оксихинолином (Hq). Полученные растворы заливали в капиллярный фломастер (диаметр 10 мкм). Пленки наносили на те же материалы, как и пленки I типа в один или несколько слоев. Для инициирования обменной реакции пленки подвергали кратковременному (10 с) температуре микроволновому нагреву при 400 °C либо воздействию.

На спектрах люминесценции плёнок I типа (рис. 1)
наблюдалось смещение максимума ФЛ при переходе от чистого порошкового Liq к исходному ГМ и далее к пленочным структурам. Такое смещение вероятно связано с протеканием обменной реакции. При этом в процессе твердофазного синтеза исходного ГМ при 200 °C обменная реакция образования комплекса Caq₂ ($\lambda^{max} = 523$ нм [10]) прошла не до конца, а УЗ-обработка суспензии позволила существенно увеличить степень превращения.



Рис. 1. Спектры люминесценции порошкового препарата Liq, ГМ (CaF₂+4 % Liq), полученного твердофазным синтезом при 200 °C, и пленок на основе ГМ, нанесённых на стекло. $\lambda^{воз6}$ =370 нм.

Цвет свечения пленок II типа после термообработки становился более голубым, в двух случаях (ГМ (Liq-B) и ГМ (Hq-B)) возрастала яркость (рис. 2).





Рис. 2. Спектры люминесценции пленок II типа: 1 – до термообработки, 2 - после термообработки. $\lambda^{возб}=370$ нм.

На спектрах люминесценции (рис. 2) наблюдалось смещение максимума ФЛ после термообработки: во всех случаях после термообработки λ^{max} стремилась к значениям 500-510 нм как в случае исходного люминофора с более короткой длиной волны свечения (Liq), так и в случае люминофора с более длинной длиной волны (Alq₃) (таблица 1).

	λ^{\max}	FWHM,	Коорд	цинаты	Время	жизни
Образец пленки	HM	HM	цветнос	сти (CIE),	• ФЛ,	нс
			Х	Y	$ au_1$	$ au_2$
ГМ (Liq-B)	493	101	0,2195	0,3704	1,3	11,6
ГМ (Liq-B) TO*	502	117	0,2603	0,4194	2,5	14,1
ΓM (Liq-B) MBO**	480	135	0,2254	0,3045	1,1	37,9
$\Gamma M (Alq_3-B)$	521	111	0,3099	0,5142	3,2	14,7
ГМ (Alq ₃ -B) TO	506	115	0,2663	0,4370	2,5	14,3
ГМ (Alq ₃ -B) MBO	518	110	0,2949	0,4988	1,4	34,0
ГМ (Hq-B)	_	_	_	—	_	—
ГМ (Hq-B) TO	509	119	0,2845	0,4586	2,3	13,3
ГМ (Hq-B) MBO	481	110	0,2127	0,3126	1,3	19,8
*ТО- термообработка 400°С, 10 с						
**MBO – микроволновая обработка						

Таблица 1. Люминесцентные свойства ГМ-пленок II типа.

Анализ комплекса люминесцентных данных пленок позволяет предположить образование оптических центров, близких к Вq₃.

Измерения толщины с помощью колец Ньютона показало,

что толщина однократно нанесенной пленки 90-150 нм, двукратно 250-360 нм. Наиболее равномерными оказались пленки ГМ (Alq₃-B).

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

Литература

1. Сайфутяров Р.Р., Хомяков А.В., Акуузина А.А., Аветисов Р.И., Петрова О.Б., Аветисов И.Х., Кравченко С.В. // Опт. и спектр. (2015) Т. 119, № 1. С. 87-92.

2. Saifutyarov R., Taydakov I., Akkuzina A., et al. // *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials*. **(2019)** pp. 1800647-180065.

3. Levichkova M. M., Assa J. J., Fröb H., Leo K. // Appl. Phys. Lett. (2006) V.88. pp. 201912-1 - 201912-3.

4. Brinker C.J., Hurd A.J., Frye G.C. // *J. Ceram. Soc. Japan* (1991) V. 99. pp.862–877.

5. Scriven L.E. // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. (1988) V. 121. pp. 717-729

6. Floch H.G., Belleville P. F., Priotton J.-J., Pegon P. M., Dijonneau C. S., Guerain J. // American Ceramic Society Bulletin. (1995) V. 74. № 10. pp. 60-63

7. Floch H.G., Belleville P.F. // Springer US, Boston, MA, (2004) pp. 57–61

8. Belleville P.F, Pegon P.M. // Lowdermilk WH (ed). (1999) pp. 244.

9. Рунина К.И., Секачева А.Ю., Петрова О.Б. // Успехи в химии и химической технологии **(2020)** Т. 34, № 4 (227). С. 80–82.

10. Shahedi Z., Jafari M.R., Zolanvari A.A. // J. Mater. Sci. Mater. Electron (2017) V. 28. pp.7313–7319.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ГИБРИДНЫЕ ПОРОШКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ 8-ОКСИНОЛЯТА ЛИТИЯ И ФТОРИДА СВИНЦА

<u>П.В. Стрекалов^{1,2}</u>, 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, strekalov_pavel@mail.ru, men.: (495) 496-92-69

Abstract. Powder hybrid materials based on the organic phosphor 8-hydroxyquinolate lithium and the inorganic matrix PbF_2 have been synthesized. Powder hybrid materials were obtained by coprecipitation from aqueous-alcoholic solutions with ammonium fluoride under various conditions - different concentrations of the organic component, precursor solutions, and the order of mixing the reagents. The resulting hybrid materials showed effective broadband luminescence in the 390-700 nm. In all obtained hybrid materials, a shift of the photoluminescence bands is observed, which is characteristic of the formation of lead luminescence are determined.

На основе матриц, содержащих PbF₂, были синтезированы гибридные материалы (ГМ) расплавным люминесцентные методом в легкоплавких стеклах [1-2], твердофазным синтезом методом вакуумного напыления пленок С лазерной [3], активацией [4], а также проведены первые опыты по получению ГМ методом соосаждения [5-6], в которой получали порошки разного фазового состава и морфологии в зависимости от [7]. Анализ природы органического компонента спектров фотолюминесценции, возбуждения фотолюминесценции И кинетики затухания люминесценции гибридных материалов что в результате растворного синтеза (т.е. при показали, температуре не выше 50 °C) были получены те же излучающие центры, что и при высокотемпературном синтезе (твердофазном и расплавном). Формирование оптических центров происходит в результате обменной реакции и образования новых связей между СВИНЦОМ И органическими лигандами. Однако, степень сохранности органических компонентов при растворном синтезе в 1,5-2 раза выше, чем при твердофазном, и в 5-7 раз выше, чем Низкотемпературный синтезе. при расплавном синтез происходит по двум механизмам – захвату целых молекул органического люминофора из раствора и обменной реакции, т.е. возможно неполное протекание реакции. Сравнение различных фторирующих агентов – НF и NH₄F [7] – показало, что фторид аммония обеспечивает большую долю оптических центров, соответствующих протеканию обменной реакции.

На данном этапе исследовали особенности синтеза ГМ в системе фторид свинца – 8-оксихинолят лития методом соосаждения: влияние концентрации компонентов и порядка подачи реагентов при осаждении.

проводили Синтез методом соосаждения ИЗ водных растворов, основаном на методике получения фторидов [8]. В качестве исходных веществ использовались нитрат свинца (ОСЧ. 99,99%, ХИММЕД), фторид аммония (ОСЧ-«27-5», ТУ 2612-007-5685325202010, ТЕСН System), этиловый спирт (ОСЧ) и 8оксихинолят лития (Liq, 99,9991 мас. %, синтезированный по методике [9].). Liq был выбран как органический компонент, поскольку этот люминофор обладает интенсивной голубой люминесценцией с максимумом на λ=447-450 нм, эта длина волны достаточно далеко отстоит от зеленой люминесценции свинцовых 8-оксихинолиновых простых и галоген-замещенных комплексов Pbq₂, [PbqF]₂, [PbqI]₂ с максимумом λ =500-505 нм [10]. Такая разница позволяет с помощью люминесцентного анализа разделить оптические центры захваченных молекул Liq и свинцовых комплексов и определить полноту прохождения обменной реакции.

8-оксихинолят лития растворяли в этаноле до получения насыщенного раствора и затем смешивали с водным раствором нитрата свинца ($C_1 = 1,43$ или $C_2 = 0,8$ М). 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,

185

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).

Выпадение нерастворимого осадка протекало по следующей реакции:

 $2 \operatorname{Pb}(\operatorname{NO}_3)_2 + 2 \operatorname{NH}_4F + 2 \operatorname{Liq} \rightarrow \operatorname{PbF}_2\downarrow + \operatorname{Pbq}_2\downarrow + 2 \operatorname{NH}_4\operatorname{NO}_3 + 2 \operatorname{LiNO}_3$

В результате образовывалась взвесь, которую отделяли от жидкой фазы и проводили промывки слабым раствором фторида аммония (3% водн.), до отрицательной реакции с дифениламином на нитрат-ионы. Затем проводили сушку порошка при 40-50 °C. Таким образом, получили 10 различных комбинаций составов и условий синтеза (табл. 1).

В результате соосаждения во всех исследованных условиях согласно данным РФА получены однофазные порошки, по своей кристаллической структуре соответствующей ромбической фазе α-PbF₂.

Прямое осаждение			Обратное осаждение			
Обозна- чение	Номинальный состав	Концент- рация раствора Pb(NO ₃) ₂	Обозна- чение	Номинальный состав	Концентра -ция раствора Pb(NO ₃) ₂	
Рb- 0,5Liq- 0,8пр	PbF ₂ + 0,5% Liq	0,8M	Рb-0,5Liq- 0,8об	PbF ₂ + 0,5% Liq	0,8M	
Рb- 0,5Liq- 1,43пр	PbF ₂ + 0,5% Liq	1,43M	Рb-0,5Liq- 1,43об	PbF ₂ + 0,5% Liq	1,43M	
Рb-1Liq- 0,8пр	PbF ₂ + 1% Liq	0,8M	Рb-1Liq- 0,8об	PbF ₂ + 1% Liq	0,8M	
Рb-1Liq- 1,43пр	PbF ₂ + 1% Liq	1,43M	Рb-1Liq- 1,43об	PbF ₂ + 1% Liq	1,43M	
Рb-5Liq- 0,8пр	PbF ₂ + 5% Liq	0,8M	Рb-5Liq- 0,8об	PbF ₂ + 5% Liq	0,8M	

Таблица 1. Набор различных параметров синтеза и их обозначение

Спектры люминесценции ГМ значительно отличались по интенсивности и форме спектральной линии (рис. 1).



Интенсивность ФЛ при обратном осаждении оказалась от 3 до 10 раз выше, чем при прямом осаждении для различных концентраций реагентов. Наилучшими условиями получения ГМ с интенсивной люминесценцией оказались: обратное осаждение + концентрация $Pb(NO_3)_2 = 0.8M$ + концентрация Liq = 1% (Pb-1Liq-0.806).

При прямом осаждении все полосы ΦЛ уширены В длинноволновую область относительно исходного Liq, что позволяет предполагать формирование новых оптических центов, связанных с Pbq₂ или [PbqF]₂. Причем увеличение концентрации раствора Pb(NO₃)₂ способствует более полному протеканию обратном При осаждении большая Liq реакции. доля кристаллизующимся фторидом захватывается молекулярно, полнота прохождения обменной реакции в целом ниже. Однако, и в этом случае увеличение концентрации раствора Pb(NO₃)₂ способствует более полному протеканию реакции (табл. 2). Все полученные ГМ демонстрируют свечение близкое к зеленому цвету.

Наименование	λ_{PL}^{max} , HM	Ширина полосы ФЛ на полувысоте, нм	Координаты цветности СІЕ Х-Ү	Полнота протекания обменной реакции, %
Порошковый препарат Liq	447	73	0,1476 - 0,1154	_
Рb-0,5Liq-0,8пр	441	142	0,2279 - 0,2594	70
Рb-0,5Liq-0,8об	440	117	0,2139 - 0,2291	63
Рb-0,5Liq-1,43пр	450	132	0,2216 - 0,2488	65
Рb-0,5Liq-1,43об	460	154	0,2367 - 0,2790	74
Рb-1Liq-0,8пр	452	154	0,2398 - 0,2745	73
Рb-1Liq-0,8об	443	81	0,1886 - 0,1642	47
Рb-1Liq-1,43пр	452	147	0,2322 - 0,2665	74
Рb-1Liq-1,43об	446	135	0,2326 - 0,2538	68
Pb-5Liq-0,8пр	463	201	0,2738 - 0,3196	88
Pb-5Liq-0,806	442	74	0,1762 - 0,1340	48

Таблица 2. Люминесцентные свойства ГМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант № 19-79-10003.

