

**Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
АО «Сатурн», АО "Краснодарский приборный завод "КАСКАД""
Академия инженерных наук им. А.М. Прохорова**

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

Материалы XXXI Международной конференции

**Краснодар
«Новация»
2025**

УДК 538.9
ББК 22.34
О 627

Организационный комитет:

В.А. Исаев (*председатель*), Н.М. Богатов (*зам. председателя*), Е.В. Жариков, Ю.Н. Белов, М.В. Шарафан, С.С. Ануфрик, А.В. Шестаков, Е.П. Чукалина, Н.А. Яковенко, Е.В. Строганова, А. Хаммуд, С.А. Аванесов, А.В. Лебедев, В.А. Дергач, В.Е. Тимохин, А.Ф. Скачков

О 627

Оптика и спектроскопия конденсированных сред:

материалы XXXI Международной научной конференции/ под научной редакцией В.А. Исаева, С.А. Аванесова, А.В. Лебедева; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Кубанский государственный университет. – Краснодар: Новация, 2025. – 329 с. – 500 экз.
ISBN 978-5-00179-743-2

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

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

УДК 538.9
ББК 22.34

ISBN 978-5-00179-743-2

©Кубанский государственный
университет, 2025

ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ $\text{YVO}_4\text{:Ho}^{3+}$

Е.П. Чукалина¹, Т.А. Иголкина^{1,2}, С.А. Климин¹

¹*Институт спектроскопии РАН, Троицк, Москва 108840, Россия*

²*Московский физико-технический институт (Национальный
исследовательский университет), 141700 Долгопрудный, Московская обл.,
Россия*

echukalina@isan.troitsk.ru

We report high resolution study of wide-range optical spectra of $\text{YVO}_4\text{:Ho}^{3+}$ single crystals (0.1 at.% and 1 at.%) using high-resolution Fourier spectroscopy. The energy scheme of the crystal-field levels of the Ho^{3+} ion in the near IR and visible spectral regions has been significantly refined. The data on hyperfine splittings of crystal-field levels have been expanded. The obtained spectroscopic results create good possibilities for the use of $\text{YVO}_4\text{:Ho}^{3+}$ material as a working medium for thermometry over a wide temperature range from two to several hundred Kelvin.

Кристаллы ортованадатов AVO_4 ($A=\text{Y}$, Gd , Lu) со структурой циркона, чистые или легированные редкоземельными (РЗ) ионами, перспективны для применений для некогерентных и когерентных излучателей света, стандартов частоты, а также для приложений в квантовых информационных системах. Практическая реализация устройств квантовой памяти невозможна без прецизионных данных об энергетической схеме штатковских уровней РЗ иона и их сверхтонкой структуре (СТС), а также сведений о качестве выращенных кристаллов.

Кроме того, СТС возможно использовать для измерения сверхнизких температур (в десятых долях градуса Кельвина) методом люминесцентной термометрии, что важно для применений в аэрокосмических исследованиях, кристаллографических измерениях на синхротроне и современных квантовых технологиях. Для измерения низких температур наилучшим образом зарекомендовал себя метод больцмановской ратиометрической термометрии. В этом случае

измеряется отношение интенсивностей двух спектральных линий. Диапазон рабочих температур этого метода определяется энергетическим зазором между исходными энергетическими состояниями двух переходов, участвующих в измерении температуры. Уникальную возможность для измерения температур ниже температуры жидкого гелия предоставляют сверхтонкие уровни РЗ иона, энергетическая щель между которыми может составлять несколько долей обратного сантиметра.

Начиная с 70-х годов прошлого столетия, регулярно выходили статьи, посвященные спектроскопическому исследованию кристаллов $\text{YVO}_4\text{:Ho}^{3+}$. В результате были определены энергии большинства штарковских уровней иона Ho^{3+} с точностью до 0.2 см^{-1} [1]. На основе экспериментальных данных в работе [2] был выполнен расчёт по теории кристаллического поля. Однако, литературные данные об энергиях штарковских уровней иона Ho^{3+} в кристалле $\text{YVO}_4\text{-Ho}^{3+}$ противоречивы. В работе [3] сообщалось о первом наблюдении сверхтонких и деформационных расщеплений в оптических спектрах $\text{YVO}_4\text{-Ho}^{3+}$ в средней ИК области, представлена уточнённая схема штарковских уровней иона Ho^{3+} , а также определены g-факторы некоторых дублетов. Настоящая работа посвящена исследованию СТС в оптических спектрах кристаллов $\text{YVO}_4\text{:Ho}^{3+}$ в ближней ИК и видимой областях спектра методом фурье-спектроскопии высокого разрешения.

Монокристаллы $\text{YVO}_4\text{:Ho}^{3+}$ (0.1 и 1 ат.%), выращенные раствор-расплавным методом с использованием флюса $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$, имели хорошее оптическое качество и были вытянуты в направлении оси с тетрагональной структуры. Образцы, использовавшиеся в экспериментах, имели размер примерно $4 \times 2 \text{ мм}^2$. Толщина исследуемых образцов составляла 1.13 мм для кристалла $\text{YVO}_4\text{:Ho}^{3+}$ (0.1 ат.%) и 0.87 мм для кристалла с 1 ат.% гольмия. Спектры поглощения регистрировались на фурье-спектрометре Bruker IFS 125 HR в спектральной области от 8500 до 22000 см^{-1} с разрешением до 0.04 см^{-1} , в диапазоне температур от 5 до 300 К. Образец находился в криостате замкнутого цикла Cryomech ST 403. Стабилизация и контроль температуры

осуществлялись с использованием двухканального термоконтроллера Lake Shore Model 335. Ориентация образца позволила зарегистрировать спектры пропускания в π - и σ -поляризациях ($\mathbf{k}||\mathbf{c}$, $\mathbf{E}||\mathbf{c}$ и $\mathbf{k}||\mathbf{c}$, $\mathbf{E}\perp\mathbf{c}$, соответственно).

В кристаллах $\text{YVO}_4:\text{Ho}^{3+}$ ион Ho^{3+} замещает иттрий и занимает позиции с точечной группой симметрии D_{2d} . В кристаллическом поле энергетические уровни свободного некрамерсовского иона Ho^{3+} расщепляются в общем случае на $(2J+1)$ состояний. Волновые функции штарковских уровней преобразуются по четырём синглетным Γ_1 , Γ_2 , Γ_3 , Γ_4 и одному дважды вырожденному Γ_5 неприводимым представлениям точечной группы симметрии D_{2d} .

Использование СТС для измерения сверхнизких температур возможно, если начальный уровень спектрального перехода Γ_5 является нижним состоянием в мультиплете. Согласно расчёту [2] нижним штарковским уровнем в мультиплете $^5\text{F}_5$ является дублет Γ_5 .

Рассмотрим подробнее спектральную область, соответствующую переходу $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{F}_5$ (рис.1). В работе принятые следующие обозначения: штарковские уровни основного мультиплета $^5\text{I}_8$ обозначаются арабскими цифрами (1, 2, 3 и т.п.), уровни возбужденных мультиплетов – заглавными латинскими буквами (A, B, C и т.п.).

Основное состояние иона гольмия в данной кристаллической матрице, согласно теоретическому расчёту [2], имеет симметрию Γ_1 . Структура мультиплета с $J=5$ следующая: $\Gamma_1+2\Gamma_2+\Gamma_3+\Gamma_4+3\Gamma_5$. При повышении температуры уменьшается заселённость основного состояния по закону Больцмана и, как следствие, понижается интенсивность соответствующих линий. При этом проявляются линии, соответствующие переходам со 2, 3 и т.п. штарковских уровней основного мультиплета $^5\text{I}_8$. Мы провели анализ температурно-поляризационной зависимости спектров пропускания (рис.1) с учётом правил отбора. Таким образом, удалось определить энергии всех 11 штарковских уровней возбуждённого мультиплета $^5\text{F}_5$ иона Ho^{3+} (рис.1). Аналогично выполнен анализ спектров пропускания в области переходов $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{I}_{5,4}$, $^5\text{F}_{4,3}$, $^5\text{S}_2$. В результате мы построили

прецизионную схему штарковских уровней возбуждённых мультиплетов в ближней ИК и видимой области спектра и определили энергии 6 из 13 штарковских уровня основного мультиплета 5I_8 иона Ho^{3+} в $\text{YVO}_4:\text{Ho}^{3+}$. Расхождение со спектроскопическими данными по литературе составляет до 8 см^{-1} . Интересной особенностью является очень близкие значения энергий (46.9 см^{-1} и 47.1 см^{-1}) штарковских уровней 3 и 4 (Γ_4 и Γ_5) мультиплета 5I_8 [3].

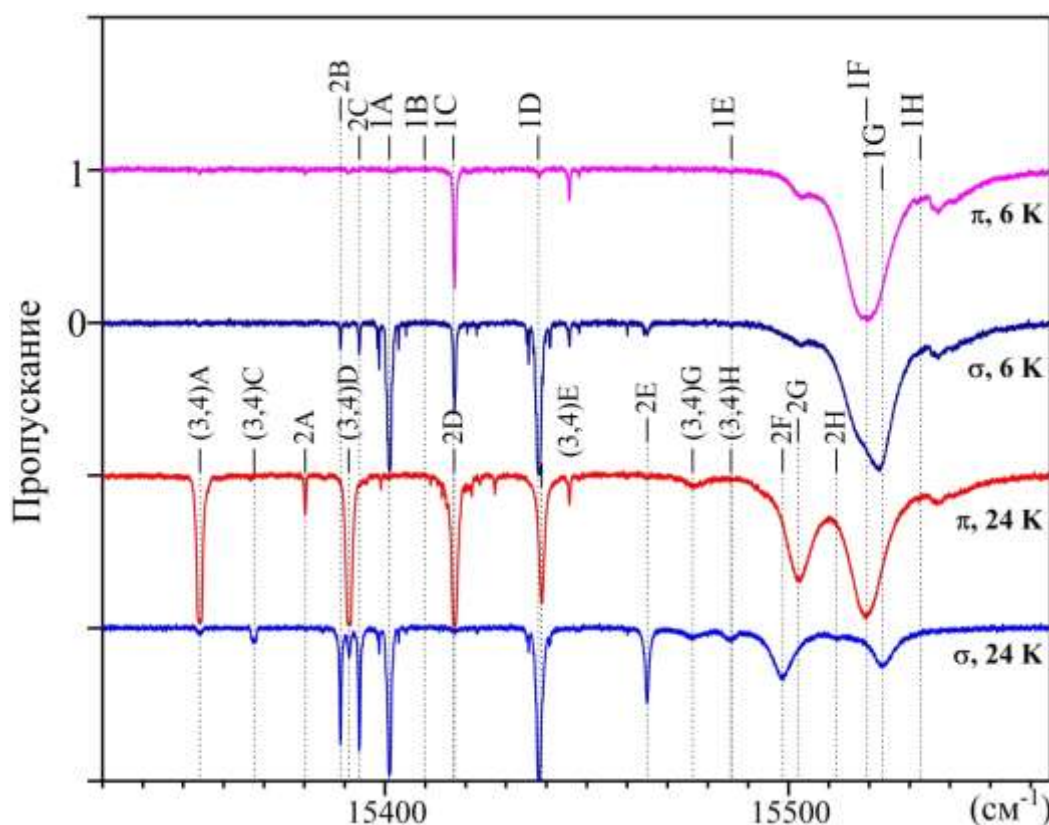


Рис. 1. Спектры пропускания в линейно поляризованном свете при 6 и 24 К в области переходов $^5I_8 \rightarrow ^5F_5$ в ионе Ho^{3+} в кристалле $\text{YVO}_4:\text{Ho}^{3+}$ (1 ат.%). Спектры смещены друг относительно друга. Масштаб указан для верхнего спектра

В зарегистрированных нами спектрах пропускания исследуемых кристаллов $\text{YVO}_4:\text{Ho}^{3+}$ (1 и 0.1 ат.%) в области перехода $^5I_8 \rightarrow ^5F_5$ линия 1A оказалась насыщенной. Однако, оценить сверхтонкое расщепление уровня A мультиплета 5F_5 возможно из анализа формы линии 4A, соответствующей

переходу с уровня 4 (Γ_5) основного мультиплета 5I_8 на уровень А (Γ_5) мультиплета 5F_5 .

Сравним линию 4А (15354.1 см^{-1}) с линией 4Е (5153.5 см^{-1}), соответствующей переходу с уровня 4 (Γ_5) основного мультиплета 5I_8 на уровень Е (Γ_3) мультиплета 5I_7 (рис.2). СТС линии 4Е является практически эквидистантной с интервалом $0.18 \pm 0.01 \text{ см}^{-1}$. Известно, что СТС дважды вырожденных состояний Γ_5 в первом приближении обусловлена магнитодипольным сверхтонким взаимодействием [3].

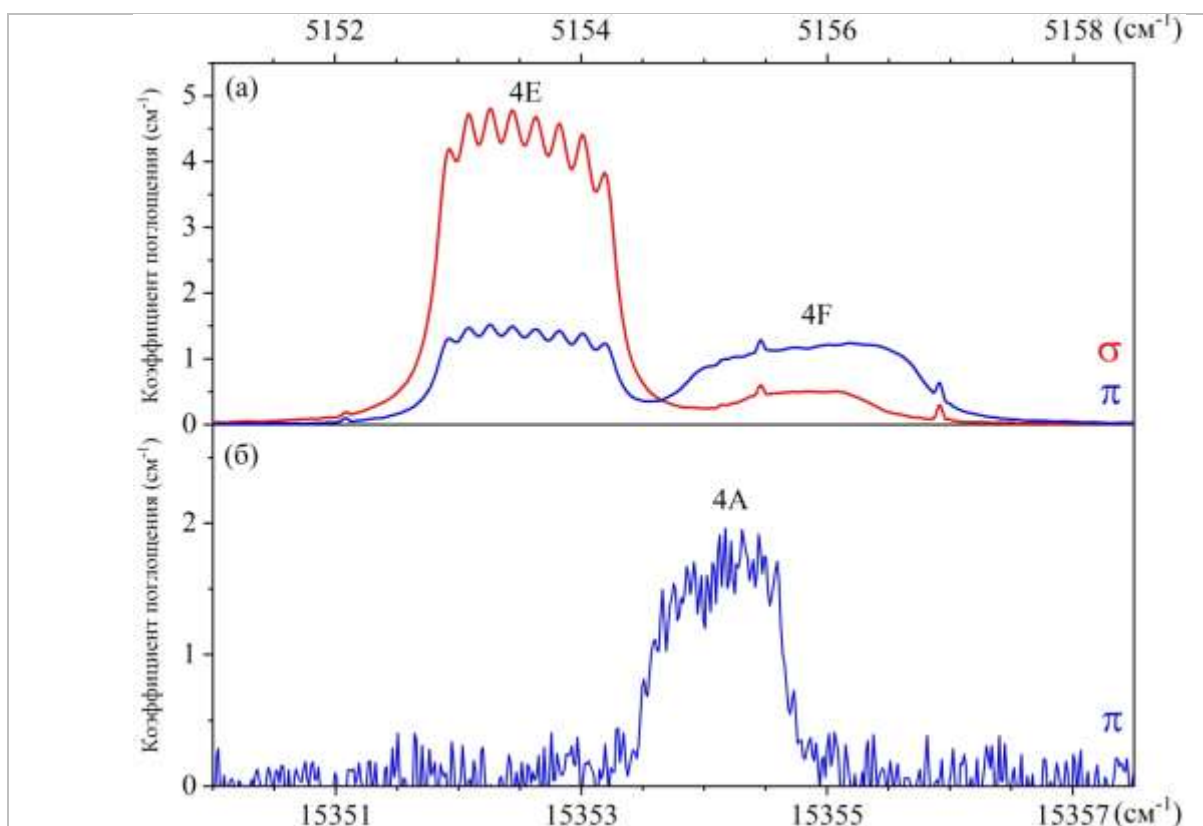


Рис. 2. (а) Линии поглощения 4Е и 4F со СТС в области перехода $^5I_8 \rightarrow ^5I_7$ в ионе Ho^{3+} в кристалле $\text{YVO}_4:\text{Ho}^{3+}$ (1 ат.%) при температуре 27 К в разных поляризациях; (б) линия поглощения 4А в области перехода $^5I_8 \rightarrow ^5F_5$ в ионе Ho^{3+} в кристалле $\text{YVO}_4:\text{Ho}^{3+}$ (0.1 ат.%).

Низкоинтенсивные узкие линии в средней ИК области обусловлены поглощением парами воды

Линия поглощения 4А видна в π -поляризации и демонстрирует неразрешённую СТС с общей величиной расщепления $\sim 0.9 \text{ см}^{-1}$. В результате получается, что линия 4А состоит из восьми компонент с общим сверхтонким

расщеплением равным разности сверхтонкого расщепления уровня 4, которое согласно [3] равно 1.26 см^{-1} и уровня А мультиплета 5F_5 . Тогда общее сверхтонкое расщепление нижнего уровня А мультиплета 5F_5 приблизительно равно 0.36 см^{-1} .

Полученные данные по штарковской структуре уровней и по сверхтонким расщеплениям могут быть использованы для оценки потенциала материала $YVO_4:Ho^{3+}$ как рабочей среды для дистанционной люминесцентной термометрии методом больцмановской ратиометрической термометрии в широком диапазоне от двух до нескольких сотен градусов Кельвина.

Благодарности

Авторы выражают благодарность М. Bettinelli за предоставленные кристаллы $YVO_4:Ho^{3+}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-12-00047).

Список литературы:

1. 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.
2. Z.D. Fleischman, L.D. Merkle, G.A. Newburgh, M. Dubinskii. // Optical Materials Express, 2013. V.3. P. 1176.
3. S.A. Klimin, T.A. Igolkina, E.P. Chukalina, M. Bettinelli, M.N. Popova // Optical Materials. 2024. V. 149. P. 115086.

МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТАЛЛ-УСИЛЕННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ РАСПРЕДЕЛЕННОГО КВАНТОВОГО ЭМИТТЕРА КОНЕЧНОГО РАЗМЕРА

А.Н. Якунин¹, С.В. Зарьков¹, Ю.А. Аветисян¹,
Г.Г. Акчурина^{1,2}, В.В. Тучин^{1, 2, 3}

¹Институт проблем точной механики и управления, Федеральный
исследовательский центр «Саратовский научный центр РАН»,
Россия, 410028 Саратов, ул. Рабочая 24,
телефон +7(8452)222376, Email ANYakunin@mail.ru, szarcov@gmail.com,
yuaavetisyan@mail.ru, akchuringg@mail.ru

²Саратовский национальный исследовательский государственный
университет, Россия, 410012 Саратов, ул. Астраханская 83, телефон
(8452) 210722, Email tuchinvv@mail.ru

³Национальный исследовательский Томский государственный
университет, Россия, 634050 Томск, пр. Ленина 36, телефон
+7(904)2419710, Email tuchinvv@mail.ru

The solution of the classical problem of metal-enhanced fluorescence of a complex (a fluorophore molecule located near a plasmonic nanoparticle) is considered based on a numerical model that takes into account the finite size of both the molecule as a whole and the fluorophore core. Using the example of the plasmon-protein TagRFP complex, it is shown that the proposed model significantly specifies the conditions for achieving optimal fluorescence of protein molecules compared to the solution obtained based on the traditional approximation of a point emitting dipole.

Основное внимание в предлагаемых нами исследованиях направлено на оптимизацию двух основных факторов усиления флуоресценции вблизи плазмонно-резонансной наночастицы. Первый связан с усилением оптического поля на длине волны электронного возбуждения λ_{ex} молекулы флуорофора и обусловлен формированием зон локализации ближнего поля в окрестности плазмонно-резонансной наночастицы из различных благородных плазмонно-резонансных металлов - серебра, золота. Второй связан с взаимодействием излучения на длине волны эмиссии λ_{em} возбужденной молекулы флуорофора с плазмонной наночастицей, которое приводит к изменению квантового выхода

молекулы. При этом традиционно для флуоресцирующей молекулы использовалась модель точечного излучающего диполя [1]. В настоящей работе проводится численное моделирование скоростей излучательной и безызлучательной релаксации молекулы в зависимости от пространственного наноразмерного зазора между плазмонной наночастицей и молекулой белка. При этом учитываются ближнепольные эффекты при взаимодействии наночастицы и флуорофора, находящегося внутри молекулы белка.

Важной характеристикой режима флуоресценции является квантовый выход

$$Y = \frac{\Gamma_r}{\Gamma_r + \Gamma_n}. \quad (1)$$

Здесь скорость Γ_r так называемой радиационной релаксации и Γ_n – нерadiационной релаксации определяются, соответственно, как

$$\Gamma_r = \frac{1}{\hbar\omega} \iint_A \mathbf{S} d\mathbf{A}, \quad (2)$$

и
$$\Gamma_n = \frac{1}{\hbar\omega} \iiint_V Q dv, \quad (3)$$

где ω – частота рассматриваемого флуоресцентного сигнала. В (2) усредненный за период оптических колебаний вектор Пойнтинга $\mathbf{S} = \text{Re} \mathbf{E}^* \times \mathbf{H}$ где \mathbf{E}^* и \mathbf{H} – комплексные амплитуды электрического и магнитного полей, соответственно, интегрируется по охватывающей объект сфере площади A , а в (3) мощность поглощения излучения

$$Q = 0.5[\omega\epsilon_0\epsilon''|\mathbf{E}|^2 + \text{Re}(\mathbf{E}^* \cdot \mathbf{j}_0)], \quad (4)$$

интегрируется по объему V объекта. В (4) величиной \mathbf{j}_0 обозначена заданная (сторонняя) плотность тока проводимости объекта, имитирующая источник флуоресцентного сигнала, ϵ'' – мнимая часть его диэлектрической проницаемости.

Результирующая формула для коэффициента усиления флуоресценции может быть записана как:

$$K_{\text{flu}} = Y \cdot (E_{\text{loc}}/E_{\text{inc}})^2. \quad (5)$$

Здесь E_{loc} — локальное значение электрического поля в молекуле флуорофора, индуцированное возбуждающим полем E_{inc} .

В работах [2, 3] отмечалась необходимость учета реальных размеров квантового излучателя, а в [2] была предложена модель с однородно распределенным источником флуоресцентного сигнала в пределах всего объема белковой молекулы. Структура молекулы белка TagRFP детально описана в работе [4], согласно которой она представляет собой цилиндр высотой 4 нм и радиусом 1.2 нм. Поэтому были рассмотрены три модели флуорофора, имитирующих источник флуоресцентного сигнала: а) молекулы, рассматриваемой как точечный диполь (модель 0D); б) нанометрового цилиндра с однородно распределенным источником флуоресцентного сигнала в пределах всего этого цилиндра высотой 4 и радиусом 1.2 нм (модель 3D1); и в) в центре цилиндра, описывающем молекулу белка, выделяется малая зона хромофора (цилиндр высотой 1.0 и радиусом 0.1 нм) с локализованным источником флуоресцентного сигнала (модель 3D2). Карты распределения плотности и направления потока энергии $|S(r,z)|$ на Рис. 1 наглядно иллюстрируют различия характера излучения флуоресцентной молекулы, соответствующие рассмотренным моделям 0D, 3D1 и 3D2.

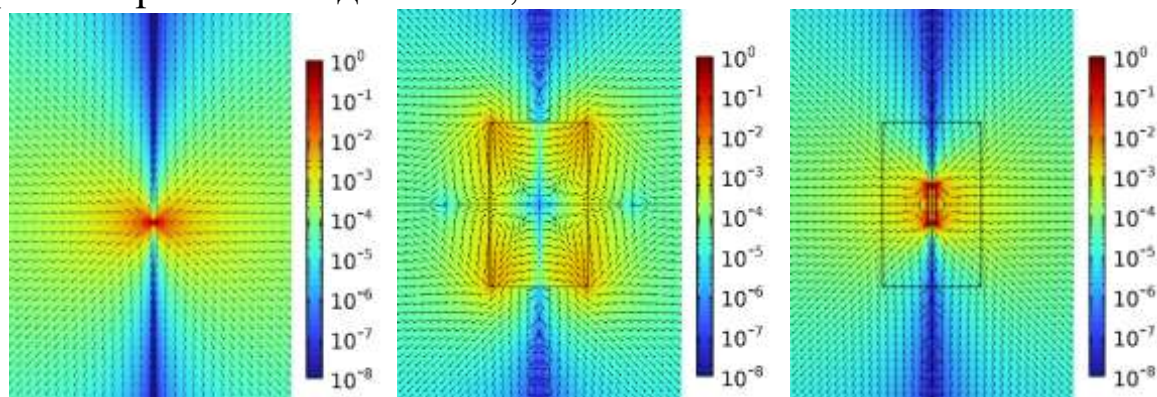


Рис. 1. Карта распределения плотности потока энергии $|S(r,z)|$ (цвет) и его направление (стрелки) в сечении и окрестности эмиттера: слева – 0D; в центре – 3D1; справа – 3D2 модель. Все три варианта расчетных данных построены при одинаковой величине дипольного момента и его направлении вдоль вертикальной оси z

Информация о зависимости величин максимумов $\text{Max } K_{\text{flu}}$ и оптимального зазора ΔZ для исследуемых наночастиц (NPs) приведена на Рис. 2. Видно, что в случае построения комплексов на основе золотых NPs значительное различие в определении

оптимального зазора Delta Z при использовании модели точечного диполя и моделей объемных диполей 3D1 и 3D2 наблюдается для NPs диаметром 2-60 нм (см. Рис. 2г). При дальнейшем увеличении диаметра NPs различие уменьшается до приемлемого уровня. В отношении значения $\text{Max } K_{\text{flu}}$ модель 0D системно завышает результат по сравнению с объемными моделями 3D1 и 3D2, как следует из Рис. 2а и 2в.

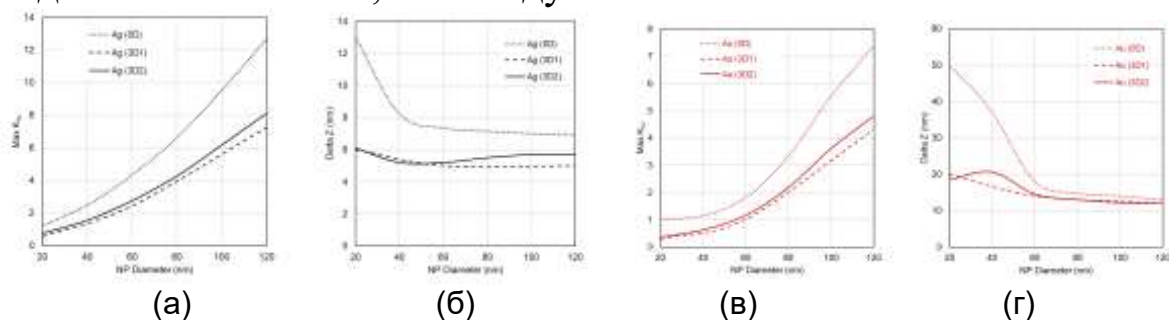


Рис. 2. Зависимость максимума коэффициента усиления флуоресценции $\text{Max } K_{\text{flu}}$ эмиттера ((а) и (в)) и его положения ΔZ ((б) и (г)) в присутствии серебряной ((а) и (б)) и золотой ((в) и (г)) наночастицы от диаметра NPs

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 125030403156-0 Разработка оптических методов и технологий измерения и управления свойствами технических и живых объектов на макро, микро и нано-уровнях).

Список литературы:

1. Guzatov D.V., Vaschenko S.V., Stankevich V.V., et al., “Plasmonic Enhancement of Molecular Fluorescence near Silver Nanoparticles: Theory, Modeling, and Experiment”, *J. Phys. Chem. C* 2012, **116**, 10723-10733.
2. Krasnok A.E., Slobozhanyuk A.P., Simovski C.R., et al., “An antenna model for the Purcell effect”, *Sci. Rep.* 2015, **5**, 12956.
3. Zar'kov S.V., Avetisyan Yu.A., Yakunin A.N., et al, “Interaction of laser radiation and complexes of gold nanoparticles linked with proteins”, *Quantum Electronics* 2021, **51**(1), 52–63.
4. Зубова Н.Н., Булавина А.Ю., Савицкий А.П. Спектральные и физико-химические свойства зеленого (GFP) и красного (drFP583) флуоресцирующих белков. *Успехи биологической химии* 2003. Т. 43. С. 163-224.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СПЕКТРАЛЬНО- ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СТЁКОЛ $\text{PbCl}_2\text{-PbO-GeO}_2$, АКТИВИРОВАННЫХ Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+}

А.Б. Терехова¹, Д.А. Бутенков², Э.С. Сектаров³, О.Б. Петрова¹

¹ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9

²ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31,

³ФГБУН «Институт спектроскопии Российской академии наук», Россия, Москва, Троицк, 108840, Физическая ул., дом 5

nastt2001@mail.ru

Исследованы стёкла в системе $\text{PbCl}_2\text{-PbO-GeO}_2$. По данным спектров поглощения, стёкла обладают широким диапазоном прозрачности (от 0,35 до 6,45 мкм). Наиболее удачный по совокупности физико-химических свойств состав был выбран для легирования ионами Ho^{3+} , Er^{3+} и Tm^{3+} . В работе изучена спектроскопия этих ионов и получена люминесценция в спектральной области 2 – 3 мкм.

Glasses in the $\text{PbCl}_2\text{-PbO-GeO}_2$ system were studied. According to the absorption spectra, the glasses have a wide range of transparency (from 0.35 to 6.45 μm). The most successful composition $30\text{PbCl}_2\text{-35PbO-35GeO}_2$ in terms of the combination of physical and chemical properties was chosen for doping with ions Ho^{3+} , Er^{3+} and Tm^{3+} . The maximum concentration of rare earth elements for this composition was 0.15 mol%. In the work, the spectroscopy of these ions was studied and luminescence was obtained in the spectral region of 2 – 3 μm .

Модифицирование тяжёлых оксидных стёкол различными галогенидами металлов (PbCl_2 , PbF_2 , BaCl_2 , NaCl и др.) позволяет, во-первых, снизить содержание гидроксильных групп в стёклах, во-вторых, расширить границы прозрачности в ИК-области, а, в-третьих, улучшить спектрально-люминесцентные свойства за счёт уменьшения безызлучательной многофононной релаксации.

Всё вышеописанное позволяет рассматривать стёкла в системе $\text{PbCl}_2\text{-PbO-GeO}_2$ в качестве перспективных матриц для легирования редкоземельными ионами (РЗИ), которые проявляют

эффективную люминесценцию в ближней и средней ИК-областях. Данная система изучена недостаточно [1-5], а активированные РЗИ стёкла получены только одной научной группой [4-5] и только при содопировании $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. В дальнейшем эти материалы могут найти своё применение в качестве лазерных систем, оптических усилителей, телекоммуникационных устройств, а также биомедицинских сенсоров.

Стёкла с общей формулой $x\text{PbCl}_2-(50-0,5x)\text{PbO}-(50-0,5x)\text{GeO}_2$, где $x = 0, 10, 20, 30, 40, 50$ мол.% были синтезированы по стандартной расплавной методике. В качестве исходных реактивов были использованы PbCl_2 (ос.ч., CAS 7758-95-4), PbO (ос.ч., ООО «ХИМКРАФТ», ТУ 6-09-5282-86) и GeO_2 (ос.ч., ОСТ 48-21-72). Навески массой 15 г выдерживали в печи при 900°C в течение 30 мин в корундовых тиглях. В экспериментах по синтезу образцов, содержащих хлорид свинца и/или редкоземельные элементы, тигли накрывались крышками. Затем расплав отливали в стеклоуглеродную форму. Далее проводился отжиг при температуре около T_g .

Качественные нелегированные стёкла в данной системе удалось получить с содержанием ≤ 30 мол.% PbCl_2 . При дальнейшем увеличении доли хлорида свинца в составе оптическое качество синтезированных стёкол снижается.

Анализ реального состава стёкол показал незначительное уменьшение содержания хлора (менее 1,5 мол.%) и вхождение в состав алюминия из тигля (1,5–2,3 мол.%).

Структура стёкол была исследована методами КРС и ИК-Фурье спектроскопии. Увеличение концентрации PbCl_2 приводит к резкому уменьшению интенсивности полос 520 и 795 см^{-1} (симметричные растягивающие колебания Ge-O в элементах GeO_4), некоторому уменьшению полосы 77 см^{-1} (колебания связей Pb-O в группировках PbO_4) и росту полос 93 – 101 , 150 и 168 см^{-1} (колебания связей Pb-Cl) [4, 6]. Таким образом, стёкла характеризуются разрыхленной сеткой с большой долей ионности связей.

Спектры поглощения стёкол в диапазоне 190-2700 нм снимали на спектрофотометре UNICO 2800, в диапазоне 1,25-27,00 мкм – на ИК-Фурье-спектрометре Bruker Tensor 27 (рис. 1).

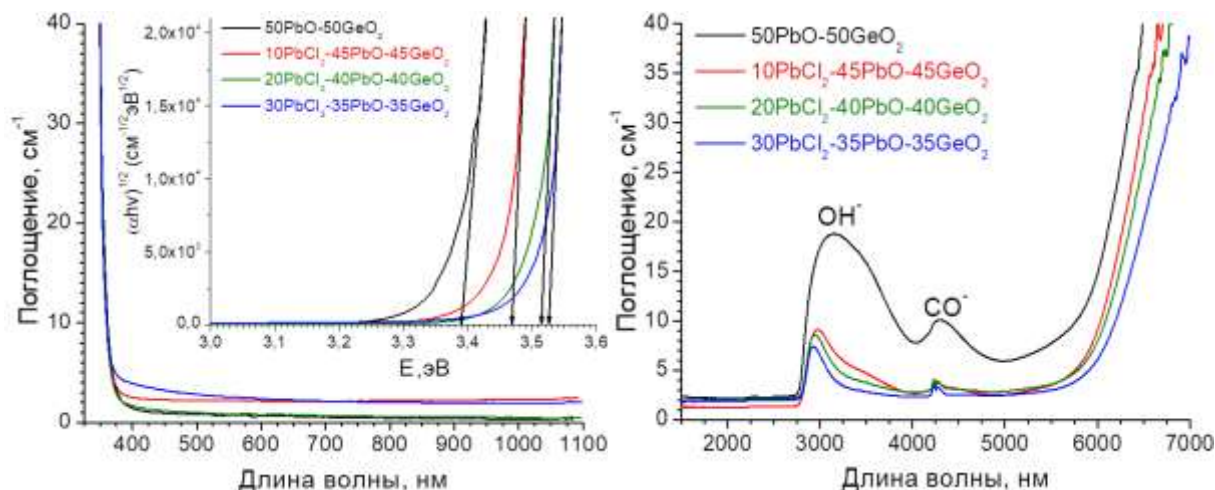


Рис. 1. Спектры поглощения свинцовых хлоро-германатных стёкол в: слева – УФ-ВИД-БИК диапазонах, справа – среднем ИК-диапазоне

На основании полученных спектров (рис. 1) установлено, что наиболее широким окном прозрачности (0,35 – 6,45 мкм) обладает стекло $30\text{PbCl}_2\text{-}35\text{PbO-}35\text{GeO}_2$. Были проведены эксперименты по введению в данный состав ионов Ho^{3+} , Er^{3+} и Tm^{3+} в количестве 1-2 мол.%. Однако полученные отливки были мутными, но, по данным рентгенофазового анализа, рентгеноаморфными, что говорит о значительной ликвации. Такое явление характерно для активированных РЗИ германатных стекол. В дальнейшем для легирования РЗИ была выбрана концентрация 0,15 мол.%, позволяющая синтезировать качественные стёкла.

Спектры люминесценции в среднем ИК-диапазоне регистрировались на InSb детектор при различных длинах волны возбуждения (рис. 2-4).

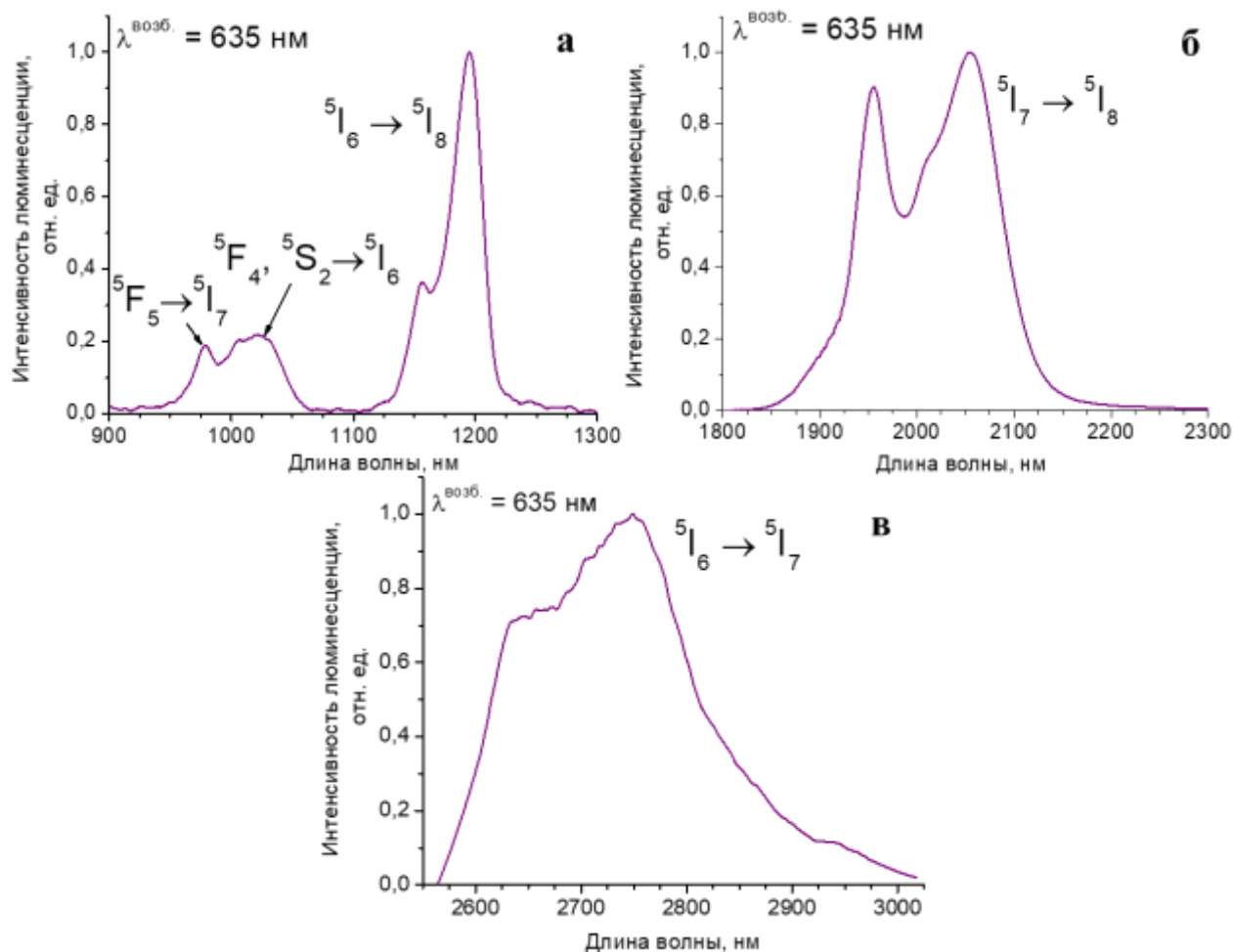


Рис. 2. Спектры люминесценции стекла 29,925PbCl₂-34,925PbO-35GeO₂-0,15HoF₃:

а – переходы на 0.98, 1.02-1.06 и 1.2 мкм, б – переход на 2 мкм, в – переход на 2.75 мкм

Полученные данные показали, что легированное ионами гольмия оксохлоридное свинцово-германатное стекло проявляет типичные полосы люминесценции с центрами около 1,2, 2 и 2,75 мкм (рис. 2 а-в). Интересно отметить, что полоса с центром около 1 мкм (рис. 2а) является следствием слияния полос трёх переходов: $^5F_5 \rightarrow ^5I_7$, $^5F_4, ^5S_2 \rightarrow ^5I_6$ с центрами около 0,98, 1,02 и 1,06 мкм, соответственно. Также стоит отметить, что в отличие от стёкол свинцово-галлатной системы [7], у стекла 29,925PbCl₂-34,925PbO-35GeO₂-0,15HoF₃ нам удалось зафиксировать полосу люминесценции около 2,75 мкм, вызванную переходом $^5I_6 \rightarrow ^5I_7$.

На рис. 3 приведены спектры люминесценции стекла 29,925PbCl₂-34,925PbO-35GeO₂-0,15ErF₃.

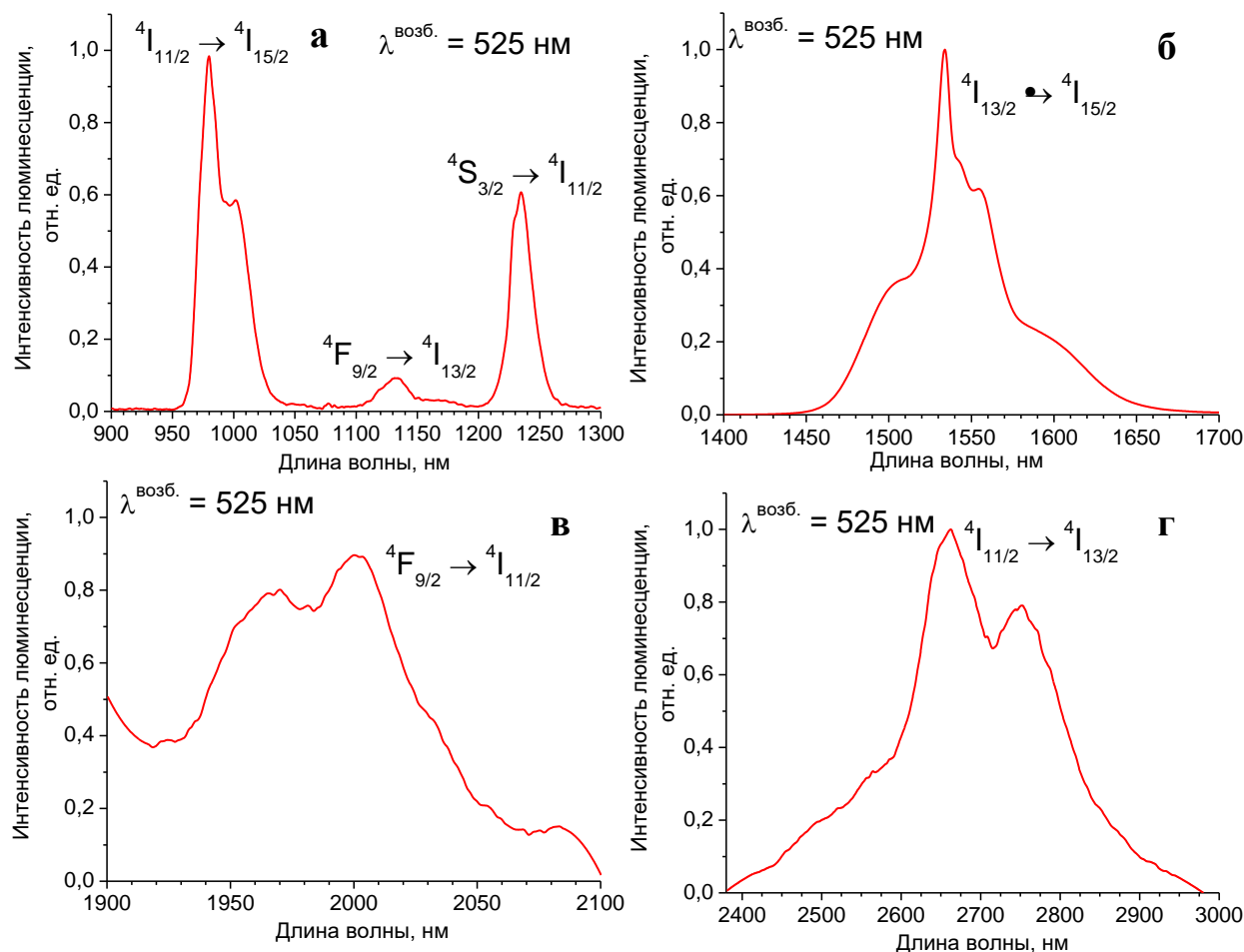


Рис. 3. Спектры люминесценции стекла 29,925PbCl₂-34,925PbO-35GeO₂-0,15ErF₃:

а – переходы на 0,98, 1,13 и 1,24 мкм, б – 1,53 мкм, в – 2 мкм, г – 2,65 мкм

Как и в случае свинцово-галлатных стёкол, на полученных спектрах наблюдаются характерные для иона Er³⁺ полосы люминесценции с центрами около 0,98, 1,13, 1,24, 1,53, 2 и 2,65 мкм (рис. 3 а-г), соответствующие переходам $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$, $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ и $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$, соответственно.

На рис. 4 приведены спектры люминесценции иона Tm³⁺ в матрице состава 30PbCl₂-35PbO-35GeO₂.

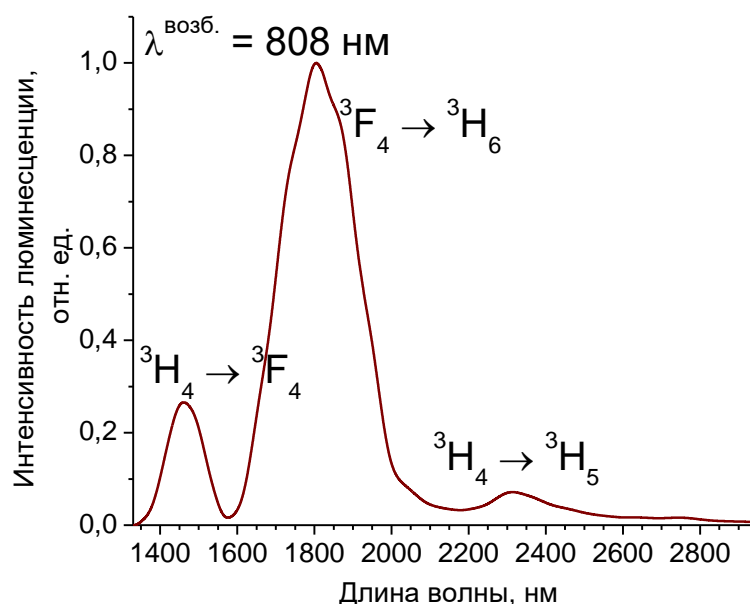


Рис. 4. Спектр люминесценции стекла 29,925PbCl₂-34,925PbO-35GeO₂-0,15TmF₃

Полученный спектр продемонстрировал типичные для иона тулия полосы люминесценции с центрами около 1,47 ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$), 1,8 ($^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$) и 2,3 ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$) мкм.

В работе были синтезированы оптически качественные стёкла в системе $x\text{PbCl}_2$ -(50-0,5 x)PbO-(50-0,5 x)GeO₂, где $x = 0 - 30$ мол.%. Установлено, что наилучшей матрицей для легирования РЗИ по совокупности свойств является стекло 30PbCl₂-35PbO-35GeO₂. Максимальная концентрация РЗИ для данного состава составила 0,15 мол.%. Легирование стекла ионами Ho³⁺, Er³⁺, Tm³⁺ позволило получить люминесценцию в диапазоне 2-3 мкм. Исследованные материалы являются перспективными для применений в инфракрасном диапазоне.

Список литературы:

1. M. M. Ahmed, D. Holland Preparation and Properties of Oxychloride Glasses in the PbO-GeO₂-PbCl₂-System // Materials Science Forum. 1985. V. 5-6. P. 175-188. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.5-6.175
2. P. Wang, J. Bei, N. Ahmed [et al.] Development of low-loss lead-germanate glass for mid-infrared fiber optics: I. Glass preparation optimization // Journal of the American Ceramic Society. 2021. V. 104. № 2. P. 860-876. DOI: 10.1111/JACE.17503

3. P. Wang, A. K. L. Ng, A. Dowler, H. Ebendorff-Heidepriem Development of low-loss lead-germanate glass for mid-infrared fiber optics: II. Preform extrusion and fiber fabrication // Journal of the American Ceramic Society. 2021. V. 104. № 2. P. 833-850. DOI: 10.1111/jace.17518
4. H. Sun, L. Wen, Z. Duan [et al.] Intense frequency upconversion fluorescence emission of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped oxychloride germanate glass // Journal of Alloys and Compounds. 2006. V. 414. № 1-2. P. 142-145. DOI: 10.1016/j.jallcom.2005.02.107
5. H. Sun, L. Hu, L. Wen [et al.] Effect of chloride ions' introduction on structural, thermal stability, and spectroscopic properties in Yb^{3+} Er^{3+} -codoped germanate-bismuth-lead glasses // Journal of the Optical Society of America B. 2005. V. 22. № 12. P. 2601. DOI: 10.1364/JOSAB.22.002601
6. Frost R. L., Williams P. A. Raman spectroscopy of some basic chloride containing minerals of lead and copper // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2004. V. 60, № 8-9. P. 2071-2077. DOI: 10.1016/j.saa.2003.11.007
7. А. Б. Терехова, Д. А. Бутенков, К. И. Рунина, О. Б. Петрова, К. Н. Болдырев. Спектроскопия ионов эрбия, тулия и гольмия в свинцово-галлатных стёклах // Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы XXX Международной научной конференции, Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2024, С. 116–120.

О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА КАУСТИК ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ОПТИЧЕСКИХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ В РАССЕИВАЮЩИХ ЖИДКИХ СРЕДАХ

А.В. Ведяшкина¹, И.Н. Павлов¹, И.Л. Расковская²

¹Акционерное общество «Концерн «Калашников» (АО «Концерн «Калашников»), Россия, 117218, Москва, Кржижановского, 18 к. 4,

²Национальный исследовательский университет «МЭИ», Россия

e-mail: raskovskail@mail.ru

Рассмотрена возможность применения метода каустик для диагностики оптических неоднородностей в мутных жидких средах. Приведены результаты экспериментов и численного моделирования, показывающие сохранение информативности каустических поверхностей при рассеянии. Отмечена перспектива использования метода для расширения границ применимости диагностики распределения показателя преломления относительно классических теневых и рефрактографических методов.

The possibility of using the caustic method for the diagnosis of optical inhomogeneities in cloudy liquid media is considered. The results of experiments and numerical modeling are presented, showing the preservation of the informative value of caustic surfaces during scattering. The prospect of using the method to expand the boundaries of applicability of diagnostics of the distribution of the refractive index relative to classical shadow and refractographic methods is noted.

Оптические методы традиционно применяются для изучения динамики неоднородностей в жидких средах, где протекают диффузионные, тепло- и массообменные процессы. Однако в мутных жидкостях, содержащих дисперсные примеси, эффективность классических рефракционных подходов резко снижается: рассеяние искажает рефракционные картины и затрудняет количественный анализ.

В таких условиях особый интерес представляет метод каустик, основанный на регистрации и анализе областей концентрации светового потока, возникающих при рефракции

лазерного излучения. Каустики, являясь огибающими семейства лучей [1], характеризуются резким увеличением интенсивности, устойчивостью к возмущениям и возможностью наблюдения в том числе в условиях ограниченной прозрачности. Эти свойства позволяют использовать метод для восстановления информации о распределении показателя преломления в рассеивающих жидких средах.

На основе метода каустик представленный в работе [2] оптико-электронный комплекс позволил экспериментально реализовать диагностику диффузионных слоёв жидкостей и определение коэффициентов диффузии для систем «вода – раствор NaCl», «вода – раствор сахара» и электролитов КОН различной концентрации. Также в работе [3] продемонстрирована возможность использования каустик для определения краевого угла смачивания капель на прозрачной подложке при их зондировании коллимированным лазерным пучком. Таким образом, метод каустик был успешно апробирован для диагностики диффузионных слоёв и исследования динамики пограничных областей жидкостей. На основе полученных результатов в настоящее время рассматривается возможность его адаптации для применения в рассеивающих жидких средах, где традиционные оптические методы оказываются менее эффективными.

Применение метода каустик к мутным жидкостям, например, суспензиям каолина, открывает возможности для диагностики модельных систем, отражающих процессы в промышленных, биологических и природных объектах.

Для оценки применимости оптических методов в мутных средах была проведена серия экспериментов с суспензией каолина. На рис. 1 представлены рефрактограммы лазерного пучка, зарегистрированные при различных концентрациях дисперсных частиц.

Видно, что по мере роста концентрации происходит постепенная деградация структуры изображения. При достижении предельной концентрации фиксируется почти полная потеря информативности, что связано с интенсивным рассеянием

света на множестве частиц и последующим размыванием структуры изображения.

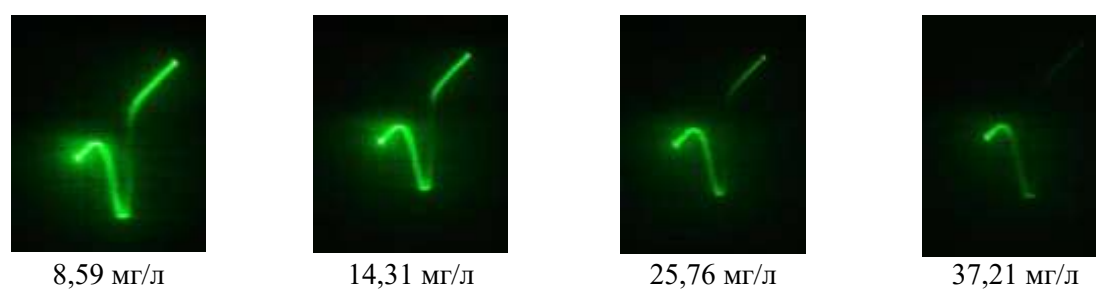


Рис. 1. Экспериментальные рефрактограммы, полученные при различных концентрациях каолина

В таких условиях свет многократно взаимодействует с частицами до выхода в плоскость регистрации, и классические оптические методы теряют диагностическую ценность. В таких условиях метод каустик сохраняет информативность: при существенном рассеянии остаются различимыми локальные экстремумы интенсивности, соответствующие проекциям каустических поверхностей [4]. Их анализ позволяет получать информацию о распределении показателя преломления, что открывает перспективу применения метода каустик для диагностики оптических неоднородностей в природных и промышленных мутных средах.

Результаты численного моделирования, представленные на рис. 2, позволяют проанализировать формирование каустик при распространении лазерного пучка в стратифицированной жидкости с различными градиентами показателя преломления.

Полученные численные результаты демонстрируют устойчивое формирование каустик при изменении градиента показателя преломления: локальные экстремумы интенсивности формируются в областях, соответствующих положению каустических ветвей (рис. 2). В экспериментах (рис. 1) при увеличении концентрации рассеивающих частиц, несмотря на снижение контраста, продолжают устойчиво регистрироваться локальные максимумы рефрактограммы. Это позволяет сделать вывод о согласованности с результатами моделирования и

использовать каустики для восстановления распределения показателя преломления в мутных жидкостях.

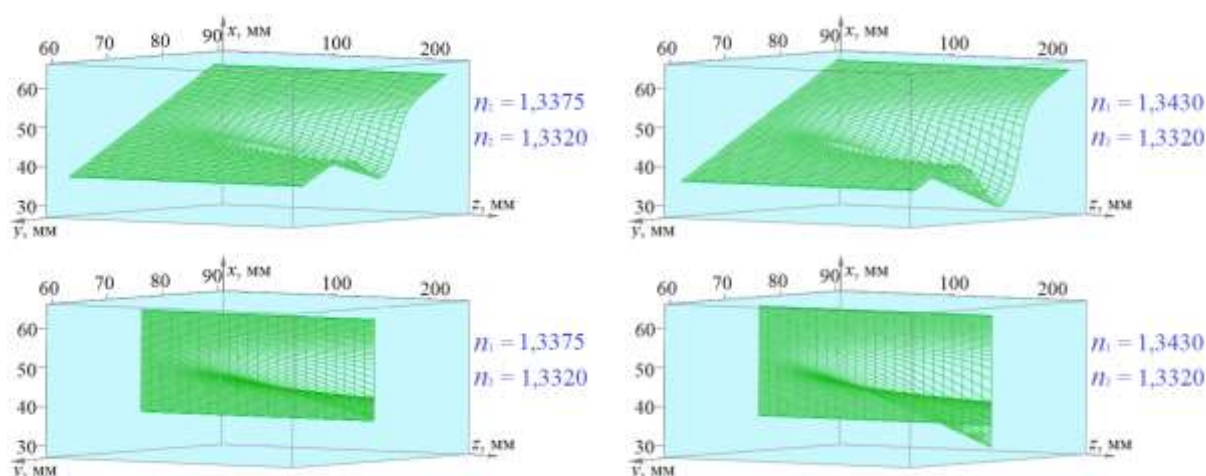


Рис. 2. Результаты моделирования 3D-рефрактограмм плоского лазерного пучка в диффузионном слое жидкости (угол наклона 45° и 90°) для различных показателей преломления солевого раствора

На следующем этапе работы планируется разработка методики оценки предельной концентрации рассеивающих частиц, определяющей границы применимости метода. Предполагается, что данные границы будут существенно шире по сравнению с классическими теневыми методами и методом лазерной рефрактографии, что указывает на перспективность метода каустик для диагностики в условиях ограниченной прозрачности.

Список литературы:

1. Кравцов Ю.А., Орлов Ю.И. Геометрическая оптика неоднородных сред. – М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1980, 304 с.
2. Ведяшкина А.В., Расковская И.Л., Павлов И.Н., Ринкевичюс Б.С. Бесконтактный непрерывный контроль параметров пограничных слоев в жидкостях с помощью метода каустик // В сборнике: Оптические методы исследования потоков. Труды XVI МНТК. Под общей редакцией Ю.Н. Дубнищева, Н.М. Скорняковой. Москва, 2021. С. 35-43.
3. Ведяшкина А.В., Расковская И.Л., Павлов И.Н. Исследование особенностей профиля поверхности капли жидкости методом каустик лазерного излучения. Оптический журнал. 2024. Т. 91. № 1. С. 14-24.

4. Расковская И.Л. Особенности отображения каустик при рефракции структурированного лазерного излучения в стратифицированных средах // Журнал технической физики, 2015, том 85, вып. 6., С. 126-131

НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЙ ОТКЛИК В КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ ДЛЯ ПОЛНОСТЬЮ ОПТИЧЕСКОЙ МОДУЛЯЦИИ

О.В. Овчинников, А.И. Звягин, М.С. Смирнов, С.В. Асланов

*Воронежский государственный университет, Россия, 394018 г. Воронеж,
Университетская пл., 1., телефон +7 (473) 220-87-80, email
Ovchinnikov_O_V@rambler.ru, andzv92@yandex.ru, smirnov_m_s@mail.ru,
windmaster7@yandex.ru*

Nonlinear optical properties in nanomaterials based on colloidal quantum dots Ag₂S, Ag₂Se are considered. Methods for controlling the absorption and refraction of laser radiation are established, providing amplitude and phase modulation of light, optimal for all-optical modulation of signal laser radiation.

Сверхбыстрая полностью оптическая модуляция является необходимой технологией для высокоскоростной обработки сигналов на компактном оптическом чипе.

Полностью оптическая модуляция представляет собой схему управления светом, где переключающий световой луч (например, сверхбыстрый лазерный импульс) используется для управления распространением сигнального светового луча в среде за счёт нелинейно-оптических эффектов, таких как нелинейное поглощение и рефракция лазерных импульсов.

Оптимизация параметров полностью оптических модуляторов требует прогнозирования нелинейно-оптических свойств материалов в наноразмерном масштабе, таких как квантовые ямы, квантовые точки, плазмонные наночастицы и пр. К тому же, в научной литературе неоднократно продемонстрирована возможность синергии оптических и нелинейно-оптических свойств различных полупроводниковых, диэлектрических, металлических и органических структур при их гибридной ассоциации. Таким образом, исследования эффектов нелинейного поглощения и рефракции лазерных импульсов различной длительности в коллоидных квантовых точках и их гибридных ассоциатах с красителями, молекулами и цепочками полимеров, плазмонными наночастицами являются актуальными.

В данном докладе обсуждаются результаты исследований нелинейно-оптических свойств коллоидных квантовых точек (КТ) сульфидов и селенидов металлов, установлены коэффициенты нелинейного поглощения и рефракции лазерных импульсов различной длительности для коллоидных растворов квантовых точек и их гибридных ассоциатов с красителями и плазмонными наночастицами.

Исследования выполняли на установке Z-сканирования, построенной на основе моторизованного линейного транслятора 8MT50-200BS1-MEn1 (Standa) и приемника излучения FDS 10x10 (Thorlabs). Источником излучения были Nd³⁺:YAG лазер LS-2132UTF (Lotis ТП), обеспечивающий генерацию излучения с длинами волн 266 нм, 355 нм, 532 нм и 1064 нм и длительностью импульса 5-8 нс; Пикосекундный Nd³⁺:YAG лазер LS-2151 (LOTIS) 1064 нм, 532 нм, длительность импульса 70 пс, частота повторения 15 Гц. В ряде экспериментов использовали пикосекундный перестраиваемый Оптический Параметрический Генератор LT-2215OPG-PC (диапазон перестройки сигнальная волна (SW): 425-710 нм, холостая волна (IW): 710-2300 нм).

Обсуждаются нелинейно-оптические свойства коллоидных КТ Ag₂S и Ag₂Se, пассивированных тиокарбоновыми кислотами, диспергированных в полимеры (желатина, PDMAEMA), а также их ассоциаты с молекулами органических красителей (Метиленовый Голубой, Тионин, Эритрозин), плазмонными наночастицами. Образцы в виде коллоидных растворов и полимерных пленок исследовали в рамках техники Z-сканирования в геометрии с открытой апертурой (ОА) и закрытой апертурой (СА). Наблюдаемые Z-сканы в случае нелинейного поглощения представляют собой симметричный относительно фокальной плоскости пик (просветление) или провал (нелинейное поглощение) в нормализованном пропускании. В случае Z-сканирования в геометрии установки с закрытой апертурой (СА) для всех образцов с нелинейной рефракцией наблюдали предфокальный максимум (минимум) коэффициента нормализованного, а в точке фокуса он был равен нулю, а затем следующий за фокусом минимум (максимум).

Проанализированы Z-сканы образцов КТ Ag₂Se средними

размерами 1.5 - 2.1 нм, пассивированных 2-меркаптопропионовой кислотой ($\text{Ag}_2\text{Se}/2\text{-МРА}$). Z-сканы, полученные для 10 нс импульсов (532 нм) демонстрируют нелинейное поглощение, а также нелинейная рефракция (фокусировка). Нелинейно – оптический отклик зависит от концентрации Se, используемого в синтезе КТ. Предположено, что нелинейное поглощение в КТ $\text{Ag}_2\text{Se}/2\text{-МРА}$ вызвано, обратным насыщением поглощения. Наблюдаемые эффекты, по-видимому, определяются изменением заселенности локализованных состояний, обусловленных нестехиометрией и оборванными связями на интерфейсах КТ.

На рисунке 1 приведены кривые Z-сканирования, записанные для 70 пс импульсов при облучении образцов КТ $\text{Ag}_2\text{Se}/2\text{-МРА}$, обладающих ярким экситонным переходом в поглощении при 610 нм и люминесценцией при 705 нм, импульсами разных длин волн (от 530 до 700 нм).

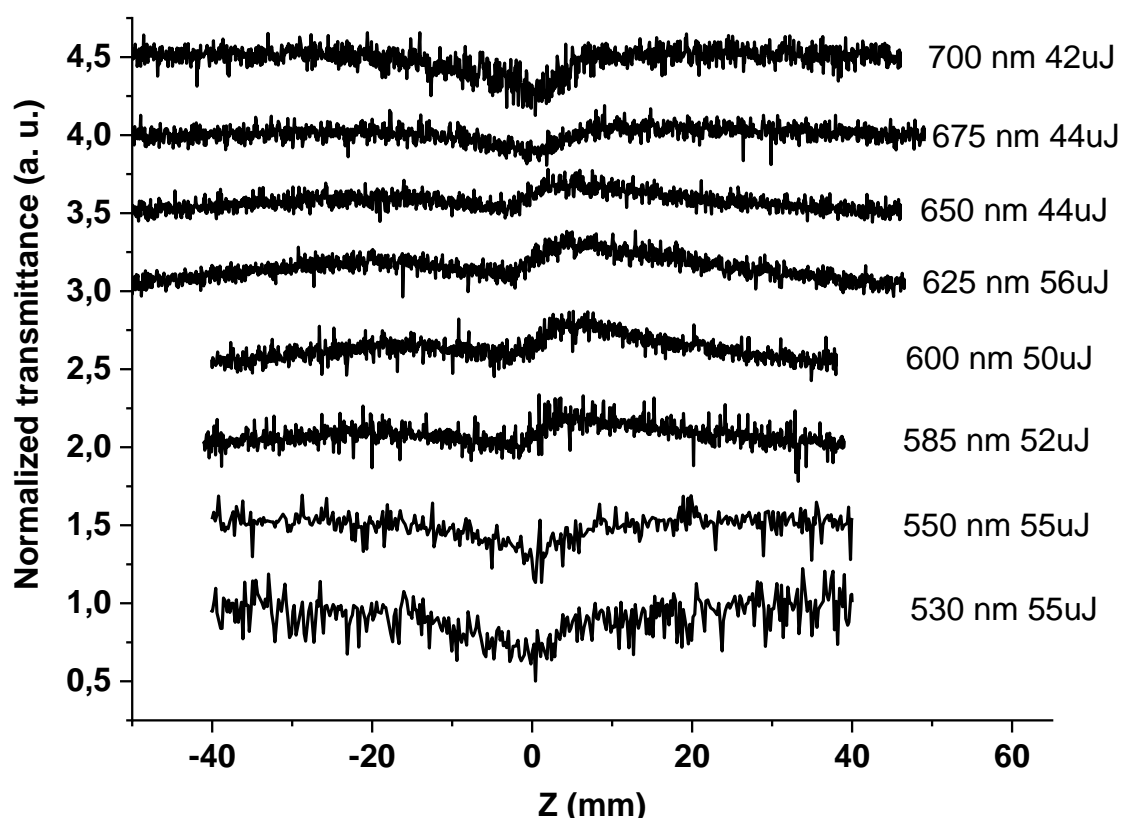


Рис. 1. Z-скан для коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{Se}/2\text{-МРА}$, записанные при использовании 70 пс импульсов с разными длинами волн

На длинах волн вблизи указанных переходов

преимущественно отмечено нелинейное поглощение (обратное насыщение поглощения). В диапазоне 585 – 650 нм наблюдалась нелинейная рефракция на фоне слабого просветления. При этом отмечено изменение знака нелинейной рефракции при уменьшении длительности импульса.

С точки зрения создания полностью оптических модуляторов определенный интерес представляет также управление нелинейно-оптическими свойствами гибридных ассоциатов коллоидных КТ и молекул красителей, для которых характерен безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения или фортперенос заряда. На рисунке 2 представлены Z-сканы для диспергированных в желатину гибридных ассоциатов коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$ с молекулами тионина (ТН), записанные при использовании 10 нс импульсов (532 нм). При формировании гибридных ассоциатов возникает фокусировка при одновременном насыщении поглощения. Аппроксимация кривых z-сканирования для гибридных ассоциатов коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$ и молекул ТН выражением (6.13) позволила определить коэффициент нелинейной рефракции – $\gamma = 2.5 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/\text{Вт}$.

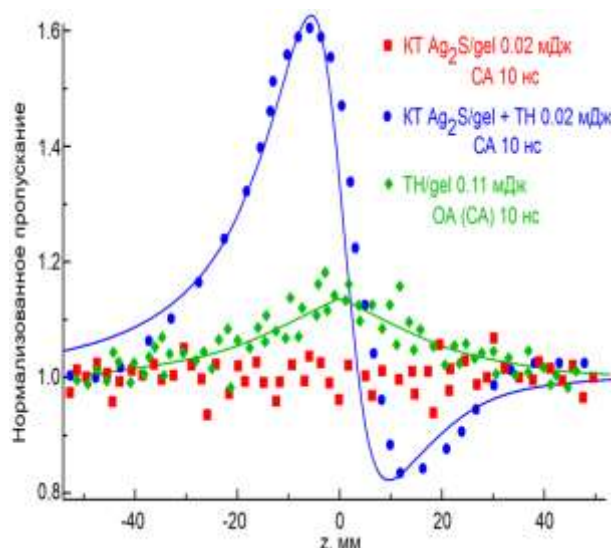


Рис. 2. Z-скан для диспергированных в желатину гибридных ассоциатов коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{gel}$ с молекулами ТН

Таким образом, на основе коллоидных КТ сульфида и селенида серебра могут быть построены среды с управляемыми

оптическими нелинейностями (насыщение поглощения и рефракция), подходящими в определенных условиях для полностью оптической фазовой и амплитудной модуляцией.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-79-10190, <https://rscf.ru/project/25-79-10190/>

ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КРИСТАЛЛА $\text{ErGa}_3(\text{BO}_3)_4$: ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ ДАТЧИК НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР

М. Диаб^{1,2}, Э.С. Сектаров^{1,3}, Е.П. Чукалина¹, Н.Н. Кузьмин¹,
С.А. Климин¹

¹Институт спектроскопии РАН, Троицк, Москва 108840, Россия

²Московский физико-технический институт (Национальный исследовательский университет), 141700 Долгопрудный, Московская обл., Россия

³Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», 101000 Москва, Россия
klimin@isan.troitsk.ru

Erbium gallium orthoborate $\text{ErGa}_3(\text{BO}_3)_4$ crystal is characterized by weak concentration quenching of luminescence and is of interest for use as a luminescent temperature sensor. Transmission and photoluminescence spectra of $\text{ErGa}_3(\text{BO}_3)_4$ are studied at temperatures in the range of 3 – 300 K. Energies of crystal-field levels were determined for the $^4\text{I}_{15/2}$ and $^4\text{I}_{13/2}$ multiplets of the Er^{3+} ion. Temperature sensor for the temperature range 10 to 80 K is proposed based on the line intensity ratio.

Метод люминесцентной термометрии (ЛТ) бурно развивается и уже находит применение в различных областях, например, в медицине, или для контроля критических температур горячих объектов. Основные преимущества метода – это бесконтактность и возможность измерять распределение температуры по площади объекта – могут быть востребованы также и в области низких температур, вплоть до гелиевых.

Для реализации такого датчика мы используем метод «рatiометрической больцмановской термометрии», дающий хорошие результаты [1-4]. В нем измеряется отношение интенсивностей пары линий (*LIR*, сокр. от «line intensity ratio»), которые соответствуют спектральным переходам, берущим начало на разных уровнях, разделенных энергетическим интервалом ΔE . Если реализуется больцмановское распределение, отношение интенсивностей будет пропорционально отношению заселенностей начальных уровней соответствующих

спектральных переходов: $LIR=n_1/n_2=\exp(-\Delta E/kT)$. В данной работе мы исследуем потенциал кристалла ортобората галлия и эрбия $\text{ErGa}_3(\text{BO}_3)_4$ для применения его в качестве люминесцентного датчика. Для этого мы, используя спектроскопию поглощения и люминесценции, строим схему энергетических уровней иона Er^{3+} в кристалле $\text{ErGa}_3(\text{BO}_3)_4$ и выбираем подходящие для датчика спектральные переходы.

Кристалл $\text{ErGa}_3(\text{BO}_3)_4$ принадлежит семейству соединений $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$ ($R = \text{Y, La-Lu}$; $M = \text{Al, Cr, Fe, Sc}$) со структурой типа природного минерала хантита. Бораты $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$ характеризуются слабым концентрационным тушением люминесценции, что делает их отличными активными средами для компактных твердотельных лазеров, а также подходящей средой для метода ЛТ. Отметим также, что излучение иона Er^{3+} вблизи 1.5 мкм удобно тем, что хорошо подходит для волоконнооптической передачи излучения, так как находится в полосе минимального поглощения оптических волокон линий связи.

Монокристалл $\text{ErGa}_3(\text{BO}_3)_4$ был выращен раствор-расплавным методом в лаборатории Л.Н. Безматерных в Институте физики им. Киренского в Красноярске. Для спектроскопических исследований были приготовлены две пластины с толщинами 1.7 и 0.15 мм. Спектры пропускания и люминесценции регистрировали с помощью Фурье-спектрометра *Bruker IFS 125 HR* с разрешением до 0.5 см^{-1} . Для возбуждения люминесценции использовался диодный лазер с длиной волны 980 нм и мощностью до 200 мВт. Для устранения перегрева кристалла были использованы нейтральные светофильтры НС-10 и НС-11. Для регистрации спектров люминесценции использовался приемник InGaAs с высоким коэффициентом усиления, спектров пропускания – охлаждаемый жидким азотом фоторезистор InSb . Для охлаждения образца был использован гелиевый криостат замкнутого цикла *Sumitomo RP-082x2S*. Температура измерялась кремниевым диодом *Lakeshore DT-670*, установленным в непосредственной близости от образца, с помощью температурного контроллера *Lakeshore 335* с точностью $\pm 0,05 \text{ К}$.

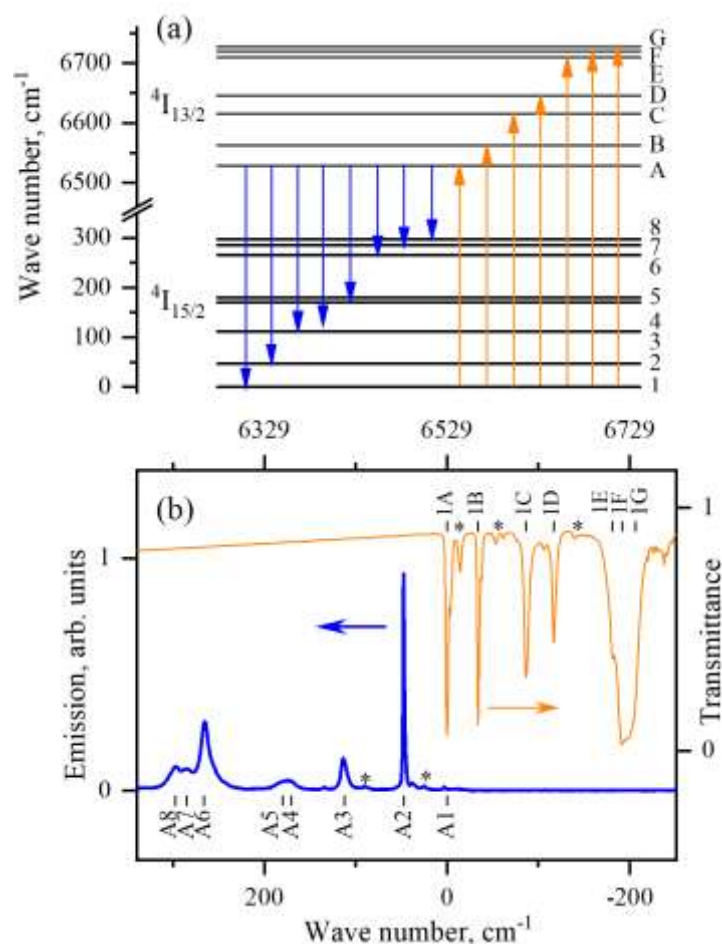


Рис. 1. (a) Схема штарковских уровней иона Er^{3+} для мультиплетов $^4I_{15/2}$ и $^4I_{13/2}$. (b) Спектры пропускания и люминесценции кристалла $\text{ErGa}_3(\text{BO}_3)_4$ при температуре 4 К для межмультиплетных переходов $^4I_{15/2} \leftrightarrow ^4I_{13/2}$

Кристалл $\text{ErGa}_3(\text{BO}_3)_4$ имеет структуру минерала хантита, пр.гр. $R32$ (№155). Каркас структуры состоит из цепочек октаэдров GaO_6 , расположенных вдоль кристаллографической оси c и соединенных призмами ErO_6 и треугольными молекулярными группами BO_6 . Призмы RO_6 изолированы друг от друга, у них нет общих ионов кислорода. В силу этого концентрационное тушение люминесценции в данном классе соединений мало. Поэтому концентрированные по редкой земле $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$ соединения обладают сильной люминесценцией и их можно эффективно использовать в качестве датчиков температуры.

На рис. 1 приведены низкотемпературные (4 К) спектры поглощения и спектры люминесценции кристалла $\text{ErGa}_3(\text{BO}_3)_4$ при возбуждении излучением мощностью 2 мВт на длине волны

980 нм в области межмультиплетных переходов ${}^4I_{15/2} \leftrightarrow {}^4I_{13/2}$. Из данных спектров мы смогли найти энергии штарковских подуровней для основного и первого возбужденного мультиплетов иона Er^{3+} , ${}^4I_{15/2}$ и ${}^4I_{13/2}$, соответственно.

Наилучший вариант датчика был получен для пары переходов В3 и А6. На Рис. 2а приведены экспериментальные данные для отношения интегральных интенсивностей LIR линий переходов В3/А6 (символы) и ожидаемая зависимость (линия) в случае реализации больцмановского распределения заселенностей. Теоретическое значение отношения LIR_{th} описывается следующей формулой:

$$LIR_{th}(T) = \frac{I_i(T)}{I_r(T)} = \frac{W_i n_B(T)}{W_r n_A(T)} = K e^{(-\Delta E_{AB}/kT)}, \quad (1)$$

где $K = W_i/W_r$ – отношение вероятностей переходов для соответствующих линий, которое не зависит от температуры. В пределах ошибки измерения полученные экспериментальные значения LIR_{exp} прекрасно аппроксимируются формулой (1). Полученный результат говорит о том, что кристалл $ErGa_3(BO_3)_4$ может быть использован в качестве люминесцентного датчика температуры в диапазоне температур 10 – 80 К, при измерении отношения LIR В3/А6. Этот диапазон может быть расширен, если использовать в качестве датчика другой спектроскопический параметр, а именно, ширину спектральной линии.

На рисунке 2b приведены другие параметры датчика, основанного на LIR В3/А6, а именно, абсолютная $S_a(T)$ и относительная чувствительности $S_r(T)$ в зависимости от температуры, описываемые с помощью соотношений.

$$S_a(T) = \frac{dLIR(T)}{dT} = \frac{\Delta E}{kT^2} \times LIR(T)$$

$$S_r(T) = \frac{1}{LIR(T)} \times \frac{dLIR(T)}{dT} = \frac{\Delta E}{kT^2}$$

Максимальная абсолютная чувствительность достигается при $T_{max} = 25.2 \text{ K}$, относительная чувствительность при этом составляет $9\% \text{ K}^{-1}$.

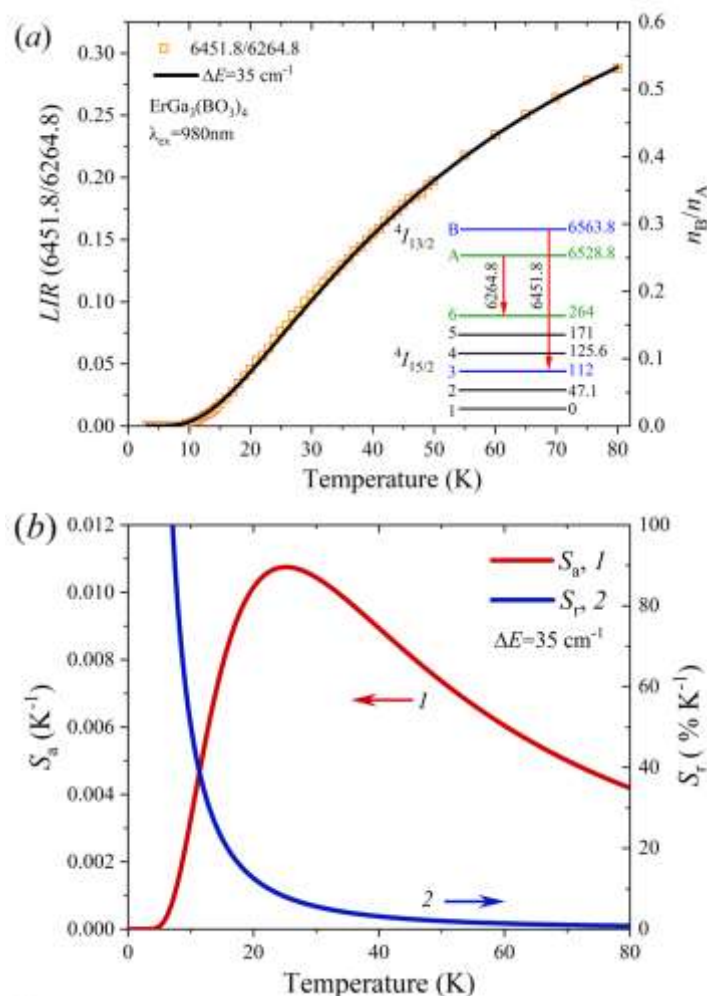


Рис. 2. (а) Экспериментальные (символы) и теоретические (линия) значения LIR ВЗ/А6 и (б) абсолютная $S_a(T)$ и относительная чувствительности $S_r(T)$ в зависимости от температуры

Благодарности

Авторы благодарят М.Н. Попову за полезные замечания. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-12-00047).

Список литературы:

1. К.Н. Болдырев и др., Оптика и спектроскопия, 131(10), 1335 (2023).
2. K.N. Boldyrev et al., J. Lumin. **271**, 120591 (2024).
3. S.A. Klimin et al. , Optical Materials 149, 115086 (2024).
4. M. Diab, K.N. Boldyrev, M.N. Popova, Opt. Mater. **160**, 116676 (2025).

СИНТЕЗ ОКСИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

С.С. Ануфрик¹, Н.Н. Курьян², С.Н. Анучин¹

*Учреждение образования «Гродненский государственный университет
имени Янки Купалы»,*

*¹кафедра теоретической физики и теплотехники;
230024, г. Гродно, ул. Поповича 50, e-mail: anufrick@grsu.by,
fxmioos@mail.ru;*

*²кафедра современных технологий программирования;
230023, г. Гродно, ул. Ожешко 22, e-mail: kurian90@mail.ru*

The article discusses the main conditions and parameters for obtaining oxide nanoparticles of zinc, copper and rare earth metals (lanthanum, neodymium, praseodymium, yttrium) in various environments using laser ablation, and describes the features of their optical absorption spectra.

Keywords: laser ablation, nanoparticles, absorption spectrum, non-ferrous and rare earth metals

Введение. Метод лазерной абляции в жидкости широко используется для синтеза наночастиц различных материалов с уникальными оптическими свойствами, включая локальный поверхностный плазмонный резонанс (LSPR) в видимой области спектра. Положение и интенсивность максимумов поглощения зависят от материала, размера и формы наночастиц, а также от параметров лазера и среды. Наночастицы, синтезированные в водной среде, находят широкое применение в различных областях. Благодаря своим уникальным оптическим свойствам, они используются в сенсорах, катализе, биомедицине и фотонике. Варьируя параметры лазерной абляции, можно точно настраивать LSPR максимумы для конкретных применений. [1,2,4,6]

Облучение поверхности исследуемых образцов металлов и получение их наночастиц проводилось на экспериментальных установках, представленных на рисунке 1. Источником излучения являлся Nd³⁺:YAG-лазер (LS-2147 Lotis), работающий в режиме модуляции добротности на длине волны 1064 нм с частотой следования лазерных импульсов 10 Гц. Длительность

лазерного импульса составляла 16 нс при энергии генерации 280 мДж.

Объекты исследования. Наночастицы металлов нарабатывались в водной (рис. 1а) и воздушной (рис. 1б) среде в течение 20 мин. При получении наночастиц в водной среде, образцы РЗМ помещались в стеклянную кювету с дистиллированной водой объемом 20 мл. Диаметр расфокусированного пятна на подложке равнялся ~ 1 см. Для наилучшего напыления наночастиц, мишень располагали под углом 45° относительно подложки. Угол падения возбуждающего излучения также равнялся 45° .

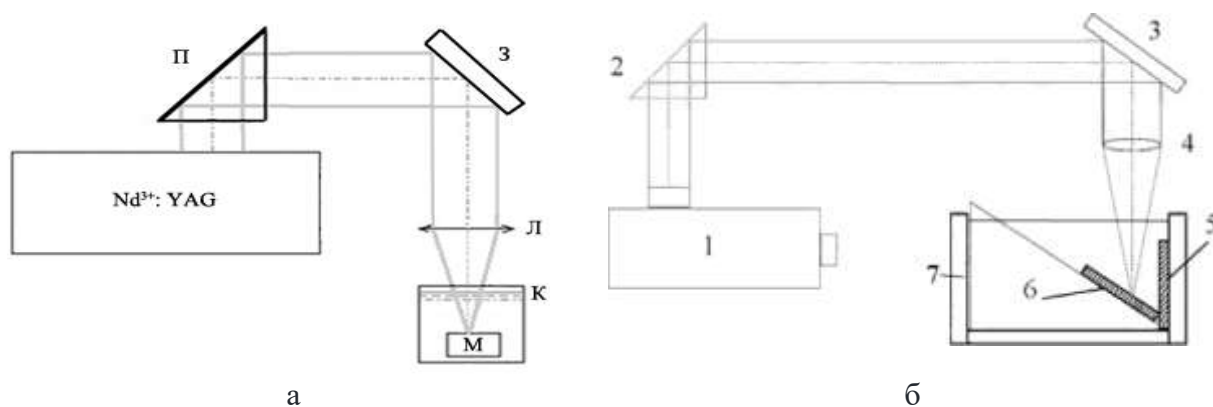


Рис. 1. Общие схемы экспериментальных установок получения наночастиц в водной (а) и воздушной (б) средах: Nd³⁺:YAG, 1 – лазер; П, 2 – поворотная призма; 3, 3 – поворотное зеркало; Л, 4 – фокусирующая линза ($f = 614$ мм); 5 – подложка (кварцевое стекло); М, 6 – мишень (металл); К, 7 – кювета

Основные характеристики наночастиц CuO/Cu₂O, ZnO и РЗМ (La, Nd, Pr, Y) представлены ниже:

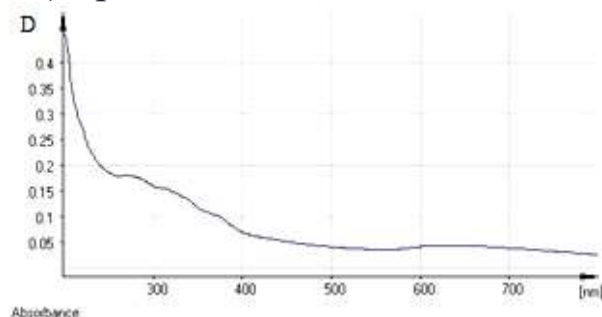


Рис. 2. Спектр поглощения коллоидного раствора НЧ меди и оксидных форм

Оксид меди (CuO , Cu_2O) [3]. Абляция из пластинки чистой меди, по мере обработки на воздухе образуются оксидные формы. Максимум поглощения находится в видимой области спектра при $\lambda = 270\text{--}400$ нм (рисунок 2). В качестве источника излучения использовался Nd:YAG, генерирующий лазерное излучение на длине волны 1064 нм, с энергией (230-270) мДж. Полученные наночастицы меди покрываются оксидной оболочкой, вызывающей смещение максимумов поглощения ($\lambda = 580\text{--}700$ нм). Образование оксидной оболочки вокруг наночастиц является неизбежным процессом при их синтезе в жидкой среде и контакте с кислородом. Толщина и состав оксидной оболочки зависят от условий синтеза: температуры, времени и концентрация кислорода.

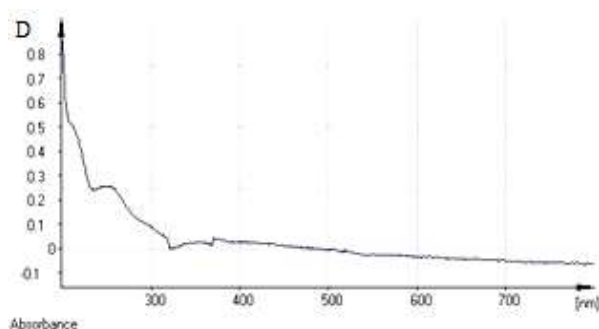


Рис. 3. Спектр поглощения коллоидного раствора НЧ цинка и оксидных форм

Цинк (II) оксид (ZnO) [4]. Абляция Zn мишени в воде даёт уширенный максимум ($\lambda = 260 - 320$ нм), стабилизация при помощи ПАВ сдвигает пик к видимой области (~ 440 нм) (рисунок 3). В качестве источника облучения использовался Nd:YAG-лазер, генерирующий лазерное излучение на длине волны – 1064 нм, с энергией от 240 мДж до 280 мДж. Максимум LSPR приходится на (400–450) нм. Эффективность генерации наночастиц ZnO зависит от множества факторов, включая энергию лазерного импульса и время абляции. Поскольку длина волны лазера (1064 нм) значительно отличается от максимума плазмонного резонанса для ZnO (400-450 нм), абляция происходит за счет термомеханического воздействия (материал мишени нагревается до температуры испарения), а не за счёт

резонансного поглощения. Возникающее при этом расширение и испарение материала приводят к образованию плазменного факела. Размер и морфология полученных наночастиц ZnO зависят от условий конденсации и охлаждения. Более высокая энергия лазерного импульса, как правило, приводит к образованию более крупных наночастиц из-за коалесценции атомов в плазме. Длительное время абляции также может способствовать увеличению размера наночастиц, поскольку большее количество материала удаляется с мишени.

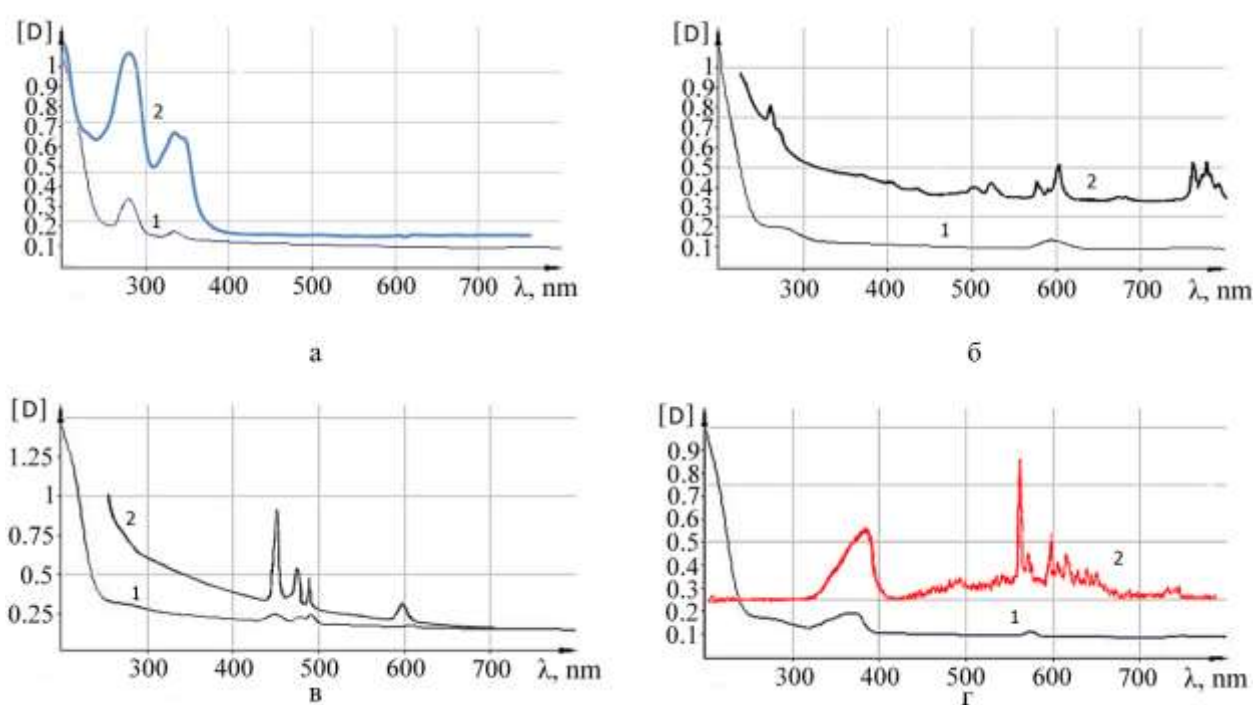


Рис. 4. Спектры поглощения: 1 – коллоидов НЧ (толщина исследуемого слоя 10 мм) лантана (а), неодима (б), празеодима (в), иттрия (г); 2 – ионов Nd^{3+} [8] и оксидов La [9], Pr [10], Y [11]

РЗМ (La, Nd, Pr, Y) [5]. Как видно (рис. 4,а), спектр поглощения коллоидного раствора НЧ лантана содержит два характерных максимума — 270 и 320 нм (кривая 1). Сравнение положения максимумов спектров поглощения НЧ La (кривая 1) со спектром поглощения чистого оксида лантана (кривая 2) показывает их идентичность, что указывает на формирование НЧ оксидов лантана при лазерной абляции в воде (раствор мутнеет и начинает опалесцировать). Процесс лазерной абляции связан с высокотемпературным нагревом металлической мишени, по

следующим испарением и конденсацией НЧ металлов и их оксидов в воздушной и водной средах. На рис. 4 дополнительно приведены спектры оксидов исследуемых РЗМ и ионов Nd^{3+} . В [7] методом ИК-спектроскопии показано, что при нагревании оксиды цериевой подгруппы (Nd, Pr) реагируют с H_2O и CO_2 воздуха с образованием кристаллизационной воды, гидроксидов и карбонатов, а оксиды иттриевой подгруппы (Y, La) слабо адсорбируют пары воды. В ИК-спектрах РЗМ четко наблюдаются полосы гидроксидов и карбонатов РЗМ. В спектре поглощения ионов Nd^{3+} в пленке гадолиний-галлиевого граната [7] (рис. 4,б, кривая 2) наблюдаемые максимумы соответствуют термам штарковских уровней. Установлено, что положение этих полос не зависит от концентрации Nd и совпадает с их положением в спектре поглощения НЧ Nd в воде. Спектр поглощения коллоидного раствора НЧ Nd (кривая 1) содержит два уширенных и слабовыраженных максимума при 280 и 600 нм. Оптическая плотность раствора достаточно мала ($D \sim 0.25$), что обусловлено низкой концентрацией Nd в растворе ($\sim 0.25 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³). Сравнение со спектром поглощения ионов Nd^{3+} (кривая 2) показывает, что максимумы спектра поглощения металлических НЧ в целом соответствует главным максимумам спектра поглощения Nd [8]. Однако имеются и различия. По сравнению с Nd^{3+} полоса поглощения НЧ вблизи 280 нм достаточно широкая и смещена в коротковолновую область. Максимум при 600 нм является бесструктурным и уширенным, отсутствует поглощение при 800 нм. Спектр поглощения коллоидного раствора Pr (рис. 4,в, кривая 1) содержит слабовыраженные максимумы при 440 и 490 нм. Оптическая плотность раствора НЧ $D \sim 0.3$, что соответствует концентрации $\sim 0.3 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³. Сравнение со спектром оксида празеодима (кривая 2) показывает, что положение основных максимумов НЧ Pr совпадает, однако сами максимумы достаточно широкие и бесструктурные. На рис. 4,г (кривая 1) представлен спектр поглощения коллоидного раствора НЧ Y, который содержит два максимума: первый, растянутый и пологий ($\Delta\lambda = 320\text{-}380$ нм), и второй, узкий, слабоинтенсивный ($\Delta\lambda = 580\text{-}590$ нм). Оптическая плотность раствора НЧ Y ($D \sim 0.2$), что соответствует

концентрации $\sim 0.2 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³. Сравнение со спектром оксида иттрия (кривая 2) показывает соответствие максимумов в коротковолновой области и основного пика поглощения вблизи 570 нм. Отсутствие структурированности в спектре НЧ Y может быть связано с их размерными эффектами. Различие оптических плотностей растворов НЧ РЗМ, полученных при идентичной энергии абляции, по-видимому, связано с различием их физико-химических свойств. Широкие полосы поглощения и сравнительно низкая интенсивность максимумов в спектрах, вероятно, связаны с большим разбросом размеров содержащихся в растворах НЧ металлов и сравнительно малой концентрацией. Сравнение спектров поглощения коллоидных растворов НЧ РЗМ со спектрами их оксидов подтверждает, что при абляции в водной среде формируются разноразмерные НЧ, оксиды и сопутствующие им соединения [7]. Свежие растворы РЗМ интенсивно опалесцируют, через 12-24 ч. начинается выпадение осадка оксидных форм.

Заключение. Лазерная абляция в жидкости позволяет получать наночастицы с максимумами поглощения в видимой области спектра, характерными для локального поверхностного плазменного резонанса или экситонных переходов. Параметры лазера (длина волны, энергия импульса), среда абляции и материал мишени играют ключевую роль в формировании оптических свойств наночастиц.

Список литературы:

1. Yang G. W. Laser ablation in liquids: Applications in the synthesis of nanocrystals // Progress in Materials Science. – 2007. – vol. 52. – p. 648.
2. Sylvestre M., et al. Stabilization and size control of gold nanoparticles during laser ablation in aqueous cyclodextrins // Journal of the American Chemical Society. – 2004. – vol. 126, № 23. – p. 7176.
3. Gallardo D. E., et al. Functional Coatings or Films for Hard-Tissue Applications // Applied Surface Science. – 2005. – vol. 252, p. 1520.
4. Mafune, F., Kohno, J., Takeda, Y. et al. Electro-Oxidation of Glucose in Alkaline Media on Graphene Sheets Decorated with Gold Nanoparticles // J. Phys. Chem. B. – 2001. – vol. 105. – p. 5114–5120.
5. Ануфрик С.С. [и др.], Морфология и структура покрытий, полученных при лазерной абляции редкоземельных металлов // Журнал прикладной спектроскопии. – 2023. – Т. 90. – № 6. – С. 870-876.

6. Ayyub P. New techniques for the preparation of nanophase particles // Indian Journal of Pure & Applied Physics. – 1994. – P. 611–615.
7. Рандошкин В.В. [и др.], Оптическое поглощение ионами Nd^{3+} и Gd^{3+} в эпитаксиальных плёнках, выращенных на подложках $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ из свинцесодержащего раствора-расплава // ФТТ. – 2004. – № 6. – С. 1001-1007.
8. Кочедыков В.А., Закирьянова И.Д. Сб. науч. тр. XI всерос. конф. “Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов”, Екатеринбург. – 2004. – Т.3. – С. 196.
9. Кочедыков В.А., Закирьянова И.Д., Корзун И.В. Исследование термического разложения продуктов взаимодействия оксидов РЗЭ с компонентами атмосферы воздуха // Аналитика и контроль. – 2005. – Т.9, № 1. – С. 58-63
10. Савенко Л.М., Ефимочкина А.В., Степанова И.В. Влияние смешанного оксида празеодима (Pr_6O_{11}) на свойства висмутгерманатных стекол // Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Т.34, № 4. – С. 62-64
11. Соломонов В.И., Осипов В.В., Шитов В.А., Лукьяшин К.Е., Бубнова А.С. Собственные центры люминесценции керамических иттрий-алюминиевого граната и оксида иттрия // Оптика и спектроскопия. – 2020. – Т.128, вып. 1. – С. 5-9.

РАЗРАБОТКА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИНТЕГРАЛЬНО-ОПТИЧЕСКИХ НАПРАВЛЕННЫХ ОТВЕТВИТЕЛЕЙ ДЛЯ КВАНТОВОЙ ФОТОНИКИ

М.М. Векшин, О.Е. Полютова

Кубанский государственный университет, Краснодар

Проведены разработка и экспериментальное исследование интегрально-оптических направленных ответвителей (2х2) в стекле с заданным коэффициентом деления мощности.

The design and experimental study of integrated-optic directional couplers (2x2) in glass with definite coupling ratio have been made.

Большие перспективы имеют разработки в области создания новой элементной базы для систем оптической квантовой обработки информации и квантовой криптографии, использующие схемы планарной фотоники [1]. Цель работы состоит в расчете и экспериментальном исследовании одного из основных элементов квантовой фотоники - интегрально-оптического направленного ответвителя 2х2 [1, 2]. В работе рассматривается ответвитель, формируемый методом термического ионного обмена в стекле.

Общие требования, предъявляемые к элементам направленной связи, состоят в необходимости обеспечения: точного коэффициента деления ответвителя (в частности, для квантового логического элемента CNOT используются коэффициенты деления $1/2$ и $1/3$ [3]), одномодового режима с низкими потерями, стабильности поляризации направленных волн, и как следствие, высокой классической и квантовой видности интерференции.

С целью изготовления и экспериментального исследования проведена разработка схем интегрально-оптических направленных ответвителей с различным коэффициентом деления мощности. Для построения ответвителей необходимо учитывать направленную связь и в S-изгибах.

Геометрические параметры направленного ответвителя показаны на рис. 1(а). Параметр W обозначает ширину щели в маске для проведения ионного обмена. Параметры для расчетов соответствуют технологии изготовления элементов одномодовой интегральной оптики в стекле К-8 путем ионного обмена K^+-Na^+ . Как один из результатов расчетов, длина связи L_0 для 3 дБ деления мощности составляет 2080 мкм для расстояния между каналами $d=11$ мкм на длине волны 0,85 мкм. Другие геометрические параметры для данного расчета: S-изгибы разветвителя имели функциональную форму совмещенных 2-х дуг окружности с радиусом $R=12$ см, расстояние между выходными каналами $h=250$ мкм, продольная длина S-изгиба определяется как:

$$L_2 = \sqrt{2hR - (h/2)^2},$$

и длина входных и выходных прямолинейных сегментов (L_1 и L_3 , соответственно) была выбрана по 2 мм.

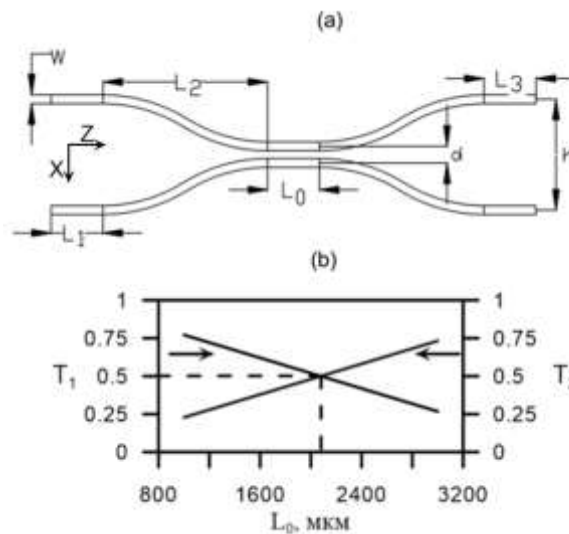


Рис. 1. а. Схема волноводного направленного ответвителя с применением S-изгибов; б. Зависимость коэффициентов передачи мощности в выходные каналы T_1 и T_2 от длины связи в центральной области L_0

На рисунке 1(б) приведена зависимость коэффициентов передачи мощности в выходные каналы T_1 и T_2 от длины связи в центральной области L_0 . Расчет проведен методом

распространяющегося пучка. По данной зависимости можно выбирать необходимую длину связи направленного ответвителя с требуемым коэффициентом деления мощности между выходными портами схемы.

Разработанный чертеж волноводной схемы направленного ответвителя в векторном формате “dxf” с аппроксимацией S-изгибов полилиниями был перенесен на хромированный фотошаблон, величина ширины щели в маске $W=2$ мкм. На фотошаблоне были расположены схемы ряда элементов направленной связи с варьируемой длиной связи в центральной области сближения волноводов (L_0 по рис.1(а)). Данная длина связи L_0 для различных направленных ответвителей варьировалась в диапазоне 1,5-5,5 мм с шагом 250 нм.

Для изготовления направленных ответвителей в лаборатории технологий оптоэлектроники и фотоники КубГУ были подобраны технологические параметры формирования одномодовых на длине волны 0,85 мкм волноводов в стекле К-8 путем ионного обмена K^+-Na^+ [4] и на следующем этапе были изготовлены образцы стеклянных подложек с серией направленных ответвителей.

Измерения параметров направленных ответвителей были проведены авторами настоящего исследования на специализированном стенде по исследованию элементов интегральной оптики. На рис.2 показано распределение интенсивности оптического излучения на выходных торцах направленных ответвителей с различными коэффициентами связи, созданных с применением K^+ -волноводов на длине волны 0,85 мкм при введении излучения в один и тот же входной канал различных ответвителей.

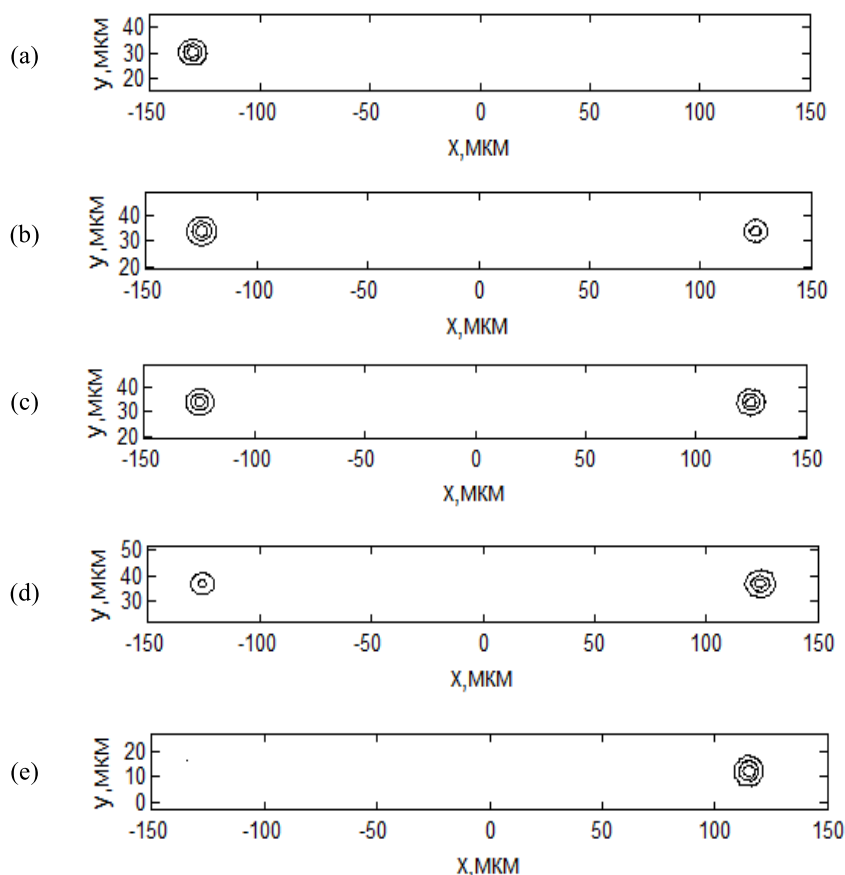


Рис. 2. Измеренное распределение интенсивности оптического излучения на выходных торцах изготовленных направленных ответвителей на основе K^+ -волноводов с различной длиной связи L_0 ;
(a)-(e): $L_0=500, 1600, 2300, 2900, 4000$ мкм, соответственно

Как видно по измеренным данным, варьируя длину связи, можно получить необходимый коэффициент деления мощности оптических сигналов. В результате измерений установлено, что 3-дБ деление мощности происходит при длине связи L_0 , равным 2,3 мм.

Таким образом, проведены разработка и экспериментальное исследование волноводных элементов направленной связи в стекле на длине волны 0,85 мкм.

Список литературы:

1. Ramakrishnan R.K., Ravichandran A.B., Mishra A. *et al.* Integrated photonic platforms for quantum technology: a review // Journal of Micro and Smart Systems, 2023, 12, P. 83–104.
2. Varela-Carballo J., Prieto-Blanco X., Montero-Orille C., Liñares J. Chromatic characterization of directional couplers fabricated by Na^+/K^+ ion-

exchange in glass for the short wavelength band 700–900 nm // Optical Materials, 2025, 167, Paper 117225.

3. Zhang Q, Li M., Chen Y., Ren X.-F., Osellame R., Gong Q., Li Y. Femtosecond laser direct writing of an integrated path-encoded CNOT quantum gate // Optical Materials Express. 2019. 9, N5. P.2318-2326

4. Vekshin M. M., Khotnyanskaya E. B., Nikitin V. A., Yakovenko N. A. Integrated optical components in glass for sensory microsystems // [Measurement Techniques](#) (Springer - New York), 2010, [53, N3](#), P. 342-346

МЕХАНИЗМ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ДИМЕРОВ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК Ag_2S И PbS

Е.А. Возгорькова, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Л.Ю. Леонова

*ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,
физический факультет*

*Россия, 394018, г. Воронеж, Университетская пл. 1,
+7(915) 587-66-13, kosya-kate@yandex.ru*

Обнаружено разгорание люминесценции бинарной смеси коллоидных квантовых точек $\text{Ag}_2\text{S}_{\text{TGA}}/\text{PbS}_{2\text{-MPA}}$ в области, характерной для $\text{Ag}_2\text{S}_{\text{TGA}}$, и тушение в области, соотносимой с $\text{PbS}_{2\text{-MPA}}$. Наблюдаемые изменения объяснены в рамках модели фотостимулированного переноса горячих носителей заряда от PbS к Ag_2S .

Luminescence enhancement of the binary mixture of $\text{Ag}_2\text{S}_{\text{TGA}}/\text{PbS}_{2\text{MPA}}$ colloidal quantum dots was detected in the region characteristic of $\text{Ag}_2\text{S}_{\text{TGA}}$ and quenching in the region associated with $\text{PbS}_{2\text{MPA}}$. The observed changes were explained within the model of photostimulated transfer of hot charge carriers from PbS to Ag_2S .

На основе разного рода ассоциатов с участием квантовых точек (КТ) возможно создание фотонных устройств – фотодетекторов, люминесцентных сенсоров, биомаркеров, устройств солнечной энергетики и т.д. Принцип работы подобных устройств базируется на процессах переноса электронного возбуждения между компонентами ассоциата за счет резонансного обмена энергией или фотопереноса носителей заряда. При этом возможность управления оптическими свойствами КТ за счет квантово-размерного эффекта делает их перспективными для указанных выше устройств. Бинарные ассоциаты получали смешиванием водных коллоидных растворов КТ $\text{Ag}_2\text{S}_{\text{TGA}}$ и $\text{PbS}_{2\text{-MPA}}$, синтез которых осуществлен по стандартной методике [1, 2].

На рис. 1 представлены изображения, полученные в ПЭМ высокого разрешения. Видно, что квантовые точки с различными межплоскостными расстояниями расположены в

непосредственной близости друг от друга. В частности, для одной из частиц межплоскостное расстояние составляет 0,22 нм, что соответствует межплоскостному расстоянию (031) в моноклинном Ag_2S , для второй – 0,34 нм, что соответствует плоскости (111) в кубическом PbS .

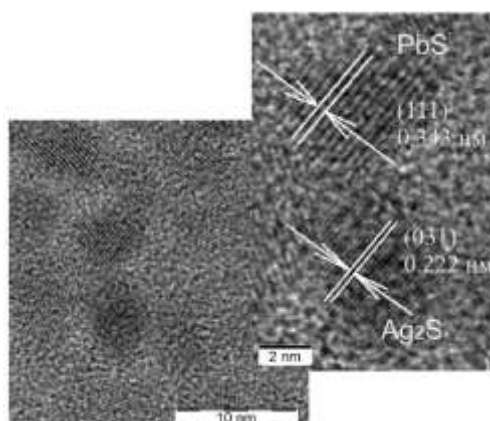


Рис. 1. HRTEM изображение димера на основе квантовых точек $\text{PbS}_{2\text{-MPA}}$ и $\text{Ag}_2\text{S}_{\text{TGA}}$

Основная обнаруженная экспериментальная закономерность в люминесценции исследуемых бинарных систем – разгорание свечения в полосе КТ $\text{Ag}_2\text{S}_{\text{TGA}}$ при 900 нм и тушение в полосе КТ $\text{PbS}_{2\text{-MPA}}$ при 1100 нм (рис. 2).

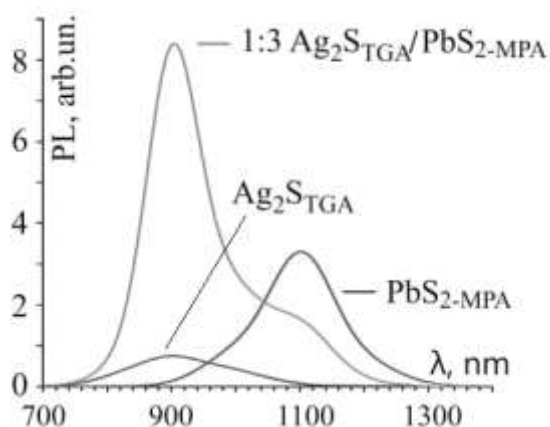


Рис. 2. Спектры люминесценции коллоидных КТ $\text{Ag}_2\text{S}_{\text{TGA}}$, $\text{PbS}_{2\text{-MPA}}$ и их смесей в различном соотношении

Наиболее ярко данный эффект проявляется для бинарных растворов, соотношение числа КТ $[\text{n}(\text{Ag}_2\text{S}_{\text{TGA}}):\text{n}(\text{PbS}_{2\text{-MPA}})]$ в

которых составляет [1:3]. С увеличением концентрации $\text{Ag}_2\text{S}_{\text{TGA}}$ в смеси наблюдается ускорение кинетики затухания люминесценции КТ $\text{PbS}_{2\text{-MPA}}$ в полосе 1100 нм, что также свидетельствует в пользу сборки бинарных ассоциатов КТ.

Наблюдаемые спектральные закономерности не удается объяснить в рамках резонансного безызлучательного переноса энергии между КТ. Спектр поглощения КТ $\text{Ag}_2\text{S}_{\text{TGA}}$ практически не перекрывается со спектром излучения КТ $\text{PbS}_{2\text{-MPA}}$. Нами была установлена пороговая энергия возбуждающего излучения, ниже которой каждая из компонентов КТ, входящая в ассоциат, люминесцирует согласно своему собственному спектру, а характерного разгорания не происходит. На основании анализа комплекса экспериментальных данных, а также имеющихся в литературе сведений о положении уровней размерного квантования для КТ Ag_2S [3] и PbS [4], была предложена модель, представленная на энергетической схеме (рис. 3).

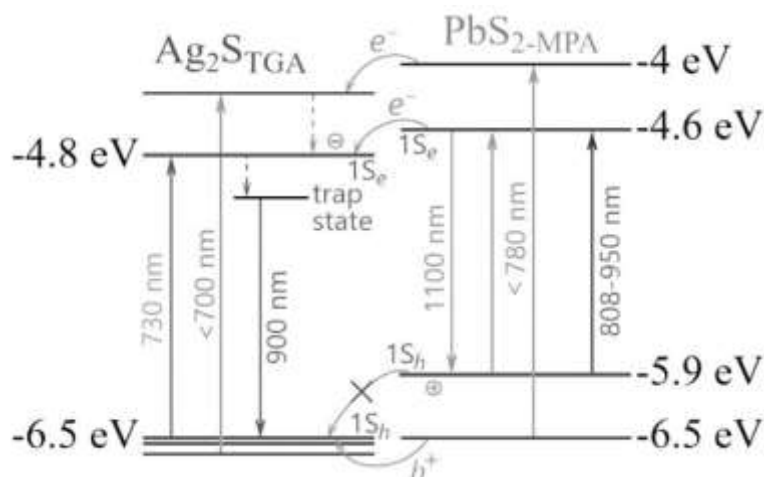


Рис. 3. Энергетическая схема взаимного расположения уровней энергии КТ $\text{Ag}_2\text{S}_{\text{TGA}}$ и $\text{PbS}_{2\text{-MPA}}$

Согласно этой модели, возникновение люминесценции в бинарных ассоциатах КТ $\text{Ag}_2\text{S}_{\text{TGA}}/\text{PbS}_{2\text{-MPA}}$ происходит за счет фотостимулированного переноса горячих носителей заряда от возбужденных КТ $\text{PbS}_{2\text{-MPA}}$ к КТ $\text{Ag}_2\text{S}_{\text{TGA}}$ с последующим высвечиванием в КТ $\text{Ag}_2\text{S}_{\text{TGA}}$.

В пользу справедливости данной гипотезы свидетельствуют исчезновение характерной для бинарной смеси КТ спектральной картины в люминесценции и проявление полос исходных

компонентов с максимумами при 900 нм и 1100 нм в случае увеличения вязкости коллоидных растворов отдельных КТ $\text{Ag}_2\text{S}_{\text{TGA}}$ и $\text{PbS}_{2\text{-МРА}}$ за счет добавления раствора инертной фотографической желатины (рис. 4).

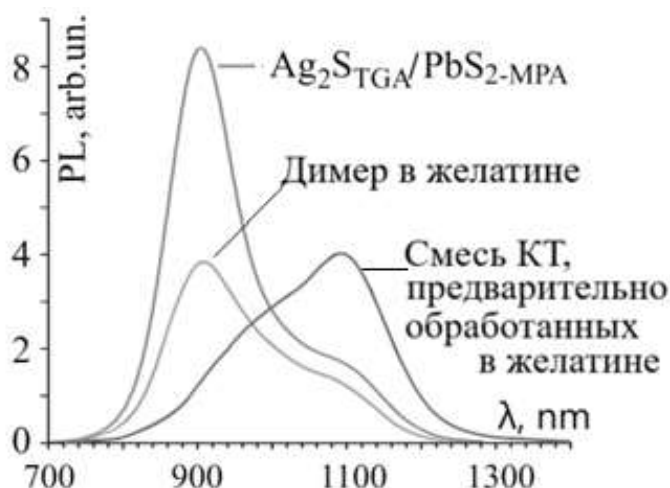


Рис. 4. Влияние добавления раствора желатины на спектры люминесценции ассоциата $\text{Ag}_2\text{S}_{\text{TGA}}/\text{PbS}_{2\text{-МРА}}$

Повышение вязкости растворов исходных КТ, используемых бинарных ассоциатов, приводит к затруднению связывания компонентов и блокировке транспорта зарядов между ними.

Работа выполнена при поддержке государственного задания №ФЗГУ-2023-007

Список литературы:

1. Smirnov M., Ovchinnikov O., J. Luminesc., 227, 117526 (2020).
2. Grevtseva I., Chirkov K., Ovchinnikov O., Smirnov M., Perepelitsa A., J. Luminesc., 267, 120348 (2024).
3. Yang J., Ying J.Y., Angewandte Chemie International Edition, 50(20), 4637-4643 (2011).
4. Yeon D.H., J. Mater. Chem. A., 2(47), 20112–20117 (2014).

НЕЛИНЕЙНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ И РЕФРАКЦИЯ НАНО- И ПИКОСЕКУНДНЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ В ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК PbS

**А.И. Звягин, С.В. Асланов, К.С. Чирков, М.С. Смирнов,
О.В. Овчинников**

*ФГБОУ ВО Воронежский государственный университет, 394018, Россия,
г. Воронеж, Университетская площадь, 1, телефон +7 (473) 220-87-80,
email andzv92@yandex.ru, windmaster7@yandex.ru, kirill200598@mail.ru,
smirnov_m_s@mail.ru, ovchinnikov_o_v@rambler.ru*

In this work, we investigated nonlinear optical properties of polymer films of colloidal quantum dots (QD) PbS with a feature in absorption near the wavelength of nano- and picosecond probe laser pulses (1064 nm) for fully optical modulation of laser radiation. The main mechanisms for the implementation of nonlinear absorption and refraction of probe laser pulses were determined.

В работе исследовали нелинейно-оптические свойства полимерных пленок коллоидных квантовых точек (КТ) PbS с особенностью в поглощении вблизи длины волны нано- и пикосекундных зондирующих лазерных импульсов (1064 нм), для полностью оптической модуляции лазерного излучения. Определены основные механизмы реализации нелинейного поглощения и рефракции зондирующих лазерных импульсов.

Квантовые точки PbS покрытые олеиновой кислотой и олеиламином, растворителем которых являлся толуол, синтезировали следующим образом. 695 мг $PbCl_2$ смешивали с 6.5 мл олеиновой кислоты, 7 мл олеиламина и 5 мл 1-октадецена. Нагревали до 140 градусов в атмосфере азота и выдерживали в течении 20 минут для образования раствора олеата свинца. 113 мг тиацетамида растворяли в 3 мл олеиламина при температуре 110 градусов и охлаждали до комнатной температуры. Раствор олеата свинца охлаждали до 80 градусов после чего в него резко

впрыскивали раствор тиацетамида (комнатной температуры). Далее производилась термообработка при температуре 80 градусов в течение 60 минут. Готовые квантовые точки очищались от продуктов реакции путём центрифугирования с этанолом и растворялись в толуоле.

Формирование полимерных пленок осуществлялось в полимере PDMAEMA. В ходе синтеза 1г полимера PDMAEMA растворяли в 10 мл бутилацетата. Заранее синтезированные и очищенные от продуктов реакции квантовые точки осаждались путем центрифугирования с 50% раствором этанола, после чего растворялись в бутилацетате и смешивались с раствором полимера. Полученная смесь обрабатывалась ультразвуком частотой 60 кГц в течение 10 минут для равномерного смешивания компонентов, после чего наносилась на стеклянную подложку при температуре 60 градусов. После полного испарения бутилацетата нанесенный слой полимера накрывался вторым стеклом, и подвергался механическому давлению при температуре 90 градусов, до достижения слоя полимера требуемой толщины. Толщину пленки контролировали с помощью калиброванной вольфрамовой нити толщиной 30 мкм, помещенной между двумя стеклами.

Синтезированные КТ PbS имели максимум в поглощении вблизи 0.9 эВ и средний размер порядка 9 нм, установленный в результате цифрового анализа ПЭМ изображений. При возбуждении излучением с длиной волны 462 нм установлена люминесценция КТ PbS с максимумом в 1420 нм.

Исследование нелинейно-оптических свойств проводили с использованием стандартной методики Z - сканирования. Использовали первую гармонику Nd³⁺:YAG лазеров LS-2132UTF (LOTIS ТП) с $\lambda = 1064$ нм и длительностью импульсов 10 нс; и LS-2151 (LOTIS ТП) с длительностью импульсов 70 пс. Излучение лазера фокусировали линзой с фокусным расстоянием 30 см. Диаметр перетяжки пучка составлял 60 мкм, частота повторения лазерных импульсов 5 Гц. Z сканирование

проводилось при энергиях зондирующих импульсов в диапазоне от 110 до 400 мкДж для наносекундных импульсов и в диапазоне от 1.6 до 9.5 мкДж. Данный диапазон энергий позволял не допускать оптического пробоя полимерной пленки содержащей КТ PbS.

Исследуемые полимерные пленки содержащие КТ PbS во всем диапазоне энергий и длительностей продемонстрировали нелинейно-оптический отклик (рис. 1).

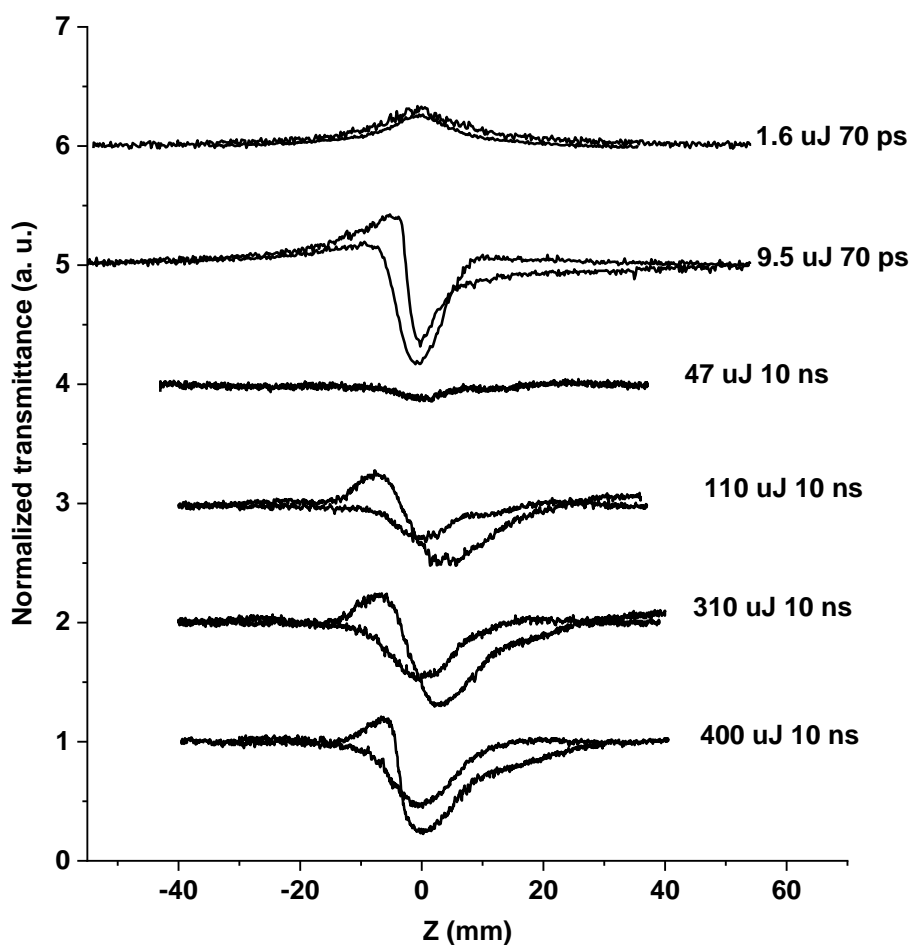


Рис. 1. Z-сканы полимерной пленки КТ PbS в поле нано- и пикосекундных лазерных импульсов первой гармоники $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ лазеров

При энергии импульса 1.6 мкДж (70 пс) наблюдалось насыщение поглощения и отсутствовала нелинейная рефракция. При увеличении энергии импульса до 9.5 мкДж (70 пс), в геометрии с открытой апертурой наблюдалось насыщение

поглощения, которое менялось на двухфотонное поглощение (ДФП) в фокальной плоскости собирающей линзы. В геометрии с закрытой апертурой, позволяющей регистрировать на фоне абсорбционных процессов процессы нелинейной рефракции, наблюдалась дефокусировка лазерного излучения.

В случае наносекундных лазерных импульсов наблюдалось нелинейное поглощение и нелинейная рефракция в диапазоне энергий от 110 до 400 мкДж, и при энергии 47 мкДж нелинейная рефракция полностью исчезала и наблюдалось только наведенное поглощение. Математический анализ Z-сканов в открытой апертуре позволил установить преимущественные механизмы реализации наблюдаемого наведенного поглощения, так для импульсов наносекундной длительности характерно обратное насыщение поглощения (ОНП), а для импульсов пикосекундной длительности ДФП. В случае нелинейной рефракции анализ Z-сканов показал, что на обеих длительностях лазерных импульсов наблюдается нелинейная рефракция нетепловой природы. В случае наносекундных лазерных импульсов преимущественным механизмом является эффект заполнения состояний «bang filling» в соответствии с соотношением Крамерса-Кронинга. В случае пикосекундных лазерных импульсов наблюдаемая рефракция обусловлена электронными нелинейностями, связанными с эффектом Керра.

Полученные экспериментальные данные позволяют прогнозировать нелинейно-оптические свойства полимерных пленок КТ PbS. Вариативность нелинейно-оптического отклика может найти применение при проектировании и создании полностью оптических модуляторов, систем управления лазерным излучением, сенсоров разного назначения и новых приборов фотоники и оптоинформатики.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-79-10190, <https://rscf.ru/project/25-79-10190/>

МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ПОСЛЕ ЛАЗЕРНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

¹Ануфрик С.С., ²Овчинников Е.В., ³Курьян Н.Н.

*Учреждение образования «Гродненский государственный университет
имени Янки Купалы», ¹кафедра теоретической физики и теплотехники;
²кафедра логистики и методов управления; ³кафедра современных
технологий программирования;*

¹230024, г. Гродно, ул. Поповича 50, e-mail: anufrik@grsu.by;

²230005, г. Гродно, ул. Курчатова 1А, e-mail: ovchin@grsu.by,

³230023, г. Гродно, ул. Ожешко 22, e-mail: kurian90@mail.ru

The process of surface morphology formation and microhardness change during ablation of titanium, copper, bronze and bismuth by pulsed radiation of a YAG:Nd³⁺ laser was experimentally studied. Microphotographs of non-ferrous metal surfaces were obtained and the hardness of samples was determined before and after exposure to laser radiation. It was found that the increase in titanium microhardness is mainly due to the formation of an α' -martensite structure on its surface and enrichment of the surface layer with oxygen with the formation of titanium oxide (TiO₂) 0.5–2 μm thick. High-density dislocation networks (up to 10^{12} cm^{-2}) were revealed on the surface of the copper sample. The presence of Cu₂O oxide phases (up to 15% of the total volume) was also recorded. An increased concentration of Sn along the grain boundaries was observed in the bronze sample. Copper nanoparticles of (20–50) nm in size were identified on the irradiated surface of the sample. Nanopores of 50 to 200 nm in size were found on the bismuth surface. Recrystallization with the formation of bicrystal structures and anisotropy of hardness within the surface were recorded.

Keywords: laser ablation, surface morphology, non-ferrous metals, microhardness, atomic force microscopy

Введение

В современной научно-технической сфере наблюдается значительный интерес к созданию инновационных материалов с измененной структурой и изучению их характеристик. Для целенаправленного изменения поверхностных свойств материалов применяются разнообразные методы, включая электрохимическую обработку [1], воздействие нейтронным [2], электронным и ионным пучками [3]. Лазерная обработка является

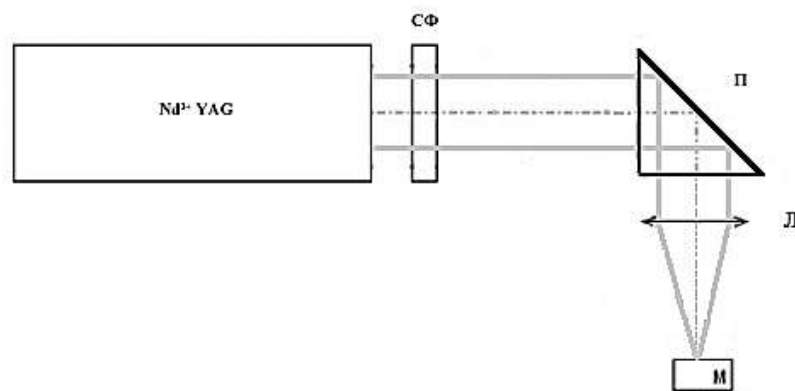
действенным инструментом для создания микро- и наноструктурированных слоев на поверхности материалов. В исследовании [4] было зафиксировано изменение электрофизических параметров системы SiO_2/Si под влиянием наносекундного лазерного излучения. Авторы работ [5-6] установили особенности модификации морфологии, структуры и химического состава наночастиц оксидов меди в результате импульсного лазерного воздействия. В работе [7] выявлено изменение поверхностной морфологии и химического состава некоторых оксидных кристаллов под действием ультрафиолетового лазерного излучения. В течение последних лет нами изучалось воздействие лазерного излучения на микроструктуру поверхности, элементный состав и электропроводящие свойства керамики CuO [8-11]. Данная работа посвящена исследованию потенциала лазерной модификации поверхности и улучшению функциональных характеристик цветных металлов.

Объекты исследования

Объектами исследования являлись образцы цветных металлов (титан, медь, бронза (БрОФ10-1), висмут). Степень чистоты металлов исследовалась на спектрометре энергий рентгеновского излучения СЕР-01 «ElvaX», согласно методике МВИ.МН 4092-2011.

Модификация поверхности цветных металлов производилась на экспериментальной установке с использованием $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -лазера методом лазерной абляции в атмосфере воздуха (рисунок 1). Ранее подготовленные образцы помещались на подложку, после чего производилась модификация поверхности лазерным излучением длиной волны 1,06 мкм и энергией в импульсе 300 мДж. Частота следования лазерных импульсов составляла 10 Гц. Лазерный пучок фокусировался длиннофокусной линзой ($F=614$ мм) на поверхность мишени в пучок диаметром 0,5 см.

Исследования морфологии поверхности цветных металлов проводились на атомно-силовом микроскопе NT-206.

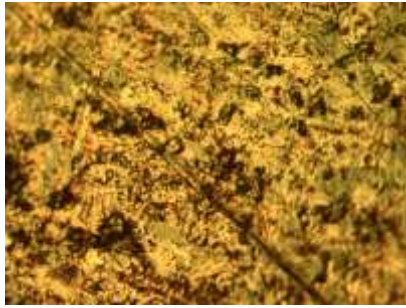


$\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ – лазер (Lotis LS-2147); СФ – светофильтр СЗС-23;
 П – поворотная призма;
 Л – фокусирующая линза ($f=614$ мм); М – мишень (металл)
 Рис. 1. Экспериментальная установка для модификации поверхности
 лазерным излучением

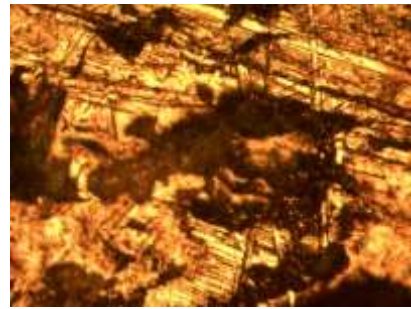
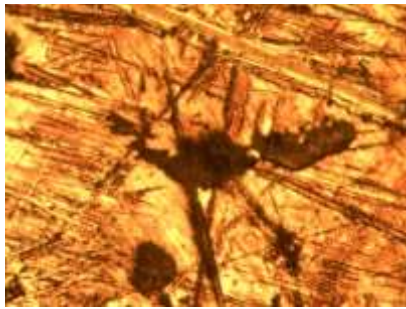
Для измерения микротвердости покрытий, сформированных на металлах, использовался микротвердомер НWММТ-Х7. Принцип действия прибора основан на изменении линейной величины диагонали отпечатка с, полученного от вдавливания алмазной пирамиды в исследуемый материал под определенной нагрузкой (50 гс).

Микрофотографии образцов титана, меди, бронзы и висмута до и после облучения представлены на рисунке 2.

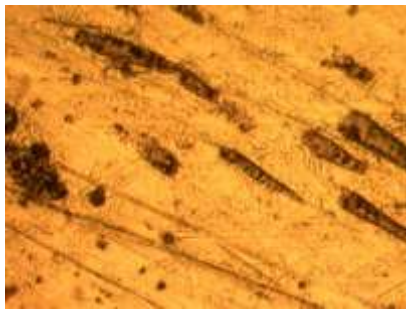
Как видно из рисунка 2 (А-Г) до лазерного воздействия видна остаточная шероховатость, оставшаяся после полировки поверхности. На рисунке 2Б представлена зона термического воздействия лазерного пучка, где наблюдается значительное сглаживание микрорельефа поверхности образца без образования кратера. Для образцов висмута характер микрорельефа, после облучения, изменяется (рисунок 2Г(2)), становятся различимы следы оплавления поверхности после лазерного воздействия.



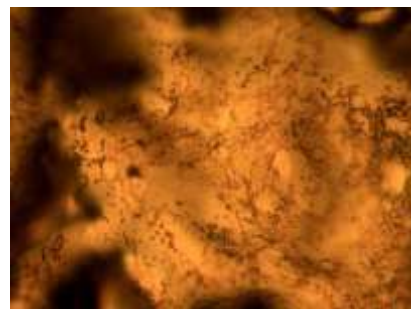
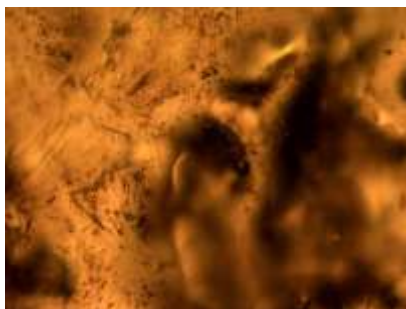
А.



Б.



В.



Г.

1.

2.

Рис. 2. Микрофотографии поверхностей образцов титана (А.), меди (Б.), бронзы (В.) и висмута (Г.) до (1.) и после облучения (2.)

В таблице 1 представлены результаты измерения микротвердости цветных металлов до и после облучения.

Таблица 1. Микротвердость цветных металлов до и после облучения лазерным излучением

Химический элемент	Микротвердость до обработки, гс	Микротвердость после обработки, гс	Глубина модификации, мкм
Ti (99,6 %)	180±5	260±15	30-50
Cu (99,9 %)	85±3	135±10	40-60
BrOF10-1	110±5	185±12	50-80
Bi	12±1	18±2	10-20

При увеличении микротвердости титана основным механизмом упрочнения является формирование на поверхности α' -мартенсита и насыщение поверхности кислородом (TiO_2 слой 0.5–2 мкм). Также упрочнение поверхности титана может быть связано с образованием на поверхности дисперсионных наночастиц титана.

При детальном исследовании морфологии поверхности облученного образца меди было установлено, что на поверхности были сформированы дислокационные сетки (плотность до 10^{12} см^{-2}). Также выявлены оксидные фазы Cu_2O (до 15% объема). Размер зерен уменьшился с 50 мкм до (5-10) мкм.

Для образца бронзы наблюдается сегрегация Sn по границам зерен. На поверхности облученного образца выделены наночастицы меди размером (20–50) нм. Двойное упрочнение обусловлено граничным механизмом и дисперсионным твердением.

На поверхности висмута были выявлены наноразмерные поры (50–200) нм. Наблюдается рекализация с образованием бикристаллов и анизотропия твердости по поверхности.

Список литературы:

1. Bisi O., Ossicini S., Pavesi L. // Surface science reports. 2000. V. 38. P.1.
2. Singh B.N., Leffers T. and Horsewell A. // II Philos. Mag. A. 1986. V. 53. P. 233.
3. Лошкарева Н.Н., Сухоруков Ю.П., Гижевский Б.А., Арбузов

В.А., Наумов С.В., Самохвалов А. А. // ФТТ. 1995. Т. 37. С. 376.

4. Скворцов А.М., Халецкий Р.А., Хуинь К.Т. // Научно-технический вестник СПбГУ ИТМО. 2013. № 1. С. 83.

5. Бураков В.С., Савастенко Н.А., Тарасенко Н.В., Невар. Е.А. // ЖПС. 2008. Т. 75. С. 372.

6. Бураков В.С., Невар Е.А., Неделько М.И., Тарасенко Н.В. // Рос. хим. ж. 2014. LVII.

7. Kuzanyan A.S., Badalyan G.R., Kuzanyan V.S., Nikogosyan V.R., Pilosyan S.Kh., Nesterov V.M. // Quantum Electronics. 2011. V. 41. С. 619.

8. Kuzanyan A.S., Pashayan S.T., Tatoyan V.T. et al. // Int. J. Mod. Phys. Conf. Ser. 2012. Т. 15. С. 161.

9. Кузаян А.С., Пашаян С.Т., Татоян В.Т. // Изв. НАН РА, Физика. - 2014. - 49. - С.28.

10. Кузаян А.С., Пашаян С.Т., Кузаян В.С., Татоян В.Т. // ФТТ. 2014. Т. 56. С. 641.

11. Пашаян С.Т., Кузаян А.С. // Изв. РАН. Физика. 2015. Т. 50. С. 251.

ПРИНЦИП ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО СЕНСОРА ОКСИТЕТРАЦИКЛИНА В МОЛОКЕ НА ОСНОВЕ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК Ag₂S

**Т.С. Кондратенко, М.М. Зябкина, М.С. Смирнов, О.В. Овчинников,
И.Г. Гревцева, А.А. Корнеева**

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

В работе представлен анализ механизмов функционирования люминесцентного сенсора на основе коллоидных квантовых точек Ag₂S, пассивированных молекулами L-цистеина (КТ Ag₂S/L-Cys), для детектирования окситетрациклина в молоке. Принцип действия сенсора основан на тушении люминесценции в полосе свечения КТ Ag₂S/L-Cys (725 нм), свободной от собственной люминесценции молочного сырья и окситетрациклина, за счет взаимодействия КТ с молекулами антибиотика. Показано, что тушение флуоресценции КТ Ag₂S/L-Cys в присутствии ОТС представляет собой комбинацию механизмов динамического и статического тушения, при этом фотоиндуцированный перенос заряда был предложен как основной процесс динамического тушения.

The work presents an analysis of the functioning mechanisms of luminescent sensor, based on colloidal Ag₂S quantum dots, passivated with L-cysteine molecules (Ag₂S/L-Cys QDs) for detecting oxytetracycline (OTC) in milk. The operating principle of the sensor is based on the luminescence quenching in the Ag₂S/L-Cys QD luminescence peak (725 nm), which is free from the intrinsic luminescence of raw milk and OTC, due to the interaction of QDs with antibiotic molecules. It is shown that the fluorescence quenching of Ag₂S/L-Cys QDs in the presence of OTC is a combination of dynamic and static quenching mechanisms. Photoinduced charge transfer being proposed as the main process of dynamic quenching.

В настоящее время активно разрабатываются методики детектирования антибиотиков в различных средах, основанные на люминесцентных методах. Принцип действия таких сенсоров основан на специфичном связывании реагента с анализируемым веществом, в результате которого наблюдается отклик в люминесцентных свойствах реагента (изменение интенсивности

свечения, трансформация спектрального контура и т.д.). Перспективным рецептором в люминесцентной сенсорике признаются полупроводниковые коллоидные квантовые точки (КТ) [1,2]. При этом актуальным является решение фундаментального вопроса механизмов функционирования таких сенсоров, которые достаточно специфичны и требуют выяснения для повышения рабочих характеристик сенсоров. В настоящей работе рассмотрен принцип функционирования люминесцентного сенсора на основе КТ Ag_2S , пассивированных молекулами L-цистеина (КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys}$), средним размером 2.5 нм, полученных по методике, подробно описанной в [3], для детектирования окситетрациклина (ОТС) в молоке.

Исследования проводили с помощью люминесцентных и абсорбционных методик. Спектры стационарного поглощения и люминесценции образцов в спектральном интервале 200-1000 нм исследовались с помощью спектрофотометра USB2000 (Ocean Optics, USA). В качестве источника возбуждения свечения использовали лазерный диод 405MD-500-OX160 (Китай) с длиной волны 405 нм и оптической мощностью 500 мВт. Для исследования динамики затухания люминесценции в полосе КТ был использован ФЭУ PMC-100-20 (Becker&Hickel, Германия) с однофотонным детектором InGaAs KIT-IF-25C (Micro Photon Devices, Италия) с источником возбуждения - импульсный лазер PICOPOWER LD375 (длина волны 375 нм, длительность импульса 60 пс). Система обеспечивает временной диапазон исследования до 1 секунды с временным разрешением 0.2 нс.

Для исследования взаимодействия КТ Ag_2S с молекулами ОТС использовали технику ИК спектроскопии (спектрометр Tensor 37 (BrukerOptik GmbH., Германия)).

На рисунке 1а представлен спектр люминесценции КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys}$ в молоке с максимумом 725 нм и их смесей с антибиотиком ОТС в различной концентрации. Видно, что при добавлении ОТС люминесценция КТ тушится, что позволяет их использовать в качестве рецептора для люминесцентного детектирования ОТС (turn off). График зависимости I_0/I (I_0 - интенсивность свечения КТ в отсутствии ОТС, I – в смеси с ОТС) от концентрации антибиотика ($C_{\text{ОТС}}$) (Рис. 1а, врезка), из

a) 2.2 $K_s = 6.8 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1}$ c)

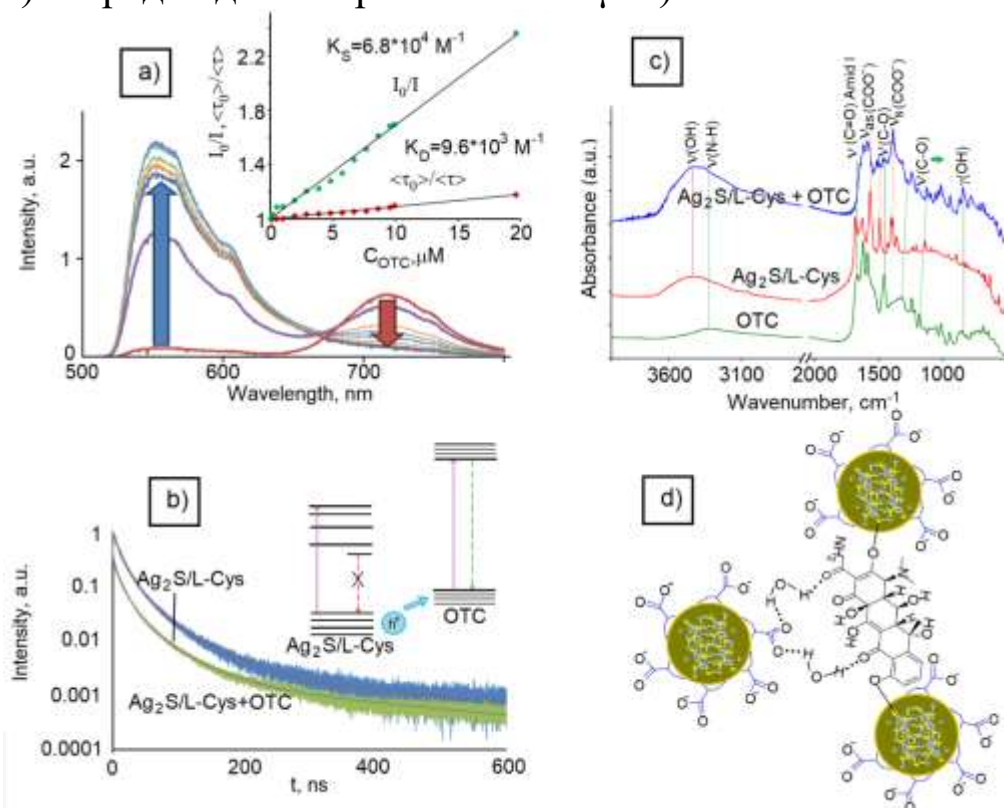


Рис. 1. Спектры люминесценции КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{L-Cys}$ при добавлении ОТС в различных концентрациях (на врезке – калибровочная кривая) (а), кинетика затухания люминесценции образцов в полосе 725 нм (на врезке – схема взаимного расположения энергетических уровней КТ и ОТС) (б), ИК спектры образцов (с), схема взаимодействия ОТС с КТ (д)

Установим природу и механизмы функционирования представленного сенсора, используя данные кинетики затухания люминесценции и ИК спектроскопии. График зависимости $\langle \tau_0 \rangle / \langle \tau \rangle$ (COTC), где $\langle \tau_0 \rangle$ - время жизни люминесценции в полосе КТ Ag₂S/L-Cys в отсутствии ОТС, $\langle \tau \rangle$ - при добавлении ОТС в различных концентрациях, отличается от предыдущего, что свидетельствует о наличии в системе смешанного характера тушения, включая статическое тушение, связанное с образованием нелюминесцирующих комплексов и динамического тушения, обусловленного процессами диффузии и переноса электронного возбуждения. Константа динамического тушения составила $K_D = 9,2 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$, а константа статического тушения $K_S = 5,2 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$, что свидетельствует об эффективном

связывании ОТС с КТ. Механизмы связывания были проанализированы на основе данных FTIR спектров образцов в области 4000-400 см^{-1} (Рис. 1с). В спектре смеси ОТС с КТ наблюдаются перераспределение интенсивности и незначительный сдвиг максимумов в области характеристических частот ассиметричных (1569 см^{-1}) и симметричных (1380 см^{-1}) валентные колебания группировки COO^- L-Cys, а также существенное снижение интенсивности полосы в области валентных C-O колебаний (1489 см^{-1}), что свидетельствует об их участии во взаимодействии с молекулой антибиотика. Также в спектре смеси наблюдается нивелирование полосы Амида I (1665 см^{-1}) и значительное снижение интенсивности полос валентных колебаний C=O в кольце C (1583 см^{-1}), характеристичных для ОТС. Коротковолновый сдвиг полосы свободных валентных OH колебаний в области 3400 см^{-1} и рост интенсивности в полосе $\gamma(\text{OH})$ (900 см^{-1}) свидетельствует об участии воды во взаимодействии КТ $\text{Ag}_2\text{S/L-Cys}$ с антибиотиком. Указанные изменения свидетельствуют об участии фенольного декетона и трикарбониламида во взаимодействии ОТС с КТ $\text{Ag}_2\text{S/L-Cys}$ посредством водородных связей с участием молекул воды.

Для валентных $\text{C}_3\text{-O}$ $\text{C}_{10}\text{-O}$ колебаний (1311 см^{-1} и 1134 см^{-1}), отнесенных к протонированной форме OTS^{2-} , наблюдается существенный сдвиг максимумов в низкочастотную область (1305 см^{-1} и 1122 см^{-1}), что свидетельствует об участии этих групп в сильном взаимодействии с образованием ковалентных связей. Со стороны КТ в таком взаимодействии могут участвовать ионы Ag^+ на интерфейсе КТ (Рис. 1d).

Константа скорости динамического тушения $4.4 \cdot 10^{11} \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, оцененная по данными кинетики затухания, на порядок выше чем максимально ожидаемая константа скорости тушения, обусловленная диффузией в водном растворе ($k_q = 1.2 \cdot 10^{10} \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$), что указывает на недиффузионный механизм тушения люминесценции КТ $\text{Ag}_2\text{S/L-Cys}$ в присутствии ОТС. Такая константа тушения, как правило, связана с процессами обмена электронными возбуждениями между донором и акцептором при формировании ассоциатов. В такой системе возможен обмен зарядом. На рис. 1с (врезка) представлена диаграмма

расположения энергетических уровней КТ и ОТС относительно друг друга, полученная на основании литературных данных. При возбуждении квантом света электрон в КТ перемещается из валентной зоны ($-5,9$ эВ] в зону проводимости (-4 эВ), создавая вакансию (дырку) в валентной зоне. Эта дырка перемещается из валентной зоны КТ на НОМО уровень ОТС ($-5,23$ эВ). В результате, люминесценция КТ тушится.

Таким образом, функционирование люминесцентного сенсора на основе КТ $\text{Ag}_2\text{S/L-Cys}$ по принципу turn off, обусловлено процессами статического и динамического тушения люминесценции КТ ОТС за счет их ковалентного и водородного связывания и обмена зарядом.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-29-00668).

Список литературы:

1. S. K. Anand, *Spectrochimica Acta Part A*, 213, 410-415 (2019).
2. A.A Oladipo, S.D Oskouei, M. Gazi, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 14, 631–673 (2023).
3. M.S. Smirnov, O.V. Ovchinnikov, *J. Lumines.*, **227**, 1-8, (2020).

ВЛИЯНИЕ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА СРЕДЫ НА ФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ МАКРОМОЛЕКУЛ

О.М. Лясота¹, М.И. Дроботенко¹, А.А. Дорохова^{1,2}, С.С. Джимак^{1,2}

¹ФГБУН «ФИЦ Южный научный центр РАН», Ростов-на-Дону

²ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», Краснодар

Понимание влияния изотопного состава на структуру и функции ДНК является актуальной задачей для изучения терапевтических подходов при генетических нарушениях. В работе была проведена оценка влияния изотопного состава (H/D-замещения) и физико-механических параметров среды на стабильность гена ATXN2 с помощью математической модели. Установлено, что увеличение длины тринуклеотидных повторов (>40) или снижение вязкости среды дестабилизируют тракт, а повышение вязкости – стабилизирует ДНК. А колебания молекулы ДНК приводят к перераспределению потенциальной энергии водородных связей, концентрируя её в зонах разрыва водородных связей в области тринуклеотидных повторов.

Ключевые слова: дейтерий, водородные связи, изотопный состав среды, энергия водородных связей, математическое моделирование

Understanding the influence of isotopic composition on the structure and functions of DNA is an urgent task for studying therapeutic approaches to genetic disorders. In this work, the influence of isotopic composition (H/D substitution) and physical and mechanical parameters of the environment on the stability of the ATXN2 gene was assessed using a mathematical model. It was found that an increase in the length of trinucleotide repeats (>40) or a decrease in the viscosity of the environment destabilizes the tract, and an increase in viscosity stabilizes DNA. And vibrations of the DNA molecule lead to a redistribution of the potential energy of hydrogen bonds, concentrating it in the zones of hydrogen bond rupture in the region of trinucleotide repeats.

Key words: deuterium, hydrogen bonds, isotopic composition of the environment, energy of hydrogen bonds, mathematical modeling.

Изотопный состав внутренней среды организма может оказывать влияние на его функциональное состояние. Подобные эффекты реализуются в том числе за счет внедрения атомов дейтерия в водородные связи между парами азотистых оснований молекул дезоксирибонуклеиновой кислоты и модификации их механических свойств [1]. В данном исследовании применена

крупнозернистая математическая модель дезоксирибонуклеиновой кислоты [2]. Известно, что первый экзон гена ATXN2 содержит сайт tandemно повторяющихся последовательностей CAG, которые образуют полиглутаминовый (polyQ) тракт. При этом, увеличение количества CAG-повторов может приводить к нескольким патологиям. Установлено, что в определенном диапазоне величины торсионного воздействия при наличии в ней атома дейтерия наблюдается стабилизация polyQ-тракта. Кроме того, установлено, что не зависимо от того, в какую пару оснований попадет атом дейтерия в polyQ-тракте, увеличивается его стабильность и снижается вероятность образования шпилек, которые могут мешать считыванию генетической информации с участка, кодирующего глутамин. С точки зрения фармакологических перспектив повысить стабильность polyQ-тракта за счет усиления Н связей - наиболее физиологический способ. Известно, что дейтериевая связь примерно на 5% прочнее водородной [3], поэтому Н/D замена укрепляет водородные связи в парах азотистых оснований.

Кроме того, расчеты, проведенные с помощью механической модели позволили установить следующие закономерности: увеличение длины CAG-тракта (> 40 CAG повторов) или уменьшении величины вязкости среды, окружающей молекулу дезоксирибонуклеиновой кислоты, приводит к уменьшению стабильности CAG-тракта, а увеличение вязкости приводит к стабилизации молекулы дезоксирибонуклеиновой кислоты (уменьшение вероятности возникновения зон открытых состояний). Кроме того, в зоне близкой к неполной пенетрантности заболевания, вязкость не оказывает достоверного воздействия на стабильность CAG-тракта. Проведенные ранее исследования показали, что дополнительные зоны с разорванными водородными связями между парами азотистых оснований возникают именно в CAG-тракте, в котором АТ-пары составляют только 1/3 часть. При этом, вблизи CAG-тракта находятся зоны с большим содержанием АТ-пар. Для объяснения этого факта необходимо учитывать влияние колебательных движений молекулы дезоксирибонуклеиновой кислоты на образование разорванных

водородных связей между парами азотистых оснований. Чтобы учесть это влияние, в настоящей работе исследована динамика потенциальной энергии водородных связей в парах оснований и ее влияние на разрыв водородных связей.

Установлено, что колебательные движения дезоксирибонуклеиновой кислоты приводят к перераспределению потенциальной энергии водородных связей и концентрации их в местах зарождения дополнительных зон с разорванными водородными связями в САГ тракте [4]. Исследовано влияние внешних параметров, таких как силовое воздействие и вязкость окружающей жидкости, на распределение потенциальной энергии водородных связей.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Кубанского научного фонда и Российского научного фонда в рамках проекта № 24-14-20014, <https://rscf.ru/en/project/24-14-20014>.

Список литературы:

1. Svidlov A.A., Drobotenko M.I., Basov A.A., Elkina A.A., Gerasimenko E.O., Malysheva V.V., Baryshev M.G., Dzhimak S.S. Influence of the 2H/1H Isotope Composition of the Water Environment on the Probability of Denaturation Bubble Formation in a DNA Molecule // Physics of Wave Phenomena. – 2021. – Vol. 29, № 2. – P. 180-185. – DOI:10.3103/S1541308X2102014X
2. Svidlov A., Drobotenko M., Basov A., Gerasimenko E., Elkina A., Baryshev M., Nechipurenko Y., Dzhimak S. Influence of Environmental Parameters on the Stability of the DNA Molecule // Entropy (Basel). – 2021. – Vol. 23, № 11. – Art. 1446. – DOI: 10.3390/e23111446
3. Parmon V.N. On the Possibility of Observing Kinetic Isotopic Effects in the Life Cycles of Living Organisms at Ultralow Concentrations of Deuterium // Herald of the Russian Academy of Sciences. – 2015. – Vol. 85, № 2. – P. 170-172. – DOI: 10.1134/S1019331615020057
4. Drobotenko M., Lyasota O., Dzhimak S., Svidlov A., Baryshev M., Leontyeva O., Dorohova A. Localization of Potential Energy in Hydrogen Bonds of the ATXN2 Gene // International Journal of Molecular Sciences. – 2025. – Vol. 26, № 3. – Art. 933. – DOI: 10.3390/ijms26030933

ОПТИМИЗАЦИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ ИОНОВ ТУЛИЯ И ЭРБИЯ В СТЕКЛАХ СИСТЕМЫ $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СВЕРХШИРОКОПОЛОСНОЙ ИК-ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

О.В. Князькова¹, К.С. Серкина¹, Э.С. Сектаров², И.В. Степанова¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Россия, 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9, тел. 8(495)496-92-69, факс 8(495)496-67-81, e-mail: ms.knyazkova@list.ru

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт спектроскопии Российской академии наук, Россия, г. Троицк, г. Москва, ул. Физическая, д. 5, тел. 8(495)851-05-79, факс: 8(495)851-08-86

Bismuth-germanate glasses co-doped with thulium and erbium oxides in 1:1 and 2:1 ratio were synthesized in the work, and their luminescent properties when excited at 520 nm and 808 nm were investigated. The ultra-broadband NIR emission was achieved by selecting the optimal ratio of thulium and erbium oxides.

Для висмутгерманатных стекол характерна широкополосная люминесценция в ближней ИК-области спектра (диапазон 1000–1600 нм), которая обусловлена присутствием висмутовых активных центров (ВАЦ) [1]. Введение в стекла ионов эрбия и тулия позволяет дополнительно уширить данную полосу до диапазона 1000–2200 нм за счет собственной люминесценции ионов Er^{3+} на 1530 нм и Tm^{3+} на 1800 нм. Кроме того, становится возможным усилить ИК-люминесценцию за счет обмена энергией между излучающими центрами [2–4].

На основании ранее проведенных нами исследований [5, 6] было выявлено оптимальное содержание оксидов эрбия и тулия для получения сверхширокой полосы ИК-люминесценции. Однако, выбранное соотношение $\text{Tm}_2\text{O}_3\text{:Er}_2\text{O}_3 = 1\text{:}2$ оказалось малоэффективным для диапазона 1000–2200 нм практически вся энергия возбуждения с ВАЦ передавалась на ионы Er^{3+} и Tm^{3+} ,

поэтому было решено изменить соотношение легирующих компонентов.

В данной работе были синтезированы стекла состава $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}85\text{GeO}_2\text{-}5\text{Na}_2\text{O} + x\text{Tm}_2\text{O}_3/y\text{Er}_2\text{O}_3$, где $x = 0,01; 0,025$ и $y = 0,01; 0,005; 0,025; 0,0125$ мол.%. Было изготовлено 4 образца с соотношениями $\text{Tm}_2\text{O}_3:\text{Er}_2\text{O}_3 = 1:1$ и $2:1$.

Температура синтеза составляла 1100°C , расплав выдерживали в течение 30 минут, затем отливали на подложку комнатной температуры. Синтезированные стекла отжигали при температуре 350°C в течение 3 часов. Для проведения исследований изготавливали образцы в виде плоскопараллельных пластин толщиной ~ 2 мм.

Спектры поглощения снимали с использованием спектрофотометра JASCO V-770 в диапазоне 190–2700 нм. Спектры люминесценции регистрировали на ИК-Фурье спектрометре IFS 125HR фирмы Bruker с оригинальным люминесцентным модулем. Для возбуждения использовали лазерные диоды с длинами волн 520 нм и 808 нм мощностью ~ 600 мВт.

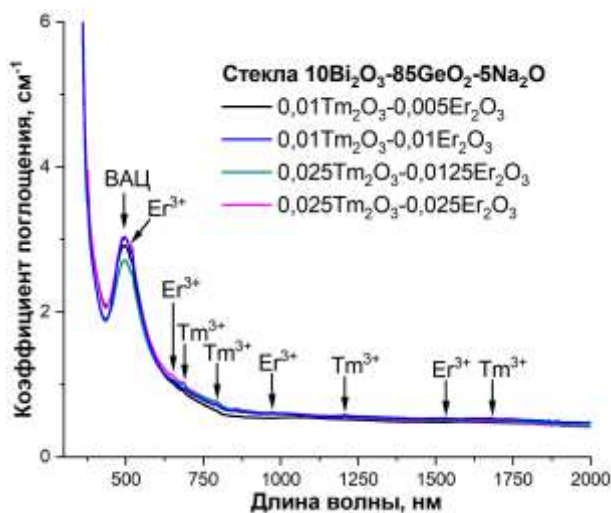


Рис. 1. Спектры поглощения синтезированных образцов

На спектрах поглощения (рис. 1) синтезированных стекол присутствует плечо поглощения ВАЦ в области около 500 нм [1], интенсивность которого не имеет четкой зависимости от содержания оксидов редкоземельных элементов. Также на спектрах поглощения слабо проявляются полосы на 690 нм, 795 нм, 1210 нм и 1680 нм, отвечающие переходам в ионах Tm^{3+} [3], и

полосы на 520 нм, 650 нм, 975 нм и 1525 нм, характерные для ионов Er^{3+} [4].

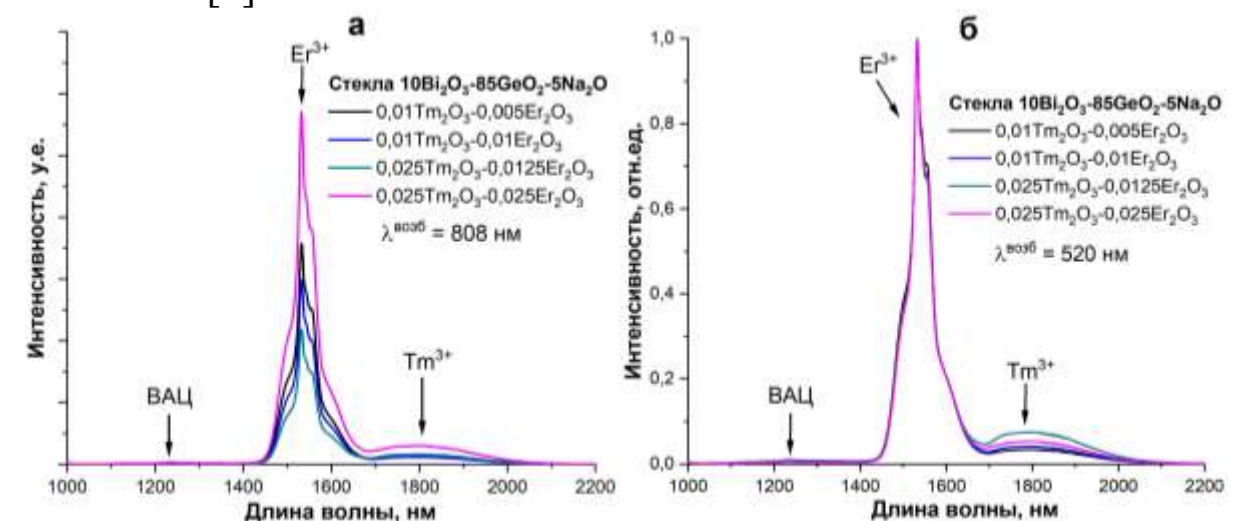


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции (а) и нормированные спектры фотолюминесценции (б) синтезированных стекол, $\lambda_{\text{возб}} = 520$ нм

На спектрах фотолюминесценции, снятых при длине волны возбуждения 520 нм (рис. 2), наблюдается интенсивная полоса люминесценции ионов Er^{3+} на 1535 нм, отвечающая переходу $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ [4], и менее интенсивная – ионов Tm^{3+} на 1800 нм, соответствующая переходу $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ [3]. Люминесценция ВаЦ при этом практически не проявляется, что может говорить о протекании процесса передачи энергии возбуждения с ВаЦ на ионы Tm^{3+} .

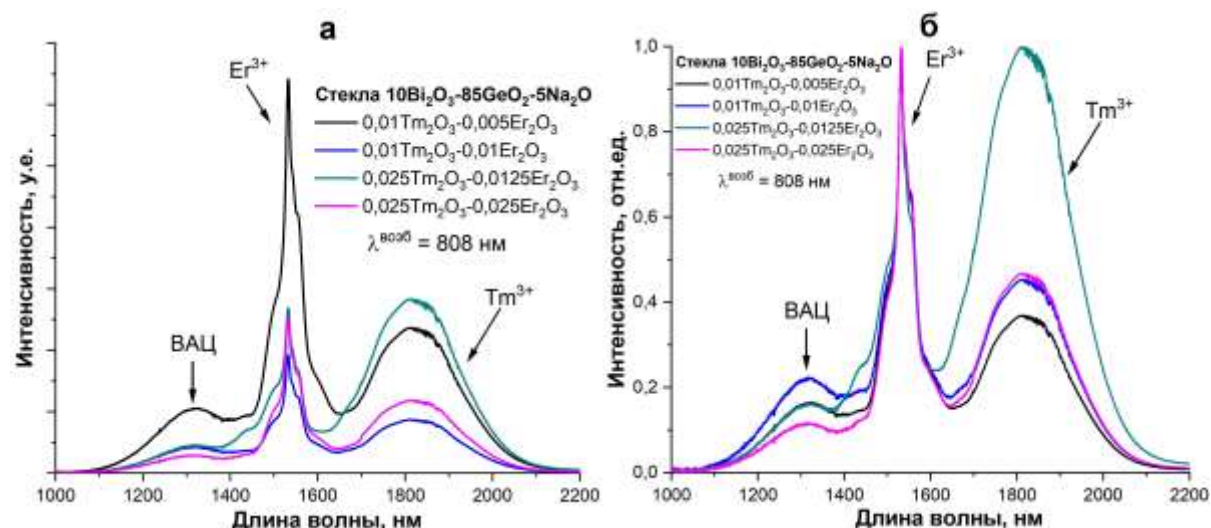


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции (а) и нормированные спектры фотолюминесценции (б) синтезированных стекол, $\lambda_{\text{возб}} = 808$ нм

На спектрах люминесценции при $\lambda^{\text{возб}}=808$ нм (рис. 3), наблюдаются полосы люминесценции ионов Tm^{3+} и Er^{3+} на 1800 нм и 1535 нм, соответственно. Кроме того, в спектре присутствует характерная для ВАЦ полоса люминесценции на 1280 нм.

При совместном легировании оксидами тулия и эрбия в исследованных висмутгерманатных стеклах наблюдается широкая полоса люминесценции в диапазоне 1000–2100 нм ($\lambda^{\text{возб}}=808$ нм). При этом возможен нежелательный перенос энергии возбуждения от ВАЦ на ионы Tm^{3+} и Er^{3+} , влияние которого на интенсивность собственной люминесценции ВАЦ удалось снизить подбором соотношения легирующих компонентов. При соотношении $\text{Tm}_2\text{O}_3:\text{Er}_2\text{O}_3 = 2:1$ в образцах получена интенсивная люминесценция всех активных центров, а при соотношении $\text{Tm}_2\text{O}_3:\text{Er}_2\text{O}_3 = 1:1$ люминесценция ВАЦ обладает наибольшей интенсивностью относительно люминесценции ионов тулия и эрбия, что позволяет достичь равномерного уширения полосы в длинноволновой области. Таким образом, соотношение $\text{Tm}_2\text{O}_3:\text{Er}_2\text{O}_3 = 1:1$ можно считать оптимальным.

Список литературы:

1. Chen W. Tunable ultra-broadband multi-band NIR emission in Bi-doped aluminogermanate glasses and fibers via controllable Al_2O_3 content for broadband amplifiers / Chen W., Huang X., Dong Q., Xiong P., Yang D., Qiu J., Yang Zh., Dong G. // Journal of Materials Chemistry C. 2024. Vol. 2. No. 12. P. 459–467.
2. Li K. Broadband near-infrared emission in Er^{3+} - Tm^{3+} co-doped bismuthate glasses / Li K., Fan H., Zhang G., Bai G., Fan S., Zhang J., Hu L. // Journal of alloys and compounds. 2011. Vol. 509. P. 3070–3073.
3. Song X. Broadband ~ 1.8 μm emission characteristics of Tm^{3+} -doped bismuth germanate glass based on Ga_2O_3 modification / Song X., Han K., Zhou D., Xu P., Zhang P. // Journal of Non-crystalline Solids. 2021. V. 557. No. 120575. P. 1–7.
4. Yu P. Photoluminescence and energy transfer progress in Er-doped Bi_2O_3 - GeO_2 glasses / Yu P., Su L., Guo W., Xu J. // Journal of luminescence. 2017. V. 187. P. 121–125.
5. Серкина К.С. Люминесцентные свойства стекол Bi_2O_3 - GeO_2 - Na_2O , солегированных Tm_2O_3 и Er_2O_3 / Серкина К.С., Степанова И.В.,

Князькова О.В., Король А.В., Сектаров Э.С. // XXIV Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния, посвященная 100-летию со дня рождения Е.А. Тuroва (СПФКС-2024), Тезисы докладов, г. Екатеринбург, 14-20 марта 2025 г. – г. Екатеринбург: ИФМ УрО РАН: 2025. – С. 200.

6. Князькова О.В. Люминесценция стекол системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$, активированных ионами $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ / Князькова О.В., Серкина К.С., Степанова И.В. // Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы XXX Международной научной конференции. – Краснодар: Кубанский гос. ун-т: 2024. – С. 134–137.

ДВУХФОТОННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ В НАНОПОРИСТОМ СТЕКЛЕ С ПОЛИМЕРОМ И КРАСИТЕЛЕМ ПРИ ПИКОСЕКУНДНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

В.Ю. Курстак, С.С. Ануфрик

*Гродненский государственный университет им. Янки Купалы; Беларусь,
230023, г. Гродно, ул. Ожешко, 22; р.т.610098
anufrick@grsu.by, vkurst@grsu.by*

Была разработана теоретическая модель для описания индуцированного поглощения мощного пикосекундного лазерного излучения наноккомпозитом с фталоцианиновым красителем цинка с учётом двухфотонного поглощения, рассматриваемого как двухэтапный переход. Модель основана на десятиуровневой энергетической схеме молекулы красителя. Были определены вклады компонентов индуцированного поглощения. Было показано, что двухфотонное поглощение оказывает заметное влияние на заселённость всех энергетических состояний и существенно зависит от интенсивности падающего излучения.

Ключевые слова: индуцированное поглощение, нанопористое стекло-полимер, фталоцианин цинка, пикосекундное возбуждение.

A theoretical model has been developed to describe the induced absorption of high-power picosecond laser radiation by a nanocomposite with zinc phthalocyanine dye, taking into account two-photon absorption considered as a two-step transition. The model is based on a ten-level energy scheme of the dye molecule. The contributions of the induced absorption components have been identified. It has been shown that two-photon absorption has a noticeable effect on the populations of all energy states and depends significantly on the intensity of the incident radiation.

Keywords: induced absorption, nanoporous glass–polymer, zinc phthalocyanine, picosecond excitation.

Нанопористое стекло с полимером и красителем (НПСП) является одним из перспективных материалов, оптические свойства которого могут модулироваться излучением короткой длительности. Изменение оптических свойств НПСП под действием излучения связано с процессом наведенного

поглощения. При этом может иметь место и двухфотонное поглощение излучения (ДФП) [1].

Исследовать процесс наведенного поглощения и выявить влияние ДФП при пикосекундном возбуждении возможно исходя из упрощённой схемы энергетических уровней красителя [2], рисунок 1.

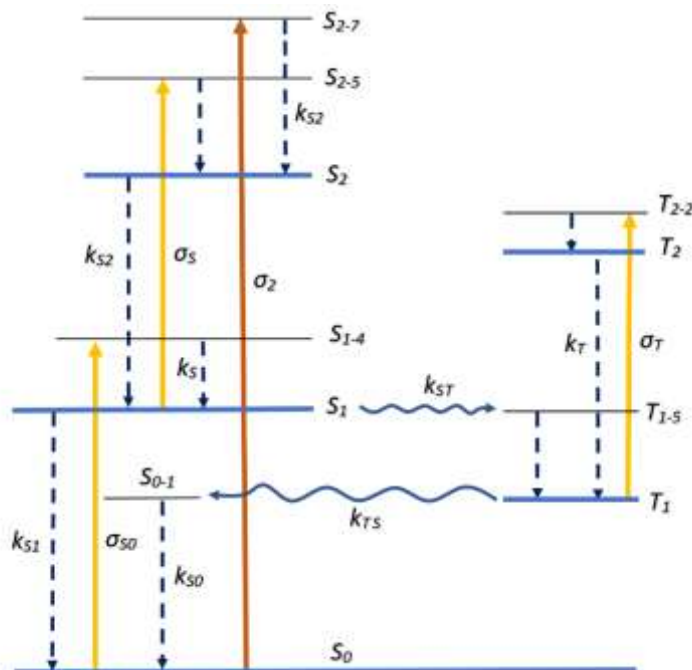


Рис. 1. Упрощённая схема энергетических уровней красителя. S_i – синглетные уровни энергии, T_i – триплетные уровни энергии, k_{SS} – вероятности безызлучательных переходов, k_{ST} и k_{TS} – вероятности интеркомбинационной конверсии, σ_i – сечения переходов

Исходя из приведённой схемы энергетических уровней была составлена система скоростных уравнений для населённостей синглетных (S_i) и триплетных (T_i) энергетических уровней.

$$\frac{dS_1(t)}{dt} = k_S S_{14}(t) + k_S S_{20}(t) + P(t) \sigma_S (S_{25}(t) - S_1(t)) - k_{ST} S_1(t) - k_{S1} S_1(t) ,$$

$$\frac{dS_{14}(t)}{dt} = P(t) \sigma_{S0} (S_0(t) - S_{14}(t)) - k_S S_{14}(t) ,$$

$$\frac{dS_{20}(t)}{dt} = k_{S2} S_{25}(t) - k_S S_{20}(t) + k_{S2} S_{27}(t) ,$$

$$\frac{dS_{25}(t)}{dt} = P(t) \sigma_S (S_1(t) - S_{25}(t)) - k_{S2} S_{25}(t) ,$$

$$\begin{aligned}
\frac{dT_{15}(t)}{dt} &= k_{ST}S_1(t) - k_T T_{15}(t) , \\
\frac{dT_{10}(t)}{dt} &= -P(t)\sigma_T T_{10}(t) - k_{TS}T_{10}(t) + k_T(T_{15}(t) + T_{20}(t)) , \\
\frac{dT_{22}(t)}{dt} &= P(t)\sigma_T T_{10}(t) - k_T T_{22}(t) , \\
\frac{dT_{20}(t)}{dt} &= k_T T_{22}(t) - k_T T_{20}(t) , \\
\frac{dS_{01}(t)}{dt} &= k_{TS}T_{10}(t) - k_{S0}S_{01}(t) , \\
\frac{dS_{27}(t)}{dt} &= P(t)^2 \sigma_2 S_0(t) - k_{S2}S_{27}(t) ,
\end{aligned} \tag{1}$$

где $P(t)$ – плотность фотонов накачки, σ_i – сечения переходов, k_i отвечают за безызлучательную релаксацию состояний, N – концентрация молекул красителя, причём

$$N = S_1(t) + S_{01}(t) + S_{14}(t) + S_{20}(t) + S_{25}(t) + S_{27}(t) + T_{10}(t) + T_{15}(t) + T_{22}(t) + T_{20}(t) .$$

ДФП в среде с красителем происходит когда один из энергетических уровней молекулы красителя попадает в резонанс или оказывается близок к резонансу с фотонами возбуждающего излучения. При этом наблюдается двухступенчатое или резонансно- усиленное ДФП [1]. Сечение ДФП в этом случае $\sigma_2 = \sigma_{S0} \sigma_S \tau_S$, где τ_S - время жизни промежуточного состояния. Решение системы уравнений (1) позволяет определить изменения населённостей энергетических состояний молекул красителя во времени и найти исходя из них величину поглощения $\alpha(t)$

$$\alpha(t) = \sigma_{S0}S_0(t) + \sigma_2S_0(t)P(t) + \sigma_S S_1(t) + \sigma_T T_{10}(t) , \tag{2}$$

При моделировании воздействия мощного излучения на образец НПСР, использовались параметры красителя фталоцианин цинка (PcZn): $N = 4,22 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $\sigma_{S0} = 5.165 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$, $\sigma_S = 1.55 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$, $k_{S0} = 1.0 \cdot \text{нс}^{-1}$, $k_S = 10^3 \text{ нс}^{-1}$, $k_{ST} = 2 \text{ нс}^{-1}$, $k_{S2} = 10^3 \text{ нс}^{-1}$, $k_T = 10^3 \text{ нс}^{-1}$, $\sigma_T = \sigma_S$, $k_{TS} = 0.01 k_{ST}$. Импульсы

возбуждающего излучения считали Гауссовыми длительностью $\tau_n = 70$ пс и длиной волны 532 нм.

Вычисленные зависимости населённостей энергетических состояний S_0 , S_1 и T_1 от времени $S_0(t)$, $S_1(t)$ и $T_1(t)$ позволили найти изменения коэффициентов поглощения $\alpha(t)$ и $\alpha_1(t)$ при двух значениях амплитуды импульса возбуждения $I_1 = 1 \cdot 10^{18}$ фотнс $^{-1}$ см $^{-2}$ и $I_2 = 3 \cdot 10^{18}$ фотнс $^{-1}$ см $^{-2}$, соответственно, рисунок 2.

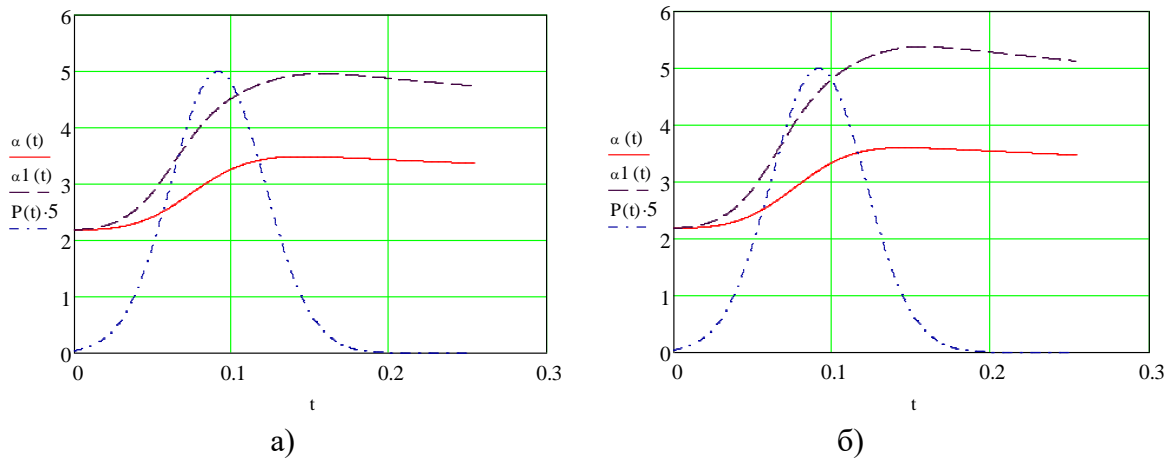


Рис. 2. Зависимости коэффициента поглощения $\alpha(t)$ от времени (нс) для двух значений интенсивности излучения: без учёта ДФП – а) и с учётом ДФП – б). Сплошная кривая $\alpha(t)$ получена при $I_1 = 10^{18}$ фотнс $^{-1}$ см $^{-2}$, прерывистая кривая $\alpha_1(t)$ – при $I_2 = 3 \cdot 10^{18}$ фотнс $^{-1}$ см $^{-2}$, штрихпунктир соответствует импульсу возбуждения $P(t)$.

Коэффициенты поглощения $\alpha(t)$ и $\alpha_1(t)$ увеличиваются на временном интервале порядка $2 \cdot \tau_n$, достигают максимумов, а затем плавно уменьшаются до некоторого значения, рисунок 2. Учет ДФП приводит к увеличению значений коэффициентов поглощения $\alpha(t)$ и $\alpha_1(t)$, причём, если при интенсивности I_1 это увеличение слабое (3%), то при I_2 уже заметное (8,5%). С увеличением интенсивности $\alpha(t)$ будет возрастать всё больше из-за увеличивающегося вклада ДФП.

На рисунке 3 приведены составляющие коэффициента поглощения (2), отнесённые к $\alpha(t)$: $\alpha_{lin}(t)$ – линейная, $\alpha_{ss}(t)$ – нелинейная в канале возбуждённых S-S- уровней, $\alpha_{2F}(t)$ – связанная с ДФП и $\alpha_{TT}(t)$ – нелинейная в канале T-T- уровней.

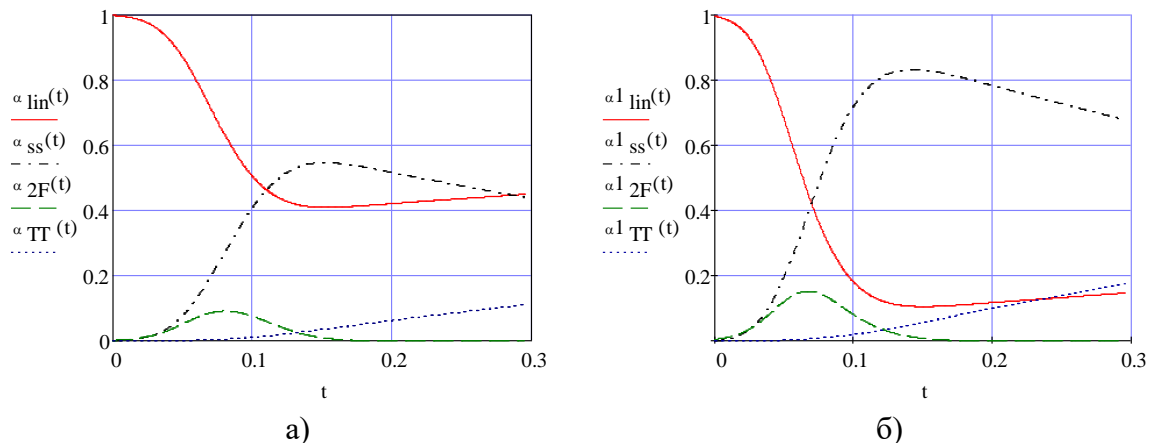


Рис. 3. Зависимости составляющих коэффициента поглощения $\alpha(t)$ от времени (нс) для двух значений интенсивности воздействующего излучения: $I_1 = 10^{18}$ фот·нс⁻¹·см⁻² – а) и $I_2 = 3 \cdot 10^{18}$ фот·нс⁻¹·см⁻² – б)

Как видно из рисунка 3 а) основной вклад в наведенное поглощение при интенсивности I_1 принадлежит двум составляющим: $\alpha_{\text{lin}}(t)$ и $\alpha_{\text{ss}}(t)$, вклады $\alpha_{2\text{F}}(t)$ и $\alpha_{\text{TT}}(t)$ невысокие, не превышают и 10%. При интенсивности I_2 , рисунок 3 б), при $t > \tau_n$ преимущественный вклад в наведенное поглощение принадлежит $\alpha_{\text{ss}}(t)$, вклады $\alpha_{2\text{F}}(t)$ и $\alpha_{\text{TT}}(t)$ хотя и выросли в 1,5 раза, но не превышают 0,2.

Список литературы:

1. Ю.П. Мешалкин, В.А. Светличный. Двухфотонное поглощение: физика процессов, методы измерения сечений / Томск: Томский государственный университет, 2006 – 120 с.
2. М. Ф. Колдунов, Л. М. Колдунов. Показатели качества наведенного поглощения оптического излучения в органических соединениях // Прикладная физика, – 2015. №5, – С. 5-11.