Литература

1. Anurova M.O., Runina K.I., Khomyakov A.V., Taydakov I.V., Avetissov I.Ch. // Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B. (2019) V. 60, № 4. pp. 140-145.

2. Petrova O.B., Anurova M.O., Akkuzina A.A., Saifutyarov R.R., Ermolaeva E.V., Avetisov R.I., Khomyakov A.V., Taydakov I.V., Avetissov I.Ch. // Optic. Mat. (2017) V. 69. pp. 141-147.

3. Рунина К.И., Секачева А.Ю., Петрова О.Б. // Успехи в химии и химической технологии (2020) Т. 34, № 4 (227). С. 80–82.

4. Saifutyarov R., Taydakov I., Akkuzina A., Barkanov A., Zykova M., Lipatiev A., Sigaev V., Avetisov R., Korshunov V., Avetissov I. // Physica Status Solidi (A) Applications and Materials. (2019) .pp. 1800647

5. Petrova O.B., Runina K.I., Mayakova M.N., Taydakov I.V., Khomyakov A.V., Avetisov R.I., Avetissov I.Ch. // Optic. Mat. (2019) V. 88. pp. 378–384.

6. Рунина К.И., Маякова М.Н., Петрова О.Б. // Успехи в

химии и химической технологии. (2019) Т. 33, № 8. С. 33–35.

7. Петрова О.Б., Маякова М.Н., Тайдаков И.В., Рунина К.И., Хомяков А.В., Аветисов И.Х. // Материалы XXV Международной конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (2019) С. 295–299.

8. Севостьянова Т.С., Хомяков А.В., Маякова М.Н., Воронов В.В., Петрова О.Б. // Опт. и спектр. (2017) Т. 123, № 5. С. 734-744.

9. Аккузина А.А., Козлова Н.Н., Горнак А.А., Хомяков А.В., Можевитина Е.Н., Аветисов И.Х. // Успехи в химии и химической технологии (2016) Т.30. С.118–120.

10. Najafi E., Amini M. M., Mohajerani E., Janghouri M., Razavi H., Khavasi H. // Inorg. Chim. Acta. (2013) V. 399. pp. 119–125.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ЛЮМИНОФОРОВ PbLa_{2-2x}Eu_{2x}(WO₄)₄ КРАСНОГО СВЕЧЕНИЯ

А.В. Лебедев, С.А. Аванесов, А. Хаммуд, Л.В. Васильева, В.А. Клименко, А.А. Николаев

Кубанский государственный университет, 350040, Россия, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, avlbdv@gmail.com

Abstract. This work, a new phosphors $PbLa_{2-2x}Eu_{2x}(WO_4)_4$ ($0 \le x \le 1$) with a tetragonal scheelite structure (space group I4/a) have been synthesized and investigated. It was found that the composition $PbLa_{1.13}Eu_{0.88}(WO_4)_4$ demonstrate the highest luminescence emission intensity. For this composition Judd-Ofelt intensity parameters were $\Omega_2 = 19 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = 0.17 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$, and quantum efficiency was 94%.

Введение

B последнее время, особое внимание исследователей привлекает разработка новых источников света с высоким КПД и низким потреблением электроэнергии, таких как, например, светодиоды белого свечения. Одним из наиболее эффективных принципов создания белых светодиодов является смешивание свечения зеленого, красного и синего люминофоров, которые возбуждаются УФ-диодом или смешивания свечения зеленого и люминофоров, возбуждаемых красного СИНИМ диодом [1]. Актуальной задачей для повышения КПД белых диодов является люминофоров, поскольку красных поиск уже известные обладают более низкой квантовой эффективностью ПО отношению к зеленым и синим [1].

Большой интерес представляют люминофоры, содержащие спектры излучения элементы, редкоземельные которых, характеризуются 4f-4f. соответствующие переходам **УЗКИМИ** чистотой В высокой цвета. частности, ЛИНИЯМИ С Eu³⁺, легированные ионами материалы, люминесцентные благодаря характерным переходам ${}^{5}D_{0}-{}^{7}F_{J}$ (J = 4, 3, 2,1, 0), широко используются в устройствах отображения информации и освещения, поскольку ионы Eu³⁺ могут излучать интенсивный

190

красный свет (610 нм) за счет электрического дипольного перехода ${}^{5}D_{0}-{}^{7}F_{2}$ [2]. В настоящей работе исследована структура и оптические свойства нового люминофора PbLa₂(WO₄)₄:Eu³⁺.

Методики экспертментов

Образцы PbLa_{2-2x}Eu_{2x}(WO₄)₄, где $0 \le x \le 1$, были синтезированы методом твердофазной реакции. Исходные материалы PbO, Eu₂O₃, La₂O₃и WO₃ квалификации чистоты не ниже ч.д.а. (≥ 99.9%) смешивали в необходимых пропорциях в агатовой ступке. Синтез производился при температурах 800-1000 °С в течение 20 контролировали Полноту реакции часов. методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре SHIMADZU XRD – 7000 с использованием СиК*α* излучения. Спектры излучения регистрировали с помощью двойного монохроматора ДФС-24 при возбуждении светодиодом с длиной волны 460 нм (FWM 10 нм). Спектры возбуждения и кинетики затухания люминесценции регистрировали на спектрофлюориметре Флюорат-02-Панорама. Спектр диффузного отражения спектрофотометре Hitachi U-3900 регистрировался на С интегрирующей сферой.

Результаты и обсуждения

Структурный анализ

Все полученные люминофоры были исследованы методом отражения различных образцов PΦA. Пики могут быть индексированы чистый тетрагональный как шеелит С пространственной группой (14/а), структура, которая хорошо согласуется с литературой JCPDS # 96-230-0461 (Вольфрамат стронция). Параметры ячейки PbLa₂(WO₄)₄ a = 5.453Å, b = 5.453 Å, c = 11.969Å, $\alpha = \gamma = \beta = 90^{\circ}$.

На дифрактограммах рис. 1 для различных концентраций Eu^{3+} в PbLa₂(WO₄)₄, и соединения PbEu₂(WO₄)₄ не зарегистрировано существенных пиков примесей. Из данных РФА можно рассчитать размер кристаллитов (D), с помощью формулы Шеррера [3]

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \tag{1}$$

и уравнения Вильямсона – Холла (W – H) [4]

$$\beta \cos\theta = \frac{K\lambda}{D} + \varepsilon Sin\theta.$$
 (2)

где λ – длина волны рентгеновского излучения, β – полная ширина на уровне половины высоты (FWHM), θ – угол дифракции, (ε) –микродеформация в образце, которую также можно получить из выражения [5]

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos\theta}{4}.\tag{3}$$



Pbla_{2-2x}Eu_{2x}(WO₄)₄, где(0≤x≤1).

Плотность дислокаций б для образцов можно рассчитать по уравнению

$$\delta = \frac{1}{D^2}.$$
 (4)

Средние размеры кристаллитов для $PbLa_2(WO_4)_4$, рассчитанные с помощью (1), составили от 25 до 50 нм, и с помощью (2), путем аппроксимации зависимости рис.2 - 44.87 нм, средняя плотность дислокаций составила 19.10¹⁴ м⁻², величина микродеформации, рассчитанная по формулам (2) и (3) совпала и составила 0.0012.



Рис. 2. Графики (W-H) дляPbLa₂(WO₄)_{4.}

Люминесцентные свойства

На рис. 3 показан спектр возбуждения PbLa_{2-2x}Eu_{2x}(WO₄)₄ (x = 0.25), зарегистрированный на длине волны излучения 613 нм. Полосы возбуждения при 362, 381, 395, 416 и 466 нм могут быть отнесены к ${}^{7}F_{0}-{}^{5}D_{4}, {}^{7}F_{0}-{}^{5}L_{7}, {}^{7}F_{0}-{}^{5}L_{6}, {}^{7}F_{0}-D_{1}$ и ${}^{7}F_{0}-{}^{5}D_{2}$ электронных переходов ионов Eu³⁺, соответственно [6,7]. Широкая полоса возбуждения при 307 нм, по-видимому, относится к полосе переноса заряда W⁶⁺-O²⁻ внутри группы [WO₄]²⁻ (с 2р орбитали O₂ к 4d орбитали W⁶⁺) и O²⁻ – Eu³⁺ (с 2р орбитали O₂ к 4f орбитали Eu³⁺) [8]. Спектр возбуждения образца указывает на то, что происходит эффективная передача энергии от группы $[WO_4]^{2-}$ к ионам Eu^{3+} [8].



Спектр люминесценции PbLa_{1.13}Eu_{0.88}(WO₄)₄ при комнатной температуре показан на рис. 4. Они представляют собой узкие полосы излучения в диапазоне 570–720 нм, относящиеся к пяти переходам: ${}^{5}D_{0}-{}^{7}F$ 0при (579 нм), ${}^{5}D_{0}-{}^{7}F_{1}(592 \text{ нм})$, ${}^{5}D_{0}-{}^{7}F_{2}$ (615 нм), ${}^{5}D_{0}-{}^{7}F_{3}$ (654 нм) и ${}^{5}D_{0}-{}^{7}F_{4}$ (700 нм) соответственно.



Рис. 4. Спектр люминесценции PbLa_{1.13}Eu_{0.88}(WO₄)_{4.}

На рис. 5 представлена зависимость интенсивности излучения от концентрации активатора Eu^{3+} в люминофорах PbLa_{2-2x}Eu_{2x}(WO₄)₄.



Рис. 5. Зависимость интенсивности люминесценции от концентрации Eu^{3+} в PbLa_{2-2x}Eu_{2x}(WO₄)_{4.}

Интенсивность люминесценции увеличивается с увеличением концентрации Eu до x = 0.43, а при более высоких концентрациях Eu - уменьшается, что можно объяснить безызлучательными процессами передачи энергии между ионами Eu³⁺.

На рис. 6 показан спектр диффузного отражения PbLa_{1.13}Eu_{0.88}(WO₄). Ширина запрещенной зоны была рассчитана с использованием функции Kubelka–Munk [9-11]

$$[F(R_{\alpha})h\nu]^2 = A(h\nu - E_g)^n \tag{5}$$

путем построения графика зависимости $[F(R_{\alpha})hv]^2$ от энергии фотонов (вставка на рис. 6), где $F(R_{\alpha})$ – коэффициент отражения или функция Kubelka–Munk

$$F(R_{\alpha}) = \frac{(1-R^2)}{2R} = \frac{K}{S}, \qquad 6)$$

K – коэффициент поглощения, S – коэффициент рассеяния, R – коэффициент отражения образца, hv – энергия фотона, а A –

коэффициент пропорциональности. Показатели преломления образцов PbLa_{2-2x}Eu_{2x}(WO₄)₄ (приведены в Таблице) были определены по величине энергии запрещенной зоны с использованием соотношение Dimitrov-Sakka



Рис. 6. Спектр диффузного отражения люминофора PbLa_{2-2x}Eu_{2x}(WO₄)₄ при *x*=0.37.

1	
<i>x</i> =0	2.185
<i>x</i> =0.25	2.195
<i>x</i> =0.37	2.2
<i>x</i> =0.5	2.199
<i>x</i> =1	2.19

Таблица. Показатели преломления PbLa_{2-2x}Eu_{2x}(WO₄)₄

В соответствии с теорией Джадда – Офельта [12-13] были рассчитаны параметры интенсивности $\Omega_2 = 19 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ и $\Omega_4 = 0.17 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$, а также радиационное время жизни τ_r ,

которое составило 585 мкс. На рис. 7 показана кинетика затухания люминесценции PbLa_{1.13}Eu_{0.88}(WO₄)₄. Кинетика является моноэкспоненциальной, изучательное время жизни τ_f составило 552 мкс. Таким образом, квантовая эффективность $\eta = \frac{\tau_f}{2} * 100\%$ равна 94%.



Рис. 7. Кинетика затухания люминесценции PbLa_{1.13}Eu_{0.88}(WO₄)₄. Точки – эксперимент, линия – аппроксимация.

Заключение.

Красные люминофоры PbLa₂(WO₄)₄:Eu⁺³ были синтезированы методом твердофазной реакции. Результаты PФA (XRD) подтвердили, что соединения PbLa_{2-2x}Eu_{2x}(WO₄)₄ ($0 \le x \le 1$) имеют тетрагональную структуру. На длине волны 462 нм наблюдается интенсивное поглощение, что хорошо согласуется с излучением коммерческого светодиодного чипа на основе InGaN. Люминесценция люминофора PbLa_{2-2x}Eu_{2x}(WO₄)₄ имеет наибольшую интенсивность при x = 0.43 (при возбуждении на 460 нм). Для этого состава параметры интенсивности Джада-

Офельта составили $\Omega_2 = 19 \cdot 10^{-20}$ см² и $\Omega_4 = 0.17 \cdot 10^{-20}$ см², квантовая эффективность - 94%.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и администрации Краснодарского края в рамках научного проекта №19-42-230002.

Литература

1. Chongfeng G., Hyun-Kyoung Y., Zuoling F. et al Potential Red-Emitting Phosphor BaGd2(MoO4)4:Eu31 for Near-UV White LED // J. Am. Ceram. Soc. 2009. V. 92 [8]. P.1713-1718. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2009.03076.x.

2. Sun L., Qian C., Liao C., Wang X., Yan C. Luminescent properties of Li^+ doped nanosized Y₂O₃:Eu // Solid State Commun. 2001. V.119. P. 393-396. doi.org/10.1016/S0038-1098(01)00247-2.

3. Scherrer P. determination of the size and internal structure of colloidal particles using X-rays // Nachr Ges Wiss Goettingen Math-Phys. 1918 Kl: 98–100. (in German).

4. Williamson G. K and Hall W. H. X-ray Line Broadening from Filed Aluminium and Wolfram // Acta Metall. 1953. V. 1. P. 22-31.

5. Cullity B D. Elements of X-ray Diffraction. Reading, Massachusetts, USA: Addison-Wesley Publishing Company, 1956. ISBN 10: 0201012308 / ISBN 13: 9780201012309.

6. LiuYF., Dai SH., Lu YN., Min HH. Microwave heating synthesis and luminescence property of Eu^{3+} doped SrMoO₄ micro-octahedrons // Powder Technology. 2012. V. 221(1). P. 412-418. DOI:10.1016/j.powtec.2012.01.039.

7. Zhang Q., Meng Q., Sun W.The concentration dependence of luminescent properties for Eu^{3+} doped CaWO₄ micron spherical phosphors // Optical Materials. 2013. V. 35. P 915-922. doi.org/10.1016/j.optmat.2012.11.012.

8. Xuping W.,Bing L.,Yuguo Y. Luminescence properties of $PbWO_4:Eu^{3+}$ nanocrystals synthesized by a hydrothermal method // Optics & Laser Technology. 2014. V. 58. P. 84-88. dx.doi.org/10.1016/j.optlastec.2013.11.003.

9. Dhananjay K S., Manam J. Efficient dual emission mode of green emitting perovskite $BaTiO_3:Er^{3+}$ phosphors for display and

temperature sensing application // Ceramics International. 2018. V. 44. P. 10912-10920.

doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.151.

10. Xiaoxue M., Libing L., Qingfeng G. et al Luminescence properties and energy transfer investigations of $Ba_2La_{2.85-x}Tb_{0.15}Eu_x(SiO_4)_3F$ multicolor phosphor // RSC Advances. 2018. V. 44. P. 8334-8343. DOI: 10.1039/c8ra04534h.

11. Bedyal A K., Kumar V., Swart H.C. A potential green emitting citrate gel synthesized NaSrBO₃:Tb³⁺ phosphor for display application // Physica B: Condensed Matter. 2018. V 535. P. 189-193. doi.org/10.1016/j.physb.2017.07.034.

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

13. Ofelt G.S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions / G.S. Ofelt // J. Chem. Phys. – 1962. – Vol. 37. – P. 511-519.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ AlGaInSbAs И GaInAsSbP, ВЫРАЩЕННЫХ НА ПОДЛОЖКАХ InAs

М.Л. Лунина, А.В. Донская

Федеральный исследовательский центр Южный научный центр РАН, 344006, Россия, Ростов-на-Дону, ул. Чехова 41, alina_donskaya.8@mail.ru

Abstract. The composition and structural perfection of solid solutions of AlGaInSbAs, GaInAsSbP grown on InAs substrates by the method of zone recrystallization by temperature gradient are investigated.

Получение новых высокоэффективных материалов для приборов фотоники с заданными свойствами и характеристиками многокомпонентных основано на использовании твёрдых К растворов. таким перспективным материалам относятся четырех и пятикомпонентные твердые растворы соединений А³В⁵. Наилучшие характеристики приборов получают при использовании пятикомпонентных твёрдых растворов (ПТР) изшириной запрещённой зоны, управления 3a возможности кристаллической коэффициентом решётки И периодом термического расширения [1–3], что обуславливает актуальность их изучения.

Целью данной работы является выращивание и исследование свойств эпитаксиальных твёрдых растворов AlGaInSbAs и GaInAsSbP изопериодных подложкам InAs.

Выращивание эпитаксиальных слоев твердых растворов AlGaInSbAs, GaInAsSbP на подложках InAs осуществляли методом зонной перекристаллизации градиентом температуры (ЗПГТ) [4]. Для выращивания твёрдых растворов использовались компоненты, приведенные в таблице 1, где обозначены основные операции химической обработки шихты.

Выращивание эпитаксиальных слоев AlGaInSbAs, GaInAsSbP проводили на монокристаллических подложках InAs (100) при температурах $773 \le T \le 973$ К и градиентах температур $10 \le G \le 100$ К/см. Температурный режим выращивания осуществлялся путем исследования температур ликвидуса для

200

каждого отдельного состава с помощью установки визуальнотермического анализа *in situ* по методике [5].

Компоненты шихты	Химическая обработка компонентов шихты перед процессом эпитаксии		
In 0000	HCl:H2O (1:1) или HCl:H2O2:H2O (1:1:0.2)		
Ga 0000	Без обработки		
Sb 000 Al 000	HNO ₃ :HCl (3:1)		
InAs (источник	$HC1: H_2O(1:1)$		
мышьяка)	или HF: HNO ₃ : H ₂ O (1:3:2)		
GaAs (источник галлия и мышьяка)	$H_2SO_4\!:\!H_2O_2\!:\!H_2O~(3\!:\!1\!:\!1)$		

Таблица 1. Компоненты шихты для выращивания твёрдых растворов AlGaInSbAs, GaInAsSbP.

Структурное совершенство твёрдых растворов осуществлялось методом регистрации рентгеновской дифракции. Составы полученных твёрдых растворов AlGaInSbAs, GaInAsSbP определяли методом масс-спектроскопии вторичных нейтральных частиц. Измерения фотолюминесценции проводили в спектральном диапазоне от 1500 до 3500 нм при температуре 300 К.

На рисунках 1, а и б представлены составы эпитаксиальных слоев твердых растворов AlGaInSbAs, GaInAsSbP в виде концентрационных профилей по глубине.



Рис. 1. Профиль распределения элементов по глубине эпитаксиального слоя твердых растворов: a – GaInPAsSb/InAs (1 – P; 2 – Sb; 3 – Ga; 4 – In; 5 – As); б – AlGaInSbAs/InAs.

Видно, что концентрация всех компонентов по толщине Общей слоёв характерной особенностью изменяется. кристаллизации твердых растворов AlGaInSbAs, GaInAsSbP на InAs является резкое убывание подложке концентрации алюминия и мышьяка по толщине. Это связано с высокими значениями K_{Al} и K_{As}, что затрудняет выращивание однородных по составу слоев.

Для получения однородных по составу слоёв мы использовали подпитку из поликристалла AlGaSbAs. Профиль распределения компонентов по глубине слоя приведен на рисунке 2.



Рис. 2. Профиль распределения элементов по глубине эпитаксиального слоя твёрдого раствора AlGaInSbAs/InAs.

Структурное совершенство чувствительно к величине рассогласования периодов решеток подложки и эпитаксиального слоя в четырёх и пятикомпонентных структурах путем изменения состава твёрдых растворов можно изменять параметр решетки и, тем самым, получать изопериодные растворы (рис. 3).





фотолюминесценции однородных Спектры ПО составу гетероструктур InSbAs/InAs, InPSbAs/InAs, AlInPSbAs/InAs, полученных при 300 К (рис. 4), имеют один пик. Люминесценция при 300 К в основном обусловлена испусканием, связанным с краем зоны. Исследования показали, что добавление Р в InSbAs и Al увеличению В InPSbAs приводит К интенсивности И уменьшению ширины полосы излучения на половине высоты пиков. Интенсивность и ширина полосы излучения определяются в основном кристаллическим совершенством плёнок.



Рис. 4. Спектры фотолюминесценции гетероструктур:1 – InSbAs/InAs; 2 – InPSbAs/InAs; 3 – AlInPSbAs/InAs.

Типичный фотолюминесценции спектр гетероструктур InSbAsP/InAs и GaInPSbAs/InAs приведен на рисунке 5.



б – GaInPAsSb/InAs при T = 77 K.

Таким образом, изопериодные твёрдые раствор AlGaInSbAs, GaInAsSbP контролируемые по толщине, составу и структурному совершенство могут быть выращены на подложках InAs в поле

жидкой фазы. Однородное температурного градиента И распределение компонентов ПО толщине достигается при использовании перекристаллизуемого источника поликристалла AlGaPAs, жидких зон толщиной более 100 мкм и 60 К/см. градиентов температуры меньше Основными параметрами, определяющими структурные и люминесцентные твёрдых растворов свойства изопериодных AlGaInSbAs И GaInAsSbP, выращенных на подложках InAs являются состав раствора-расплава источника, жидкой И толщина 30НЫ, температура и её градиент.

Финансирование работы

Выращивание твердых растворов AlGaInSbAs, GaInAsSbP выполнено при поддержке гранта РНФ 19-79-10024, а исследование люминесцентных и структурных свойств осуществлялось за счет финансирования РФФИ (грант № 20-08-00108А).

Литература

1. Seredin P.V., Glotov A.V., Lenshin A.S., Arsentyev I.N., Vinokurov D.A., Prutskij T., Leiste H., Rinke M. // Semiconductors. – 2014. – V. 48. – P. 21.

Алфимова, Д.Л. Влияние условий выращивания на 2. поверхности качество И структурное совершенство многокомпонентных гетероструктур соединений / Д.Л. Л.С. Лунин, М.Л. Лунина Поверхность. Алфимова, Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. - $2014. - N_{2} 6. - C. 103 - 112.$

3. Lunin L.S., Lunina M.L., Alfimova D.L. // Surface. – 2021. – № 5. P. 1 – 9.

4.Лозовский В.Н., Лунин Л.С., Попов В.П.Зоннаяперекристаллизацияградиентомтемпературыполупроводниковых материалов. – М.: Металлургия. – 1987.

5. Kuznetsov V.V., Kognovitskaya E.A., Lunina M.L., Rubtsov E.R. // Russ. J. Phys. Chem. $-2011. - N_{2} 85. - P. 2062.$

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПЛАТФОРМЫ ARDUINO NANO 3.0 ДЛЯ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

<u>Б.В. Игнатьев</u>

Кубанский госуниверситет 350040, г. Краснодар, Россия, ignatbv@mail.ru

Ранее была опубликована конструкция устройства для импедансной спектроскопии [1] на основе прибора «ОСЦИГЕН» [2,3].

Платформа Arduino Nano 3.0 [4]. построенная на микроконтроллере ATmega328, имеет небольшие размеры и может использоваться в лабораторных работах. Функциональные возможности платы и наличие для платформы Arduino большого модулей позволяет количества дополнительных реализовать более дешёвую конструкцию простую И значительно импедансного спектрометра, чем устройство [1].



Рис. 1. 1 – компьютер; 2 – шина USB; 3 – плата Arduino Nano 3.0; 4,7 – модули DDS генераторов сигналов на базе AD9850 (частота 1Hz < f < 40MHz); 5 – тактовый генератор; 6 – элемент «И» 74AC08; 8, 9 – квадратурный детектор; 10, 11 – шины управления AD9850; R – активное сопротивление; Z – измеряемое комплексное сопротивление.