СПЕКТРЫ ЭПР В КРИСТАЛЛАХ LiHoF_4 и LiDyF_4 В ТЕРАГЕРЦОВОМ ДИАПАЗОНЕ

**Г.С. Шакуров¹, А.Д. Шишкин¹, И.В. Романова^{2, 1} В.В. Семашко¹,
О.А. Морозов¹, С.Л. Кораблева²**

¹ Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ
КазНЦ РАН, Россия, 420029, Казань, ул. Сибирский тракт 10/7

² Казанский Федеральный Университет, Россия, 42008, Казань, ул.
Кремлевская, 18

e-mail: shakurov@kfti.knc.ru

We undertook the EPR study of LiHoF_4 and LiDyF_4 crystals in the terahertz region. Spectroscopic parameters of LiHoF_4 are close to those of $\text{LiYF}_4\text{:Ho}$. However spectroscopic properties of LiDyF_4 are very different from those of LiYF_4 . We have discussed the possibilities of using these crystals for terahertz detection.

В последние годы большое внимание уделяется температурным сенсорам, основанным на измерении спектров люминесценции редкоземельных ионов в кристаллах. Высокая чувствительность таких сенсоров может быть использована для создания детекторов терагерцового диапазона. При этом необходимо, чтобы высокая чувствительность дополнялась высокой поглощательной способностью в терагерцовом диапазоне. Перспективными соединениями для этих целей являются кристаллы редкоземельных фторидов LiReF_4 , в которых штарковские расщепления основных мультиплетов для ионов $\text{Re}=\text{Er}^{3+}$, Dy^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} лежат в терагерцовом диапазоне. Для практических применений важно иметь полную спектроскопическую информацию о спектрах возбуждений. Мы предприняли изучение кристаллов LiDyF_4 и LiHoF_4 в диапазоне субтерагерцовых частот 100-650 ГГц, с помощью электронного парамагнитного резонанса. Кристаллы редкоземельных фторидов были выращены в Казанском федеральном университете.

Ранее мы подробно исследовали разбавленные соединения $\text{LiYF}_4\text{:Dy}$ и $\text{LiYF}_4\text{:Ho}$ [1, 2]. Были измерены величины энергетических зазоров между низколежащими уровнями основных мультиплетов $^6\text{H}_{15/2}$ и $^5\text{I}_8$, измерены величины g-

факторов электронных состояний, установлены поляризационные зависимости спектров поглощения. Переход к концентрированным системам выявил, что методика регистрации спектров ЭПР, основанная на модуляции магнитного поля неэффективна из-за слишком больших величин ширин линий. Для регистрации спектров поглощения использовался чоппер с модуляцией 23 Hz. На фиксированных частотах терагерцового диапазона при развертке магнитного поля измерялся спектр пропускания по мощности. На рис.1 представлены линии поглощения в кристалле $\text{LiYF}_4:\text{Ho}$. Типы резонансных переходов обозначены парами цифр, которые в порядке возрастания соответствуют номерам штарковских уровней.

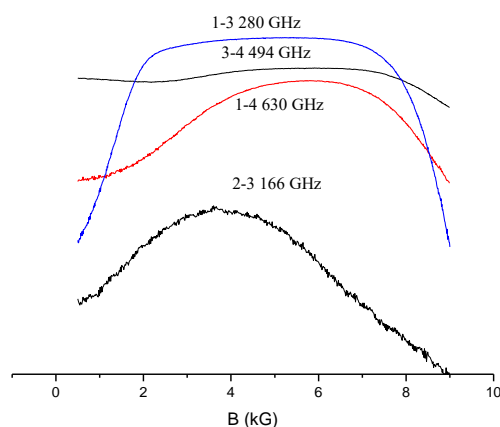


Рис.1. Вид линий поглощения в кристалле LiHoF_4 . Ориентация $B\parallel c$

Известно, что основным уровнем для этого соединения является некрамерсовый дублет (1, 2), далее следуют два возбужденных синглета (3 и 4). Измеряя линии поглощения на разных частотах, мы построили частотно-полевою зависимость резонансных переходов (рис.2). Эта зависимость согласуется с графиком, полученным ранее [3]. Однако, нам удалось наблюдать синглет-синглетный (3-4) переход, который авторами работы [3] не зарегистрирован. Причина этого, на наш взгляд, состоит в поляризационной зависимости спектров. У нас имелась возможность поворачивать поляризацию микроволновой

мощности, подающую на образец. Отметим, что, как и в работе [3] мы наблюдали дополнительные линии поглощения (2-3+1-2). Их природа до конца не ясна, но, возможно, связана с нелинейными эффектами. В целом поведение линий поглощения в магнитном поле дает возможность изменять степень поглощения терагерцовых волн.

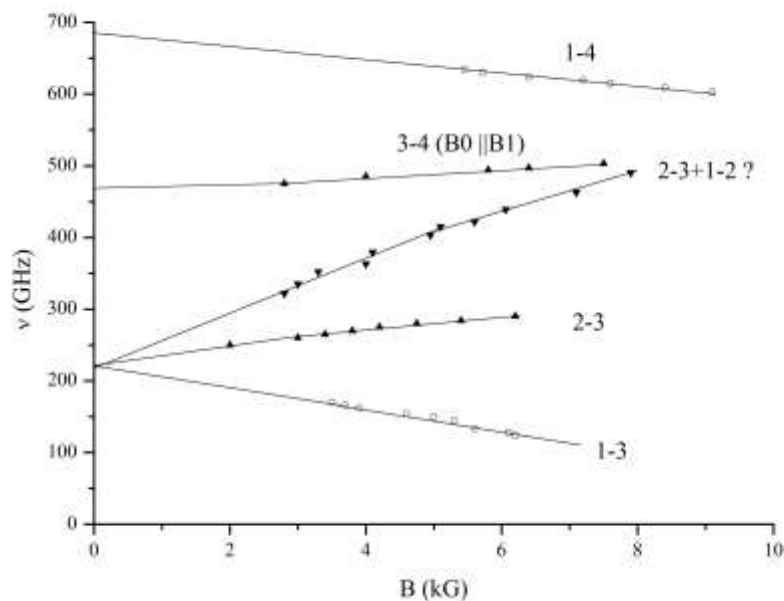


Рис.2. Частотно-полевая зависимость спектров ЭПР в кристалле LiHoF_4 для ориентации $B \parallel c$. Цифрами указаны штарковские уровни иона гольмия

Полученные зависимости можно использовать для регулировки чувствительности люминесцентных детекторов. Сравнение спектроскопических параметров концентрированной (LiHoF_4) и разбавленной ($\text{LiYF}_4:\text{Ho}$) систем показывает, что имеется лишь небольшое отличие в величинах штарковских расщеплений и g -факторов, но большая разница в величинах поглощений. Для кристалла LiDyF_4 ситуация резко отличается. Неожиданным экспериментальным фактом при переходе от разбавленной к концентрированной системе является сильно уменьшение штарковского расщепления между основным и первым возбужденным дублетом, а также значительное увеличение g -факторов. Ранее концентрированный кристалл LiDyF_4 не изучался в терагерцовом диапазоне и в литературе отсутствуют данные, которые позволили бы объяснить наши

результаты. Поскольку ионные радиусы иттрия и диспрозия отличаются не сильно, то причина значительного изменения кристаллического поля и g -факторов не ясна. Однако, с точки зрения приложений большие значения g -факторов, близкие к теоретическим пределам, позволят регулировать степень поглощения терагерцовых волн в большом частотном интервале при небольших изменениях магнитного поля. В тоже время, чтобы понять физику процессов в диспрозиевом образце необходимы измерения концентрационных серий.

Работа в КФТИ проводилась в рамках Госзадания ФИЦ КазНЦ РАН.

Список литературы:

1. G.S.Shakurov, M.V.Vanyunin, B.Z.Malkin, B.Barbara, R.Yu. Abdulsabirov, and S.L.Korableva // Appl. Magn. Reson.-2005-Vol.28.- 251-265.
2. Г.С. Шакуров., Б.З. Малкин, М.В. Ванюнин, С.Л Кораблева // ФТТ-2008.-Т.50, №.9-С.1559-15643.
3. J. Magarino, J. Tuchendler, P. Beauvillain, I. Larsen // Phys. Rev. B.- 1980.-Vol.21.- P.18-28.

АНАЛИЗ МОДЕЛИРОВАНИЯ РАССЕЯНИЯ СВЕТА НА БЭК РАЗРЕЖЕННОГО АТОМАРНОГО ГАЗА

Ю.А. Аветисян¹, Е.Д. Трифонов²

¹Институт проблем точной механики и управления, Саратовский научный
центр РАН, Россия, 410028 Саратов, ул. Рабочая 24, телефон
+7(8452)222376, Email yuaavetisyan@mail.ru

²Российский государственный педагогический университет им. А.И.
Герцена, Россия, 191186, С.-Петербург, Мойка 48,
телефон (812)3144885, Email thphys@herzen.spb.ru

An analysis of the modeling of laser light scattering on a Bose-Einstein condensate of a rarefied atomic gas confined in a harmonic trap is carried out.

Изучению различных эффектов, возникающих при взаимодействии лазерного света с бозе-эйнштейновским конденсатом (БЭК) атомарного газа, посвящено большое число экспериментальных и теоретических работ (см. [1-9] и цитируемую в них литературу). В настоящей работе мы проводим анализ моделирования сверхизлучательного рассеяния света на БЭК разреженного газа в гармонической ловушке, выполненного нами ранее [8, 9]. Динамика разреженного атомарного газа, удерживаемого в гармонической ловушке в одномерном приближении, может быть описана уравнением Шредингера следующего вида:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = \left[\hat{H}^0 - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \hat{\mathbf{d}} \cdot \mathbf{E}(x, t) + \frac{1}{2} m \Omega^2 x^2 \right] \Psi(x, t). \quad (1)$$

Здесь $\Psi(x, t)$ – атомная волновая функция, \hat{H}^0 – гамильтониан электронного состояния свободного двухуровневого атома, m – масса атома, $\hat{\mathbf{d}}$ – оператор дипольного момента атома, $\mathbf{E}(x, t)$ – вектор напряженности полного электрического поля (возбуждающего лазерного поля (накачки) и «вторичного» поля, создаваемого наведенной поляризуемостью конденсата),

$m\Omega^2 x^2/2$ — потенциальная энергия атома в одномерной гармонической ловушке с собственной частотой Ω .

Решение задачи предлагается проводить в два этапа. На первом этапе, продолжающемся в течение действия накачки относительно малой длительности, решается уравнение (1). Полученные решения позволяют найти уточненные значения импульсов отдачи p_0 для атомов конденсата при рассеянии лазерного излучения. На втором этапе, после выключения накачки, решается упрощенное уравнение Шредингера, следующее из уравнения (1), только для атома в основном электронном состоянии, получившего определенный импульс отдачи.

В наших работах [8, 9] было показано, что такие состояния близки к квантовым *когерентным* состояниям, впервые предложенным Е. Шрёдингером [10] и позже детально исследованным и успешно примененным Р. Глаубером [11] в области квантовой оптики. Поэтому на втором этапе (после отключения накачки) можно воспользоваться (для сравнения) аналитическим выражением для динамики квантовых *когерентных* состояний

$$|\psi(x, t)|^2 = \left(\frac{m\Omega}{\pi\hbar} \right)^{1/2} \exp \left(- \frac{m\Omega}{\hbar} \left[x - \frac{p_0}{m\Omega} \sin(\Omega t) \right]^2 \right), \quad (2)$$

которые описаны квадратом модуля соответствующей волновой функции.

Предложенный в настоящей работе подход представляется перспективным для использования в области атомной интерферометрии.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 125030403156-0 Разработка оптических методов и технологий измерения и управления свойствами технических и живых объектов на макро, микро и нано-уровнях).

Список литературы:

1. 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).
2. 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).
3. 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).
4. 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).
5. 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).
6. 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).
7. 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).
8. Ю.А. Аветисян, Е.Д. Трифонов, “Генерация когерентных атомных состояний при рассеянии света на БЭК,” *Оптика и спектроскопия* **132**, С. 999–1004 (2024).
9. Ю.А. Аветисян, Е.Д. Трифонов, “Динамика когерентных атомных волн при рассеянии света на БЭК разреженного газа,” *ЖЭТФ* **166**, С. 500–503 (2024).
10. E. Schrodinger, “Der stetige Übergang von der Mikro- zur Makromechanik,” *Naturwissenschaften*, **14**, 664 – 666, (1926).
11. Р. Глаубер. *Оптическая когерентность и статистика фотонов*. М.: Мир, 1966, 189 С.

ЭФФЕКТ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КВАДРУПОЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ В ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ $^{63}\text{Cu}^{2+}$ В МОНОКРИСТАЛЛЕ BaF_2

В.Ф. Тарасов, Р.Б. Зарипов, В.А. Уланов

*КФТИ – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН,
420029 Казань, Сибирский тракт, 10/7, тел. 8432720503, факс
8432725075,
tarasov@kfti.knc.ru*

Unusual resonance lines have been observed for a dimer associate of impurity $^{63}\text{Cu}^{2+}$ ions in a BaF_2 single crystal in continuous-wave electron paramagnetic resonance spectra recorded using a dielectric resonator. The phase of these lines was orthogonal to the phase of magnetic field modulation. We associate the appearance of these lines with the special features of the high-spin electron systems in resonance interaction with a microwave electromagnetic field. With sufficiently intense resonance excitation of magnetic dipole transitions, the magnetic dipole moment of the spin system is transformed into an electric quadrupole moment, while a reversible mutual transformation of dipole polarization and quadrupole alignment occurs in the spin system. Simultaneous excitation of magnetic dipole and electric quadrupole resonance transitions in the dielectric resonator of a spectrometer leads to the appearance of phase-shifted resonance lines.

Примесные парамагнитные ионы в диэлектрических кристаллах активно изучаются в качестве возможной материальной основы для практической реализации информационных технологий, основанных на законах квантовой механики. При описания динамики низкоспиновых систем с величиной спина $S = 1/2$ широко используются уравнения Блоха [1]. В этих уравнениях квантово-механический спин $S = 1/2$ представляют в виде вектора с тремя линейными переменными S_x , S_y и S_z . В теоретических работах [2-8] было показано, что для высокоспиновых систем с величиной спина $S > 1/2$ необходимо вводить спиновые переменные с более высокими степенями компонент спинового момента. Для спина $S = 1$ достаточно включить члены второго порядка, соответствующие квадрупольному моменту. Причем, в статье [8] было

теоретически показано, что при резонансном возбуждении высокоспиновой системы с величиной спина $S = 1$ магнитный дипольный момент не сохраняется по абсолютной величине. При этом дипольная поляризация спиновой системы преобразуется в динамический квадрупольный момент. Появления динамического квадрупольного момента следует ожидать только для высокоспиновых систем. Поэтому представляло интерес сравнительное исследование низкоспиновых и высокоспиновых парамагнитных центров одинаковой природы в одном и том же образце. Для этих экспериментов мы выбрали монокристалл BaF_2 , легированный ионами $^{63}\text{Cu}^{2+}$. Характерной особенностью этого образца является самоорганизация димерных ассоциатов меди, благодаря чему даже при небольшой концентрации примесных ионов концентрация димерных ассоциатов ионов меди сравнима с концентрацией одиночных ионов [9, 10]. Методика приготовления образцов описана в [11].

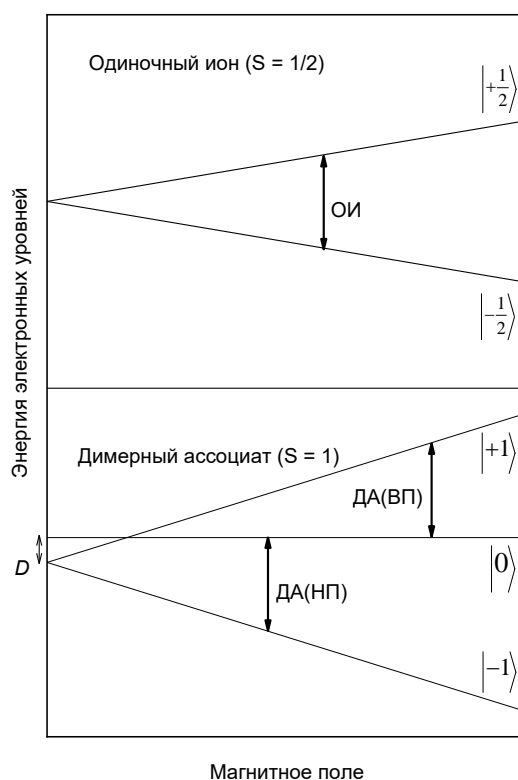


Рис. 1. Схема электронных уровней одиночного иона Cu^{2+} с эффективным спином $S = 1/2$ и димерного ассоциата с эффективным спином $S = 1$. Стрелками показаны резонансные переходы, наблюдаемые в ЭПР-спектроскопии

Два электронных уровня одиночного иона Cu^{2+} со спином $S = 1/2$ в нулевом магнитном поле двукратно вырождены, а в магнитном поле расщепляются пропорционально величине магнитного поля.

Димерный ассоциат описывается эффективным спином $S = 1$. В нулевом магнитном поле имеется начальное расщепление $D = 1095$ МГц между синглетом $S_z = 0$ и дублетом $S_z = \pm 1$. В магнитном поле, направленном вдоль главной магнитной оси центра, уровни $S_z = +1$ и $S_z = -1$ также расщепляются пропорционально величине магнитного поля. Схематически такая зависимость энергии электронных уровней от магнитного поля приведена на рис. 1.

Для одиночного иона на спектрах ЭРП может наблюдаться один резонансный переход (ОИ), для димерного ассоциата два перехода: низкополевой (ДА(НП)) и высокополевой (ДА(ВП)). Измерения спектров ЭПР проводились в X-диапазоне частот на спектрометре ELEXSYS E580 (Bruker) с диэлектрическим резонатором ER4118MD5W1. Для измерения фазы сигналов использовался режим квадратурного детектирования по модуляции, при котором сигнал записывался по двум каналам. В первом канале (синфазном) измерялась амплитуда сигнала, совпадающего по фазе с фазой модуляции магнитного поля, во втором канале (ортогональном) регистрировался сигнал, сдвинутый по фазе на 90 градусов. В статье [10] было показано, что сверхтонкая структура (СТС) и суперсверхтонкая структура (ССТС) спектров ЭПР одиночных ионов меди и димерных центров существенно различаются. Ядерный спин изотопа ^{63}Cu $I^{\text{Cu}} = 3/2$. Поэтому СТС одиночного иона содержит $(2I+1) = 4$ линии, соответствующие разрешенным переходам между электронно-ядерными уровнями с равными I_z . СТС димерного ассоциата образуется в результате взаимодействия двух электронных спинов с двумя ядрами меди, и СТС должна состоять из 16 разрешенных переходов. ССТС на спектрах обусловлена взаимодействием электронного спина Cu^{2+} со спинами ядер фтора ($I^{\text{F}} = 1/2$). Значительная разница СТС и ССТС спектров ЭПР одиночного иона и димерного ассоциата позволяет однозначно определить тип парамагнитного центра. На рис. 2

представлены спектры ЭПР ионов $^{63}\text{Cu}^{2+}$ в монокристалле BaF_2 , записанные при разной мощности микроволнового излучения P .

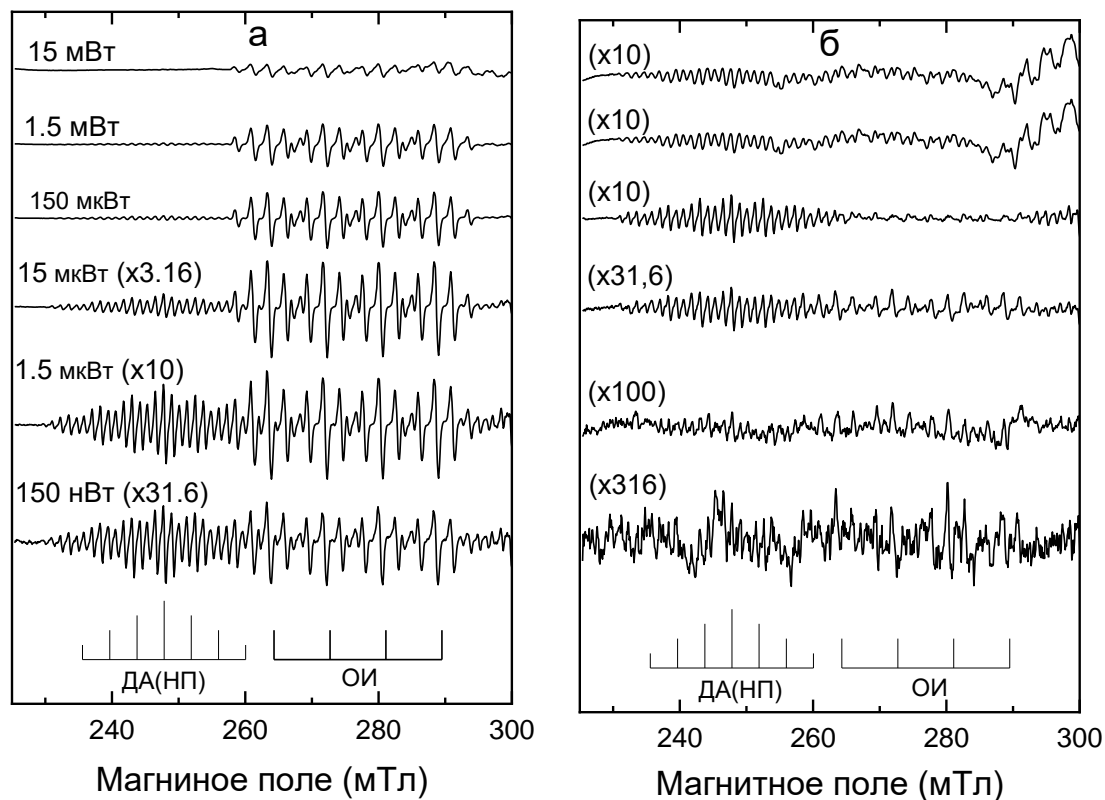


Рис. 2. Спектры ЭПР ионов $^{63}\text{Cu}^{2+}$ в BaF_2 , записанные на частоте спектрометра 9.732 ГГц при различной мощности микроволнового излучения, показанной над спектрами в левой части рис. 1а. Синфазные и ортогональные по фазе сигналы модуляции магнитного поля представлены на рис. 1а и 1б соответственно. Коэффициент масштабирования спектров указан в круглых скобках. $B_0 \parallel [100]$

В нижней части рисунков приведена сверхтонкая структура спектров низкополевого спектра димерного ассоциата (ДА(НП)) и одиночного иона (ОИ). Видно, что амплитуды линий на спектрах одиночного иона и димерного ассоциата по разному зависят от мощности микроволнового излучения P . Для одиночного иона амплитуда синфазных линий ЭПР в диапазоне микроволновой мощности от $150 \text{ нВт} < P < 15 \text{ мкВт}$ приблизительно пропорциональна \sqrt{P} . При увеличении P зависимость интенсивности сигнала от \sqrt{P} отклоняется от линейной. Это связано с эффектом насыщения резонансного

перехода. Для димерного ассоциата ситуация существенно отличается. Синфазный сигнал пропорционален \sqrt{P} только до $P = 1.5$ мкВт. Затем с увеличением мощности интенсивность синфазных сигналов резко уменьшается. В то же время заметные сигналы димерного ассоциата появляются на ортогональных спектрах. Интенсивность этих сигналов при $P > 15$ мкВт превышает интенсивность синфазных сигналов. На рис. 3 представлены зависимости интенсивности различных составляющих спектров от величины P . Данные для одиночного иона и димерного ассоциата нормализованы по амплитуде синфазного сигнала, регистрируемого при минимальной мощности.

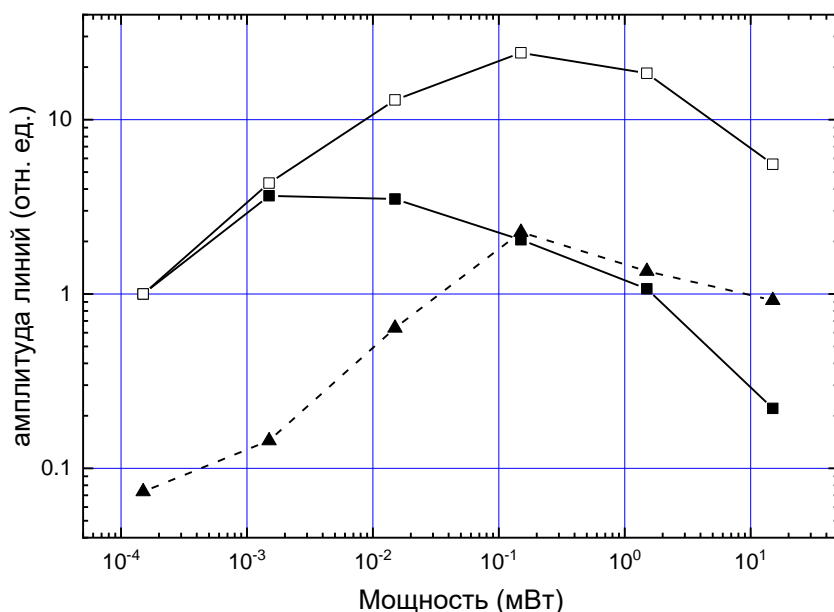


Рис. 3. Зависимость амплитуды линий в спектрах ЭПР ионов Cu^{2+} в BaF_2 от мощности микроволнового излучения. Пустые и заполненные квадраты соответствуют синфазным спектрам одиночного иона и димерного ассоциата соответственно. Заполненные треугольники соответствуют ортогональным спектрам димерного ассоциата, линии соединяют экспериментальные данные между собой

Мы считаем, что появление резонансных линий димерного ассоциата с ортогональной фазой связано с возбуждением в спиновой системе электрических квадрупольных переходов между состояниями динамического квадрупольного момента,

создаваемого возбуждением магнитных дипольных переходов в соответствии с выводами работы [8]. Скорость этого преобразования определяется частотой нутации S_z -составляющей дипольного магнитного момента во вращающейся системе координат при резонансном возбуждении, которая пропорциональна величине магнитной компоненты микроволнового поля B_1 . Величина динамического квадрупольного момента зависит от соотношения двух конкурирующих процессов: нутации спинов при резонансном возбуждении и релаксационных процессов, возвращающих спиновую систему в равновесное состояние. Порог формирования динамического квадрупольного момента и соответствующее появление аномальной составляющей резонансной линии соответствуют равенству скорости нутации и скорости релаксации спиновой системы. Этот же порог соответствует началу насыщения резонансного перехода.

Электрические квадрупольные переходы, возбуждающиеся взаимодействием градиента электрического поля E_1 с динамическим квадрупольным моментом, существенно влияют на спиновую динамику. В этом случае дипольный и квадрупольный осцилляторы связаны отношением ведущий-ведомый. Модуляция магнитного поля приводит к изменению резонансной частоты дипольного осциллятора, что, в свою очередь, приводит к изменению резонансной частоты квадрупольного осциллятора. Когда магнитное поле увеличивается во время модуляции, фаза дипольного осциллятора опережает фазу квадрупольного осциллятора. А при уменьшении магнитного поля фаза дипольного осциллятора отстает от фазы квадрупольного осциллятора. В результате возникает осциллирующий знакопеременный сдвиг фазы между взаимодействующими магнитным дипольным и электрическим квадрупольным моментами. Знак этого сдвига дважды меняется в течение периода модуляции. Это приводит к осциллирующему обмену энергии между этими двумя осцилляторами. Скорость этого обмена пропорциональна скорости модуляции магнитного поля, то есть она смещена на 90° относительно фазы модуляции.

В результате этих процессов в спектрах ЭПР появляется сигнал, фаза которого ортогональна фазе модуляции магнитного поля.

Запись спектров в режиме квадратурного детектирования позволяет определить сдвиг фазы сигнала ЭПР димерного ассоциата относительно фазы модуляции магнитного поля. Зависимость этого фазового сдвига от микроволновой мощности представлена на рис. 4.

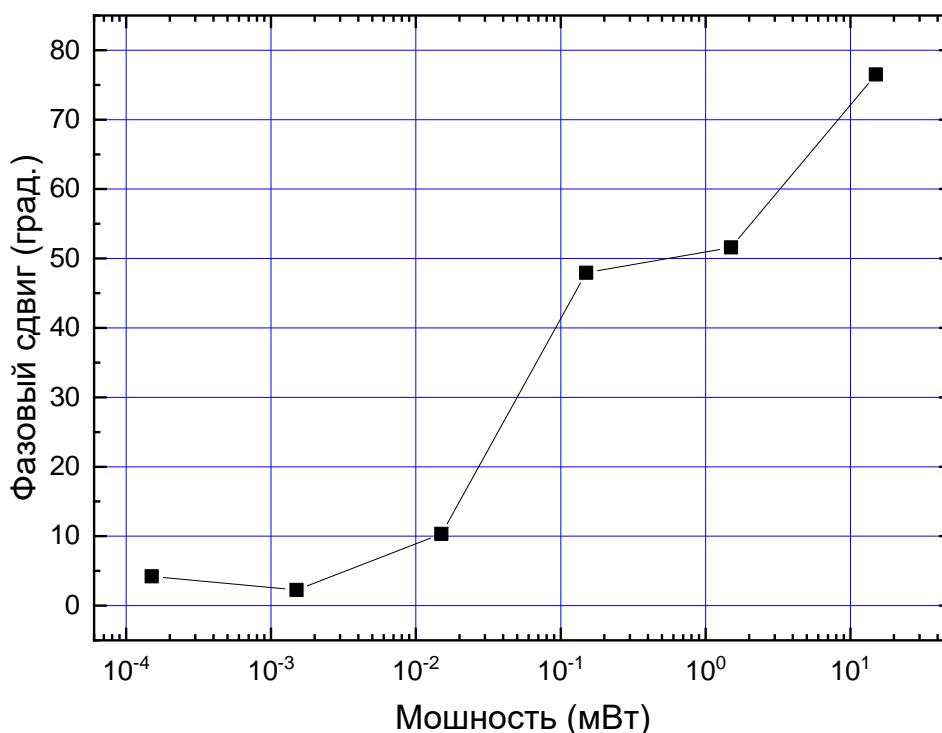


Рис. 4. Зависимость фазового сдвига между сигналом ЭПР димерного ассоциата и фазой модуляции магнитного поля от мощности микроволнового излучения. Значки соответствуют экспериментальным данным, линии соединяют значки между собой

Список литературы:

1. F. Bloch, Phys. Rev. **70**, 460 (1946)
2. U. Fano, Phys. Rev. **133**, B828 (1964)
3. К. Блум. Теория матрицы плотности и ее приложения. Москва, Мир, 1983, гл.4. (K. Blum, Density Matrix: Theory and Applications, Plenum Press, New York and London, 1981, Ch. 4.)

4. Д.А. Варшалович, А.Н. Москалев, В.К. Херсонский. Квановая теория углового момента. Наука, Ленинград, 1975, гл. 2. (D.A. Varshalovich, A.N. Moskalev, V.K. Khersonskii, Quantum Theory of Angular Momentum, World Scientific, Singapore, 1988, Ch. 2.)
5. R.C. Hilborn, L.R. Hunter, K. Johnson, S.K. Peck, A. Spencer, J. Watson., Phys. Rev. A **50**, 2467 (1994)
6. R. Wieser, Phys. Rev. B **84**, 054411 (2011).
7. H.-J. Stöckmann, D. Dubbers, New J. Phys. **16**, 053050 (2014).
8. К.М. Салихов, ЖЭТФ, **162**, 630, (2022).
9. М.М. Зарипов, В.А. Уланов, ФТТ, **31**, 254 (1989).
10. S.K. Hoffmann, J. Goslar, S. Lijewski, V.A. Ulanov, J. Chem. Phys. **127**, 124705 (2007).
11. Р.Б. Зарипов, В.Ф. Тарасов, В.А. Уланов. Магнитоэлектрический спиновый резонанс димерных ассоциатов $^{63}\text{Cu}^{2+}$ в монокристалле BaF_2 . Письма в ЖЭТФ, **121**, 51–56 (2025).

СПЕКТРОСКОПИЯ ИК-ОТРАЖЕНИЯ КРИСТАЛЛА LiNbGeO_5

Н.Н. Новикова, В.А. Яковлев, А.Д. Молчанова, С.А. Климин

*Институт спектроскопии РАН, 108840 Москва, Троицк,
novik@isan.troitsk.ru

Исследованы спектры отражения инфракрасного (ИК) излучения суперионного кристалла LiNbGeO_5 . Литий-ниобиевый германат LiNbGeO_5 является с одной стороны, привлекательным нелинейным $\chi^{(3)}$ материалом для реализации твердотельных лазерных преобразователей видимого, ближнего и среднего инфракрасного (ИК) диапазонов спектра [1, 2], а с другой стороны, он является кристаллом с суперионной проводимостью $\sigma_a(570 \text{ K}) = 2 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$ [3, 4]. Согласно [5] LiNbGeO_5 является новым материалом с высокой долговечностью, перспективным для использования в качестве анода для литий-ионных аккумуляторов.

Изучение фононного спектра данного кристалла важно как для исследования процессов релаксации, так и динамики участия лития в проводимости. Поэтому мы исследовали спектр ИК-активных фононов кристалла LiNbGeO_5 по спектрам ИК-отражения [6].

Методы исследования

Прозрачные кристаллы LiNbGeO_5 были выращены методом Чохральского из стехиометрического расплава на физическом факультете МГУ им. Ломоносова. Для проведения оптических исследований был вырезан кристалл размером примерно $6 \times 6 \times 6 \text{ mm}$, грани которого были направлены вдоль кристаллографических осей a , b и c .

Инфракрасные спектры отражения были измерены в s-поляризации при комнатной температуре на Фурье-спектрометре Bruker IFS 66 с отражательной приставкой при угле падения, близком к нормали (13°). Регистрация слабых фононов в низкочастотной области проводилась на Фурье-спектрометре BRUKER IFS125HR при помощи германиевого болометра,

работающего при гелиевых температурах. Спектральное разрешение составляло 4 см^{-1} .

Для расчета диэлектрических проницаемостей использовался дисперсионный анализ спектров отражения [7]. Спектры были аппроксимированы в рамках модели независимых лоренцевских осцилляторов с использованием программ SCOUT [8, 9] и RefFIT [10]. Частотно-зависимый коэффициент отражения $R(\nu)$ вычислялся по формулам Френеля. Затем минимизировалось среднеквадратичное отклонение рассчитанного спектра от экспериментального. При этом комплексная диэлектрическая проницаемость была представлена как сумма вкладов N затухающих осцилляторов.

Кристаллическая структура LiNbGeO_5 имеет пространственную группу симметрии D^{16}_{2h} с установкой $Pnma$, в которой примитивная ромбическая ячейка кристалла LiNbGeO_5 содержит четыре формульные единицы, т. е., 32 атома, обладающих 96-ю степенями свободы, и таким же количеством нормальных колебательных мод. Зная позиции атомов в структуре LiNbGeO_5 [1, 11], и используя таблицы из работы Porto [12], мы провели фактор-групповой анализ. В результате было получено следующее выражение для ИК-мод:

$$\Gamma^{\text{IR}} = 15B_{1u}(E||c) + 10B_{2u}(E||b) + 15B_{3u}(E||a) \quad (1)$$

Обозначения в скобках относятся к разрешенным компонентам электрического дипольного момента.

Результаты и обсуждение

Спектры отражения для поляризации излучения вдоль трех кристаллографических осей (a , b и c) представлены на Рис. 1. Количество явно наблюдаемых сильных фононов (9 B_{1u} , 7 B_{2u} , и 10 B_{3u}) меньше ожидаемого по формуле (1). Данные расчета из первых принципов помогли нам сосредоточиться на подробном исследовании низкочастотной спектральной области с целью поиска недостающих фононов. Полученные после накопления с использованием чувствительного в дальней ИК области болометра данные представлены на вставках к рис. 1. В результате, были экспериментально зарегистрированы

дополнительные к сильным, слабые фоновые моды, ТО-частоты которых соответствуют положению пиков, указанных стрелками.

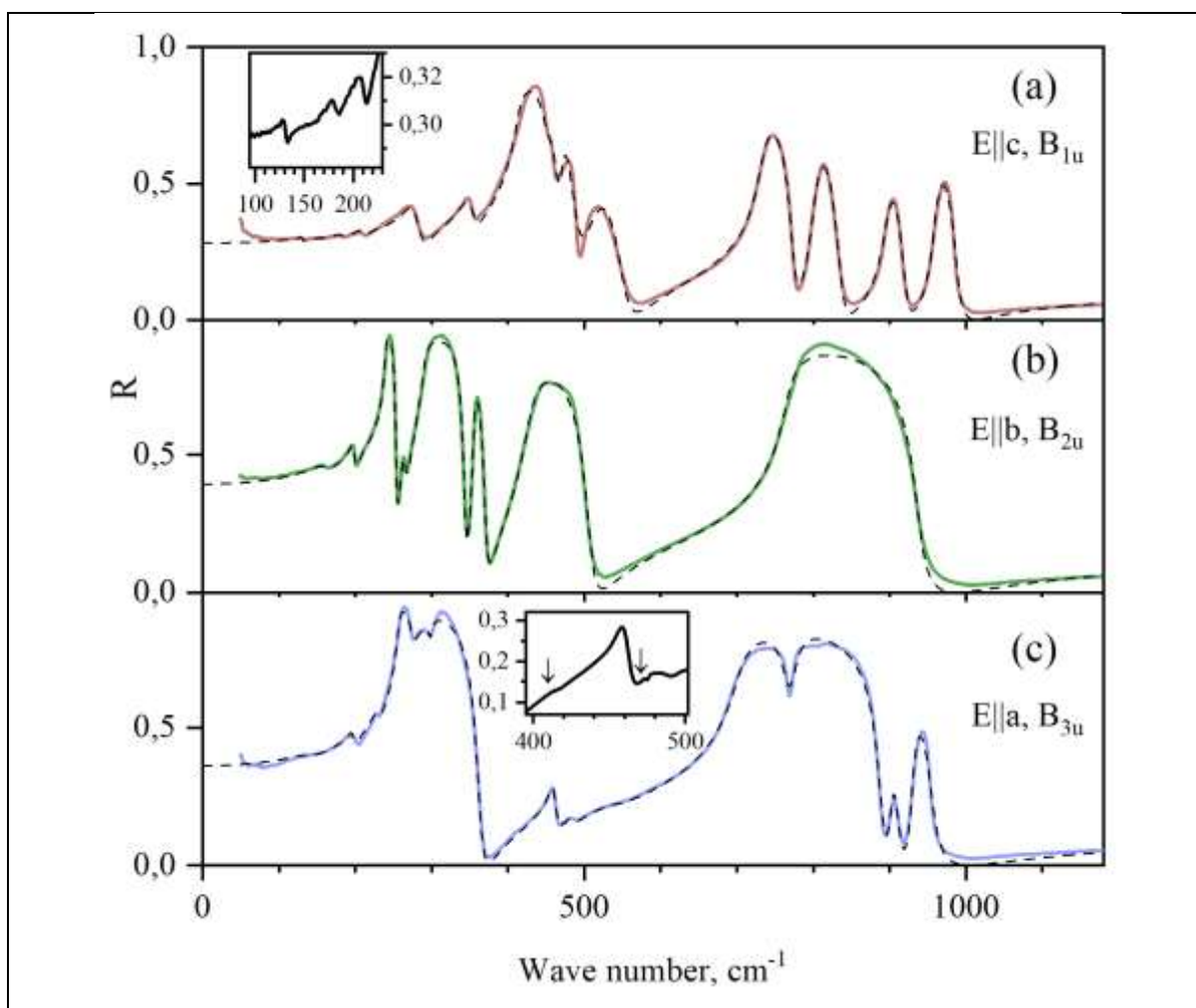


Рис.1. Экспериментальные спектры ИК отражения (толстые цветные линии) кристалла LiNbGeO_5 , для трех конфигураций падающего света. (a) Моды B_{1u} в поляризации $E||a$, (b) $B_{1u} - E||b$, (c) $B_{1u} - E||c$. Штриховые линии - рассчитанные спектры. На вставках показаны слабые ИК колебательные моды в спектрах отражения кристалла LiNbGeO_5 . Стрелочками обозначены самые слабые моды

Проведен расчет спектров отражения в рамках модели независимых лоренцевских осцилляторов. Результат представлен на Рис.1 штриховыми линиями. Получены в результате наилучшей подгонки значения частот, сил осцилляторов и констант затухания. При этом значения высокочастотной

диэлектрической проницаемости составляли $\epsilon_{a\infty} = 4,38$, $\epsilon_{b\infty} = 4,79$ и $\epsilon_{c\infty} = 4,4$.

Количество найденных в эксперименте колебательных мод совпадает с ожидаемым в рамках фактор-группового анализа для мод симметрии V_{1u} и V_{3u} . Для симметрии V_{2u} удалось зарегистрировать восемь экспериментальных частот из десяти ожидаемых. Наличие хорошо разделенных по поляризациям спектров говорит о хорошем качестве кристалла и подвергает сомнению предположение о разупорядочении кристаллической структуры [1,11]. Экспериментальные и рассчитанные частоты хорошо согласуются для большинства фононных мод.

Когда частота слабой моды попадает в интервал ТО-ЛО сильной моды той же симметрии, она проявляется в виде провала на вершине полосы отражения сильной моды (полосы остаточных лучей). При этом продольная частота слабой моды может стать меньше по величине, чем поперечная частота. Это явление инвертированных фононов, которые мы наблюдаем в нашей работе. На вершине сильной и широкой полосы отражения, соответствующей фонону V_{3u} с частотой $\nu_{TO} = 703 \text{ см}^{-1}$, наблюдается провал, обусловленный фононом V_{3u} с частотой $\nu_{TO} = 773 \text{ см}^{-1}$. ТО и ЛО частоты последнего фонона инвертированы. Также инвертированным является фонон V_{3u} с частотой $\nu_{TO} = 299 \text{ см}^{-1}$.

Заключение

Исследован фононный спектр кристалла LiNbGeO_5 методом ИК спектроскопии. Измерены ИК спектры отражения в поляризованном свете. Моделирование спектров отражения дало параметры фононных мод кристалла LiNbGeO_5 . Получено хорошее согласие экспериментальных и рассчитанных частот. Рассчитаны спектральные зависимости диэлектрической проницаемости (мнимая и действительная часть), и функции потерь в ИК-области спектра. Обнаружены два инвертированных фонона симметрии V_{2u} .

Авторы благодарят Б.В.Милля за предоставленный образец и В.А. Чернышева за проведенные расчеты из первых принципов.

Работа выполнена с использованием оборудования УНУ ИСАН «Многофункциональная широкодиапазонная спектроскопия высокого разрешения», <http://www.ckp-rf.ru/usu/508571>. Работа авторов В.А.Я., Н.Н.Н. и С.А.К. выполнена в рамках госзадания № FFUU-2025-0004. А.Д.М. благодарит проект № FFUU-2024-0004.

Список литературы:

- [1] A.A. Kaminskii, H.J. Eichler, D. Grebe, R. Macdonald, J. Findeisen, S.N. Bagayev, A.V. Butashin, A.F. Konstantinova, H. Manaа, R. Moncorge, F. Bourgeois, G. Boulon. *Optical Materials*, **10**, 4, 269 (1998). [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(98\)00010-X](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(98)00010-X).
- [2] A.A. Kaminskii, A.V. Butashin, H.J. Eichler, D. Grebe, R. Macdonald, J. Findeisen, the XXI Reading for S.I. Vavilov's Memory, Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, March 24, 1997, Moscow.
- [3] S.Yu. Stefanovich, B.V. Mill, and A. Mosunov, *Abstr. 7th Int. Seminar on Ferroelastic Physics, Kazan L3 (25–27 June 1997)*.
- [4] С.Ю. Стефанович, В.В. Фомичев, В.В. Коновалова, А.В. Мосунов, Б.В. Милль. *Вестник МИТХТ*, **4**, 1, 88 (2009).
- [5] X. Cao, Y. Cao, H. Peng, Y. Cao, H. Zhu, N. Wang, X. Dong, C. Wang, Y. Liu, J. Wu, and Y. Xia. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **9**, 35, 11883 (2021).
- [6] В.А. Яковлев, Н.Н. Новикова, А.Д. Молчанова, В.А. Чернышев, С.А. Климин. ИК-активные фононы суперионного кристалла LiNbGeO_5 . *Физика твердого тела*, **66**(6), 981 (2024), DOI: 10.61011/FTT.2024.06.58255.103.
- [7] A.S. Barker Jr., *Phys.Rev.* **132**, 1474 (1963).
- [8] W. Theiß, *The SCOUT through CAOS, Manual of the Windows application SCOUT*.
- [9] M. Krüger, S. Hilbrich, M. Thönissen et al. *Optics Communications*. **146**, 309 (1998)
- [10] A.B. Kuzmenko. *Review of Scientific Instruments*, **76**, 083108 (2005).
- [11] Е.Л. Белоконева, Б.В. Милль, А.В. Буташин. *Кристаллография*. **30**, 2, 290 (1985).
- [12] D.L. Rousseau, R.P. Bauman, S.P.S Porto. *J. Raman Spectrosc.* **10**, 1, 253 (1981).

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ОКСОХЛОРИДНЫХ СВИНЦОВО-ТЕЛЛУРИТНЫХ СТЁКОЛ, ЛЕГИРОВАННЫХ Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+}

А.В. Бакаева¹, Д.А. Бутенков², П.В. Стрекалов¹, Н.П. Симоненко²,
Р. Loiko³, О.Б. Петрова¹

¹ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9

²ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31,

³Centre de Recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique, Université de Caen Normandie, 14000 Caen, France

petrova.o.b@muctr.ru

Glass-precursors for the $PbCl_2$ - TeO_2 system, where $x = 10 - 50$ mol.%, including doped Dy^{3+} , Ho^{3+} and Er^{3+} , were synthesized. Crystallization of glasses at temperatures corresponding to crystallization peaks on DSC curves was studied, and the phases formed were determined. Glass-ceramics with one crystalline phase of lead chloride were obtained.

Стеклокристаллические материалы (СКМ) получены термической обработкой стёкол-прекурсоров в системе $PbCl_2$ - TeO_2 . Часть полученных образцов СКМ содержала одну кристаллическую фазу $PbCl_2$, что было подтверждено рентгенофазовым анализом (РФА) и спектроскопией комбинационного рассеяния света (КРС). На основе этих стёкол-прекурсоров получены образцы СКМ, легированной Dy^{3+} , Ho^{3+} и Er^{3+} и исследованы их спектрально-люминесцентные свойства.

Развитие устройств инфракрасной фотоники стремительно растёт. Для этих приложений необходимы технологичные, дешёвые и эффективные источники излучения среднего инфракрасного (СИК) диапазона. По этой причине разработка и исследование новых материалов для среднего инфракрасного диапазона является актуальной задачей. Перспективными материалами для среднего инфракрасного диапазона являются различные галогениды тяжёлых металлов, в частности кристаллы хлорида свинца. Благодаря малым значениям энергии фононов снижается вероятность безызлучательной многофононной

релаксации, что делает кристаллы хлорида свинца многообещающими матрицами для применений СИК диапазона. Однако кристаллический хлорид свинца обладает рядом недостатков, таких как гигроскопичность и посредственные механические характеристики. Нивелировать эти недостатки возможно при получении стеклокерамических материалов с кристаллитами хлорида свинца, окруженными «защитной» оксидной матрицей стекла. Таким образом, стеклокерамические материалы совмещают в себе наиболее привлекательные качества как кристаллического хлорида свинца, с его малыми энергиями фононов и широким окном прозрачности, так и достоинства оксидной аморфной матрицы, а именно хорошие механические и эксплуатационные характеристики. При этом нивелируются недостатки в виде гигроскопичности, плохих механических характеристиках и высокой вероятности безызлучательных релаксаций.

В литературе отсутствуют данные о получении стеклокерамики с кристаллической фазой PbCl_2 . Польской научной группой была предпринята попытка получить кристаллическую фазу PbCl_2 в матрице стекла ($\text{PbCl}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$). Однако [1] желаемая кристаллическая фаза не была получена, вместо PbCl_2 в данной работе была получена фаза PbWO_4 . Это могло быть связано с неоптимальным составом и условиями синтеза стеклокерамики. Другой попыткой получения кристаллической фазы PbCl_2 в матрице стекла была работа [2], но концентрация PbCl_2 (4 мол.%) оказалась слишком маленькой для получения кристаллической галогенидной фазы.

В нашей работе стекла-прекурсоры, с общей формулой $x\text{PbCl}_2\text{-(100-x)TeO}_2$, где $x = 10 - 50$ мол.%, были синтезированы при 800 °С в закрытых корундовых тиглях, затем расплав отливали в стальные формы и отжигали около температуры стеклования. В качестве исходных компонентов использовали реактивы чистотой не хуже ОСЧ. Синтез стеклокерамики проводили на основании данных ДСК, которые показали по одному пику кристаллизации для составов с $x = 10\text{-}30$ мол.%, и по два пика для составов с $x = 40\text{-}50$ мол.%. Кристаллизацию стёкол-прекурсоров производили путем термообработки при

температурах, соответствующих пикам кристаллизации. Образцы, содержащие 50 мол.% PbCl_2 и термообработанные при температуре ниже 400 °С, являются полупрозрачными (рис.1).

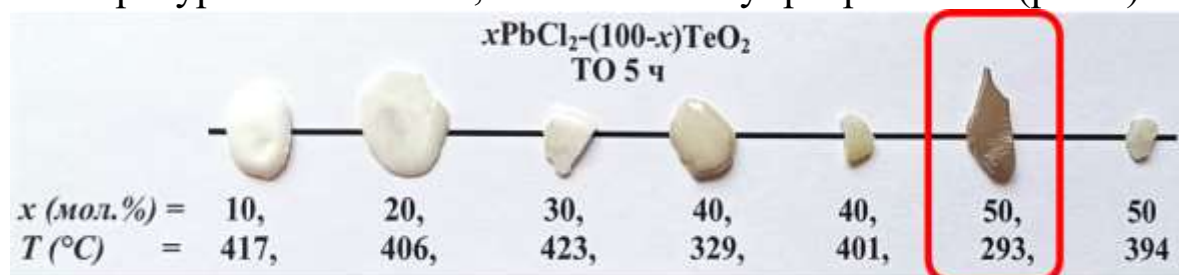


Рис. 1. Фотографии полученных образцов стеклокерамики

Методом РФА было установлено, что в образцах содержащих 10-30 мол.% PbCl_2 кристаллизуется фаза оксида теллура. В образцах, содержащих 40-50 мол. % PbCl_2 , при термообработке при низкотемпературном пике кристаллизации (329 и 293°С, соответственно), формируется фаза хлорида свинца, а при высокотемпературном пике кристаллизации (401 и 394°С) происходит совместное образование фаз хлорида свинца и оксида теллура. Можно отметить, что рефлекс хлорида свинца при низкотемпературной кристаллизации заметно уширены, что свидетельствует об малых размерах кристаллитов, которые обеспечивают сохранение частичной прозрачности материала (рис.2а). Структуру образцов стеклокерамики исследовали методом спектроскопии КРС (рис. 2б). Коротковолновую область до 300 см^{-1} , приписывают колебательным модам, связанным с атомами тяжелых металлов, а также галогенидных соединений с преимущественно ионным характером связей. Длинноволновая область свыше 300 см^{-1} , в основном приписывается колебаниям теллур-кислородных структурных группировок. В спектре СКМ, который был получен при низкотемпературном пике кристаллизации, видно появление узких пиков в низкочастотной области, соответствующих колебаниям связей Pb-Cl , при этом высокотемпературная область спектра практически не отличается от спектра исходного стекла. При термообработке при высокотемпературном пике кристаллизации появляются узкие пики, соответствующие колебаниям тригональных бипирамид TeO_4 .

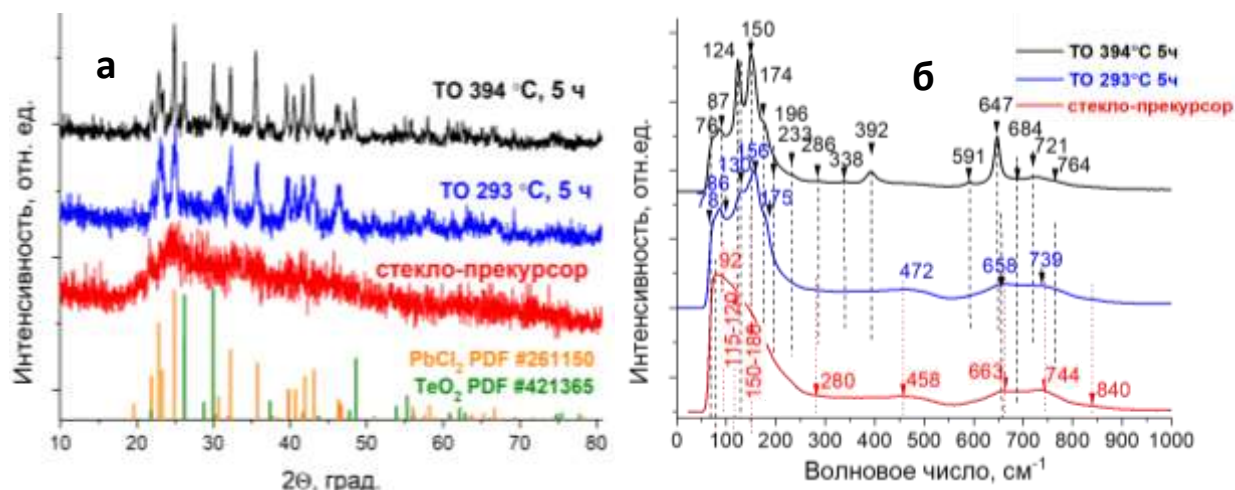


Рис. 2. Кристаллизация стекла состава $50PbCl_2-50TeO_2$ при разных температурах:

а) дифрактограммы СКМ, б) спектры КРС

Таким образом, определены составы стекол-прекурсоров и условия для получения СКМ с одной кристаллической фазой хлорида свинца. Такие стекла были легированы фторидами Dy, Ho и Er и термообработаны при температуре $293^{\circ}C$ в течении 20 ч. Это время не является оптимальным для получения прозрачных СКМ, а пробным для получения наибольшего выхода целевой фазы, поэтому полученные образцы полупрозрачны, с заметной зависимостью светопропускания от длины волны, вызванной большим рассеянием особенно в коротковолновой части спектра (рис.3). Образцы, закристаллизованные при высокотемпературном пике кристаллизации ($394^{\circ}C$) даже в течение 2 часов полностью непрозрачны.

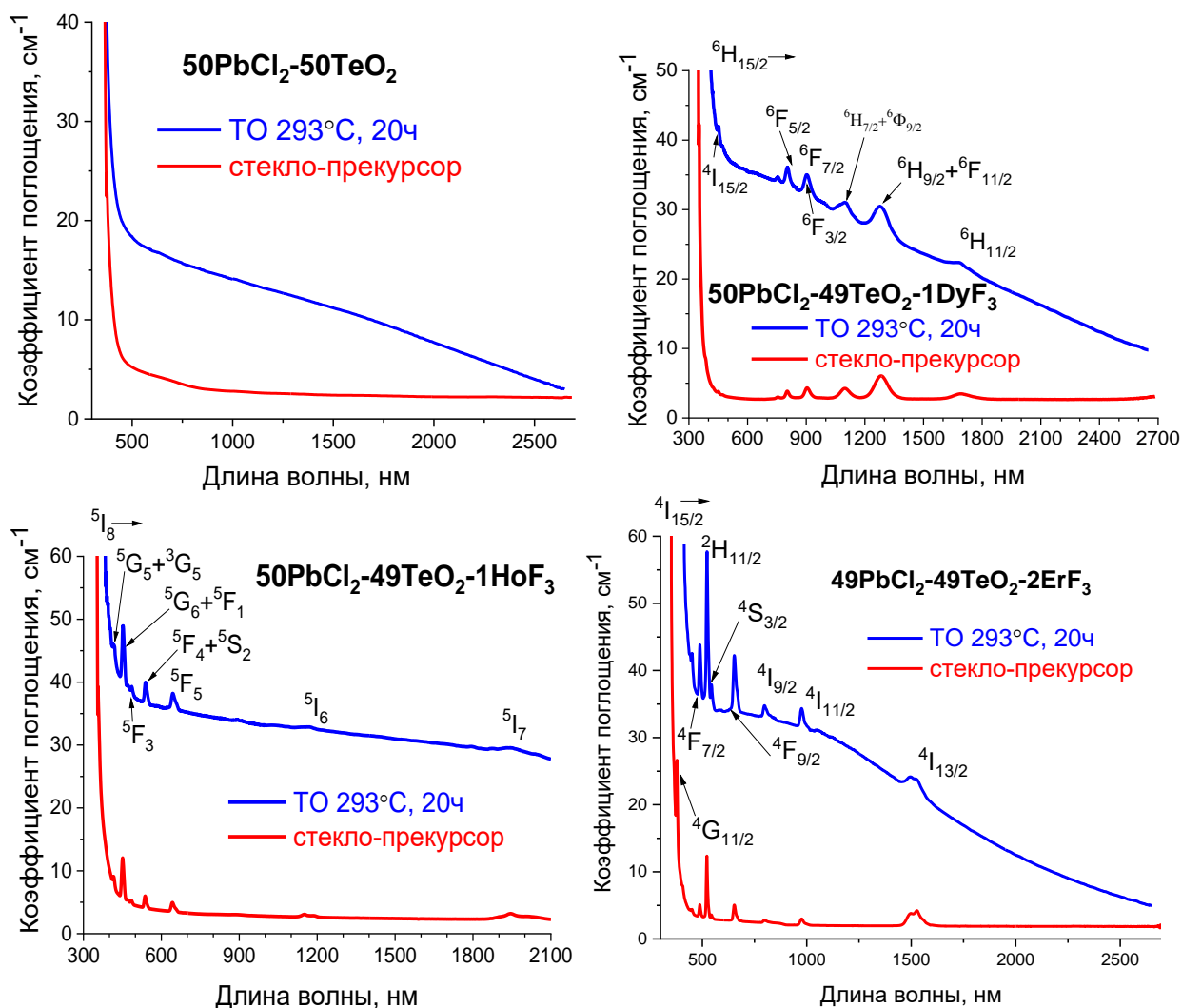


Рис. 3. Спектры поглощения стекол-прекурсоров и СКМ на их основе

Спектры люминесценции СКМ были исследованы в видимом диапазоне (рис. 4).

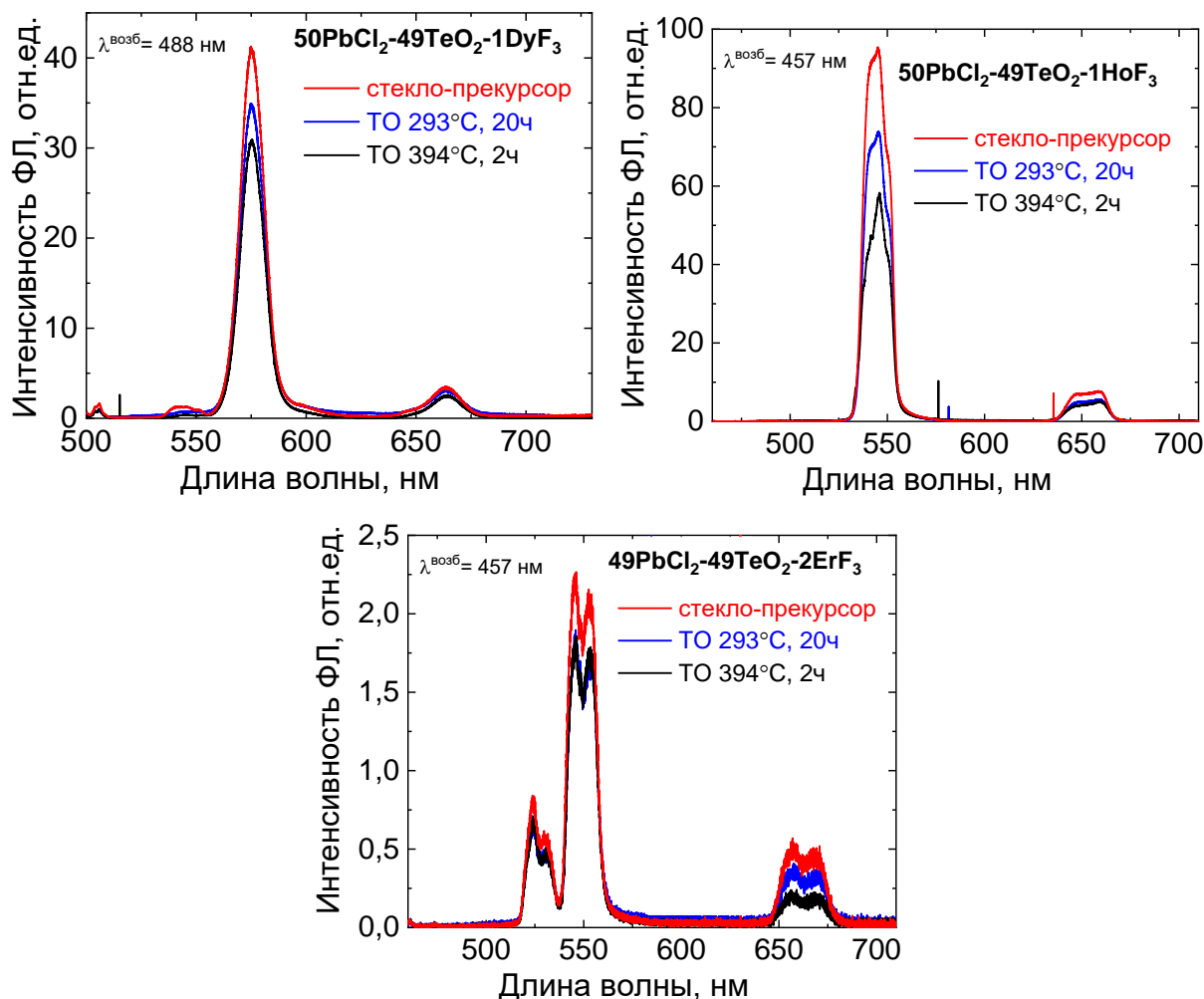


Рис. 4. Спектры люминесценции стекол-прекурсоров и СКМ на их основе

Стекла и СКМ проявляют типичные полосы люминесценции соответствующих редкоземельных ионов. В спектрах люминесценции заметных изменений не наблюдается. Небольшое сужение спектральных линий можно увидеть только у СКМ, активированных гольмием. Таким образом, вопрос об эффективности вхождения редкоземельных активаторов в формирующиеся кристаллиты хлорида свинца остается открытым.

В работе синтезированы стекла-прекурсоры в системе $\text{PbCl}_2\text{-TeO}_2$, где $x = 10 - 50$ мол.%, в том числе активированные Dy^{3+} , Ho^{3+} и Er^{3+} . Исследована кристаллизация стекол при температурах, соответствующих пикам кристаллизации на кривых ДСК, установлены образующиеся фазы. Получены

стеклокристаллические материалы с одной кристаллической фазой хлорида свинца.

Список литературы:

1. Pisarska J., Lisiecki R., Dominiak-Dzik G. et al. Influence of PbX_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) content and thermal treatment on structure and optical properties of lead borate glasses doped with rare earth ions // *Optica Applicata*. 2010. V. 40, № 2. P. 351-358.
2. Аванесов С.А., Ватлина М.И., Игнатьев Б.В. и др. Люминесценция ионов Er^{3+} в свинецфторхлоргерманатных стеклах и стеклокерамиках // *Экологический вестник научных центров ЧЭС*. 2009. № 4. С. 5-13.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПАРОГАЗОВОГО ФАКЕЛА МЕТАЛЛОВ ПРИ ЛАЗЕРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

А.А. Бойко

*Учреждение образования «Гродненский государственный
университет имени Янки Купалы», кафедра теоретической физики и
теплотехники, 230024, г. Гродно, ул. Поповича 50,
e-mail: alexander.boycko@mail.ru*

The paper describes a model of vapor-gas formation formed under the action of laser irradiation on metal samples in liquid. In the course of the work, a computer model was created, which produces a numerical solution of the equations of hydrodynamics. By changing the model parameters, it is also possible to study the dependence of the quantities under consideration on the quantitative parameters of the environment.

Keywords: laser radiation, steam-gas flame, metals, computer modeling

В настоящее время лазерные технологии имеют широкое распространение в промышленности: лазеры используются, в первую очередь, для резки, сверления и сварки различных материалов [1, 2]. С помощью испарения металлов импульсным лазерным излучением также получают наночастицы с размерными параметрами, зависящими от материала и условий лазерной абляции [3-6]. Лазерная обработка может вестись как в газовой среде, так в жидкости. На сегодняшний день процессы, происходящие при действии лазерного излучения на материалы, находящиеся в газе, достаточно хорошо изучены. Однако исследований лазерного воздействия на образцы материалов, находящиеся в жидкости недостаточно. Ещё менее изучены механизмы действия лазерного излучения на цветные металлы в жидкой среде. Одним из эффективных методов исследования явления развития парогазового облака является компьютерное моделирование.

Целью данной работы являлось моделирование процессов, протекающих на поверхности мишени (свинец), находящейся в воде при воздействии лазерного излучения с плотностью мощности 10^6 Вт/см² и исследование зависимости скорости газа и

пара, плотности, температуры и давления от массы испарённой жидкости в момент времени 10 нс от начала воздействия.

В математическую модель данного процесса входят уравнение Эйлера, уравнение непрерывности, уравнение тепломассопереноса и уравнение состояния

Так как изучаемый нами процесс развивается радиально и обладает радиальной симметрией, то данные уравнения наиболее целесообразно решать в сферических координатах, поскольку они будут содержать только производные по радиусу.

Для примера, согласно данной модели, рассчитана зависимость скорости течения водяного пара в приграничной зоне парогазового образования от массы испаренной воды при облучении образца свинца. Стоит отметить, что масса испаренной воды коррелирует с энергией импульса.

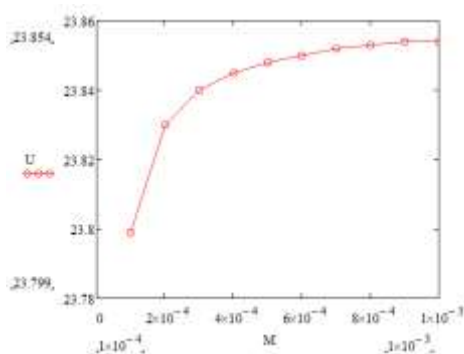


Рис. 1. График зависимости скорости водяного пара в приграничных зонах парогазового образования от массы испаренной жидкости

На рисунке 1 изображена зависимость скорости течения водяного пара в зоне парогазового пузыря, расположенной у его границы, от массы испаренной воды в момент времени 10 нс от начала воздействия. На данном графике прослеживается нелинейная зависимость скорости течения пара от рассматриваемого параметра. Более того, кривая демонстрирует тенденцию к насыщению. Как было сказано ранее, масса испаренной воды зависит от энергии импульса. На основании этого можем утверждать, что при определённой энергии лазерного импульса рост скорости течения пара прекращается.

Таким образом, компьютерное моделирование позволяет более подробно изучить процессы, протекающие при лазерной

абляции металлов, находящихся в воде. Также, меняя параметры, можно изучать зависимости физических величин (скорости течения газа и пара, плотности, температуры и давления), описывающих рассматриваемую систему. Следует отметить, что данная модель рассматривает лишь начальную фазу образования парогазового пузыря без учёта процессов испарения образца металла.

Список литературы:

1. Гладуш Г.Г. Особенности сварки металлов излучением импульсно-периодического Nd:YAG-лазера малой мощности / Г.Г. Гладуш, А.Ф. Глова, С.В. Дробязко // Квантовая электроника. – 2006. – Т. 36, № 11. – С.1080 – 1082.
2. Басиев, Т.Т. Лазерная прошивка сверхглубоких микронных отверстий в различных материалах при программируемом управлении параметрами лазерной генерации / Т.Т. Басиев [и др.] // Квантовая электроника. – 2007. – Т. 37, № 1. – С.99 – 102.
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: сб. ст. / редкол.: Борисов А.А., Соловьева О.В., Яхкинд М.И. – Казань, 2020. – С. 17–21.
4. Анучин, С.Н. Особенности лазерной абляции никеля / С.Н. Анучин, Е.А. Козлов // Физика конденсированного состояния: материалы ХХІХ междунар. науч.-практ. конф. аспирантов, магистрантов и студентов (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. 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.
6. Ануфрик, С.С. Морфология и структура покрытия, полученных при лазерной абляции цветных металлов/ С.С. Ануфрик, Н.Н. Курьян, С.Д. Лещик, И.Г. Сергиенко, С.Н. Анучин // Веснік ГрДУ імя Янкі Купалы. Сер. 2, Фізіка. - 2022. - Т. 12. - № 3. - С. 59-65.

ИК ФОТОДЕТЕКТИРОВАНИЕ СЭНДВИЧ-СТРУКТУРАМИ НА ОСНОВЕ КОНДЕНСАТОВ ГИДРОФИЛЬНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК PbS(I,Br,Cl)/TGA

К.С. Чирков, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов

*Воронежский государственный университет, Россия, 394018 г. Воронеж,
Университетская пл., 1., +7-473-2208-780, Smirnov_M_S@mail.ru*

In this paper, we discuss the results of a study of the photoresponse of a structure based on condensates of colloidal PbS quantum dots passivated with thioglycolic acid and treated with halogen ions.

Научный и практический интерес к полупроводниковым коллоидным квантовым точкам (КТ) определяется эффектом размерного квантования уровней энергии при уменьшении нанокристаллов до размера боровского радиуса экситона Ванье в соответствующем материале. Это позволяет легко управлять спектрами оптического поглощения и люминесценции, транспортными свойствами для носителей заряда в разнообразных устройствах фотоники. Наибольший интерес к применению коллоидных КТ в качестве светочувствительного компонента фотоприёмников имеется в спектральной области 1-2 мкм, основными материалами в которой являются эпитаксиальные структуры на основе узкозонных соединений АЗВ5. Среди исследуемых материалов коллоидных КТ для ИК области наиболее эффективными оказался PbS. Для них край спектральной чувствительности удаётся настроить в диапазоне от 0.6 до 2.5 мкм. Тем не менее, существует ряд не до конца разрешённых вопросов, связанных с использованием при синтезе КТ PbS длинноцепочечных лигандов, значительно снижающих подвижность носителей заряда и, соответственно, быстродействие фотоприёмника.

В данной работе представлены результаты исследований фото-отклика сэндвич-структур на основе конденсатов гидрофильных коллоидных КТ PbS, покрытых молекулами тиогликолевой кислоты и дополнительно пассивированных атомами йода (брома или хлора) без стадии замены лиганда.

Коллоидные КТ PbS средним размером около 3 нм и разбросом по размерам порядка 25-30% после синтеза в растворе дополнительно обрабатывались йодидом калия (KI), бромидом калия (KBr) или хлоридом калия (KCl). По данным просвечивающей электронной микроскопии обработка галогенидами калия сопровождалась незначительным уменьшением среднего размера нанокристаллов в образце.

Растворы коллоидных КТ поливали на подложки оксида индия-олова (ITO) и высушивались при 25 С. Толщину плёнок контролировали сканирующей электронной микроскопией, для чего образец нанесённых плёнок на стекло с ITO скалывали и сканировали торец (Рис. 1.). Также для экспресс-контроля толщины плёнки КТ применяли абсорбционную спектроскопию – на длине волны 400 нм коэффициент поглощения определяется толщиной слоя PbS и не зависит от размера КТ. Толщина слоя КТ составила 300-350 нм для всех образцов. Для измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) Al электрод напыляли в вакууме поверх слоя КТ PbS. Исследование фотоотклика осуществлено в спектральной области от 700 до 1250 нм.

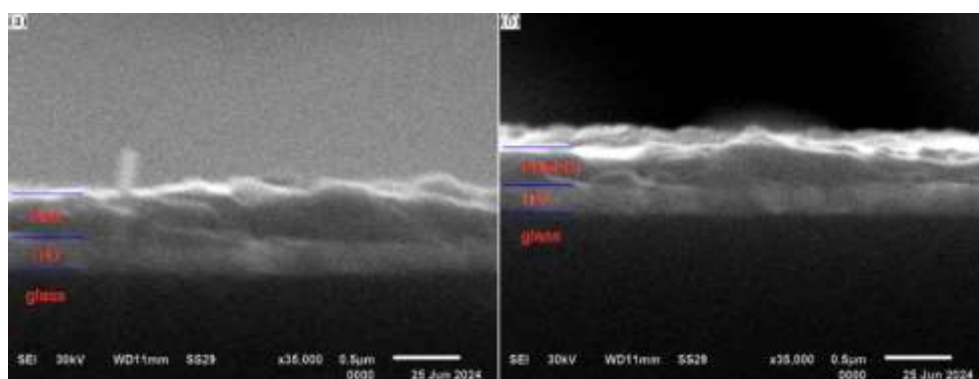


Рис. 1. Микрофотографии торца конденсата коллоидных КТ PbS (а) и PbS(KI) (б) нанесённых на проводящий электрод ITO

На Рис. 2 представлены ВАХ. Регистрируемый ток варьировался в диапазоне значений от –20 до 60 нА. Ток через структуру при приложении одинакового по величине напряжения, но в противоположных направлениях заметно отличался, что указывает на формирование диодной структуры. Для аппроксимации экспериментальных кривых ВАХ использовалось уравнение Шокли (1) с фактором идеальности n и

током насыщения I_s в качестве подгоночных параметров.

$$I = I_s \cdot \left(\exp \left[\frac{eU}{nkT} \right] - 1 \right). \quad (1)$$

Оказалось, что обработка растворами галогенов способствует снижению n с 15 для КТ PbS, до 4 (КТ PbS(I)), 6 (КТ PbS(Cl)) и 5 (КТ PbS(Br)).

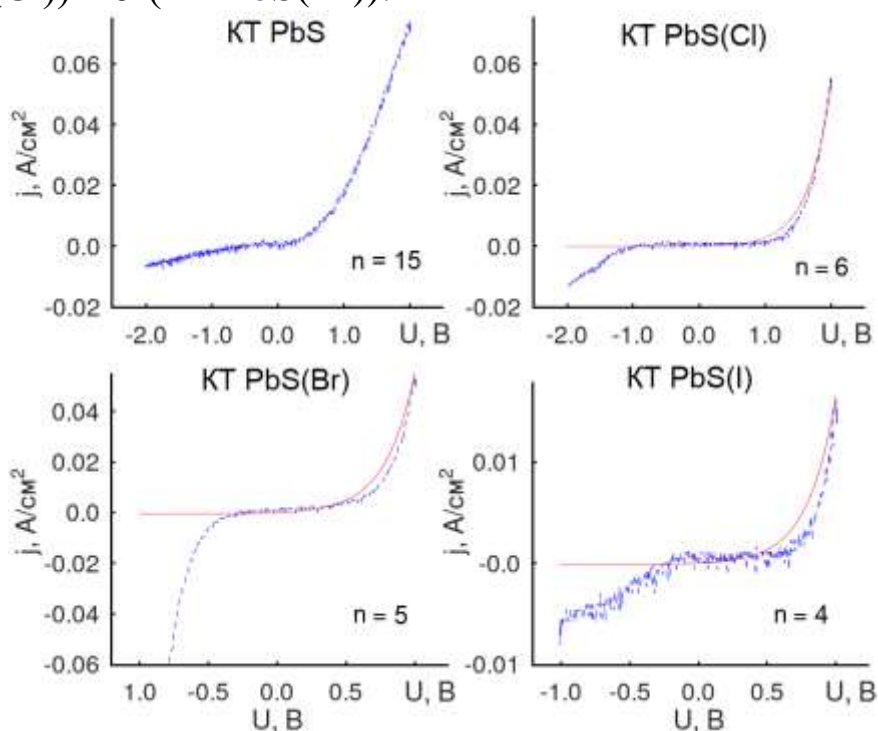


Рис. 2. ВАХ структур на основе КТ PbS (пунктирная линия)

На рис. 3 представлен спектр чувствительности разработанных структур. Обнаружено, что обработка галогенами способствует увеличению внешней квантовой эффективности, в сравнении с образцом КТ PbS, в 1.5, 2 и 2.5 раза для КТ PbS(Cl), PbS(Br) и PbS(I), соответственно.

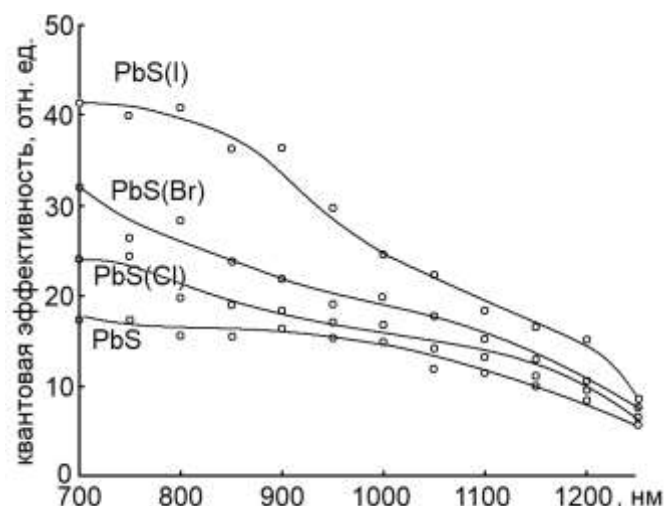


Рис. 3. Спектр квантовой эффективности фоточувствительных структур

На рис. 4 представлена зависимость фототока структур на основе КТ PbS и КТ PbS(I) от времени при импульсном включении освещения. Было обнаружено, что время нарастания (t_r) от 0.1 до 0.9, и время спада (t_f) от 0.9 до 0.1 сократилось с 130 и 780 мкс, до 85 и 130 мкс, соответственно, в результате обработки КТ галогенами.

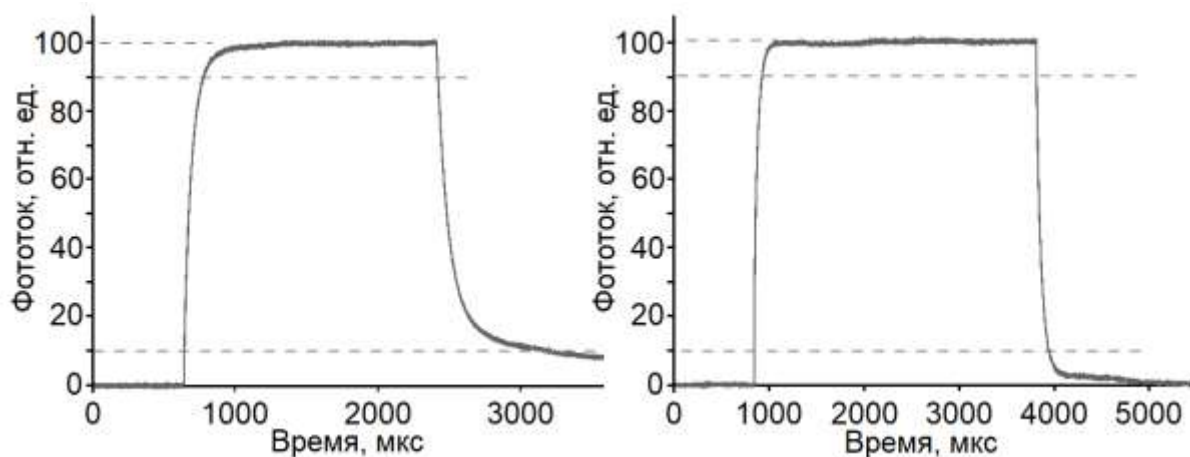


Рис. 4. Кинетика нарастания и спада фототока структур на основе КТ PbS/TGA (а) и КТ PbS(TGA)(KI) (б)

Для выяснения причин наблюдающихся закономерностей нами исследованы квантовый выход люминесценции, термостимулированная люминесценция и FTIR спектры лигандов. Обнаружено, что обработка галогенами в растворе КТ PbS сопровождается снижением концентрации мелких

локализованных состояний с глубиной около 0.1-0.2 эВ для всех использованных галогенов и рост квантового выхода фотолюминесценции в 5-10 раз. При этом FTIR спектры продемонстрировали, что обработка галогенами в растворе КТ не сопровождается полной заменой органического лиганда.

Таким образом, была продемонстрирована возможность создания ИК фоточувствительных структур из КТ PbS синтезированных в воде с пассивацией короткоцепочечным лигандом (тиогликолевая кислота). Дополнительная обработка ионами галогенов в растворе увеличила в несколько раз величину внешней квантовой эффективности

ЭПР СОПУТСТВУЮЩИХ ПРИМЕСЕЙ В КРИСТАЛЛАХ ZnWO_4 С РЕДКИМИ ЗЕМЛЯМИ

**М.Ю. Артёмов¹, В.А. Важенин¹, А.П. Потапов¹, К.А. Субботин^{2,3},
А.В. Фокин¹, А.И. Титов², Ю.И. Зимина^{2,3}, О.Н. Лис²**

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

²Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Россия, Москва

³Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

e-mail: mikhail.artymov@urfu.ru

Zinc tungstate single crystals grown by the Czochralski method and doped with rare earths and lithium were investigated. The spectra of uncontrolled impurities Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} and Gd^{3+} of both monoclinic and triclinic symmetry were discovered and studied. The structure and localization of these centers are discussed.

В работах [1-6] ЭПР спектры кристалла ZnWO_4 , перспективного материала для лазерной- и оптоэлектроники, были исследованы в образцах с примесью железа, хрома, марганца или гадолиния. В нашей работе [7] в кристалле ZnWO_4 , легированном тулием (в шихте 4at.%), были исследованы сопутствующие примесные центры Fe^{3+} (электронный спин $S=5/2$), Cr^{3+} ($S=3/2$), Mn^{2+} ($S=5/2$) и Gd^{3+} ($S=7/2$) (так называемые Fe1, Cr1 и Gd1), заместившие ионы Zn^{2+} и не имеющие в ближайшем окружении заряженных дефектов. Тонкая структура этих центров удовлетворительно описывалась параметрами спинового гамильтониана (СГ) с симметрией C_2 [1-6].

Кроме моноклинных парамагнитных центров (ПЦ), как и в работах [4, 6], наблюдались ЭПР спектры триклинных центров (Fe2, Fe3, Cr2, Cr3), сигналы которых как сателлиты сопровождали переходы Fe1, Cr1 в большом диапазоне ориентаций магнитного поля. Триклинные центры Gd2, Gd3 имели весьма отличное от Gd1 ориентационное поведение. Скорее всего, перечисленные центры обусловлены димерными комплексами парамагнитного иона с близкой вакансией цинка. Измерение угловых зависимостей положений переходов Gd2,

Gd3 в двух ортогональных плоскостях позволили определить параметры их СГ (см. рис. 3 и табл. 1). Все парные триклинные ПЦ переходят друг в друга при операции симметрии кристалла C_2 .

В работе [7] мы исследовали ЭП неконтролируемых примесных центров Fe^{3+} , Cr^{3+} , Gd^{3+} в кристаллах $ZnWO_4$ с введенным в шихту Li в качестве зарядокompенсирующего дефекта: 5at.% Yb+5at.% Li, 4at.% Yb+16at.% Li и 7at.% Tm+24at.% Li. Спектры ЭП этих образцов были менее разрешенными, чем кристалла без лития. Ориентационное поведение моноклинных ПЦ Fe1, Cr1 и Gd1 в этих кристаллах удовлетворительно описывалось СГ с параметрами, полученными в работах [1-6].

Триклинные центры Fe2, Fe3, Cr2, Cr3, Gd2, Gd3 исчезли или сильно потеряли интенсивность, но появились новые спутники (ПЦ Fe2L, Fe3L, Cr2L, Cr3L) с иным расстоянием по полю от переходов Fe1 и Cr1, которые были отнесены к димерным комплексам с участием Li_{Zn} . Один из спутников Fe1 имеет моноклинный спектр (центр Fe4L), это возможно в случае, если ось димерного ПЦ параллельна или перпендикулярна оси кристалла **b**. Угловые зависимости положений переходов димерных кластеров Fe^{3+} , Cr^{3+} (с V_{Zn} и Li_{Zn}) в двух ортогональных плоскостях удалось описать СГ (рис. 1, 2), однако отсутствие в исследованном спектре переходов между крамерсовыми дублетами не позволяет считать полученные параметры тонкой структуры окончательными.

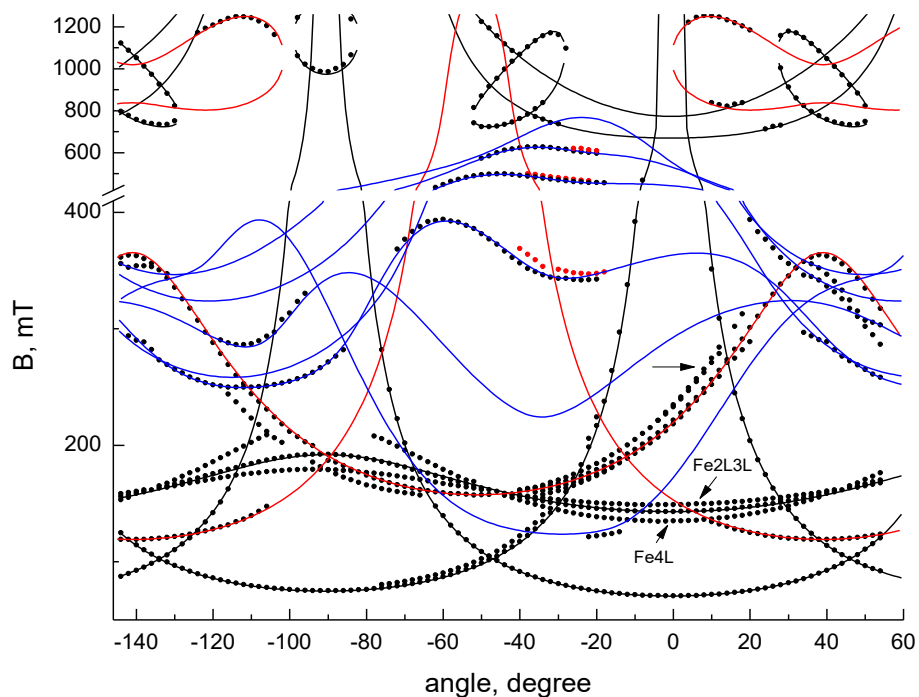


Рис. 1. Ориентационное поведение положений ЭПР сигналов образца с 5at.% Yb+5at.% Li при вращении магнитного поля в плоскости **a-c**. Точки – эксперимент, черные кривые – расчет для Fe1, красные – для Cr1, синие – для Gd1. Горизонтальная стрелка указывает на переходы 1-2 центров Cr2L и Cr3L

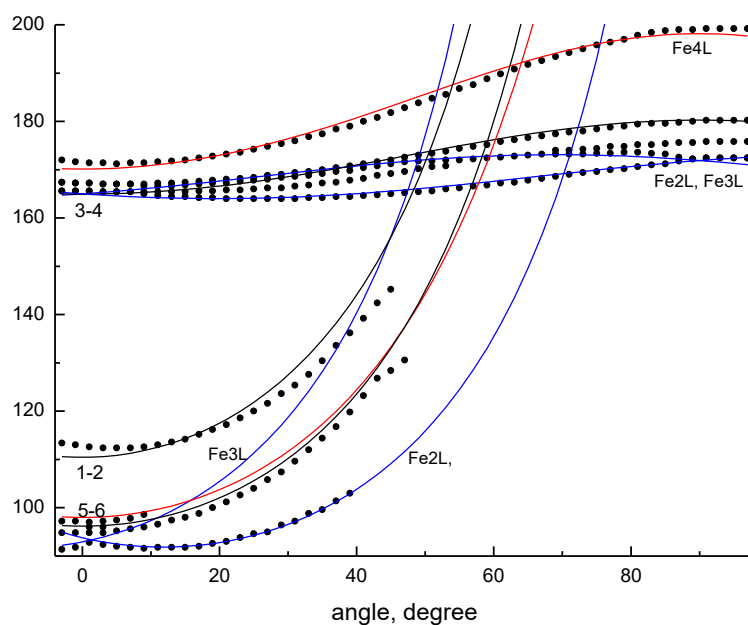


Рис. 2. Угловая зависимость положений трех внутридублетных переходов центров Fe2L, Fe3L, Fe4L и Fe1 образца с 7at.% Tm+24at.% Li в плоскости $\perp N_g$. Точки – эксперимент, черные кривые – расчет для центров Fe1, синие – для Fe2L, Fe3L, красные – для Fe4L

На крыльях центров Gd1 в ограниченном диапазоне углов наблюдались сигналы-сателлиты (красные экспериментальные точки на рис. 1 и 3), скорее всего, принадлежащие центрам гадолиния, ассоциированным с далекими ионами лития.

Дальнейшая работа велась на четырех (t1-t4) частях разрезанного большого монокристалла ZnWO_4 с примесью в шихте 4at.%Tm+4at.%Li, в разных участках которого были обнаружены весьма кардинально различающиеся кинетики затухания люминесценции тулия. В этих кристаллах кроме моноклинных центров Gd1 наблюдались как димеры с Li_{Zn} (Gd2L, Gd3L), так и слабые сигналы ассоциатов с V_{Zn} (Gd2, Gd3) (см. рис. 3). Определенные нами параметры тензора D в главных системах координат (ГСК) приведены в табл. 1. Обращает на себя внимание близость полученных параметров разных центров, что свидетельствует о слабости возмущения димерного центра зарядокомпенсирующим дефектом.

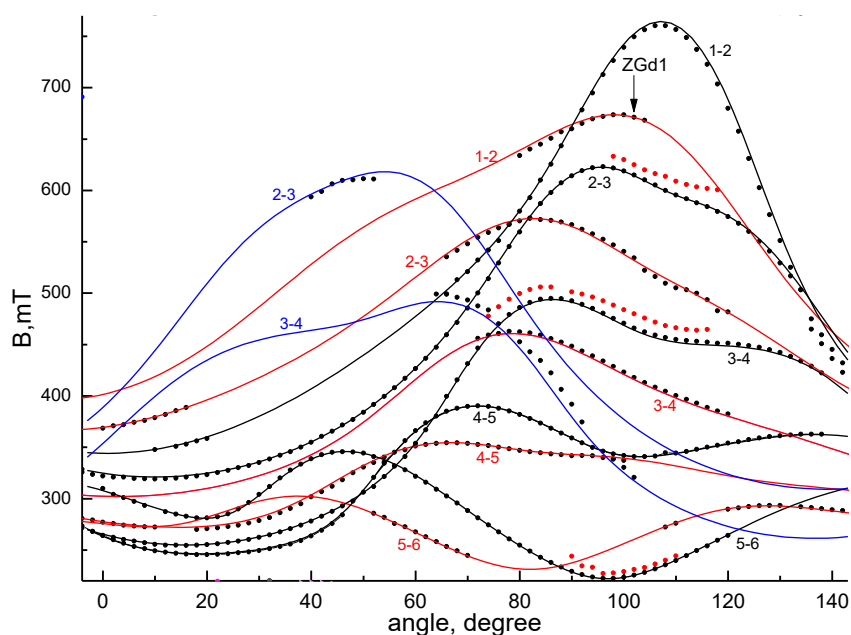


Рис. 3. Угловые зависимости положений ЭПР переходов (i-j -номера уровней энергии) центров Gd1 (черные кривые), Gd2L, Gd3L (красные), Gd2, Gd3 (синие) в плоскости а-с образца t3

В надежде заметить корреляцию в поведении кинетики затухания люминесценции и интенсивностей исследуемых центров были оценены интегральные интенсивности $I_{\text{int}} =$

$I_{\text{pic}} \times (\Delta V_{\text{pp}})^2$ (где I_{pic} – пиковая интенсивность, ΔV_{pp} – ширина линии между пиками первой производной).

Табл. 1. Параметры СГ центров Gd^{3+} в ГСК, $g = 1.991$. b_{nm} , c_{nm} и среднеквадратичное отклонение $F(n)$ в МГц, расщепление в нулевом поле (РНП) в ГГц

	Gd1 ГСК тензора D	Gd2, Gd3 ГСК тензора D	Gd2L, Gd3L ГСК тензора D
b_{20}	1872	1854	-1773
b_{22}	1409	1400	-1369
b_{40}	-1.7	-19	-56
b_{41}	377	244	-118
b_{42}	223	-195	20
b_{43}	-156	-530	356
b_{44}	-310	-185	-177
c_{41}	0	-19	77
c_{42}	0	-75	-190
c_{43}	0	-117	-64
c_{44}	0	-123	138
РНП	$\sim 8+7+11=26$	$\sim 9+7+10=26$	$\sim 11+6+8=25$
$F(n)$	18(632)	25(450)	15(196)

*Знаки b_{nm} и c_{nm} относительные.

Таблица 2. Отношение интегральных интенсивностей сигналов литиевых и вакансионных ассоциатов гадолиния к интегральной интенсивности перехода Gd1 в t- образцах

	t1	t2	t3	t4
Gd-Li/Gd1	0.037	0.043	0.049	0.041
Gd-V/Gd1	0.02	0.032	0.038	0.034

Отношение интегральных интенсивностей Mn/Fe1 в серии t- образцов с хорошей точностью оказалось постоянным. Результаты для центров гадолиния приведены в табл. 2, как видно, лишь отношение Gd-V/Gd1 заметно (~ 1.5 раза) изменялось в серии исследованных образцов. Интегральная интенсивность сигналов Gd1 и Fe1 в ряду t- образцов с учетом их массы уменьшилась на 35%.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема № FEUZ-2023-0017). Измерения

проведены на спектрометре Центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии» УрФУ (рег. № 2968).

Список литературы:

1. S.K. Kurtz, W.G. Nilsen. Phys. Rev. **128**, 1586 (1962).
2. W.G. Nilsen, S.K. Kurtz. Phys. Rev. **136**, A262 (1964).
3. Е.Н. Емельянова, Н.В. Карлов, А.А. Маненков, В.А. Миляев, А.М. Прохоров, С.П. Смирнов, А.В. Ширков. ЖЭТФ **44**, 868 (1963).
4. В.А. Ацаркин, Л.П. Литовкина, М.Л. Мейльман. ФТТ **7**, 3099 (1965).
5. А.А. Рядун, Е.Н. Галашов, В.А. Надолинный, В.Н. Шлегель. Журнал структурной химии **53**, 696 (2012).
6. A. Watterich, M. Wöhlecke, H. Müller, K. Raksanyij, A. Breitkopf, B. Zelei. J. Phys. Chem. Solids **53**, 889 (1992).
7. В.А. Важенин, А.П. Потапов, К.А. Субботин, М.Ю. Артёмов, Ю.И. Зими́на, А.В. Фокин, А.И. Титов, Д.А. Лис, П.А. Волков. ФТТ **67**, 478 (2025).
8. В.А. Важенин, М.Ю. Артёмов, А.П. Потапов, К.А. Субботин, А.В. Фокин, Ю.И. Зими́на, А.И. Титов, Д.А. Лис. ФТТ (2025) (в печати).

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ И ПЬЕЗОЭФФЕКТ МЕХАНОАКТИВИРОВАННОГО СЕГНЕТОМАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ МЕТАНИОБАТА ЛИТИЯ, ПОЛУЧЕННОГО БЕЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ

Д.И. Зорин, Е.В. Глазунова, А.А. Павелко, И.А. Вербенко,
Л.А. Резниченко

*Научно-исследовательский институт физики Южного федерального
университета, 344090, Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: dezorin@sfedu.ru*

The paper presents the results of a study using the method of dielectric spectroscopy and measuring the piezoelectric modulus d_{33} of ferropiezoceramics with an extremely high Curie temperature based on lithium metaniobate. The object was prepared without using hot pressing at the sintering stage, which is generally accepted in this case, but was subjected to the action of mechanically activating procedures of varying duration after solid-phase synthesis. Based on the data obtained, a technological regulation was selected that ensures high density, impurity free, and optimal electrophysical properties of the material, promising for use in high-temperature piezoelectric engineering.

Введение

В ряду известных сегнетоэлектрических (СЭ) соединений кислородно-октаэдрического типа метаниобат лития (МНЛ) занимает особое место из-за реализации в нём различных свойств: СЭ, электрооптических, нелинейных; - а также экстремально высокой температуры Кюри (~ 1473 К), чрезвычайно низкой диэлектрической проницаемости (< 50), что на фоне повышенной скорости звука ($> 5,0$ км/с) и практически бесконечной анизотропии свойств делает его незаменимым в высокотемпературной СВЧ-технике, ультразвуковой дефектоскопии теплонагруженных конструкций, геологии (акустический каротаж сверхглубоких скважин при разведке полезных ископаемых) и пр. Детальное изучение характеристик МНЛ, начатое с момента открытия в нём в 1949 году Маттиасом и Ремейкой спонтанного электрического момента [1], продолжается

и по сегодняшний день (по МНЛ опубликовано более 5000 статей, несколько монографий, в том числе, отечественных [2-4]). При этом до начала 80-х годов прошлого столетия в качестве объектов научного исследования выступали монокристаллы МНЛ и только в 90-х годах в нашей группе начали заниматься пьезокерамикой [5-10] этого соединения, изготавливая её методом горячего прессования (ГП) при одновременном воздействии в процессе спекания синтезированных порошков МНЛ высоких температуры и давления [11]. Только этот метод обеспечивал практическое воспроизведение в керамике МНЛ свойств монокристалла. Но в силу цикличности и достаточно ощутимой дороговизны ГП необходимо было упростить технологический процесс, сохранив при этом уникальные электрофизические свойства МНЛ.

С этой целью нами в данной работе предпринята попытка механоактивации (МА) синтезированного дисперсно-кристаллического порошка МНЛ и дальнейшего его спекания без участия ГП. Как известно [10], МА путем измельчения порошков различного состава в планетарных мельницах является одним из эффективных технологических приёмов, обеспечивающих в конечном керамическом продукте реализацию заданных свойств.

Объекты, методы получения и исследования образцов

Материал на основе МНЛ (шифр ПКР-61, ПКР-пьезокерамика ростовская) получен одностадийным твердофазным синтезом при температуре 1053 К в течение 4 час. Перед спеканием материала по обычной керамической технологии дисперсно-кристаллические синтезированные порошки МНЛ подвергались воздействию МА-процедур в течение (5...20) мин. в шаровой планетарной мельнице высокоэнергетического помола «АГО-2» производства компании «Новиц» (г. Новосибирск). Помол производился в среде этилового спирта, частота вращения барабана 1050 об/мин. Спекание синтезированных порошков осуществлено при 1030 К в течение 1,5 час.

Шлифование поверхностей поисковых дисковых ($\varnothing 10 \text{ мм} \times (0,5 \div 1,0) \text{ мм}$) образцов производили алмазным инструментом по 6-му классу точности. Металлизацию (нанесение двукратным вжиганием серебрясодержащей пасты) осуществляли при $T_1=T_2=1023 \text{ К}$ в течение $\tau_1=\tau_2=20 \text{ мин.}$

Поляризацию образцов проводили при 423 К. в электрическом поле напряженностью $5,0 \text{ Кв/мм}$ с последующим охлаждением под полем до комнатной температуры

Пьезомодуль d_{33} измеряли квазистатическим методом при помощи пьезоэлектрического измерителя $d_{33} \text{ YE2730A}$

Диэлектрические спектры исследовали на изготовленном в НИИ физики ЮФУ лабораторном стенде с использованием LCR-метра Agilent E4980A в интервале температур $(300 \dots 900) \text{ К}$ и частот $(2 \cdot 10^2 \dots 10^6) \text{ Гц.}$

Обсуждение результатов

На рисунке 1 приведены зависимости от температуры относительных действительной ($\varepsilon'/\varepsilon_0$), мнимой ($\varepsilon''/\varepsilon_0$) частей комплексной диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) ПКР-61 в частотном диапазоне $(10^2 \dots 10^6) \text{ Гц.}$ Материал получен как без МА ($\tau=0 \text{ мин.}$), так и с использованием этого приёма разной длительности ($\tau=(5 \dots 20) \text{ мин.}$).

А на рисунке 2 представлена зависимость $d_{33}(\tau)$ этого же материала.

Оба рисунка свидетельствуют, что наилучшие результаты достигаются при $\tau=15 \text{ мин.}$ (наивысшее значение d_{33} , даже превосходящее таковое в ГП-керамике, меньшие диэлектрические потери и стабильность $\varepsilon'/\varepsilon_0$ вплоть до $T>800 \text{ К.}$ Учитывая ранее полученные нами данные о высокоплотности (относительная плотность керамики ($\rho_{\text{отн.}}$) $>95\%$) и беспримесности такой керамики (примесь появляется при $\tau=20 \text{ мин.}$), можно рекомендовать выбранный в данной работе технологический режим для получения исследованного уникального материал ПКР-61.

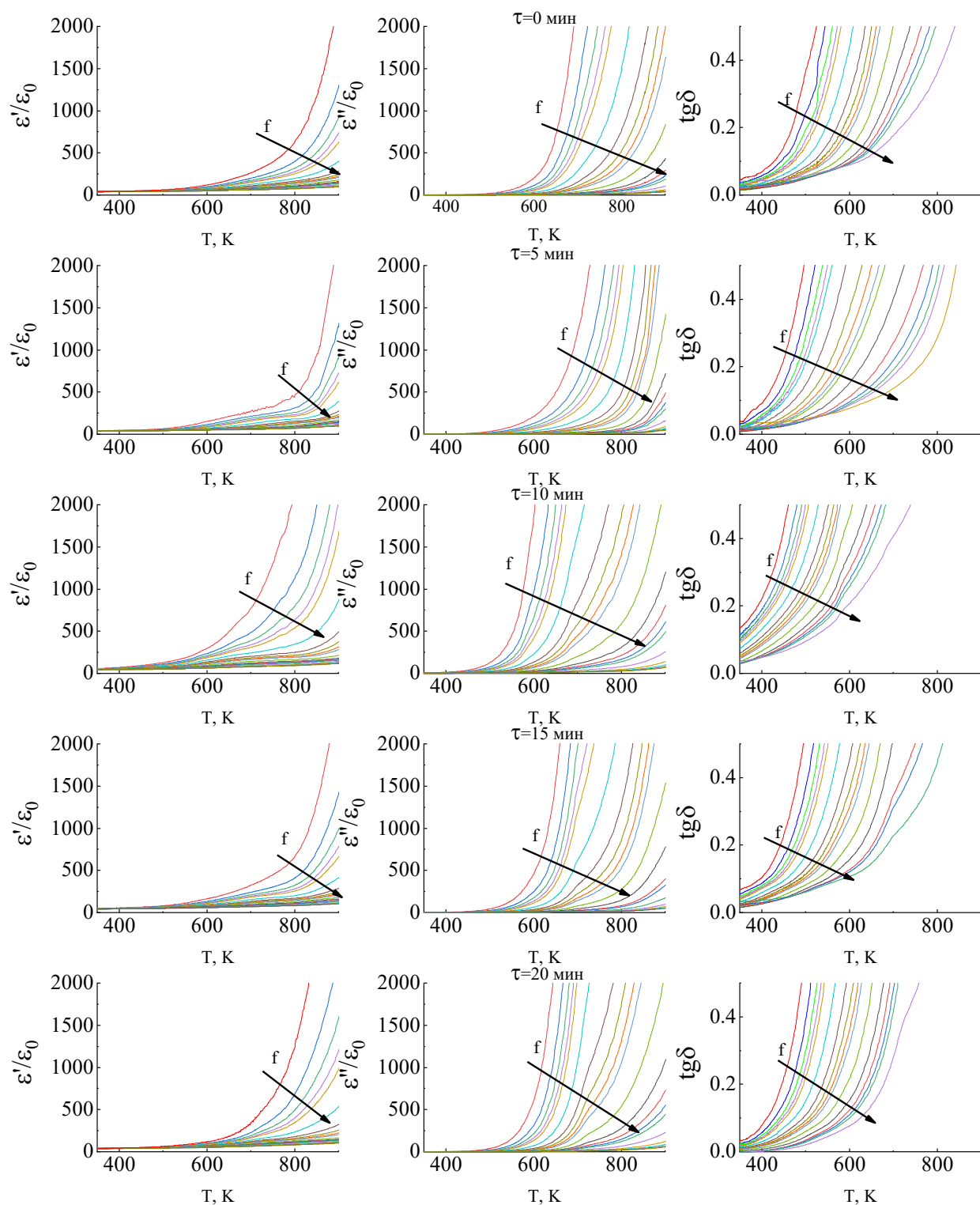


Рис. 1. Зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0$, $\varepsilon''/\varepsilon_0$, $\text{tg}\delta$ от температуры в диапазоне частот, f , ($2 \cdot 10^2 \div 10^6$) Гц пьезокерамики ПКР-61, полученной без МА ($\tau=0$ мин) и с МА длительностями, τ , равными (5÷20) мин. (Стрелками указаны направления роста частот)

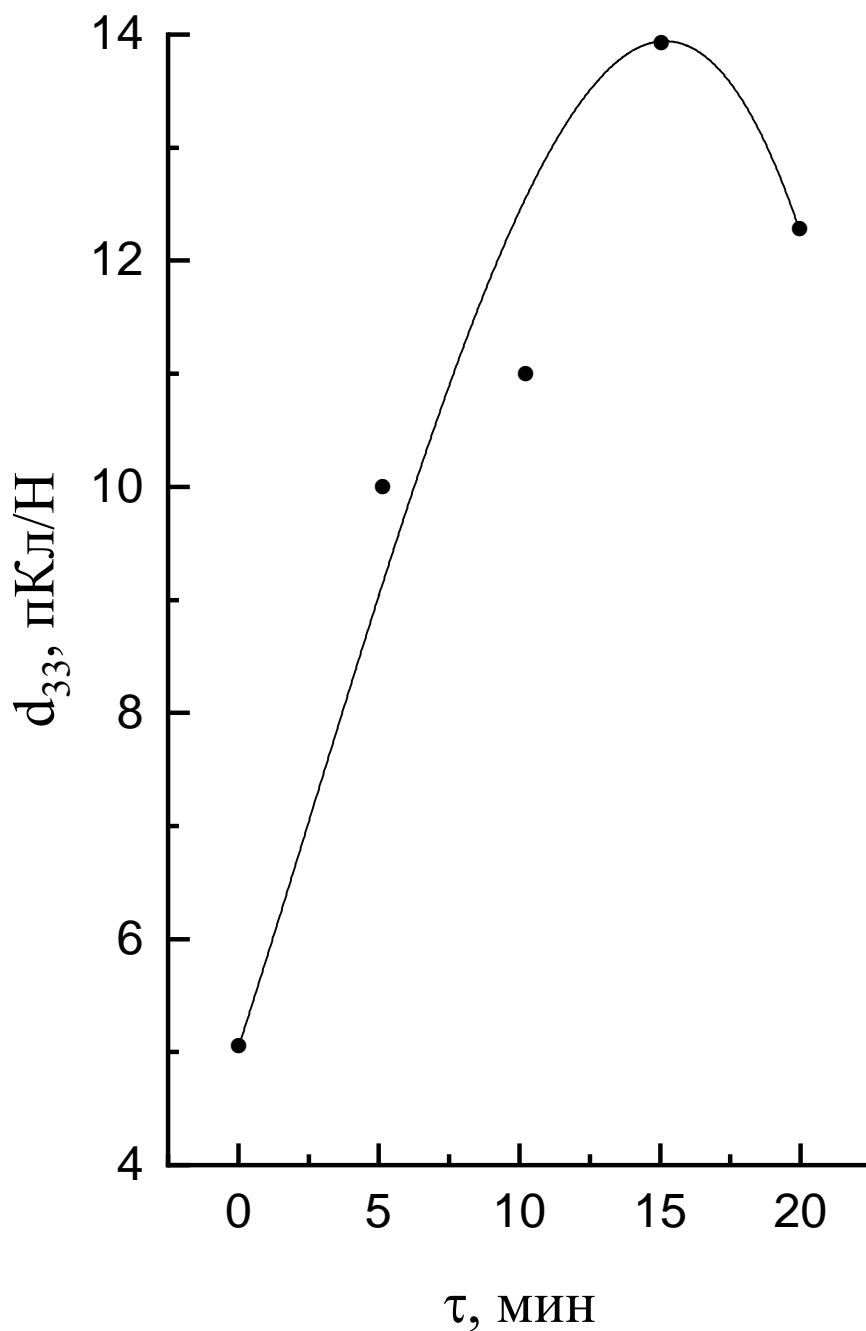


Рис. 2. Зависимости пьезомодуля d_{33} от длительности, τ , механоактивации материала ПКР-61

Выводы

Показано, что, используя механоактивирующий приём в процессе изготовления сегнетопьезокерамики на основе метаниобата лития, можно добиться реализации свойств, характерных для горячепрессованных композиций этого же состава.

Заключение

Полученные результаты целесообразно принимать во внимание при разработке высокотемпературных сегнетопъезоэлектрических материалов, подобных ПКР-61, и устройств на их основе.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание в сфере научной деятельности. Проект № FENW-2023–0010/(Г30110/23-11-ИФ). Использовано оборудование ЦКП НИИ физики ЮФУ «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел».

Список литературы:

1. Mattiasa B. J. Remeika J. P. Ferroelectricity in the ilmenite structure//Phys. Rev. 1949. v. 76. p-p. 1886-1887.
2. Кузьминов Ю. С. Ниобат и тантанат лития – материалы для нелинейной оптики. М.: Наука 1975.-224 с.
3. Кузьминов Ю. С. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. М.: Наука, 1982.-400 с.
4. Кузьминов Ю. С. Электрофизические и нелинейно-оптические кристаллы ниобата лития. М.: Наука, 1987.- 264 с.
5. Фесенко Е. Г., Чернышков В. А., Резниченко Л. А., Баранов В. В., Данцигер А.Я., Прокопало О.И. Исследование горячепрессованной керамики метаниобата лития в широком интервале температур. ЖТФ. 1984 т. 54, №. 2, с. 412–415.
6. Резниченко Л. А., Турик А. В., Хасабова Г. И., Чернышков В. А., Пиралова А. Т. Диэлектрическая проницаемость керамики одноосного сегнетоэлектрика LiNbO_3 . ЖТФ. 1986 т. 56, № 7, с. 1407–1409.
7. Чернышков В. А., Павлов А. Я., Дранишников А. П., Резниченко Л. А., Бондаренко Е. И. Особенности температурных зависимостей пьезоэлектрических свойств и электросопротивление сегнетокерамики метаниобата лития. ЖТФ. 1988. Т.58, №6. с. 1212–1214.
8. Бондаренко Е. И., Комарова В. Д., Резниченко Л. А., Чернышков В.А. Саморазрушение сегнетокерамики. ЖТФ. 1988. Т.58. №9. с.1771–1774.

9. Турик А.В., Чернышков В. А., Резниченко Л. А., Хасабова Г. И., Чернобабов Об упругих свойствах керамики метаниобата лития. ЖТФ. 1989. Т.59. №10.- с. 162–164.

10. Глазунова Е. В., Зорин Д. И., Андрюшина И. Н., Шилкина Л. А., Нагаенко А. В., Макарьев Д. И., Вербенко И. А., Резниченко Л. А. Влияние механоактивации на внутреннюю структуру и макроотклики композиционных материалов на основе ниобатов щелочных металлов. ЖТФ. 2025. Т.95. №7.- с. 1368–1374.

ОПТОЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛА CsPbBr_3

В.Е. Аникеева^{1,2}, О.И. Семенова³, М.Н. Попова¹

¹ФГБУН Институт спектроскопии Российской Академии Наук, 108840
г. Москва, г. Троицк, ул. Физическая, д.5

²ФГАОУВО «Национальный исследовательский университет «Высшая
школа экономики», 101000, г. Москва, ул. Мясницкая, д.20

³ФГБУН Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова
Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск,
пр. Ак.Лаврентьева, д.13
E-mail: vanikeeva@hse.ru

The optical and optoelectronic properties of CsPbBr_3 single crystal were investigated using photoluminescence (PL) and non-contact photoconductivity (NCPC) measurements in the temperature range of 3,6 – 320 K. Several excitonic peaks and a broad defect-related band were revealed. The activation energies of exciton quenching and charge carrier generation were estimated, allowing us to determine the exciton binding energy of $E_b = 65 \pm 13$ meV.

Свинцово-галогенидные перовскиты CsPbBr_3 являются перспективными материалами для фотовольтаики и оптоэлектроники благодаря высокой термической стабильности по сравнению с гибридными органическими-неорганическими аналогами, высокому квантовому выходу люминесценции, низкой плотностью ловушек, оптимальной для солнечного излучения шириной запрещенной зоны, высоким значением длины диффузии носителей заряда [1–3]. В работе проведены исследования спектров пропускания, фотолюминесценции (ФЛ) при возбуждении излучением на длине волны $\lambda = 405$ нм и бесконтактной фотопроводимости (ФП) на одном монокристалле CsPbBr_3 в широком интервале температур (3,6 – 320 K).

В низкотемпературных спектрах ФЛ (3,6 – 15 K) наблюдаются интенсивная узкая линия, соответствующая люминесценции автолокализованного экситона, серия линий, приписываемых экситонно-примесным комплексам, а также широкая полоса, связанная с дефектными центрами, аналогично ранее наблюдавшейся в монокристаллах CsPbBr_3 [4–6]. С ростом

температуры линии уширяются и смещаются в высокочастотную область (рис. 1). В спектрах ФП выявлены два узких пика, совпадающих с положениями интенсивных экситонных линий ФЛ, и широкий континуум, соответствующий зона-зонному поглощению (рис. 2).

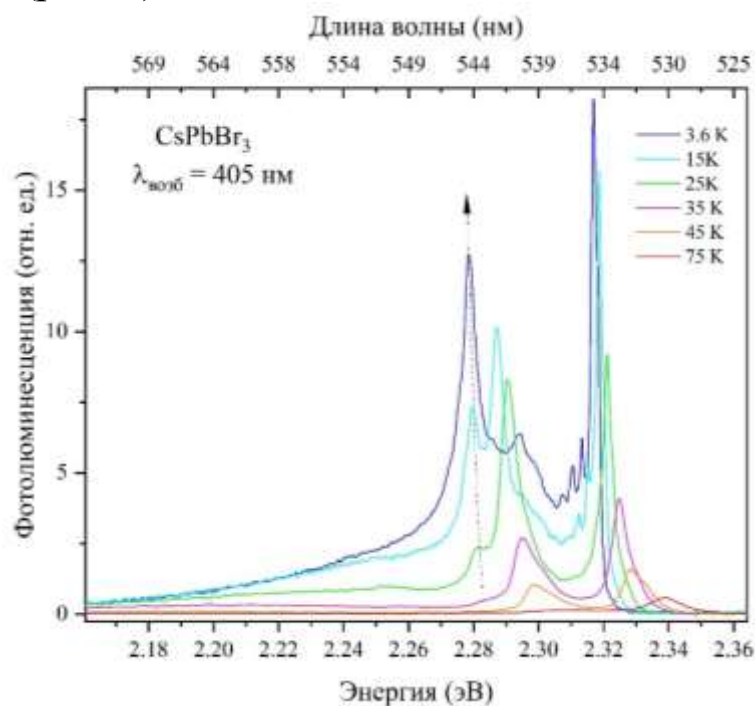


Рис. 1. Спектры фотолуминесценции монокристалла CsPbBr₃ при различных температурах ($T = 3,6 - 75 \text{ K}$). Возбуждение излучением лазера с $\lambda = 405 \text{ nm}$

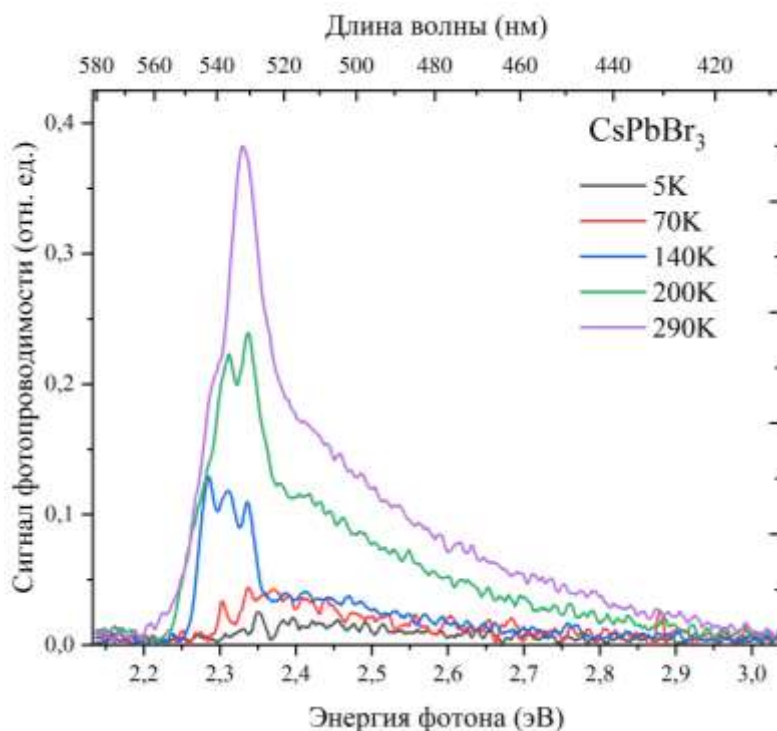


Рис. 2. Спектры фотопроводимости монокристалла CsPbBr_3 при различных температурах ($T = 5, 70, 140, 200$ и 290 K)

На рис. 3 представлены спектры пропускания, фотолюминесценции (ФЛ) и фотопроводимости (ФП) монокристалла CsPbBr_3 при $T = 77$ K. Два узких пика в спектре ФП (2,311 и 2,338 эВ) совпадают по энергиям с наиболее интенсивными линиями ФЛ. Широкая полоса ФП связана с прямыми зона-зонными переходами. Разность энергий между пиками ФЛ и ФП составляет около 27 мэВ, что соответствует разнице энергий между состояниями свободного и автолокализованного экситонов (см. рис. 3).

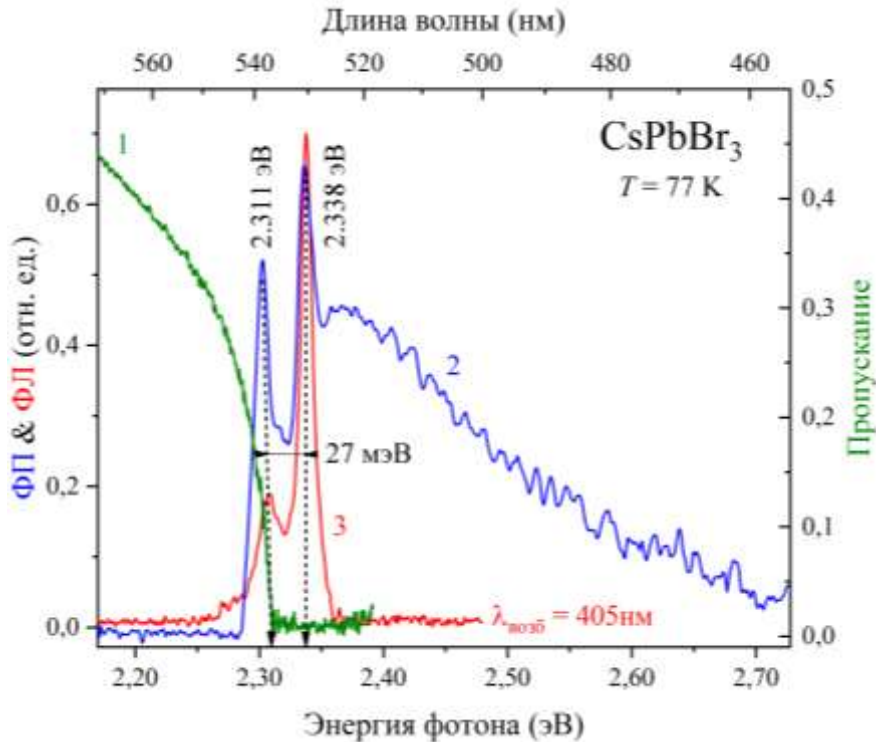


Рис. 3. Спектры пропускания (1 – зелёная кривая), фотопроводимости (2 – синяя кривая) и фотолюминесценции (3 – красная кривая) монокристалла CsPbBr_3 при $T = 77 \text{ K}$, $\lambda_{\text{возб}} = 405 \text{ нм}$

Температурные зависимости интегральной интенсивности высокочастотного пика аппроксимировались выражениями (1) и (2):

$$I_{\text{ФЛ}}(T) = \frac{I_0}{1 + A \times \exp\left(\frac{E_{\text{ФЛ}}}{kT}\right)}, \quad (1)$$

для фотолюминесценции и

$$I_{\text{ФП}}(T) = C + B_1 \times \exp\left(-\frac{E_{(1)\text{ФП}}}{kT}\right) + B_2 \times \exp\left(-\frac{E_{(2)\text{ФП}}}{kT}\right), \quad (2)$$

для фотопроводимости.

Здесь k – постоянная Больцмана, $E_{\text{ФЛ}}$ – энергия термического тушения люминесценции, а $E_{(1)\text{ФП}}$ и $E_{(2)\text{ФП}}$ – энергии термической активации фотопроводимости. Параметры I_0 , C , B_1 , B_2 приведены в таблице в нашей работе [7].

Анализ температурных зависимостей интегральных интенсивностей высокочастотного пика в спектрах ФЛ и ФП (рис. 4) показал наличие двух характерных энергий активации.

Для высокочастотных пиков ФЛ и ФП близки значения энергий активации $E_{\text{ФЛ}}$ и $E_{(1)\text{ФП}}$ соответственно – канал тушения люминесценции совпадает с каналом генерации носителей заряда. Значение $E_{\text{ФЛ}} = 10 \pm 3$ мэВ связано с переходом автолокализованного экситона в свободное состояние: при этом люминесценция автолокализованного экситона тушится, а в спектре фотопроводимости появляется сигнал, обусловленный генерацией подвижных носителей заряда. Энергия активации $E_{(2)\text{ФП}} = 77 \pm 10$ мэВ соответствует термическому разрушению автолокализованного экситона с образованием электрона и дырки. Такое согласование каналов тушения ФЛ и активации ФП подтверждает предложенную интерпретацию. На основе этих значений получена оценка энергии связи экситона $E_{\text{связи}} = E_{(2)\text{ФП}} - E_{(1)\text{ФП}} = 65 \pm 13$ мэВ, что совпадает с литературными данными по температурному тушению люминесценции в CsPbBr_3 [8].

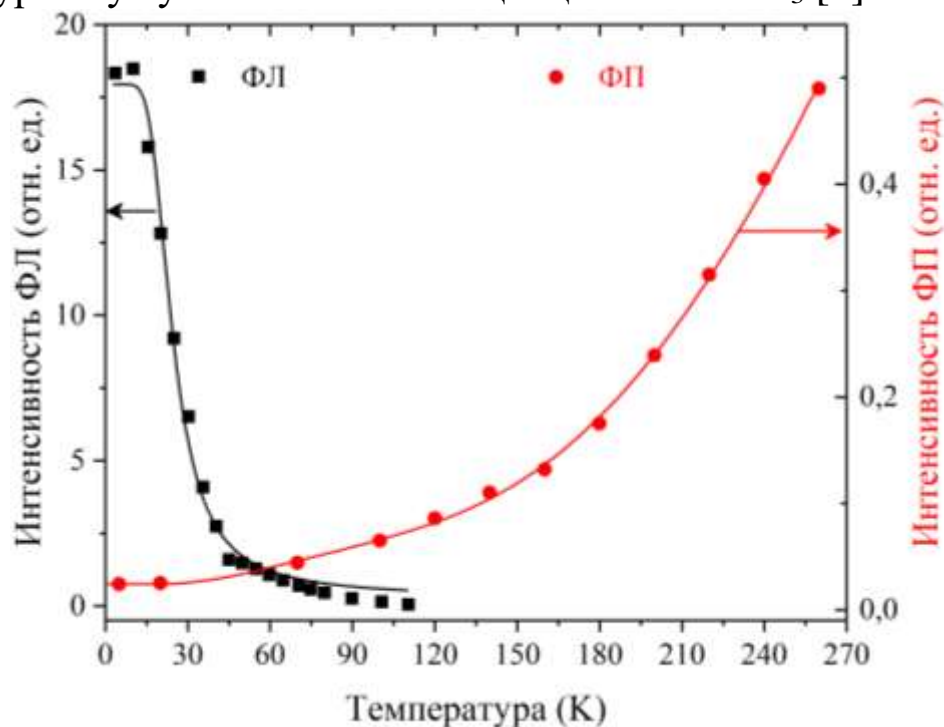


Рис. 4. Температурные зависимости интегральных интенсивностей высокочастотных пиков в спектрах фотолюминесценции (ФЛ, чёрные квадраты) и фотопроводимости (ФП, красные кружки) монокристалла CsPbBr_3 . Сплошные линии соответствуют аппроксимации формулами (1) и (2); значения параметров приведены в [5]

Таким образом, в монокристалле CsPbBr_3 впервые на одном

образце детально исследованы спектры ФЛ и ФП, что позволило прояснить механизмы распада экситонов и оценить их энергию связи.

Работа поддержана государственными заданиями Минобрнауки РФ для ИСАН № FFUU-2024-0004, а также для ИФП СО РАН № FWGW-2022-0006.

Список литературы:

1. S. Parola, B. Julián-López, L.D. Carlos, C. Sanchez. Optical properties of hybrid organic–inorganic materials and their applications // *Adv. Funct. Mater.* – 2016. – Vol. 26. – P. 6506–6544. – DOI: 10.1002/adfm.201602730.
2. A.K. Jena, A. Kulkarni, T. Miyasaka. Halide perovskite photovoltaics: background, status, and future prospects // *Chem. Rev.* – 2019. – Vol. 119. – No. 5. – P. 3036–3103. – DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00539.
3. S. Ullah, J. Wang, P. Yang, L. Liu, S.-E. Yang, T. Xia, H. Guo, Y. Chen. All-inorganic CsPbBr₃ perovskite: a promising choice for photovoltaics // *Mater. Adv.* – 2021. – Vol. 2. – P. 646–683. – DOI: 10.1039/d0ma00866d.
4. V.V. Belykh, D.R. Yakovlev, M.M. Glazov, P.S. Grigoryev, M. Hussain, J. Rautert, D.N. Dirin, M.V. Kovalenko, M. Bayer. Coherent spin dynamics of excitons and holes in CsPbBr₃ perovskite crystals // *Nat. Commun.* – 2019. – Vol. 10. – P. 673. – DOI: 10.1038/s41467-019-08625-z.
5. M.P. Mamaeva, M. Androulidaki, V. Spanou, N.M. Kireev, N.T. Pelekanos, Y.V. Kapitonov, C. Stoumpos. Free exciton and defect-related states in CH₃NH₃PbCl₃ perovskite single crystal // *J. Phys. Chem. C.* – 2023. – Vol. 127. – No. 46. – P. 22784–22789. – DOI: 10.1021/acs.jpcc.3c05829.
6. V.I. Yudin, M.S. Lozhkin, A.V. Shurukhina, A.V. Emeline, Y.V. Kapitonov. Photoluminescence manipulation by ion beam irradiation in CsPbBr₃ halide perovskite single crystals // *J. Phys. Chem. C.* – 2019. – Vol. 123. – No. 34. – P. 21130–21134. – DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b04267.
7. В.Е. Аникеева, Н.Ю. Болдырев, О.И. Семенова, К.Н. Болдырев, М.Н. Попова. Оптическая спектроскопия монокристаллов неорганического свинцово-галогенидного перовскита CsPbBr₃ // *Оптика и спектроскопия.* – 2024. – Т. 132. – № 8. – С. 793–799. – DOI: 10.61011/OS.2024.08.59022.6833-24.
8. A. Dey, P. Rathod, D. Kabra. Role of localized states in photoluminescence dynamics of high optical gain CsPbBr₃ nanocrystals // *Adv. Opt. Mater.* – 2018. – Vol. 6. – P. 1800109. – DOI: 10.1002/adom.201800109.

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ И ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ В ТЕЛЛУРИТОВЫХ СТЕКЛАХ, ЛЕГИРОВАННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ КОНЦЕНТРАЦИЯМИ Er^{3+} ИОНАМИ

Алаа Хаммуд, А.В. Лебедев, С.А. Аванесов, В.А. Клименко,
К.В. Пузановский, В.А. Исаев

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

The optical properties of tellurite glass doped with varying concentrations of Er^{3+} ions were systematically investigated. Absorption spectra of the glass samples were measured across the wavelength range of 300 to 1600 nm. Infrared emission spectra were recorded under multiple excitation sources to characterize the luminescence behavior. Additionally, up-conversion phenomena and luminescence decay kinetics were analyzed. The local ligand field of the erbium ions was quantitatively characterized using Judd–Ofelt theory, from which the intensity parameters (Ω_t) were derived. The quantum efficiency of the 1.53 μm emission was calculated for each concentration, revealing a strong dependency on Er^{3+} content due to concentration quenching effects.

Теллуритное стекло, легированное ионами Er^{3+} , обладает рядом свойств, делающих его перспективным материалом для применений в квантовых технологиях. Оно характеризуется высокой плотностью (порядка 5,5 г/см³), что способствует увеличению коэффициента теплопроводности и повышению эффективности радиационных переходов между энергетическими уровнями ионов редкоземельного элемента. Низкая энергия фононов матрицы (около 700 см⁻¹, оптическая прозрачность ~ 6 мкм) эффективно подавляет многофононную безызлучательную релаксацию, что способствует высокой интенсивности люминесценции в инфракрасном диапазоне. В частности, наблюдается интенсивное излучение на длине волны 1,53 мкм, соответствующее телекоммуникационному окну, а также на длине волны ~ 2,7 мкм, совпадающей с окном прозрачности атмосферы [1-3].

Стеклообразная матрица на основе TeO_2 состоит из структурных единиц TeO_4 и TeO_3 , которые формируют полиэдрическую сетку с высокой поляризуемостью [4]. Это обуславливает высокие нелинейные оптические свойства материала, такие как нелинейный показатель преломления и восприимчивость третьего порядка, что особенно важно для создания оптических переключателей, усилителей и сенсоров. Сочетание этих характеристик – высокая прозрачность в ИК-области, интенсивная люминесценция ионных центров эрбия и выраженные нелинейно-оптические отклики – позволяет рассматривать данный материал в качестве основы для интегрально-оптических устройств и квантовых сенсоров.

Методом закалки из расплава была синтезирована серия стёкол на основе диоксида теллура с концентрацией 75 мол. %, легированных различными модификаторами для оптимизации структуры стеклянной матрицы. В состав стекла введены следующие компоненты: оксид натрия – 5 мол. %, оксид бария – 10 мол. %, оксид цинка – 5 мол. %, а также оксид лантана в концентрации $(5 - x)$ мол. %, где x составляет 0, 0.5, 1 и 2 мол. % оксида эрбия. Такая композиция позволяет систематически исследовать влияние ионов Er^{3+} на структуру и свойства стекла, поскольку лантан изоморфно замещается эрбием, что минимизирует структурные искажения.

Образцы синтезированных стекол плавил в платиновом тигле с использованием электрической печи при температуре 900°C в течение 40 минут для обеспечения полной гомогенизации расплава. После достижения однородного состояния расплав подвергали быстрому охлаждению до температуры 300°C для предотвращения преждевременной кристаллизации. Последующее охлаждение от 300°C до комнатной температуры проводили со скоростью $1^\circ\text{C}/\text{мин}$ в контролируемых условиях с целью минимизации внутренних механических напряжений и подавления образования кристаллических фаз.

На рисунке 1 (a,b и c) представлены изображения образцов (до полировки). Наблюдается интенсивная зелёная фотолюминесценция образцов при оптическом возбуждении как

фотодиодом с длиной волны 365 нм, так и лазерным диодом на 976 нм. Данное свечение свидетельствует о высокоэффективном процессе апконверсии (upconversion) в видимом диапазоне, характерном для стёкол, легированных ионами Er^{3+} .

Возбуждение на длине волны 976 нм соответствует переходу с основного состояния $^4\text{I}_{15/2}$ на возбуждённое состояние $^4\text{I}_{11/2}$ ионов эрбия. Последующее многоступенчатое поглощение фотонов или энергетическая миграция между ионами приводит к популяции высоколежащих уровней (таких как $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$) (рисунке 1 (d)), излучательный переход с которых и вызывает наблюдаемое зелёное свечение. Яркость люминесценции и её однородность по всему объёму образца подтверждают высокую степень гомогенности стеклянной матрицы и эффективное растворение ионов эрбия, что является результатом оптимизированного режима синтеза и отжига.

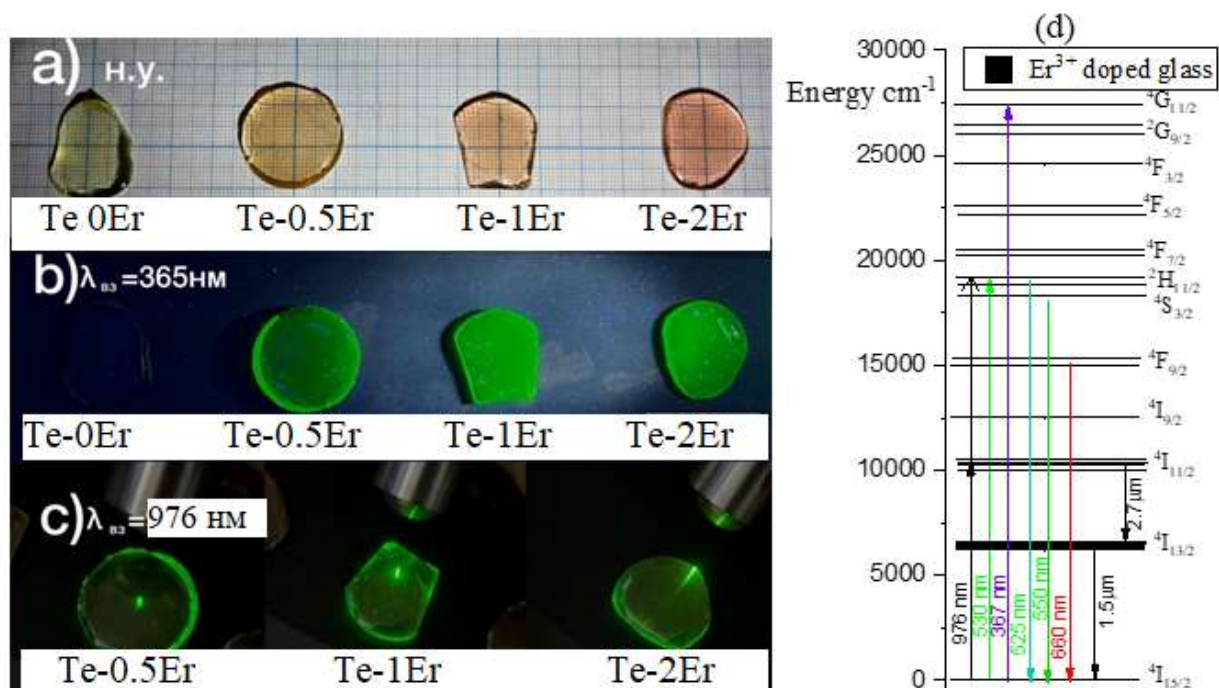


Рис. 1. (a, b и c). Фотографии синтезированных образцов теллуридного стекла, легированного Er^{3+} , в различных условиях освещения: (d) – схема энергетических уровней ионов Er^{3+} в теллуритной стеклянной матрице

Все образцы были отполированы до оптического качества с толщиной приблизительно 1 мм для обеспечения точности измерений. На спектрах наблюдаются характерные полосы поглощения, соответствующие переходам с основного состояния

$^4I_{15/2}$ ионов эрбия на возбуждённые энергетические уровни в диапазоне от 300 до 1600 нм.

Интенсивность полос поглощения систематически возрастает с увеличением концентрации ионов Er^{3+} , что подтверждает однородное распределение активаторов в стеклянной матрице. Ширина полос поглощения свидетельствует о неоднородном уширении, характерном для стеклообразных материалов, обусловленном локальными вариациями кристаллического поля вокруг ионов редкоземельного элемента.

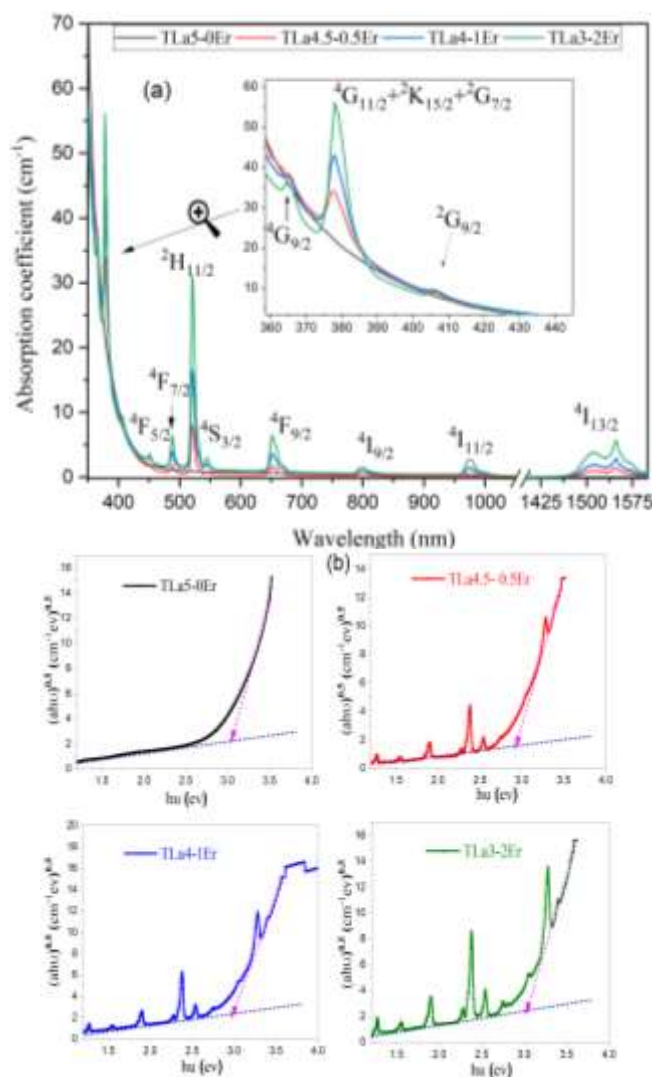


Рис. 2. а – Спектры оптического поглощения теллуритных стёкол, легированных ионами Er^{3+} .

б – Диаграммы Тауца для определения ширины непрямо запрещённой зоны исследуемых стёкол

Используя спектральные зависимости коэффициента поглощения (Рисунок 2а) и применяя уравнение Тауца (1) для непрямых разрешённых переходов (Рисунок 2б), были определены значения ширины непрямой запрещённой зоны (E_g) для синтезированных образцов стекла [5]. Полученные значения сконцентрированы в области ~ 3 эВ, что характерно для теллуритных стёкол. Незначительные вариации E_g между образцами (порядка $\pm 0,05$ эВ) обусловлены влиянием модификаторов и ионов Er^{3+} на зонную структуру стекла, а также использованием модели непрямой запрещённой зоны, учитывающей участие фононов в процессах поглощения

$$(\alpha h\nu)^c = A(h\nu - E_g); \quad (1)$$

$$\frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)} = 1 - \sqrt{\frac{E_g}{20}}. \quad (2)$$

На основе рассчитанных значений E_g был вычислен показатель преломления (n) исследуемых образцов в видимой и ближней УФ-областях спектра [6]. Для расчёта использовалось эмпирическое соотношение, связывающее n и E_g , учитывающее также плотность материала и его поляризуемость. Полученные значения n находятся в диапазоне $\sim 2,3 \pm 0,02$, что согласуется с литературными данными для теллуритных стёкол и подтверждает их потенциальную применимость в интегральной оптике и нелинейно-оптических устройствах.

Для исследования люминесцентных свойств образцы возбуждались с использованием нескольких источников: светодиода с длиной волны 365 нм, а также лазерных диодов с длинами волн 533 нм, 650 нм и 976 нм. Регистрация спектров люминесценции в инфракрасной области проводилась с использованием фотодетектора на основе германия (Ge). На рисунке 3 представлены полученные спектры излучения, демонстрирующие интенсивный пик в области приблизительно 1533 нм, соответствующий переходу ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ионов Er^{3+} .

Спектральный диапазон люминесценции охватывает область от 1430 до 1680 нм, что полностью соответствует

третьему телекоммуникационному окну (С- и L-диапазоны), используемому в волоконно-оптических системах связи. Эффективная ширина полосы излучения на полувысоте (FWHM) составила приблизительно 55 нм, 57 нм и 74 нм для образцов с концентрацией оксида эрбия 0.5, 1 и 2 мол. % соответственно. Увеличение FWHM с ростом концентрации Er^{3+} может быть связано с усилением эффекта неоднородного уширения в стеклянной матрице. Широкая полоса излучения и её расположение в телекоммуникационном диапазоне подтверждают перспективность полученных материалов для применения в оптических усилителях (EDFA-аналоги) и широкополосных источниках инфракрасного излучения [7].

Действительно, во всех зарегистрированных спектрах люминесценции наблюдается зависимость формы спектра от концентрации ионов эрбия. При низкой концентрации активатора (0.50 мол. %) пик излучения в области 1537 нм является острым и хорошо разрешенным. Однако с увеличением концентрации Er^{3+} до 1 и 2 мол. % происходит уширение и сглаживание формы пика.

Данное явление объясняется увеличением вклада неоднородного уширения спектральных линий из-за вариаций локального кристаллического поля вокруг ионов Er^{3+} в стеклянной матрице. При повышении концентрации активатора усиливаются межионные взаимодействия (диполь-дипольные и обменные), что приводит к энергетической миграции между ионами и увеличению вероятности безызлучательной релаксации. Кроме того, происходит расщепление штарковских подуровней в электрическом поле матрицы, и при высоких концентрациях переходы между этими подуровнями становятся асинхронными из-за различий в локальном окружении.

Это приводит к эффективному подавлению отдельных квантовых переходов и формированию сглаженной широкой полосы излучения, что хорошо согласуется с литературными данными для концентрированных редкоземельных систем.

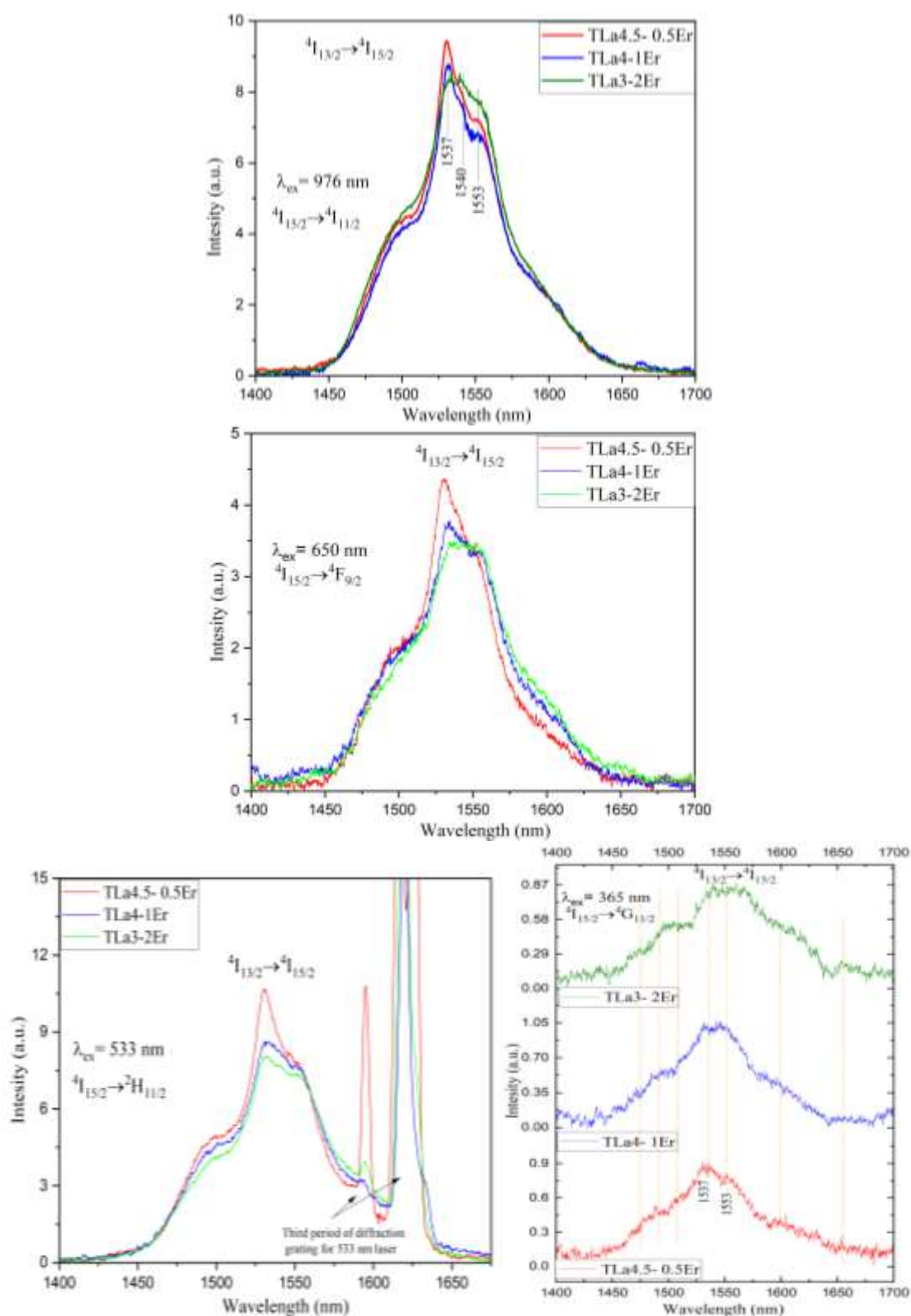


Рис. 3. Спектры фотолуминесценции теллуридных стёкол, легированных ионами Er^{3+} , на длине волны 1,5 мкм при различных источниках оптического возбуждения

Благодаря низкой энергии фононов теллуритной матрицы, нам удалось зарегистрировать спектр излучения ионов Er^{3+} в средней инфракрасной области (2,6 – 2,8 мкм) с пиковой фотолюминесценции на длине волны $\sim 2,75$ мкм, соответствующей переходу ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$, при возбуждении лазерным диодом на 976 нм (Рисунок 4). Сигнал зарегистрирован с помощью фотоприёмника PbS.

Интенсивность люминесценции на длине волны 2,75 мкм снижалась с увеличением концентрации ионов эрбия (что обусловлено ростом вероятности межионных безызлучательных процессов, таких как кросс-релаксация и миграция энергии с последующей релаксацией на дефектах. Концентрационное тушение люминесценции подтверждается уменьшением времени жизни метастабильных уровней и снижением квантового выхода излучения.

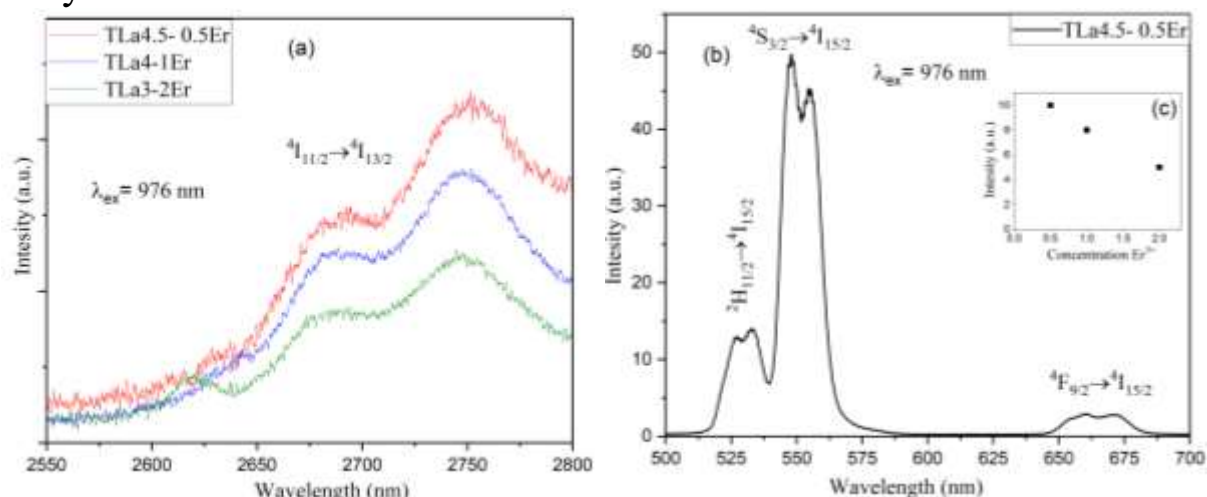


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции теллуритных стёкол, легированных ионами Er^{3+} , а – на длине волны 2,7 мкм; б – ап-конверсия, при возбуждения на 976 нм, с – Зависимость интенсивности люминесценции при 555 нм от концентрации активатора

Интенсивная ап-конверсия, наблюдаемая визуально на фотографиях образцов (Рисунок 1с) при возбуждении лазером 976 нм, была исследована с использованием монохроматора с дифракционной решеткой 1200 штрихов/мм и кремниевого фотодетектора, как показано на Рисунке 4б. В спектрах люминесценции четко идентифицированы квантовые переходы, соответствующие энергетической диаграмме на Рисунке 1д: излучательные переходы с возбужденных уровней ${}^4\text{S}_{3/2}$ и ${}^2\text{H}_{11/2}$ на

основное состояние $^4I_{15/2}$, ответственные за зеленое свечение в области 520-560 нм.

На Рисунке 4d представлена зависимость интенсивности люминесценции при 547 нм от концентрации ионов эрбия. Наблюдается при увеличении концентрации, интенсивность зеленой флуоресценции уменьшается.

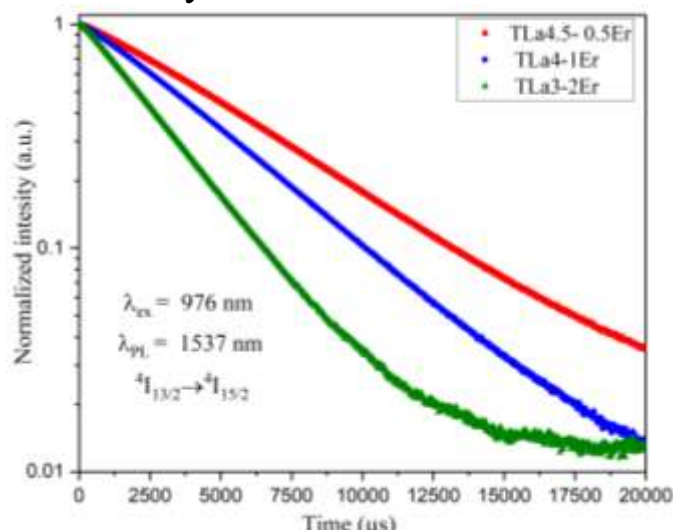


Рис. 5. Кинетика затухания люминесценции на длине волны 1,5 мкм при возбуждении 976 нм в теллуридных стёклах, легированных Er^{3+}

Кинетика затухания фотолюминесценции исследовалась при возбуждении импульсным лазером с длиной волны 976 нм с детектированием сигнала на длине волны 1537 нм, соответствующей переходу $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} . Как показано на Рисунке 5, кинетические кривые демонстрируют близкий к экспоненциальному закону распад. Измеренное время жизни метастабильного уровня $^4I_{13/2}$ составило: 2,8 мс для образца с концентрацией эрбия 2 мол.%, 4,5 мс для образца с концентрацией 1 мол.% и ~ 6,0 мс для образца с концентрацией 0.5 мол.%.

Увеличение времени жизни с уменьшением концентрации Er^{3+} однозначно свидетельствует о доминировании концентрационного тушения люминесценции при высоких содержаниях активатора [8].

На основании экспериментальных данных спектров поглощения интенсивности линий были рассчитаны в соответствии с работой [9]

$$S_{meas}(\Psi J \rightarrow \Psi' J') = \frac{3ch(2J+1)}{8\pi^3 \lambda e^2 N_{Er^{3+}}} \left(\frac{9n}{(n^2+2)^2} \int \alpha(\lambda) d\lambda \right), \quad (3)$$

где $\int \alpha(\lambda) d\lambda$ представляет интегральный коэффициент поглощения для каждой спектральной линии, а $\Psi J \rightarrow \Psi' J'$ обозначает полные угловые моменты верхнего и нижнего уровней. Теоретическая интенсивность линий электродипольных переходов определяется по формулам, приведённым в [10].

$$S_{ed}^{calc}(J \rightarrow J') = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle (\Psi)J \| U^{(t)} \| (\Psi')J' \rangle|^2. \quad (4)$$

Значения матричных элементов $\|U^{(t)}\|$ для ионов Er^{3+} были взяты из работы [11].

Параметры интенсивности Ω_t были рассчитаны путём приравнивания правых частей выражений (3) и (4) и решения полученной системы уравнений методом наименьших квадратов. Для оценки точности расчётов величина стандартного отклонения была определена по формуле:

$$rms\Delta S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (S_{meas} - S_{calc})^2}{N-3}} \quad (5)$$

Расчётные и экспериментальные значения интенсивности линий находились в диапазоне от $(0,1 \text{ до } 4,5) \times 10^{-20}$, демонстрируя зависимость от интегральной площади квантового перехода и увеличиваясь с её ростом. $rms\Delta S$ для всех образцов составило приблизительно 0,11.

Значения параметров интенсивности $\Omega_t \times 10^{-20}$ для образцов с различной концентрацией эрбия были определены следующим образом:

Для образца 0,5 Er: $\Omega_2 = 4,0$, $\Omega_4 = 1,1$, $\Omega_6 = 0,3$; **для образца 1 Er:** $\Omega_2 = 3,9$, $\Omega_4 = 1,01$, $\Omega_6 = 0,4$;

Для образца 2 Er: $\Omega_2 = 3,7$, $\Omega_4 = 1,07$, $\Omega_6 = 0,5$. Спектральный коэффициент качества X , определяемый как отношение Ω_2 / Ω_4 , имеет следующие значения: **3,66** для образца 0,5 Er; **2,52** для образца 1 Er; **2,14** для образца 2 Er.

Мы учитываем, что вклад магнитного диполя рассчитывается в рамках теории Джадда-Офельта из-за значительной напряжённости электромагнитного поля внутри матрицы, что характерно для теллуритных стёкол. Корректное применение этой теории позволяет использовать её в качестве

зонда для исследования природы ионной связи между ионами активатора и лигандным окружением в стеклянной матрице.

Из полученных результатов видно, что образец с 0,5 мол.% Er^{3+} зарегистрировал наибольшее значение параметра Ω_2 по сравнению с другими образцами. Это указывает на низкую симметрию локального окружения ионов эрбия и их преимущественно случайное, неагрегированное распределение, что способствует увеличению вероятности радиационных переходов. В то время как параметры Ω_4 и Ω_6 , отражающие механические свойства стекла, демонстрируют рост Ω_6 с увеличением концентрации эрбия, что коррелирует с увеличением прочности стеклянной матрицы. Данное явление объясняется тем, что оксид эрбия выступает в роли модификатора сети, что подтверждается экспериментальными наблюдениями.

Наибольшее значение спектрального коэффициента качества (X) было зафиксировано для стекла с 0,5 мол.% Er , тогда как для остальных образцов оно последовательно уменьшалось. Это указывает на то, что низкая концентрация активатора является наиболее оптимальной для квантовых применений, что также подтверждается экспериментально зарегистрированной максимальной интенсивностью люминесценции для образца с 0,5 мол.% Er по сравнению с другими концентрациями. На основе значений параметров интенсивности Ω_t вероятности радиационных переходов (A) рассчитывались согласно формуле:

$$A(\Psi J \rightarrow \Psi' J') = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J+1)\lambda^3} \left[\frac{n(n^2+2)^2}{9} \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle (S, L) J \| U^{(t)} \| (S', L') J' \rangle|^2 \right]. \quad (6)$$

Коэффициент ветвления (β), определяющий количественное распределение вероятностей переходов между каналами излучения, вычисляется как:

$$\beta = \frac{A(\Psi J \rightarrow \Psi' J')}{\sum A(\Psi J \rightarrow \Psi' J')} = A(J \rightarrow J') \cdot \tau_r. \quad (7)$$

Вероятность спонтанного излучения (A) и время жизни излучательного перехода (τ_r) связаны соотношением:

$$\tau_r = \frac{1}{\sum A(\Psi J \rightarrow \Psi' J')}. \quad (8)$$

Сечение излучения (σ_p) для соответствующего перехода рассчитывается по формуле [12]:

$$\sigma_{em} = \frac{\lambda^4 \beta}{8\pi n^2 c \tau_r \Delta\lambda} , \quad (9)$$

где $\Delta\lambda$ — эффективная ширина полосы излучения на полувысоте; $\beta = 1$ для ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.

На основе полученных данных время жизни излучательного перехода на длине волны 1,5 мкм было использовано для расчёта квантовой эффективности (η) по формуле:

$$\eta = \frac{\tau_f}{\tau_r} \times 100 . \quad (10)$$

Следует отметить, что полученные значения квантовой эффективности носят относительный характер и основаны на сравнении экспериментального времени жизни с радиационным временем жизни, рассчитанным через вероятности спонтанных переходов в рамках теории Джадда-Офелта. Эти данные не отражают абсолютную квантовую эффективность, которая требует дополнительных калориметрических или интегральных измерений. Относительные значения эффективности демонстрируют хорошее соответствие между экспериментальными результатами и теоретическими расчетами. Наблюдаемая тенденция — снижение эффективности с ростом концентрации эрбия — четко указывает на то, что при концентрации легирующей примеси 0.5 мол.% безызлучательные переходы минимальны, а их вклад существенно возрастает при увеличении концентрации активных центров из-за усиления межионных взаимодействий.

Действительно, одна из важнейших ролей в оценке эффективности люминесценции ионов эрбия в стеклянных матрицах отводится анализу сечения излучения и его сравнению с сечением поглощения. Это сравнение позволяет провести частичную диагностику общей эффективности генерации излучения на исследуемой длине волны.

Согласно проведенным расчетам, сечение излучения на длине волны 1537 нм для всех исследованных образцов составляет приблизительно 3×10^{-21} см². При сравнении с сечением поглощения на той же длине волны ($\sim 6,3 \times 10^{-21}$ см²) было установлено, что индуцированная эффективность генерации

излучения в теллуритной матрице примерно в два раза ниже, чем в традиционных стеклообразных системах, таких как фосфатные, боратные или силикатные стекла [13-15]. Данное наблюдение потребовало более глубокого анализа причин столь низких значений.

Наиболее распространенным материалом для лазерных применений на длине волны 1,5 мкм является фосфатное стекло, которое характеризуется минимальными процессами ап-конверсии по сравнению с теллуритными стеклами. Это обеспечивает эффективную передачу энергии накачки в излучательный канал 1,5 мкм. В то же время теллуритная матрица демонстрирует сложное распределение энергии с метастабильного уровня $^4I_{11/2}$: помимо перехода на 1,53 мкм ($^4I_{11/2}: ^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$), значительная часть энергии релаксирует через каналы люминесценции в видимой области (555 нм, переход $^4I_{11/2}: ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) и в средней ИК-области (2,7–2,75 мкм, переход $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$).

Были зарегистрированы следующие значения сечений излучения: $\sim 2 \times 10^{-21}$ см² для перехода на 555 нм, $\sim 22 \times 10^{-21}$ см² для перехода на 2,75 мкм.

Таким образом, энергия возбуждения на 976 нм перераспределяется между несколькими каналами, что объясняет снижение эффективности на длине волны 1,53 мкм. Полученные результаты указывают на то, что теллуритное стекло, легированное ионами Er^{3+} , может быть использовано в качестве эффективной лазерной среды для генерации излучения в области 2,7–2,75 мкм, а также — с меньшей эффективностью — на других длинах волн. Сочетание широкого спектра люминесценции, низкой энергии фононов и высоких нелинейных свойств открывает перспективы для применения данного материала в квантовых технологиях, ИК-сенсорах и многоканальных оптических системах.

Список литературы:

1. Fengchao Wang, Ying Tian, Muzhi Cai, Xufeng Jing, Junjie Zhang, Shi qing Xu. Glass forming ability and enhanced 2.7 μm emission of erbium ions in

TeO₂ doped fluoroaluminate glass. Optical Materials. Volume 48, October 2015, Pages 133-138. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.07.022>.

2. A. Maldonado etc. TeO₂-ZnO-La₂O₃ tellurite glass system investigation for mid-infrared robust optical fibers manufacturing. Journal of Alloys and Compounds. Volume 867, 25 June 2021, 159042. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159042>.

3. J.S. Wang, E.M. Vogel, E. Snitzer. Tellurite glass: a new candidate for fiber devices. Optical Materials. Volume 3, Issue 3, August 1994, Pages 187-203. [https://doi.org/10.1016/0925-3467\(94\)90004-3](https://doi.org/10.1016/0925-3467(94)90004-3).

4. E. L. S. Yousef, A. Al-Salami, M. Hotzel, Optical and thermal characteristics of glasses based on TeO₂, Bull.Mater. Sci. 35 (2012) 961–967. <https://doi.org/10.1007/s12034-012-0393-4>.

5. J. Tauc., A. Menth and D. L. Wood. Optical and Magnetic Investigations of the Localized States in Semiconducting Glasses Physical Review Letters, 1970, 25, 749-752. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.25.749>.

6. X. Li., H. Zhu., J. Wei., K. Wang., E. Xu., Z. Li and D. Wu. Determination of band gaps of self-assembled carbon nanotube films using Tauc/Davis–Mott model. Appl. Phys. A, 2009, 97, 341-344. <https://doi.org/10.1007/s00339-009-5330-z>.

7. M. Reza Dousti. Origins of the broadening in 1.5 μm emission of Er³⁺-doped glasses. Journal of Molecular Structure. Volume 1100, 15 November 2015, Pages 415-420. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.07.063>.

8. Fiorenzo Vetrone, John-Christopher Boyer, and John A. Capobianco. 980 nm excited upconversion in an Er-doped ZnO– TeO₂ glass. APPLIED PHYSICS LETTERS. VOLUME 80, NUMBER 10. 11 MARCH 2002. <https://doi.org/10.1063/1.1458073>.

9. Walsh, B.M., Judd-Ofelt theory: principles and practices, in Advances in spectroscopy for lasers and sensing. 2006, Springer. p. 403-433. https://doi.org/10.1007/1-4020-4789-4_21.

10. Ofelt, G., Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. The journal of chemical physics, 1962. 37(3): p. 511-520. <https://doi.org/10.1063/1.1701366>.

11. Carnall, W., P. Fields, and B. Wybourne, SPECTRAL INTENSITIES OF THE TRIVALENT LANTHANIDES AND ACTINIDES IN SOLUTION. I. Pr³⁺, Nd³⁺, Er³⁺, Tm³⁺, AND Yb³⁺. <https://doi.org/10.1063/1.1695840>.

12. Layne, C., W. Lowdermilk, and M.J. Weber, *Multiphonon relaxation of rare-earth ions in oxide glasses*. Physical Review B, 1977. 16(1): p. 10. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.16.10>.

13. G.L. Agawanea, K. Lingannab, Jung-Hwan Inb, Ju H. Choi. High emission cross-section Er³⁺-doped fluorophosphate glasses for active device application. Optik. Volume 198, December 2019, 163228. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.163228>.

14. L. Wetenkamp, G.F. West, H. Többen. Optical properties of rare earth-doped ZBLAN glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. Volume 140, 1992, Pages 35-40. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(05\)80737-9](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(05)80737-9).

15. C C Santos, I Guedes, C-K Loong, L A Boatner, A L Moura, M T de Araujo, C Jacinto and M V D Vermelho. Spectroscopic properties of Er^{3+} -doped lead phosphate glasses for photonic application. *Journal of Physics D: Applied Physics*, Volume 43, Number 2. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/2/025102>.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МАТРИЦ МИКРОЛИНЗ В ПОДЛОЖКАХ ИЗ СТЕКЛА TCM

В.А. Никитин, Е.П. Никитина, Н.А. Яковенко

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

The optimal mode of formation of the microlens matrix in TCM glass is a stimulating voltage of 50 V, with a stimulation time of 1 min and a melt temperature of 250 ° C.

Матрицы микролинз находят применение при изготовлении LCD – проекторов и CCD – камер. Использование массива микролинз позволяет повысить яркость светового потока на 20-30%. Суть этой технологии состоит в том, что перед проекционной панелью располагается матрица микролинз, которые дополнительно фокусируют свет и направляют его на нужный участок жидкокристаллической матрицы. В CCD – камерах матрица микролинз позволяет снизить темновой ток, запаздывание сигнала и размытие изображения, и в тоже время улучшить динамический диапазон и ряд других параметров; обеспечивает высокую чувствительность. Кроме того, матрицы микролинз могут использоваться для создания многоканальных волоконно-оптических разъемов, а также для мультиплицирования изображения в оптических параллельных процессорах.

Целью работы является изготовление матриц микролинз с плотной упаковкой элементов в стекле TCM методом электростимулированной миграции ионов и исследование их свойств.

Преимущество линз, изготовленных методом электростимулированной миграции ионов, заключается в том, что вариациями процесса диффузии, маскирующих покрытий и самого диффузанта можно получить линзы с различными радиусами кривизны и изменениями показателя преломления. Кроме того, они имеют плоскую поверхность, что позволяет

приводить их в непосредственный контакт с разными оптическими приборами.

Поскольку в процессе электростимулированной миграции ионов в стеклянной подложке происходит изменение химического состава, то и показатель преломления n в области диффузии также претерпевает изменение $\Delta n \sim \Delta C$. Микролинзы, получаемые методом электростимулированной миграции ионов, имеют ступенчатую форму профиля изменения показателя преломления, что и подтверждается многочисленными экспериментами [1].

Матрицы микролинз формировались на подложках из стекла TCM методом электростимулированной диффузии из расплава солей.

Стекло TCM относится к алюмосиликатным стеклам и содержит 43% SiO_2 , 31% Al_2O_3 , 5,5% P_2O_5 , 4% ZnO , 8,5% Na_2O , 4,5% Li_2O , 2% K_2O , 0,8% GeO_2 . Поскольку оно содержит до 10% щелочных ионов, то хорошо подходит для изготовления различных элементов и структур интегральной оптики методом ионного обмена и электростимулированной миграции ионов.

При формировании матриц микролинз на одну из сторон стеклянной подложки 1 наносилось маскирующее покрытие 2 в виде тонкого слоя алюминия толщиной 0,6 мкм.

На противоположную сторону подложки наносился сплошной тонкий слой алюминия 3, выполнявший роль катода (рис. 1).

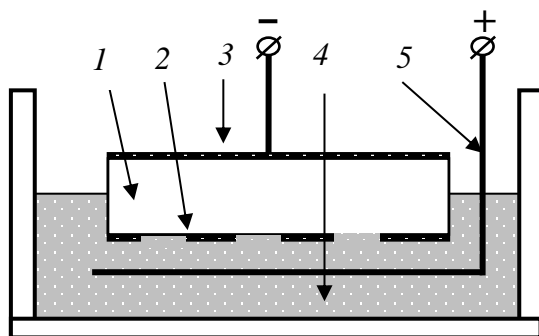


Рис. 1. Конструкция установки для проведения электростимулированной миграции ионов Ag^+ из расплава соли AgNO_3

Подготовленная таким образом подложка приводилась в соприкосновение с расплавом соли 4 AgNO_3 .

Электростимулированная миграция ионов Ag^+ осуществлялась при приложении постоянного электрического поля к аноду 5, погруженному в расплав соли и катоду, имеющему электрический контакт с тонким алюминиевым слоем 3 (Рис. 1).

В алюминиевом маскирующем покрытии с помощью фотолитографии вытравливалась матрица круглых отверстий, диаметром 4 мкм и шагом 18 мкм (Рис. 2).

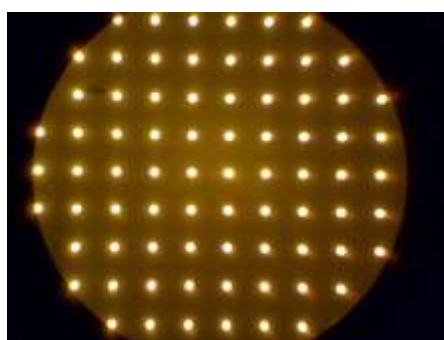


Рис. 2. Матрица отверстий в маскирующем алюминиевом слое

По окончании процесса электростимулированной миграции ионов производилось удаление маскирующего слоя и напыленного катода в 30% растворе KOH .

Внешний вид фрагмента матрицы микролинз показан на рис. 3.

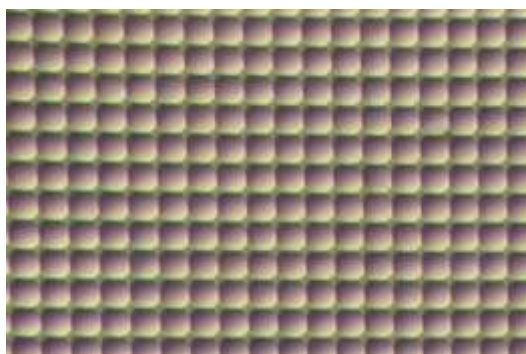


Рис. 3. Фрагмент матрицы микролинз в подложке из стекла ТСМ

Были изготовлены четыре матрицы микролинз, содержащие (512×512) микролинз диаметром 18 мкм.

Матрицы микролинз формировались при различных температурах расплава соли, стимулирующих напряжениях и длительности процесса миграции.

Исследование матриц микролинз, проводилось при помощи микроскопа ERGAWAL производства Karl Zeis, цифровой камера (МС-5) с программным обеспечением «МСview», позволяющим не только наблюдать на экране компьютера микрообъекты с различным увеличением, но и проводить измерения их геометрических размеров, а также обработку видеоизображения.

Диаметр фокальных пятен d_F определялся по диаметру первого темного кольца Эйри. В качестве источника излучения при этом использовался гелий-неоновый лазер ($\lambda=0,63$ мкм).

Внешний вид фокальных пятен матрицы микролинз в свете гелий-неонового лазера представлен на рис. 4.

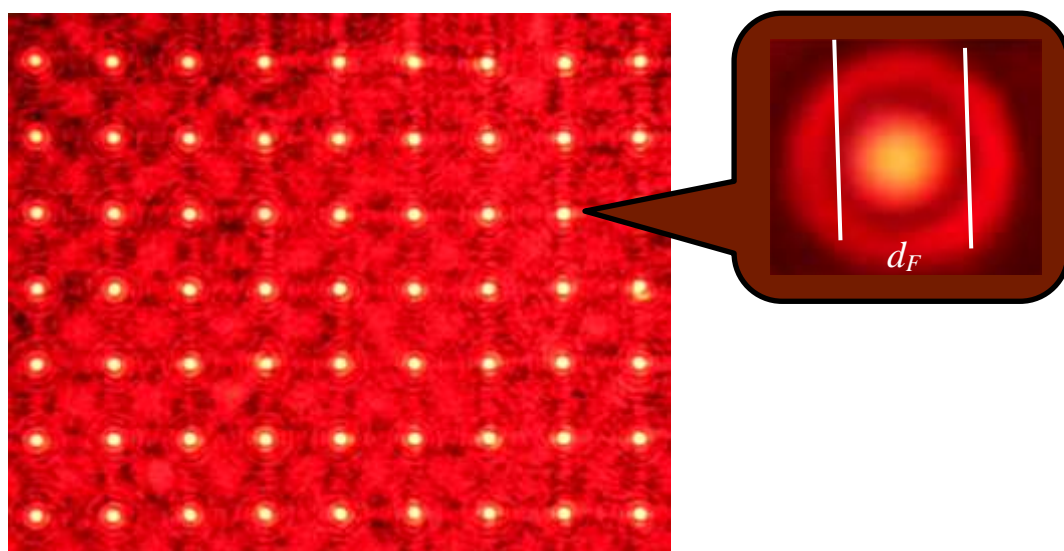


Рис. 4. Картина фокальных пятен матрицы микролинз

Результаты измерений, а также технологические режимы изготовления матриц микролинз представлены в таблице 1.

Как видно из таблицы минимальное фокальное пятно у микролинз было получено у четвертого образца. Это говорит о том, что микролинзы в процессе изготовления не потеряли своей сферической формы, хотя и плотно прилегали друг к другу в матрице.

Таблица 1. Результаты измерений и технологические режимы изготовления матриц микролинз

№	Температура расплава, °С	Стимулирующее напряжение, В	Время изготовления, мин	Фокусное Расстояние, мкм	Диаметр фокального пятна, мкм
1	380	35	3	90	15
2	280	50	1	30	7
3	250	100	2	25	6
4	250	50	1	20	4

Таким образом, оптимальным режимом формирования матрицы микролинз в стекле ТСМ является стимулирующее напряжение 50 В, при времени стимулирования – 1 мин и температуре расплава 250 °С.

Список литературы:

Никитин В.А., Яковенко Н.А. Электростимулированная миграция ионов в интегральной оптике. – 4-е изд., доп. Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2024. 272 с.

ШИРОКОПОЛОСНАЯ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЯ ИОНОВ Ho^{3+} В МОНОКРИСТАЛЛАХ YAlO_3

Г.Р. Асатрян^{1,4}, Г.С. Шакуров², Б.З. Малкин³, А.В. Батуева¹,
А.Г. Петросян⁴

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

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

³ Казанский федеральный университет, 420008, Казань, Россия.

⁴ Институт физических исследований НАН РА, Аштарак-0204, Армения

The $\text{YAlO}_3\text{:Ho}$ (0.15 at.%) crystal was studied by the method of tunable broadband EPR spectroscopy of the subterahertz range. The measured spectra of holmium ions with a resolved hyperfine structure correspond to resonance transitions between the electron-nuclear sublevels of the ground and first excited singlets of the $^5\text{I}_8$ ground multiplet of Ho^{3+} ions. The EPR spectra of Ho^{3+} - Ho^{3+} dimers containing the nearest holmium ions in magnetically equivalent positions were also recorded. Within the framework of the exchange charge model, the crystal field parameters were obtained and the Stark splittings, hyperfine structure constants, g-factors of an isolated center and a dimer were calculated.

Монокристаллы YAP , активированные ионами Ho^{3+} , выращены методом Бриджмена в Институте Физических Исследований Национальной Академии Наук Республики Армения (Аштарак), в трубках из высокочистого Mo в атмосфере $\text{Ar/H}_2(10\%)$,

Измерения выполнены на перестраиваемом ЭПР спектрометре при температуре жидкого гелия в магнитных полях до 9 kG. Обнаружено несколько парамагнитных центров. Основной сигнал, принадлежащий иону Ho^{3+} , со сверхтонкой структурой (СТС) из 8 линий, наблюдался в диапазоне частот 150-230 GHz. Электронная конфигурация Ho^{3+} - $4f^{10}$, основное состояние - $^5\text{I}_8$ ($L = 6$, $S = 2$, $J = 8$). В локальном кристаллическом поле симметрии C_s все мультиплеты расщепляются на орбитальные синглеты. Наблюдаемые спектры принадлежат

резонансным переходам между основным и первым возбужденным синглетами. На рис. 1 представлен вид спектров ЭПР иона Ho^{3+} на частоте 165 ГГц в ориентации, когда магнитное поле лежит в плоскости (ab) и отклонено от направления b на угол $\varphi = 37^\circ$. Дополнительные линии в полях $B > 5$ kG соответствуют резонансным переходам в центрах $\text{Ho}2$.

Второй возбужденный уровень отстоит от основного на энергетический интервал более 30 см^{-1} , и в первом приближении эту систему можно считать двухуровневой. В таком случае некрамерсовский ион Ho^{3+} имеет только одну не равную нулю компоненту g -тензора ($g_{zz} = g$).

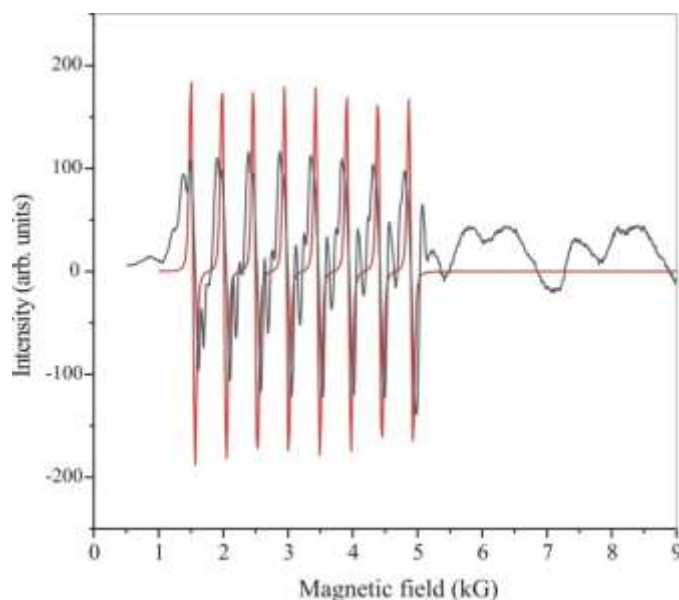


Рис. 1. Измеренный (черная линия) и вычисленный (красная линия) сигналы ЭПР на частоте 165 GHz одиночного центра $\text{Ho}1$, магнитное поле направлено под углом 37° к оси b в плоскости (ab)

Направления магнитных осей Z центров $\text{Ho}1$ и $\text{Ho}2$. были определены из угловых зависимостей спектров, описывающихся функцией обратного косинуса. Экспериментальная угловая зависимость спектров в плоскости (ab) показана на рис. 2.

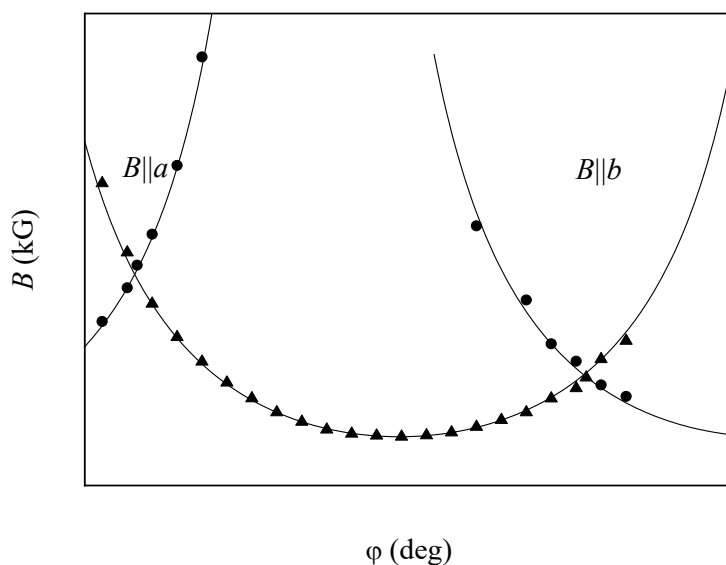


Рис. 2. Угловая зависимость спектров ЭПР ионов Ho^{3+} в кристалле YAlO_3 . Вращение в плоскости (ab) . Частота 165 GHz. Символы (треугольники – центры Ho1, кружки - центры Ho2)

На рисунке представлены значения резонансных магнитных полей только низкополевых компонент СТС. В случае симметрии C_s магнитные оси \mathbf{Z} центров Ho1 и Ho2 лежат в плоскости (ab) , перпендикулярной нормали \mathbf{c} к плоскости отражения. Направление g-фактора отклонено на 37° (Ho1) и -37° (Ho2) от оси b .

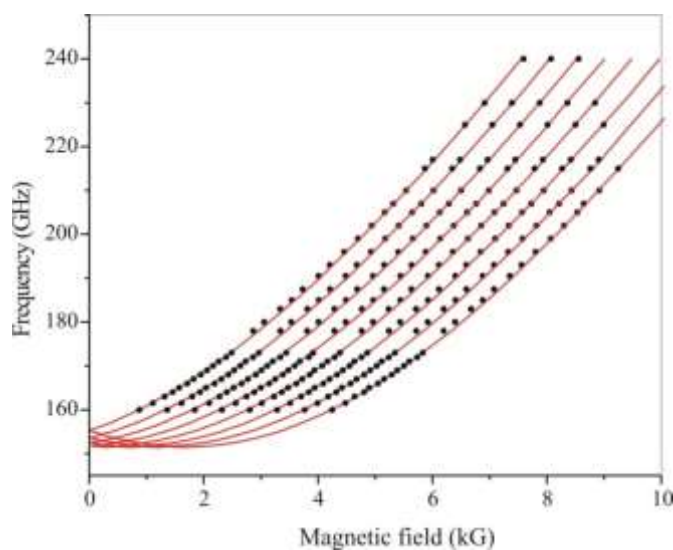


Рис. 3. Измеренная (символы) и вычисленная (сплошные линии) частотно-полевые зависимости сигналов ЭПР ионов Ho^{3+} в магнитных полях, ориентированных в направлении максимального g-фактора

Для центров No1 измеренная в направлении оси **Z** частотно-полевая зависимость спектров ЭПР сравнивается с результатами вычислений на рис. 3.

На восемь линий СТС (рис.1) наложены слабые сателлитные линии обусловленные образованием рядом с центром антисайт-дефектов.

В кристалле $YAlO_3$ также обнаружен парный центр No^{3+} - No^{3+} . Примеры спектров димеров приведены на рис. 4. Примесные ионы гольмия замещают ионы иттрия в указанных позициях и образуют два типа магнитно-неэквивалентных парамагнитных центров, No1 (в позициях Y1 и Y2) и No2 (в позициях Y3 и Y4). Гамильтониан ионов No^{3+} , использованный в моделировании результатов измерений спектров ЭПР, определенный в полном пространстве 1001 электронных состояний электронной конфигурации $4f^{10}$, имеет вид

$$H = H_{FI} + H_{CF} + H_Z. \quad (1)$$

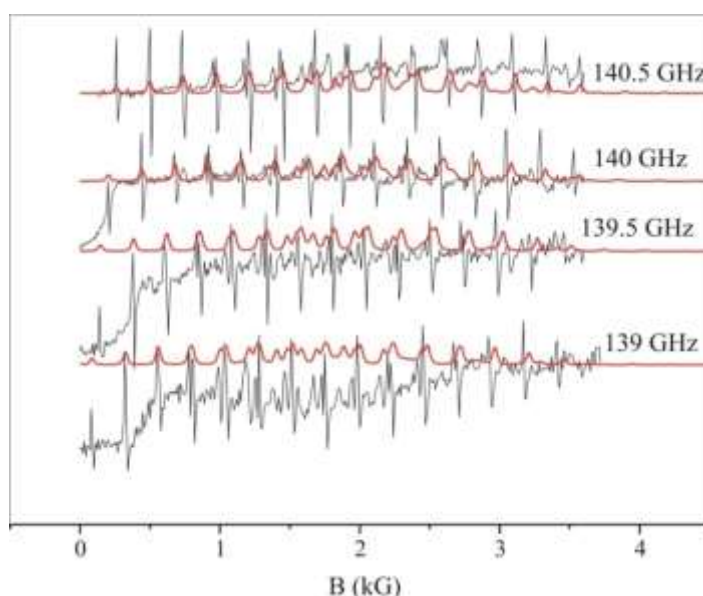


Рис. 4. Измеренные (черные линии) и вычисленные (красные линии) спектры поглощения димера, образованного двумя ближайшими магнитно-эквивалентными ионами No1, в магнитных полях, параллельных направлению максимального g-фактора основного дублета одиночных центров No1

Измерены низкотемпературные спектры субтерагерцового ЭПР ван-флековского парамагнетика $\text{YAlO}_3:\text{Ho}^{3+}$ (1.5%). Обнаружены два типа парамагнитных центров, образованных изолированными ионами Ho^{3+} в магнитно-неэквивалентных позициях ионов Y^{3+} , и димеры, содержащие ближайшие магнитно-эквивалентные ионы Ho^{3+} . Спектры изолированных центров имеют разрешенную сверхтонкую структуру. Наблюдаемые спектральные линии соответствуют резонансным переходам между сверхтонкими подуровнями основного и первого возбужденного синглетов в основном мультиплете $^5\text{I}_8$. Измерена величина штарковского расщепления между этими синглетами. Направления максимального g -фактора магнитно-неэквивалентных центров лежат в плоскости (ab) и отвернуты от кристаллографического направления b на $+37^\circ$ и -37° . На основании анализа спектров и расчетов в рамках модели обменных зарядов определены ПКП, использование которых дало возможность воспроизвести результаты измерений.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Госкомитета по науке РА в рамках проекта № 1-6/23-I/IPR.