представлена рис.1. Для Схема спектрометра на обеспечения формирования сдвинутых по фазе на 90 градусов сигналов $Cos(2\pi \cdot f \cdot t)$ и $Sin(2\pi \cdot f \cdot t)$, при программировании DDS (Direct Digital Synthesis) генераторов прямого цифрового синтеза частоты 4 и 7 на AD9850 необходимо отключать тактовый генератор 5 с помощью логического элемента «И» 6. Эти сигналы нужны для работы квадратурных детекторов 8 и 9. В качестве квадратурных детекторов можно использовать специализированные микросхемы или применить технологию SDR [5]. Алгоритм регистрации и обработки сигнала аналогичен применённому в [1].

Литература

1. Игнатьев Б.В. //Использование прибора «ОСЦИГЕН» для импедансной спектроскопии //Материалы XX Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар 14–20 сентября 2014 г. с. 185–197.

2. Заборовский В.С., Игнатьев Б.В., Гук М.Ю., патент на полезную модель № 33237, Многофункциональный цифровой вычислительный прибор для измерения и генерации сигналов «ОСЦИГЕН». Приоритет полезной модели 20 июня 2003 г.

- 3. http://www.npo-rtc.ru/product/oscigen/.
- 4. http://arduino.ru/Hardware/ArduinoBoardNano/.

5. Б.В. Игнатьев //Использование прибора «ОСЦИГЕН» в составе ЯКР спектрометра с регистрацией сигнала по технологии SDR /Материалы XXIII Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар 2017 г. с. 49–51.

Изучение краевого свечения ZnSe при изменении длины волны возбуждающего света с интервалом 5 nm

И.И. Аббасов¹, Е.М. Гаврищук² М.А. Мусаев¹, Дж.И. Гусейнов³

¹Азербайджанский Университет Нефти и Промышленности, Баку ²Институт химии высокочистых веществ Российской АН, Н.Новгород ³Азербайджанский Государственный Педагогический Университет, Баку

Abstract. The specific features of the PL spectra in the 451-458 nm wavelength range of a special undoped polycrystalline CVD(chemical vapour deposited) ZnSe (T=300 K) were studied when the excitation wavelength was varied from 400 to 435 nm with an interval close to the LO phonon energy in ZnSe.

люминесценции Изучение ZnSe получить позволяет информацию механизмах люминесценции параметрах 0 И рекомбинационных центров, а также способствует выявлению технологических условий необходимых ДЛЯ выращивания достаточно качественных образцов с низкими концентрациями неконтролируемых примесей [1-4]. Для получения более полной информации необходимо возбуждать образец разными методами и разными источниками света. В частности, это представляет интерес, когда длину волны возбуждающего света можно изменить незначительно, так как это позволяет возбуждать пространственно разнесенные центры люминесценции в объеме проанализированы работе данной образца. измеренные В спектры ФЛ поликристаллического CVD ZnSe при T=300К на установке Fluo Time300 Easy с изменением длины волны возбуждающего света от 400нм до 435nm с интервалом, близким к энергии LO фонона в ZnSe (31-35 meV) [1,2].

Образцы поликристаллического ZnSe толщиной 3 mm были получены методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) в Институте химии высокочистых веществ АН России (г. Нижний Новгород) [5]. Выращивание кристаллов из паровой фазы происходит при более низкой температуре по сравнению с расплавной способствует технологией. Это снижению концентрации объемных дефектов, а также позволяет уменьшить загрязнение растущего кристалла материалом ампулы.

Концентрация фоновых примесей для исследуемого образца поликристаллического CVD ZnSe определялась двумя методами: спектроскопией атомно-эмиссионной И лазерной массспектрометрией. Общее содержание примесей <10¹⁶-10¹⁷ см⁻³ $(Cu \sim 10^{16} \text{ см}^{-3})$. Концентрация кислорода контролируется методом химического газохроматографического анализа: $O \sim 10^{18} - 10^{20}$ см⁻³. фотолюминесценции (рис.1) получали Спектры на универсальном флуоресцентном спектрометре (Fluo Time300 возбуждения Easy Tau). В качестве источника образца 300 W. использовалась ксеноновая мощностью лампа Возбуждение образца осуществлялось длинами волн 400, 410, 420–435 nm и все измерения проводились при T = 300 K.

При возбуждении образца светом с длинами волн 400 и 410 nm не наблюдалось максимумов в спектре ФЛ, но максимум в спектре при λ_{max} =453 nm (2,74 eV) наблюдался при λ_{ex} =420 nm (2,95 eV). Такого максимума при T=300К не может быть (так как энергия кванта, соответствующая максимуму больше, чем E_g). Если принять за Eg=2.714 eV, то окажется, что энергия кванта, соответствующая максимуму, на 26 meV больше, чем Е_g. Энергия ТО-фононов энергия ZnSe. Дальнейшее 26meV _ ЭТО В возбуждение образца осуществлялось на длинах волн 425, 430, 435 nm, при этом энергия кванта каждый раз уменьшалась на 35 meV, т.е. при той же энергии LO-фононов В ZnSe. При $\lambda_{ex} = 425$ возбуждении светом С nm (2,92)максимум eV) при λ_{max}=458 nm (2,71 формируется eV), второй еще не сформировался полностью, а при λ_{ex} =430 nm (2,88)eV) регистрируется максимум при λ_{max} =463 nm (2,68 eV) и второй при λ_{max} =451 nm (2,75 eV), а если возбудить образец светом с λ_{ex} =435 nm (2,85 eV), максимумы наблюдаются при λ_{max} =468 nm(2,65 eV) и λ_{max}=457 nm (2,71 eV).

Процесс излучательной рекомбинации, который происходит $\lambda_{ex} = 420 - 435 \text{nm}$ возбуждении образца считаем лучше при рассматривать [6]. Такое на языке поляритонов интерпретирование спектров (рис.1) заключается в превращении внешних фотонов внутри кристаллов в поляритоны. Для того, чтобы произошло поглощение, поляритоны должны испытать неупругое-слабое рассеяние на фононах, т.е. релаксируют с помощью фононов: поляритоны С высокой энергией.

208

относящиеся к ветви I [6] имеют в своих волновых функциях фотонные компоненты (И называются сильные поэтому фотоноподобными). Они слабо взаимодействуют с фононами (можно считать, что взаимодействуют с ТО фононами) и имеют большую вероятность выйти из среды. Именно с этим мы связываем наблюдение максимума на λ=453 нм с возбуждением образца λ_{ex} =420 nm. Кроме этого можно предполагать, что поляритоны в результате упругого рассеяния на дефектах, т.е. эфективно теряя свою энергию переходя на ветвь II [6], где волновые функции имеют большую экситонную компонету таким образом происходит диссипация (экситоноподобные) и энергии поляритонов внутри среды, которая приводит К оптическому поглощению. В этом случае можно предположить, что поляритоны сильнее рассеиваются на фононах, что приводит к взаимодействию поляритонов не только с ТО-фононами, но и с можно утверждать поэтому LO-фононами, И наблюдение экситонных максимумов при возбуждении образца с λ_{ex} =425–435 nm. У нас все эти максимумы наблюдаются при Т=300К, в то [6] они рассматриваются только при низких время как в температурах.



Рис. 1. Спектры ФЛ при возбуждении образца CVD ZnSe светом с λ_{ex} (E_{ex}): 420 nm(2.95eV), 425 nm(2.92eV), 430 nm(2.88eV) и 435 nm(2.85eV).

Фотовозбуждение образца с изменением энергии фотонов возбуждающего света в пределах 35-30 мэВ (и еще может быть изменено по-другому) приводит к изменению проникновения возбуждающего кристалла, света в объем что позволяет возбуждать пространственно разделенные центры люминесценции. Таким образом, на основе этого метода мы можем более точно анализировать изменение типа излучательных переходов.

Литература

1. Д.Д.Недеогло, А.В.Симашкевич. Электрические и люминесцентные свойства селенида цинка.Кишинёв, Штиинца, 1984, 152 с.

2. Гавриленко В.И., Грехов А.М., Корбутяк Д.В., Литовченко В.Г. Оптические свойства полупроводников: справочник. – Киев: Наукова думка, 1987, 607 с.

3. Н.К.Морозова. Новое в оптике соединений II-VI-О. (Новые возможности оптической диагностики монокристаллических систем с дефектами). LAP LAMBERT Academic Publishing. 2021. Riga, Latvia, 214 p.

4. Triboulet R., Siffert P. CdTe and related compounds physics, defects, hetero and nanostructures, Crystal Growth Surfaces and Applications. Oxford: Elsevier, 2010. P. 550.

5. Девятых Г.Г., Гаврищук Е.М., Даданов А.Ю. Исследование кинетики химического осаждения селенида цинка из газовой фазы в горизонтальным проточном реакторе. Высокочистые вещества, 1990, № 2, с. 174-179.

6. Peter Y.Yu. and Kardona M. Fundamentals of semiconductors. Moscow: Fizmatlit (2002). p.560.

Изучение спектра пропускания, поглощения и инфракрасного отражения селенида цинка в диапазоне 400-6000 см⁻¹ ИК-спектра

И.И. Аббасов¹, Е.М. Гаврищук², М.А. Мусаев¹, Д.А. Мамедов³, Дж.И. Гусейнов⁴

¹Азербайджанский университет нефти и промышленности, Баку ²Институт химии высокочистых веществ Российской АН, Н.Новгород ³Институт физики Национальной АН Азербайджана, Баку ⁴Азербайджанский государственный педагогический университет, Баку

Abstract. The transmission, absorption and infrared reflection spectra of polycrystalline CVD(chemical vapor deposition) ZnSe were studied in the range of 400-6000 cm⁻¹ of the IR spectrum (T=300 K) and revealed the presence of IR-active absorption modes with frequencies of 565-574 cm⁻¹ and 616 cm⁻¹.

Прозрачность селенида цинка В видимом диапазоне позволяет этому материалу несомненно быть лидером при одновременном использовании видимой, как В так И В инфракрасной областях спектра. Поэтому селенид цинка широко используется в лазерной оптике, в устройствах для приема и ИК-излучения. слабого λ=10,6 регистрации При МКМ прозрачность селенида цинка максимальна и используется для устройств выходных лазерах [1-3]. Поэтому создания В исследования некоторых оптических свойств селенида цинка в остаются актуальными. В данной работе ИК-области МЫ исследовали спектр пропускания, поглощения и инфракрасного отражения поликристаллического CVD ZnSe в диапазоне 400-6000 см⁻¹ ИК-спектра.

Образцы поликристаллического ZnSe толщиной 3 mm были получены методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) в Институте химии высокочистых веществ АН России (г. Нижний Новгород) [4]. Выращивание кристаллов из паровой фазы происходит при более низкой температуре по сравнению с расплавной способствует технологией. Это снижению концентрации объемных дефектов, а также позволяет уменьшить растущего кристалла материалом загрязнение ампулы.

211

Концентрация фоновых примесей для исследуемого образца поликристаллического CVD ZnSe определялась двумя методами: атомно-эмиссионной спектроскопией и лазерной масс-спектрометрией. Общее содержание примесей $<10^{16}$ – 10^{17} см⁻³ (Cu~ 10^{16} см⁻³). Концентрация кислорода контролируется методом химического газохроматографического анализа: O~ 10^{18} - 10^{20} см⁻³ [5].