ОПТИЧЕСКИ ДЕТЕКТИРУЕМЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ИОНОВ Er^{3+} В ИТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОМ ГРАНАТЕ

М.В. Учаев, Р.А. Бабунц, Г.Р. Асатрян, Н.Г. Романов

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

YAG:Er crystals grown by the Bridgman method were studied. The ODMR spectra were recorded from the luminescence intensity with modulation of the exciting light and with modulation of the magnetic field at an arbitrary orientation of the crystal. The angular dependences of the ODMR and EPR spectra were recorded with rotation of the sample around an axis close to $\langle 001 \rangle$. Comparison of the ODMR and EPR spectra shows that the ODMR spectrum belongs to the ground state of Er^{3+} ions. The observation of the EPR from the Er^{3+} luminescence upon excitation by linearly polarized light in the direction perpendicular to the field in this work is associated with the effect of magnetic linear dichroism in the excitation of luminescence.

Кристаллы YAG:Er привлекательны для использования в широком спектре приложений в медицине, аэрокосмической и оборонной промышленности, энергетике и связи. Ионы эрбия, внедренные в кристаллы, обладают уникальными свойствами для квантовой обработки информации благодаря их оптическому переходу при 1,5 мкм, большому магнитному моменту основного электронного состояния с эффективным спином $S=1/2$ и большому времени когерентности [1].

В настоящей работе ЭПР ионов Er^{3+} в легированных эрбием кристаллах иттрий-алюминиевого граната (YAG) зарегистрирован на частоте 94 ГГц по интенсивности инфракрасной люминесценции.

Исследовались кристаллы YAG:Er, выращенные методом Бриджмена. ЭПР и оптически детектируемый магнитный резонанс (ОДМР) регистрировались с использованием высокочастотного ЭПР-ОДМР спектрометра, разработанного в ФТИ им. Иоффе [2]. Образец находился у закороченного конца

цилиндрического волновода, имеющего щели для прохождения света возбуждения и люминесценции. Люминесценция возбуждалась полупроводниковым лазером 520 нм в направлении, перпендикулярном магнитному полю, и регистрировалась в направлении поля с помощью германиевого фотоприемника.

На рис.1 приведены спектры ОДМР, зарегистрированные по интенсивности люминесценции с модуляцией возбуждающего света и с модуляцией магнитного поля при произвольной ориентации кристалла. На вставке показана схема эксперимента и спектр фотолюминесценции.

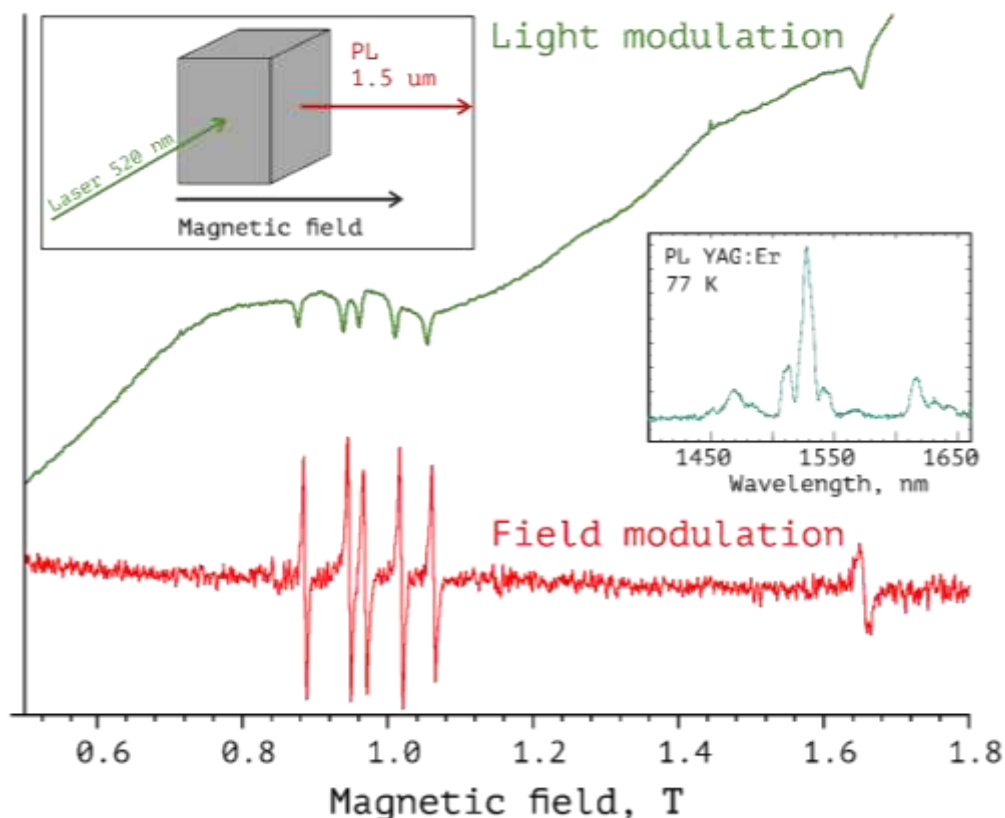


Рис 1. Спектры ОДМР, зарегистрированные по интенсивности люминесценции с модуляцией возбуждения (зеленая кривая) и с модуляцией магнитного поля (красная кривая) при произвольной ориентации кристалла. На вставке слева схематично показана геометрия эксперимента, на вставке справа – спектр фотолюминесценции в инфракрасном диапазоне

Угловые зависимости спектров ОДМР и ЭПР при вращении образца вокруг оси, близкой к $\langle 001 \rangle$ приведены на Рис. 2, на

котором точками показаны экспериментальные значения резонансных магнитных полей ОДМР, соответствующие положениям интенсивной линии, принадлежащей четному изотопу эрбия.

Спектр ЭПР ионов Er^{3+} резко анизотропен. В кристаллах YAG ионы Er^{3+} замещают Y^{3+} в додекаэдрических узлах решетки. Имеется шесть магнитно-неэквивалентных положений, и при произвольной ориентации кристалла наблюдается шесть линий. Природный эрбий, кроме четных, имеет нечётный изотоп ^{167}Er (22.87%) с ядерным спином $I = 7/2$, поэтому в спектрах ЭПР наблюдаются интенсивные линии четных изотопов, окруженные восьмеркой линий сверхтонкой структуры. ЭПР Er^{3+} в YAG исследовался ранее в работах [3,4].

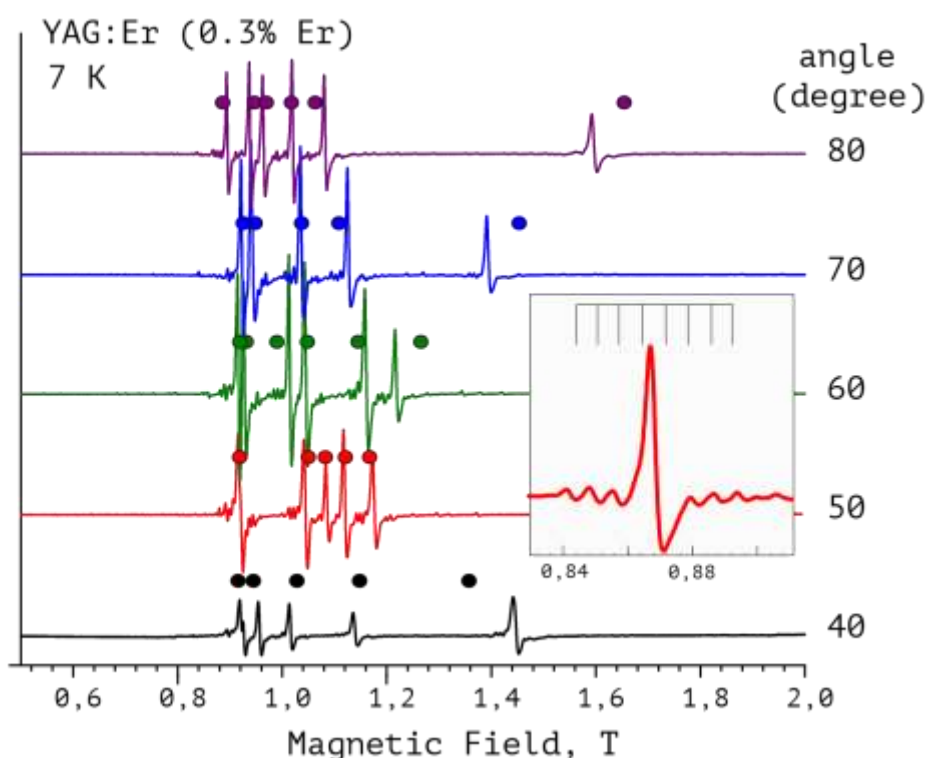


Рис 2. Угловые зависимости спектров ЭПР и ОДМР при вращении образца вокруг оси, близкой к $\langle 001 \rangle$. Сплошными линиями показаны спектры ЭПР, точками – резонансные магнитные поля ОДМР. На вставке в увеличенном масштабе показана линия ЭПР со сверхтонкой структурой ^{167}Er .

Сравнение спектров ОДМР и ЭПР показывает, что спектр ОДМР принадлежит основному состоянию ионов Er^{3+} . Эти спектры описываются спиновым гамильтонианом, вида

$$\mathbf{H} = \beta \mathbf{B} \mathbf{g} \mathbf{S} + \mathbf{S} \mathbf{A} \mathbf{I},$$

где $S = 1/2$ - эффективный спин, \mathbf{B} - напряженность внешнего магнитного поля, \mathbf{g} и \mathbf{A} - тензоры g -фактора и сверхтонкого взаимодействия, соответственно. Значения $g_x = 7.75$, $g_y = 3.71$, $g_z = 7.35$ совпадают с данными работы [3]. Для четных изотопов $A = 0$.

Ранее по интенсивности люминесценции церия в кристаллах YAG был зарегистрирован ЭПР основного состояния ионов Ce^{3+} , что было объяснено магнитным циркулярным дихроизмом в возбуждении люминесценции [5]. В этой работе возбуждение и регистрация люминесценции осуществлялись в направлении магнитного поля. ОДМР основного состояния Er^{3+} наблюдался по магнитному циркулярному дихроизму в поглощении в кристаллах LiNbO_3 [6]. По-видимому, наблюдение ЭПР по люминесценции Er^{3+} при возбуждении линейно-поляризованным светом в направлении, перпендикулярном полю в настоящей работе, связано с эффектом магнитного линейного дихроизма в возбуждении люминесценции.

Исследование М.В. Учаева выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FFUG-2024-0046).

Список литературы:

1. M. Le Dantec, Miloš Rančić, Sen Lin et al., Sci. Adv. 7, eabj9786 (2021)
2. R.A. Babunts, A.G. Badalyan, A.S. Gurin, N.G. Romanov et al., Applied Magnetic Resonance 51, 1125 (2020)
3. W.P. Wolf, M. Ball, M.T. Hutchings, M.J. Leask, A.F.G. Wyatt, J. Phys. Soc. Jap. 17. Suppl. B-1, 443 (1962).
4. Г.Р. Асатрян, П.Г. Баранов, В.И. Жеков и др. ФТТ 33, 976 (1991)
5. D.O. Tolmachev, A.S. Gurin, Yu.A. Uspenskaya, G.R. Asatryan et al., Phys. Rev. B 95, 224414 (2017)
6. G. Corradi, Th. Lingner, A.B. Kutsenko et al. Radiat Effects and Defects in Solids. 155, 223 (2001).

ОПТИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА β -DyCr₃(BO₃)₄

Н.Н. Кузьмин¹, В.В. Мальцев², Л.Н. Yin³, И.А. Морозов⁴

¹*Институт спектроскопии РАН, 108840, ул. Физическая 5, г. Москва, г. Троицк, Россия*

²*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991, Ленинские горы 1, г. Москва, Россия*

³*Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences, 230031, 350 Shushanhu Road, Hefei, Anhui, China*

⁴*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, 119017, Старомонетный пер. 35, г. Москва, Россия
E-mail: nik.nik.kuzmin@yandex.ru*

The work presents the results of an experimental study of the DyCr₃(BO₃)₄–K₂Mo₃O₁₀–B₂O₃ system by the flux growth method. Single crystals of α -LnCr₃(BO₃)₄ and β -LnCr₃(BO₃)₄ were obtained. The grown crystals were used to study the dependence of spectral properties on the crystallization temperature and flux concentration in the system. The temperature of antiferromagnetic ordering and the energy level of the Dy³⁺ ion in the paramagnetic state for β -LnCr₃(BO₃)₄ were determined.

Хантитоподобные бораты $LnM_3(BO_3)_4$ ($Ln = Y, La-Nd, Sm-Lu$; $M = Sc, Al, Ga, Fe, Cr$) обладают большим количеством уникальных свойств, которые делают их привлекательными для практического применения. Например, бораты лантаноидов и алюминия используются в качестве лазерных сред и в нелинейной оптике [1]. Для семейства хантитоподобных соединений характерна политипия, которая проявляется в большом разнообразии кристаллических структур. На данный момент у них обнаружены представители с пространственными группами (пр. гр.) $R32, P321, P3_12, C2/c, C2, Cc$ [2].

Бораты лантаноидов и хрома, являющиеся частью этого семейства соединений, изучены недостаточно полно. В научной литературе представлено лишь несколько исследований [3,4]. Стоит заметить, что поскольку их кристаллическая структура включает две подсистемы магнитных ионов, эти материалы могут обладать перспективными магнитными свойствами, аналогично хантитоподобным боратам лантаноидов и железа [5]. Для этих

соединений обнаружено две политипных модификации: α - $\text{LnCr}_3(\text{BO}_3)_4$ (пр. гр. $R32$) и β - $\text{LnCr}_3(\text{BO}_3)_4$ (пр. гр. $C2/c$) [6]. Данные модификации сокристаллизуются вместе, что усложняет интерпретацию получаемых экспериментальных данных. В связи с этим важной задачей для детального исследования этих соединений является получение однофазных высококачественных монокристаллов обоих политипов. В данной работе рассматриваются синтез и условия роста бората диспрозия и хрома, а также его магнитные и оптические свойства.

Кристаллы $\text{DyCr}_3(\text{BO}_3)_4$ выращивались из высокотемпературного раствора-расплава методом спонтанной кристаллизации с использованием растворителя на основе $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$. При этом использовались вертикальные печи с фехрелевым нагревателем. Исходными реагентами в экспериментах служили Dy_2O_3 , Cr_2O_3 , B_2O_3 , K_2MoO_4 , MoO_3 . Шихта нагревалась до $1130\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$, выдерживалась в течение суток, после чего охлаждалась до $900\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью $1\text{ }^\circ\text{C/ч}$, дальше до $300\text{ }^\circ\text{C}$ по $10\text{ }^\circ\text{C/ч}$. Полученные кристаллы освобождались от вмещающего их $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ растворением его в концентрированной соляной кислоте.

Спектры поглощения в спектральном диапазоне $50\text{--}20000\text{ см}^{-1}$ с разрешением до $0,2\text{ см}^{-1}$ получены на Фурье-спектрометре Bruker IFS 125HR. При регистрации спектров использовались приемники DTGS, InSb и Si. Низкотемпературные измерения проводились с использованием криостата замкнутого цикла Sumitomo RP-082x2S. Температура измерялась кремниевым диодом Lakeshore DT-670, установленным около образца, с помощью температурного контроллера Lakeshore 335. Порошковая рентгеновская дифракция снималась на дифрактометре HAOYUAN DX-2700 оснащенным монохроматором и точечным детектором. Температурная зависимость магнитной восприимчивости получена на установке для исследования физических свойств Quantum Design PPMS.

В работе исследована тройная система $\text{DyCr}_3(\text{BO}_3)_4\text{--K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\text{--B}_2\text{O}_3$. В этой системе получилось оконтурить область кристаллизации бората $\text{DyCr}_3(\text{BO}_3)_4$, а также получить кристаллы

с подавляющим содержанием модификаций α - $\text{DyCr}_3(\text{BO}_3)_4$ и β - $\text{DyCr}_3(\text{BO}_3)_4$. Зарегистрированные спектры поглощения в дальнем инфракрасном диапазоне свидетельствуют о том, что доля модификации α - $\text{DyCr}_3(\text{BO}_3)_4$ в получаемых кристаллах растет с увеличением доли $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ в исходной шихте, а также с понижением температуры кристаллизации. Определена схема энергетических уровней иона Dy^{3+} в парамагнитном состоянии β - $\text{DyCr}_3(\text{BO}_3)_4$ и температура антиферромагнитного упорядочения этого соединения (~ 9 K).

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ для ИСАН № FFUU-2024-0004.

Список литературы:

1. P. Dekker, J.M. Dawes, J.A. Piper, Y. Liu, J. Wang. 1.1 W CW self-frequency-doubled diode-pumped $\text{Yb}:\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ laser, Optics communications. 195 (2001) 431-436, DOI: 10.1016/S0030-4018(01)01347-5.
2. G.M. Kuz'micheva, I.A. Kaurova, V.B. Rybakov, V.V. Podbel'skiy. Crystallochemical design of huntite-family compounds, Crystals. 9 (2019) 100, DOI: 10.3390/cryst9020100.
3. K.N. Boldyrev, N.N. Kuz'min, A.A. Mukhin, V.Y. Ivanov, E.A. Dobretsova, E.A. Popova, S.Yu. Gavrilkin, N.I. Leonyuk, V.V. Maltsev, B.Z. Malkin, M.N. Popova. Thermal and magnetic properties and optical spectroscopy of $\text{SmCr}_3(\text{BO}_3)_4$, Physical Review Materials. 5 (2021) 104413, DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.5.104413.
4. E.A. Popova, N.I. Leonyuk, M.N. Popova, E.P. Chukalina, K.N. Boldyrev, N. Tristan, R. Klingeler, B. Büchner. Thermodynamic and optical properties of $\text{NdCr}_3(\text{BO}_3)_4$, Physical Review B. 76 (2007) 054446, DOI: 10.1103/PhysRevB.76.054446.
5. А.К. Звездин, Г.П. Воробьев, А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, А.П. Пятаков, Л.Н. Безматерных, А.В. Кувардин, Е.А. Попова. Магнитоэлектрические и магнитоупругие взаимодействия в мультиферроиках $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. 83 (2006) 600-605.
6. E.Y. Borovikova, E.A. Dobretsova, K.N. Boldyrev, V.S. Kurazhkovskaya, V.V. Maltsev, N.I. Leonyuk, Vibrational spectra and factor group analysis of rare-earth chromium borates, $R\text{Cr}_3(\text{BO}_3)_4$, with $R = \text{La}-\text{Ho}$, Vibrational Spectroscopy. 68 (2013) 82-90, DOI: 10.1016/j.vibspec.2013.05.004.

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

Т.А. Иголкина^{1,2,*}, Е.П. Чукалина²

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

²Институт спектроскопии РАН, 108840 Троицк, Москва, Россия
E-mail: igolkinata@isan.troitsk.ru

The investigation of the nature of deformation splittings in absorption spectra of $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4\text{-Pr}^{3+}$ single crystals was continued. A comparison of the splittings of spectral lines corresponding to singlet-doublet transitions was carried out for three $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4\text{-Pr}^{3+}$ crystals grown with different fluxes and praseodymium concentrations. A conclusion was drawn about the key role of defects arising during the doping process, which could be caused by differences in the radii of Pr^{3+} and Y^{3+} .

Настоящая работа посвящена исследованию бората иттрия-алюминия со структурой хантита, легированного празеодимом. Соединения $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (YAB) с редкими землями обладают уникальными нелинейно оптическими свойствами и перспективны в качестве лазерных сред с удвоением частоты.

Ранее методом фурье-спектроскопии высокого разрешения (до 0.05 cm^{-1}) нами были изучены оптические спектры поглощения кристаллов $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4\text{-Pr}^{3+}$ (1 ат.%), выращенных раствор-расплавным методом с растворителем на основе тримолибдата висмута $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ [1], в диапазоне температур 5-300 К [2]. Удалось определить значения энергий штарковских подуровней 12 мультиплетов иона Pr^{3+} , значительно уточнив результаты более раннего спектроскопического исследования данного соединения [3]. Наблюдаемые расщепления ряда спектральных линий, соответствующих синглет-дублетным переходом, были объяснены наличием низкосимметричных локальных возмущений кристаллического поля.

Было проведено моделирование профиля линий поглощения

[4] в рамках модели, успешно примененной нами для объяснения экспериментально наблюдаемой формы линий в оптических спектрах кристаллов YPO-Pr [5], YVO-Ho [6] и др. Тем не менее, предложенная модель не позволила полностью описать особенности профиля наблюдаемых линий, такие как наличие дополнительных компонент. Было высказано предположение, что подобное усложнение спектра редкоземельного иона может происходить вследствие вхождения из растворителя $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ в процессе роста монокристаллов атомов молибдена и висмута [7].

Прояснить вопрос о природе наблюдаемых расщеплений и спутников спектральных линий может оптическое исследование кристаллов YAB-Pr с различными концентрациями легирующего иона. В работе 2011 года [3] содержатся сведения о наблюдении деформационных расщеплений линий 1A и 1B (переход $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$) в спектрах образцов $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4\text{-Pr}^{3+}$ (1 ат.%) и $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4\text{-Pr}^{3+}$ (4 ат.%), выращенных из растворов-расплавов на основе $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$. Однако, данные в статье [3] о величине наблюдаемых расщеплений крайне противоречивы.

Мы провели сравнение спектров, полученных нами для образца $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4\text{-Pr}^{3+}$ (1 ат.%), выращенного с использованием растворителя на основе $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$) и любезно предоставленных нам авторами работы [3] спектров кристаллов $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4\text{-Pr}^{3+}$ (1 и 4 ат.%), выращенных с использованием растворителя на основе $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$, для линий 1A (переход $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$) и 1A и 1B (переход $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$). На рис.1 приведены поляризованные спектры трёх кристаллов $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4\text{-Pr}^3$ для линии 1B.

Определенные таким образом расщепления приведены в Таблице 1. Отличия данных величин для кристаллов с концентрацией празеодима 1 % незначительны и находятся в пределах погрешности определения. В кристалле с концентрацией 4%, деформационное расщепление оказалось значительно больше, что свидетельствует о значительной роли дефектов, возникающих в процессе легирования.

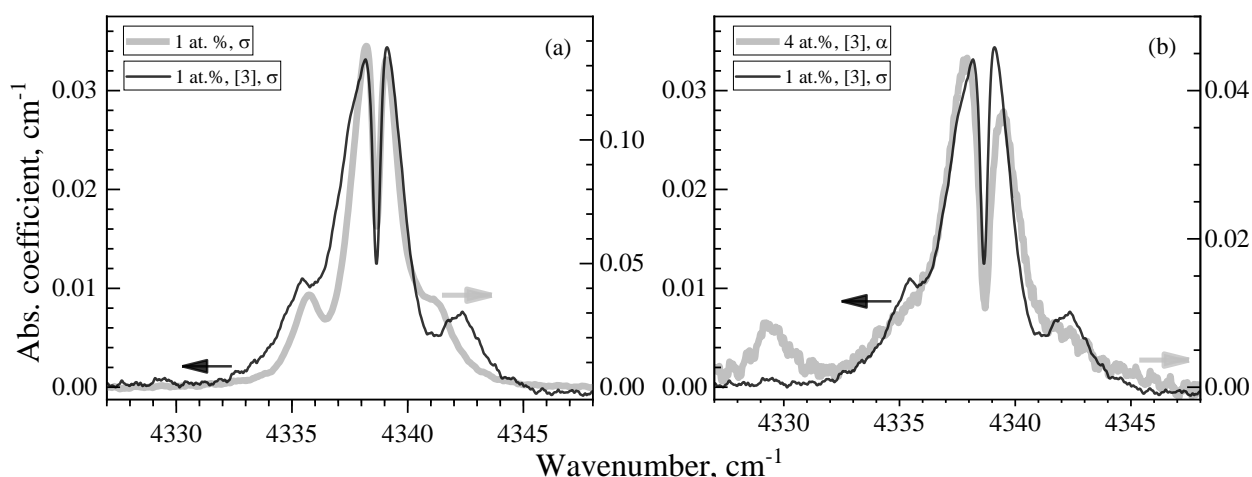


Рис. 1. Поляризованные спектры пропускания в области линии 1В (переход ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$) кристаллов (а) $YAl_3(BO_3)_4-Pr^{3+}$ (1 ат.%), выращенных с использованием $Bi_2Mo_3O_{12}$ и $K_2Mo_3O_{10}$, и (б) $YAl_3(BO_3)_4-Pr^{3+}$ с концентрациями Pr^{3+} 1 и 4 ат.%

Таким образом, величина деформационного расщепления оказывается не зависящей от растворителя, используемого при выращивании кристаллов $YAB-Pr$, и увеличивается при повышении концентрации празеодима. Это может быть объяснено отличием ионных радиусов ионов Pr^{3+} и Y^{3+} (0,99 и 0,90 Å соответственно) [8].

Таблица 1. Деформационные расщепления Δ нескольких линий синглет-дублетных переходов в разных кристаллах $YAB-Pr$

Переход	Частота (cm^{-1})	Δ (cm^{-1})		
		1% $Bi_2Mo_3O_{12}$	1% [3] $K_2Mo_3O_{10}$	4% [3] $K_2Mo_3O_{10}$
$1\Gamma_2 ({}^3H_4) \rightarrow A\Gamma_3 ({}^3H_5)$	2196	0.52	0.55	
$1\Gamma_2 ({}^3H_4) \rightarrow A\Gamma_3 ({}^3H_6)$	4295.5	0.34	0.39	0.44
$1\Gamma_2 ({}^3H_4) \rightarrow B\Gamma_3 ({}^3H_6)$	4338.7	0.87	0.94	1.6

Работа выполнена в рамках реализации государственного задания Минобрнауки РФ для ИСАН № FFUU-2024-004. Авторы благодарят А. Baraldi за предоставленные спектры.

Список литературы:

1. I.A. Gudim, E.V. Eremin, V.L. Temerov. Flux growth and spin reorientation in trigonal $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystals // J. Cryst. Growth. – 2010. – Vol. 312. – I. 16-17. – P. 2427-2430. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2010.05.013.
2. T.A. Igolkina, E.P. Chukalina, K.N. Boldyrev, I.A. Gudim, M.N. Popova. High-resolution spectroscopy of $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4\text{:Pr}^{3+}$ // Optics and Spectroscopy. – 2024. – Vol. 132. – I. 11. – P. 1110-1115. DOI: 10.61011/EOS.2024.11.60318.7292-24.
3. M. Mazzer, A. Baraldi, E. Buffagni, R. Capelletti, E. Beregi, I. Foldvari, N. Magnani. Spectroscopic analysis of Pr^{3+} crystal-field transitions in $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ // Appl. Phys. B. – 2011. – Vol. 104. – P. 603-617. DOI: 10.1007/s00340-011-4421-7.
4. Т.А. Иголкина, Е.П. Чукалина, И.А. Гудим. Анализ формы линий в спектрах поглощения кристаллов $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4\text{-Pr}^{3+}$ // Материалы XXIX Международной конференции “Оптика и спектроскопия конденсированных сред”, г. Краснодар. – 2024. – С. 72-79.
5. S.A. Klimin, E.P. Chukalina, K.N. Boldyrev, T.A. Igolkina M.S. Radionov, M.C. Chou, M.N. Popova. High-resolution transmission and luminescence spectroscopy of $\text{Pr}^{3+}\text{:YPO}_4$ // J. Lumin. – 2021. – Vol. 235. – P. 118003. DOI: 10.1016/j.jlumin.2021.118003.
6. S.A. Klimin, T.A. Igolkina, E.P. Chukalina, M. Bettinelli, M.N. Popova. High-resolution spectroscopy of a $\text{YVO}_4\text{:Ho}^{3+}$ single crystal: Resolved hyperfine structure and potential for cryothermometry // Opt. Mat. – 2024. – Vol. 149. – P. 115085. DOI: 10.1016/j.optmat.2024.115086
7. K.N. Boldyrev, M.N. Popova, M. Bettinelli, V.L. Temerov, I.A. Gudim, L.N. Bezmaternykh, P. Loiseau, G. Aka, N.I. Leonyuk. Quality of the rare earth aluminum borate crystals for laser applications, probed by high-resolution spectroscopy of the Yb^{3+} ion // Opt. Mat. – 2012. – Vol. 34. – I. 11. – P. 1885-1889. DOI: 10.1016/j.optmat.2012.05.021
8. R.D. Shannon, C.T. Prewitt. Effective ionic radii in oxides and fluorides // Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials. – 1969. – B25. – P.5 – P. 925–946. DOI:10.1107/S0567740869003220.

ДИНАМИКА РЕШЁТКИ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛОВ TlGaS₂ и TlGaSe₂

А.Д. Молчанова^{1*}, К.Р. Аллахвердиев²

¹*Институт спектроскопии РАН, 108840, ул. Физическая 5, Москва,
Троицк, Россия*

²*Национальная академия авиации, AZ1045, Мардаканский проспект 30,
Баку, Азербайджан*

Email: nastyamolchanova@list.ru

Infrared (15 – 300 cm⁻¹) spectroscopy of TlGaSe₂ and TlGaS₂ crystals in a wide temperature range (3 – 300 K) with incident light polarization $E \perp c$ was performed. The appearance of new phonon modes spectra at low temperatures was found. For the first time, the frequencies of all phonon modes observed at room and at low temperatures are presented. The parameters of some phonon modes exhibit notable anomalies and their possible origins are discussed.

Квазидвумерные кристаллы TlGaSe₂ и TlGaS₂ отличаются сложным кристаллическим строением и сегнетоэлектрическими свойствами, сопровождающимися фазовыми переходами [1]. Для TlGaSe₂ установлена последовательность переходов в соразмерную сегнетоэлектрическую и несоразмерную фазы при $T_c = 107$ К и $T_i = 120$ К соответственно [2], тогда как характер фазовых переходов в TlGaS₂ остаётся предметом дискуссии [1, 3].

В настоящей работе проведено детальное оптическое исследование кристаллов TlGaSe₂ и TlGaS₂ в диапазоне температур 3 – 300 К. В спектрах TlGaSe₂ ниже $T_c = 107$ К наблюдается появление новых фононных мод, связанное с учетверением элементарной ячейки вдоль кристаллографической оси c . В низкотемпературных спектрах (< 100 К) спектрах TlGaS₂ также появляются новые фононные моды, что указывает на возможность структурного фазового перехода. Построение подробных температурных зависимостей параметров отдельных мод TlGaSe₂ (см. Рис. 1) и TlGaS₂ выявило характерные особенности при различных температурах. Их происхождение рассматривается с учётом известных данных о фазовых

переходах и реакции фононной подсистемы на сегнетоэлектрические состояния.

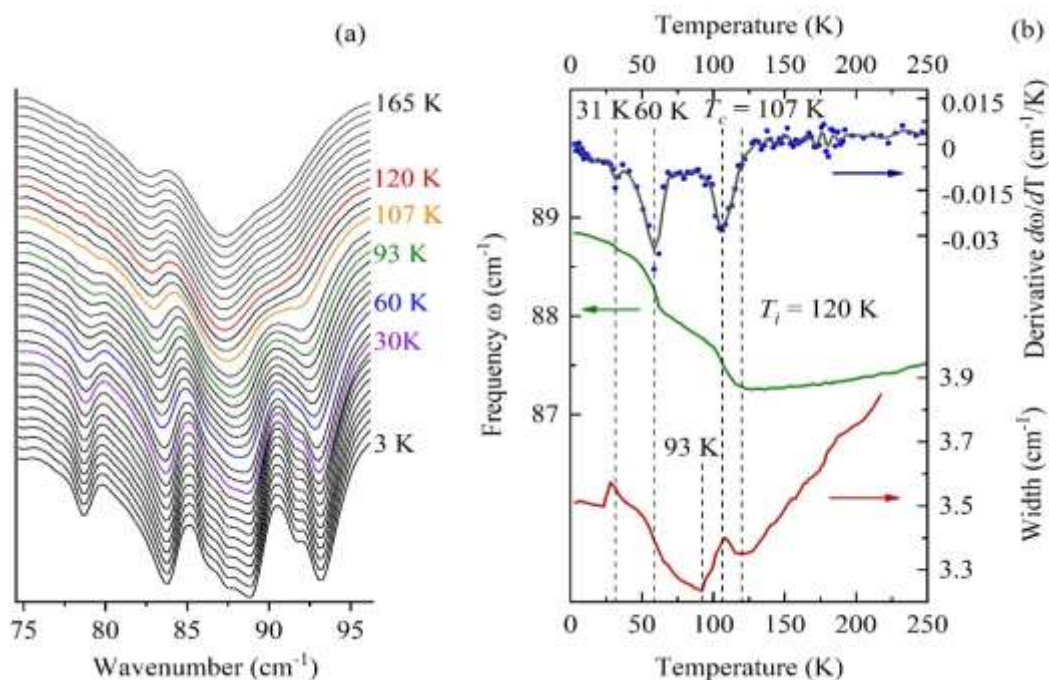


Рис. 1. Спектры пропускания TlGaSe_2 в диапазоне температур 3 – 165 K (a). Температурные зависимости ширины, положения и первой производной частоты моды 88 cm^{-1}

Также нами были впервые определены частоты всех фононных мод TlGaSe_2 и TlGaS_2 , зарегистрированных как при комнатной, так и при $T = 3$ K. Часть результатов опубликована в недавней работе [4].

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ для ИСАН № FFUU-2024-0004.

Список литературы:

1. A.M. Panich, J. Phys.: Condens. Matter. 20 (2008) 293202. DOI: 10.1088/0953-8984/20/29/293202.
2. D.F. McMorrow, R.A. Cowley, P.D. Hatton, J. Banys, J. Phys.: Condens. Matter. 2 (1990) 3699–3712. DOI: 10.1088/0953-8984/2/16/001.
3. A. Aydinli, R. Ellialtıoğlu, K. R. Allahverdiyev, S. Ellialtıoğlu, N. M. Gasanly. Solid state communications 88 (5) (1993) 387-390. DOI: 10.1016/0038-1098(93)90230-K
4. A. D. Molchanova, K. A. Asgarov, K. R. Allahverdiyev. Physica B: Condensed Matter (2025) 417363. DOI: 10.1016/j.physb.2025.417363

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ В ТГц ДИАПАЗОНЕ

И.В. Калужин¹, М.А. Куплевич^{1,2*}

¹ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», Россия, 350040,
г. Краснодар, Ставропольская 149,

²ФГБОУ ВО «Кубанский государственный медицинский университет»,
Россия, 350063, г. Краснодар, Митрофана Седина 4

mariakupl96@gmail.com

Absorption spectra of TNT and RDX explosives in the terahertz spectral range have been obtained. Based on the data from the absorption spectra of explosives, it can be argued that each explosive has its own unique spectral characteristics related to the synthesis conditions and the chemical purity of the components.

Введение

Уникальные свойства терагерцового электромагнитного излучения способствуют развитию новых подходов для исследования различных веществ и материалов. Восполнить пробел в определении характера и свойств, необходимых для правоприменительной практики научно-технических средств, адаптации к потребностям криминалистической практики призвано данное исследование сложных многокомпонентных веществ.

Спектральные особенности взрывчатых веществ в терагерцовом диапазоне частот

Вещества TNT и RDX достаточно хорошо исследованы в терагерцовом диапазоне частот на предмет уникальных спектральных линий, что позволяет идентифицировать эти вещества в составе различных смесей. В работе было проведено исследование указанных веществ, дающее представление об особенностях их спектров поглощения.

На рисунке 1 представлены результаты исследований спектров поглощения TNT в диапазоне 0,1-2,8 ТГц (верхний рисунок) в сравнении с результатами, полученными авторами работы [1] (нижняя часть рисунка 1). Из приведенных данных

видно, что пики экспериментально полученного спектра коррелируют с результатами работы [1].

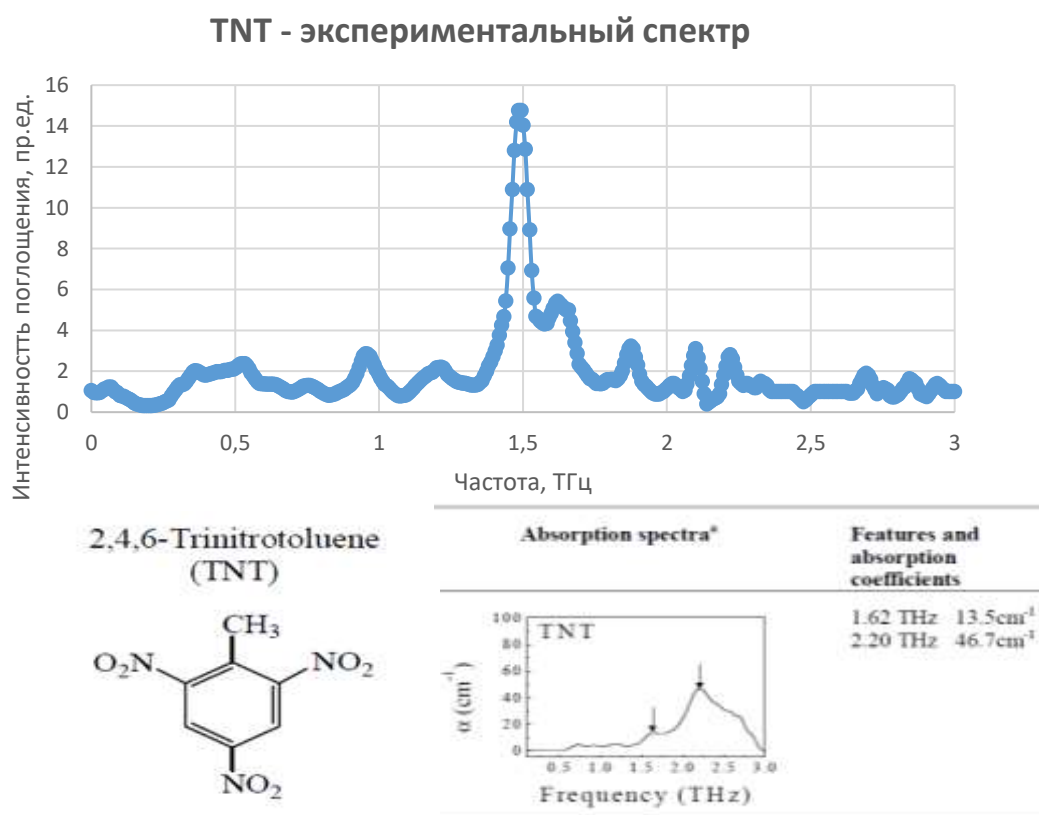


Рис. 1. Экспериментальный спектр поглощения TNT (верхняя часть) в сравнении с результатами работ [1]

Форма спектров различается, но это имеет место для различных модификаций веществ, которые представлены на рисунке 2 по результатам исследований [4].

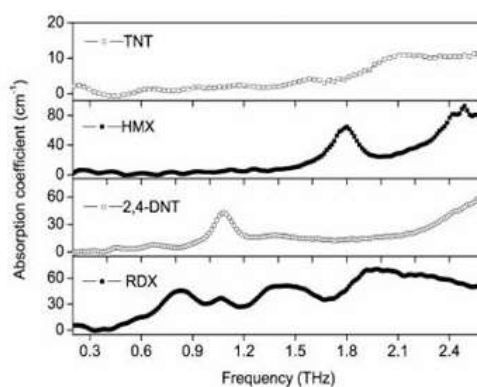


Рис. 2. Изменение формы спектра поглощения при модификации состава TNT [4]

На рисунке 3 представлены экспериментальные спектры поглощения RDX (верхняя часть рисунка) в сравнении с результатами работы [4].

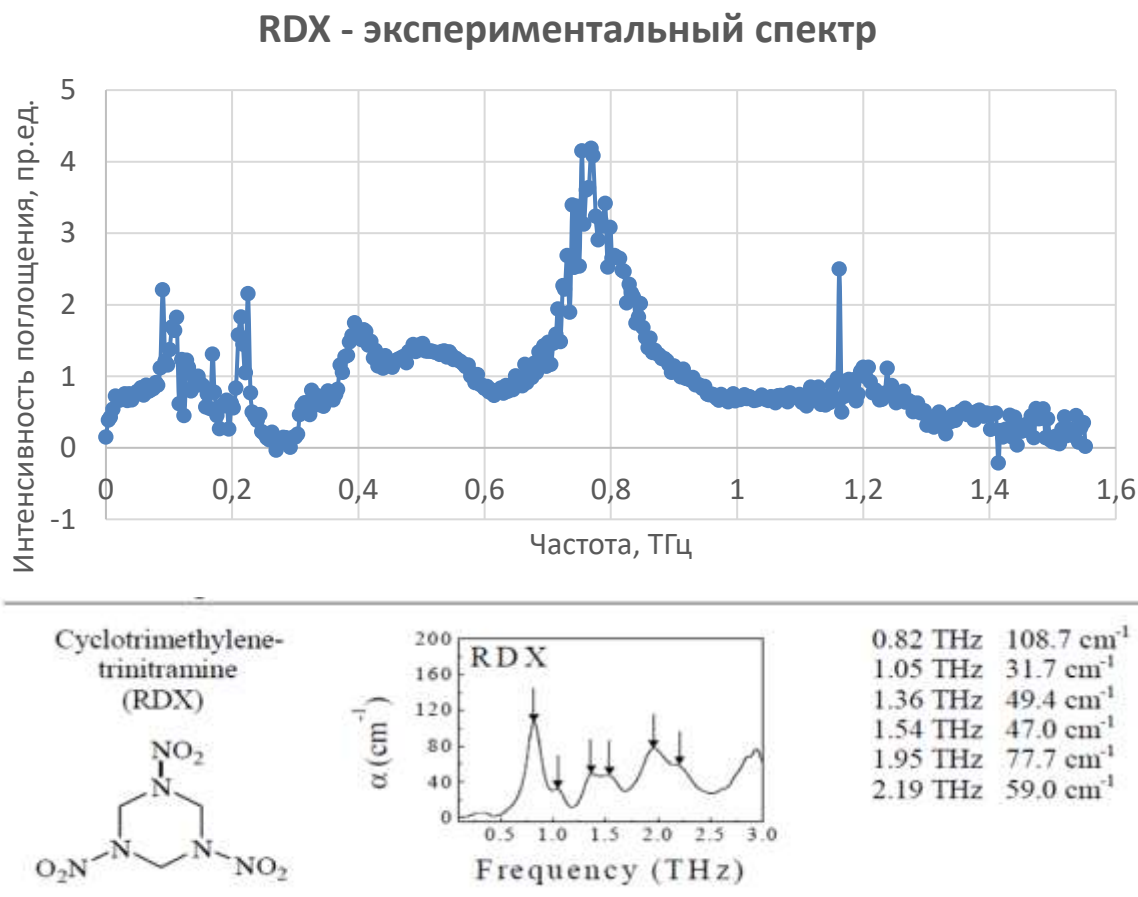


Рис. 3. Экспериментальный спектр поглощения RDX (верхняя часть) в сравнении с результатами работ [4]

Спектральные характеристики вещества RDX так же, как и TNT демонстрируют зависимость формы спектра и положения спектральных линий от модификации компонентов и способов их получения, что показано в работе [3] (рисунок 4), где использовались три типа образцов RDX – ацетоновый раствор, твердое состояние и порошок в кювете.

Приведенные результаты исследований дают основание полагать, что спектральный анализ образцов различных многокомпонентных веществ отличается между собой в зависимости от состава и способа получения компонентов.

Составы некоторых веществ, таких как дымный и бездымный порох, отличаются не только среди кустарных и промышленных производств, но и у различных официальных производителей. Особенно это касается состава бездымного пороха.

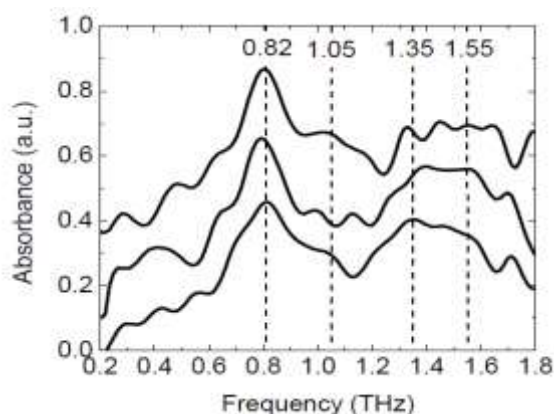


Рис. 4. Данные по изменению формы спектров различных типов образцов RDX в диапазоне 0,2-1,8 ТГц [3]

На рисунке 5 представлено сравнение спектров поглощения дымного пороха и бездымного пороха в диапазоне 0,2–2,6 ТГц. В работе [5] представлены нормализованные спектральные амплитуды пленок нитрата калия (PN, potassium nitrate) на алюминиевом PPWG в зависимости от температуры.

Экспериментальные спектры дымного и бездымного пороха



Рис. 5. Спектр поглощения дымного и бездымного пороха

Полученный нами спектр дымного пороха хорошо коррелируется со спектром нитрата калия, который является компонентом вещества. Основой любого бездымного пороха является нитроцеллюлоза. Целлюлоза и ее производная нитроцеллюлоза (нитрат целлюлозы) имеют практически идентичные спектры поглощения [6].

Заключение

Исходя из спектров поглощения исследованных многокомпонентных веществ можно говорить о том, что каждое вещество имеет свои уникальные спектральные характеристики, связанные с условиями синтеза и химической чистотой компонентов. Это позволяет создавать информационную базу данных по специфике синтеза веществ и их идентификацию в привязке к месту и особенностям изготовления.

Список литературы:

1. Zhang, Cunlin & Mu, Kaijun & Jiang, Xue & Jiao, Yueying & Zhang, Liangliang & Zhou, Qingli & Zhang, Yan & Shen, Jingling & Zhao, Guozhong & Zhang, X.-C. Identification of explosives and drugs & inspection of material defects with THz radiation - art. no. 68400S. Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering. 6840 (2007). DOI:10.1117/12.760133.
2. Liu, Jia & Fan, W. & Chen, Xu & Xie, Jun. (2016). Identification of high explosive RDX using terahertz imaging and spectral fingerprints. Journal of Physics: Conference Series. 680. 012030. DOI:10.1088/1742-6596/680/1/012030.
3. Liu, Hai-Bo & Chen, Yunqing & Bastiaans, Glenn & Zhang, X.-C. (2006). Detection and identification of explosive RDX by THz diffuse reflection spectroscopy. Optics express. 14. 415-23. DOI:10.1364/OPEX.14.000415.
4. Jian Chen, Yunqing Chen, Hongwei Zhao, Glenn J. Bastiaans, and X.-C. Zhang, "Absorption coefficients of selected explosives and related compounds in the range of 0.1–2.8 THz," Opt. Express 15, 12060-12067 (2007). DOI:10.1364/OE.15.012060.
5. A. Khachatryan, S. Qadri and J. S. Melinger, "High resolution THz spectroscopy of ammonium nitrate and potassium nitrate crystalline films," 2011 International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves, Houston, TX, USA, 2011, pp. 1-2, doi: 10.1109/irmmw-THz.2011.6105219.

6. Carneiro, Mayara & Lopes, Marina & Andrade, Anna & Nisgoski, Silvana & Muniz, Graciela. (2019). Characterization of cellulose and cellulose nitrate nanofilms. FLORESTA. 49. 219. 10.5380/rf.v49i2.56909.

7. Yang, Rui & Dong, Xianyin & Chen, Gang & Lin, Feng & Huang, Zhenhua & Manzo, Maurizio & Mao, Haiyan. (2020). Novel Terahertz Spectroscopy Technology for Crystallinity and Crystal Structure Analysis of Cellulose. Polymers. 13. 6. 10.3390/polym13010006.

ОПТИЧЕСКИ СТИМУЛИРОВАННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ АЛМАЗА С АЗОТНЫМИ ЦЕНТРАМИ ОКРАСКИ

Э.С. Сектаров^{1,2*}, Д.Г. Пойдашев¹, М.А. Князева^{2,3}, А.В. Киреев¹,
В.О. Компанец¹, И.Ю. Еремчев^{1,3}

¹*Институт спектроскопии РАН, Троицк, Москва, Россия*

²*Национальный исследовательский университет «Высшая школа
экономики», Москва, Россия*

³*Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия*

E-mail: sektarov_es@mail.ru

CVD diamond with nitrogen color centers was studied. The sample was studied by absorption, photoluminescence, and optically stimulated luminescence (OSL) spectroscopy methods. Nitrogen color centers and other defects were identified, and their concentrations were estimated. The OSL kinetics were obtained. OSL in the diamond with nitrogen color centers was demonstrated and effect's mechanism was observed. The prospects for using OSL for dosimetry and optical quantum memory were shown.

Центры окраски в алмазах могут применяться в оптической квантовой памяти, квантовых датчиках, лазерах, квантовой криптографии и биофотонике [1]. Помимо центров окраски, алмазы содержат ловушки, которые могут захватывать электроны. При использовании дополнительного стимулирующего излучения возникает эффект оптически стимулированной люминесценции (ОСЛ), который происходит из-за высвобождения электронов из ловушек с последующей рекомбинацией на люминесцентных уровнях. При помощи ОСЛ можно изучать оптические и электронные свойства кристаллов, разрабатывать детекторы [2]. Целью работы является экспериментальное изучение механизма ОСЛ в алмазе с азотными центрами окраски.

В работе исследуется алмаз, выращенный методом осаждения из газовой фазы с примесями азота. Алмаз изучался методами поглощения, фотолюминесценции (ФЛ) и ОСЛ. Спектры поглощения и ФЛ были получены на Фурье-спектрометре высокого разрешения Bruker IFS125HR при

температуре $T = 5$ К. Использовалось разрешение до $0,5 \text{ см}^{-1}$. Для возбуждения ОСЛ использовался фемтосекундный параметрический генератор TOPOL (Avesta), оснащенный электрооптическим модулятором для уменьшения частоты повторения лазерных импульсов. Возбуждение ОСЛ происходило при длинах волн 400 и 760 нм. Фокусировка лазерного излучения в дифракционно-ограниченное пятно, а также сбор флуоресцентного сигнала осуществлялись с помощью иммерсионного микрообъектива Nikon 100x, 1,49 NA. Сигнал люминесценции измерялся в режиме подсчета одиночных фотонов с помощью лавинного фотодиода (MicroPhotonDevices) и многоканальной электронной схемы для коррелированного подсчета фотонов TimeTagger (Swabian Instruments).

В ходе экспериментов были получены спектры поглощения и ФЛ алмаза. Спектры поглощения были получены в диапазоне от 22000 до 200 см^{-1} (450 нм – 50 мкм), ФЛ регистрировалась в диапазоне от 22 000 до 4000 см^{-1} (450 нм – 2,5 мкм). Идентифицированы линии поглощения и ФЛ азотных центров и других дефектов в кристаллической решетке алмаза. С помощью спектров поглощения были оценены концентрации центров окраски азота в алмазе. В дальнем инфракрасном диапазоне не было обнаружено линий поглощения ловушечных состояний, что может свидетельствовать о наличии в алмазе глубоких ловушек. Также была получена кинетика затухания ОСЛ в алмазе. Было установлено, что электроны в ловушках могут находиться до одного месяца и более при комнатной температуре. Был продемонстрирован эффект ОСЛ и рассмотрен его механизм в алмазе с азотными центрами окраски (Рис. 1). Эффект ОСЛ в алмазе открывает возможности для разработки устройств как для регистрации ИК и УФ излучения, так и для реализации оптической квантовой памяти.

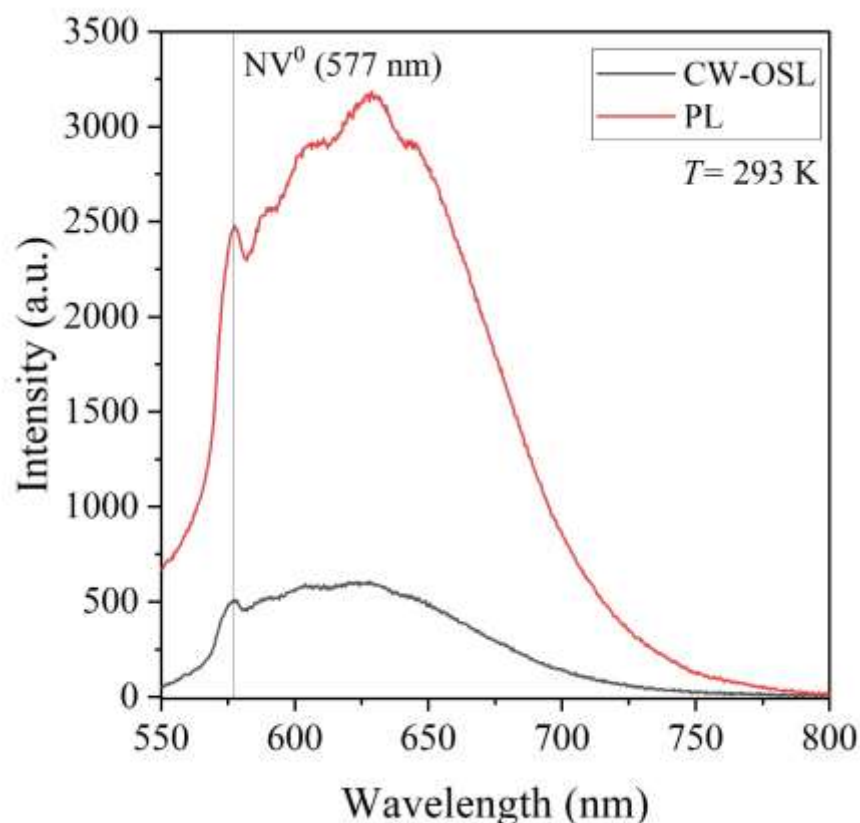


Рис. 1. Спектры ФЛ (красный) и ОСЛ (черный) азотных центров окраски в алмазе при комнатной температуре. Для возбуждения ФЛ использовался УФ-диод с длиной волны 365 нм. Для возбуждения ОСЛ использовался ИК-лазер с длиной волны 808 нм

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ для ИСАН № FFUU-2024-0004.

Список литературы:

1. L.V.H. Rodgers, L.B. Hughes, M. Xie, P.C. Maurer, S. Kolkowitz, A.C. Bleszynski Jayich, N.P. de Leon, Materials challenges for quantum technologies based on color centers in diamond, MRS Bulletin 46 (2021) 623–633. <https://doi.org/10.1557/s43577-021-00137-w>.
2. V. Altunal, V. Guckan, Y. Yu, A. Dicker, Z. Yegingil, A newly developed OSL dosimeter based on beryllium oxide: BeO:Na,Dy,Er, Journal of Luminescence 222 (2020) 117140. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117140>.

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО ЗАРЯДА НА ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ПОЛЕ *N-I-P* НАНОСТРУКТУРЫ

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

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

The article presents the results of modeling the internal electric field of silicon nanostructures with a high-resistance base. It is shown that the intensity of the equilibrium electric field in the high-resistance base is almost constant, increases with decreasing base size and reaches a value exceeding $1.6 \cdot 10^7$ V/m.

Введение

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

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

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

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

Развитие современной электроники идет в направлении уменьшения размеров полупроводниковых структур и, соответственно, увеличения их числа в матрице кристалла. Этот процесс ограничивают физические явления: квантовые размерные эффекты, высокие электрические поля, необходимость теплоотвода вследствие рассеяния энергии. Наноразмерные полупроводниковые структуры обладают особенностями, обусловленными распределением примесей и влиянием поверхности.

Цель работы – моделирование внутреннего электрического поля в кремниевой наноструктуре с неоднородным распределением доноров и акцепторов.

Результаты моделирования и их обсуждение

Условная схема моделируемой структуры показана на рис. 1. Область n -типа, созданная диффузией атомов фосфора в базу, расположена при $-w_n \leq x < 0$. Высокоомная база расположена при $0 \leq x < w_p$. База формируется осаждением на подложку p -типа толщиной $L \gg w_p$, из которой происходит диффузия бора в базу. Толщина диффузионного слоя акцепторов $\Delta w_p = w_{p2} - w_p$.

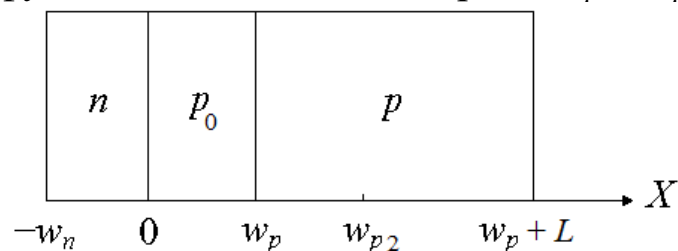


Рис. 1. Схема $n-p_0-p$ наноструктуры

Анализ изменения внутреннего электрического поля выполнялся с помощью модели [7], основанной на численном решении уравнения Пуассона, учитывающей влияние поверхностных состояний на свободной поверхности $x = -w_n$. Рассмотрим результаты моделирования кремниевой структуры с наноразмерными слоями $n-p_0-p$ при температуре 300 К.

Концентрация фосфора на поверхности $N_P(-w_n) = 10^{26} \text{ м}^{-3}$, бора в базе $N_B = 10^{17} \text{ м}^{-3}$, бора в подложке $N_B(x \geq w_{p2}) = 10^{26} \text{ м}^{-3}$. Структура № 1: $w_n = w_p = \Delta w_p = 100 \text{ нм}$; структура № 2: $w_n = w_p = \Delta w_p = 50 \text{ нм}$; структура № 3: $w_n = w_p = \Delta w_p = 25 \text{ нм}$.

На рис. 2 показано изменение потенциала электрического поля $\varphi(x)$. Существование максимума потенциала $\varphi(x)$ обусловлено отрицательно заряженными поверхностными состояниями. В структуре № 3 с глубиной n - p_0 перехода $w_n = 25 \text{ нм}$ область пространственного заряда (ОПЗ) перехода сливается с ОПЗ поверхности.

На рис. 3, рис. 4 показано изменение напряженности электрического поля $E(x)$ в различных масштабах.

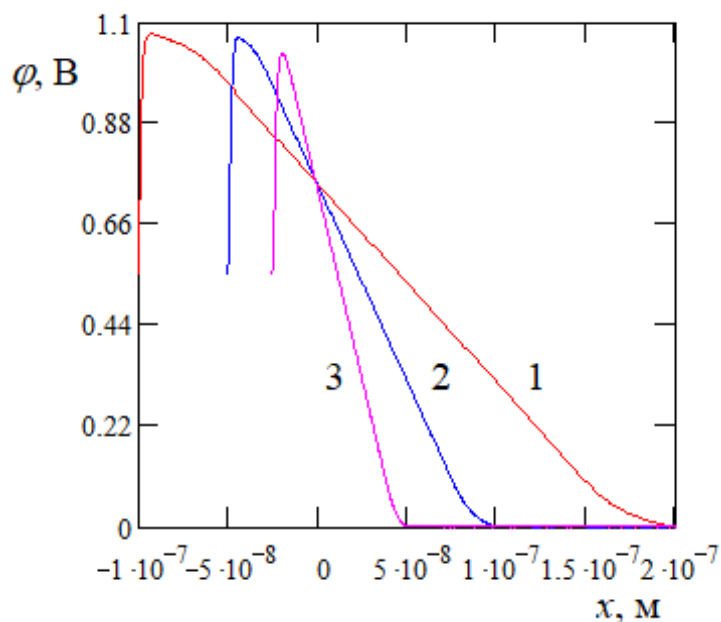


Рис. 2. Распределение $\varphi(x)$ в структурах № 1, № 2, № 3

Поверхностная область создает потенциальный барьер треугольной формы для транспорта носителей заряда с основанием $a \approx 6 \text{ нм}$, высотой $h \approx E_g/2$ (E_g – ширина запрещенной зоны). Вектор напряженности электрического поля в этой области противоположен вектору напряженности в базе, превышает по модулю $2 \cdot 10^8 \text{ В/м}$ и увеличивает эффективную скорость поверхностной рекомбинации. Пассивация поверхности пленкой диэлектрика позволяет существенно снизить высоту и

ширину этого барьера, а также эффективную скорость рекомбинации через поверхностные состояния.

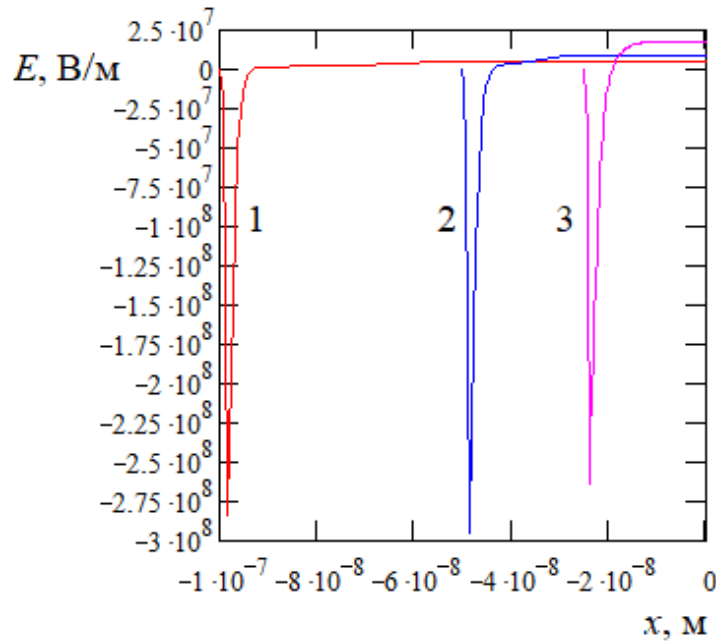


Рис. 3. Изменение $E(x)$ в поверхностной области в структурах № 1, № 2, № 3

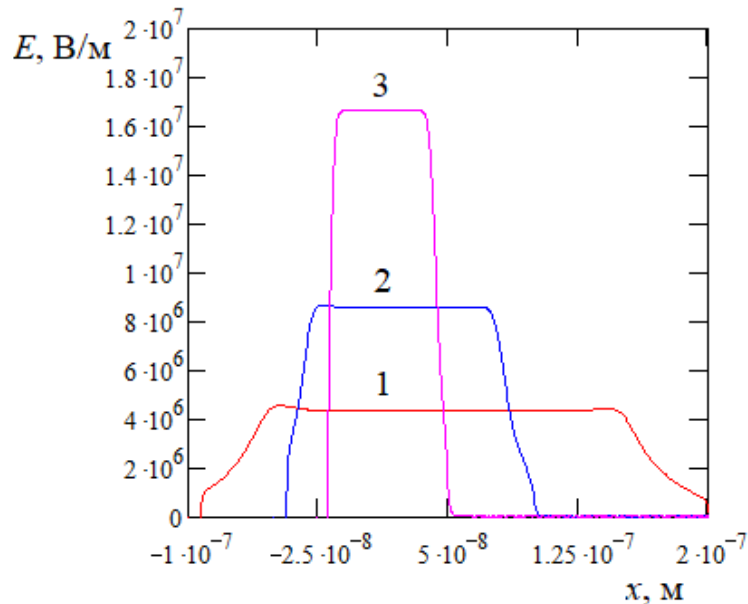


Рис. 4. Изменение $E(x)$ в $n-p_0-p$ структурах № 1, № 2, № 3

Напряженность электрического поля в высокоомной базе (рис. 4) практически постоянна, возрастает с уменьшением размера базы w_p и достигает значения $E_{max} > 1.6 \cdot 10^7$ В/м при $w_p = 25$ нм. В таком электрическом поле происходит разогрев

неравновесных носителей заряда, наблюдается нелинейная зависимость их дрейфовой скорости от напряженности электрического поля, пролетный режим транспорта, ударная ионизация и другие нелинейные эффекты.

Таким образом, результаты моделирования демонстрируют дополнительные возможности управления внутренним электрическим полем и свойствами полупроводниковых наноструктур, могут быть использованы для совершенствования лавинных фотодиодов, *p-i-n* детекторов ионизирующего излучения и других приборов.

Список литературы:

1. Shockley W. The theory of p-n junctions in semiconductors and p-n junction transistors // Bell Syst. Tech. J. 1949. V.28, N.7, P. 435–439.
2. Зи С. Физика полупроводниковых приборов. Кн. 1. - М.: Мир. 1984. 456 с.
3. Pulfrey D.L. Understanding Modern Transistors and Diodes. - Cambridge University Press, 2010. 335 p.
4. Богатов Н.М. Распределение заряда в резком несимметричном равновесном *n-p*-переходе // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. 2016. №3. С. 12-17.
5. Богатов Н.М. Плотность заряда в равновесном несимметричном *n-p*-переходе // Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы XXII Международной научной конференции. Краснодар, 18-24 сентября 2016 г. -Краснодар: КубГУ, 2016. С. 135-140.
6. Богатов Н.М., Володин В.С., Григорьян Л.Р., Коваленко М.С. Область, обедненная носителями заряда в равновесном несимметричном *n-p*-переходе // Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы XXVIII Международной научной конференции. Краснодар, 25 сентября – 1 октября 2022 г. Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2022. С. 57 – 60.
7. Богатов Н.М. Численное решение уравнения Пуассона в *n-p* переходе с учетом поверхностных состояний // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. 2024. Т. 21. № 3. С. 61 – 69.

ТЕХНОЛОГИЯ МОЛЕКУЛЯРНО-ПУЧКОВОЙ ЭПИТАКСИИ СЛОЕВ И ГЕТЕРОСТРУКТУР III- НИТРИДОВ ДЛЯ УФ ОПТО-, СИЛОВОЙ И СВЧ ЭЛЕКТРОНИКИ

**Е.В. Луценко, Д.А. Шохонов, В.В. Микулич, А.В. Нагорный,
А.Г. Войнилович, Б.Д. Урманов, В.А. Шуленкова**

*Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, 220072, пр-т
Независимости 68-2, г. Минск, Беларусь
E-mail: e.lutsenko@ifanbel.bas-net.by*

The paper presents the results of developing the molecular beam epitaxy (MBE) technology for GaN p^+ and n^{++} layers, III-nitride-based heterostructures for high electron mobility transistors (HEMT) and ultraviolet photodiodes (UV PDs). The plasma MBE of GaN n^{++} type and ammonia MBE of GaN p^+ type layers with electron and hole concentrations of up to $5.5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ and $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, respectively, and specific resistance of about $2 \cdot 10^{-4} \text{ Ohm cm}$ and 0.1 Ohm cm , respectively, have been developed, which corresponds to or exceeds the best world results. For microwave and power HEMTs, a design and ammonia MBE on SiC substrates of unbuffered AlGaIn/GaN and InAlN/GaN heterostructures with a two-dimensional electron gas mobility of more than 2000 and $1600 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ at a concentration of up to $1.25 \cdot 10^{13}$ and $2.4 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ have been developed. UV PDs based on AlGaIn heterostructures grown by ammonia MBE on sapphire substrates have shown a spectral sensitivity of up to 120 mA/W in three wavelength ranges from 240 nm to 360 nm. The influence of epitaxy conditions, doping degree, composition and design of heterostructures on the photoluminescence and photosensitivity spectra, on the surface morphology is discussed.

Прямозонные полупроводники со структурой вюрцита - III-нитриды (AlN, GaN, InN) имеют ширину запрещенной зоны от $E_g^{\text{AlN}} \approx 6.2 \text{ eV}$ до $E_g^{\text{InN}} \approx 0.7 \text{ eV}$ и $E_g^{\text{GaN}} \approx 3.4 \text{ eV}$. Это потенциально обеспечивает работу оптоэлектронных приборов от глубокой ультрафиолетовой до ближней инфракрасной области спектра. Прорыв в эпитаксиальном росте и легировании слоев GaN в начале 1990-х годов превратил GaN в один из важнейших материалов третьего поколения в полупроводниковой промышленности. Создание первых «синих» светодиодов и «белых» светодиодов на основе «синих» светодиодов и

«желтого» люминофора привело к «светодиодной революции» в освещении и Нобелевской премии по физике за 2014 год [1].

Пьезоэлектрические свойства вюрцита позволяют получать на гетероинтерфейсах III-нитридов двумерный электронный газ [2] высокой концентрации и подвижности, что служат основой для создания мощных СВЧ и силовых транзисторов с высокой подвижностью электронов (HEMT) [3,4]. В последнее время на основе III-нитридов также бурными темпами развиваются ультрафиолетовая оптоэлектроника [5-9] и интегральная фотоника на кристалле [9,10].

В настоящей работе рассматриваются электрические и оптические (люминесцентных) свойства, морфология поверхности: HEMT гетероструктур AlGaIn/GaN и InAlN/GaN с двумерным электронным газом, выращенных аммиачной молекулярно-пучковой эпитаксией (МПЭ) без применения буфера на подложках SiC; слоев GaN n^{++} - и p^+ - типа, сильно легированных Si и Mg, соответственно, а также гетероструктур AlGaIn ультрафиолетовых p - i - n фотодиодов (УФ ФД), выращенных МПЭ на подложках Al₂O₃. Обсуждаются характеристики приборов, полученных на основе гетероструктур.

AlGaIn/GaN гетероструктуры для HEMT

Была разработана технология аммиачной МПЭ зародышевых слоев AlN (40 нм) с низкой концентрацией дислокаций и шероховатостью поверхности менее 0,2 нм (рис. 1.а). Это дало возможность эпитаксии канального слоя GaN непосредственно на зародышевом слое AlN на полуизолирующей подложке 4H SiC. Тонкая конструкция гетероструктуры AlGaIn/GaN (рис. 1.б) позволяет выращивать две гетероструктуры за день, что дает конкурентные преимущества. Оптимизация технологии аммиачной МПЭ канального слоя GaN и барьерных слоев AlN, AlGaIn гетероструктур позволила на безбуферных гетероструктурах с толщиной канала GaN 300 - 400 нм получить подвижность двумерного электронного газа (ДЭГ) $> 2000 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ при концентрациях до $1,25 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ (рис. 1.в), что соответствует лучшим безбуферным MOCVD гетероструктурам [11] (рис. 1.в, SweGaN) и стандартным гетероструктурам, толщиной 1,5 – 3,5

мкм. Шероховатость поверхности транзисторных безбуферных гетероструктур AlGaIn/GaN составила величину менее 0,4 нм. Необходимо отметить, что НЕМТ, созданные на основе безбуферных гетероструктур, обладают меньшими: тепловым сопротивлением, эффектом памяти и коллапсом тока, а также большими: временем жизни, плотностью мощности и эффективностью по сравнению с стандартными транзисторами.

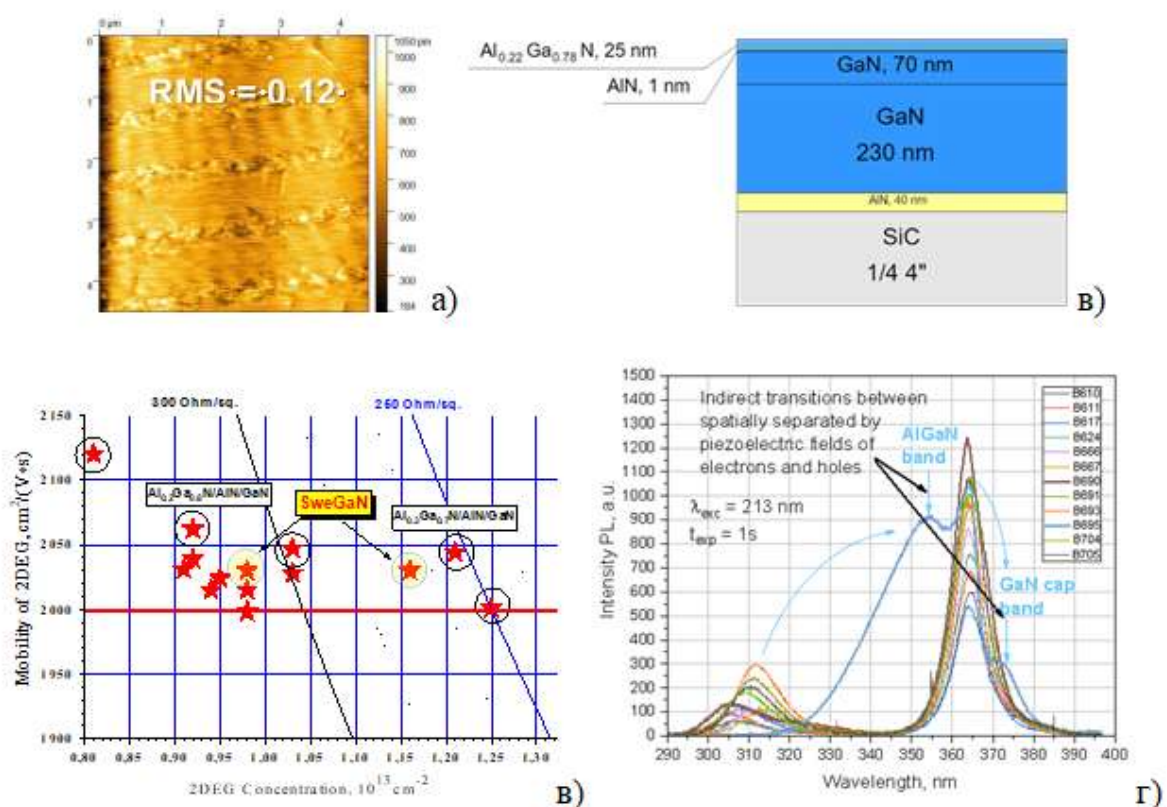


Рис. 1. СЗМ зародышевых слоев AlN (40 нм) на подложке SiC а), конструкция безбуферной гетероструктуры AlGaIn/GaN б), подвижность и концентрация двумерного электронного газа безбуферных гетероструктур AlGaIn/GaN в)

Необходимо отметить, что спектры ФЛ НЕМТ гетероструктур хорошо отражают концентрацию алюминия (положение полосы AlGaIn) и хорошо коррелирует с концентрацией двумерного электронного газа, а интенсивность ФЛ полосы GaN отражает качество материала активного слоя (рис.1.г). Покрытие гетероструктуры тонким (2 нм) защитным слоем GaN приводит к трансформации спектров ФЛ за счет

сильных внутренних полей, квантоворазмерного эффекта и механических напряжений.

InAlN/GaN гетероструктуры для HEMT

Для больших удельных токов и соответственно частот и скоростей работы транзисторов, необходимо дальнейшее увеличение плотности двумерного газа и уменьшение его слоевого сопротивления. Однако из-за рассогласования кристаллических решеток гетероинтерфейса AlGaN/GaN увеличение концентрации Al выше 30 - 40 % приводит к высоким механическим напряжениям и соответственно ускоренной деградации транзисторов. Поэтому значительные перспективы открывают барьеры InAlN, которые при 18 % содержания In решеточно согласованы с GaN [2]. Используя в качестве барьера InAlN, на безбуферных гетероструктурах, нам удалось получить подвижность до $1100 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ при концентрациях $2,1 \cdot 10^{13} - 2,5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$, что соответствует слоевому сопротивлению $\sim 250 \text{ Ом/кв.}$ Однако неоднородность распределения In (кластеризация) в InAlN приводит к рассеянию электронов на флуктуациях состава InAlN, что и обуславливает низкую подвижность двумерного электронного газа. Поэтому нами была предложена двухбарьерная гетероструктура InAlN. Модификация конструкции гетероструктуры, позволила на двухбарьерной безбуферной гетероструктуре InAlN получить рекордную подвижность $1600 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ при концентрации $\sim 2,4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$, со слоевым сопротивлением 165 Ом/кв. (рис. 2) Применение таких гетероструктур позволяет получать рекордные характеристики транзисторов.

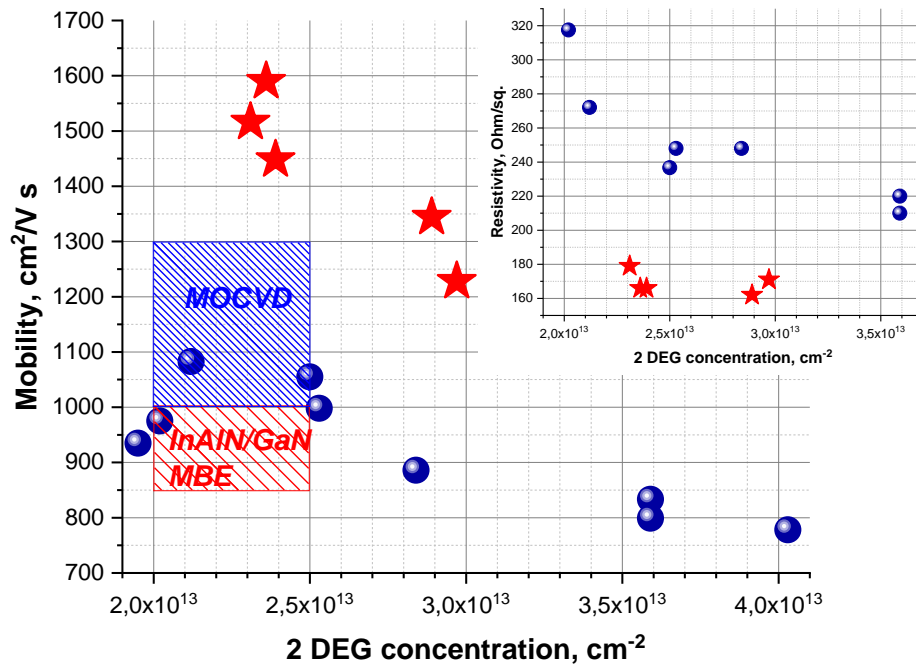


Рис. 2. Подвижность и концентрация двумерного электронного газа с однобарьерных (шары) и двухбарьерных (звезды) безбуферных гетероструктур InAlN/GaN, вставка - слоиое сопротивление и концентрация двумерного электронного газ

Для создания всей линейки электронных приборов необходимо формировать слои с различным типом электрической проводимости. Наши исследования позволили разработать оригинальные технологии эпитаксии для получения p-GaN и n-GaN с рекордными характеристиками.

Сильно легированные слои GaN:Si n^{++} -типа и GaN:Mg p^{+} -типа для контактов к n- и p-типу проводимости

Применение n^{++} -GaN:Si в транзисторах для сверхнизкоомного нежигаемого контакта к двумерному электронному газу [12] позволяет получить низкие потери в открытом состоянии силовых транзисторов, высокие значения КПД и частоты отсечки СВЧ [14]. Поэтому разработка методов эпитаксия слоев с минимальным удельным сопротивлением и описание физических механизмов электропроводности и дрейфовой подвижности при сильном легировании для понимания возможностей эпитаксии является актуальной задачей.

Оптимизация температуры, применение металл-

модуляционной технологии и металл-обогащенных условий плазменной эпитаксии позволили нам получить $n^{++}\text{GaN:Si}$ с рекордными концентрацией электронов до $5,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ и удельным сопротивлением $\sim 2 \cdot 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ (рис.3) [15].

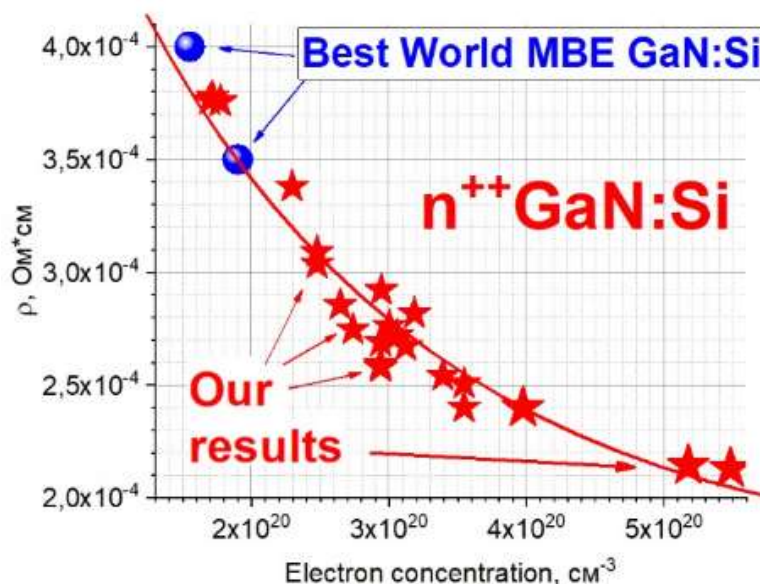


Рис. 3. Удельное сопротивление слоев $n^{++}\text{GaN:Si}$ в зависимости от концентрации электронов

Теоретические расчеты в борновском приближении упругого рассеяния электронов проводимости на ионах водородоподобных примесей в сильно легированных вырожденных кристаллах $n\text{-GaN}$ [16] показывают смещение порога их подвижности в глубь запрещенной зоны за счет флуктуации потенциальной энергии электронов с-зоны, что подтверждается коротковолновым смещением и уширением спектров ФЛ с увеличением концентрации электронов и последующем образовании длинноволновой полосы при высоких концентрациях.

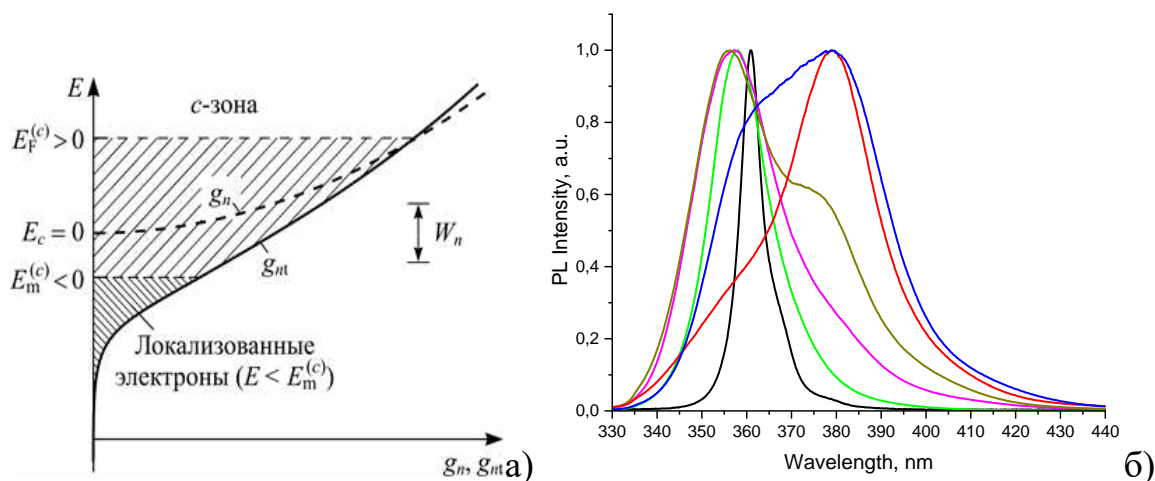


Рис. 4. Нормированные спектры ФЛ слоев $n^{++}\text{GaN:Si}$ при различной концентрации электронов а), энергетическая зонная диаграмма сильно легированного полупроводника n-типа б)

Применение аммиачной МПЭ при оптимальной температуре, высоких скоростях эпитаксии и импульсным режимом роста позволило получить $p^{+}\text{-GaN:Mg}$ с высокой концентрацией дырок и рекордным удельным сопротивлением $\sim 0,1 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, что важно не только для контактов к слоям p-типа проводимости, но и для туннельных p-n-переходов, что будет востребовано в следующем поколении светодиодов и инжекционных лазеров.

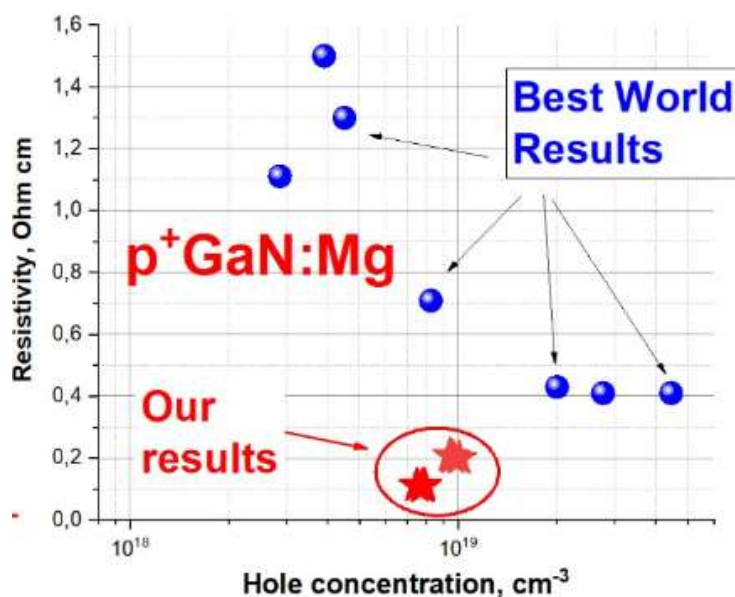


Рис. 5. Удельное сопротивление слоев $p^{++}\text{GaN:Mg}$ в зависимости от концентрации дырок

AlGaN гетероструктуры для УФ фотодиодов

Оптимизация роста зародышевых слоев AlN на подложках Al₂O₃ позволила получать аммиачной молекулярно-пучковой эпитаксией гетероструктуры AlGaN достаточно высокого качества. Были изготовлены 2 гетероструктуры с различной толщиной буферного слоя AlN (А – 400 нм, В – 750 нм), различным составом и толщиной активного поглощающего слоя (А - Al_{0.45}Ga_{0.55}N (150 нм), В - Al_{0.36}Ga_{0.64}N(200 нм)). Область р-типа была сформирована контактным p⁺GaN:Mg(40 нм) и градиентным слоем Al_xGa_{1-x}N:Mg для обеспечения пьезолегирувания. Экспериментальные образцы УФ ФД были процессированы в ФТИ им. Иоффе РАН. Лучшие электрические и фотовольтаические характеристики показали фотодиоды с большей толщиной буферного слоя AlN и большей толщиной активного слоя (рис.6, вставка).

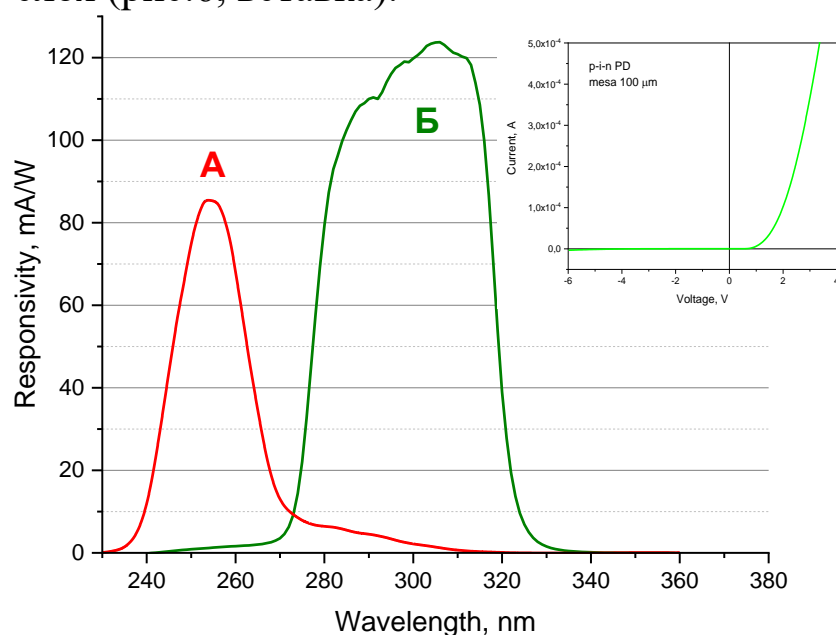


Рис. 6. Спектры фоточувствительности, вставка: ВАХ УФ ФД на гетероструктуре Б

Как видно из рисунка, максимальная величина спектральной чувствительности при нулевом смещении УФ ФД на гетероструктуре Б достигает значения более 120 мА/Вт, что соответствует лучшему мировому уровню.

Список литературы:

1. S. Nakamura. Nobel Lecture: Background story of the invention of

efficient blue InGaN light emitting diodes. *Rev. Mod. Phys.* (2015) 87(4), 1139–1151, DOI: 10.1103/RevModPhys.87.1139

2. O. Ambacher, et al. Polarization induced interface and electron sheet charges of pseudomorphic ScAlN/GaN, GaAlN/GaN, InAlN/GaN, and InAlN/InN heterostructures. *J. Appl. Phys.* (2021) 129, 204501, DOI: 10.1063/5.0049185

3. H. Lu, et al. A review of GaN RF devices and power amplifiers for 5G communication applications. *Fundamental Research* (2025) 5(1), 315-331, DOI: 10.1016/j.fmre.2023.11.005.

4. J. He, et al. Recent Advances in GaN-Based Power HEMT Devices. *Adv. Electron. Mater.* (2021) 7, 2001045, DOI: 10.1002/aelm.202001045

5. J. Lang, et al. Progress in Performance of AlGaN-Based Ultraviolet Light Emit-ting Diodes. *Adv. Electron. Mater.* (2025) 11, 2300840, DOI: 10.1002/aelm.202300840

6. H.U. Rehman, et al. A Review of Challenges, Solutions, and Improvements in the Performance of Deep Ultraviolet Semiconductor Laser Diodes (DUV LDs). *ACS Applied Electronic Materials* (2024) 6(12), 8710-8724, DOI: 10.1021/acsaelm.4c01711

7. R. Zhang, et al. Recent progress in GaN-based ultraviolet photodetectors. *J. Mater. Chem. C* (2025) 13 (22), 10972-10996, DOI: 10.1039/D5TC00364D

8 А.Н. Семенов, и др. Солнечно-слепые фотодиоды Шоттки на основе гетероструктур AlGaN:Si/AlN, выращенных методом плазменно-активированной молекулярно-пучковой эпитаксии. *Письма в ЖТФ*, 2024, Т. 50, вып. 20, 16–19.

9 S. Gündoğdu, et al. AlGaN/AlN heterostructures: an emerging platform for integrated photonics. *npj Nanophotonics* (2025) 2(1), 2. DOI:10.1038/s44310-024-00048-z

10. X. Liu, et al. Aluminum nitride photonic integrated circuits: from piezo-optomechanics to nonlinear optics. *Adv. Opt. Photon.* (2023) 15 (1), 236–317, DOI: 10.1364/AOP.479017

11. P. Bharti, et. al. High mobility of two-dimensional electron gas in a thin-tensile-GaN buffer based AlGaN/GaN high electron mobility heterojunction. *Journal of Alloys and Compounds*. – 2025. – Vol. 1037. – 182314. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.182314>

12. H. Qie, et al. Selective area epitaxy of degenerate n-GaN for HEMT ohmic contact by MOCVD. *Appl. Phys. Lett.* (2022) 121, 212106. DOI: 10.1063/5.0129997

13. M. Micovic, et al. Ka-Band LNA MMIC's Realized in $F_{\max} > 580$ GHz GaN HEMT Technology. 2016 IEEE Compound Semiconductor Integrated Circuit Symposium. 23-26 Oct. 2016. Austin, USA. DOI: 10.1109/CSICS.2016.7751051

15. Е. Луценко. Нитрид-галлиевая опто-, микро- и СВЧ-электроника. Наука и инновации. 2025 Т.1, №1. С. 22-28.
<https://innosfera.belnauka.by/jour/article/download/736/698>

16. Н.А. Поклонский, И.И. Аникеев, Е.В. Луценко, С.А. Вырко. Электропроводность и подвижность вырожденного газа электронов в сильно легированных кристаллах GaN при комнатной температуре. Будет опубликована в Физика и техника полупроводников, 2025, том 59.

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ИОНОВ Dy^{3+} В КРИСТАЛЛАХ $YAlO_3$

Г.Р. Асатрян^{1,2}, А.В. Батуева¹, Р.А. Бабунц¹, А.С. Гурин¹,
А.Г. Петросян⁴

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

² Институт физических исследований НАН РА, Аштарак-0204,
Армения,

The method of electron paramagnetic resonance detected Dy^{3+} ions in yttrium orthoaluminate ($YAlO_3$) single crystals at a frequency of 94 GHz and a temperature of 1.5 K. Dysprosium replaces Y^{3+} ions in the crystal lattice and forms two magnetically nonequivalent paramagnetic centers. The magnetic hyperfine structure from ^{163}Dy and ^{161}Dy odd isotopes was registered, which allowed an unambiguous interpretation of the spectra.

Спектроскопические свойства кристаллов с ионами Dy^{3+} , в том числе и $YAP:Dy$ приведены в [1]. В [2-3] изучены кристаллы $YAlO_3:Dy$ с сенсibilизацией ионами Tm^{3+} или Tb^{3+} , определены поперечные сечения излучения и механизмы миграции энергии между Dy^{3+} и ко-активаторами, на основе которых сделан вывод об их перспективности для создания лазеров желтой области, которые представляют большой интерес для применений в биомедицине, астрономии и дисплейных технологиях.

Кристалл $YAP:Dy$ выращен методом Бриджмена в Институте физических исследований НАН Республики Армения (Аштарак, Армения) из высокочистых (4N) оксидов с номинальной концентрацией Dy равной 0.15 ат%. Получен кристалл высокого оптического качества с пропусканием в видимой области более 80%. Ориентирование проведено на рентгеновском дифрактометре. Ранее ЭПР ионов Dy^{3+} в иттрий-алюминиевом гранате наблюдался в работе [4].

В $YAlO_3$ на частоте 94 ГГц и температуре 1.5 К наблюдается ряд линий парамагнитного резонанса, в том числе от неконтролируемых примесей Cr^{3+} и Mo^{3+} . На рис.1 приведен фрагмент спектра ЭПР в низких магнитных полях в кристалле

YAP:Dy³⁺ в ориентации $\mathbf{B} \parallel [a]$. Видна интенсивная линия и две группы линий малой интенсивности, каждая из которых состоит из шести эквидистантных линий. Природный диспрозий, два нечетных изотопа, каждый из которых имеет ядерный спин $I=5/2$. Естественная распространенность изотопов ¹⁶¹Dy и ¹⁶³Dy 19.0 % и 24.9 %, соответственно, а отношение ядерных магнитных моментов ¹⁶³Dy/¹⁶¹Dy равно 1.41. Спектр, приведенный на рис.1, полностью соответствует ожидаемому для ионов Dy³⁺.

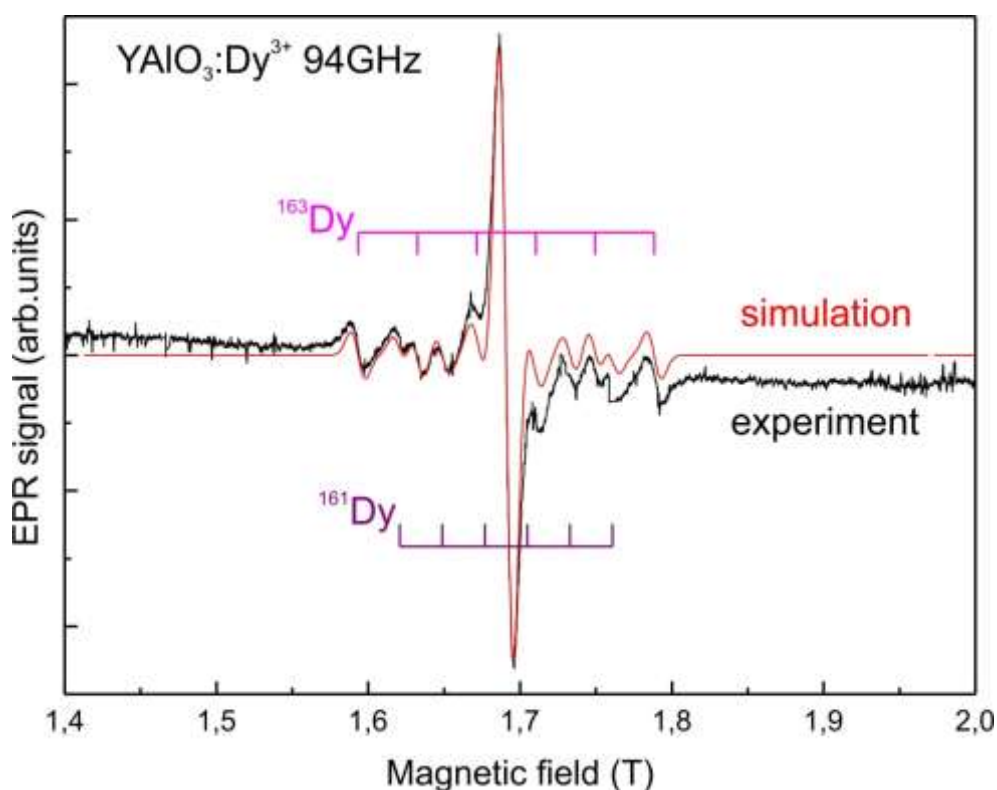


Рис.1. Низкополевая часть спектра ЭПР (компонента g_x) иона Dy³⁺ в ортоалюминате иттрия при $\mathbf{B} \parallel [a]$, зарегистрированная на частоте 94 ГГц при T=1.5 К

Две группы по шесть линий в каждой представляют собой компоненты магнитной сверхтонкой структуры (СТС) для нечетных изотопов диспрозия, а центральная интенсивная линия принадлежит четному изотопу. Отношение расстояний между линиями СТС в каждой группе соответствует отношению ядерных магнитных моментов ¹⁶³Dy и ¹⁶¹Dy, отношение интенсивностей

наблюдаемых линий в спектре ЭПР соответствует их природной распространенности.

Спектр ЭПР ионов Dy^{3+} резко анизотропен. С изменением ориентации магнитного поля относительно осей кристалла линии ЭПР сдвигаются в высокие магнитные поля, изменяются также расстояния между компонентами СТС.

Ионы Dy^{3+} в решетке ортоалюмината замещают Y^{3+} и образуют два магнитно-неэквивалентных положения. Для парамагнитных ионов, локализованных в этих положениях решетки одна из главных осей g тензора будет всегда совпадать с осью c кристалла, а две другие находятся в плоскости $(a-b)$. Кроме того, имеется только два магнитно-неэквивалентных положения для произвольной ориентации внешнего магнитного поля \mathbf{B} , а также для \mathbf{B} , вращающегося в плоскости $(a-b)$.

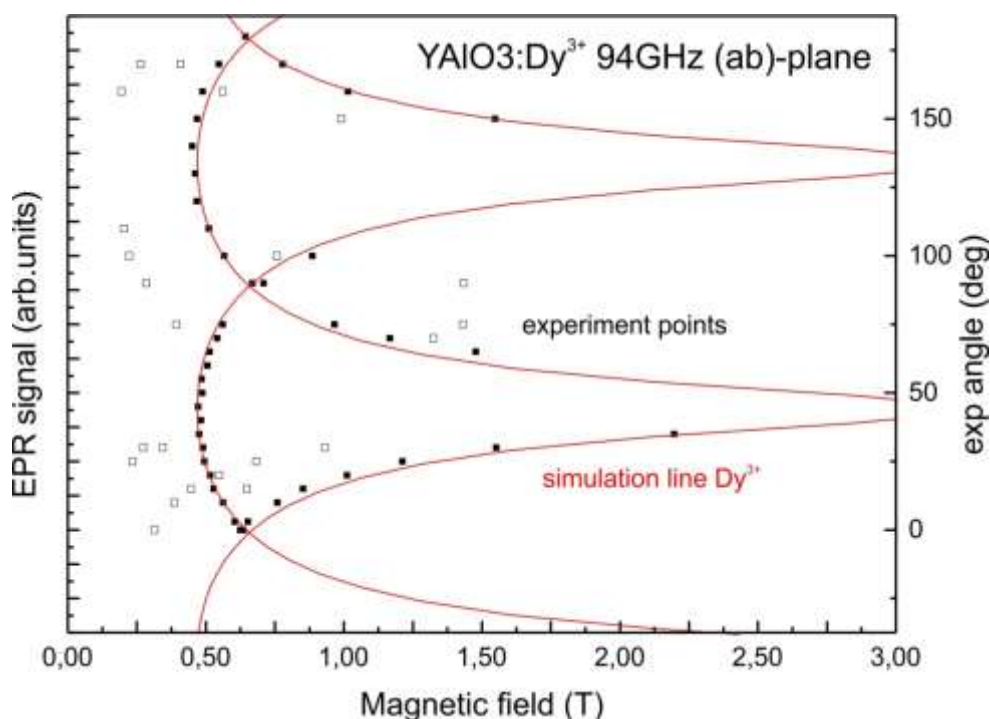


Рис. 2. Угловые зависимости резонансных магнитных полей иона Dy^{3+} в YAlO_3 при вращении внешнего магнитного поля в плоскости (ab) , частота 94 ГГц. Сплошные кривые расчет, точки – экспериментальные значения

На рис. 2 точками показаны экспериментальные значения резонансных магнитных полей, соответствующие положениям

интенсивной линии, принадлежащей четному изотопу диспрозия при вращении кристалла в магнитном поле в плоскости (*c*).

При вращении внешнего магнитного поля **V** в плоскостях (*b–c*) и (*a–c*) картина упрощается и все четыре положения магнитно эквивалентны и в спектре ЭПР наблюдается только одна линия. Один сигнал ЭПР наблюдается также, когда внешнее поле параллельно осям *b* и *c* кристалла.

Точные значения параметров спектров иона Dy³⁺ в YAlO₃ нами будут определены в последующих экспериментах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Госкомитета по науке РА в рамках проекта № 1-6/23-I/IPR.

Список литературы:

1. E. Cavalli, Optical Materials: X 1 (2019) 100014
2. X-y. Cai, Y. Wang, J.-f. Li, et al, J. Luminescence 225 (2020) 117328
3. X-y. Cai, Y. Wang, J.-f. Li, et al, J. Luminescence 231 (2021) 117711
4. Г.Р. Асатрян, П.Г. Баранов, В.И. Жеков. Электронный парамагнитный резонанс ионов Dy³⁺ в иттрий-алюминиевом гранате. ФТТ, **83**, (1996), 514.

КРИСТАЛЛ Tm,Li:ZnWO_4 КАК ПЕРСПЕКТИВНАЯ АКТИВНАЯ СРЕДА ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ЛАЗЕРОВ

К.А.Субботин^{1,2}, Ю.И.Зими́на^{1,2}, А.И.Титов¹, Д.А.Лис¹, П.А.Волков³,
П.А.Попов⁴, А.В.Попов⁵, П.А.Лойко⁶, F. Díaz⁷, W.D. Chen⁸, V. Petrov⁸,
X. Mateos⁷

¹*Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова, д. 38,*

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

³*Национальный Исследовательский Центр «Курчатовский институт», Россия, 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1*

⁴*Брянский Государственный университет им. И.Г.Петровского, Россия, 241036, г.Брянск, ул.Бежицкая, д.14*

⁵*Институт теоретической и прикладной электродинамики Российской академии наук», Россия, 125412, г. Москва, ул. Ижорская, д.13,стр.6*

⁶*Centre de Recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique (CIMAP), UMR-6252 CEA-CNRS-ENSICAEN, Université de Caen Normandie, 6 Boulevard Maréchal Juin, 14050 Caen Cedex 4, France*

⁷*Universitat Rovira i Virgili (URV), Física i Cristal·lografia de Materials (FiCMA),43007 Tarragona, Spain.*

⁸*Max Born Institute for Nonlinear Optics and Short Pulse Spectroscopy, Max-Born-Str. 2a, 12489 Berlin, Germany*

E-mail: soubbot@lsk.gpi.ru , тел.: +7(916) 295-84-40

Concentration series of ZnWO_4 single crystals co-doped with Tm^{3+} and Li^+ were grown by Czochralski method. The actual dopants concentrations were measured and their segregation coefficients in the crystal were calculated. Mechanical strength characteristics of the crystals were measured by the indentation method. Thermal conductivity of the undoped ZnWO_4 single crystal was measured along three optical indicatrix axes. The complex of polarized spectroscopic studies of the crystals at 300 and 12 K was performed. The CW laser action near 2 μm was demonstrated.

Монокристалл ZnWO_4 с моноклинной структурой давно и хорошо известен как эффективный сцинтилляционный материалы. В последнее время данный кристалл исследуется также в качестве лазерной матрицы для легирования редкоземельными активаторами. Эта матрица характеризуется целым рядом важных преимуществ:

- значительной неоднородной уширенностью полос излучения и поглощения редкоземельных ионов-активаторов, удобную для полупроводниковой диодной накачки твердотельных лазеров и для получения ультра-коротких лазерных импульсов в режиме синхронизации мод, а также для получения генерации, плавно перестраиваемой в широком спектральном диапазоне;

- сильным кристаллическим полем на редкоземельных ионах-активаторах, что приводит к существенному штарковскому расщеплению основного состояния ионов-активаторов и к снижению порога генерации лазеров, работающих по трех- и квази-трехуровневым схемам, благодаря уменьшенному спектральному наложению полосы излучения и поглощения на обратном переходе. Кроме того, это позволяет получать лазерную генерацию тулия на указанном переходе на длинах волн, превышающих 2 мкм.

- высокими значениями и сильной анизотропией пиковых сечений поглощения и стимулированной люминесценции, что является необходимым условием получения интенсивного и линейно-поляризованного лазерного излучения;

Помимо этого, кристаллы ZnWO_4 могут быть выращены методом Чохральского и, согласно предварительным данным, обладают неплохой теплопроводностью. В докладе приводятся результаты наших исследований различных свойств кристаллов $\text{Tm}:\text{ZnWO}_4$: кристаллохимических, спектрально-люминесцентных лазерных генерационных, и механических прочностных.

В рамках работы была выращена концентрационная серия кристаллов ZnWO_4 , легированных различным сочетанием концентраций ионов Tm^{3+} и Li^+ . Измерены фактические концентрации допантов в образцах и оценены их коэффициенты распределения. Установлено, что введение ионов лития, одновременно с тулием повышает коэффициент распределения последнего между кристаллом и расплавом вдвое, с 0,2 до 0,4-0,5. Вместе с тем, коэффициент распределения самого лития падает с ростом концентрации обоих допантов и в высоколегированных кристаллах составляет всего 0,08. Таким образом, для того, чтобы

добиться эквимолярных фактических концентраций активатора и зарядового компенсатора в кристалле (т.е., полной зарядовой компенсации за счет сопряженного изоморфизма), шихтовая концентрация ионов Li^+ должна в 2 – 3 раза превышать таковую для ионов Tm^{3+} .

Методом индентирования в трех направлениях, параллельных осям оптической индикатрисы N_p , N_m и N_g , измерены микротвердости и трещиностойкости кристаллов в зависимости от концентраций ионов Tm^{3+} и Li^+ . Установлено, что для номинально-чистого кристалла наивысшая микротвердость 4,5 ГПа имеет место для направления индентирования N_p , а наивысшая трещиностойкость 0,73 МПа*м^{1/2} – для направления индентирования N_g . Показано, что легирование кристалла ионами Tm^{3+} без зарядового компенсатора резко, до 20% ухудшает механические прочностные характеристики образца. Вместе с тем, в случае эквимолярных фактических концентраций тулия и лития в образце прочностные характеристики образца не только восстанавливаются, но даже несколько превышают таковые для номинально-чистого кристалла ZnWO_4 .

Методом стационарного теплового потока вдоль трех осей оптической индикатрисы измерены теплопроводности номинально-чистого кристалла в диапазоне температур 50-300К. Значения теплопроводностей при комнатной температуре оказались заметно выше литературных данных: 3,5 Вт/м*К – вдоль оси N_p (она же - кристаллографическая ось b); 4,9 Вт/м*К – вдоль оси N_m ; 7,6 Вт/м*К – вдоль оси N_g .

Был проведен комплекс спектрально-люминесцентных исследований кристалла Tm,Li:ZnWO_4 . Поляризованные спектры оптического поглощения представляют собой совокупность широких и гладких характерных полос ионов Tm^{3+} в сильном, низкосимметричном кристаллическом поле. Определены пиковые сечения поглощения для различных электронных переходов в шести поляризациях: $(E||N_p, H||N_m)$; $(E||N_p, H||N_g)$; $(E||N_m, H||N_p)$; $(E||N_m, H||N_g)$; $(E||N_g, H||N_m)$ и $(E||N_g, H||N_p)$. Показано, что формы полос поглощения (соотношение вероятностей различных штарковских компонент одних и тех же переходов) в ряде случаев заметно различаются для различных

ориентаций магнитного поля пробного луча при одной и той же ориентации электрического поля. Особенно ярко это проявляется для перехода ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_5$, характеризующегося, как известно, существенной магнитно-дипольной составляющей. Пиковое сечение поглощения для перехода ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ составило 1.3×10^{-20} см² на длине волны 1801 нм в поляризации $E \parallel N_g$, а для перехода ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$, используемого для полупроводниковой диодной накачки, оно составило 1.6×10^{-20} см² на длине волны 803 нм, в поляризации $E \parallel N_g$ при полуширине полосы поглощения 16 нм.

Для выявления вероятностей переходов и излучательных времен жизни ионов Tm^{3+} в кристалле был применен расчет по модифицированной теории Джадда-Офельта. Излучательное время жизни верхнего лазерного уровня ${}^3\text{F}_4$ оказалось равным 2.59 мс, а параметры интенсивности $\Omega_2 = 5.194$, $\Omega_4 = 0.658$, $\Omega_6 = 0.471 \times 10^{-20}$ см² и $\alpha = 0.110 \times 10^{-4}$ см⁻¹. Методом Фюхтбауэра-Ланденбурга были рассчитаны сечения люминесценции тулия в кристалле. Пиковое сечение люминесценции на основном лазерном переходе тулия составило 0.47×10^{-20} см² на длине волны 2015 нм в поляризации $E \parallel N_p$. Был также проведен комплекс спектрально-люминесцентных исследований при криогенных температурах. Это позволило выявить точные положения штарковских подуровней мультиплетов ${}^3\text{H}_6$ и ${}^3\text{F}_4$ иона тулия в кристалле, а также рассчитать величину расщепления основного состояния ${}^3\text{H}_6$, составившую 644 см⁻¹. Для различных концентраций тулия в образцах измерены и проанализированы кинетики затухания люминесценции с уровня ${}^3\text{H}_4$, позволяющие судить об эффективности кросс-релаксации (${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$; ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4$) ионов тулия в кристалле $\text{Tm}:\text{ZnWO}_4$. Показано, что при фактической концентрации тулия в образце 1,6 ат. % эффективность кросс-релаксации составляет 56%, а при концентрации 3,7 ат. % - 71%. На кристалле $\text{Tm},\text{Li}:\text{ZnWO}_4$ была получена непрерывная лазерная генерация при накачке титан-сапфировым лазером. Максимальная достигнутая мощность составила 282 мВт на длине волны 1.98 мкм при дифференциальном КПД 15.1% и пороге генерации 0,25 Вт. В

более закрытом резонаторе продемонстрирована генерация также на длине волны 2.03 мкм.

МЕТОДЫ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ В ПРЕДСКАЗАНИИ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ: ОБЗОР И ПЕРСПЕКТИВЫ

А.А. Першин, В.А. Исаев

*Кубанский Государственный университет
Россия, 350040, Краснодар, ул. Ставропольская, 149*

Crystal structure prediction is a fundamental and computationally challenging task in materials science, underlying the purposeful design of new materials. Traditional methods such as evolutionary algorithms (USPEX) and particle swarm optimization (CALYPSO), combined with first-principles calculations (DFT), demonstrate high efficiency, but remain extremely resource-intensive, which limits their use for high-performance screening. This review examines a breakthrough area related to the integration of machine learning (ML) methods into the CSP process. Two promising approaches are analyzed: (1) the use of graph neural networks (using the example of MEGNet) as fast surrogate models to completely replace DFT calculations in the optimization cycle, and (2) the Δ -ML approach, where ML adjusts the energy calculated by fast methods towards more accurate calculations. It is shown that hybrid methods combining ML and optimization algorithms can reduce computational costs by orders of magnitude, while maintaining high prediction accuracy, which opens up new opportunities for accelerated design of functional materials.

Ключевые слова: предсказание кристаллических структур, машинное обучение, графовые нейронные сети, DFT, эволюционные алгоритмы, оптимизация роя частиц, кристаллы, скрининг нейросетями, отбор нейросетями.

Введение

Целенаправленный дизайн и проектирование кристаллических материалов упирается в фундаментальную проблему расчета нахождения атомной конфигурации с минимальной энергией (кристаллическую структуру), которая обладает целевыми свойствами. Этот вопрос дополняется еще и проблемой скорости и эффективности.

Так как эти материалы являются фундаментом современных технологий, включая фотонную интеграцию, высокоэффективные солнечные элементы, материалы для квантовых вычислений и нелинейную оптику, необходимо

улучшать и продолжать поиски новых методов, которые окажут влияние на материаловедение и инженерию.

Традиционно эта задача решается двухэтапным подходом: (1) глобальная структурная оптимизация с помощью методов вроде эволюционных алгоритмов (USPEX) или метода случайного поиска (метод сфер, CALYPSO), и (2) последующий расчет релаксации, электронной структуры и оптических свойств методами теории функционала плотности (DFT).

Несмотря на выдающиеся успехи, оба этапа остаются чрезвычайно вычислительно затратными. DFT-расчеты требуют огромных ресурсов для систем среднего размера, а алгоритмы глобальной оптимизации нуждаются в тысячах и десятках тысяч энергетических расчетов для достижения результата. Это создает непреодолимый барьер для высокопроизводительного скрининга материалов и дизайна сложных систем.

Существует ли направление, способное преодолеть эти сложности? Да, ведь, таким, прорывным, направлением в последнее десятилетие стало машинное обучение (ML), активно проникающее во все этапы разработки материалов.

ML-методы предлагают принципиально новые пути как для ускорения самих расчетов, так и для прямого предсказания свойств материалов на основе их состава или структуры, минуя трудоемкие квантово-механические вычисления.

Является ли ML перспективным в ближайшем будущем – это тот вопрос, который задается в данной статье.

I Классические методы расчета структуры материалов (глобальной оптимизации)

Одним из распространенных методов поиска и расчета структуры кристаллических материалов является Particle Swarm Optimization (PSO), или Оптимизация Роем. Каждая "частица" (кандидатная структура) в "рое" (популяции) движется в пространстве поиска, руководствуясь своим лучшим найденным положением и лучшим положением во всём рое.

PSO очень эффективен для многих задач оптимизации, но его прямое применение для предсказания структур материалов

проблематично из-за склонности к "застреванию" в локальных минимумах (преждевременной сходимости).

При задаче глобальной оптимизации, где необходим поиск минимума двух значений: скалярной целевой функции и искомого значения функции:

$$\min f(x) = f(x^*), f(x^*) = f^* . \quad (1)$$

Основная итерационная формула алгоритма имеет следующий вид:

$$x_{i,t+1} = x_{i,t} + v_{i,t+1}, \quad (2)$$

$$v_{i,t+1} = \alpha v + f(0, \beta) \otimes (x_{\text{идеал}} - x_{i,t}) + f(0, \gamma) \otimes (x_{\text{сосед}} - x_{i,t}) \quad (3)$$

где, f – это функция на выходе которой получается X -мерный вектор случайных чисел, распределенных в определенном интервале; \otimes – покомпонентное умножение векторов; α, β, γ – свободные параметры алгоритма, определяющие инерционные свойства частицы, когнитивные свойства, а также социальность; $x_{\text{идеал}}$ и $x_{\text{сосед}}$ – это значения координат частицы с точки зрения идеального распределения с формулы (1) и значения координат соседей идеальных с точки зрения распределения формулы (1) соответственно.

Данный алгоритм имеет аналогии с методом молекулярной динамики, где каждая частица имеет описания собственного движения и старается занять лучшее пространство.

Именно благодаря эффективности, авторы CALYPSO [1] выбрали PSO, доработав его в точках локальных минимумов, сделав итерации для повышения точности поиска и слегка изменив вводные данные: таким образом, чтобы алгоритм не приходил к тем-же состояниям структуры.

Алгоритм использует похожий на USPEX эволюционный процесс, который, хоть и выражен не так сильно.

Сначала происходит генерация случайных структур с ограничением по симметрии: структуры, генерирующиеся случайно всегда имеют симметрию одной из 230 групп симметрии.

Далее решается локальная оптимизация структур (для нахождения ближайшего локального минимума энергии), это делается внешними программами: квантово-механическими (VASP, SIESTA, CASTEP) или анализатору силовых полей (GULP).

Далее идёт пост-обработка для идентификации уникальных структур с помощью "матрицы характеристик связей".

И происходит генерация новых структур с помощью модифицированного PSO для следующего поколения.

Таким образом, CALYPSO является не только эффективным, но и достаточно оптимизированным (для ЭВМ/К) инструментом поиска, использующим методы поиска и оптимизации длин связей, и широко используется в Китае.

Кстати говоря, у PSO существуют и ко-эволюционная гибридизация [2]. Где основная идея подхода заключается в параллельной (ко-эволюции) нескольких субпопуляций (суброев), каждая из которых решает исходную задачу оптимизации, но со своей собственной стратегией, определяемой значениями свободных параметров алгоритма или топологией соседства частиц.

В процессе работы субпопуляции конкурируют за вычислительный ресурс (например, за число вычислений целевой функции – энергии системы), который динамически перераспределяется в пользу наиболее эффективных суброев. Таким образом, ко-алгоритм не только ищет решение исходной задачи, но и решает задачу мета-оптимизации – определяет наилучшие параметры и стратегию поиска для данной конкретной проблемы [2, 3].

Ярким примером успешной реализации такой стратегии является ко-эволюционный алгоритм Co-PSO (Co-evolutionary Particle Swarm Optimization) [2]. В данном алгоритме одновременно функционируют несколько суброев, использующих различные топологии соседства («клика», «кольцо», «динамическая») и/или различные значения параметров.

Важнейшими механизмами Co-PSO являются: Асинхронное выполнение итераций каждым суброем; оценка эффективности

каждого суброя на основе взвешенной функции пригодности, учитывающей его recent success в нахождении лучших решений; перераспределение ресурса: размер успешного суброя увеличивается за счет уменьшения размеров менее эффективных суброев, что поддерживает общий размер популяции постоянным. миграция лучших частиц между суброями для обмена информацией.

Вычислительные эксперименты на тестовых функциях (Розенброка, Химмельблау, Растригина) демонстрируют, что Co-PSO достоверно превосходит канонический PSO по вероятности нахождения глобального минимума и скорости сходимости, особенно на многомерных и многоэкстремальных ландшафтах [2]. Это позволяет значительно снизить количество требуемых энергетических расчетов для достижения результата.

Применение подобных ко-эволюционных алгоритмов в задачах структурного предсказания представляется крайне перспективным. Они позволяют гибко адаптировать процесс глобальной оптимизации к специфике энергетического ландшафта конкретного соединения, автоматически выбирая наиболее эффективную стратегию поиска и снижая риск преждевременной сходимости в локальные минимумы. В контексте машинного обучения такие методы могут быть эффективно применены для оптимизации на суррогатных ML-потенциалах, что обеспечит дальнейшее снижение вычислительных затрат при высокопроизводительном скрининге. В то же время, как CALYPSO и Co-PSO методы Crystal Prediction используют алгоритмы роя частиц, USPEX [4] использует совершенно другой алгоритм, вдохновленный принципами естественного отбора [5].

Алгоритм USPEX начинает работу со случайно сгенерированной популяции структур-кандидатов. Ключевой особенностью, отличающей его от более ранних попыток применения эволюционных алгоритмов, является обязательная локальная оптимизация (релаксация) каждой созданной структуры с использованием «ab initio» методов (DFT) перед оценкой ее пригодности (прогоном через функцию пригодности).

В качестве функции пригодности используется отрицательная величина свободной энергии системы. Это позволяет проецировать все структуры на физически осмысленную часть энергетического ландшафта, радикально сокращая пространство поиска до набора локально оптимальных конфигураций, делая эти структуры сравнимыми между собой.

Для создания новых поколений структур USPEX использует три основных генетических оператора:

наследственность – каждый следующий кандидат собирается из пространственно-когерентных слоев, получаемых из структур-родителей.

мутационность – в некоторых случаях родители подвергаются симметричным тензорным деформациям, или случайным сдвигам атомных позиций.

перестановка – некоторые атомы меняются местами, чтобы определить их точный порядок.

Таким образом, только лучшие структуры, прошедшие итерацию, проходят в следующую вместе с лучшими родителями.

Эффективность USPEX была продемонстрирована на множестве систем (ионных, ковалентных, металлических, молекулярных) с числом атомов в элементарной ячейке до 40-80. Как показали основополагающие работы [4, 5], алгоритм демонстрирует 100% успеха в предсказании известных стабильных структур, отталкиваясь только от химического состава, а также находит множество низкоэнергетических метастабильных фаз. Например, для MgSiO_3 при 120 ГПа USPEX успешно предсказал структуру пост-перовскита, которая оказалась стабильнее перовскита, а также обнаружил саму перовскитную фазу как метастабильную [5].

В любом случае, после нахождения структуры в CALYPSO или USPEX, происходит дальнейшая ее релаксация с помощью DFT-метода, который, также является высокочисленным ввиду решения уравнения Шредингера, хоть, и упрощенного.

В результате чего, вышеперечисленные методы являются крайне эффективными, однако, требуют не только громадных

вычислительных мощностей, но и их требования увеличиваются при увеличении количества различных частиц.

II ML-методы расчета структуры материалов

Для начала необходимо понять основное отличие в производительности между ML и классическими методами: В то время, как в классических методах задача решается постоянно, в ML основные ресурсы уходят на обучение нейросети, которая уже после своего обучения потребляет значительно меньшие ресурсы.

В то время как классические методы глобальной оптимизации, такие как PSO и эволюционные алгоритмы, в значительной степени зависят от дорогостоящих DFT-расчетов, методы машинного обучения открывают путь к созданию принципиально новых вычислительных парадигм. Ярким примером такого подхода является работа Cheng et al. [6], в которой предлагается гибкая библиотека для предсказания кристаллических структур, сочетающий три ключевых компонента: базу данных структур, графовую нейронную сеть (Graph Network, GN) и алгоритм оптимизации (Optimization Algorithm, OA).

Ключевую роль играет графовая сеть (Graph Network, GN), которая устанавливает корреляцию между кристаллической структурой и её энергией образования. Кристалл представляется в виде графа, включающего в себя атрибуты каждого атома – a (atom), атрибуты связей между атомами – b (bound), а также глобальные атрибуты – e (external):

$$G(\{a\}, \{b\}, \{e\}). \quad (4)$$

В основе используемой модели MEGNet [7] лежит принцип последовательного обновления признаков атомов и связей. Этот процесс можно описать обобщенными уравнениями сообщений в графовых сетях:

$$b_{t+1}^{a_i, a_{i+1}} = f(b_t, a_i, a_{i+1}, e_t), \quad (5)$$

$$a_{t+1} = f(a_t, p(\{b_{t+1}^{a_i, a_{i+1}}\}), e_t), \quad (6)$$

$$e_{t+1} = f(e_t, p(\{b_{t+1}^{a_i, a_{i+1}}\}), p(\{a_{t+1}\})), \quad (7)$$

где: f – соответствующая функция обновления ребер, узлов и внешних атрибутов; p – функция агрегации, a_i, a_{i+1} , – источник и приемник соответственно.

После нескольких итераций обновления (сообщений) финальные векторные представления всех атомов и связей агрегируются в глобальный вектор признаков кристалла с помощью механизма *Set2Set*. Этот вектор пропускается через многослойный перцептрон (MLP), который и выдает предсказание энергии образования ΔH .

Обученная таким образом GN-модель f_{GN} становится быстрым аппроксиматором энергии $\Delta H = f_{GN}(Crys)$, который заменяет DFT-расчеты в цикле оптимизации. Задача предсказания структуры сводится к поиску глобального минимума:

$$Crys *= \min f_{GN}(Crys) . \quad (8)$$

Предложенный фреймворк (База данных + GN-модель + ОА) работает по следующему принципу:

1. Графовая сеть (на примере MEGNet [7]) обучается на обширных базах данных, таких как OQMD или Matbench, для установления корреляции между кристаллической структурой, представленной в виде графа (узлы – атомы, ребра – межатомные связи), и её энергией образования (ΔH).

2. Обученная GN-модель заменяет дорогостоящие DFT-расчеты в качестве быстрого «суррогатного» вычислителя энергии.

3. Алгоритм оптимизации (в работе сравнивались Random Search (RAS), PSO и Bayesian Optimization (BO)) использует эту модель для эффективного поиска в пространстве структур с целью минимизации предсказанной энергии образования.

Авторы провели сравнительный анализ на 29 типичных бинарных соединениях. Результаты показали, что связка GN(Matbench)-BO продемонстрировала наилучшую точность (86.2%, 25 из 29 правильных структур) и вычислительную эффективность, превосходящую традиционные DFT-подходы на три порядка величины. При этом Bayesian Optimization показал себя эффективнее PSO в контексте работы с ML-моделями,

благодаря лучшему балансу между исследованием пространства (exploration) и использованием найденных минимумов (exploitation).

Данный подход не лишён ограничений: точность предсказания и параметров решётки пока уступает DFT, а успех предсказания зависит как от точности GN-модели на неустойчивых структурах, так и от эффективности алгоритма оптимизации. Однако гибкость фреймворка позволяет непрерывно улучшать его за счёт расширения базы данных и количества нейронов нейросети.

В то время как подходы на основе графовых сетей (такие как MEGNet) позволяют полностью заменить DFT-расчеты на предсказания ML-моделей, они требуют больших объемов обучающих данных и могут страдать от проблем экстраполяции, как было выяснено ранее в данной статье.

Альтернативой является Δ -ML подход, в котором машинное обучение используется не для полного предсказания энергии, а для коррекции менее точного, но эффективного базового метода (например, DFTB) в сторону более точного целевого метода (например, DFT+MBD или даже методов волновых функций).

В этом подходе ML-модель обучается не на полное значение целевого свойства (напр., энергия), а на разницу (Δ) между точным и базовым методами расчета [8]:

$$E_{target} \approx E_{bas} + \Delta E, \quad (9)$$

где E_{target} — энергия, рассчитанная точным методом (напр., DFT+MBD), E_{bas} — энергия, рассчитанная быстрым (и нетребовательным) базовым методом (напр., DFTB+TS), а ΔE — поправка, предсказываемая ML-моделью.

Энергия кристаллической решетки в рамках Δ -ML подхода выражается следующим образом:

$$E_{latt}^{\Delta ML} = [E_{bas} + \Delta E_1 + \sum_i^N \Delta E_2(i, mol)] / N - [E_{bas} + \Delta E_2], \quad (10)$$

где ΔE_1 и ΔE_2 — это поправки, предсказываемые отдельными ML-моделями для межмолекулярных и внутримолекулярных

взаимодействий соответственно, обученными на разностях энергий кластеров молекул (X-mers) и отдельных молекул между целевым и базовым методами.

Недавнее исследование [8] демонстрирует эффективность такого подхода для предсказания кристаллических структур молекулярных кристаллов. Авторы используют метод Gaussian Process Regression (GAP) для обучения раздельных коррекций внутри – и межмолекулярных взаимодействий на основе кластеров молекул (X-mers), что полностью исключает необходимость дорогостоящих периодических расчетов на целевом уровне теории. Обученная модель позволяет предсказывать энергии решетки с ошибкой ~12–24 мэВ/молекулу и практически идеально воспроизводит ранжирование полиморфов, а с дескриптор Smooth Overlap of Atomic Positions (SOAP), обеспечивает инвариантность к перестановкам атомов и вращениям системы.

Кроме того, модель является дифференцируемой и позволяет проводить релаксацию структур, что критически важно для практического применения в CSP.

Принципиальное преимущество подхода – высокая эффективность использования данных. Обучение проводится на кластерах молекул (димерах, тримерах и т.д.), что полностью исключает необходимость в дорогостоящих периодических расчетах на целевом уровне теории. Стратегия Farthest Point Sampling (FPS) гарантирует, что обучающий набор покрывает всё многообразие конфигураций.

Важным преимуществом Δ -ML подхода является его высокая data-эффективность и возможность использования методов высокой точности (таких как SCS-MP2), для которых периодические расчеты невозможны. Это открывает путь к предсказанию кристаллических структур с точностью, ранее недостижимой в рамках высокопроизводительного скрининга.

В общем – данная модель является комбинацией ML-метода и чистого DFT, которые снижают требования к производительности, и ее, можно использовать для релаксации структур.

В результате, можно точно сказать, что данные методы решают вопрос о производительности методов расчета, однако, снова поднимают вопрос точности, который в настоящее время решается.

Заключение

Проведенный анализ позволяет сделать вывод о том, что методы машинного обучения являются перспективными в настоящее время, а также кардинально меняют ландшафт предсказания кристаллических структур, предлагая решение ключевой проблемы вычислительной материаловедения — высокой стоимости энергетических расчетов.

Классические методы глобальной оптимизации (USPEX, CALYPSO/PSO) доказали свою эффективность, но их зависимость от тысяч итерационных DFT-расчетов создает непреодолимый барьер для крупномасштабных исследований. ML-методы успешно преодолевают это ограничение за счет двух основных стратегий:

Полное замещение DFT суррогатными моделями. Подходы на основе графовых нейронных сетей (GNN), такие как MEGNet, обучаются на обширных базах данных и становятся сверхбыстрыми аппроксиматорами энергии. Их интеграция с алгоритмами оптимизации (например, байесовской оптимизацией) демонстрирует точность предсказания до 86% при сокращении вычислительных затрат на три порядка величины.

Коррекция быстрых методов (Δ -ML). Данный подход, в котором ML-модель предсказывает разницу между точным и базовым методами, является более эффективным и позволяет достигать точности высокоуровневых методов (например, MP2) для молекулярных кристаллов, избегая непомерно дорогих периодических расчетов. Это обеспечивает не только точное предсказание энергии, но и корректное ранжирование полиморфов.

Итак, перспективы развития направления видятся в комбинации рассмотренных подходов: использовании ко-эволюционных алгоритмов (таких как Co-PSO) для оптимизации на суррогатных ML-потенциалах, что позволит гибко

адаптироваться к специфике энергетического ландшафта, а Δ -ML-нейросеть позволит рассчитать релаксацию материала.

Дальнейшее расширение обучающих наборов данных, развитие более точных архитектур нейронных сетей и создание гибридных Δ -ML будут способствовать предсказанию структур все более сложных систем с точностью, приближающейся к эталонным квантово-механическим методам, но со скоростью, делающей высокопроизводительный виртуальный скрининг материалов реальностью.

Список литературы:

1. Yanchao Wang, CALYPSO: A method for crystal structure prediction / Yanchao Wang, Jian Lv, Li Zhū, Yassie mh ma, May 2012 Computer Physics Communications 183(10) DOI:10.1016/j.cpc.2012.05.008
2. 3. Карпенко А.П., Воробьева Е.Ю. Ко-эволюционный алгоритм глобальной оптимизации на основе алгоритма роя частиц // Наука и образование. МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2013. № 11. DOI: 10.7463/1113.0619595
3. 4. Karpenko A.P., Srianadze Z.O. Meta-optimization based on self-organizing map and genetic algorithm // Optical Memory and Neural Networks (Information Optics). 2011. Vol. 20, no. 4. P. 279–283.
4. Glass C.W., Oganov A.R., Hansen N. USPEX–Evolutionary crystal structure prediction // Computer Physics Communications. 2006. Vol. 175. P. 713–720. DOI: 10.1016/j.cpc.2006.07.020
5. Oganov A.R., Glass C.W. Crystal structure prediction using ab initio evolutionary techniques: Principles and applications // The Journal of Chemical Physics. 2006. Vol. 124. P. 244704. DOI: 10.1063/1.2210932
6. Cheng G., Gong X.–G., Yin W.–J. Crystal structure prediction by combining graph network and optimization algorithm // Nature Communications. 2022. Vol. 13. P. 1492. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-29241-4>
7. Chen C., Ye W., Zuo Y., Zheng C., Ong S.P. Graph Networks as a Universal Machine Learning Framework for Molecules and Crystals // Chemistry of Materials. 2019. Vol. 31, no. 9. P. 3564–3572. DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b01294
8. Wengert S., Csányi G., Reuter K., Margraf J.T. Data-efficient machine learning for molecular crystal structure prediction // Chemical Science. 2021. Vol. 12. P. 4536–4546. <https://doi.org/10.1039/D0SC05765G>

ОПТИЧЕСКИЕ И ПРОВОДИМОСТЬ СВОЙСТВА МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КОМПОЗИТА ТРИФЕНИЛФОСФИН ИОДИДА МЕД

А.С. Тютюник, А.В. Старосек, А.И. Шевченко, П.А. Варагушин,
А.С. Мазин

Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского
mazinovas@cfuv.ru

A study of a metal-organic copper(I) complex based on an oxadiazole derivative and triphenylphosphine was conducted. Thin films were formed by centrifugation; their luminescent and electrophysical properties were investigated. The compound exhibits intense photoluminescence in the yellow-orange region (quantum yield ~56%) and shows high conductivity sensitivity to humidity and ammonia vapor. Thermal stability up to ~180°C was confirmed. The results demonstrate the material's potential for use as active layers in OLED devices and resistive sensors. The study was supported by the Russian Science Foundation (Grant No. 25-22-20022) and the Crimea region.

Введение

Введение органических материалов современную электронику значительно расширяет спектр возможностей создания принципиально новых оптоэлектронных устройств. Рассмотренные нами соединения меди и йода (CuI) потенциально могут быть задействованы для создания новых функциональных материалов в оптоэлектронике и сенсорике благодаря возможности тонкой настройки их физико-химических свойств путем модификации лигандного окружения. В частности, они являются перспективными кандидатами для разработки экономичных и селективных сенсоров влажности и летучих соединений, таких как аммиак.

Методы

Отличительной простотой и, следовательно, экономической выгодностью, при формировании исследуемых функциональных слоев приборов, является задействованный методом жидкофазного синтеза получения координационное соединение меди(I) на основе производного оксадиазола и трифенилфосфина. Тонкие пленки формировались на различных подложках методом

центрифугирования. Для исследования морфологии использовалась оптическая микроскопия и интерферометрия. ИК-спектры снимались на Фурье-спектрометре с приставкой ATR. Спектры фотолюминесценции и квантовый выход регистрировались с использованием спектрофлуориметра. Электрофизические характеристики (ВАХ, проводимость) изучались с помощью полупроводникового анализатора. Сенсорный отклик на влажность и пары летучих веществ измерялся в специально сконструированной газовой ячейке с контролируемой атмосферой.

Основные результаты

Проведенные исследования демонстрируют комплекс функциональных свойств синтезированного соединения. Спектры фотолюминесценции показывают интенсивное излучение в желто-оранжевой области (максимум ~ 625 нм) с высоким значением квантового выхода ($\sim 56\%$), что указывает на потенциал применения в качестве излучающих слоев для OLED-устройств (Рис. 1).

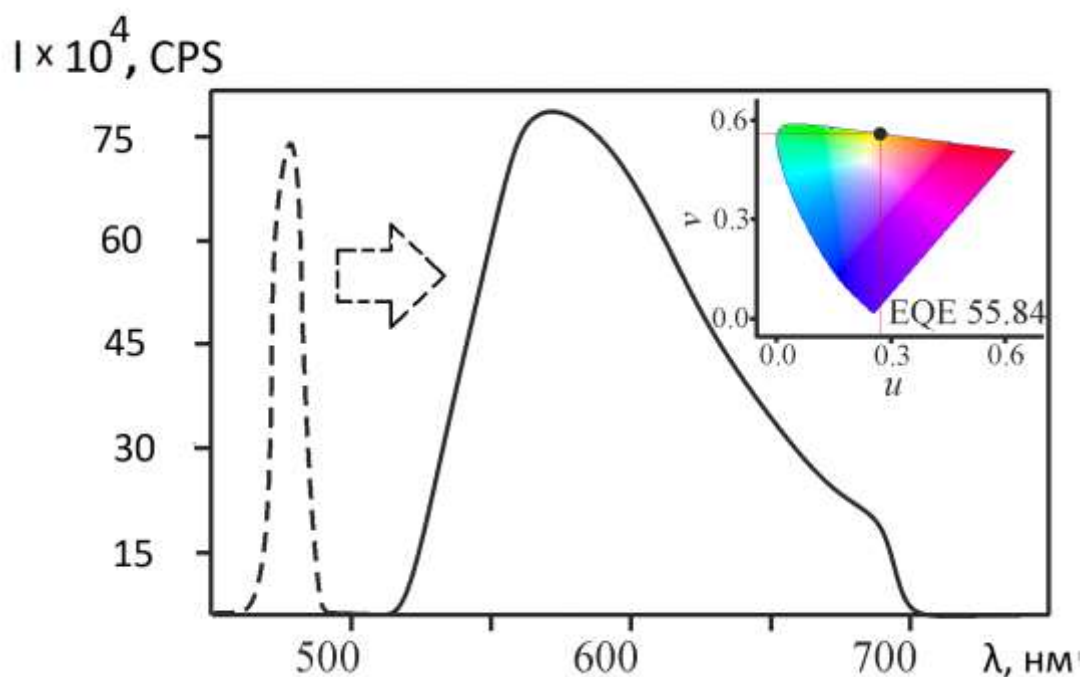


Рис. 1. Спектры возбуждения и люминесценции комплекса Cu(I)

Электрофизические измерения выявили чувствительность проводимости тонких пленок к изменению влажности окружающей среды. Увеличение относительной влажности от

30% до 90% приводит к росту проводимости с 1.5 до 5.2 мСм. Время отклика сенсорной структуры на изменение влажности не превышает 20 с.

Пленки также проявляют высокую селективность к парам аммиака по сравнению с другими летучими соединениями (спирты, гексан, соляная кислота). Наблюдается значительное изменение сопротивления при воздействии NH_3 , в то время как отклик на другие аналиты минимален. Это объясняется малым размером молекулы аммиака и ее донорными свойствами, способствующими эффективной адсорбции и переносу заряда в материале (Рис. 2).

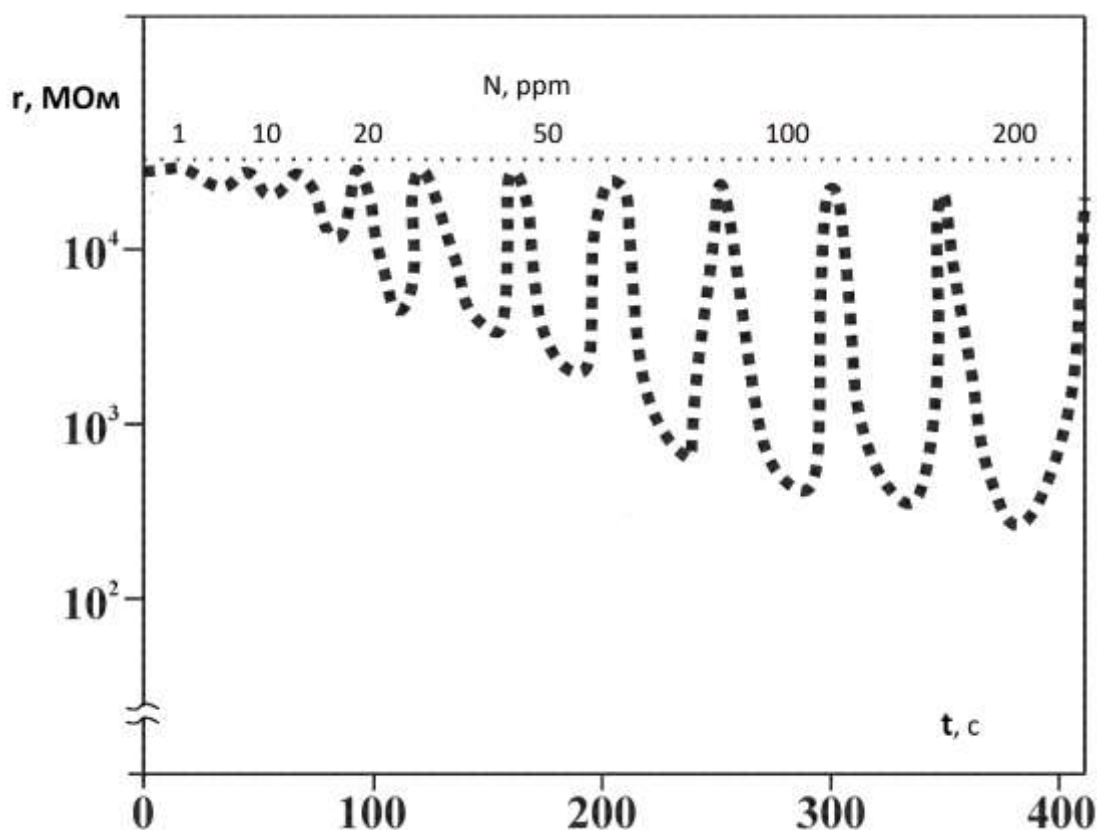


Рис. 2. Зависимость изменения линейного сопротивления функциональных слоев CuI при воздействии различных концентраций летучих соединений

Термогравиметрический анализ подтвердил термическую стабильность соединения до температур $\sim 180^\circ\text{C}$, что является важным параметром для практического применения сенсоров.

Заключение

Комплексные исследования демонстрируют, что синтезированные металлоорганические комплексы меди(I) являются многофункциональными материалами. Высокие люминесцентные характеристики делают их перспективными для применения в оптоэлектронике, а чувствительность и селективность проводимости к влажности и аммиаку открывают возможности для создания на их основе экономичных резистивных сенсоров.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда № 25-22-20022 и региона Крым

Список литературы:

1. Kobayashi A., Kato M. Stimuli-responsive Luminescent Copper(I) Complexes for Intelligent Emissive Devices // *Chemistry Letters*. 2017. Vol. 46, № 2. P. 154–162.
2. Yao, M.-S., Li, W.-H., & Xu, G. Metal–organic frameworks and their derivatives for electrically-transduced gas sensors // *Coordination Chemistry Reviews*. 2021. Vol. 426. P. 213479.
3. Sakai, Y., Sadaoka, Y., & Matsuguchi, M. Humidity sensors based on polymer thin films // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1996. Vol. 35, № 1-3. P. 85–90.
4. Trung, T. Q., Duy, L. T., Ramasundaram, S., & Lee, N.-E. Transparent, stretchable, and rapid-response humidity sensor for body-attachable wearable electronics // *Nano Research*. 2017. Vol. 10, № 6. P. 2021–2033.

ДИНАМИЧЕСКОЕ СУЖЕНИЕ БЕСФОНОННОЙ ЛИНИИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ТЕТРАГОНАЛЬНЫХ ОПТИЧЕСКИХ ЦЕНТРОВ Er^{3+} В КРИСТАЛЛЕ CaF_2

Е.Э. Тимофеева¹, Г.О. Силаев^{2,3}, А.Т. Шайдулин^{1,3},
Ю.Г. Вайнер^{2,3}, В.В. Хижняков⁴, Ю.В. Орловский¹

¹Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва

²Институт спектроскопии РАН, Москва

³Научно-исследовательский университет Высшая школа экономики,
Москва

⁴ Институт физики Университета Тарту, Тарту

E-mail: yurii.orlovskii@yandex.ru

In the temperature range from 230 to 300 K, a motional narrowing of the zero-phonon luminescence line of tetragonal optical centers of the Er^{3+} ion in CaF_2 crystals was detected at the $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ transition between different Stark levels independent of the Er^{3+} concentration. For this purpose, the temperature dependence of the position of the zero-phonon spectral line and its width was measured at two Er^{3+} concentrations of 0.03 and 0.1 mol.% in the temperature range from 77 to 323 K.

В данной работе исследована температурная зависимость спектров люминесценции электронных переходов с уровня $^4\text{S}_{3/2}$ тетрагональных оптических центров симметрии C_{4v} в кристаллах $\text{Er}^{3+}:\text{CaF}_2$ при непрерывном лазерном возбуждении на нижележащий штарковский уровень $^4\text{I}_{9/2}(1)$. Аналогичная схема при импульсном лазерном возбуждении может быть использована для работы квантового вентиля CNOT сверхбыстрого многокубитного квантового компьютера (КК) [1, 2], где уровень $^4\text{S}_{3/2}(1)$ используется в качестве состояния $|1\rangle$ кубита, при возбуждении штарковского уровня $^4\text{I}_{9/2}(1)$, используемого одновременно в качестве состояния $|0\rangle$ кубита и верхнего уровня управляющего электронного перехода с основного штарковского уровня $^4\text{I}_{15/2}(1)$ (вспомогательное состояние) (рис. 1).

Тетрагональные оптические центры (ОЦ) в кристалле $\text{Er}^{3+}:\text{CaF}_2$ обладают большим статическим дипольным моментом, подобно парным оптическим М-центрам в кристаллах $\text{Nd}^{3+}:\text{CaF}_2$

[3], и, следовательно, потенциально способны проявлять сильное электростатическое диполь-дипольное взаимодействие между двумя ОЦ, расположенными на близких расстояниях. Поэтому тетрагональные ОЦ могут быть предпочтительны для реализации штарковской блокады.

При лазерном возбуждении в штарковский уровень $^4I_{9/2}(1)$ была обнаружена апконверсионная люминесценция с метастабильного штарковского уровня $^4S_{3/2}(1)$, которая уменьшает населенность уровня $^4I_{9/2}(1)$. Это может приводить к некорректной работе квантового вентиля CNOT. Также в процессе работы необходимо учитывать температурный сдвиг бесфононной линии (БФЛ) и ее уширение при реализации работы квантового вентиля CNOT.

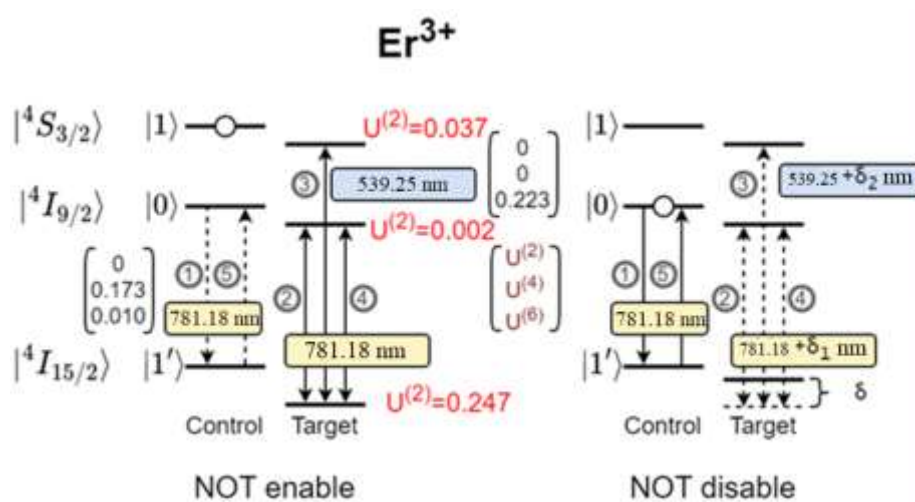


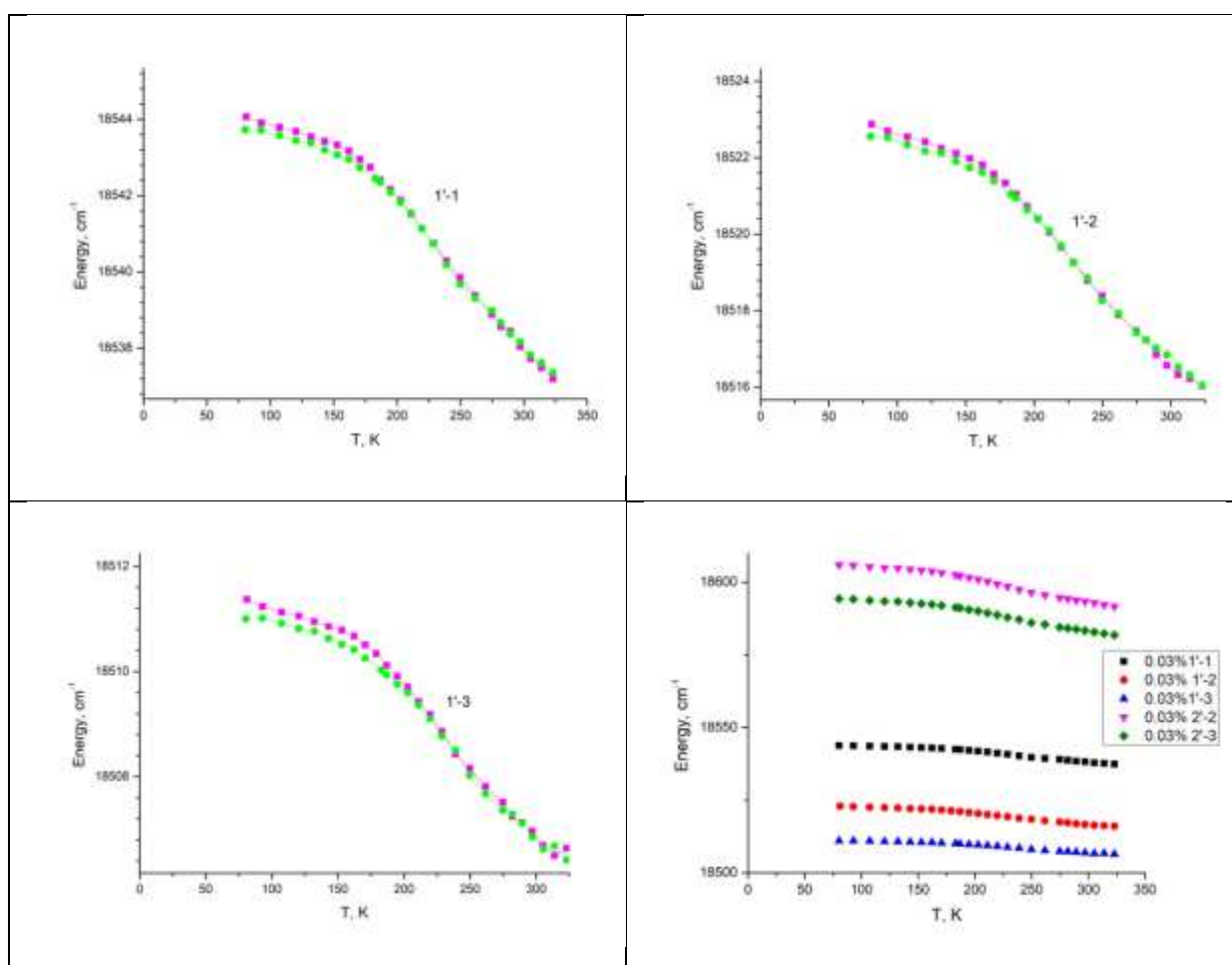
Рис. 1. Схема реализации квантового вентиля CNOT, использующая только электронные уровни иона Er^{3+} при импульсном возбуждении [1, 2]

Температурные зависимости спектров апконверсионной люминесценции были получены с использованием в качестве источника возбуждения лазер Ti-Sa Coherent Mira 900, работающий в непрерывном режиме. Мощность лазера составляла 15 мВт. Излучение предварительно фильтровалось полосовым фильтром Thorlabs FB780-10. Для спектральной селекции использовался визуализирующий спектрограф iHR550 фирмы Horiba (Jobin Yvon) с дифракционной решеткой 1800 штр/мм. Фокусное расстояние спектрографа составляло 550 мм, обратная линейная дисперсия – 1.1 нм/мм. Спектры

регистрировались с помощью охлаждаемой до -120°C ПЗС-камеры Princeton Instruments PyLoN Spec-10 2KBUV. Аппаратная функция, определяемая по линии неоновой лампы, составляла 0.04 нм ($1,4\text{ см}^{-1}$) при ширине входной щели 20 мкм. Фокусировка излучения и сбор флуоресцентного сигнала осуществлялись с помощью оптического микроскопа, работающего по эпи-схеме. Возбуждающее излучение подавлялось стеклянным светофильтром СЗС-21, установленным перед входом спектрографа. Образец помещался в камеру оптического криостата, охлаждаемую холодными парами жидкого азота и затем нагревался печкой. Температура измерялась калиброванной термопарой золото-платина. Точность стабилизации температуры во время измерения составляла $\pm 1^{\circ}\text{K}$. Спектральная шкала калибровалась по восьми спектральным линиям неоновой лампы, значения которых брались из базы данных NIST.

С ростом температуры в диапазоне 77 – 323 К для тетрагональных оптических центров в кристаллах 0.03 и 0.1 мол. % $\text{Er}^{3+}:\text{CaF}_2$ для переходов $^4\text{S}_{3/2}(\text{i}') \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}(\text{j})$ наблюдается смещение БФЛ и их уширение (Рис. 2, 3), не зависящее от общей концентрации ионов эрбия. При этом спектральные линии переходов с нижнего штарковского уровня $^4\text{S}_{3/2}(1)$, меньше подвержены температурному сдвигу, чем переходы со второго штарковского уровня $^4\text{S}_{3/2}(2)$. Отметим, что с ростом температуры положение БФЛ для всех измеренных переходов смещается в красную область спектра при обеих концентрациях (Рис. 2), что определяется статическими эффектами ион-ионного взаимодействия и квадратичным вибронным взаимодействием в первом порядке разложения Гамильтониана взаимодействия [4]. Из-за ближайших к оптическому центру (ОЦ) РЗ иона дефектов кристаллической решетки возникает неоднородное уширение спектров люминесценции. В результате при низких температурах ширина БФЛ люминесценции для переходов $^4\text{S}_{3/2}(\text{i}') \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}(\text{j})$ ОЦ иона Er^{3+} в кристалле CaF_2 в основном определяется неоднородным уширением и поэтому слабо зависит от температуры (Рис. 3).

Резкий рост ширины БФЛ наблюдается в диапазоне температур 200 – 323 К. Обычно такое уширение БФЛ происходит за счет двухфононного Рамановского механизма, имеющего зависимость $\sim T^7$, вызванного квадратичным электрон-колебательным (вибронным) взаимодействием с колебаниями его окружения во втором порядке разложения Гамильтониана взаимодействия ОЦ, [5]. Однако этот механизм не объясняет почти линейную зависимость или даже выгиб вверх в диапазоне температур 230 – 300 К, наблюдающийся на некоторых температурных зависимостях. Наиболее ярко это проявляется на температурной зависимости для перехода $^4S_{3/2}(2') \rightarrow ^4I_{15/2}(3)$ и может быть объяснено релаксационным процессом, связанным с прыжками компенсаторного иона фтора F^- вокруг иона Er^{3+} , так называемое динамическое сужение (историческое название на русском языке,



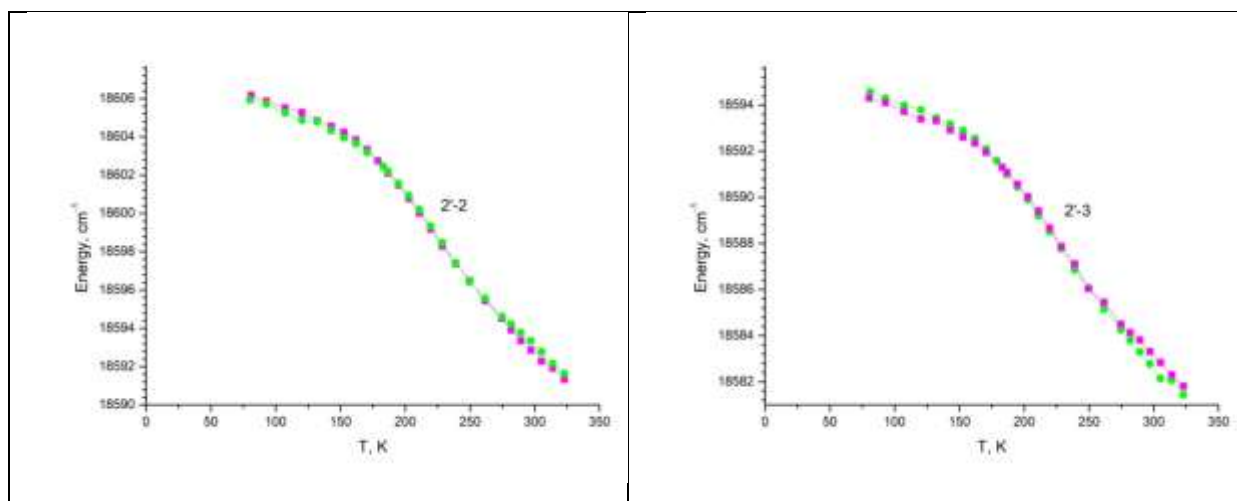
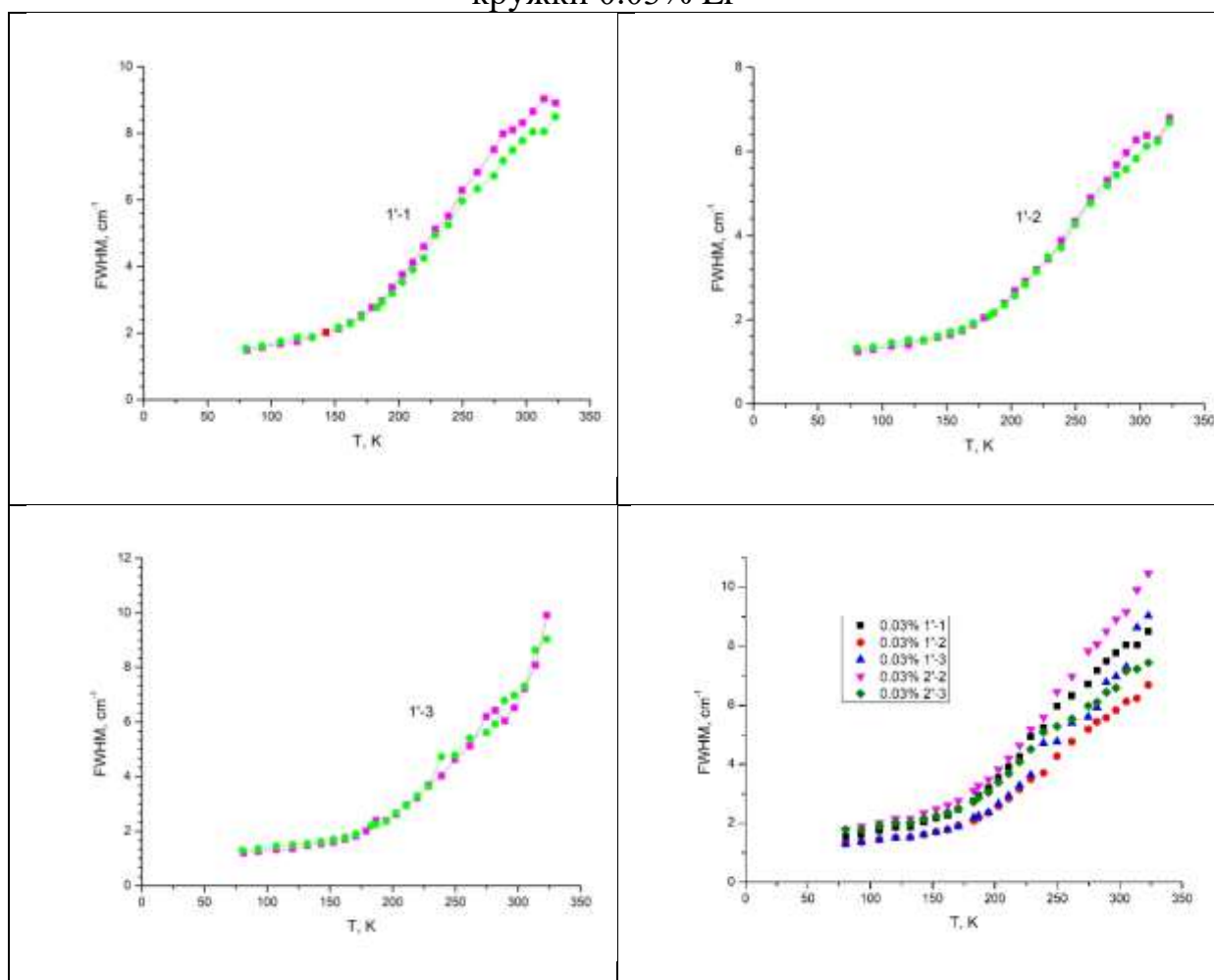


Рис. 2. Температурная зависимость смещения БФЛ для тетрагональных оптических центров в кристаллах 0.1 и 0.03 мол. % Er^{3+} : CaF_2 для переходов ${}^4\text{S}_{3/2}(\text{i}') \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}(\text{j})$. Сиреневые квадратики 0.1% Er^{3+} , зеленые кружки 0.03% Er^{3+}



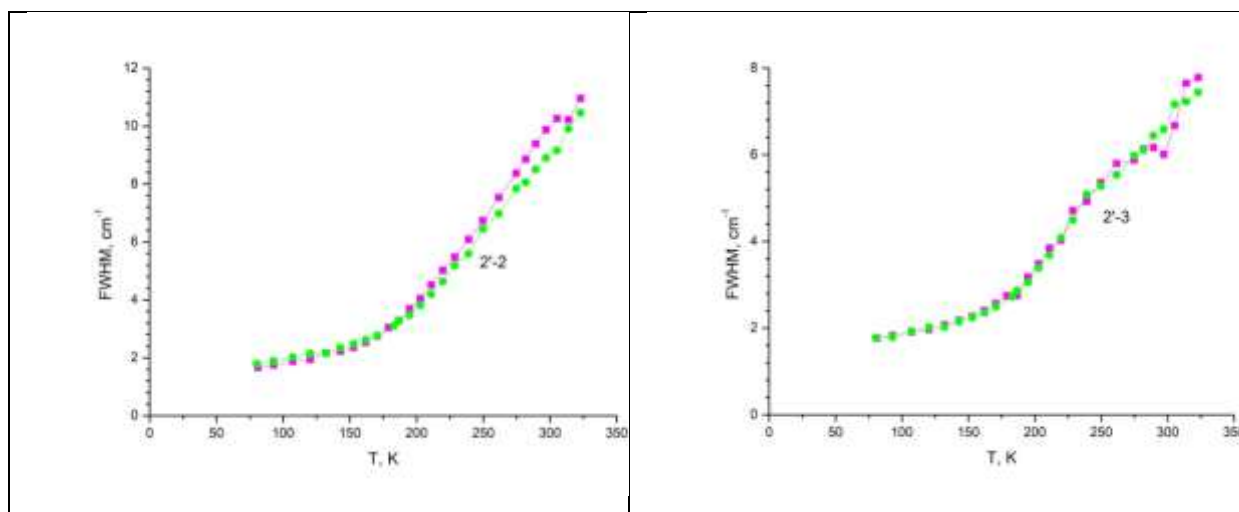


Рис.3. Зависимость изменения ширины БФЛ для тетрагональных оптических центров в кристаллах 0.1 и 0.03 мол. % Er^{3+} : CaF_2 для переходов $^4\text{S}_{3/2}(\text{i}') \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}(\text{j})$. Сиреневые квадратики 0.1% Er^{3+} , зеленые кружки 0.03% Er^{3+}

на самом деле уширение) [6]. Эти прыжки (перескоки) меняют направление дипольного момента ОЦ.

При комнатной температуре и выше с увеличением скорости прыжков этот механизм выключается: быстрые прыжки усредняют положение БФЛ, включая неоднородное поле. При этом зависимость от температуры при 300K демонстрирует крутой перелом и с ростом температуры выше комнатной горб исчезает. Этот же механизм объясняет небольшой выгиб вниз в диапазоне температур 230 – 300 K на температурной зависимости для сдвига БФЛ (Рис. 2).

Список литературы:

V. Hizhnyakov, V. Boltrushko, H. Kaasik, Yu. Orlovskii, Rare-earth doped mixed crystals for fast quantum computers with optical frequency qubits, Opt. Commun., 485 (2021) 126693 <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2020.126693>

V. Hizhnyakov, V. Boltrushko, A. Shelkan, Yu. Orlovskii, Fast qubits of optical frequencies on the rare-earth ions in fluoride crystals, and color centers in diamond, arXiv:2103.13319v1 [quant-ph] (2021) <https://doi.org/10.48550/arXiv.2103.13319>

Yu. V. Orlovskii, E. A. Vagapova, V. Peet, E. Vinogradova, L. Dolgov, V. Boltrushko, V. Hizhnyakov, Spectroscopic study of cooperative states of Nd^{3+} pair centers in fluorite-type crystals: a competition of dipole-dipole and

quadrupole-quadrupole energy exchange, Journal of Luminescence 263 (2023) 120081 <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2023.120081>

D. E. McCumber and M. D. Sturge, Linewidth and Temperature Shift of the R Lines in Ruby, J. Appl. Phys. 34, (1963) 1682 – 1684 <https://doi.org/10.1063/1.1702657>

D.E. McCumber, Theory of vibrational structure in optical spectra of impurities in solids. II. Multiplets, J. Math. Phys. 5, (1964) 508 – 521 <https://doi.org/10.1063/1.1704143>

N. Bloembergen, E.M,Purcell, and R.V Pound, Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption, Phys. Rev. 73, (1948) 679-715 <https://doi.org/10.1103/PhysRev.73.679>

ЛОКАЛЬНАЯ СТРУКТУРА ТВЕРДОГО РАСТВОРА GaAsBi НА ПОДЛОЖКЕ Si(111)

А.С. Пашенко

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

e-mail: semicondlab@ya.ru

The paper presents the results of a local structural analysis of a GaAsBi solid solution grown on a Si (111) substrate by pulsed laser deposition. Using Raman spectroscopy, it was found that bismuth was incorporated into the crystal lattice sites, but disorder and partial phase separation were present in the resulting solid solution, which was confirmed by the presence of modes due to Bi clusters in the low-wavenumber region ($\leq 100 \text{ cm}^{-1}$).

Исследования GaAsBi (арсенид галлия-висмута) представляют собой важное направление в области полупроводниковых материалов, особенно для оптоэлектроники и фотоники. GaAsBi привлекает внимание благодаря своим уникальным свойствам, таким как сильное снижение ширины запрещенной зоны при добавлении висмута и возможность создания материалов для инфракрасного диапазона. Несмотря на то, что данный материал представляет собой твердый раствор, к настоящему моменту установлено достоверно, что растворимость висмута в подрешетке мышьяка ограничена и не превышает 7 ат. % без ухудшения кристаллического качества [1]. На текущий момент рекордное содержание Bi в GaAsBi достигает 22 ат. % [2], но на поверхности образовывались капли Ga:Bi. Исследования оптических свойств методами фотолюминесценции и поглощения света показали, что добавление 1 % висмута уменьшает ширину запрещенной зоны GaAs на 55–90 мэВ. Другим важным практическим преимуществом разработки соединений III–V–Bi является низкая температурная зависимость их ширины запрещенной зоны.

Выращивание твердых растворов III–V на подложке Si имеет практическую значимость для полупроводниковой

электроники. Однако практическая реализация преимуществ этого материала затруднена рядом причин. Твердый раствор GaAsBi является метастабильным материалом из-за обилия дефектов, присутствующих в этих материалах. Доминирующими точечными дефектами, ухудшающими электронные и оптические характеристики являются As_{Ga} , Bi_{Ga} , $As_{Ga}+Bi_{As}$, $Bi_{Ga}+Bi_{As}$, V_{Ga} и $V_{Ga}+Bi_{As}$, которые являются ловушками для неосновных электронов и неосновных дырок, соответственно [3]. Также обнаружено, что V_{Ga} играет решающую роль в контроле метастабильного пересыщения Bi, опосредуя диффузию и кластеризацию Bi [3]. Другой причиной, затрудняющей их практическую реализацию, является то, что висмут имеет низкую растворимость в GaAs. Внедрение высоких концентраций висмута (~10%) часто приводит к увеличению дефектов и фазовому расслоению и является серьезным препятствием для выращивания высокосовершенных слоев GaAsBi.

В данной работе будут представлены результаты исследования локальной структуры пленок GaAsBi на кремниевой подложке методом комбинационного рассеяния света (КРС). В этой связи цель работы заключалась в выращивании тонких пленок GaAsBi на кремниевой подложке Si(111) и исследовании их локальной структуры методом комбинационного рассеяния света.

Выращивание образцов осуществлялось на экспериментальной установке импульсного лазерного напыления [4]. В качестве подложек применялись пластины кремния марки КДБ с кристаллографической ориентацией (111) *p*-типа проводимости. Для улучшения внедрения Bi в мире наметилась тенденция снижения температуры роста вплоть до 300°C, чтобы снизить поверхностную диффузию висмута. Время напыления пленок GaAsBi на Si было 2, 4, 6, 8 ч для выявления эволюции свойств при внедрении висмута. Однако низкая температура роста также приводит к появлению множества дефектов. Экспериментальные образцы GaAsBi выращивались при температуре 350°C. Измерение спектров КРС осуществлялось на микроскопе Ramos S120 с использованием лазерного источника излучения 532 нм. Мощность излучения в процессе измерения не

превышала 20 мВт. Излучение фокусировалось объективом 50×, что обеспечивало пятно на пленке диаметром не менее 1,2 мкм. Время выдержки изменялось в интервале 10–30 с. Измерялись спектры в геометрии обратного рассеяния $z(x, y)\bar{z}$. Точность контроля волнового числа $\approx 5 \text{ см}^{-1}$. Обработка спектров заключалась в приведении их к базовой линии.

Результаты измерения спектров КРС приведены на рисунке 1. Для лучшего обнаружения содержания висмута в объеме пленки был выбран образец с самой толстой пленкой GaAsBi, выращенной в течении 8 ч.

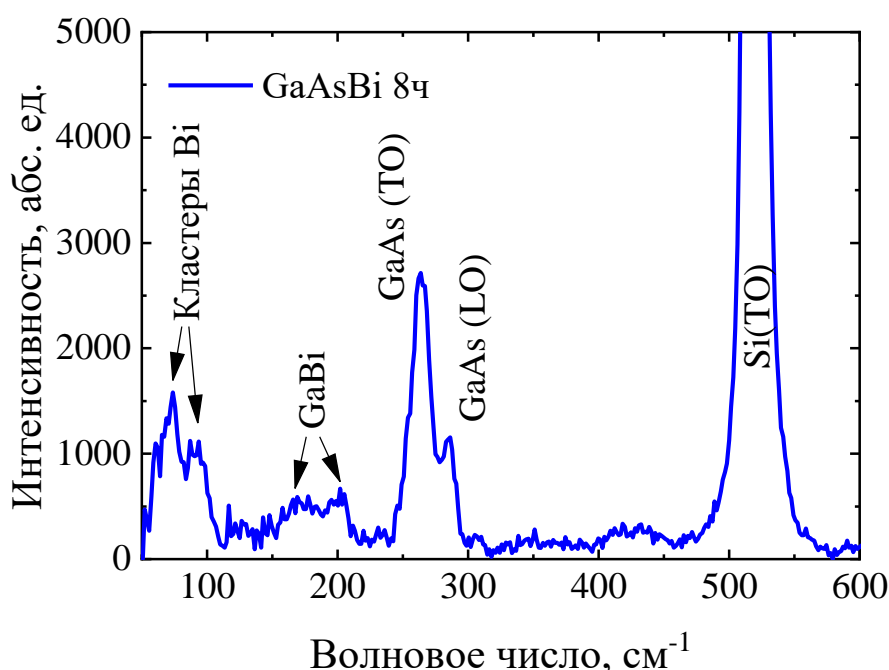


Рис. 1. Спектр КРС тонкой пленки GaAsBi выращенной методом ИЛН в течение 8 ч

Для идеальной решетки цинковой обманки разрешены LO- и TO-моды в соответствии с правилом отбора. В случае твердого раствора из-за присутствия случайного беспорядка при формировании кристаллической структуры частота мод бинарных компонент твердого раствора может отличаться от их частот для объемного материала. На спектре рис. 1 отчетливо наблюдаются интенсивные моды: TO-мода кремниевой подложки (520 см^{-1}); на частотах 262 и 286 см^{-1} обнаружены моды GaAs; в интервале частот ($150\text{--}200 \text{ см}^{-1}$) присутствуют два пика на 172 и

196 см^{-1} , которые отвечают модам GaBi; пики на частотах 70 и 92 см^{-1} , вероятно, образованы кластерами висмута.

На рисунке 2 приведены спектры КРС от пленок GaAsBi, выращенных с разным временем напыления. Видно, что на спектре от образца GaAsBi, выращенного в течении 2 ч проявляется сильное влияние подложки, что связано с малой толщиной пленки. В этой связи на спектре отчетливо проявляется мода Si (2TA) на частоте 303 см^{-1} , которая отсутствует в образцах выращенных в течении 4–8 ч. С увеличением толщины пленок закономерно возрастает интенсивность мод твердого раствора, при этом улучшается их частотное разрешение и уменьшается влияние кремниевой подложки.

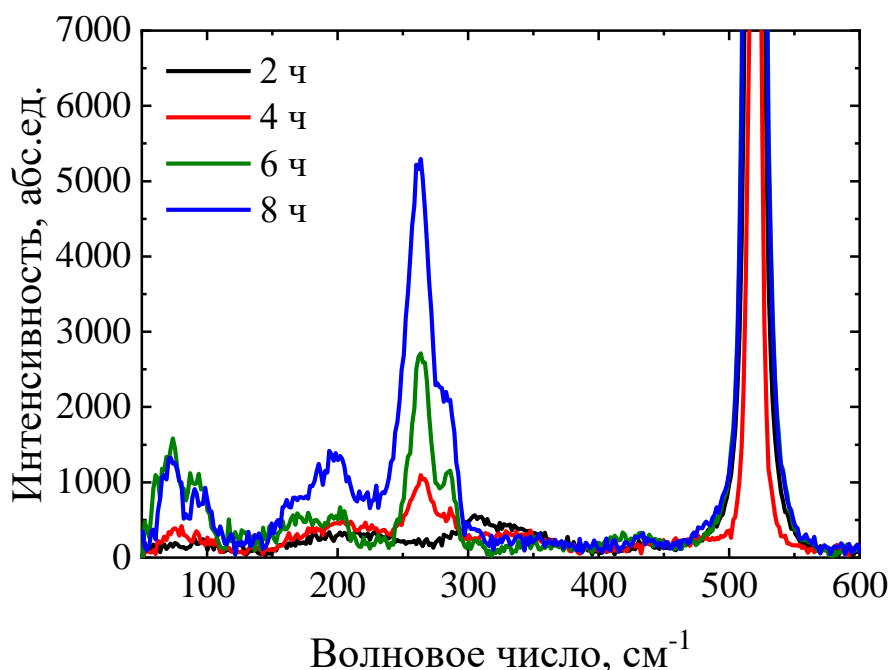


Рис. 2. Спектры КРС тонких пленок GaAsBi выращенных методом ИЛН в течение (2–8) ч

Таким образом, можно заключить, что в выращенной пленке присутствуют все ростовые компоненты. Доминирующая мода GaAs (TO) характерна для выбранной геометрии рассеяния и косвенно свидетельствует о том, что пленка унаследовала кристаллографическую ориентацию подложки, т.е. произошел эпитаксиальный рост. Присутствие пиков в области низких волновых чисел ($\leq 100 \text{ см}^{-1}$) свидетельствует о наличии в пленке

точечных дефектов и фазовых отклонений. Частотные сдвиги мод GaAs находятся в пределах точности измерения прибора. Дальнейшая интерпретация спектров КРС требует дополнительного численного моделирования.

Работа выполнена в рамках реализации государственного задания Южного научного центра Российской академии наук, проект № 125011200148-9.

Автор выражает благодарность Девицкому О.В., в.н.с. лаборатории физики и технологии полупроводниковых наногетероструктур для СВЧ-электроники и фотоники ФИЦ ЮНЦ РАН за выращенные образцы.

Список литературы:

1. J. Devenson, V. Pačebutas, R. Butkutė, A. Baranov, A. Krotkus // Applied Physics Express. 2012. Vol. 5. № 1. p. 015503.
2. R.B. Lewis, M. Masnadi-Shirazi, T. Tiedje // Applied Physics Letters. 2012. Vol. 101. pp. 1–5.
3. G. Luo, S. Yang, G. Jenness, Z. Song, T. F. Kuech, D. Morgan // NPG Asia Mater. 2017. Vol. 9. p. e345.
4. A.S. Pashchenko, O.V. Devitsky, M.L. Lunina, E.M. Danilina, O.S. Pashchenko, B. Ber, V.I. Sakharov // Vacuum. 2024. Vol. 227. pp. 113372-1 – 113372-9.

УФ-С РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И РЕНТГЕН-ИНДУЦИРОВАННАЯ ЦИТОТОКСИЧНОСТЬ КОЛЛОИДНЫХ НЧ $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{PO}_4$, ПОЛУЧЕННЫХ ГИРОТЕРМАЛЬНО-МИКРОВОЛНОВЫМ МЕТОДОМ

А.Т. Шайдулин^{1,2}, Е.О. Орловская¹, С.Х. Батыгов¹, О.В. Уваров¹, Л.Д. Исхакова¹, Г.О. Силаев^{2,3}, М.Н. Жарков⁴, И.А. Гололобова⁴, Д.Э. Якобсон⁴, М.М. Аль-хадж Аюб⁴, П.И. Скопин⁴, Ю.Г. Вайнер³, Ю.В. Орловский¹, В.Н. Махов⁵

¹Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

²Национальный исследовательский институт «ВШЭ», Москва, Россия

³- Институт спектроскопии РАН, 108840, г.Москва, Троицк, ул. Физическая, д.5

⁴Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, Саранск, Россия

⁵Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия
shatarte@yandex.ru

Colloidal solutions of monoclinic $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{PO}_4$ ($x = 0.01\text{--}0.3$) nanoparticles luminescent in the UV-C range (220–280 nm) with different morphologies and sizes were obtained by a microwave-assisted hydrothermal method for use in cancer radiotherapy. A gradual increase in the optimal concentration of Pr^{3+} ions with maximum luminescence brightness under X-ray excitation from 4 mole-% for nanofibers to 6 mole-% for short nanorods was established. The intrinsic and X-ray-induced cytotoxicity of the prepared colloidal solutions on the viability of cancerous Mh22a cell cultures were studied using MTT assay and fluorescence microscopy.

Водные коллоидные растворы на основе наночастиц (НЧ) моноклинного фосфата лантана с примесью ионов Pr^{3+} до 30 ат.%(m- $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{PO}_4$, $x = 0,01 - 0,3$), способные к рентгенолюминесценции (РЛ) в спектральной области УФ-С (200-280 нм) на разрешенных межконфигурационных электронных переходах $4f^15d^1 \rightarrow ^3H_J$, были синтезированы гидротермально-микроволновым (ГТМВ) методом (200 °С, 2 часа, 2 магнетрона, 2.45 ГГц) для потенциального применения в качестве основы препарата для лечения раковых опухолей. Эффект такого медикамента должен проявляться за счет получения сочетанного действия от увеличения поглощения

энергии рентгеновского излучения (фотон-захватной терапии) и УФ-С излучения НЧ, которое способно вызывать фотохимические реакции в молекулах ДНК клеток, вызывая предпочтительный клеточный апоптоз [1]. Вдобавок, механизм воздействия УФ-С фотонов не требует присутствия кислорода, в результате чего его эффективность остается на высоком уровне в областях гипоксии [2], в отличие от традиционной фотодинамической терапии, которая в этом случае часто теряет свою эффективность.

В результате изменения параметров синтеза (количество избытка анионов, уровень pH) были получены НЧ $m\text{-La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{PO}_4$ с разными размерами и морфологиями: нановолокна (длина до 600 нм, соотношение сторон до 60), наностержни (длина до 75 нм, соотношение сторон до 10), короткие наностержни (длина до 30 нм, соотношение сторон до 5) (рис. 1 А-В, соответственно). Зависимости яркости РЛ от концентрации Pr^{3+} показали постепенное увеличение оптимальной концентрации Pr^{3+} для нановолокон, наностержней и коротких наностержней (4, 5, 6 ат.% соответственно) (рис. 2 А-В, соответственно). При этом интенсивность излучения РЛ сильно ослабевала при уменьшении размеров НЧ. При сравнении спектров РЛ для нановолокон и наностержней также было отмечено перераспределение интенсивностей спектральных переходов $4f^15d^1 \rightarrow ^3\text{H}_{3,4,6}$ (рис. 3 А и Б, соответственно).

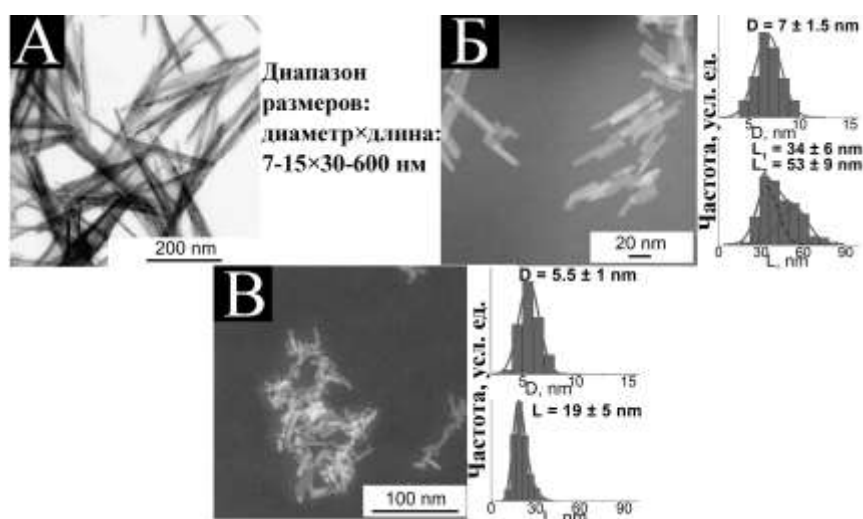


Рис. 1. Изображения с электронного микроскопа и распределения по размерам НЧ $\text{La}_{0.99}\text{Pr}_{0.01}\text{PO}_4$, полученных при различных условиях синтеза

На рисунке 1: А – нановолокна (7–15 30–600 нм, диаметр × длина), синтез: избыток $K_2HPO_4 = 1.25$, pH = 5; Б – наностержни ($6.5 \pm 1.5 \times 31 \pm 6$ & 49 ± 9 нм), синтез: избыток $K_2HPO_4 = 2$, pH = 8; В – короткие наностержни ($5 \pm 1 \times 17 \pm 4$ нм), синтез: избыток $K_2HPO_4 = 5$, pH = 8.

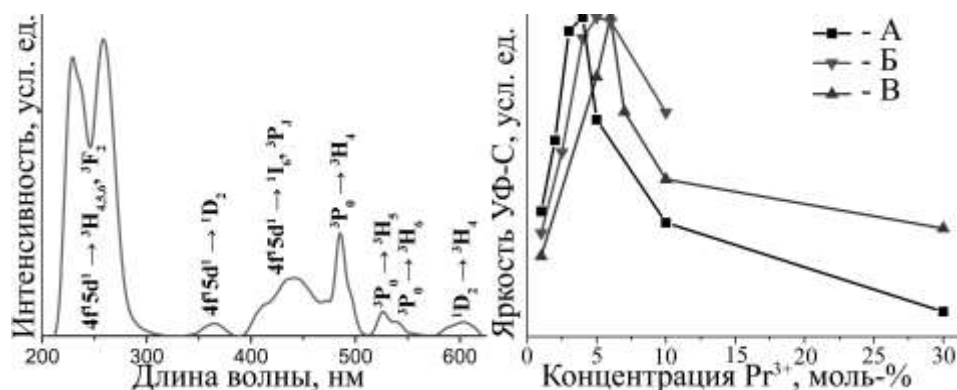


Рис. 2. Слева – типичный вид спектра РЛ порошка НЧ $m-La_xPr_{x-1}PO_4$ с обозначением электронных переходов в Pr^{3+} . Справа – зависимости яркости РЛ от концентрации Pr^{3+} : А – нановолокна; Б – наностержни; В – короткие наностержни. Параметры рентгеновской трубки с хромовым анодом: ускоряющее напряжение – 30 кВ, анодный ток – 30 мА

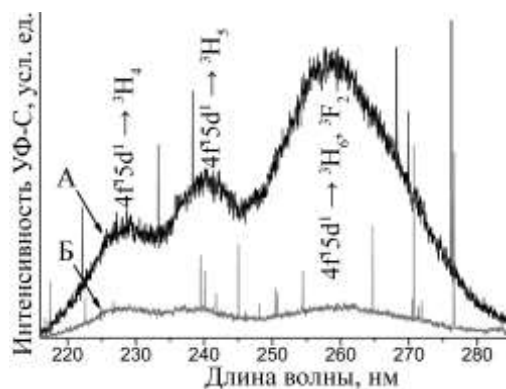


Рис. 3. УФ-С спектры с высоким разрешением рентгенолюминесценции коллоидных растворов (7 мг/мл): А – нановолокна $La_{0.98}Pr_{0.02}PO_4$; В – наностержни $La_{0.95}Pr_{0.05}PO_4$. Режим работы рентгеновской трубки: ускоряющее напряжение 30 кВ, анодный ток 2.5 мА, время экспозиции 60 с

Собственная и рентген-индуцированная цитотоксичности коллоидных растворов нановолокон ($La_{0.98}Pr_{0.02}PO_4$) и наностержней ($La_{0.95}Pr_{0.05}PO_4$) были исследованы с помощью МТТ анализа на клетках Мh22a мышинной гепатомы (рис. 4). Облучение рентгеном проводилось на терапевтическом аппарате

ТЕРАД 200 с общей дозой 8 Гр в режимах 1 и 2 (ускоряющее напряжение 50 и 80 кВ, соответственно). По результатам измерений собственной цитотоксичности коллоидных растворов НЧ установлено, что они являются малотоксичным веществам ($IC_{50} > 2$ мг/мл). Согласно МТТ, при облучении рентгеном достоверное снижение выживаемости клеток по сравнению с клетками той же группы, но не облученной рентгеном, было показано только для образца нановолокон с концентрацией 2 мг/мл на 28 и 25% для режима 1 и 2 соответственно.