На рисунках 1, 2, 3 показаны спектры пропускания, инфракрасного отражения излучения поглощения И соответственно. Все измерения проводились на инфракрасном фурье-спектрометре Vertex70 (Bruker, Germany) с вакуумной камерой и приставкой диффузного отражения, в спектральном диапазоне от 4000 до 40 см⁻¹, стандартное спектральное разрешение не хуже 0.5 см⁻¹ и при температуре 300К. Как видно из рис. 1, пропускание в диапазоне 800-950 см⁻¹ достаточно высокое, при 700-800 см⁻¹ пропускание начинает уменьшаться, а начиная с 700 см⁻¹ уменьшение становится резким. На рис. 2, где показан спектр поглощения, начиная с 800 см⁻¹ поглощение увеличивается, а при 447 см⁻¹ становится максимальным. Если рассматривать рис.3 - спектр инфракрасного отражения, то также очевидно, что в диапазоне 400-800 см⁻¹ инфракрасное отражение уменьшается, на 1000 см⁻¹ оно максимально, а в диапазоне 1000-6000 см⁻¹ без изменений. На спектре прозрачности (574 и 616 см⁻ ¹) и на спектре инфракрасного отражения (565 и 616 см⁻¹) наблюдаются моды, которые связаны с поглощением. По известным литературным данным область прозрачности имеет коротковолновой, определяемый предела _ шириной два запрещенной зоны и связанный с поглощательным переходом электронов при возбуждении из валентной ЗОНЫ В **30HV** длинноволновой, соответствующий проводимости И матрицы определяемый решеточному поглощению И резонансными колебаниями атомов кристаллической решетки селенида цинка. Анализ длинноволнового (ДВ) края поглощения усиление поглощения области показал, В ДВ-края что многофононными решеточных определяется спектрами колебаний, в основном оптических фононов LO и TO, чаще всего 2LO-компонентами спектра [6]. Кроме этого, прозрачность поликристаллического ZnSe зависит от присутствия избыточных

212

компонентов Zn и Se в исследуемом образце [6] т.е. от стехиометрического состава образца и еще зависит от фоновых примесей кислорода, меди и т.д. Количественным рентгеновским микроанализом определен состав фазы и распределение химических элементов на поверхности исследуемого образца и результаты показывают однородность поверхности и изменение стехиометрии в пределах области гомогенности в сторону избытка селена, т.е. Zn -48.78%, Se - 51.22% (в ат.%).

В заключение можно отметить, что исследуемый образец поликристаллического CVD ZnSe с приведенными выше данными (избыток селена с фоновыми примесями кислорода, меди и др.) в области 800-950 см⁻¹ имеет прозрачность 70%, в области 1000-6000 см⁻¹ инфракрасное отражение более устойчиво и в пределах 24%, а в области 400-6000 см⁻¹ наличие ИК-активных мод поглощения с частотами 565-574 см⁻¹ и 616 см⁻¹.





Рис.1. Спектр прозрачности поликристаллического CVD ZnSe.

Рис. 2. Спектр поглощения и прозрачности поликристаллического CVD ZnSe.



Рис. 3. Спектр инфракрасного отражения поликристаллического CVD ZnSe.

Литература

1. Гаврищук Е.М. Поликристаллический селенид цинка для инфракрасной оптики // Неорганические материалы, 2003, т.39, № 9, с. 1030-1050.

2. Гавриленко В.И., Грехов А.М., Корбутяк Д.В., Литовченко В.Г. Оптические свойства полупроводников: справочник. – Киев: Наукова думка, 1987, 607 с.

3. Н.К.Морозова. Новое в оптике соединений II-VI-О. (Новые возможности оптической диагностики монокристаллических систем с дефектами). LAP LAMBERT Academic Publishing. 2021. Riga, Latvia, 214 p.

4. Девятых Г.Г., Гаврищук Е.М., Даданов А.Ю. Исследование кинетики химического осаждения селенида цинка из газовой фазы в горизонтальным проточном реакторе. Высокочистые вещества, 1990, № 2, с. 174-179.

5. Morozova N K and Miroshnikova I N, 2020. Anomalous edge emission from zinc selenide heavily doped with oxygen. Semiconductors. **54**: 59-64

6. Morozova N K, Karetnikov I A, Blinov V V and Gavrishchuk E M, 2001. Studies of the infrared luminescence of ZnSe doped with copper and oxygen. Semiconductors. **35**: 512-515

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ГЕРМАНАТНЫХ СТЕКОЛ, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ ВИСМУТА И ЦЕРИЯ

К.С. Серкина, А.А. Трофимова, 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, serkina24@gmail.com

Abstract

Bismuth-germanate glasses with 0,1; 0,5; 1 mol.% Bi_2O_3 and 0; 0,01; 0,1 mol.% CeO₂ concentration were synthesized by melt-cooling technique and their spectral characteristics were investigated. It was shown that glasses without ceria have an absorption in the region of 500 nm, which are associated with the presence of bismuth active centers in the glasses. The luminescence spectra of glasses in the IR-region showed the presence of bismuth ions in various oxidation states. The addition of cerium reduces the number of bismuth centers due to the oxidation of bismuth ions.

Висмутгерманатные стекла обладают уникальной широкополосной люминесценцией в области 1100–1500 нм [1]. Источником ИК-люминесценции являются висмутовые активные центры (ВАЦ), чувствительные к химическому составу стекол и условиям их синтеза [2, 3], поэтому исследование воздействия этих факторов на свойства стекол является актуальной задачей.

Управление спектральными характеристиками висмутовых стекол возможно путем введения в их состав окислителей, в частности ионов церия [4]. В предыдущих исследованиях стекол содержанием Bi_2O_3 С высоким нами была показана принципиальная возможность регулирования их спектральных характеристик с помощью оксида церия [5, 6]. Для эффективной ИК-люминесценции необходимо создать В стекле малое количество ВАЦ, что и стало целью данной работы.

Состав синтезированных образцов можно описать общей формулой $xBi_2O_3 - (100-x)GeO_2 - yCeO_2$, где x = 0,1; 0,5; 1 мол.%, y = 0; 0,01; 0,1 мол.%.

Синтез стекол проводили при температуре 1200 °С в течение 15 минут, на воздухе. Расплав остужали в печи до температуры ~800 °С; затем тигли с расплавом извлекали и оставляли остывать на воздухе. Для спектральных исследований из аморфных образцов изготавливали мелкодисперсные порошки.

Спектры диффузного отражения снимали на спектрометре QE65000 (Ocean Optics) в диапазоне длин волн 300–1100 нм. Спектры фотолюминесценции регистрировали с помощью спектрометра NIR Quest 512 (Ocean Optics) с диапазоном съемки спектра от 898 до 1731 нм, с шагом 1,5–3 нм. Источником возбуждения служил лазерный диод с длиной волны 500 нм.

спектре отражения образца без B оксида церия, содержащего 1 мол.% Bi₂O₃ (рис. 1, а), наблюдается выраженное плечо поглощения в области 500 нм, характерное для ВАЦ [1]. Добавление оксида церия (рис. 1, б) уменьшает интенсивность плеча поглощения в области 500 нм, а дальнейшее увеличение концентрации церия полностью нивелирует поглощение в этой области. Снижение поглощения в области 500 нм вызвано центров висмутовых вследствие разрушением окисления входящих в их состав ионов Bi^{2+} до Bi^{3+} под действием Ce^{4+} [4]. Кроме того, добавление СеО₂ смещает коротковолновый край область, длинноволновую связано поглощения В что С запрещенной ширины 30НЫ, обусловленным уменьшением переносом заряда между ионами Се⁴⁺ и Се³⁺.



Рис. 1. Спектры отражения: *a* - образцы без добавления церия, *б* - образцы 1Bi₂O₃-99GeO₂-уCeO₂ (у=0; 0,01; 0,1)

На спектрах фотолюминесценции образцов без оксида церия при $\lambda_{B036} = 500$ нм (рис. 2, а) наблюдается широкая полоса люминесценции в ближней инфракрасной области, за которую
ответственны висмутовые активные центры [7]. Наиболее интенсивная люминесценция наблюдается в образцах с содержанием оксида висмута 0,5 мол.%. Вероятно, увеличение концентрации Bi_2O_3 до 1 мол.% приводит к нежелательному тушению люминесценции.

Контур спектра фотолюминесценции представлен двумя максимумами. Можно предположить, что люминесценция обусловлена двумя типами центров, в которых ионы висмута находятся в разных степенях окисления. В частности, для ВАЦ, содержащих в своей структуре Bi⁰, характерен максимум люминесценции на 1150 нм; для центров, содержащих ионы Bi⁺, максимум люминесценции находится в области 1300 нм [7].



Рис. 2. Спектры ФЛ (λ_{возб} = 500 нм): *a* - образцы без добавления церия, *б* - образцы 0,5Вi₂O₃-95,5GeO₂-уCeO₂ (у=0; 0,01; 0,1)

При добавлении CeO₂ (рис. 2, б) интенсивность люминесценции в ближней ИК-области для образца 0,5 мол.% Ві₂O₃ значительно снижается, что связано с разрушением ВАЦ вследствие окислительного действия церия.

Таким образом, результаты приведенных исследований показывают, что для висмутгерманатных стекол, легированных висмутом, может быть получена люминесценция в ближней ИК-области. Количество висмутовых центров в таких стеклах можно регулировать, изменяя соотношение ионов висмута и церия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта FSSM-2020-0003.

Литература

1. Пыненков А. А. и др. ИК люминесценция в легированных висмутом германатных стеклах и волоконных световодах // Квантовая электроника. 2013. Т. 43. № 2. С. 174–176.

2. Stepanova I. V., Petrova O. B., Avetissov I. Ch. The doping and heat-treatment influence on spectral properties of Bi-Ge-O glasses // IEEE 2018 International Conference Laser Optics (ICLO). 2018. P. 399–399.

3. Sanz O. et al. Influence of the melting conditions of heavy metal oxide glasses containing bismuth oxide on their optical absorption // Journal of Non-Crystalline Solids. 2006. Vol. 352. P. 761–768.

4. Winterstein A., Manning S., Ebendorff-Heidepriem H. Luminescence from bismuth-germanate glasses and its manipulation through oxidants // Optical Materials. 2012. Vol. 2. № 10. P. 1320–1328.

5. Серкина К. С. и др. Синтез и спектральные свойства стекол в системе оксид висмута – оксид германия – оксид церия // Стекло и керамика. 2021. № 4. С. 16-19.

6. Серкина К. С. и др. Влияние ионов церия на спектральные свойства стекол в системе Bi₂O₃-GeO₂-CeO₂ // Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы XXVI Международной научной конференции. 2020. С. 242–246.

7. Wang L., Tan L. Efficient enhancement of bismuth NIR luminescence by aluminum and its mechanism in bismuth-doped germanate laser glass // Journal of the American Ceramic Society 2016. V. 99. № 6. P. 2071–2076.

Алфавитный указатель

Ріvovarov Р.А.148Иванин С.Н.104Рикhov К.К.33Игнатьев Б.В.205Samokhin A.A.148Игнатьев Ф.Н.135,139Sekatskii S.K.33Иголкина Т.А.27Аббасов И.И.207,211Ильин И.В.71Аванесов С.А.109,121,190Клименко В.А.190Аветисов И.Х.179Климин С.А.27,49Аветисов Р.И.179Коваленко М.С.86Аветисов Р.И.71122Коваленко М.С.Аветисов Р.И.126,161Крамущенко Д.Д.77Ануфик С.С.126,161Крамущенко Д.Д.77Анучин С.Н.126,161Крамущенко Д.Д.77Анучин С.Н.126,161Крамущенко Д.Д.77Алуфрик О.С.126,161Крамущенко Д.Д.77Артемов М.Ю.45,143Кулинкин А.Б.80Бабуш Р.А.77Лебедев А.В.109,121,190Бердоносов П.С.49Лис Д.А.63,67Богатов Н.М.86Лушна М.Л.200Бузько В.Ю.104Луценко Е.В.152Бугепков Д.А.45,143Макодов Д.А.211Васильева Л.В.109,190Маякова М.Н.184Векшин М.М.97Митикин В.П.156Войнилович А.Г.152Мусаев М.А.207,211Володин В.С.73Маякова М.Н.143Григорьял Л.Р.86Никулин Д.А.3Григорьял Л.Р.86Никулин Д.А.3Григорьял Л.	Basiev T.T.	33	Зимина Ю.И.	63,67
Рикhov К.К. 33 Игнатьев Б.В. 205 Samokhin A.A. 148 Игнатьев Ф.Н. 135,139 Sekatskii S.K. 33 Иголкина Т.А. 27 Аббасов И.И. 207,211 Ильин И.В. 71 Аванесов С.А. 109,121,190 Клименко В.А. 190 Аветисов И.Х. 179 Клименко В.А. 190 Аветисов Р.И. 179 Клименко В.А. 190 Аветисов Р.И. 179 Клименко М.С. 86 Аветисов Р.И. 179 Ковальчук Н.С. 152 Акчурин Г.Г. 22 Кондратенко Т.С. 100 Анучин С.Н. 126,161 Крамушенко Д.Д. 77 Артемов М.Ю. 45,143 Куленкин А.Б. 80 Бабунц Р.А. 71 Лебедев А.В. 109,121,190 Бруовко В.Ю. 104 Луценко Е.В. 152 Бутенков Д.А. 40 Мазинов А.С. 173 Важспин В.А. 45,143 Мажова М.Н. 184 Векшин М.М. 97	Pivovarov P.A.	148	Иванин С.Н.	104
Samokhin A.A. 148 Игнатьев Ф.Н. 135,139 Sekatskii S.K. 33 Иголкина Т.А. 27 Аббасов И.И. 207,211 Ильин И.В. 71 Аванесов С.А. 109,121,190 Клименко В.А. 190 Аветисов Р.И. 179 Ковалечко М.С. 86 Аветисян Ю.А. 7, 14,22 Ковалечук Н.С. 152 Акчурин Г.Г. 22 Кондратенко Т.С. 100 Ануфрик С.С. 126,161 Крекотень Н.А. 152 Артемов М.Ю. 45,143 Кузники А.Б. 80 Бабуни Р.А. 77 Лебелев А.В. 109,121,190 Брасоносов П.С. 49 Лис Д.А. 63,67 Богатов Н.М. 86 Лунина М.Л. 200 Бузько В.Ю. 104 Луценко Е.В. 152 Бакинин В.А. 45,143 </td <td>Pukhov K.K.</td> <td>33</td> <td>Игнатьев Б.В.</td> <td>205</td>	Pukhov K.K.	33	Игнатьев Б.В.	205
Sekatskii S.K. 33 Иголкина Т.А. 27 Аббасов И.И. 207,211 Ильин И.В. 71 Аванесов С.А. 109,121,190 Клименко В.А. 190 Аветисов И.Х. 179 Коваленко М.С. 86 Аветисов Р.И. 179 Коваленко М.С. 86 Аветисян Ю.А. 7, 14,22 Коваленко М.С. 152 Акчурин Г.Г. 22 Кондратенко Т.С. 100 Ануфрик С.С. 126,161 Крекотень Н.А. 152 Актурин Р.Г. 77 Аебаури Р.А. 77 Ануфик С.С. 126,161 Крекотень Н.А. 152 Артемов М.Ю. 45,143 Кузинкин А.Б. 80 Бабунц Р.А. 77 Лебедев А.В. 109,121,190 Бердоносов П.С. 49 Лис Д.А. 63,67 Богатов Н.М. 86 Луцинки А.Б. 80 Бойнилович А.Г. 152 Макова М.Н. 184 Векшин М.М. 97 Мишкин В.П. 156 Войнилович А.Г. 152	Samokhin A.A.	148	Игнатьев Ф.Н.	135,139
Аббасов И.И. 207,211 Ильин И.В. 71 Аванесов С.А. 109,121,190 Клименко В.А. 190 Австисов И.Х. 179 Климин С.А. 27,49 Австисов И.Х. 179 Коваленко М.С. 86 Австисов Р.И. 179 Коваленко М.С. 86 Австисян Ю.А. 7,14,22 Коваленко М.С. 152 Акчурин Г.Г. 22 Кондратенко Т.С. 100 Ануфрик С.С. 126,161 Крекотень Н.А. 152 Алчучин С.Н. 126,161 Крекотень Н.А. 152 Асатрян Г.Р. 71,77,80,143 Кулинкин А.Б. 80 Бабунц Р.А. 77 Лебедев А.В. 109,121,190 Бердоносов П.С. 49 Лис Д.А. 63,67 Богатов Н.М. 86 Лунина М.Л. 200 Бузько В.О. 104 Луценко Е.В. 152 Бугенков Д.А. 40 Мазинов А.С. 173 Васильсва Л.В. 109,190 Маякова М.Н. 184 Векшин М.М. 97 Мишкин В.П. 156 Войнилович А.Г. 152	Sekatskii S.K.	33	Иголкина Т.А.	27
Аванесов С.А. 109,121,190 Клименко В.А. 190 Аветисов И.Х. 179 Климин С.А. 27,49 Аветисов Р.И. 179 Коваленко М.С. 86 Аветисян Ю.А. 7, 14,22 Ковальчук Н.С. 152 Акчурин Г.Г. 22 Кондратенко Т.С. 100 Ануфрик С.С. 126,161 Крамущенко Д.Д. 77 Анучин С.Н. 126,161 Крекотень Н.А. 152 Артемов М.Ю. 45,143 Кузнецова Е.С. 49 Асатран Г.Р. 71,77,80,143 Кузнецова Е.С. 49 Асатран Г.Р. 71,77,80,143 Кузникин А.Б. 80 Бабунц Р.А. 77 Лебедев А.В. 109,121,190 Бердоносов П.С. 49 Лис Д.А. 63,67 Ботатов Н.М. 86 Луцинки М.Л. 200 Кузков В.Ю. 104 Луценко Е.В. 152 Бутенков Д.А. 40 Мазинов А.С. 173 Васильева Л.В. 109,190 Маякова М.Н. 184 Векшин М.М.	Аббасов И.И.	207,211	Ильин И.В.	71
Аветисов И.Х. 179 Климин С.А. 27,49 Аветисов Р.И. 179 Коваленко М.С. 86 Аветисян Ю.А. 7, 14,22 Коваленко М.С. 152 Акчурин Г.Г. 22 Кондратенко Т.С. 100 Ануфрик С.С. 126,161 Кремотень Н.А. 152 Артемов М.Ю. 45,143 Кузнецова Е.С. 49 Асатрян Г.Р. 71,77,80,143 Кузникин А.Б. 80 Бабунц Р.А. 77 Лебедев А.В. 109,121,190 Бердоносов П.С. 49 Лис Д.А. 63,67 Богатов Н.М. 86 Лунина М.Л. 200 Бузько В.Ю. 104 Луценко Е.В. 152 Бутенков Д.А. 40 Мазинов А.С. 173 Васильева Л.В. 109,190 Маякова М.Н. 184 Векшин М.М. 97 Мишкин В.П. 156 Войнилович А.Г. 152 Мусаев М.А. 207,211 Володин В.С. 86 Нагорный А.В. 152 Гаврищук Е.М. 207,211 </td <td>Аванесов С.А.</td> <td>109,121,190</td> <td>Клименко В.А.</td> <td>190</td>	Аванесов С.А.	109,121,190	Клименко В.А.	190
Аветисов Р.И. 179 Коваленко М.С. 86 Аветисян Ю.А. 7, 14,22 Ковальчук Н.С. 152 Акчурин Г.Г. 22 Кондратенко Т.С. 100 Ануфрик С.С. 126,161 Крамущенко Д.Д. 77 Анучин С.Н. 126,161 Крекотень Н.А. 152 Артемов М.Ю. 45,143 Кузнецова Е.С. 49 Асатрян Г.Р. 71,77,80,143 Кулинкин А.Б. 80 Бабунц Р.А. 77 Лебедев А.В. 109,121,190 Бердоносов П.С. 49 Лис Д.А. 63,67 Богатов Н.М. 86 Лунина М.Л. 200 Бузько В.Ю. 104 Луценко Е.В. 152 Бутенков Д.А. 40 Мазинов А.С. 173 Важенин В.А. 45,143 Мамедов Д.А. 211 Васильева Л.В. 109,190 Маякова М.Н. 184 Векшин М.М. 97 Мишкин В.П. 156 Володин В.С. 86 Нагорный А.В. 152 Гавришук Е.М. 207,211 </td <td>Аветисов И.Х.</td> <td>179</td> <td>Климин С.А.</td> <td>27,49</td>	Аветисов И.Х.	179	Климин С.А.	27,49
Аветисян Ю.А. 7, 14,22 Ковальчук Н.С. 152 Акчурин Г.Г. 22 Кондратенко Т.С. 100 Ануфрик С.С. 126,161 Крамущенко Д.Д. 77 Анучин С.Н. 126,161 Крекотень Н.А. 152 Артемов М.Ю. 45,143 Кузнецова Е.С. 49 Асатрян Г.Р. 71,77,80,143 Кулинкин А.Б. 80 Бабунц Р.А. 77 Лебедев А.В. 109,121,190 Бероносов П.С. 49 Лис Д.А. 63,67 Богатов Н.М. 86 Лунина М.Л. 200 Бузько В.Ю. 104 Луценко Е.В. 152 Бутенков Д.А. 40 Мазинов А.С. 173 Васклыева Л.В. 109,190 Маякова М.Н. 184 Векшин М.М. 97 Мишкин В.П. 156 Войнилович А.Г. 152 Мусаев М.А. 207,211 Володин В.С. 86 Нагорный А.В. 152 Гаврищук Е.М. 207,211 Николаев А.А. 190 Гревцева И.Г. 100	Аветисов Р.И.	179	Коваленко М.С.	86
Акчурин Г.Г.22Кондратенко Т.С.100Ануфрик С.С.126,161Крамущенко Д.Д.77Анучин С.Н.126,161Крекотень Н.А.152Артемов М.Ю.45,143Кузнецова Е.С.49Асатрян Г.Р.71,77,80,143Кулинкин А.Б.80Бабунц Р.А.77Лебедев А.В.109,121,190Бердоносов П.С.49Лис Д.А.63,67Богатов Н.М.86Лунина М.Л.200Бузько В.Ю.104Луценко Е.В.152Бутенков Д.А.40Мазинов А.С.173Васильева Л.В.109,190Маякова М.Н.184Векшин М.М.97Мишкин В.П.156Войнилович А.Г.152Мусаев М.А.207,211Волдин В.С.86Николаев А.А.190Гревцева И.Г.100Никулин Д.А.3Григорьян Л.Р.86Ницев К.Н156Гурин А.С.77Новикова Н.Н.49Гурченко В.С.173Ованесян К.Л.71,143Гусейнов Д.К.И.207,211Овинсова Н.Н.49Гурченко В.С.173Ованесян К.Л.71,143Гусейнов Д.К.И.207,211Овинсова А.В.55Девицкий О.В.3Павлов С.К.63,67Дерлзян М.В.71,77Павлов С.К.63,67Дерлзян М.В.71,77Паценко Д.А.3Диденко Я.С.63,67Пстлицкий А.Н.152Донская А.В.200Пстлицкий А.Н.152Донская А.В. </td <td>Аветисян Ю.А.</td> <td>7, 14,22</td> <td>Ковальчук Н.С.</td> <td>152</td>	Аветисян Ю.А.	7, 14,22	Ковальчук Н.С.	152