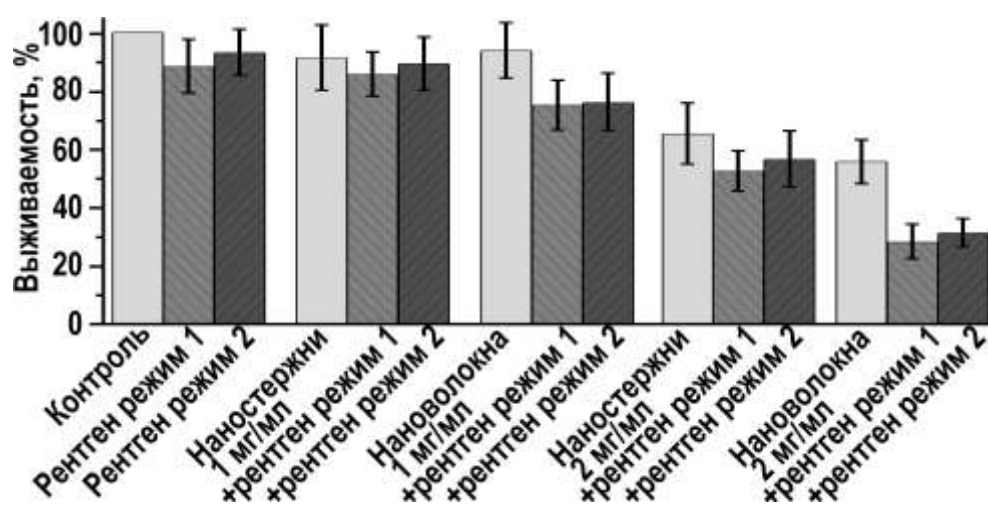


Рис. 4. МТТ результаты для клеток Mh22a при облучении рентгеном без НЧ, инкубации с коллоидными растворами нановолокон ($La_{0.98}Pr_{0.02}PO_4$) и наностержней ($La_{0.95}Pr_{0.05}PO_4$) с концентрациями 1 и 2 мг/мл без облучения и с облучением рентгеном в двух режимах

Флуоресцентная микроскопия с двойным окрашиванием (акридиновый оранжевый и пропидия йодид) и последующим морфологическим анализом были применены для количественной оценки гибели в результате некроза или апоптоза в контрольных группах клеток (без воздействий, облучение рентгеном в двух режимах, облучение УФ лампой, инкубация с 2мг/мл нановолокон и наностержней без облучения и с облучением рентгеном в двух режимах) (рис. 5).

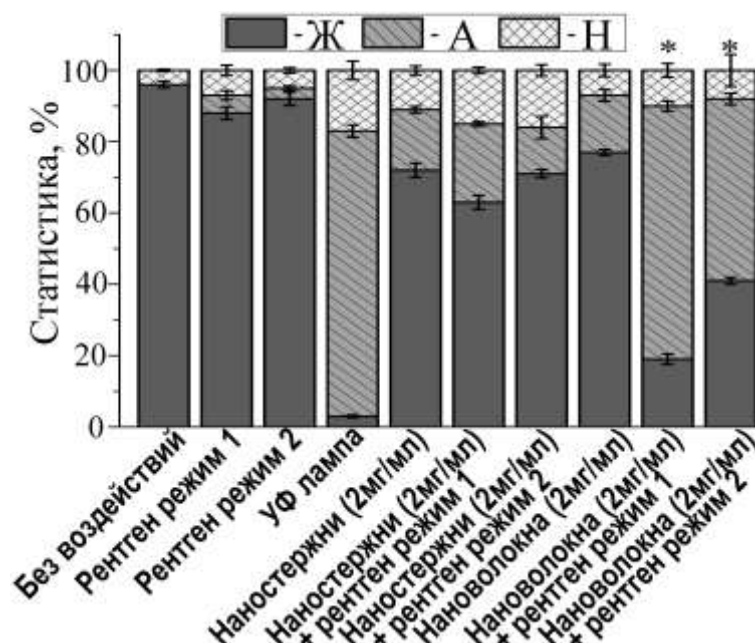


Рис. 5. Результаты морфологического анализа изображений с флуоресцентного микроскопа по количеству живых (Ж), апоптотических (А) и некротических (Н) клеток Mh22a в контрольных группах

Результаты флуоресцентной микроскопии показали признаки апоптоза клеток при инкубации с коллоидным раствором нановолокон и облучении рентгеном. В то же время, образец наностержней приводил к более выраженному значительному некрозу тканей, а облучение рентгеном не приводило к значительному изменению выживаемости клеток. При этом, по результатам флуоресцентной микроскопии, количество апоптотических и мёртвых клеток в группах, инкубированных с нановолокнами и облученными рентгеном, превысило данные о мёртвых клетках, полученные МТТ анализом. Это обстоятельство может быть объяснено остаточным функционированием метаболизма клеток, находящихся в апоптотическом цикле, в результате чего МТТ анализ показал завышенные результаты выживаемости в группах клеток с признаками апоптоза. По результатам флуоресцентной микроскопии, группы клеток, инкубированные с 2 мг/мл нановолокон и облученные рентгеном в режиме 1, показали 85% гибель клеток, причем 75% из них находилось в апоптотическом цикле. Эти результаты оказались схожими с облучением клеток УФ лампой и являются чрезвычайно обнадеживающими для

дальнейших исследований.

Список литературы:

1. S. Miwa , S. Yano , Y. Hiroshima, Y. Tome, F. Uehara, S. Mii, E.V. Efimova, H. Kimura, K. Hayashi, H. Tsuchiya, R.M. Hoffman / Imaging UVC-induced DNA damage response in models of minimal cancer // Journal of Cellular Biochemistry 114 (11). – 2013. – P. 2493–2499. – DOI:10.1002/jcb.24599
2. M. Müller, S. Espinoza, T. Jüstel, K.D. Held, R.R. Anderson, M. Purschke / UVC-Emitting LuPO₄:Pr³⁺ Nanoparticles Decrease Radiation Resistance of Hypoxic Cancer Cells // Radiation Research 193 (1). – 2020. – P. 82–87. – DOI: 10.1667/RR15491.1

АПКОНВЕРСИОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МЕТАСТАБИЛЬНОГО ШТАРКОВСКОГО УРОВНЯ $^4S_{3/2}$ ТЕТРАГОНАЛЬНЫХ ОПТИЧЕСКИХ ЦЕНТРОВ ИОНА Er^{3+} В КРИСТАЛЛАХ $CaF_2: Er^{3+}$

Е.Э. Тимофеева¹, А.Т. Шайдулин^{1,2}, В.Б. Анзин¹,
А.В. Попов¹, Ю.В. Орловский¹

¹Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва

²Национальный исследовательский университет «ВШЭ», Москва

E-mail: elena16051997@mail.ru

A three-photon mechanism for the excitation of upconversion luminescence of the metastable Stark level $^4S_{3/2}(1)$ of the Er^{3+} ion was established under pulsed laser excitation of the $^4I_{9/2}(1)$ level in the CaF_2 crystal. The dependence of the intensity of upconversion luminescence on the laser excitation power was measured. The maximum average laser excitation power density (~ 16 mW/cm²) has been determined, which does not yet cause significant upconversion population of the $^4S_{3/2}(1)$ level.

Целью исследования был анализ апконверсионной люминесценции метастабильного штарковского уровня $^4S_{3/2}$ иона Er^{3+} в кристаллах CaF_2 для определения ее возможного влияния на работу квантового вентиля CNOT в сверхбыстрых квантовых компьютерах [1]. Практический интерес данного исследования заключался в том, что метастабильный штарковский уровень $^4S_{3/2}(1)$ может быть состоянием $|1\rangle$ кубита, а нижележащий штарковский уровень $^4I_{9/2}(1)$ может быть состоянием $|0\rangle$ кубита, в то время как нижний штарковский уровень $^4I_{15/2}(1)$ основного состояния может быть вспомогательным управляющим состоянием $|0'\rangle$ квантового вентиля CNOT. Таким образом, процесс апконверсии может нарушить корректную работу квантового вентиля, дополнительно возбуждая состояние $|1\rangle$ кубита при управлении вентилем и уменьшая населенность состояния $|0\rangle$ кубита.

Измерения селективных время-разрешенных спектров даун- и апконверсионной люминесценции, а также кинетики затухания люминесценции 0.03% $Er^{3+}: CaF_2$ при $T = 77$ К проводились при импульсном лазерном возбуждении с помощью импульсного

перестраиваемого лазера на $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}$ (LS-2134-LT40, Минск, Беларусь) с использованием монохроматора МДР-23, микропроцессорного прибора КСП с АЦП (ЛОМО, Россия), фотоумножителя Hamamatsu R13456P и многоканального счетчика Timeharp 260 (PicoQuant GmbH, Берлин, Германия), работающего в режиме стробируемого счета фотонов. Для определения зависимости интенсивности спектральных полос апконверсионной люминесценции от плотности мощности лазерного излучения использовался прибор ИМО-2Н, измеряющий среднюю мощность потока фотонов импульсного Ti-Sa-лазера с частотой повторения импульсов 10 Гц. В данном случае режим временной синхронизации был реализован благодаря использованию дискриминатора постоянной доли 574 (NIM, США) и пары импульсных генераторов Г5-48 и Г5-72 (СССР), синхронизированных выходным импульсом модулятора добротности лазера. Лазерный луч фокусировался в пятно диаметром 1 мм.

На основе спектроскопических данных [2] для уровней энергии тетрагональных оптических центров (ОЦ) иона Er^{3+} в кристалле $\text{Er}^{3+}:\text{CaF}_2$ с локальной симметрией C_{4v} мы подтвердили возбуждение его штарковского уровня $^4\text{I}_{9/2}(1)$ на переходе $^4\text{I}_{15/2}(1) \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}(1)$ в ближнем ИК-диапазоне. Для этого спектр апконверсионной люминесценции кристалла 0.03 мол.% $\text{Er}^{3+}:\text{CaF}_2$ при $T = 77$ К был зарегистрирован на переходе $^4\text{S}_{3/2}(1) \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}(5)$ тетрагонального ОЦ C_{4v} (рис. 1а) при возбуждении на длине волны 781.1 нм, резонансной с переходом $^4\text{I}_{15/2}(1) \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}(1)$ тетрагонального ОЦ. При импульсном лазерном возбуждении наблюдались не все спектральные линии даже с самого нижнего штарковского уровня $^4\text{S}_{3/2}(1)$.

Кинетика затухания люминесценции штарковского уровня $^4\text{S}_{3/2}(1)$ была зарегистрирована в максимуме спектральной линии перехода $^4\text{S}_{3/2}(1) \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}(5)$ на длине волны 551.35 нм. Согласно [3], время жизни уровня $^4\text{S}_{3/2}$ в $\text{Er}^{3+}:\text{CaF}_2$ варьируется от 1.3 мс до 1.5 мс в зависимости от концентрации. Измеренное время жизни $\tau = 1516$ мкс (рис. 2б) совпадает с литературным значением для тетрагонального ОС при 0.01 мол.% Er^{3+} ($\tau = 1524$ мкс).

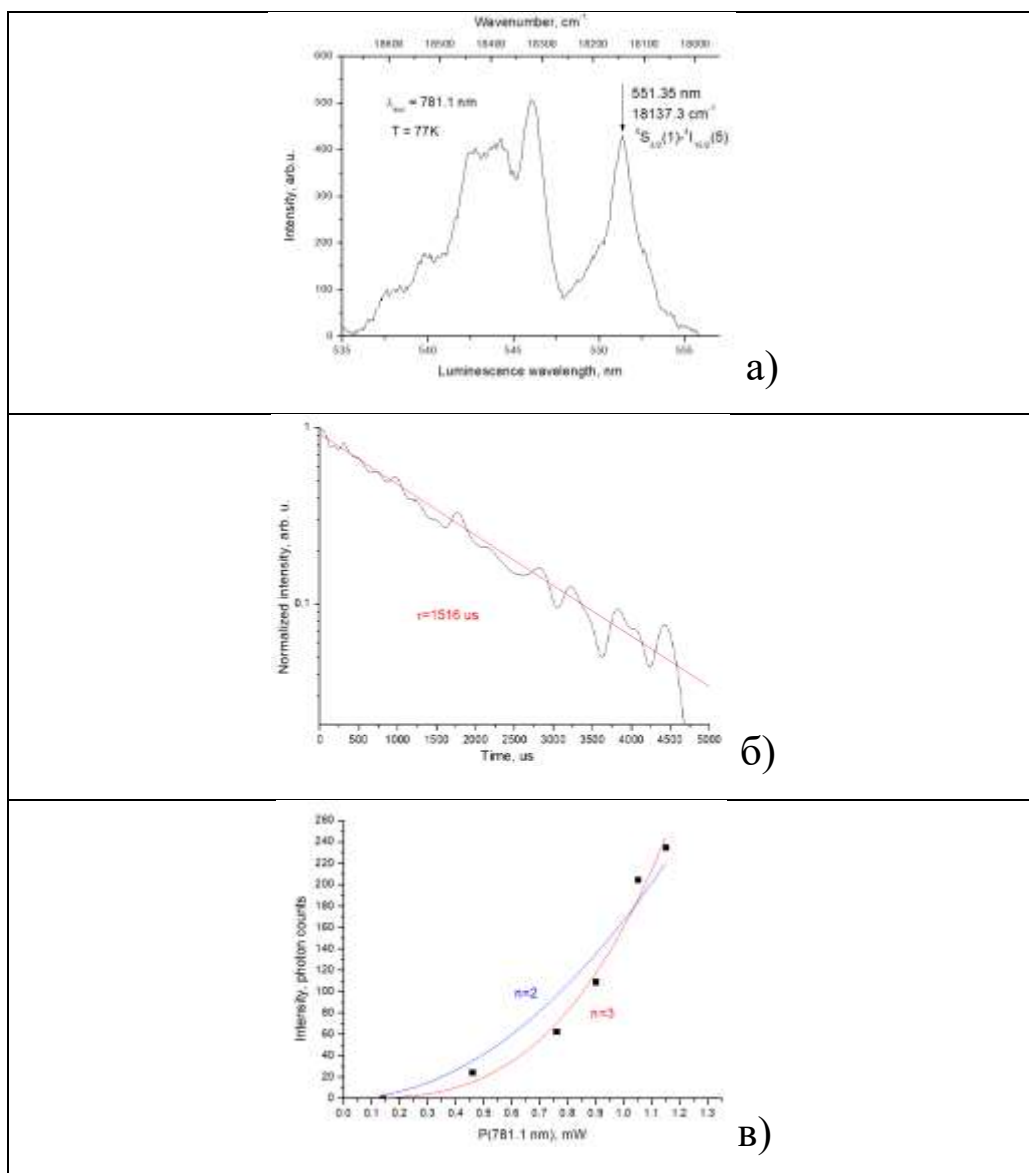


Рис. 1. а) Спектр селективной апконверсионной люминесценции кристалла CaF_2 : 0.03 мол.% Er^{3+} при $T = 77 \text{ K}$ при лазерном возбуждении на длине волны 781.1 нм, измеренный на переходе $^4S_{3/2}(1) \rightarrow ^4I_{15/2}(5)$; б) Кинетика затухания люминесценции уровня $^4S_{3/2}$ иона Er^{3+} , зарегистрированная на длине волны 551.3 нм на переходе $^4S_{3/2}(1) \rightarrow ^4I_{15/2}(5)$; в) Зависимость интенсивности апконверсионной люминесценции тетрагональных оптических центров в кристалле CaF_2 : 0.3 мол.% Er^{3+} от средней мощности импульсного лазерного излучения

Была определена зависимость интенсивности апконверсионной люминесценции тетрагонального оптического центра кристалла CaF_2 : 0.3 мол.% Er^{3+} при 77K от средней мощности импульсного лазерного излучения. Как видно (рис. 3в), наблюдается нелинейная зависимость, которая

аппроксимировалась формулой $y = ax^b$. При аппроксимации получено значение показателя степени $b = 3$, что свидетельствует о трехфотонном процессе возбуждения апконверсионной люминесценции. Также для сравнения добавлена аппроксимационная кривая с показателем степени $b = 2$, которая гораздо хуже описывает экспериментальную кривую. Можно предположить, что после однофотонного лазерного возбуждения уровня $^4I_{9/2}$ с энергией 12803 см^{-1} возбуждение затем переходит на уровень $^4D_{5/2}$ с энергией $\sim 38400 \text{ см}^{-1}$ в результате двухфотонного резонансного процесса.

Затем в результате многофононной и излучательной релаксации в промежуточные состояния возбуждение переходит на уровень $^4S_{3/2}$. Таким образом, из измеренной зависимости можно определить максимальную плотность мощности лазерного возбуждения ($\sim 16 \text{ мВт/см}^2$), которая еще не вызывает существенной апконверсионной заселенности уровня $^4S_{3/2}(1)$.

Список литературы:

1. Vladimir Hizhnyakov, Vadim Boltrushko, Helle Kaasik, and Yurii Orlovskii, Rare-earth doped mixed crystals for fast quantum computers with optical frequency qubits, Optics Communications 485 (2021) 126693 <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2020.126693>
2. C.W. Rector, B.C. Pandey and H.W. Moos, Electron Paramagnetic Resonance and Optical Zeeman Spectra of Type II $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$, J. Chem. Phys., 45(1966) 171–179 <https://doi.org/10.1063/1.1727303>
3. D.R. Tallant, D.S. Moore and J.C. Wright, Defect equilibria in fluorite structure crystals, J. Chem. Phys., 67 (1977) 2897–2907 <https://doi.org/10.1063/1.435159>

УЛУЧШЕНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ СОВМЕСТИМОСТИ РАДИАППАРАТУРЫ ПО ЦЕПЯМ ПИТАНИЯ МЕТОДОМ АДАПТИВНОЙ СЕЛЕКЦИИ КОМПЕНСАЦИИ ИСКАЖЕНИЙ

А.Ю. Гайворонский, В.М. Аванесов

*Кубанский государственный университет,
350040, Краснодар, ул. Ставропольская, 149
Краснодарский край, Россия
magwai.gg@mail.ru*

This article discusses the issue of increasing electromagnetic compatibility by compensating for distortion of the inactive power component. A mathematical model of the compensator power circuit has been developed by calculating electrical circuits, and the shape of the model in the state space has been determined. The results of analytical and numerical modeling are obtained.

С увеличением количества нелинейных нагрузок возникает важная проблема обеспечения электромагнитной совместимости источников вторичного электропитания (ИВЭП). Несмотря на подробное описание методов борьбы с помехами в электронике, вопросы электромагнитной совместимости (ЭМС) в системах питания до сих пор остаются недостаточно решёнными.

Целесообразно использовать ключевую мостовую схему с индуктивным накопителем в котором осуществляется накопление энергии, а затем её инжекция в сеть для создания антиискажений повышающих ЭМС [1].

Преимущества схемы активной фильтрации (АФ) с индуктивным накопителем над схемой с ёмкостным накопителем заключаются в следующем:

- имеет меньшую мощность и стоимость;
- может прямо исправлять токи нагрузки, подключенной за ним;
- параметры параллельных фильтров должны быть подобраны только для величин гармонических токов от нелинейной нагрузки;

На 1 этапе моделирования системы управления (СУ) целесообразно провести анализ электромагнитных процессов в системе электроснабжения (СЭС) (рис. 1), в состав которой входят: искажающий потребитель, источник и активный фильтр с целью компенсации искажений (повышения ЭМС) путём инъекции в сеть токовой составляющей антиискажений [2].

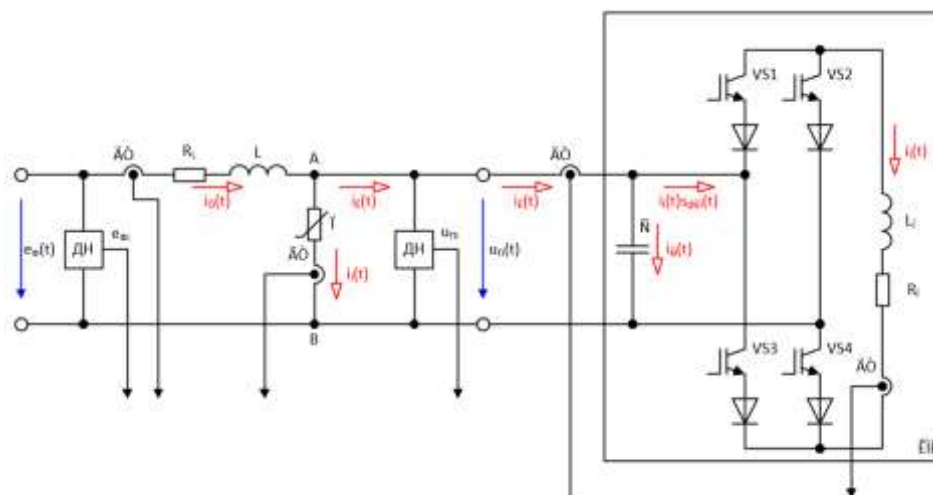


Рис. 1. Силовая схема компенсатора искажений (КИ)

При другом интервале коммутации происходит закрытие транзисторов VS_1, VS_4 при открытии второй пары вентилей

VS_2, VS_3 , что соответствует интервалу $T_{\text{ШИМ}} (1 - \sigma)$. В этом случае осуществляется инъекция антиискажений в сеть, что приводит к компенсации искажений, тем самым улучшается ЭМС.

Проведя эквивалентное замещение элементов силовой схемы в результате выполнения математического моделирования, системы в пространстве состояний была получена следующая усреднённая система дифференциальных уравнений (СДУ) в системе пространства состояний (1):

$$\dot{X}_\sigma = A(\sigma)X_\sigma + BC, \quad (1)$$

где

$$A(\sigma) = \begin{bmatrix} -\frac{R_L}{L} & \frac{1}{L} & 0 \\ \frac{1}{C_\phi} & 0 & \frac{1-2\sigma}{C_\phi} \\ 0 & \frac{2\sigma-1}{L_f} & -\frac{2(R_{VD}+R_{VS})+R_H}{L_f} \end{bmatrix} - \text{матрица состояния;}$$

$$B = \begin{bmatrix} \frac{1}{L} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{C_\phi} \\ 0 & 0 \end{bmatrix} - \text{матрица управления;}$$

$$X_\sigma = [\mathbf{i}_0 \ \tilde{\mathbf{N}} \ \mathbf{i}_f] - \text{матрица состояния;}$$

$$C = [e_\phi \ \ddot{\mathbf{I}}]^T - \text{матрица воздействия.}$$

В дальнейшем для исследований силовой схемы АФ было предпринято моделирование в пакете MathCad состояний реактивных элементов с учётом принятых исходных данных для элементов компенсатора искажений.

Для управления АФ предлагается использовать регулирования при помощи адаптивных фильтров (АДФ). Путь улучшения ЭМС ИВЭП состоит в компенсации неактивных (реактивной и искажающей) составляющих полной мощности в сети [3]. Метод заключается в адаптивной инъекции антиискажений в систему питания (в составе линейных потребителей с единичным и неединичным коэффициентом мощности и нелинейных потребителей). Схема включает в себя датчики напряжения на входе системы компенсации искажений и

входе силовой ключевой схемы АФ, а также датчики, снимающие показания тока на искажающем потребителе и ключевой мостовой схеме АФ как показано на рисунке 2.

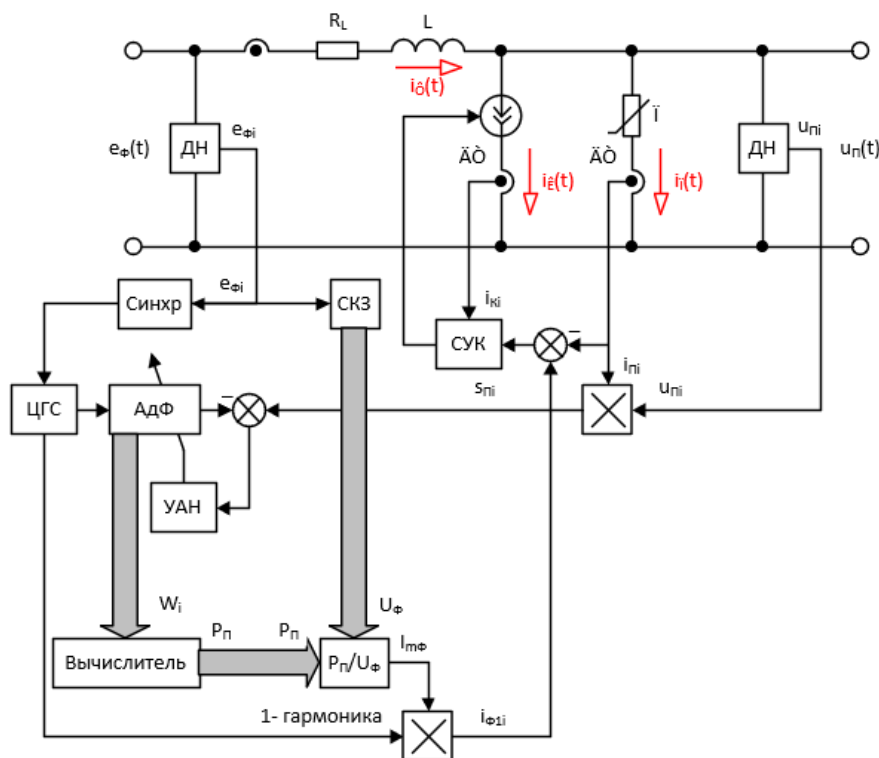


Рис. 2. Структурная схема системы повышения ЭМС с адаптивной системой регулирования

Управления ключами блоком ШИМ рассчитывается на основании показаний сигнала ошибки. Сигнал ошибки определяется путём вычисления токов искажения на потребителе и опорного тока, представляющего собой синусоиду. Так из снятых напряжений и токов рассчитывается неактивная мощность (реактивная мощность и мощность искажений) составляющая полной мощности в дальнейшем проходящей через блок адаптивной фильтрации с дальнейшим выделением параметров формы тока и сравнением его с формой тока искажения. Получая, таким образом, требуемый для системы управления ключами АФ сигнал ошибки.

Методами расчёта электрических цепей разработана математическая модель силовой схемы компенсатора, а также определена форма модели в пространстве состояний, что

позволяет проводить системный анализ процессов с помощью методов аналитической математики в пакете MathCad (выполнен вывод уравнений матричной передаточной функции третьего порядка).

Полученные результаты аналитического и численного моделирования предполагают использование силовой ключевой мостовой схемы в системе компенсации искажений сети ограниченной мощности для обеспечения надежного и качественного питания ответственных потребителей.

Список литературы:

1. *Супронович Г.* Улучшение коэффициента мощности преобразовательных установок//Москва: Энергоатомиздат, 1985– 136 с.
2. *Аванесов В.М., Яценко Ф.В., Гайворонский А.Ю.* Обеспечение электромагнитной совместимости источников вторичного электропитания: современные проблемы физики, биофизики и инфокоммуникационных технологий: коллективная монография //Краснодар: ЦНТИ, 2024 – №14 – 64 -73с.
3. *Гайворонский А.Ю., Лобанова Е.А.* О компенсации искажений и улучшении электромагнитной совместимости радиоаппаратуры по цепям питания: проблемы современной системотехники: сборник научных статей //Таганрог: ИП Ступин С.А., 2025 – №17 – 27 -52с.

ИЗМЕРЕНИЕ ИНТЕГРАЛЬНОЙ НЕЛИНЕЙНОСТИ АЦП

Ляшко И.Ю., Ульянов В.Н.

*Кубанский государственный университет,
Россия, 350040, г. Краснодар, Ставропольская 149
vladimirulw@gmail.com*

This paper presents a novel testing technique aimed at estimating the accuracy of analog-to-digital converters (ADCs). The main advantage of the proposed approach is the higher testing speed and accurate estimate of the integral nonlinearity (INL).

Описание проблемы

При производстве современного контрольно-измерительного оборудования или оборудования систем связи всегда актуальна проблема входного контроля электронных компонент. В данной статье речь пойдёт об аналог-цифровых преобразователях (АЦП). Поставка таких чипов АЦП затруднительна, т.к. они относятся к товарам двойного назначения. Поэтому все компоненты закупаются за рубежом, где и напаиваются на произведённые печатные платы.

Возможности тестирования АЦП в составе некоторого блока весьма ограничены – нельзя подключиться непосредственно к выводам АЦП и подать тестовый сигнал. Используя входные цепи блока можно подать гармонический сигнал или двух-тональный. Постоянное напряжение, как правило, подать нельзя. В многоразрядных и скоростных АЦП вход обычно дифференциальный и симметрирующий трансформатор на входе АЦП не пропустит постоянную составляющую.

С помощью гармонических тестовых сигналов можно проверить такие указанные в характеристиках АЦП параметры как *SFDR* (диапазон свободный от синхронных помех), уровни гармоник и интермодуляций. Но это всё косвенные параметры нелинейности АЦП, за которыми пристально следит производитель и отклонения от спецификации не допускает.

Нелинейность АЦП – это неровность передаточной характеристики

$$code = ADC(u),$$

где u – напряжение на входе АЦП; $code$ – целое число на выходе. Заметить неровности на наклонной линии передаточной характеристики довольно сложно. Поэтому используют **интегральную нелинейность**, представляющую собой разницу передаточной характеристики и прямой линии с тем же наклоном:

$$INL_i = ADC(u) - [k \cdot u] = ADC(i / k) - i,$$

где $[]$ – оператор взятия целой части, k – наклон идеальной передаточной характеристики, i – уровень квантования.

Различают динамическую INL , зависящую от значения предыдущего отсчёта, и статическую INL – не зависящую от предыстории. В данной статье речь пойдёт о простом варианте – статической INL .

Как упоминалось выше, из-за невозможности подать на вход АЦП постоянное напряжение непосредственно снять передаточную характеристику нельзя.

Известные подходы в измерении INL

В работе [1] рассматривается анализ гистограммы отсчётов синусоиды, которая сравнивается теоретическим распределением значения синуса и оценивается INL . В работе [2] предлагается использовать чрезвычайно сложную связь спектра искажённого сигнала с искажениями передаточной функции. В уравнениях фигурируют функции Бесселя и огромная (100x100) матрица, которую приходится инвертировать специальными алгоритмами.

Предлагаемый алгоритм оценки INL

1) На вход АЦП подаётся гармонический сигнал известной частоты. Точное значение амплитуды сигнала на входе АЦП не известно, т.к. коэффициент передачи входных цепей известен лишь приблизительно.

2) По оцифрованной выборке сигнала $\{S_n\}$ оцениваются квадратуры

$$I = \frac{2}{N} \cdot \sum_{n=0}^{N-1} S_n \cdot \sin\left(\frac{2 \cdot \pi \cdot f_{IF} \cdot n}{f_S}\right), \quad Q = \frac{2}{N} \cdot \sum_{n=0}^{N-1} S_n \cdot \cos\left(\frac{2 \cdot \pi \cdot f_{IF} \cdot n}{f_S}\right),$$

где f_{IF} – частота сигнала, f_S – частота дискретизации АЦП.

Затем оцениваются амплитуда $\hat{A} = \sqrt{I^2 + Q^2}$ и начальная фаза сигнала $\hat{\phi} = -\arctg 2\left(\frac{I}{Q}\right)$ – угол между I и Q , в интервале $\pm\pi$.

3) По оценкам амплитуды и фазы генерируем отсчёты идеальной синусоиды $\{S_n^{\text{идеал}}\}$. Отличия выборочной и идеальной синусоиды накапливаем в гистограмме:

$$\begin{aligned} Gist(S_n^{\text{идеал}}) &= Gist(S_n^{\text{идеал}}) + S_n - S_n^{\text{идеал}}, \\ Count(S_n^{\text{идеал}}) &= Count(S_n^{\text{идеал}}) + 1. \end{aligned}$$

4) Середина гистограммы будет накапливаться медленно из-за резкого изменения синусоиды в середине размаха сигнала. Поэтому повторяем пункты с 1 по 3 для сигналов меньшей амплитуды, так чтобы гистограмма заполнилась для всех уровней квантования.

После нормирования значений ячеек гистограммы на соответствующие счётчики получаем средние отклонения для уровней квантования, т.е. INL :

$$INL_i = Gist(i) / Count(i), \quad \text{при } Count(i) \neq 0.$$

На рисунке 1 представлены результаты моделирования. К идеальной передаточной функции прибавлена искажающая треугольная. На рисунке 2 показан результат выделения искажающей функции.

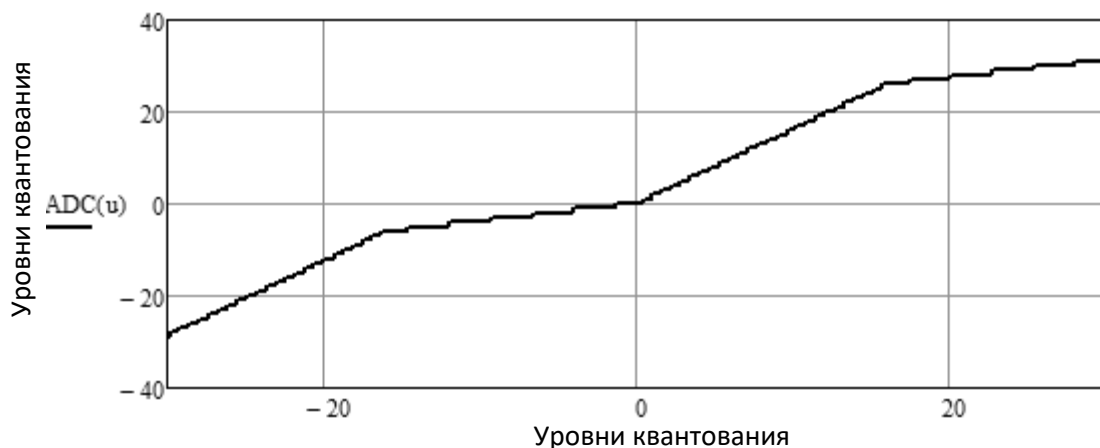


Рис. 1. Фрагмент искажённой передаточной характеристики АЦП



Рис.2. Фрагмент оценки INL

На рисунке 3 представлены измерения реальных АЦП.

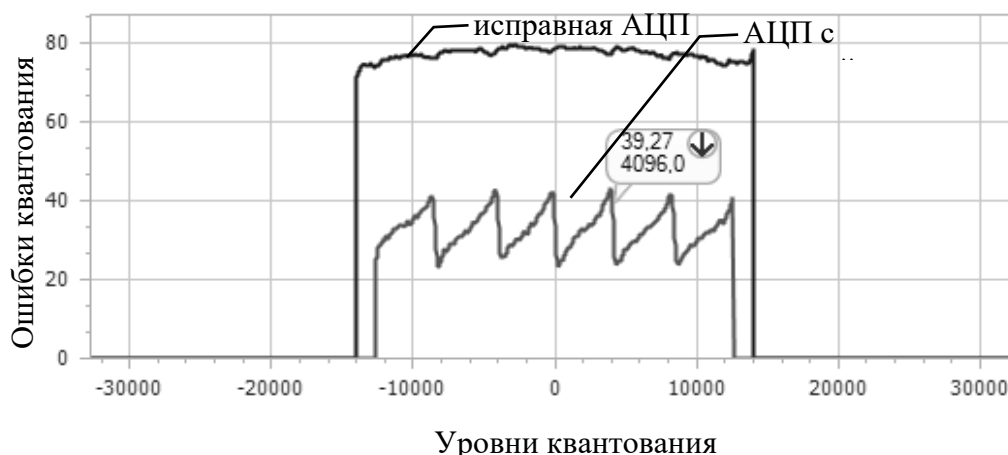


Рис. 3. Результаты измерения INL 16-разрядной АЦП *LTC2208*

На рисунке 3 мы видим INL исправной АЦП с несколько смещённым нулём и «неисправной» (но соответствующей заявленным производителем характеристикам). Повторяющаяся с периодом 4096 искажающая функция говорит о том, что наклон передаточной функции в стадии конвейера, определяющего разряды с 13 по 16, не равен наклону в остальных стадиях.

Список литературы:

1. F. Stefani, D. Macii, A. Moschitta, P. Carbone, and D. Petri, "Simple and time-effective procedure for ADC INL estimation," *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, vol. 55, no. 4, pp. 1382–1389, Aug. 2006.
2. V. Kerzérho, V. Fresnaud, D. Dallet, S. Bernard, and L. Bossuet, "Fast Digital Post-Processing Technique for Integral Nonlinearity Correction of Analog-to-Digital Converters: Validation on a 12-Bit Folding-and-Interpolating Analog-to-Digital Converter" *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, vol. 60, no. 3, pp. 768–775, Mar. 2011.

ИСТОЧНИК БЕСПЕРЕБОЙНОГО ЭЛЕКТРОПИТАНИЯ С КОМПЕНСАЦИЕЙ ИСКАЖЕНИЙ В ПИТАЮЩЕЙ СЕТИ

Е.А. Лобанова, В.М. Аванесов

*Кубанский государственный университет, Россия 350004,
г. Краснодар, ул. Рылеева, 199, 8(961)585-81-15,
katya-lobanova04@mail.ru*

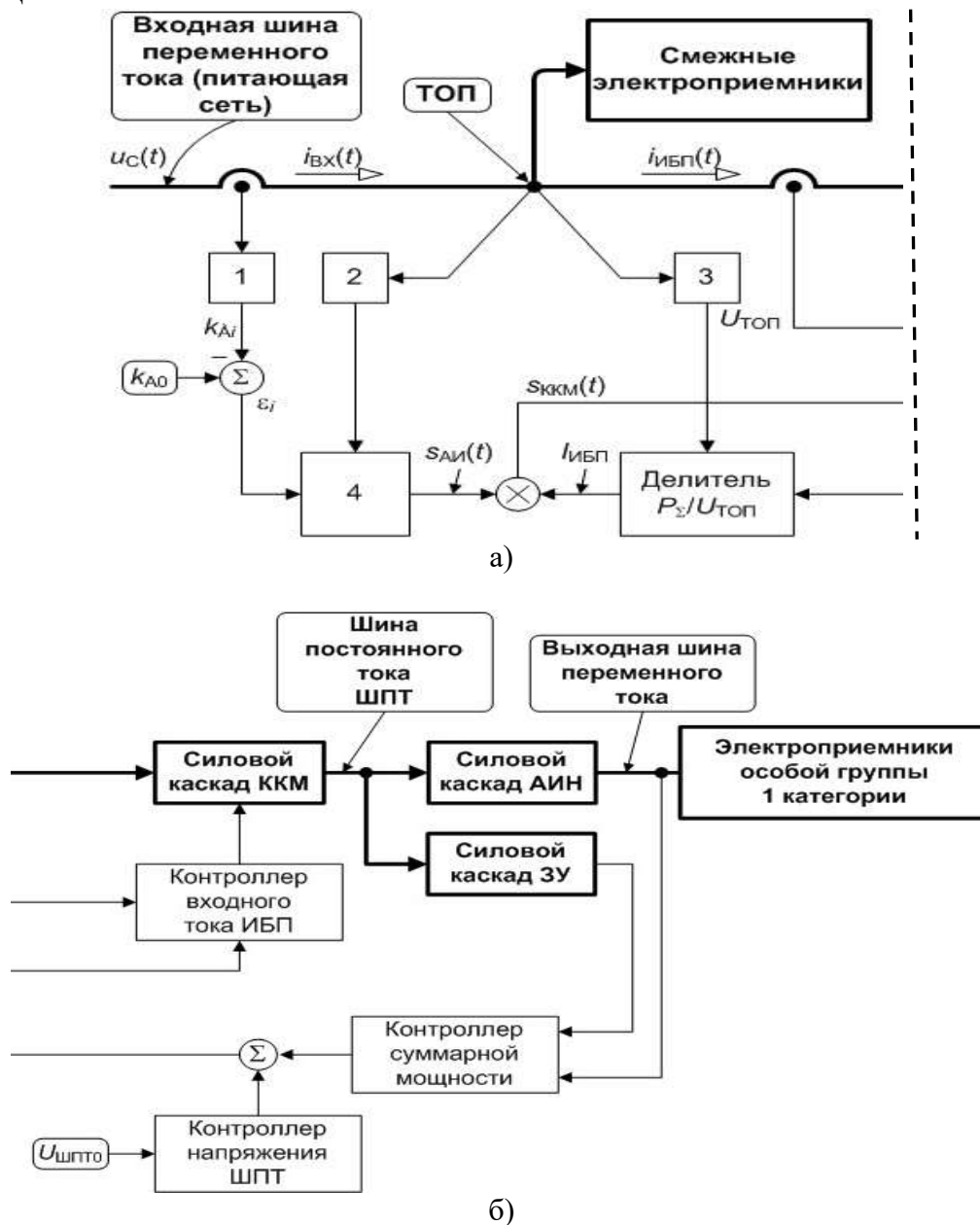
The structure of an uninterruptible power supply source is considered, which provides compensation for the inactive (reactive power and distortion power) component of the total power in a single-phase AC network of limited power, improving the quality of the supply voltage and reducing power losses in the supply network.

Электрические сети подвергаются электромагнитным воздействиям, которые вызваны ростом числа и нелинейностью подключаемых потребителей. Это ведёт к искажениям формы токов и напряжений и росту потерь мощности в сетях питания. Поэтому актуальна разработка источников бесперебойного питания (ИБП), способных обеспечивать надёжное электроснабжение и компенсацию искажений, создаваемых другими нагрузками в сети [1].

Существующие структуры ИБП с корректором коэффициента мощности (ККМ), автономным инвертором напряжения (АИН) и аккумуляторной батареей (АБ) обеспечивают стабилизацию коэффициента мощности на входе и напряжения на выходе системы. Однако они не компенсируют высшие гармоники токов от нелинейных нагрузок при подключении их к общей шине питания. Это приводит к ухудшению качества электропитания, росту потерь и ухудшению электромагнитной совместимости (ЭМС) потребителей, работающих на одной шине питания.

Преодоление названных недостатков состоит в разработке ИБП [2], обеспечивающего компенсацию неактивной составляющей полной мощности (реактивная мощность и мощность искажений) в однофазной питающей сети. Таким образом, улучшается качество электропитания, снижаются потери

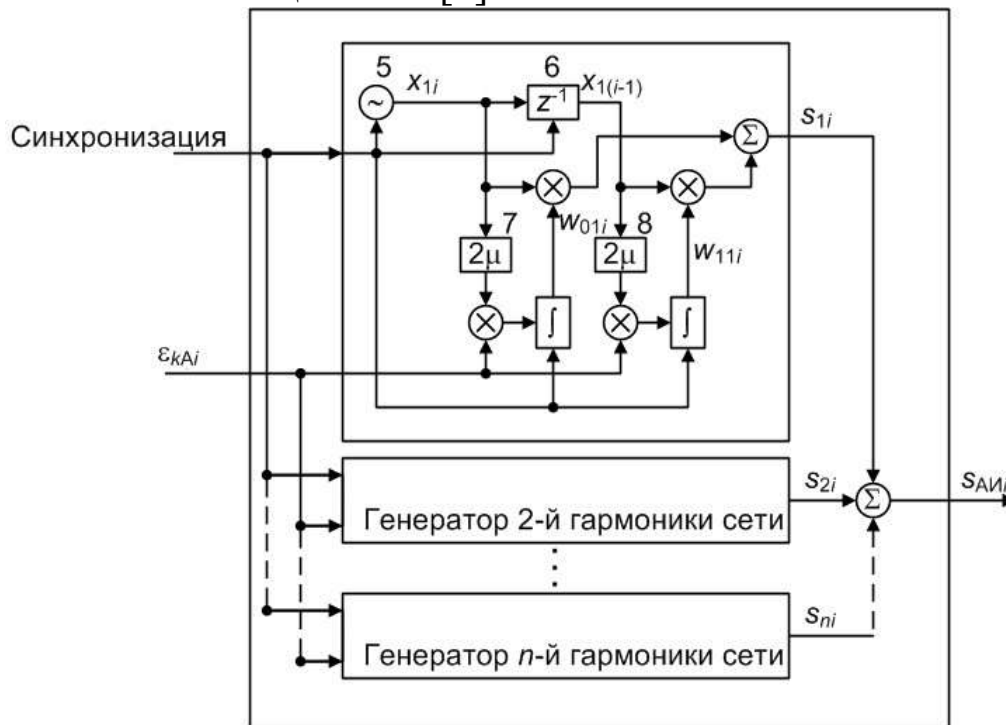
мощности в сети и обеспечивается ЭМС. На рисунке 1 приведена функциональная схема ИБП.



1 – измеритель коэффициента амплитуды входного тока, 2 – синхронизатор, 3 – датчик напряжения в ТОП, 4 – формирователь сигнала антиискажений
Рис. 1. (а,б). Функциональная схема ИБП с компенсацией искажений в питающей сети

Задача решается введёнием в структуру ИБП формирователя сигнала антиискажений (рисунок 2), определяющий форму входного тока ИБП за счёт инъекции гармоник. Генераторы гармоник сети содержат пропорциональные звенья (весовые

коэффициенты), которые обеспечивают адаптивное изменение амплитуды и фазового сдвига гармонических составляющих управляющего сигнала $s_{Ai}(t)$. Такая подстройка позволяет компенсировать искажения, которые создаются нелинейными нагрузками в питающей сети [3].



5 – цифровой генератор синусоиды 1-й гармоники сети, 6 – элемент задержки,

7 и 8 – соответственно первое и второе пропорциональные звенья

Рис. 2. Структурная схема формирователя сигнала антиискажений

В ИБП с компенсацией искажений в питающей сети входной ток сети $i_{BX}(t)$ измеряется датчиком и поступает на измеритель коэффициента амплитуды входного тока k_A , формирующий на i -том шаге адаптивного процесса настройки сигнал ошибки ϵ_i на основании разницы между текущим коэффициентом амплитуды k_A и эталонным значением $k_{A0} = \sqrt{2}$ (для синусоидальной формы тока). Сигнал ошибки подаётся на формирователь сигнала антиискажений, содержащий адаптивные генераторы гармоник с весовыми коэффициентами, настраиваемыми по методу наименьших квадратов для минимизации ошибки ϵ_i . Выходной сигнал формирователя $s_{Ai}(t)$ управляет силовым каскадом ККМ таким образом, что инжектируемые гармоники компенсируют

искажения от нелинейных и реактивных нагрузок, приближая форму входного тока к синусоидальной.

В общем виде для формирователя сигнала искажений в составе n генераторов гармоник сети вектор весовых коэффициентов на i -том шаге процесса настройки примет вид:

$$\mathbf{W}_i = \mathbf{W}_{i-1} + 2\mu\varepsilon_i \mathbf{X}_i = \begin{bmatrix} \mathbf{W}_1(i-1) \\ \mathbf{W}_2(i-1) \\ \vdots \\ \mathbf{W}_n(i-1) \end{bmatrix} + 2\mu\varepsilon_i \begin{bmatrix} \mathbf{X}_1(i-1) \\ \mathbf{X}_2(i-1) \\ \vdots \\ \mathbf{X}_n(i-1) \end{bmatrix}. \quad (1)$$

Изменение весовых коэффициентов адаптивных фильтров (АДФ) \mathbf{W}_i приводит к формированию выходного сигнала $s_{\text{АИ}}(t)$, который вместе с выходным сигналом делителя задаёт сигнал $s_{\text{ККМ}}(t)$ для контроллера входного тока ИБП формы, компенсирующей гармонические искажения. В результате в ТОП инжeksiруются высшие гармоники тока со стороны ККМ.

Поясним процесс коррекции коэффициента амплитуды k_A кривой тока $i_{\text{ВХ}}(t)$ входной шины на примере системы электроснабжения (рисунок 3) в составе ИБП с компенсацией искажений в питающей сети и смежных электроприемников.

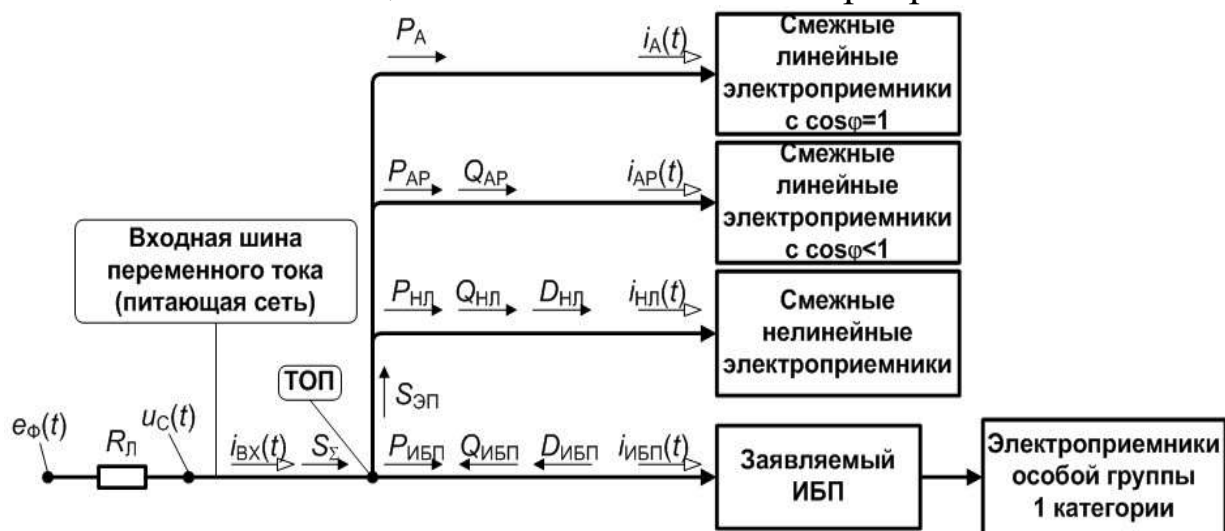


Рис. 3. Система электроснабжения переменного тока в составе заявляемого ИБЭП с компенсацией искажений в питающей сети и смежных электроприемников

Рассматриваемая система электроснабжения также имеет в своём составе источник с фазной э.д.с. $e_{\Phi}(t)$, активное сопротивление линии $R_{\text{Л}}$; активную, реактивную Q и суммарную S_{Σ} мощности, а также мощность искажений D .

Фактор снижения потерь и улучшения качества электропитания при использовании предлагаемого подхода состоит в следующем. Ток $i_{\text{ВХ}}(t)$ в цепи входной шины переменного тока и потери активной мощности в линии $\Delta P_{\text{Л}}$ до ТОП при $Q_{\text{ИБП}}=0$ и $D_{\text{ИБП}}=0$ и суммарной потребляемой мощности S_{Σ} :

$$I_{\text{ВХ}} = \frac{S_{\Sigma}}{U_{\text{ТОП}}} = \frac{\sqrt{(P_{\text{А}}+P_{\text{АР}}+P_{\text{НЛ}}+P_{\text{ИБП}})^2+(Q_{\text{АР}}+Q_{\text{НЛ}})^2+D_{\text{НЛ}}^2}}{U_{\text{ТОП}}}. \quad (2)$$

Оценим суммарный потребляемый ток $i_{\text{ВХ}}(t)$ и потери активной мощности $\Delta P_{\text{ЛК}}$ в ТОП при $Q_{\text{ИБП}} < 0$ и $D_{\text{ИБП}} < 0$:

$$I_{\text{ВХ}} = \frac{S_{\Sigma}}{U_{\text{ТОП}}} = \frac{\sqrt{(P_{\text{А}}+P_{\text{АР}}+P_{\text{НЛ}}+P_{\text{ИБП}})^2+(Q_{\text{АР}}+Q_{\text{НЛ}}-Q_{\text{ИБП}})^2+(D_{\text{НЛ}}-D_{\text{ИБП}})^2}}{U_{\text{ТОП}}}. \quad (3)$$

Анализ выражений (2) и (3) показывает, что инъекция гармонических составляющих тока со стороны заявленного ИБП с компенсацией искажений в питающей сети обеспечивает снижение потерь активной мощности в системе электроснабжения, компенсацию реактивной и искаженной составляющих полной мощности, улучшение качества электроэнергии за счет снижения потерь напряжения, а также приближение формы выходного напряжения к синусоидальной.

Список литературы:

1. Аванесов, В. М., Лобанова, Е. А. Синтез инвариантного управления автономным инвертором / В. М. Аванесов, Е. А. Лобанова // Современное состояние и приоритеты развития фундаментальных наук в регионах: сборник научных статей. – Краснодар : Кубанский государственный университет, 2024. – С. 37-39.
2. Гайворонский, А. Ю., Лобанова, Е. А. Статический преобразователь в системе гарантийного электроснабжения / А. Ю. Гайворонский, Е. А. Лобанова // Проблемы современной системотехники –

сборник научных статей. – Таганрог: изд-ль ИП Ступин С. А., 2025. – С. 53-59

3. Гайворонский, А. Ю., Лобанова, Е. А. О компенсации искажений и улучшении электромагнитной совместимости радиоаппаратуры по цепям питания / А. Ю. Гайворонский, Е. А. Лобанова // Проблемы современной системотехники – сборник научных статей. – Таганрог: изд-ль ИП Ступин С. А., 2025. – С. 47-53

СТРУКТУРНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК $\text{GaAs}_{1-y}\text{Bi}_y$, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО НАПЫЛЕНИЯ НА ПОДЛОЖКАХ Si (111)

О.В. Девицкий^{1,2}

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)

It has been established that with increasing radiation energy density, in order to achieve better crystalline perfection of the film, it is necessary to reduce the duration of the laser pulse. Studies of the absorption spectra have shown that the value of the band gap increases from 1.19 eV to 0.983 eV as the energy density increases from 1.7 to 2.6 J/cm², determined by Tautz's law.

Твердый раствор $\text{GaAs}_{1-y}\text{Bi}_y$ является относительно новым и достаточно малоизученным соединением III–V–Bi, который открывает новые возможности для эпитаксиального выращивания тонких пленок с возможностью нелинейного изменения ширины запрещённой зоны и постоянной решётки. Внедрение даже небольших количеств висмута в кристаллическую решетку соединением III–V–Bi уменьшает ширину запрещённой зоны на величину до 84 мэВ на каждый процент Bi из-за эффекта антипересечения валентной зоны [1]. Однако из-за большого несоответствия размеров атомов и электроотрицательности As и Bi предел растворимости Bi в GaAs в объёме крайне низок, что требует применения неравновесных методов роста для достижения этих уникальных комбинаций ширины запрещённой зоны и постоянной решётки. Наибольшее применение для выращивания твердых растворов III–V–Bi нашли методы MBE и MOVPE. Впервые тонкие пленки $\text{GaAs}_{1-y}\text{Bi}_y$ удовлетворительного структурного совершенства были получены методом MOVPE при температуре роста 365°C в 1998 году [2]. Максимальное содержание висмута в $\text{GaAs}_{1-y}\text{Bi}_y$ было оценено по

постоянной решетки и составило примерно 2 %, что согласовалось с оценкой, полученной с помощью измерений вторичной ионной масс-спектро스코пии. На сегодняшний день полностью напряженные слои $\text{GaAs}_{1-y}\text{Bi}_y$ с $y = 0,11 - 0,22$ были выращены при очень низких температурах роста (менее 350 °C) и толщиной менее 50 нм, чтобы предотвратить релаксацию за счет образования дефектов и предотвратить образование поверхностных капель. На данный момент наибольшая концентрация висмута в тонких пленках $\text{GaAs}_{1-y}\text{Bi}_y$ составляет 22 % [3].

В работе [4] были впервые представлены результаты комплексного исследования эпитаксиального роста тонких пленок GaInAsBi на подложке $\text{Si}(001)$ методом импульсного лазерного напыления (ИЛН). С помощью рентгеновской дифракции установлено, что пленка GaInAsBi толщиной 45 нм была выращена с большим рассогласованием параметров решетки ($\Delta a/a = 7,838\%$) и имела хорошо выраженную текстуру в направлении роста $[001]$. Выращенная пленка имела измеренный параметр решетки 5,856 Å и шероховатость 0,64 нм. Концентрация висмута в тонкой пленке GaInAsBi составила 5,8 мол.% при концентрации индия 0,4 – 05 мол.%. С помощью метода рассеяния ионов средней энергии обнаружено уменьшение концентрации In после толщины слоя около 15 нм от 0,5 до 0,4 мол.%. Важным результатом является однородное распределение Bi по толщине слоя. Структурные исследования позволили сделать вывод о том, что релаксация напряжений происходила за счет сдвигов путем зарождения дислокаций и скольжения плотноупакованных плоскостей $\{111\}$, а также двойникования, что приводило к изменению состава после толщины 15 нм от подложки и увеличению шероховатости поверхности слоя. Полученные результаты указывают на высокий потенциал метода ИЛН для эпитаксиального роста многокомпонентных полупроводниковых твердых растворов и демонстрируют возможность выращивания тонких пленок III–V–Bi даже на кремниевых подложках.

Импульсное лазерное напыление тонких пленок $\text{GaAs}_{1-y}\text{Bi}_y$ на подложки $\text{Si}(111)$ из мишени с содержанием висмута 9 %.

Мишень была изготовлена методом холодного одноосного прессования из мелкодисперсных порошков GaAs и металлического висмута. Получение тонких пленок происходило в вакууме 10^{-4} Па при помощи лазера с длиной волны 532 нм и плотности энергии лазерного импульса изменялась от 1,7 до 2,6 Дж/см² при длительности импульса в 15 нс и частоте повторения импульсов 15 Гц. Расстояние между мишенью и подложкой составляло 70 мм, а температура подложки во время напыления - 360 °С.

Для изучения влияния плотности энергии лазерного излучения в импульсе на структурные свойства тонких пленок GaAs_{1-y}Bi_y были проведены их исследования методом малоугловой рентгеновской дифракции. Было установлено, что увеличение плотности энергии от 1,7 до 2,6 Дж/см² сопровождается изменением фазового состава и уменьшением интенсивности рефлексов. Это прежде всего связано с увеличением концентрации Bi в пленке, что в свою очередь снижает её кристаллическое совершенство. На рисунке 1 показана зависимость размера кристаллита, рассчитанный по формуле Шеррера и значения полной ширины на полувысоте рефлекса (111) GaAs_{1-y}Bi_y от плотности энергии лазерного импульса.

Также можно отметить, то с точки зрения теории Освальда подобное увеличение скорости роста пленки не соотноситься со стадией созревания зародышей, ориентированных также как подложка Si (111). Увеличение скорости роста и соответственно скорости поступления и количество материала, поступающего на подложку не соответствует тому оптимальному времени релаксации и «ассоциации - диссоциации» зародышей пленки. Очевидно, что с увеличением плотности энергии для достижения лучшего кристаллического совершенства пленки необходимо снижать длительность лазерного импульса.

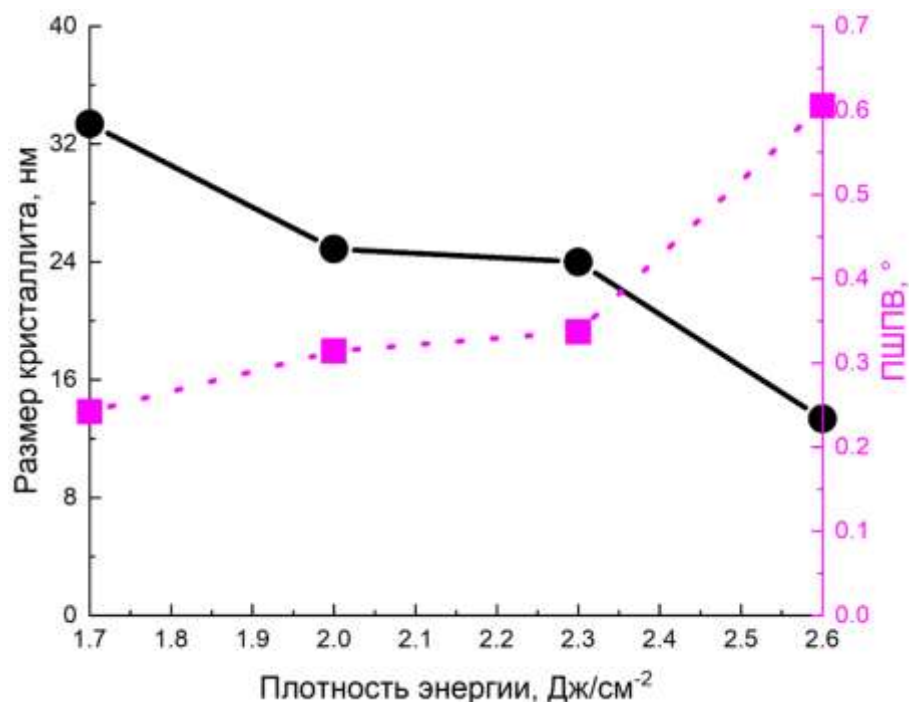


Рис. 1. Влияние плотности энергии лазерного импульса на размер кристаллита и значения полной ширины на полувысоте рефлекса (111) тонких пленок $\text{GaAs}_{1-y}\text{Bi}_y$, полученных при плотности энергии в импульсе от 1,7 до 2,6 Дж/см²

Исследование спектров поглощения показали, что значение ширины запрещенной зоны, определенной по закону Тауца, при увеличении плотности энергии от 1,7 до 2,6 Дж/см² она возрастает от 1,19 эВ вплоть до 0,983 эВ.

Публикация подготовлена в рамках реализации ГЗ ЮНЦ РАН № гос. рег. 125011200148-9.

Список литературы:

1. K. Alberi, J. Wu, W. Walukiewicz [et al.] Valence-band anticrossing in mismatched III-V semiconductor alloys // *Physical Review B*. 2007. Vol. 75, Art.№ 045203.
2. K. Oe, H. Okamoto New Semiconductor alloy $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ grown by metal organic vapor phase epitaxy // *Japanese Journal of Applied Physics*. 1998. Vol. 37. Art.№ L1283
3. R.B. Lewis, M. Masnadi-Shirazi, T. Tiedje Growth of high Bi concentration $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ by molecular beam epitaxy // *Applied Physics Letter*. 2012. Vol. 101(8). Art.№ 082112.

4. A.S. Pashchenko, O.V. Devitsky, M.L. Lunina [et al.] Epitaxial growth of GaInAsBi thin films on Si (001) substrate using pulsed laser deposition // Vacuum. 2024. Vol. 227. P. 113372.

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ (Cu, Co)-ЗАМЕЩЕННОГО МУЛЬТИФЕРРОИКА YMnO₃

**А.В. Назаренко, Д.В. Стрюков, А.С. Пашенко, Я.Ю. Матяш,
М.И. Толстунов**

*Федеральный исследовательский центр Южный научный центр
Российской академии наук, Россия, 344006, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова
41
avnazarenko1@yandex.ru,*

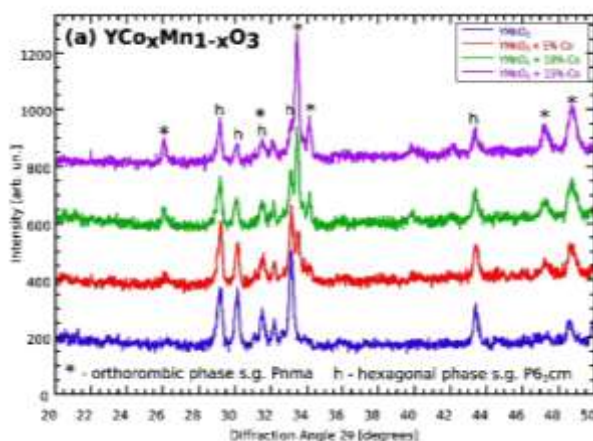
This paper presents the results of the structure formation study of the low-temperature YMnO₃ multiferroic substituted with divalent copper (Cu) and cobalt (Co) ions at concentrations up to 15 mol%. The structure and microstructure of the prepared ceramic samples were studied using X-ray diffraction analysis and scanning electron microscopy, while preliminary results of Raman spectra were obtained. It was established that small additions of Cu and Co under these synthesis conditions lead to the formation of morphotropic regions of coexistence of the hexagonal and orthorhombic phases known for YMnO₃.

Манганит иттрия (YMnO₃) является низкотемпературным мультиферроиком, который при комнатной температуре в зависимости от условий синтеза образуется как с гексагональной (пр. гр. *R63st* [1, 2]), так и с орторомбической (пр. гр. *Rnma* [3, 4]) структурами. При комнатной температуре гексагональный YMnO₃ является сегнетоэлектриком ($T_N \sim 80$ К и $T_C \sim 900$ К), а сочетание его магнитных и электрических свойств делает его привлекательными для применений в качестве многофункциональных элементов современных устройств и сегнетоэлектрической памяти. Поэтому существует интерес по изучению возможностей модифицирования его свойств путем различных воздействий. В данной работе представлены результаты высокотемпературного твердофазного синтеза YMnO₃, гетеровалентно модифицированного ионами металлов Cu и Co при малых концентрациях (до 15 %).

Ранее проведенные исследования структурного и микроструктурного состояний в твердых растворах YCu_xMn_{1-x}O₃ [5-8], изготовленных твердофазным низкотемпературным (для

YMnO_3) синтезом с использованием механоактивации и без нее. Показано, что с уменьшением концентрации меди прослеживается образование орторомбической фазы, которая в чистом YMnO_3 формируется только при одновременном воздействии высокого давления и температуры [4]. Однако при $x = 0,15$ стабилизируется в основном гексагональная фаза. Зёрненная микроструктура обладает высокой степенью полиморфизма [5, 8]. Наблюдаются кристаллиты разных форм и размеров, в том числе имеет место окутывание крупных зерен более мелкой (субмикронной) фракцией [6, 7].

Проведенные исследования твердых растворов $\text{YMe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Cu}, \text{Co}$) предполагали синтез при более высокой температуре $T = 1100^\circ\text{C}$ в несколько этапов продолжительностью $\tau_{\text{синт.}} = 6\text{--}10$ ч. Полученные при таких условиях образцы представляют собой плотную керамику со смешанной кристаллической структурой, которую можно охарактеризовать как морфотропную область сосуществования гексагональной (h) и перовскитной (*) с орторомбическим искажением структур, известных для YMnO_3 (рис. 1). Также на рентгенограммах наблюдаются следы непрореагировавшей шихты (неотмеченные слабые рефлексy).



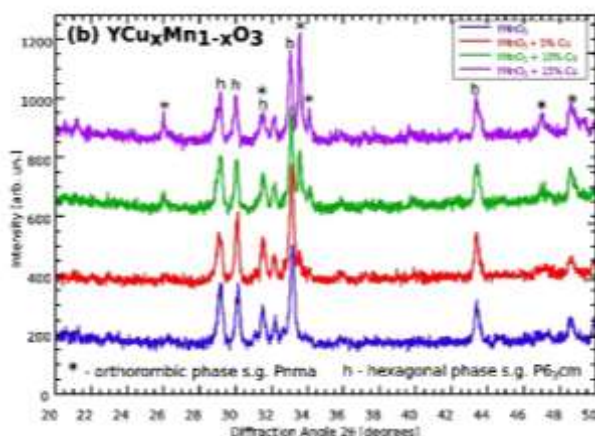


Рис. 1. Рентгendifракционные профили твердых растворов $YMe_xMn_{1-x}O_3$ ($Me = Co$ (a), Cu (b)), $x = 0.00 - 0.15$

Видно, что с ростом концентрации легирующего элемента (Cu , Co) растет количество орторомбической фазы. Также стоит отметить, что в случае с кобальтом (Co) гексагональная фаза подавляется перовскитной значительно сильнее, чем в случае с медью (Cu). Однако при более высоких температурах синтеза такого эффекта не наблюдается [9].

Проведенные исследования по изучению рамановских спектров также подтверждают образование разных фаз. Для примера на рисунке 2 приведены данные для 5% (Cu , Co)-замещенного $YMnO_3$. Все спектры были получены в одинаковых условиях. Можно видеть, что для замещенного $YMnO_3$ как медью, так и кобальтом в некоторых местах удастся зафиксировать практически одинаковый набор пиков (рис. 2a,b, верхний).

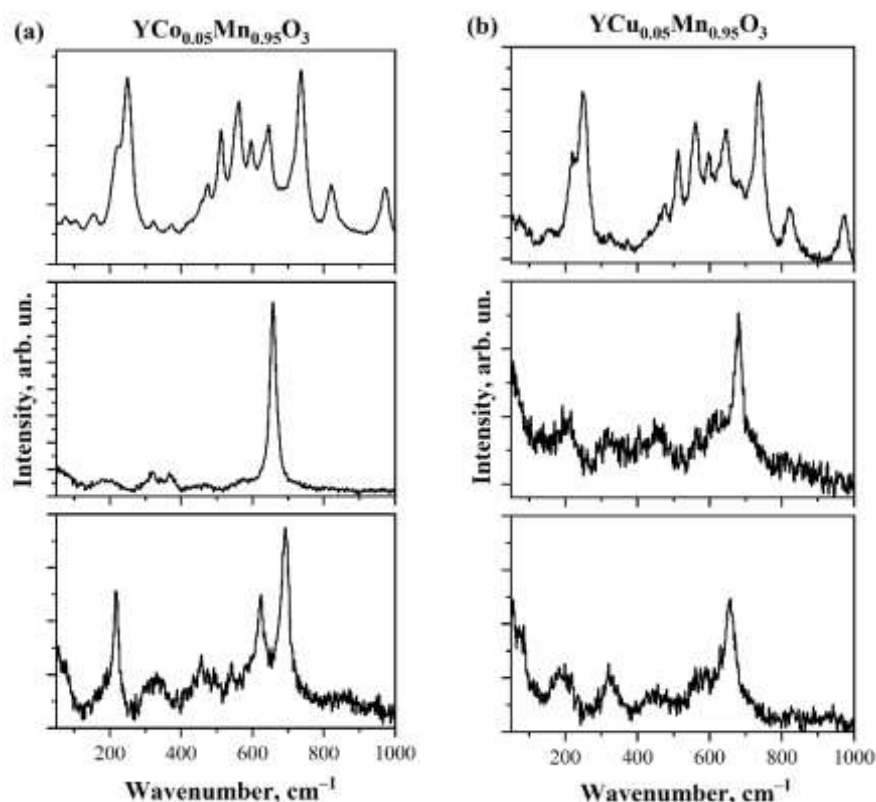


Рис. 2. Рамановские спектры твердых растворов $\text{YMe}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Co}$ (a), Cu (b)), полученные в разных точках поверхности

Их сравнение со спектрами исходной шихты позволяет заключить, что они принадлежат исходному оксиду иттрия. Для других представленных спектров прослеживается корреляция с литературными данными. Наблюдаемые наиболее интенсивные пики на ~ 605 и 685 cm^{-1} отвечают модам орторомбического [10] и гексагонального [11] YMnO_3 , соответственно.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ЮНЦ РАН (<https://ckp-rf.ru/catalog/ckp/501994/>) при финансовой поддержке РФФ проект № 25-22-00492 (<https://rscf.ru/project/25-22-00492/>).

Список литературы:

1. T. Lonkai, D. G. Tomuta, U. Amann, J. Ihringer, R. W. A. Hendrix, D. M. Tobbens, J. A. Mydosh // Phys. Rev. B. 2004. Vol. 69. pp. 134108 (10).
2. Z.J. Huang, Y. Cao, Y.Y. Sun, Y.Y. Xue, C.W. Chu // Phys. Rev. B. 1997. Vol. 56. Iss. 5. pp. 2623.
3. K. Uusi-Esko, J. Malm, N. Imamura, H. Yamauchi, M. Karppinen // Mater. Chem. Phys. 2008. Vol. 112. pp. 1029-1034.
4. M.N. Iliev, M.V. Abrashev, H.-G. Lee, V.N. Popov, Y.Y. Sun, C.

Thomsen, R.L. Meng, C.W. Chu // Phys. Rev. B. 1998. Vol. 65, No. 5. pp. 2872-2877.

5. А.В. Назаренко, К.Г. Абдулвахидов, А.В. Павленко // Наука Юга России. 2019. Т. 15. № 4. С. 12-17.

6. А.В. Назаренко, А.Г. Рудская, А.В. Павленко, Д.И. Рудский, К.Г. Абдулвахидов // Наука Юга России. 2020. Т. 16, № 4. С. 3-8.

7. А.В. Назаренко, А.Г. Рудская, А.В. Павленко, Д.И. Рудский, К.Г. Абдулвахидов // Труды ЮНЦ РАН. 2021. Т. 9. С. 21-28.

8. А.В. Назаренко, А.В. Павленко, К.Г. Абдулвахидов // Физика твердого тела. 2021. Т. 63. № 3. С. 400-405.

9. F. Wan, L. Li, X. Bai, Y. Wang, L. Gao, J. Li, C. Cao // J Mater Sci: Mater Electron. 2022. Vol. 33. pp. 17361–17371.

10. N. Iliev, M.V. Abrashev, H.-G. Lee, V.N. Popov, Y.Y. Sun, C. Thomsen, R.L. Meng, C.W. Chu // Physical Review B. 1998. Vol. 57. No. 5. pp. 2872-2877.

11. H. Fukumura, S. Matsui, H. Harima, K. Kisoda, T. Takahashi, T. Yoshimura, N. Fujimura // Journal of Physics: Condensed Matter. 2007. Vol. 19. pp. 365239(1–9).

ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КЕРАМИКИ Er:LiNbO_3 НА ПОДЛОЖКЕ LiNbO_3

К.В. Пузановский, Е.В. Строганова, В.В. Галуцкий

*Кубанский государственный университет
Россия 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149
puzanovskiy.kv@yandex.ru*

С помощью метода лазерного парофазного осаждения реализован способ нанесения и выращивания нанокристаллических структур Er:LiNbO_3 на поверхности монокристаллических подложек LiNbO_3 . Проведенные спектральные и кинетические исследования показали поляризационную зависимость оптических свойств нанесенных структур в диапазоне 0,8-3 мкм ($T=77-300\text{ K}$).

Using the method of pulsed laser deposition, a method for depositing and growing nanocrystalline Er:LiNbO_3 structures on the surface of LiNbO_3 monocrystalline substrates has been implemented. The conducted spectral and kinetic studies have shown a polarization dependence of the optical properties of the deposited structures in the range of 0.8-3 μm ($T=77-400\text{ K}$).

Ключевые слова: керамика, поляризационная зависимость, эрбий

Keywords: ceramics, polarization dependence, erbium.

Введение

При выращивании монокристаллов ниобата лития при его легировании крупными ионами, например Yb^{3+} , Er^{3+} , существенно отличающимися кристаллографическим радиусом от ионов Li^+ , возможны искажения кристаллической структуры, формирование напряжений и дефектов в ней при высоких уровнях легирования [1,2]. Для изучения вопросов миграции энергии и формирования эффективного канала релаксации при сохранении кристаллической структуры в кристаллах это ограничивает диапазон концентраций. Повышение уровня легирования крупными ионами Yb^{3+} , Er^{3+} кристаллической матрицы может быть реализовано за счет понижения размерности кристалла с помощью напыления высоколегированных пленок кристаллических соединений.

В данной работе рассмотрено нанесение легированных ионами Er^{3+} и Yb^{3+} нанокристаллических структур состава LiNbO_3 на поверхности монокристаллических подложек одноименного состава с низким или нулевым уровнем легирования. При нанесении использовались ориентированные подложки активированного Yb,Er:LiNbO_3 и неактивированные подложки LiNbO_3 .

Ниобат лития – традиционный нелинейно-оптический материал с выраженными поляризационно-зависимыми спектрами поглощения и люминесценции при его активировании оптической примесью [2,3]. В случае сохранения поляризационно-зависимых свойств наносимого покрытия на подложку речь идет о формировании упорядоченных структур на ориентированной кристаллической подложке, а в случае деполяризующего фактора покрытия данные свойства также проявят себя в оптическом диапазоне. Для проверки этой гипотезы и установлении оптических свойств и их поляризационной зависимости проводились исследования при различных режимах формирования керамического слоя.

1 Синтез образцов

Экспериментальные образцы были получены методом лазерного парофазного осаждения (англ. PLD – pulsed laser deposition). Схема используемого метода формирования нанокристаллических структур на поверхности монокристаллических подложек ниобата лития представлена на рис.1.

Для лазерной абляции использовался Nd:YAG лазер с энергией в импульсе 250 мДж на длине волны 1064 нм и длительностью импульса 15 нс. Частота следования импульсов составляла 1 Гц. Излучение лазера фокусировалось с помощью линзы в пятно размерами 0,5-1 мм. Напыление производилось в 2-3 этапа, общей длительностью 16-18 часов с полным выключением и охлаждением подложки, с переменной мощностью лазерного импульса, задаваемой уровнем накачки, без дефокусировки и нарушения оптической схемы абляции.

Для проведения качественных экспериментов для процесса лазерной абляции, была изготовлена мишень, состоящая из смеси

Nb_2O_5 , Li_2CO_3 и Er_2O_3 , в соотношении, соответствующему конгруэнтному составу ниобата лития по основным компонентам и уровню легирования Er_2O_3 10-20 ат.%. Из шихты прессовалась таблетка толщиной 1 мм без принудительного отсасывания воздуха из пор и отжигалась в течение суток при температуре 800-900 °С в присутствии кислорода. Мишень и подложка помещались под колпак вакуумного поста ВУП-5 и производилось лазерное испарение мишени. В результате PLD распределение частиц на поверхности кристалла было неравномерным и имело форму вытянутого пятна вдоль оси мишени (рис.1).

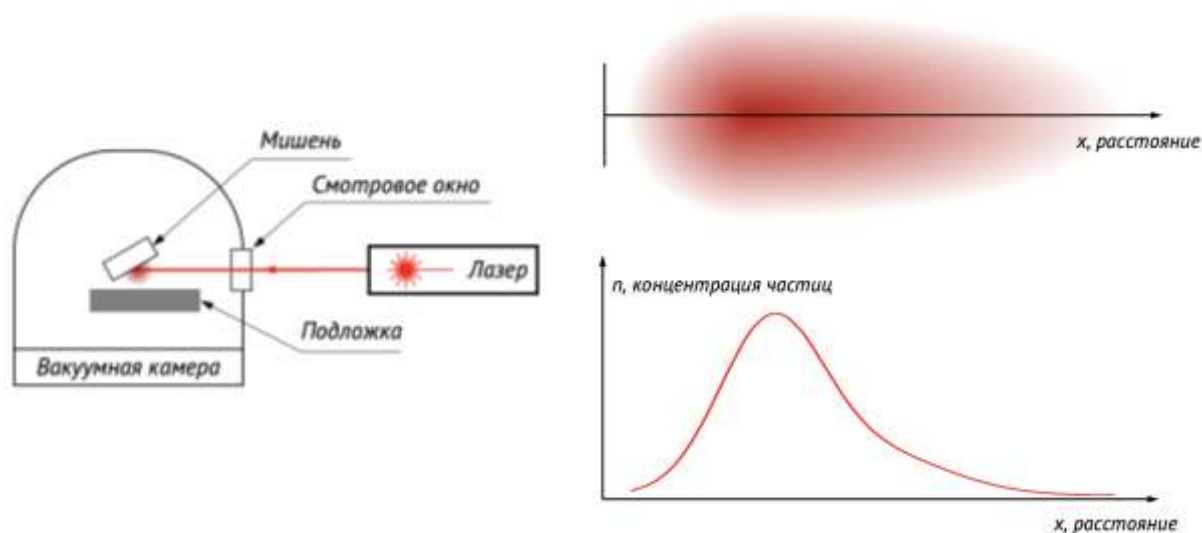


Рис.1. Схема установки по формированию структур методом лазерного парофазного осаждения и реализуемый градиент распределения частиц на поверхности кристалла и концентрационный профиль вдоль выделенной оси

Толщина напыления, определенная с помощью электронного микроскопа JOEUL составила 0,5 мкм (первый слой порядка 0,3 мкм, верхний слой 0,2 мкм). При дальнейшем исследовании фотографий полученных образцов керамики $\text{Er}:\text{LiNbO}_3$ на подложке $\text{Yb},\text{Er}:\text{LiNbO}_3$ обнаружены образования в виде вискеро́в (рис.2). Дисперсионный анализ синтезированных частиц методами электронной микроскопии [4] показал, что максимальная поверхностная плотность образования вискеро́в на подложке неактивированного LiNbO_3 составляет $0,4 \text{ мкм}^{-2}$, на

Er:LiNbO₃ 0,4 мкм⁻², а на подложке Yb,Er:LiNbO₃ 0,08 мкм⁻² (рис.2). Вискеры имеют вытянутое направление перпендикулярное плоскости напыления, а средний размер образований на подложке неактивированного LiNbO₃ составляет 1,26 мкм, на Er:LiNbO₃ 0,85 мкм, а на подложке Yb,Er:LiNbO₃ 1,9 мкм.

Для оценки влияния сформированных структур в керамическом слое Er:LiNbO₃ на люминесцентные свойства керамики производились поляризационные и температурные исследования.

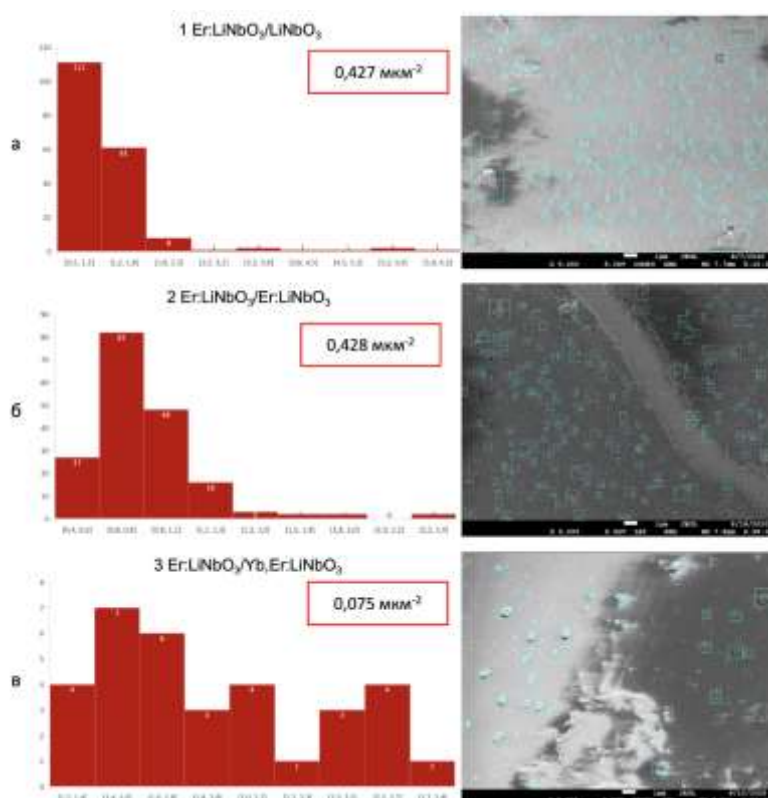


Рис. 2. Гистограмма распределения размера частиц и распознанные вискеры, сформированные на подложках LiNbO₃

2 Результаты и обсуждение

После оценки сформированного керамического слоя ниобата лития, активированного Er³⁺, методами оптической спектроскопии проводилось изучение спектрально-люминесцентных и кинетических свойств покрытий и подложек в температурном диапазоне 77-400 К, и в спектральном диапазоне 0,8 – 1,7 мкм и 2,8 – 3,0 мкм. При изучении спектральных свойств

полученных керамических структур применялись поляризационно-зависимые измерения.

Схема проведения экспериментов по получению температурных и поляризационных спектров поглощения и люминесценции включала в себя криостат, охлаждаемый до температуры кипения жидкого азота и поляризаторы, работающие в видимом и ИК диапазоне. В качестве приемника излучения использовался: лавинный фотодиод на основе InGaAs серии IG 17 для диапазона от 0,8 до 1,7 мкм, с пиковой длиной (1,55±0,1) мкм; фотоприемное устройство на основе ПЗС – линейки TCD 1304 AD Toshiba; фотоприемное устройство с фотосопротивлением PbSe для регистрации световых сигналов в диапазоне от 1000 до 4500 нм. В качестве опорного сигнала излучения использовались: лазерный диод с длиной волны генерации 980 нм (LDD-10); твердотельные лазеры: YLF:Nd, с длиной волны генерации 1,053 мкм, длительностью импульса 7 нс; YAG:Nd с длиной волны генерации основной гармоники 1,064 мкм, длительностью импульса 15 нс.

При изучении поляризованных спектров поглощения образцов в диапазоне 1,5 мкм наблюдались различия в спектрах, а именно, отношение σ - и π - компонент на длине волны 1530 нм при комнатной температуре и $T=77$ К для подложки оставалось практически одинаковым, в то время, как для подложки с нанесенным слоем Er:LiNbO₃ различия между σ - и π -компонентами спектра поглощения становятся больше. Данное увеличение интенсивности поглощения для подложки с нанесенной активированной керамикой происходит в основном за счет увеличения интенсивности поглощения π -компоненты падающей волны.

Также проводилось температурные исследования спектров кинетик затухания излучения в диапазоне 1,5 мкм (рис.3). Структура энергетических уровней ионов Er³⁺ подразумевает наличие нескольких каналов релаксации энергии электронного возбуждения с уровня ⁴I_{13/2}: ап-конверсия излучения в видимую часть спектра, излучение Er³⁺ в области 3 мкм. Данные энергетические схемы характеризуются различными временами релаксации или позволяют судить об эффективности 1,5 мкм

излучения косвенно. Поэтому основной акцент сделан на сопоставление спектров кинетик люминесценции в диапазоне 1450-1750 нм при их температурной, поляризационной или концентрационной (наличия слоя Er керамики) зависимости. При регистрации спектров кинетик затухания люминесценции использовался полупроводниковый лазерный диод, с длиной волны излучения 970 нм, длительностью импульса 5 мкс. Регистрация осуществлялась с помощью InGaAs фотодетектора и цифрового осциллографа Tektronix 4104B.

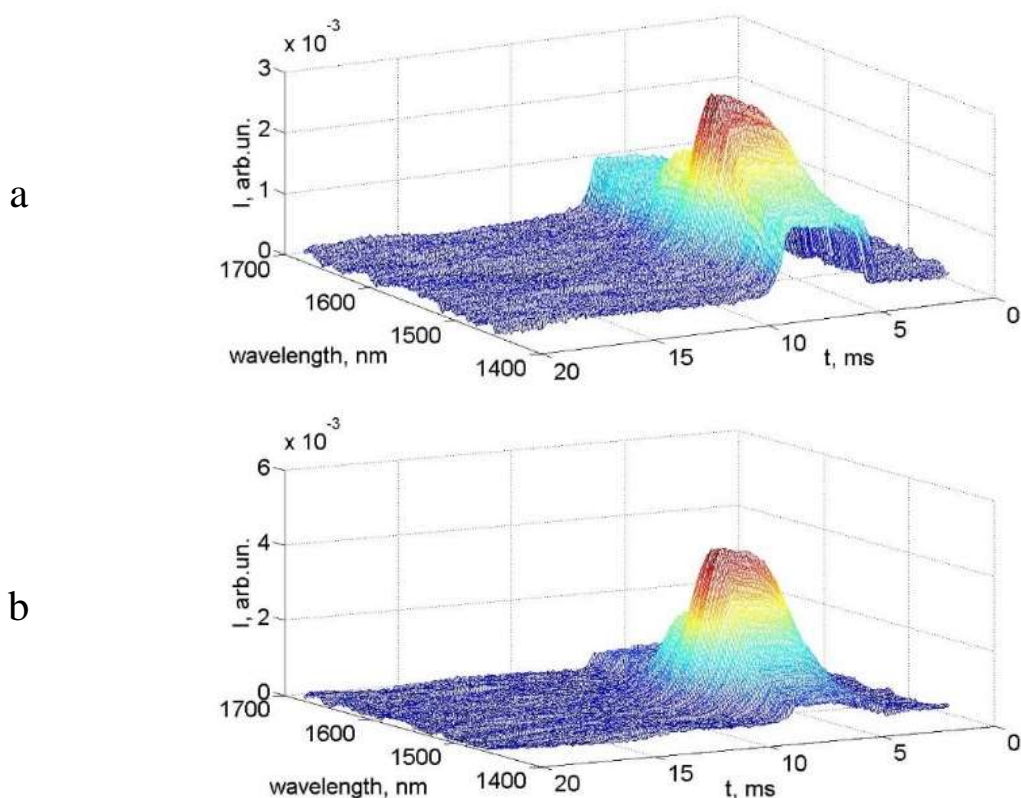


Рис. 3. Спектры кинетик люминесценции подложки Yb,Er:LiNbO₃ при T=300 K (a) и керамического слоя Er:LiNbO₃ на поверхности подложки Yb,Er:LiNbO₃ при T=300 K (b)

В данном случае наличие ориентированности нанесенного керамического слоя Er:LiNbO₃ на поверхность подложки Yb,Er:LiNbO₃ сопровождается в спектрах люминесценции трансформацией параметров канала релаксации: резким изменением критерия обмена в донорно-акцепторных парах Yb-Er при сопоставлении поверхностной люминесценции (спектров кинетик люминесценции) с объемной люминесценцией,

измеряемой в проходящих лучах при регистрации спектров кинетик люминесценции. Данное видоизменение представлено на рис.3а где виден участок разгорания, вызванный конечной длительностью импульса накачки 5 мкс и процессами энергообмена между донорами и акцепторами. В образцах с нанесенным керамическим слоем $\text{Er}:\text{LiNbO}_3$ перераспределение отношения доноров и акцепторов существенно меняется, что отражает изменение начальной стадии кинетик люминесценции (рис.3б). На верхнем спектре кинетик люминесценции начальная стадия выглядит более пологой, нежели начальная стадия образца с нанесенным слое керамики не содержащим Yb^{3+} . Спектр кинетик излучения в диапазоне 1,5 мкм имеет также поляризационную зависимость, аналогичную представленной для спектров поглощения.

С целью определения степени влияния на фоновые спектры структурированных по размерному фактору оптических материалов был проведен анализ динамики спектров излучения при различных температурах и поляризациях. Для оценки разупорядоченности среды, предложена методика, заключающаяся в анализе отношения спектров излучения подложки и/или спектров керамического слоя при различных температурах и поляризации в определенных спектральных диапазонах.

Выделение из спектров кинетик люминесценции спектров люминесценции при различных температурах измерения и поляризации регистрируемого излучения в диапазоне 1010-1150 нм, где оптическую активность проявляет только Yb^{3+} , входящий в подложку помогали оценивать изменение излучательного канала релаксации Yb^{3+} при нанесенном керамическом слое, содержащем Er^{3+} . Концентрация Er^{3+} в керамике более чем на порядок выше, чем в подложке, поэтому относительное изменение интенсивности люминесценции при изменении температуры в данном спектральном диапазоне выше в образцах с керамическим слоем. Отношение поляризованных спектров излучения при температуре 300 К и 77 К для образцов подложки в спектральном диапазоне 1010-1150 нм не превышает 2, только в случае керамического слоя с высокой концентрацией Er^{3+} при

снижении температуры для π -поляризации интенсивность люминесценции падает сильнее и указанное отношение увеличивается до 4-5. В диапазоне 1480-1650 нм, где оптическую активность проявляет только ион Er^{3+} , отношение интенсивности люминесценции при температуре 300 К и 77 К в случае σ -поляризации увеличивается более чем на порядок.