Ануфрик С.С.126,161Крамущенко Д.Д.77Анучин С.Н.126,161Крекотень Н.А.152Артемов М.Ю.45,143Кузнецова Е.С.49Асатрян Г.Р.71,77,80,143Кулинкин А.Б.80Бабунц Р.А.77Лебедев А.В.109,121,190Бердоносов П.С.49Лис Д.А.63,67Богатов Н.М.86Лунина М.Л.200Бузько В.Ю.104Луценко Е.В.152Бутенков Д.А.40Мазинов А.С.173Важенин В.А.45,143Мамедов Д.А.211Васильева Л.В.109,190Маякова М.Н.184Векшин М.М.97Мишкин В.П.156Войнилович А.Г.152Мусаев М.А.207,211Володин В.С.86Нагорный А.В.152Гаврищук Е.М.207,211Николаев А.А.190Гревцева И.Г.100Никулин Д.А.3Григорьян Л.Р.86Нищев К.Н156Гурин А.С.77Новикова Н.Н.49Гуренко В.С.173Ованесян К.Л.71,143Гусейнов Дж.И.207,211Овчинников О.В.100Данилов А.С.104Павленко А.В.55Деризян М.В.71,77Павлов С.К.63,67Деризин М.В.71,77Павлов С.К.63,67Деризин М.В.71,77Павлов С.К.63,67Деризин М.В.71,77Павлов С.К.63,67Деризин М.В.71,77Павлов С.К.55Донская А.В. <td>Акчурин Г.Г.</td> <td>22</td> <td>Кондратенко Т.С.</td> <td>100</td>	Акчурин Г.Г.	22	Кондратенко Т.С.	100
Анучин С.Н.126,161Крекотень Н.А.152Артемов М.Ю.45,143Кузнецова Е.С.49Асатрян Г.Р.71,77,80,143Кулинкин А.Б.80Бабунц Р.А.77Лебедев А.В.109,121,190Бердоносов П.С.49Лис Д.А.63,67Богатов Н.М.86Лунина М.Л.200Бузько В.Ю.104Луценко Е.В.152Бутенков Д.А.40Мазинов А.С.173Важенин В.А.45,143Мамедов Д.А.211Васильева Л.В.109,190Маякова М.Н.184Векшин М.М.97Мишкин В.П.156Войнилович А.Г.152Мусаев М.А207,211Волдин В.С.86Нагорный А.В152Гаврищук Е.М.207,211Николаев А.А.190Гревцева И.Г.100Никулин Д.А.3Григорьян Л.Р.86Нищев К.Н156Уурин А.С.77Новикова Н.Н.49Гурченко В.С.173Ованесян К.Л.71,143Сусейнов Дж.И.207,211Овчинников О.В.100Данилов А.С.104Павлов С.К.63,67Деризян М.В.71,77Павлов С.К.63,67Деризян М.В.71,77Павлов С.К.63,67Деризян М.В.71,77Павлов С.К.63,67Деризян М.В.71,77Павлов С.К.63,67Деризян М.В.71,77Павлов О.Б.40,179,184Деризян М.В.71,77Павлов О.Б.40,179,184Дериая	Ануфрик С.С.	126,161	Крамущенко Д.Д.	77
Артемов М.Ю.45,143Кузнецова Е.С.49Асатрян Г.Р.71,77,80,143Кулинкин А.Б.80Бабунц Р.А.77Лебедев А.В.109,121,190Бердоносов П.С.49Лис Д.А.63,67Богатов Н.М.86Лунина М.Л.200Бузько В.Ю.104Луценко Е.В.152Бутенков Д.А.40Мазинов А.С.173Важенин В.А.45,143Мамедов Д.А.211Васильева Л.В.109,190Маякова М.Н.184Векшин М.М.97Мишкин В.П.156Войнилович А.Г.152Мусаев М.А.207,211Володин В.С.86Нагорный А.В.152Гаврищук Е.М.207,211Николаев А.А.190Гревцева И.Г.100Никулин Д.А.3Григорьян Л.Р.86Нищев К.Н156Гурин А.С.77Новикова Н.Н.49Гурченко В.С.173Ованесян К.Л.71,143Гусейнов Дж.И.207,211Ованесян К.Л.71,143Гусейнов Дж.И.207,211Ованесян К.Л.71,143Гусейнов Дж.И.207,211Ованесян К.Л.71,143Гурченко В.С.173Павлов С.К.63,67Деразян М.В.71,77Павлов С.К.63,67Деразян М.В.71,77Пашенко Д.А.3Диденко Я.С.63,67Петрокян А.Г.71,77,80,143Донская А.В.200Петрокян А.Г.71,77,80,143Донская А.В.200Петрокян А.Г.71,77,80,	Анучин С.Н.	126,161	Крекотень Н.А.	152
Асатрян Г.Р.71,77,80,143Кулинкин А.Б.80Бабунц Р.А.77Лебедев А.В.109,121,190Бердоносов П.С.49Лис Д.А.63,67Богатов Н.М.86Лунина М.Л.200Бузько В.Ю.104Луценко Е.В.152Бутенков Д.А.40Мазинов А.С.173Важенин В.А.45,143Мамедов Д.А.211Васильева Л.В.109,190Маякова М.Н.184Векшин М.М.97Мишкин В.П.156Войнилович А.Г.152Мусаев М.А.207,211Володин В.С.86Нагорный А.В.152Гаврищук Е.М.207,211Николаев А.А.190Гревцева И.Г.100Никулин Д.А.3Григорьян Л.Р.86Нищев К.Н156Гурин А.С.77Новикова Н.Н.49Гурченко В.С.173Ованесян К.Л.71,143Гусейнов Дж.И.207,211Ованесян К.Л.71,143Гусейнов Дж.И.207,211Ованесян К.Л.71,143Гусейнов Дж.И.207,211Ованесян К.Л.71,143Гусейнов Дж.И.207,211Ованесян К.Л.71,143Сараян М.В.71,77Павлов С.К.63,67Дераян М.В.71,77Павлов С.К.63,67Дераян М.В.71,77Павлов С.К.63,67Дераян М.В.71,77Панденко Д.А.3Диденко Я.С.63,67Петрицкий А.Н.152Донская А.В.200Петросян А.Г.71,77,80,143 <td>Артемов М.Ю.</td> <td>45,143</td> <td>Кузнецова Е.С.</td> <td>49</td>	Артемов М.Ю.	45,143	Кузнецова Е.С.	49
Бабунц Р.А.77Лебедев А.В.109,121,190Бердоносов П.С.49Лис Д.А.63,67Богатов Н.М.86Лунина М.Л.200Бузько В.Ю.104Луценко Е.В.152Бутенков Д.А.40Мазинов А.С.173Важенин В.А.45,143Мамедов Д.А.211Васильева Л.В.109,190Маякова М.Н.184Векшин М.М.97Мишкин В.П.156Войнилович А.Г.152Мусаев М.А207,211Володин В.С.86Нагорный А.В152Гаврищук Е.М.207,211Николаев А.А.190Гревцева И.Г.100Никулин Д.А.3Григорьян Л.Р.86Нищев К.Н156Гурин А.С.77Новикова Н.Н.49Гурченко В.С.173Ованесян К.Л.71,143Гурсейнов Дж.И.207,211Овчинников О.В.100Данилов А.С.104Павленко А.В.55Девицкий О.В.3Павленко А.В.55Дердзян М.В.71,77Пащенко Д.А.3Диденко Я.С.63,67Петлицкий А.Н.152Донская А.В.200Петросян А.Г.71,77,80,143Дарьков Е.В.59,63Попкова Л.В.179Кидель К.М.55Потапов А.П.45,143Зарьков С.В.14,22Ржеуцкий Н В.152	Асатрян Г.Р.	71,77,80,143	Кулинкин А.Б.	80
Бердоносов П.С.49Лис Д.А.63,67Богатов Н.М.86Лунина М.Л.200Бузько В.Ю.104Луценко Е.В.152Бутенков Д.А.40Мазинов А.С.173Важенин В.А.45,143Мамедов Д.А.211Васильева Л.В.109,190Маякова М.Н.184Векшин М.М.97Мишкин В.П.156Войнилович А.Г.152Мусаев М.А207,211Володин В.С.86Нагорный А.В.152Гаврищук Е.М.207,211Николаев А.А.190Гревцева И.Г.100Никулин Д.А.3Григорьян Л.Р.86Нищев К.Н156Гурин А.С.77Новикова Н.Н.49Гурченко В.С.173Ованесян К.Л.71,143Гусейнов Дж.И.207,211Овчиников О.В.100Данилов А.С.104Павленко А.В.55Девицкий О.В.3Павлов С.К.63,67Дердзян М.В.71,77Пащенко Д.А.3Диденко Я.С.63,67Петлицкий А.Н.152Донская А.В.200Петрова О.Б.40,179,184Единач Е.В.77Петросян А.Г.71,77,80,143Жариков Е.В.59,63Попкова Л.В.179Кидель К.М.55Потапов А.П.45,143Зарьков С.В.14,22Ржсикий Н.В.152	Бабунц Р.А.	77	Лебедев А.В.	109,121,190
Богатов Н.М.86Лунина М.Л.200Бузько В.Ю.104Луценко Е.В.152Бутенков Д.А.40Мазинов А.С.173Важенин В.А.45,143Мамедов Д.А.211Васильева Л.В.109,190Маякова М.Н.184Векшин М.М.97Мишкин В.П.156Войнилович А.Г.152Мусаев М.А207,211Володин В.С.86Нагорный А.В152Гаврищук Е.М.207,211Николаев А.А.190Гревцева И.Г.100Никулин Д.А.3Григорьян Л.Р.86Нищев К.Н156Гурин А.С.77Новикова Н.Н.49Гурченко В.С.173Ованесян К.Л.71,143Гусейнов Дж.И.207,211Овчинников О.В.100Данилов А.С.104Павленко А.В.55Девицкий О.В.3Павленко А.В.55Дердзян М.В.71,77Пащенко Д.А.3Диденко Я.С.63,67Петлицкий А.Н.152Донская А.В.200Петрова О.Б.40,179,184Единач Е.В.77Петросян А.Г.71,77,80,143Кариков Е.В.59,63Попкова Л.В.179Жидель К.М.55Потапов А.П.45,143Зарьков С.В.14,22Ржсчикий Н В.152	Бердоносов П.С.	49	Лис Д.А.	63,67
Бузько В.Ю.104Луценко Е.В.152Бутенков Д.А.40Мазинов А.С.173Важенин В.А.45,143Мамедов Д.А.211Васильева Л.В.109,190Маякова М.Н.184Векшин М.М.97Мишкин В.П.156Войнилович А.Г.152Мусаев М.А.207,211Володин В.С.86Нагорный А.В.152Гаврищук Е.М.207,211Николаев А.А.190Гревцева И.Г.100Никулин Д.А.3Григорьян Л.Р.86Нищев К.Н156Гурин А.С.77Новикова Н.Н.49Гурченко В.С.173Ованесян К.Л.71,143Гусейнов Дж.И.207,211Овчинников О.В.100Данилов А.С.104Павленко А.В.55Девицкий О.В.3Павлов С.К.63,67Дердзян М.В.71,77Пашенко Д.А.3Диденко Я.С.63,67Петлицкий А.Н.152Донская А.В.200Петрова О.Б.40,179,184Единач Е.В.77Петросян А.Г.71,77,80,143Жариков Е.В.59,63Попкова Л.В.179Жидель К.М.55Потапов А.П.45,143	Богатов Н.М.	86	Лунина М.Л.	200
Бутенков Д.А.40Мазинов А.С.173Важенин В.А.45,143Мамедов Д.А.211Васильева Л.В.109,190Маякова М.Н.184Векшин М.М.97Мишкин В.П.156Войнилович А.Г.152Мусаев М.А207,211Володин В.С.86Нагорный А.В.152Гаврищук Е.М.207,211Николаев А.А.190Гревцева И.Г.100Никулин Д.А.3Григорьян Л.Р.86Ницев К.Н156Гурин А.С.77Новикова Н.Н.49Гурченко В.С.173Ованесян К.Л.71,143Гусейнов Дж.И.207,211Овинсян К.Л.71,143Гусейнов Дж.И.207,211Овинсян К.Л.71,143Гурсейнов Дж.И.207,211Овинсян К.Л.71,143Гурсейнов Дж.И.207,211Овинсян К.Л.71,143Гурсейнов Дж.И.207,211Овинсян К.Л.71,143Гурсейнов Дж.И.207,211Овинсян К.Л.71,143Данилов А.С.104Павлов С.К.63,67Дердзян М.В.71,77Павлов С.К.63,67Диденко Я.С.63,67Пащенко Д.А.3Диденко Я.С.63,67Пашенко Д.А.3Диденко Я.С.55Поткова Л.В.179Жариков Е.В.59,63Попкова Л.В.179Жидель К.М.55Потапов А.П.45,143Зарьков С.В.14,22Ржеуцкий Н.В.152	Бузько В.Ю.	104	Луценко Е.В.	152
Важенин В.А.45,143Мамедов Д.А.211Васильева Л.В.109,190Маякова М.Н.184Векшин М.М.97Мишкин В.П.156Войнилович А.Г.152Мусаев М.А207,211Володин В.С.86Нагорный А.В152Гаврищук Е.М.207,211Николаев А.А.190Гревцева И.Г.100Никулин Д.А.3Григорьян Л.Р.86Нищев К.Н156Гурин А.С.77Новикова Н.Н.49Гурченко В.С.173Ованесян К.Л.71,143Гусейнов Дж.И.207,211Овчинников О.В.100Данилов А.С.104Павленко А.В.55Дердзян М.В.71,77Пашенко Д.А.3Диденко Я.С.63,67Пащенко Д.А.3Диденко Я.С.63,67Паценко Д.А.3Диденко Я.С.63,67Паценко Д.А.3Диденко Я.С.55Потлицкий А.Н.152Донская А.В.200Петросян А.Г.71,77,80,143Жариков Е.В.59,63Попкова Л.В.179Жидель К.М.55Потапов А.П.45,143	Бутенков Д.А.	40	Мазинов А.С.	173
Васильева Л.В.109,190Маякова М.Н.184Векшин М.М.97Мишкин В.П.156Войнилович А.Г.152Мусаев М.А207,211Володин В.С.86Нагорный А.В152Гаврищук Е.М.207,211Николаев А.А.190Гревцева И.Г.100Никулин Д.А.3Григорьян Л.Р.86Нищев К.Н156Гурин А.С.77Новикова Н.Н.49Гурченко В.С.173Ованесян К.Л.71,143Гусейнов Дж.И.207,211Овчинников О.В.100Данилов А.С.104Павленко А.В.55Девицкий О.В.3Павленко А.В.55Дердзян М.В.71,77Пащенко Д.А.3Диденко Я.С.63,67Пащенко Д.А.3Диленко Я.С.63,67Петлицкий А.Н.152Донская А.В.200Петрова О.Б.40,179,184Единач Е.В.77Петросян А.Г.71,77,80,143Жариков Е.В.59,63Попкова Л.В.179Жидель К.М.55Потапов А.П.45,143	Важенин В.А.	45,143	Мамедов Д.А.	211
Векпин М.М.97Мишкин В.П.156Войнилович А.Г.152Мусаев М.А207,211Володин В.С.86Нагорный А.В152Гаврищук Е.М.207,211Николаев А.А.190Гревцева И.Г.100Никулин Д.А.3Григорьян Л.Р.86Нищев К.Н156Гурин А.С.77Новикова Н.Н.49Гурченко В.С.173Ованесян К.Л.71,143Гусейнов Дж.И.207,211Овчинников О.В.100Данилов А.С.104Павленко А.В.55Дердзян М.В.71,77Пащенко Д.А.3Диденко Я.С.63,67Петлицкий А.Н.152Донская А.В.200Петрова О.Б.40,179,184Единач Е.В.59,63Попкова Л.В.179Жидель К.М.55Потапов А.П.45,143Зарьков С.В.14,22Ржеуцкий Н.В.152	Васильева Л.В.	109,190	Маякова М.Н.	184
Войнилович А.Г.152Мусаев М.А207,211Володин В.С.86Нагорный А.В152Гаврищук Е.М.207,211Николаев А.А.190Гревцева И.Г.100Никулин Д.А.3Григорьян Л.Р.86Нищев К.Н156Гурин А.С.77Новикова Н.Н.49Гурченко В.С.173Ованесян К.Л.71,143Гусейнов Дж.И.207,211Овчинников О.В.100Данилов А.С.104Павленко А.В.55Деризян М.В.71,77Пащенко Д.А.3Диденко Я.С.63,67Петлицкий А.Н.152Донская А.В.200Петрова О.Б.40,179,184Единач Е.В.77Потапов А.П.45,143Жариков Е.В.55Потапов А.П.45,143	Векшин М.М.	97	Мишкин В П	156
Володин В.С.86Нагорный А.В152Гаврищук Е.М.207,211Николаев А.А.190Гревцева И.Г.100Никулин Д.А.3Григорьян Л.Р.86Нищев К.Н156Гурин А.С.77Новикова Н.Н.49Гурченко В.С.173Ованесян К.Л.71,143Гусейнов Дж.И.207,211Ованесян К.Л.71,143Данилов А.С.104Павленко А.В.55Девицкий О.В.3Павленко А.В.55Дердзян М.В.71,77Пащенко Д.А.3Диденко Я.С.63,67Петлицкий А.Н.152Донская А.В.200Петрова О.Б.40,179,184Единач Е.В.77Петросян А.Г.71,77,80,143Жариков Е.В.59,63Попкова Л.В.179Жидель К.М.55Потапов А.П.45,143Зарьков С.В.14,22Ржеуцкий Н В152	Войнилович А.Г.	152	Мисаев М А	207 211
Гаврищук Е.М.207,211Николаев А.А.190Гревцева И.Г.100Никулин Д.А.3Григорьян Л.Р.86Нищев К.Н156Гурин А.С.77Новикова Н.Н.49Гурченко В.С.173Ованесян К.Л.71,143Гусейнов Дж.И.207,211Овчинников О.В.100Данилов А.С.104Павленко А.В.55Девицкий О.В.3Павлов С.К.63,67Диденко Я.С.63,67Пащенко Д.А.3Диденко Я.С.63,67Петрова О.Б.40,179,184Единач Е.В.77Петросян А.Г.71,77,80,143Жариков Е.В.59,63Поткова Л.В.179Жидель К.М.55Потапов А.П.45,143Зарьков С.В.14,22Ржеуцкий Н В152	Володин В.С.	86	Нагорный А В	152
Гревцева И.Г.100Николкев Л.П.150Григорьян Л.Р.86Нищев К.Н156Гурин А.С.77Новикова Н.Н.49Гурченко В.С.173Ованесян К.Л.71,143Гусейнов Дж.И.207,211Овчинников О.В.100Данилов А.С.104Павленко А.В.55Девицкий О.В.3Павленко А.В.55Дердзян М.В.71,77Пащенко Д.А.3Диденко Я.С.63,67Петлицкий А.Н.152Донская А.В.200Петрова О.Б.40,179,184Единач Е.В.77Петросян А.Г.71,77,80,143Жариков Е.В.59,63Попкова Л.В.179Жидель К.М.55Потапов А.П.45,143Зарьков С.В.14,22Ржеуцкий Н В152	Гаврищук Е.М.	207,211	Николаев А А	190
Григорьян Л.Р.86Нищев К.Н156Гурин А.С.77Новикова Н.Н.49Гурченко В.С.173Ованесян К.Л.71,143Гусейнов Дж.И.207,211Ованесян К.Л.71,143Данилов А.С.104Павленко А.В.55Девицкий О.В.3Павлов С.К.63,67Дердзян М.В.71,77Пащенко Д.А.3Диденко Я.С.63,67Петлицкий А.Н.152Донская А.В.200Петрова О.Б.40,179,184Единач Е.В.59,63Попкова Л.В.179Жидель К.М.55Потапов А.П.45,143Зарьков С.В.14,22Ржеуцкий Н В152	Гревцева И.Г.	100	Никулин Л А	3
Гурин А.С.77Нищев К.П.100Гурченко В.С.173Ованесян К.Л.71,143Гусейнов Дж.И.207,211Ованесян К.Л.71,143Данилов А.С.104Павленко А.В.55Девицкий О.В.3Павлов С.К.63,67Дердзян М.В.71,77Пащенко Д.А.3Диденко Я.С.63,67Петлицкий А.Н.152Донская А.В.200Петрова О.Б.40,179,184Единач Е.В.77Петросян А.Г.71,77,80,143Жариков Е.В.59,63Попкова Л.В.179Жидель К.М.55Потапов А.П.45,143Зарьков С.В.14,22Ржеушкий Н В152	Григорьян Л.Р.	86	Нишев К Н	156
Гурченко В.С.173Ованесян К.Л.71,143Гусейнов Дж.И.207,211Ованесян К.Л.71,143Данилов А.С.104Павленко А.В.55Девицкий О.В.3Павлов С.К.63,67Дердзян М.В.71,77Пащенко Д.А.3Диденко Я.С.63,67Петлицкий А.Н.152Донская А.В.200Петрова О.Б.40,179,184Единач Е.В.77Петросян А.Г.71,77,80,143Жариков Е.В.59,63Попкова Л.В.179Жидель К.М.55Потапов А.П.45,143Зарьков С.В.14,22Ржечикий Н.В.152	Гурин А.С.	77	Новикова Н Н	49
Гусейнов Дж.И.207,211Овиносил К.Я.71,115Данилов А.С.104Павленко О.В.100Девицкий О.В.3Павленко А.В.55Дердзян М.В.71,77Пащенко Д.А.3Диденко Я.С.63,67Петлицкий А.Н.152Донская А.В.200Петрова О.Б.40,179,184Единач Е.В.77Петросян А.Г.71,77,80,143Жариков Е.В.59,63Попкова Л.В.179Жидель К.М.55Потапов А.П.45,143Зарьков С.В.14,22Ржеуцкий Н.В.152	Гурченко В.С.	173	Ованесян К Л	71 143
Данилов А.С.104Павленко А.В.55Девицкий О.В.3Павлов С.К.63,67Дердзян М.В.71,77Пащенко Д.А.3Диденко Я.С.63,67Петлицкий А.Н.152Донская А.В.200Петрова О.Б.40,179,184Единач Е.В.77Петросян А.Г.71,77,80,143Жариков Е.В.59,63Попкова Л.В.179Жидель К.М.55Потапов А.П.45,143Зарьков С.В.14,22Ржеуцкий Н.В.152	Гусейнов Дж.И.	207,211	Овчинников О В	100
Девицкий О.В.3Павлов С.К.63,67Дердзян М.В.71,77Павлов С.К.63,67Диденко Я.С.63,67Пащенко Д.А.3Донская А.В.200Петрова О.Б.40,179,184Единач Е.В.77Петросян А.Г.71,77,80,143Жариков Е.В.59,63Попкова Л.В.179Жидель К.М.55Потапов А.П.45,143Зарьков С.В.14,22Ржеуцкий Н В152	Данилов А.С.	104	Павленко А В	55
Дердзян М.В.71,77Пашенко Д.А.3Диденко Я.С.63,67Петлицкий А.Н.152Донская А.В.200Петрова О.Б.40,179,184Единач Е.В.77Петросян А.Г.71,77,80,143Жариков Е.В.59,63Попкова Л.В.179Жидель К.М.55Потапов А.П.45,143Зарьков С.В.14,22Ржеуцкий Н.В.152	Девицкий О.В.	3	Павлов С К	63 67
Диденко Я.С.63,67Петлицкий А.Н.152Донская А.В.200Петрова О.Б.40,179,184Единач Е.В.77Петросян А.Г.71,77,80,143Жариков Е.В.59,63Попкова Л.В.179Жидель К.М.55Потапов А.П.45,143Зарьков С.В.14,22Ржеуцкий Н.В.152	Дердзян М.В.	71,77	Пашенко Л А	3
Донская А.В.200Петрова О.Б.40,179,184Единач Е.В.77Петросян А.Г.71,77,80,143Жариков Е.В.59,63Попкова Л.В.179Жидель К.М.55Потапов А.П.45,143Зарьков С.В.14,22Ржеуцкий Н.В.152	Диденко Я.С.	63,67	Петлинкий А Н	152
Единач Е.В.77Петрова О.В.10,179,101Жариков Е.В.59,63Поткова Л.В.71,77,80,143Жидель К.М.55Поткова Л.В.179Зарьков С.В.14,22Ржеуцкий Н.В.152	Донская А.В.	200	Петрова О Б	40 179 184
Жариков Е.В. 59,63 Попкова Л.В. 179 Жидель К.М. 55 Потапов А.П. 45,143 Зарьков С.В. 14,22 Ржеуцкий Н.В. 152	Единач Е.В.	77	Петросян А Г	71 77 80 143
Жидель К.М. 55 Потапов А.П. 45,143 Зарьков С.В. 14,22 Ржеуцкий Н.В. 152	Жариков Е.В.	59,63	Попкова Л В	179
Зарьков С.В. 14,22 Ржеуцкий Н.В. 152	Жидель К.М.	55	Потапов А П	45.143
	Зарьков С.В.	14,22	Ржеуцкий Н.В.	152

Романов Н.Г.	77	Тучин В.В.	14,22
Рунина К.И.	40,179,184	Тютюник А.С.	173
Санина В.В.	67	Усламина М.А.	156
Серкина К.С.	215	Ушаков С.Н.	156
Смирнов М.С.	100	Феофилов С.П.	80
Соловьев Я.А.	152	Фокин А.В.	45
Степанова И.В.	215	Хаммуд А.	109,121,190
Стрекалов П.В.	184	Хомченко А.С.	80
Субботин К.А.	59,63,67	Царев В.С.	156
Судьин А.В.	156	Чернова Е.В.	63
Суханов А.А.	59	Чукалина Е.П.	27
Сысоев И.А.	3	Шакуров Г.С.	71
Тарасов В.Ф.	59	Шулункова В.А.	152
Титов А.И.	63,67	Щербаков И.А.	63
Трифонов Е.Д.	7	Юдина Я.А.	156
Трофимова А.А.	215	Юник А.Д.	152

Научное издание

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

Материалы XXVII Международной конференции

Публикуются в авторской редакции

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