Проведенные спектрально-кинетические исследования в спектральном диапазоне 650-900 нм, характерном для процессов ап-конверсии, показали, что при снижении температуры с 300 К до 77 К соотношение интенсивностей полосы люминесценции на 840 нм для Er керамики уменьшается относительно неизменного соотношения интенсивностей полос на 670 нм для σ -поляризации. В остальных случаях при снижении температуры до 77 К интенсивность поляризованной люминесценции растет и для σ - и π -компонент в случае подложки и для π -компоненты Er керамики. Таким образом, ап-конверсия в Er керамике для σ -компоненты имеет менее выраженную температурную зависимость нежели для π -компоненты излучения накачки.

Заключение

В результате температурных поляризационных спектрально-кинетических исследований нанесенных керамических покрытий ниобата лития с ионами Er^{3+} на подложку $\text{LiNbO}_3:\text{Yb,Er}$ и неактивированную подложку LiNbO_3 подтвердилась поляризационная зависимость оптических свойств высоколегированных Er-покрытий. В данном случае наличие ориентированности нанесенного керамического слоя $\text{Er}:\text{LiNbO}_3$ на поверхность подложки $\text{Yb,Er}:\text{LiNbO}_3$ сопровождается в спектрах люминесценции трансформацией параметров канала релаксации в донорно-акцепторных парах Yb-Er при сопоставлении поверхностной люминесценции (спектров кинетик люминесценции) с объемной люминесценцией, измеряемой в проходящих лучах при регистрации спектров кинетик люминесценции.

Исследование поддержано FZEN-2023-0006.

Список литературы:

1. Bodziony T., Kaczmarek S.M., EPR and optical measurements of weakly doped LiNbO₃: Er // Physica B, 2007. P. 99–105.
2. Anikiev A.A., Sidorov N.V., Palatnikov M.N., Umarov M.F., Anikieva E.N., Parametrization of nonstoichiometric lithium niobate crystals with different states of defectivity // Opt. Mater., 2021. 110729 p.
3. Galutskiy V.V., Puzanovskiy K.V., Stroganova E.V., Polarization and temperature studies of the spectral luminescent properties of Er:LiNbO₃ ceramics on Yb substrate, Er:LiNbO₃ // Optics Communications, 2021. 127386 p.
4. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2021681995 «Дисперсионный анализ частиц по фотоизображению» Российская Федерация.: заявлено 20.12.2021 : опубликовано 28.12.2021 / Даньшин Д.А., Долгушин А.М., Бакуменко К.В., Пузановский К.В.

ИЗОПЕРИОДНЫЕ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ $\text{GaInP}_{\text{SbAs}}/\text{InAs}$ ДЛЯ ПЛАНАРНЫХ p - n -ФОТОДИОДОВ ВО ВЗАИМОСВЯЗИ С ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕМ

Л.С. Лунин, М.Л. Лунина, А.В. Донская

ФГБУН «Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук», Россия, 344006, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова

41

E-mail: lunin_ls@mail.ru

Методом зонной перекристаллизации градиентом температуры получены изопериодные гетероструктуры $\text{Ga}_z\text{In}_{1-z}\text{P}_x\text{Sb}_y\text{As}_{1-x-y}/\text{InAs}$ в спектральном диапазоне $1,24 \leq \lambda \leq 3,53$ мкм, на основе которых изготовлены планарные p - n -фотодиоды на длину волны 1,66 и 3,15 мкм. Достигнуты абсолютная спектральная чувствительность $S \sim 0,59$ А/Вт и быстродействие ~ 10 нс. Пороговая чувствительность для изготовленных фотодиодов находится в диапазоне $1 \cdot 10^{-10}$ – $6 \cdot 10^{-11}$ Вт при соотношении сигнал/шум 10.

Ключевые слова: спектральная чувствительность, пороговая чувствительность, дефектообразование, фотолюминесценция, быстродействие фотодиода.

Isoperiod heterostructures $\text{Ga}_z\text{In}_{1-z}\text{P}_x\text{Sb}_y\text{As}_{1-x-y}/\text{InAs}$ in the spectral range of $1.24 \leq \lambda \leq 3.53$ μm were obtained by the temperature gradient zone recrystallization method, on the basis of which planar p - n -photodiodes for wavelengths of 1.66 and 3.15 μm were manufactured. Absolute spectral sensitivity $S \sim 0.59$ A/W and response time of ~ 10 ns were achieved. The threshold sensitivity for the manufactured photodiodes is in the range of $1 \cdot 10^{-10}$ – $6 \cdot 10^{-11}$ W with a signal-to-noise ratio of 10.

Keywords: spectral sensitivity, threshold sensitivity, defect formation, photoluminescence, photodiode response time.

Введение

Применение p - i - n -фотодиодов, где поглощение излучения происходит в слое объемного заряда, вместо классических p - n -фотодиодов, позволило повысить пороговую чувствительность, быстродействие, а также расширить полосу поглощения для систем регистрации оптического излучения [1]. Другим путем повышения пороговой чувствительности и быстродействия

фотодиодов для систем оптической локации и дальнометрии является использование полупроводниковых прямозонных материалов A^3B^5 , имеющих высокие значения коэффициентов поглощения в спектральном диапазоне 1,24–3,53 мкм и малое время жизни неосновных носителей заряда. К таким материалам в первую очередь следует отнести полупроводниковые соединения GaInAsP [2–5] и GaInSbAsP [6–8]. Однако получение этих твердых растворов сопряжено с рядом трудностей: наличие обширной области несмешиваемости, узкий коридор значений переохлаждения, необходимого для эпитаксиального роста из жидкой фазы, вероятность формирования нестехиометрических составов и т.д. [8, 9]. Исследование гетероструктур на основе соединения A^3B^5 при создании лазеров и фотоприемников видимого и ИК-диапазонов представляет повышенные требования к их структурному совершенству и стабильности [1–3]. По этой причине пятикомпонентные твердые растворы GaInPSbAs изопериодные InAs являются перспективными материалами для приборов ИК оптоэлектроники, так как достигается возможность независимого управления шириной запрещенной зоны, периодом кристаллической решетки и коэффициентом термического расширения (КТР) [4, 6]. Целью данной работы является анализ фазовых равновесий гетеросистемы GaInPSbAs–InAs, выращивание изопериодных твердых растворов GaInPSbAs на подложках InAs и исследование их свойств для p – n –фотодиодов.

1 Теоретическая часть

Расчет периодов кристаллических решеток $a(x, y, z)$, ширины запрещенной зоны E_g и условий изопериодного замещения для твердых растворов $A_xB_{1-x}C_yD_zE_{1-y-z}$ проводили по уравнениям работ [10–12]. Для расчета фазовых равновесий в гетеросистеме GaInPSbAs–InAs использованы уравнения фазового равновесия «жидкость–твердое» в приближении регулярных растворов [13, 14] в интервале температур 773–973 К. При расчете фазовых равновесий в системе GaInPSbAs–InAs были использованы термодинамические параметры, оцененные в работах [15, 16]. Результаты расчетов приведены на рис. 1. В гетероструктуре $Ga_zIn_{1-z}P_xSb_yAs_{1-x-y}/InAs$ с увеличением

концентрации фосфора в твердой фазе изопериодические линии смещаются в сторону больших концентраций сурьмы y и меньших концентраций галлия z , как это видно из рис. 1а.

Отклонение от линейности функции $E_g(z)$ наблюдается в области составов с наибольшим упорядочением (рис. 1б), хотя в данной системе оно не велико. Действительно, величина $X_{\text{GaP}/xz}$ и $X_{\text{InSb}/y(1-z)}$ ненамного больше единицы. Наиболее сильно упорядочение влияет на изменение ширины запрещенной зоны от состава и в области максимума величины $\Delta a/a$ зависимость $E_g(z)$ меняет знак. При увеличении x соответствующие минимумы зависимости $E_g(z)$ смещаются в сторону меньших значений z . С ростом x величина E_g при фиксированном z увеличивается. В данной гетероструктуре имеются только прямозонные переходы. В табл. 1 приведены интервалы составов, в которых имеет место согласование КТР подложки и слоя (α) с различной точностью ($\delta\alpha$).

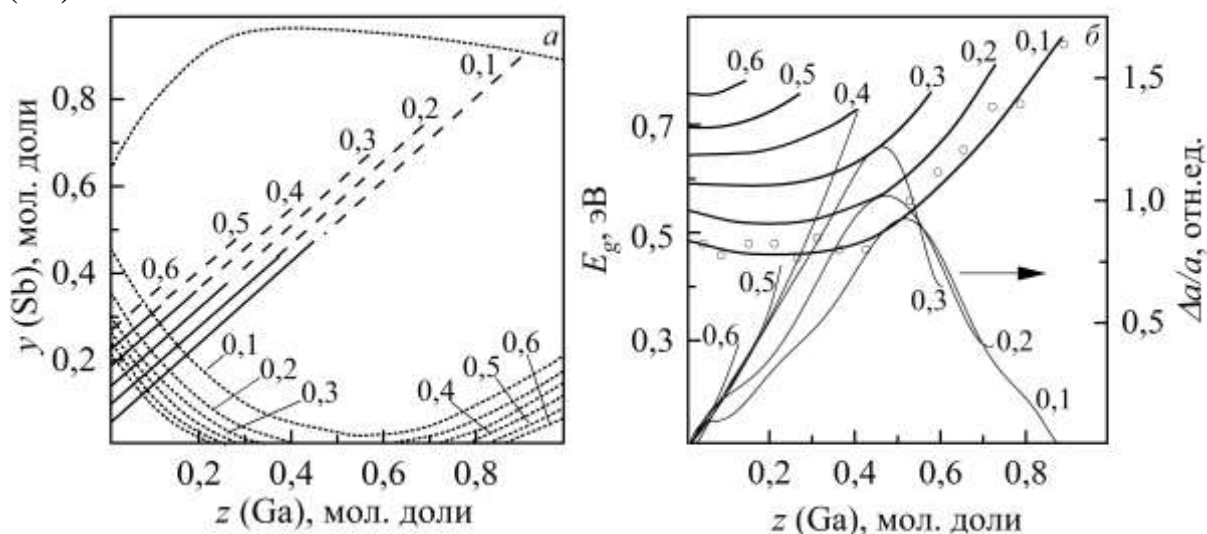


Рис.1. Концентрационные зависимости: а – изопериодических линий (сплошная линия) и областей несмешиваемости (точечная линия); б – ширины запрещенной зоны и эффекта упорядочения в гетероструктуре $\text{Ga}_z\text{In}_{1-z}\text{P}_x\text{Sb}_y\text{As}_{1-x-y}/\text{InAs}$. Значения x указаны на кривых

Анализ данных табл. 1 показывает, что согласование по КТР проявляется в достаточно широких интервалах z и с ростом концентрации фосфора улучшается. При малых z для этой системы разность КТР слоя и подложки практически равна нулю

и в этом отношении данная гетероструктура является «идеальной» [5].

Таблица 1. Области согласования по КТР твердого раствора $\text{Ga}_z\text{In}_{1-z}\text{P}_x\text{Sb}_y\text{As}_{1-x-y}$ с подложкой InAs

x	$\delta\alpha = 5\%$		$\delta\alpha = 20\%$		x	$\delta\alpha = 5\%$		$\delta\alpha = 20\%$	
	z_{\min}	z_{\max}	z_{\min}	z_{\max}		z_{\min}	z_{\max}	z_{\min}	z_{\max}
0,0	0,0	0,15	0,0	0,87	0,5	0,0	0,40	0,0	1,0
0,2		0,25		1,0	0,6	0,05	0,45		
0,3		0,30			0,7	0,10	0,52		
0,4		0,35			0,8	0,15	0,65		

На основе описанной нами ранее [7] методики был проведен расчет спинодальных изотерм и областей несмешиваемости в гетероструктурах $\text{Ga}_z\text{In}_{1-z}\text{P}_x\text{Sb}_y\text{As}_{1-x-y}/\text{InAs}$ (рис. 1а). Область несмешиваемости существенно расширяется с ростом содержания фосфора, и, следовательно, все больше изопериодических составов попадает в эту область. Однако рассогласование параметров решетки и слоя на величину $\delta\alpha = 0,1\%$ вызывает напряжение на гетерогранице, которые предотвращают спинодальный распад и увеличивают область существования твердых растворов [7]. Расчеты показали, что при снижении температуры ширина области существования твердых растворов GaInPSbAs уменьшается в соответствии со значениями мольных избыточных функций смешения компонентов в твердой фазе.

2 Экспериментальная часть

Выращивание твердых растворов GaInPSbAs осуществляется методом зонной перекристаллизации градиентом температуры (ЗПГТ) [17]. Подложкой служили пластины из арсенида индия, ориентированные в плоскости (100), n -типа проводимости с концентрацией носителей $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, жидкая зона представляла собой раствор-расплав (Ga, In, P, As, Sb). В качестве источника применяли предварительно синтезированные поликристаллы для получения толстых слоев толщиной более 50 мкм и пластины GaP и GaAs для тонких пленок. Толщина жидкой зона изменялась от 10 до 200 мкм. Печь позволяла изменять температуру от комнатной до 1000 К и градиент

температуры пределах 10–100°C/см. Камеру вначале откачивали до 10^{-3} Па, а затем наполняли водородом до 0,5 Па, процесс ЗПГТ проводили в протоке водорода.

Процессу роста твердых растворов предшествовало экспериментальное исследование поверхности ликвидуса системы Ga – In – P – Sb – As методом визуального термического анализа «in situ» по методике [15, 16]. Изучение кинетики роста проводилось по методике, изложенной в работах [4, 17].

Исследование топографии поверхности и состава гетероструктур GaInPSbAs/InAs проводили на атомно-силовом микроскопе (АСМ) Solver HV и сканирующем раствором электронном микроскопе Quanta-200. Методом масс-спектропии вторичных нейтральных частиц [18] были получены концентрационные профили GaInPSbAs, выращенные на подложках InAs.

Измерения фотолюминесценции проводили в спектральном диапазоне от 2000 до 3000 нм при температуре 300 К и в жидком азоте при 77 К в криостате с кварцевыми окнами. В качестве источника возбуждающего оптического излучения использовался инжекционный лазер с длиной волны 402 нм и мощностью излучения 8,5 мВт, фотодетектором служил германиевый фотодиод ФПУ ФДГ. Возбуждение фотолюминесценции осуществлялось со стороны эпитаксиальных слоев.

Определение несоответствия параметров решеток подложки и слоя, а также оценка кристаллического совершенства гетероструктур осуществлялись методом регистрации рентгеновской дифракции. Съемка кривых дифракционного отражения (КДО) рентгеновского излучения проводилась на высокоразрешающем рентгеновском дифрактометре ТРС-1 в двухкристальной геометрии с использованием медного излучения. Помимо измерения $\Delta a/a$ определялись и анализировались полуширины КДО от эпитаксиального слоя и подложки. Учитывалась также форма дифракционных кривых и наличие (отсутствие) интерференционных максимумов, несущих информацию о качестве поверхности слоя и планарности границы раздела слой/подложка.

Оже-электронные спектры получены на спектрометре ЭСО-3 с энергоанализатором типа «цилиндрическое зеркало».

Энергетическое разрешение, измеренное по пику упруго отраженных электронов, составляло 0,25 %. Измерения проводили при ускоряющем напряжении электронной пушки 3 кВ и токе пучка 3 мкА, при этом диаметр пучка составлял 5 мкм. Давление остаточных газов в камере спектрометра при измерениях было 10^{-9} мм.рт.ст.

3 Результаты и их обсуждение

С целью проверки адекватности модели регулярных растворов, использованной нами при расчете фазовых равновесий в системе Ga – In – P – Sb – As, экспериментальные исследования проводили для оптимальной температуры роста $T = 873$ К. Экспериментальную проверку расчетного ликвидуса пятикомпонентной системы проводили путем определения растворимости InAs в расплаве Ga – In – P – Sb – As по методу растворения подложки-источника. Составы жидкой фазы, необходимые для получения эпитаксиальных слоев твердых растворов с заданным содержанием компонентов, определяли, исходя из результатов расчета фазовой диаграммы. При этом концентрация сурьмы в жидкой фазе была неизменна и находилась на уровне $X_{Sb}^l = 0,4$, а содержание фосфора и галлия варьировалось. Результаты теоретических расчетов и экспериментальных измерений представлены в табл. 2. Как видно, получено хорошее качественное и удовлетворительное количественное соответствие между расчетными и экспериментальными данными. Сравнивая экспериментальные и расчетные данные концентрации галлия в жидкой фазе, можно убедиться, что экспериментальные величины меньше расчетных. Это обстоятельство требует наличия в расплаве большей концентрации галлия, чем указано в расчетных данных. Для мышьяка наблюдается достаточно хорошее совпадение расчета с экспериментальными данными. Все это позволяет говорить о корректном прогнозе параметров взаимодействия и адекватности модели.

Таблица 2. Сопоставление экспериментальных данных (под чертой) с расчетными (над чертой) для гетероструктуры GaInPSbAs/InAs

Состав жидкой фазы, ат.доли				Состав слоя, мол.доли			E_g , эВ, 300 К
$X_{As} \cdot 10^2$	X_{Sb}	$X_P \cdot 10^3$	$X_{Ga} \cdot 10^3$	X_{Ga}	X_P	X_{Sb}	
<u>1,05</u> 1,02	<u>0,401</u> 0,402	<u>1,34</u> 1,10	<u>0,00</u> 0,00	0,00	0,297	0,141	0,482
<u>0,91</u> 0,97	<u>0,414</u> 0,398	<u>1,361</u> 1,14	<u>0,672</u> 0,35	0,03	0,281	0,154	0,470
<u>1,01</u> 1,05	<u>0,435</u> 0,416	<u>1,176</u> 1,02	<u>1,58</u> 0,61	0,08	0,256	0,158	0,485

Скорость роста эпитаксиальных слоев в процессе ЗПГТ зависит от температуры, градиента температуры, состава и толщины жидкой зоны [4, 7]. Результаты измерений скорости роста эпитаксиальных слоев GaInPSbAs на подложках InAs приведены на рис. 2. Зависимость $v(l)$ была исследована в интервале 10–200 мкм. При очень малых толщинах ($l < 10$ мкм) стабильного движения зоны достичь не удалось, она распадалась на «капли». Возмущение зоны, вызываемое микронеровностями поверхности подложки, приводит к ее разрыву. Эксперименты по движению зоны $l > 250$ мкм не проводились, поскольку это усложняет формирование гетерокомпозиций. Как и следовало ожидать, согласно современной теории ЗПГТ, на полученных зависимостях $v(l)$ наблюдается область роста скорости ($l < 80$ мкм) и область постепенного уменьшения v при больших толщинах зон ($l > 120$ мкм). В первой области преобладает кинетический рост, в области спада скорости режим кристаллизации преимущественно диффузионный [4, 7]. С увеличением температуры и градиента температуры во всем интервале толщин зон и одном составе компонентов наблюдается увеличение скорости роста (рис. 2, кривые 1–2, 3–4). Увеличение доли мышьяка в жидкой зоне снижает скорость роста во всем диапазоне толщин зон, так как уменьшается при этом как диффузионный, так и кинетический параметры [4]. С ростом концентрации индия снижается скорость зоны в диффузионном режиме и увеличивается в кинетическом. Увеличение содержания фосфора и сурьмы приводит к небольшому уменьшению скорости движения зоны в диффузионном режиме $l > 100$ мкм и к резкому сдвигу переходной области (80–100 мкм)

в сторону тонких зон. Следовательно, имеет место некоторое уменьшение диффузионного параметра и значительное увеличение кинетических коэффициентов [4]. Исследования показали, что значительный вклад в скорость роста эпитаксиальных слоев твердых растворов GaInPSbAs вносит температура, ее градиент и толщина зоны. Состав жидкой зоны хоть и влияет, но не в значительной степени.

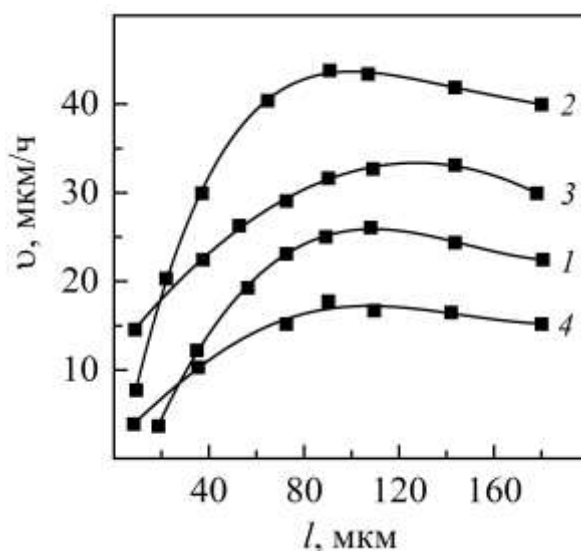


Рис. 2. Зависимость скорости роста твердого раствора GaInPSbAs на подложках InAs от толщины жидкой зоны при: 1 – $G = 20$ К/см, $T = 873$ К; 2 – $G = 60$ К/см, $T = 873$ К; 3 – $G = 40$ К/см, $T = 923$ К; 4 – $G = 40$ К/см, $T = 773$ К

Исследования состава толстых эпитаксиальных слоев GaInPSbAs(InAs) с помощью рентгеноспектрального микроанализатора показали однородное распределение компонентов по толщине за исключением переходной области, соответствующей составу блока-источника GaPAs [19]. Величина переходной области зависит от толщины жидкой зоны и начальной добавки сильно сегрегирующих компонентов. В случае отсутствия блока-источника в качестве подпитки компонентов с большим коэффициентом распределения, например, $K_P > 100$, наблюдается значительный спад концентрации по толщине слоя. Анализ Оже-электронных спектров тонких пленок (рис. 3) показал, что на поверхности гетероструктуры присутствуют все компоненты твердого раствора GaInPSbAs. С глубиной концентрация фосфора растет

(от поверхности к гетерогранице), концентрация остальных компонентов (Ga, In, Sb и As) остаются практически постоянной. Соотношение атомных концентраций P : Ga : Sb (6,25 : 2,25 : 1).

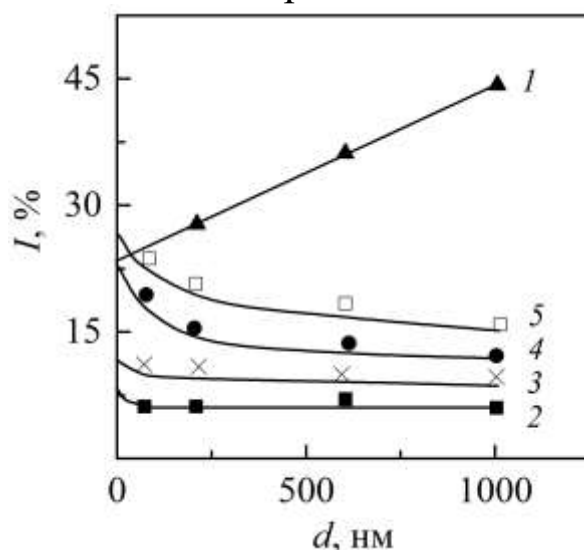


Рис. 3. Профиль распределения компонентов по глубине эпитаксиального слоя d твердого раствора GaInPSbAs: 1 – P; 2 – Sb; 3 – Ga; 4 – In; 5 – As

Качество поверхности и сколов гетероструктур зависело от согласования периодов решеток слоя и подложки [20]. Если периоды решеток слоя и подложки совпадают, то слои получаются зеркально-гладкие, а граница гетероструктуры планарная, без дефектов. Если значения $\Delta a/a < 0$, то происходит подтравливание подложки и граница становится не планарной и дефектной. Если $\Delta a/a > 0$, то слои испытывают напряжения сжатия. Исследования показали, что у всех изопериодных гетероструктур GaInPSbAs/InAs полуширина КДО у слоев составляет не более 40", но не меньше, чем у подложки. Типичная КДО от зеркальной поверхности изопериодной гетероструктуры GaInPSbAs/InAs приведена на рис. 4.

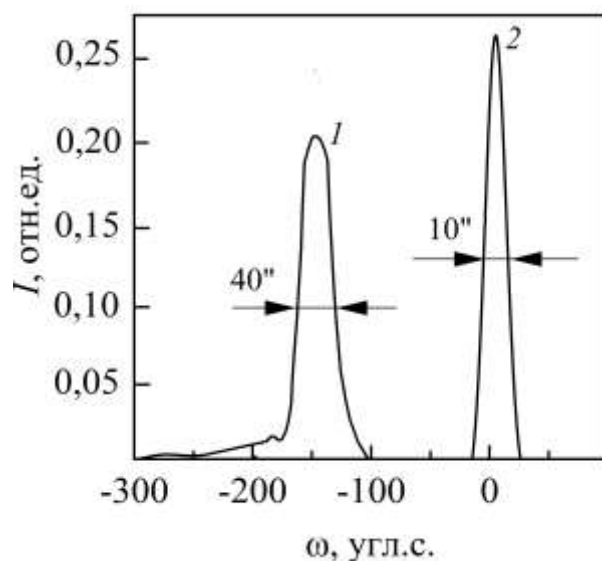


Рис. 4. Кривая дифракционного отражения гетероструктуры GaInPSbAs/InAs при $\Delta a/a = 1,4 \cdot 10^{-3}$: 1 – слой; 2 – подложка

Результаты измерений полуширины линии качания дифракционного отражения для изопериодных гетероструктур $\text{Ga}_z\text{In}_{1-z}\text{P}_x\text{Sb}_y\text{As}_{1-x-y}/\text{InAs}$, выращенных при различных значениях градиента температуры и толщины зоны представлены на рис. 5. Видно, что с увеличением градиента температуры совершенство эпитаксиальных слоев ухудшается и $B_{H/2}$ достигает значительных величин при $G > 60$ К/см. Это обусловлено тем, что при $G > 60$ К/см нарушается тепловое и диффузионное равновесия, вследствие чего нарушается стабильность фронта кристаллизации и возникают микровключения на гетерогранице. Сравнение кривых 1 и 2 показывает, что для гетероструктур с $\Delta a/a < 0$ при всех градиентах температуры полуширина кривых качания значительно выше, чем в случае $\Delta a/a = 0$.

Результаты исследования $B_{H/2}$ от толщины жидкой зоны (рис. 5, кривая 3) показали, что для тонких зон $l < 60$ мкм наблюдается значительное ухудшение качества эпитаксиальных слоев GaInSbAsP, особенно это проявляется для нанослоев 30–100 нм. При достаточно тонких зонах не происходит полного растворения зерен при перекристаллизации источника-поликристалла GaPAs с блоками до 30 мкм, в результате в эпитаксиальных нанослоях наблюдаются нановключения и соответственно, нарушение планарности гетерограницы и однородности по составу. Для толщин зон $120 < l < 180$ мкм

наблюдается наименьшее значение $B_{H/2}$. Дальнейшее увеличение толщины зоны приводит к увеличению градиента температур, вследствие чего нарушается стабильность фронта кристаллизации и возникают отклонения от стехиометрического состава из-за несоответствия скоростей кристаллизации растворения на границах жидкой зоны [7].

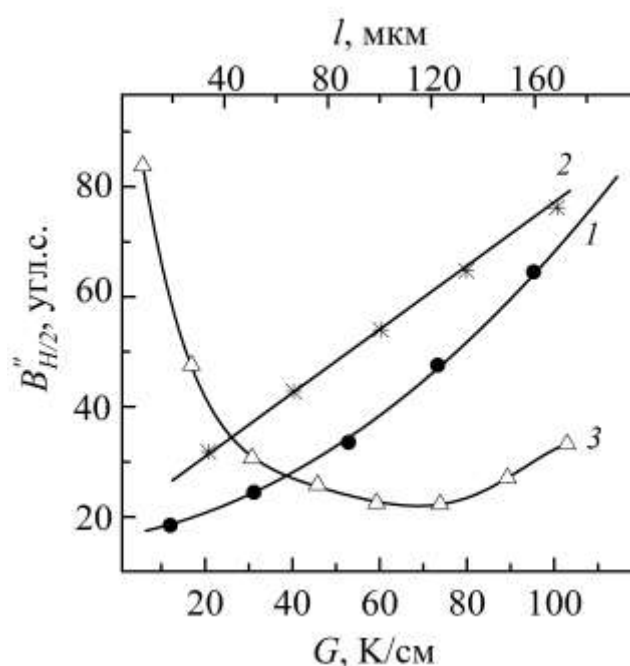


Рис. 5. Зависимость ширины линий качания на половине высоты $B_{H/2}$ для гетероструктуры GaInPAsSb/InAs от градиента температуры G при: 1 – $l = 120$ мкм и $\Delta a/a = 0$; 2 – $l = 120$ мкм и $\Delta a/a < 0$; 3 – от толщины зоны при $G = 60$ К/см

Люминесцентные характеристики изопериодных гетероструктур GaInPSbAs/InAs определялись при 77 К. Типичный спектр фотolumинесценции, снятый с твердых растворов GaInPSbAs изопериодных с InAs, представлен на рис. 6. Длина волны фотolumинесценции твердых растворов, измеренная при 77 К находилась в пределах 2,1–2,6 мкм. Для выполнения условия изопериодического замещения необходимо снижение содержания фосфора в твердой фазе, что уменьшает E_g . А увеличение концентрации Ga, In в твердом растворе при сохранении изопериодичности подложке InAs, не приводит к изменению E_g в довольно широком диапазоне составов. Спектры люминесценции при 77 К имели несколько максимумов. Интенсивность высокоэнергетических пиков не менялась при

малых изменениях содержания арсенида галлия и арсенида индия в гетероструктуре GaInPSbAs/InAs. Низкоэнергетические пики, обусловленные комплексобразованием Р и GaAs, Р и InAs, имели относительную интенсивность не более 0,3.

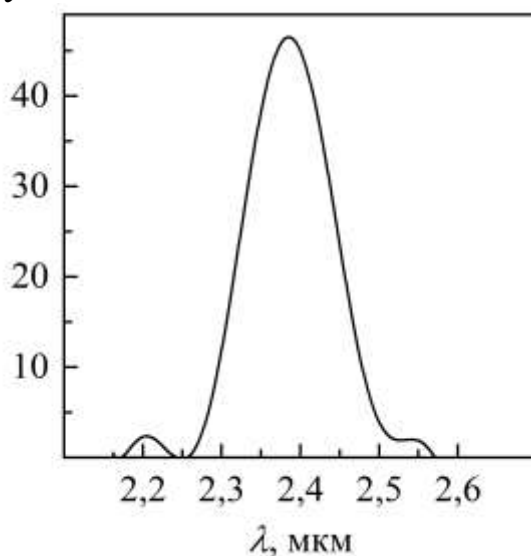


Рис. 6. Спектр фотолюминесценции гетероструктуры GaInPAsSb/InAs при $T = 77$ К

На основе полученных гетероструктур GaInPSbAs/InAs были изготовлены планарные p - n -фотодиоды. Эпитаксиальная структура фотодиода ($\lambda = 1,66$ мкм) состояла из верхнего слоя p^+ -InAs ($1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) толщиной 0,5 мкм, поглощающего слоя n^0 -Ga_{0,8}In_{0,2}P_{0,1}Sb_{0,8}As_{0,8} ($1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$) толщиной 0,8 мкм и подложки n^+ -InAs ($3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$). Диаметр фоточувствительности области составлял 800 мкм. Емкость p - n -перехода составляла ~ 1 пФ. Экспериментальные спектры фоточувствительности планарных фотодиодов приведены на рис. 7. Максимальное значение спектральной чувствительности p - n -фотодиода на основе изопериодной гетероструктуры Ga_{0,8}In_{0,2}P_{0,1}Sb_{0,8}As_{0,1}/InAs (рис. 7, кривая 1) достигало 0,59 А/Вт (0,95 отн.ед.) в диапазоне 1,64–1,68 мкм. Область спектральной чувствительности на уровне 0,5 от максимальной находилась в пределах 0,48–0,82 мкм. Для неизопериодных гетероструктур Ga_{0,6}In_{0,4}P_{0,3}Sb_{0,2}As_{0,5}/InAs (рис. 7, кривая 2) и Ga_{0,5}In_{0,5}P_{0,5}Sb_{0,3}As_{0,2}/InAs (рис. 7, кривая 3) максимумы спектральной чувствительности приходились на 1,57–1,80 мкм и 1,55–2,00 мкм и достигали 0,70 отн.ед. и 0,44 отн.ед, соответственно.

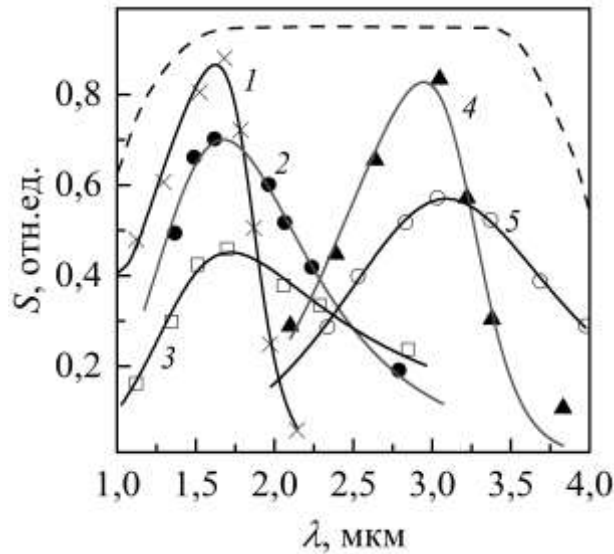


Рис. 7. Спектры фоточувствительности *p-n*-фотодиодов на основе гетероструктур: 1 – $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{P}_{0,1}\text{Sb}_{0,8}\text{As}_{0,1}/\text{InAs}$; 2 – $\text{Ga}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{P}_{0,3}\text{Sb}_{0,2}\text{As}_{0,5}/\text{InAs}$; 3 – $\text{Ga}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{Sb}_{0,3}\text{As}_{0,2}/\text{InAs}$; 4 – $\text{Ga}_{0,4}\text{In}_{0,6}\text{P}_{0,3}\text{Sb}_{0,5}\text{As}_{0,2}/\text{InAs}$; 5 – $\text{Ga}_{0,2}\text{In}_{0,8}\text{P}_{0,4}\text{Sb}_{0,4}\text{As}_{0,2}/\text{InAs}$

Высокие значения спектральных характеристик для изопериодной структуры $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{P}_{0,1}\text{Sb}_{0,8}\text{As}_{0,1}/\text{InAs}$ объясняются в первую очередь высоким качеством эпитаксиальных слоев твердого раствора GaInSbAsP , обеспечивающих большую диффузионную длину фотогенерированных носителей. По данным измерений, проведенных с использованием метода фото ЭДС, диффузионная длина неосновных носителей заряда в изопериодных гетероструктурах $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{P}_{0,1}\text{Sb}_{0,8}\text{As}_{0,1}/\text{InAs}$ была порядка $\sim 3,0$ мкм. Для неизопериодных гетероструктур низкие значения спектральных характеристик объясняется дефектностью гетероструктур $N_d = 10^6\text{--}10^7 \text{ см}^{-2}$.

На рис. 7 кривая 4 приведен спектр фоточувствительности *p-n*-фотодиода на основе изопериодной гетероструктуры $\text{Ga}_{0,4}\text{In}_{0,6}\text{P}_{0,3}\text{Sb}_{0,5}\text{As}_{0,2}/\text{InAs}$ (рис. 1а, изолиния $x = 0,3$) на длину волны $\lambda = 3,15$ мкм. Кривая 5 соответствует неизопериодной гетероструктуре $\text{Ga}_{0,2}\text{In}_{0,8}\text{P}_{0,4}\text{Sb}_{0,4}\text{As}_{0,2}/\text{InAs}$ с плотностью дислокаций $N_d = 1 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$.

Обратные ветви вольтамперных характеристик *p-n*-фотодиодов на основе $\text{GaInSbPAs}/\text{InAs}$ приведены на рис. 8. Величины пробивного напряжения *p-n*-фотодиода на 1,66 мкм напряжение $U_{np} = 5,5 \text{ В}$ (рис. 8, кривая 1) и на длину волны

3,15 мкм $U_{np} = 4,2$ В (рис. 8, кривая 2). Характер начала пробоя свидетельствует о влиянии краевого эффекта, связанного с состоянием границы раздела пассивирующий диэлектрик-полупроводник. Однако уровень плотности темного тока $(1-5) \cdot 10^{-5}$ А/см² и характер ее зависимости от напряжения при $U < U_{np}$ указывает на вероятное преобладание генерационно-рекомбинационной составляющей темного тока и отсутствие утечки по границе раздела диэлектрик-полупроводник.

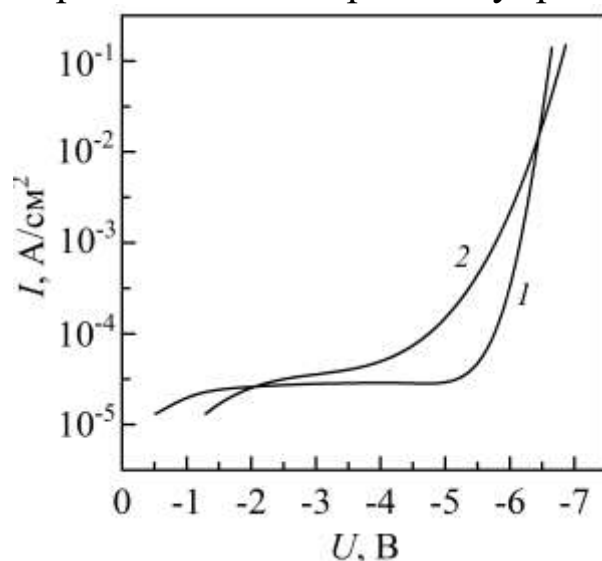


Рис. 8. Обратные ветви вольт-амперных характеристик p - n -фотодиодов, изготовленных на основе гетероструктур: 1; 2 –

Пороговая чувствительность P_{th} измерялась на частоте 800 Гц. Полоса пропускания измерительного тракта составляла 100 Гц. Минимально регистрируемая пороговая чувствительность p - n -фотодиода не превышала 10^{-11} Вт при соотношении сигнал/шум 10. Измеренные значения P_{th} для изготовленных p - n -фотодиодов находилась в диапазоне 10^{-10} – 10^{-11} Вт. Быстродействие фотодиодов оценивалось по обратной переходной характеристике (время спада фотосигнала). При подаче отрицательного смещения ~ 5 В на фотодиод, время спада импульса фотоответа (от $0,9I_{max}$ до $0,1I_{max}$) составляло ~ 10 нс. Следует отметить, что время нарастания фотосигнала (прямая переходная характеристика) было сопоставимо с временем спада.

Заключение

Изопериодные твердые растворы GaInPSbAs контролируемые по толщине, составу и структурному

совершенству, могут быть выращены на подложках InAs в поле температурного градиента из жидкой фазы. Однородное распределение компонентов по толщине достигается при использовании перекристаллизуемого источника GaPAs, жидких зон с толщиной более 80 мкм и градиентом температуры меньше 60 К/см. Теоретический анализ фазовых равновесий показал удовлетворительное согласие с экспериментальными данными, что позволяет говорить о корректном прогнозе параметров взаимодействия и адекватности модели расчета гетерофазных равновесий в системе GaInPSbAs–InAs.

Основными параметрами, определяющими качество поверхности, структурные и люминесцентные свойства изопериодных твердых растворов GaInPSbAs, выращенных на подложках InAs являются состав раствора-расплава и источника, толщина жидкой зоны, температура и градиент температуры. Зеркальная поверхность эпитаксиальных слоев твердых растворов GaInPSbAs(InAs) и планарная гетерограница без дефектов получают в случае $G < 40$ К/см и $\Delta a/a \approx 0$.

Методом зонной перекристаллизации градиентом температуры впервые выращены изопериодные гетероструктуры GaInPSbAs/InAs и на их основе изготовлены планарные *p-n*-фотодиоды на длину волны 1,66 и 3,15 мкм с достаточно высокой абсолютной спектральной чувствительностью и быстродействием.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ ЮНЦ РАН № 125011200142-7.

Список литературы:

1. Л.М. Долгинов, П.Г. Елисеев, И. Исмаилов. Инжекционные излучательные приборы на основе многокомпонентных полупроводниковых твердых растворов // Итоги науки и техники. Радиотехника. – 1980. – Т. 21. – №3. – С. 115.
2. C. Ma, M. Dech, L. Tarof, I. Yn // IEEE Trans. Electron Devices. – 1995. – V. 42. – no. 5. – P. 810.
3. V.P. Khvostikov, L.S. Lunin, V.V. Kuznetsov, V.I. Ratushny, E.V. Oliva, O.A. Khvostikova, M.Z. Shvarts. InAs based multicomponent solid

solutions for thermophotovoltaic converters // Tech. Phys. Lett. – 2003. – V. 29. – no. 10. – P. 851–852. DOI: 10.1134/1.1623867

4. В.П. Лозовский, Л.С. Лунин. Пятикомпонентные твердые растворы соединений A^3B^5 (Новые материалы оптоэлектроники). Ростов н/Д: Издательство Ростовского университета, 1992. – 193 с.

5. Zh.I. Alferov. The history and future of semiconductor heterostructures // Semiconductors. – 1998. – V. 32. – no. 1. – P. 1–14. DOI: 10.1134/1.1187350

6. В.В. Кузнецов, Л.С. Лунин, В.И. Ратушный. Гетероструктуры на основе четверных и пятерных твердых растворов соединений A^3B^5 . Ростов н/Д: Издательство Северо-Кавказского научного центра ЮФУ, 2003. – 376 с.

7. D.L. Alfimova, L.S. Lunin, M.L. Lunina. Growth and properties of $Ga_yIn_{1-y}P_zAs_{1-x-z}Bi_x$ solid solutions on GaP substrates // Inorg. Mater. – 2014. – V. 50. – no. 2. – P.113–119. DOI: 10.1134/S0020168514020010

8. Л.С. Лунин, А.В. Благин, Д.Л. Алфимова. Физика градиентной эпитаксии многокомпонентных полупроводниковых гетероструктур. Ростов н/Д: СКНЦ ВШ, 2008. – 212 с.

9. Л.С. Лунин, И.А. Сысоев. Техника градиентной эпитаксии полупроводниковых гетероструктур электронной техники. Ростов н/Д: СКНЦ ВШ, 2008. – 160 с.

10. В.Н. Лозовский, Л.С. Лунин, Т.А. Аскарян. Метод расчета изопараметрических составов и ширины запрещенной зоны в пятикомпонентных твердых растворах на основе соединений A^3B^5 // Изв. вузов. Физика. – 1989. – Т. 32. – № 7. – С. 41–47.

11. В.Н. Лозовский, Л.С. Лунин, Т.А. Аскарян. О согласовании параметров кристаллической решетки и коэффициентов термического расширения в пятикомпонентных гетероструктурах на основе соединений A^3B^5 // Изв. вузов. Физика. – 1989. – Т. 32. – № 1. – С. 59–64.

12. В.Н. Лозовский, Л.С. Лунин, Т.А. Аскарян. Термодинамический анализ устойчивости пятикомпонентных твердых растворов соединений A^3B^5 // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1989. – Т. 25. – № 4. – С. 540–546.

13. В.Н. Лозовский, Л.С. Лунин, Т.А. Аскарян. Физико-химические равновесия в пятикомпонентных полупроводниковых системах из соединений A^3B^5 // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1989. – Т. 25. – № 11. – С. 1778–1786.

14. В.В. Кузнецов, П.П. Москвин, В.С. Сорокин. Неравновесные явления при жидкостной гетероэпитаксии полупроводниковых твердых растворов. Москва: Металлургия, 1991. – 175 с.

15. В.В. Кузнецов, Е.А. Когновицкая, М.Л. Лунина, Э.Р. Рубцов. Висмут в четверных и пятерных твердых растворах на основе соединений A^3B^5 // Журнал физической химии. – 2011. – Т. 85. – № 12. – С. 2210.
16. Б.М. Синельников, М.Л. Лунина. Неорганические материалы. – 2012. – Т. 48. – № 9. – С. 995.
17. В.Н. Лозовский, Л.С. Лунин, В.П. Попов. Зонная перекристаллизация градиентом температуры полупроводниковых материалов. Москва: Металлургия, 1987. – 232 с.
18. А.В. Благин, Д.П. Валюхов, Л.С. Лунин, Р.В. Пигулев, И.М. Хабибулин. Масс-спектроскопическое исследование гетероструктуры GaInPAsSb/GaSb // Неорганические материалы. – 2008. – Т. 44. – № 8. – С. 903–905.
19. В.И. Буддо, В.Н. Лозовский, Л.С. Лунин, И.Е. Марончук. Микроэлектроника АН СССР. – 1978. – Т. 7. – вып. 1. – С. 70.
20. Д.Л. Алфимова, Л.С. Лунин, М.Л. Лунина. Влияние условий выращивания на качество поверхности и структурное совершенство многокомпонентных гетероструктур соединений A^3B^5 // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2014. – № 6. – С. 103. DOI: 10.7868/S0207352814050023

ТВЕРДОТЕЛЬНОЕ ПРОИСХОЖДЕНИЕ КОРОНАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

В.Е. Лысенко, А.Л. Иванов, В.А. Иванов

*Кубанский государственный университет,
350040, ул. Ставропольская 149, г. Краснодар, Россия
E-mail: lysenko-work-4@yandex.ru*

The article examines the profile of coronal lines. It is shown that the Voigt profile is satisfactorily superimposed on the observed profile at different temperatures. An assumption is made about the solid-state origin of the coronal lines.

Загадочное в своей физической сущности явление – повышение температуры газовой среды внешних оболочек Солнца с высотой – является нерешенной задачей фундаментальной физики.

Спектр солнечной короны на фоне слабого континуума содержит ряд эмиссионных линий – так называемые корональные линии. Идентификация этих линий предложена на основе подхода изоэлектронных последовательностей, впервые развитого Бенгтом Эдленом. [1] Последовательность линий в спектрах ионов одного изоэлектронного ряда должна быть одинаковой, но по мере роста зарядового числа ядра модуль энергии электронов увеличивается, а линии спектра сдвигаются в сторону коротких волн.

Ни одна из корональных линий не наблюдалась в лабораторных условиях. [2]

Важной характеристикой спектральных линий является профиль интенсивности. На рисунке 1 показаны профили нескольких корональных линий на разной высоте над лимбом, характеризующейся угловым расстоянием в секундах, взятые из препринта [3]. Измеренные данные интенсивности излучения даны крестами. Сплошные линии, нанесенные поверх измеренных данных, показывают подогнанные авторами гауссовы профили. Значения внутри каждого графика, данные в правом верхнем углу, являются значениями ширины линии на

полувысоте и соответствующие погрешности. На рисунке нанесены идентифицированные авторами уже настоящей статьи линии поглощения, а также измеренные длины волн самих корональных линий.

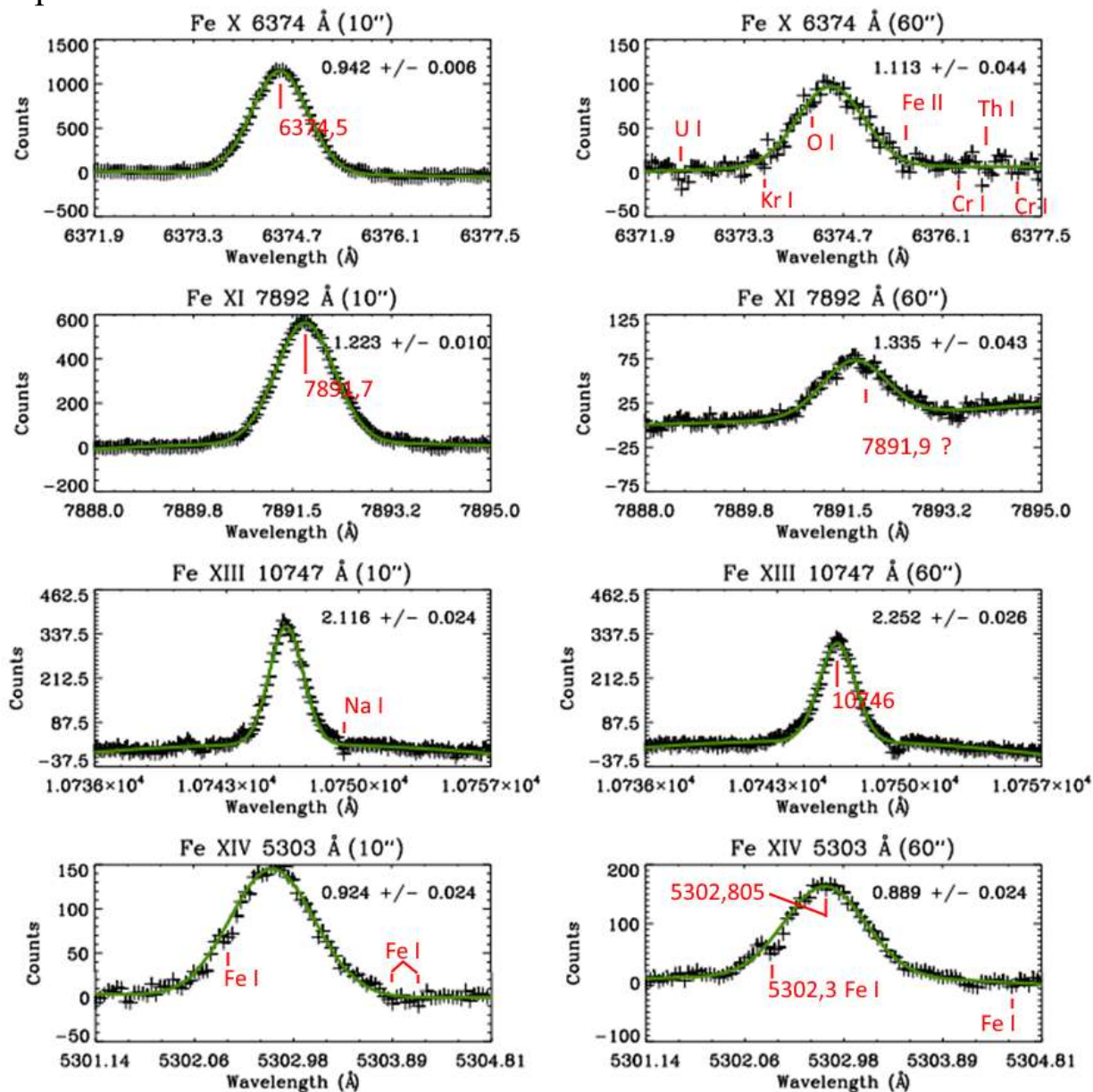


Рис. 1. Профили четырех эмиссионных линий на двух разных высотах (10'' и 60'') от края диска [3]

В публикации [3] внятно не указано, для какой температуры построен гауссов профиль линий. Температурой среды, в которой формируются данные спектральные линии, считается значение порядка 1 млн. К. Также из упомянутой статьи не ясно, на каких основаниях авторами был использован гауссов профиль линии.

Известно, что наиболее полно с точки зрения статистической физики профиль спектральной линии описывается распределением Фойгта, являющимся сверткой гауссового и лоренцевого профилей.

На реальный профиль спектральных линий может быть наложен фойгтовский профиль не только для температуры 1000000 K, но и для температуры ниже 6000 K, характерной для нижней фотосферы.

Распределение Фойгта рассчитано численным интегрированием методом прямоугольников с мелким шагом.

На зеленую линию 5303 Å ложится фойгтовский профиль Fe, масса 55.847 а.е.м., 1000000 K, концентрация среды $3 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$, скорость турбулентного движения среды 18 км/с. Он проведен сплошной линией.

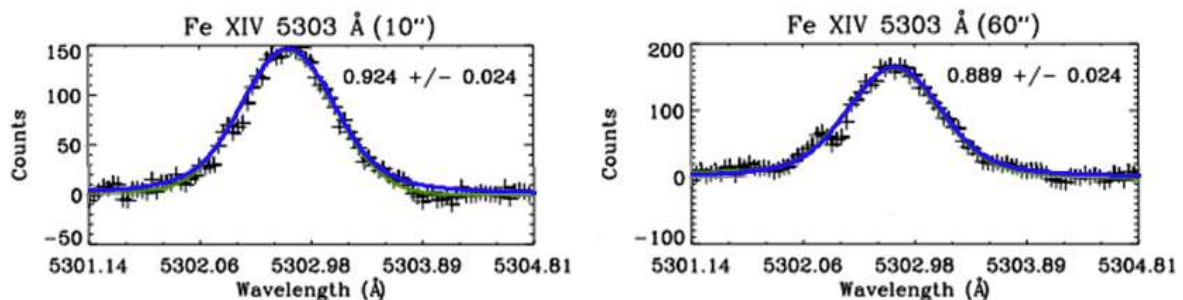


Рис. 2. Профили зеленой корональной линии по распределению Фойгта при температуре 1000000 K

Также хорошо ложится фойгтовский профиль для Ti, масса 47.88 а.е.м., 4800 K, концентрация среды $5.4 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$, турб. скорость 21 км/с, $\lambda=5302.78 \text{ Å}$. Дальше от лимба фойгтовский профиль для Ti тоже ложится неплохо, масса 47.88 а.е.м., 3900 K, концентрация среды $7 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$, турбулентная скорость 20 км/с, $\lambda=5302.805 \text{ Å}$. Титан был взят для расчета на том основании, что рядом с корональной линией имеется линия Ti I 5300,016 Å.

На красную линию 6374 Å вблизи лимба фойгтовский профиль ложится удовлетворительно, взят для Cr, масса 52 а.е.м., 2700 K, концентрация среды $5 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$, турбулентная скорость 16 км/с, $\lambda=6374.51 \text{ Å}$. На ту же линию вдали от лимба фойгтовский профиль ложится хорошо, взят для Cr, масса 52 а.е.м., 2200 K, концентрация среды $9 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$, турбулентная скорость 18 км/с, $\lambda=6374.55 \text{ Å}$.

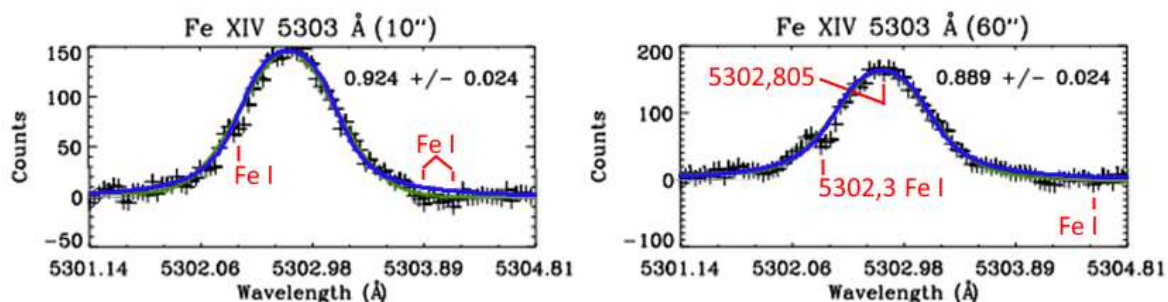


Рис. 3. Профили зеленой корональной линии по распределению Фойгта слева – вблизи от лимба при 4800 К, справа – вдали от лимба при температуре 3900 К

Хром взят на том основании, что имеет в своем спектре линию 6374,6 Å, близкую к значению таковой корональной линии.

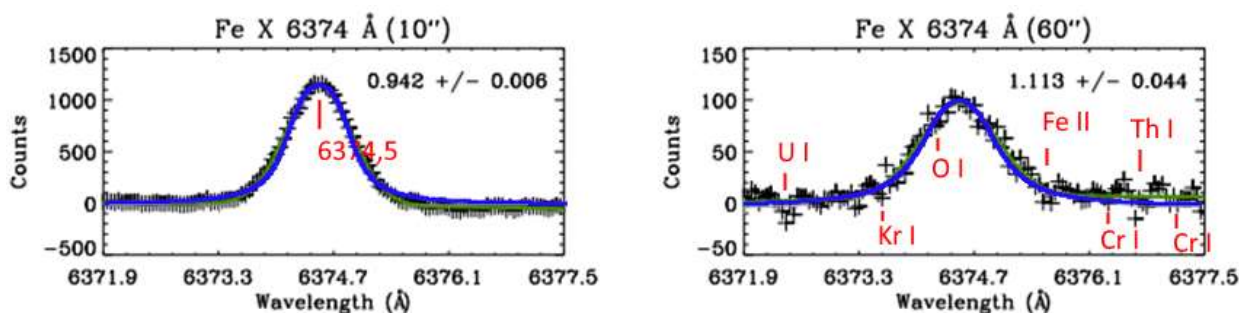


Рис. 4. Профили красной корональной линии по распределению Фойгта слева – вблизи от лимба при 2700 К, справа – вдали от лимба при температуре 2200 К

Уже видно, что удовлетворительное совпадение реального профиля линии с распределением Фойгта возможно не при единственном наборе его параметров: концентрации среды, скорости ее движения, температуры. Поэтому совпадение профиля корональной линии с фойгтовским или гауссовым распределением ничего не доказывает: ни высокой температуры околосолнечной среды, ни того, что дискретный спектр короны излучают уединенные ионы.

Интересным показался тот факт, что для наилучшего совпадения реального и фойгтовского профилей линий вдали от лимба пришлось устанавливать большую концентрацию частиц, чем вблизи от лимба. Увеличение концентрации с высотой выглядит не менее парадоксально, чем повышение температуры с высотой – общепринятое мнение в настоящее время.

Эту странность можно попытаться объяснить, если принять, что дискретное излучение короны порождается люминесцентным свечением твердых частиц, непрерывно падающих на Солнце из космического пространства (по мере приближения к поверхности Солнца твердые частицы распадаются). Этим же можно предварительно объяснить сдвиг линий относительно лабораторных значений. Твердые частицы содержатся в зодиакальном свете – наблюдаемом облаке твердых микрочастиц вблизи эклиптики. Большое значение ширины корональных линий можно объяснить высокой степенью нагрева твердых частиц в верхней атмосфере Солнца. Предполагаемый состав частиц – оксид или гидрид кремния с примесями титана, хрома, железа. Предположение о составе сделано на том основании, что это самые распространенные элементы на Земле. Данное предположение нуждается в дальнейшем теоретическом и экспериментальном обосновании.

Список литературы:

1. Swings, P. Edlén's Identification of the Coronal Lines with Forbidden Lines of Fe X, XI, XIII, XIV, XV; Ni XII, XIII, XV, XVI; Ca XII, XIII, XV; A X, XIV. / P. Swings // The Astrophysical Journal. – 1943. – July. – P. 116 – 128. – URL: <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1943ApJ....98..116S> (дата обращения: 25.08.2025).
2. Лысенко, В. Е. Подход к идентификации корональных линий, развитый в XX веке./ В.Е. Лысенко, А.Л. Иванов, В.А. Иванов // Современные проблемы физики, биофизики и инфокоммуникационных технологий. Коллективная монография. Выпуск 14. – Краснодар: ЦНТИ, 2024. – С. 51 – 63.
3. Prasad, S. K. Variation of Emission Line Width in Mid- and High-Latitude Corona. / S. K. Prasad, J. Singh, D. Banerjee. // Arxiv.org [сайт] – SOLA: SOLA2099.tex; 23 October 2018; 18:37. – URL: <https://arxiv.org/pdf/1210.6434> (дата обращения 17.09.2025).

О ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ АСПЕКТАХ НАРАЩИВАНИЯ ГЕТЕРОСТРУКТУР МЕТОДОМ МОС-ГИДРИДНОЙ ЭПИТАКСИИ

Р.Ю. Кривко, А.Ф. Скачков, В.В. Олейник, А.В.Тихонов

*АО «Сатурн», 350072, Краснодар, Солнечная 6
e-mail: krivko@saturn-kuban.ru*

The process of eliminating the causes of increased formation of foreign particles on the surface of epitaxial structures is considered. The presence of foreign particles was a limiting factor in increasing the electrical characteristics of triplejunction solar cells GaInP/GaAs/Ge.

Благодаря целому ряду достоинств метод МОС - гидридной эпитаксии превратился в один из наиболее гибких и производительных методов, позволяющих решать сложные задачи современной технологии полупроводниковых структур, включая создание низкоразмерных структур.

В настоящее время метод МОС – гидридной эпитаксии успешно используется для промышленного изготовления эпитаксиальных структур, предназначенных для применения в современной микро- и оптоэлектронике. В первую очередь, это структуры для светоизлучающих диодов высокой яркости и надежности. Структуры, получаемые методом МОС – гидридной эпитаксии, также широко используются для изготовления солнечных батарей и лазеров на основе A^3B^5 , фотодетекторов, оптронов, а также высокочастотных биполярных и полевых транзисторов на гетероструктурах, ставших стандартным элементом современных средств связи и телекоммуникационных систем [1].

Технология МОС – гидридной эпитаксии на предприятии АО «Сатурн» является основой направления по разработке и производству высокоэффективных каскадных фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) на основе твердых растворов A^3B^5 . В ходе эксплуатации установок была выявлена серьезная проблема по образованию посторонних частиц на поверхности выращенных эпитаксиальных структур. Количество посторонних

частиц резко увеличивалось с ростом числа проведенных процессов эпитаксии.

Для эпитаксиальных структур с загрязненной частицами поверхностью было характерно значительное снижение электрических параметров в сравнении со структурами, имеющими чистую поверхность. Наиболее действенной мерой, приводящей к существенному снижению количества частиц, была систематическая замена деталей графитовой оснастки реактора. Однако приемлемое качество поверхности эпитаксиальных структур сохранялось не более чем на четырех процессах эпитаксиального наращивания. Частые прерывания технологического процесса для выполнения сервисных действий по замене деталей наряду со значительным снижением производительности установки исключали возможность проведения исследовательских работ по достижению высоких значений КПД фотоэлектрических преобразователей из получаемых эпитаксиальных структур.

Для установления причин образования посторонних частиц на поверхности выращенных эпитаксиальных структур и их последующего устранения был разработан и реализован ряд действий. Вместе с предпринятыми технологическими изменениями ростовых режимов, для перехода от субъективной оценки количества частиц к объективной был применен лазерный анализатор частиц Нанорефлекс CLSM (Россия). Максимальное количество эпитаксиальных процессов с приемлемым количеством частиц на текущем этапе работ составляло 34 шт.

Основные этапы работ по устранению причин образования посторонних частиц на поверхности выращенных эпитаксиальных структур представлены на Рисунке 1.

Решающими действиями в успешном устранении причин образования посторонних частиц стали проведенные изменения конфигурации системы нагрева графитовой оснастки реактора.

Проведенные действия позволили значительно изменить технологические режимы эпитаксиального роста, что позволило проводить 120 процессов эпитаксиального наращивания без снижения электрических характеристик готовой продукции при отсутствии остановок на выполнение сервисного обслуживания реактора [2].

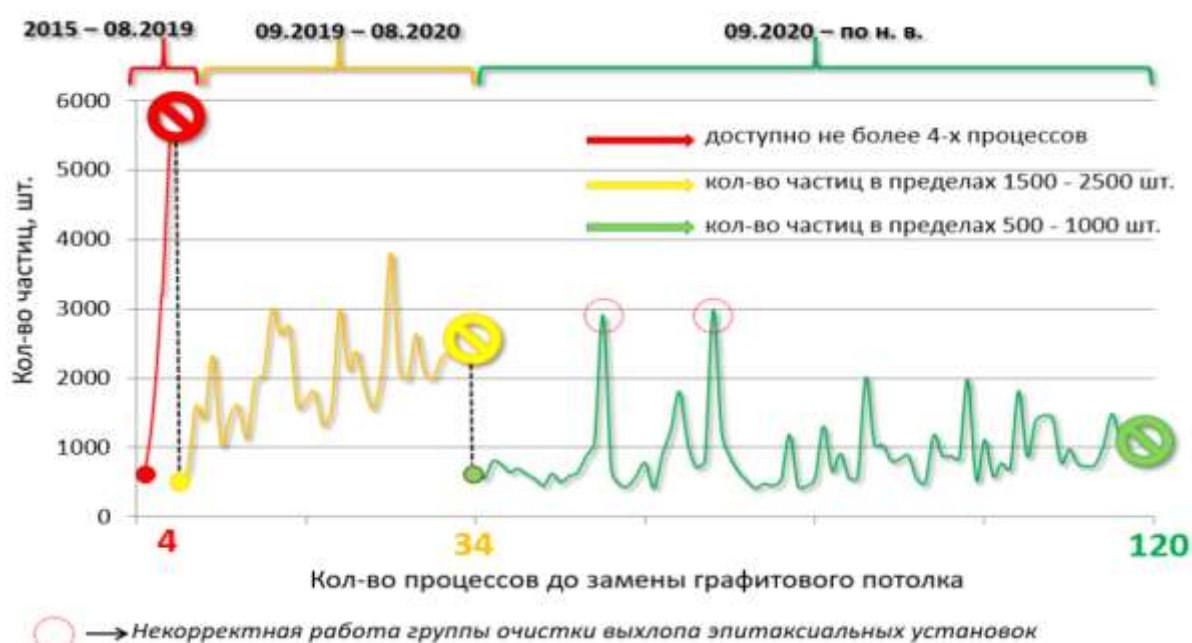


Рис. 1. Основные этапы работ по устранению причин образования посторонних частиц на поверхности выращенных эпитаксиальных структур

Кроме того, достижение низкого уровня посторонних частиц на поверхности эпитаксиальных структур позволило приступить к работам по увеличению эффективности фотоэлектрических преобразователей. Уровень среднего значения КПД, достигнутый в результате проведенных исследовательских работ, составил 29,5% (AM0 1367 Вт/м², 28°C) [3]. Типичные ВАХ ФЭП до и после проведения исследовательских работ приведены на рисунке 2, соответствующие электрические параметры в Таблице 1.

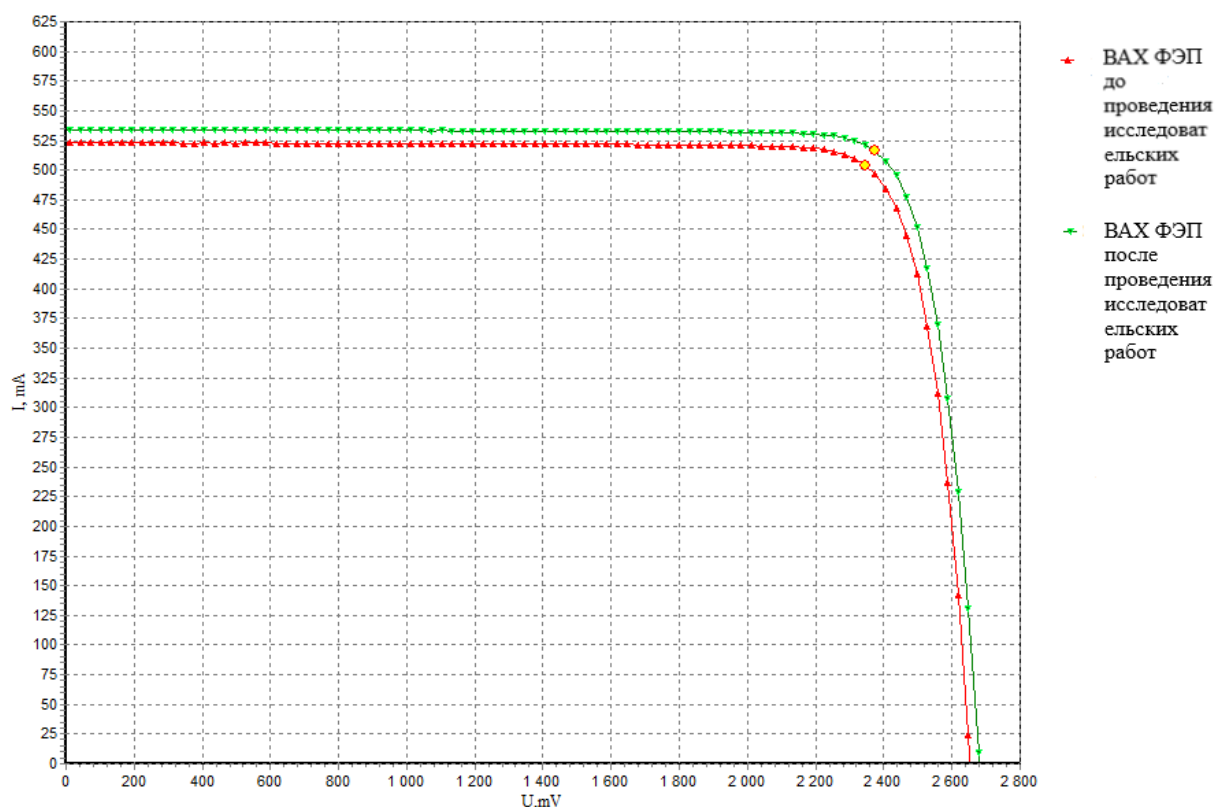


Рис.2. Типичные ВАХ ФЭП до и после проведения исследовательских работ

Таблица 1. Значения электрических параметров ФЭП до и после проведения исследовательских работ

Тип ФЭП (GaInP/GaAs/Ge)	Ср. $I_{кз}$, мА/см ²	Ср. $U_{хх}$, мВ	Ср. FF, %	Ср. КПД, %	Макс. КПД, %
стандартный	17,4	2640	83,5	28,0	29,0
улучшенный	17,6	2680	85,5	29,5	30,5

Проведенные мероприятия позволили достичь высоких значений КПД фотоэлектрических преобразователей GaInP/GaAs/Ge, не уступающих мировым аналогам, и обеспечить стабильный уровень воспроизводимости их электрических параметров.

Список литературы:

1. S. Firewether, III-V Rev., 1998, v.11, N3, 18-22.
2. Кривко Р.Ю. Выявление и устранение причин образования посторонних частиц на поверхности выращенных эпитаксиальных

структур/ Р. Ю. Кривко, А. Ф. Скачков, В. В. Олейник // Сборник тезисов V научно-технической конференции «Космическая энергетика - 2024» (Краснодар, 23 - 25 октября 2025 г.). – Краснодар, 2025. – С. 20-22.

3. Скачков А. Ф. Физико-технологические основы создания трехкаскадных фотопреобразователей GaInP/GaAs/Ge с повышенной радиационной стойкостью : автореф. канд. дис. тех. наук : 05.27.06 / Скачков Александр Федорович ; Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова. – Новочеркасск, 2020. – 29 с.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ НИОБАТА ЛИТИЯ В СОВРЕМЕННЫХ ОПТИКО-ЭЛЕКТРОННЫХ СИСТЕМАХ СВЯЗИ

В.П. Шпак, В.Е. Тимохин, В.А. Дергач

*АО «КПЗ «Каскад»
gk@kpzkaskad.ru*

В настоящее время в ВВСТ, в том числе в изделиях, разрабатываемых АО «КПЗ «Каскад», широко применяются современные опτικο-электронные системы связи (в том числе аппаратура мультиплексирования). Кроме того, применение указанных систем сопровождается рядом проблемных вопросов, одним из которых является наличие в составе опτικο-электронных систем связи ЭКБ ИП (в том числе оптических излучателей).

Currently, modern optoelectronic communication systems (including multiplexing equipment) are widely used in the VST, including in products developed by KPZ Cascade JSC. In addition, the use of these systems is accompanied by a number of problematic issues, one of which is the presence of optical-electronic communication systems ECB IP (foreign-made electronic component base including optical radiators).

Краснодарский приборный завод АО «КПЗ «Каскад» на протяжении более 50 лет занимается разработкой подвижных пунктов управления и связи с применением большого объема средств различных родов и видов связи (в том числе ВОЛС).

В отличие от медных кабелей и радиосвязи, оптоволокно обеспечивает передачу данных на больших скоростях – до терабита в секунду – с минимальными потерями сигнала. Связано это с тем, что свет не подвержен влиянию радиопомех и не затухает при передаче на большие расстояния, к тому же, по оптическим системам связи можно одновременно передавать значительно большие объемы информации. Основу таких систем составляют три элемента: лазер или светодиод, преобразующие электрический сигнал в оптический, оптоволокно, по которому распространяется сигнал, и приёмник, преобразующий свет обратно в электрический импульс.

Сегодня конструкционно сложные модуляторы и излучатели поставляются из-за рубежа, что вносит свои коррективы в создание подвижных (агрегатов) и стационарных комплексов управления и связи на их основе и отягощает процесс создания конкурентоспособных отечественных модуляторов и излучателей.

Для увеличения пропускной способности оптической линии применяется мультиплексирование – технология, позволяющая передавать одновременно несколько независимых сигналов по одному и тому же волокну. Наиболее распространенный метод – спектральное уплотнение или WDM, основан на использовании каждым каналом своей длины света. Например, в одном волокне могут одновременно передаваться данные на 1550 нм, 1310 нм и других частотах без взаимных помех. Управление этими каналами требует использования высокоточных устройств – мультиплексоров.

Современный мультиплексор представляют собой сложное оптоэлектронное устройство, состоящее из нескольких ключевых компонентов. Сигнал поступает во входные оптические порты, они поддерживают ввод сигналов с различными длинами волн. Каждый порт оснащен прецизионным коннектором. Расположенная далее коллимационная система состоит из микрообъективов с низкой числовой апертурой (0.25-0.3), формирующих параллельные пучки излучения. После этого, дифракционный элемент выполняет пространственное разделение оптических потоков. В самом конце расположены выходные волноводные структуры – осуществляющие селективный вывод оптических сигналов.

В настоящее время, большая часть российских предприятий сталкиваются с серьёзными трудностями при производстве оптических систем связи. Основная проблема – зависимость от импортных компонентов, особенно излучателей и модуляторов. Зарубежные компоненты, безусловно, обладают высокими характеристиками и низкой стоимостью, но их поставки нестабильны из-за санкционных ограничений.

В таких условиях особенно остро стоит вопрос формирования конкурентоспособного отечественного

производства компонентов оптической системы. Нужно не только разработать аппаратную базу приемлемых характеристик, но и активно осваивать новые технологии для ее создания.

Одной из таких идей является использование ниобата лития (LiNbO_3) – синтетического кристалла, обладающего рядом уникальных свойств, для передачи информации по ВОЛС.

Во-первых, он является пьезоэлектриком – то есть генерирует электрический заряд при механическом воздействии. Во-вторых, он демонстрирует выраженный электрооптический эффект – при подаче напряжения его показатель преломления меняется, что позволяет управлять световым лучом без механических элементов.

Кроме того, ниобат лития прозрачен в широком диапазоне длин волн, от ультрафиолета до среднего инфракрасного излучения, и сохраняет стабильность при высоких температурах. Совокупность этих характеристик делает его очень перспективным кандидатом для использования в высокоскоростных оптических системах.

На практике ниобат лития чаще всего применяется в электрооптических модуляторах, которые являются сердцем современных систем связи. Например, модулятор Маха-Цендера, выполненный с использованием этого кристалла, может работать на частотах в десятки гигагерц, обеспечивая передачу данных со скоростью 100 Гбит/с и выше. Также, ниобат лития нашел свое применение и в интегральной оптике – он лежит в основе технологии, позволяющей создавать оптические схемы на кристалле, аналогичные электронным микросхемам.

Естественно, у любой технологии есть свои сильные и слабые стороны. С одной стороны, модуляторы на основе ниобата лития обеспечивают рекордные скорости передачи данных и отличную устойчивость к помехам. Они совместимы с современными волоконно-оптическими линиями и могут быть интегрированы в фотонные чипы.

Однако есть и сложности – обработка кристаллов ниобата лития требует высокой точности, а сами они достаточно хрупкие и чувствительные к механическим нагрузкам. Кроме того, на данный момент такие решения обходятся дороже традиционных

полупроводниковых аналогов, но с развитием технологий и роста серийности эта разница будет сокращаться.

Сравнительные технические характеристики модуляторов выполненных из различных материалов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Сравнительная таблица технических характеристик

Преимущества	Недостатки
Полимерные модуляторы (полимер на кремнии)	
Низкая стоимость	В связи со «старением» полимера возникает проблема снижения срока службы устройства Никаких существенных преимуществ в производительности
Полупроводниковые модуляторы (арсенид галлия и фосфид индия)	
Малые габариты (для модуляторов на основе InP) Хорошая надежность	Работа только на одной длине волны (1310 или 1550 нм) Высокий уровень потерь сигнала Флуктуации длины волны Ограниченные полосы пропускания у InP-модуляторов
Кремниевые модуляторы	
Очень малые размеры	Применение ограничивается только системами передачи данных Очень высокий уровень потери сигнала
Модуляторы на основе ниобата лития	
Высокая надежность Применяются в космосе Возможность работы на разных длинах волн	Средние габариты

Подводя итоги, можно с уверенностью сказать, что ниобат лития это не просто перспективный материал для исследований, а реальная основа для разработки конкурентоспособных отечественных устройств связи. Его применение в оптических модуляторах и излучателях позволит снизить зависимость от импорта (технологическая импортонезависимость), повысить скорость и надежность систем связи, а также открыть новые перспективы в таких областях, как интегральная оптика и фотоника. Безусловно, для достижения успеха в таких

разработках, необходимо большое количество средств и исследований, но уже сегодня ясно, что инвестиции в эту технологию окупятся в ближайшие годы, обеспечив России достойное место на рынке передовой электроники.

Список литературы:

1. Агрузов П.М., Ильичев И.В., Усикова А.А., Тронев А.В., Варламов А.В., Парфенов М.В., Шамрай А.В. Ниобат лития как платформа для создания интегрально-оптических устройств радиофотоники // Фотон-экспресс. Вып.6. – 2023. – стр. 124-125.
2. Козлов А.И., Марчишин И.В., Овсяк В.Н., Шашкин В.В. Кремниевые мультиплексоры для многоэлементных фотоприемников ИК-диапазона // Автометрия. Т. 41 № 3. – 2005. – стр. 88-99.
3. Зимина А.С. Особенности мультиплексоров ВГ-30, СМК-30 и рассмотрение целесообразности импортозамещения // Студенческий вестник. №25-5. – 2022. – стр.25-28.
4. Сидоров Н.В., Волк Т.Р., Маврин Б.Н., Калинин В.Т. Ниобат лития: дефекты, фотореакция, колебательный спектр, поляритоны. // М.: Наука. – 1987 – стр. 262.
5. Сидоров Н.В., Пикуль О.Ю., Крук А.А., Теплякова Н.А., Яничев А.А., Палатников М.Н.// Оптика и спектроскопия. Т.118 №2. – 2015. – стр. 273-282.

ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ BaHgGeSe₄ В ТГц ДИАПАЗОНЕ ЧАСТОТ

Д.В. Бадиков, В.В. Галуцкий, Е.В. Строганова, Г.С. Шевырдяева

*Кубанский государственный университет
Россия, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149
galutskiy17v@mail.ru*

В работе исследованы температурные и поляризационные особенности в ТГц диапазоне частот нового перспективного нелинейно-оптического кристалла BaHgGeSe₄. Проведенные ТГц исследования показали поляризационную зависимость спектральных свойств нелинейных кристаллов в диапазоне 0,3-3 ТГц (T=300-450 K). В спектрах поглощения присутствуют полосы, расположенные на 0,74, 1,1, 1,46, 2 ТГц с зависимостью интенсивности от ориентации кристаллической пластины. Температурный коэффициент показателя преломления составил 0,5 ТГц $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, $0,4 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, $1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ для X, Y, Z срезов соответственно (0,5 ТГц).

The paper studies the temperature and polarization features in the THz frequency range of a new promising nonlinear optical crystal, BaHgGeSe₄. The THz studies showed a polarization dependence of the spectral properties of nonlinear crystals in the range of 0.3-3 THz (T=300-450 K). The absorption spectra contain bands at 0.74, 1.1, 1.46, and 2 THz, with intensity dependent on the orientation of the crystal plate. The temperature coefficient of the refractive index was 0.5 THz $1.6 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, $0.4 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, and $1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ for the X, Y, and Z slices, respectively (0.5 THz).

Введение

Тема новых нелинейно-оптических материалов для эффективных ТГц лазеров является значимой для целого ряда технологий связанных с неионизирующим свойством излучения, его широкополосностью для формирования скоростных каналов связи [1,2]. Существующие сегодня решения по материалам для ТГц лазеров возможно существенно переработать за счет улучшения технологий выращивания, поиска новых уникальных соединений с уникальными технологиями синтеза на основе детального изучения фазовых диаграмм и реализуемых режимов получения [3]. Одной из основных проблем создания

высокоэффективных ТГц лазеров – это качество и сопутствующие этому потери в известных кристаллах. Помимо потерь, ассоциированных с дефектной структурой кристаллов, которая связывается с технологическими особенностями синтеза, опытом исследовательской группы и т.д., существуют ограничения, накладываемые самой кристаллической матрицей. А именно высоким уровнем собственного поглощения в ТГц диапазоне, связанным с особенностями колебательного спектра матрицы. Поскольку для нелинейно-оптических преобразований используются образцы, определенной кристаллографической ориентации, то на особенности собственного поглощения могут накладываться и поляризационно-зависимые ограничения по потерям.

С этой целью для установления поляризационной зависимости спектральных свойств в ТГц диапазоне проводились исследования новой перспективной кристаллической матрицы [3] BaHgGeSe_4 .

Эксперимент

Кристаллы BaHgGeSe_4 были выращены в Лаборатории новейших технологий Кубанского государственного университета. Из образца кристалла высокого оптического качества были изготовлены ориентированные кристаллические пластинки размерами 11,5x8,5x1,07 мм ориентировка перпендикулярно оси X, 8,5x7,9x1,07 мм ориентировка плоскости перпендикулярно оси Z 8,06x6,95x1,07 мм ориентировка плоскости перпендикулярно оси Y.

Измерения спектров поглощения и преломления кристаллов в ТГц диапазоне частот проводились с помощью ТГц спектрографа Tera K15. Образец кристалла помещался в термоголовку, поддерживающую заданную температуру в диапазоне 300-450 К. Схема измерения сигнала представляла собой спектроскопию во временной области (time domain spectroscopy). Время накопления и частота дискретизации сигнала выбиралась в диапазоне 300 мкс-300 мс на одну точку и 6-10 ГГц между точками сигнала.

Измерения спектров во временной области проводились при повышении температуры и при ее понижении от максимального

значения. Между различными значениями температуры при измерениях спектров поддерживались одинаковые временные интервалы. Охлаждение образцов при снижении температуры происходило в естественном режиме путем уменьшения мощности нагревателя в термоголовке.

После измерения образцов производилось измерение опорного сигнала через термоголовку без образца. Результаты измерений во временной области сигналов с и без образцов, соответствующих различным значениям температуры с помощью быстрого преобразования Фурье восстанавливали спектр поглощения кристалла и спектр преломления кристалла. Полученные спектры представлены на рис.1 и рис.2

Результаты и обсуждение

Результаты, представленные на рис.1,2 показывают выраженную поляризационную зависимость. В спектрах поглощения присутствуют полосы поглощения, расположенные на 0,74, 1,1, 1,46, 2 ТГц. Для X-среза кристалла проявляется полоса, расположенная на 1,1 ТГц. В то же время, для Y и Z-среза кристалла в спектре поглощения эта полоса отсутствует. Для кристаллических пластин, ориентированных перпендикулярно оси Y и оси Z наблюдается интенсивная полоса, расположенная на частоте 1,46 ТГц. В то время как для пластины ориентированной перпендикулярно оси X данная полоса отсутствует. Следующая полоса, присутствующая в спектре поглощения кристаллов BaHgGeSe_4 для X среза – это полоса на 1,8 ТГц. Положение этой полосы для X среза смещено в низкочастотную область по сравнению с полосами для Y и Z-среза, с максимумом полосы на 2 ТГц. Расположение полос поглощения для Y и Z-срезов сходны. В спектре для этих ориентаций кристаллических пластин присутствуют идентичные полосы с одинаковым частот распределением. Отличия в спектрах поглощения для указанных ориентаций кристаллических пластин наблюдаются в интенсивностях линий поглощения, особенно ярко это обнаруживается для линии поглощения, расположенной на частоте 0,74 ТГц: для Y среза интенсивность поглощения почти вдвое больше, чем для пластины, вырезанной перпендикулярно оси Z.

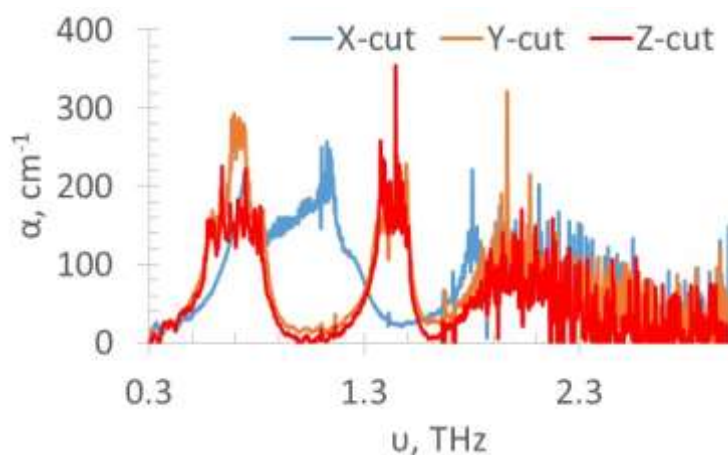


Рис.1. Поляризованные спектры поглощения для различных ориентаций кристалла BaHgGeSe₄ при T=300 K

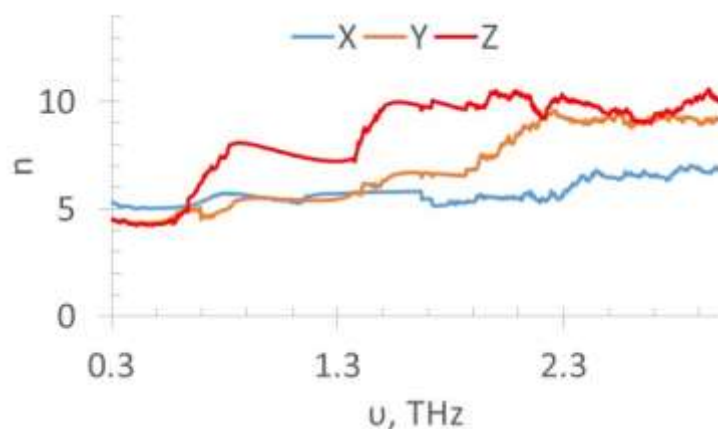


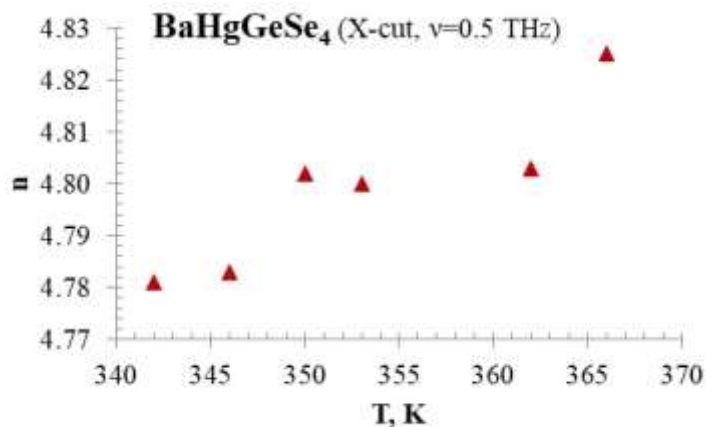
Рис. 2. Спектральная зависимость коэффициентов преломления для различных кристаллографических ориентаций кристалла BaHgGeSe₄ при T=300 K

Исследование спектров преломления ориентированных пластин кристалла BaHgGeSe₄, обнаруживает также поляризационную зависимость. Нарушение монотонности в спектрах преломления соотносится с линиями поглощения на рис.1. Кроме того, обращает на себя внимание различные абсолютные значения показателей преломления в ТГц диапазоне частот для пластин вырезанных перпендикулярно осям X,Y,Z. Максимальное значение показателя преломления обнаруживается для Z среза и находится в интервале 4,3-10,4. Значения коэффициента преломления для X и Y срезов находятся в диапазоне 5-5,8 и 4,8-7 соответственно. Указанные различия по всем трем пластинам следуют из того, что кристалл является

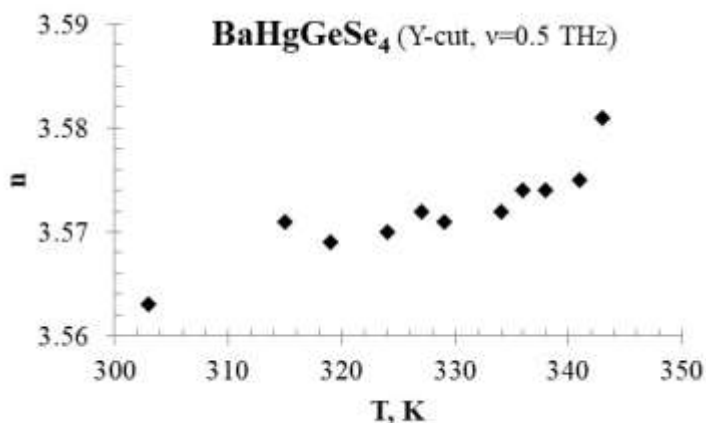
двуосным. Кроме того, поведение коэффициентов преломления для Y и Z срезов носят различный характер по динамике изменения абсолютного значения коэффициента преломления от частоты, в то время как в спектрах поглощения расположение полос поглощения для этих двух пластин одинаковое, отличаются только величина коэффициента поглощения.

Для изучения температурных зависимостей показателей преломления для различных ориентаций кристаллических пластинок были проведены температурные исследования. Результаты представлены на рис.3. Выбирая частоту ТГц спектра коэффициента преломления отслеживалась динамика изменений значений. Для кристалла X среза (рис.3а) изменение коэффициента преломления в температурном диапазоне 300-370 К носит линейный характер – коэффициент преломления увеличивается с 4,78 до 4,83 при изменении температуры на 30 К. При рассмотрении температурной зависимости коэффициента преломления для кристалла, ориентированного перпендикулярно оси Y, значения меняются с 3,56 до 3,58 на интервале 300-350 К. Для Z среза изменение коэффициента преломления составляют 4,67 – 4,71 на температурном интервале 300-340 К. Таким образом, на частоте 0,5 ТГц температурный коэффициент показателя преломления составил $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, $0,4 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, $1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ для X, Y, Z срезов соответственно. Обращает на себя внимание различные значения температурных коэффициентов преломления, аналогично температурному поведению показателей преломления обыкновенной и необыкновенной волны в случае одноосных кристаллов: в случае необыкновенной волны температурная зависимость показателя преломления сильнее. Из рассмотренных температурных зависимостей показателя преломления наименее выражена зависимость для кристаллической пластины Y среза. Таким образом, результаты различной температурной зависимости показателей преломления накладывают дополнительные ограничения при параметрических преобразованиях излучения в ТГц диапазоне.

a



b



c

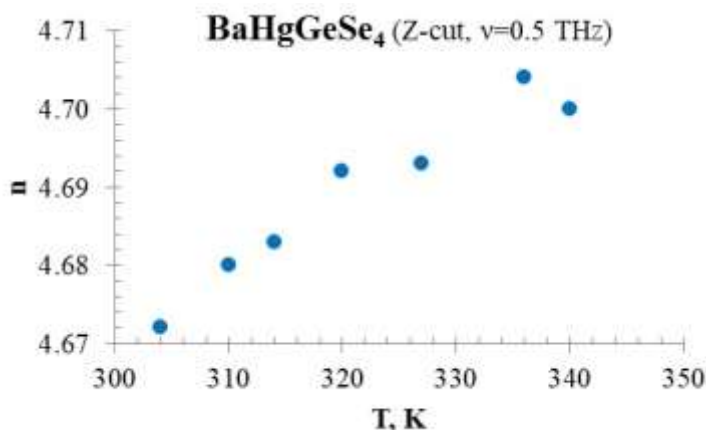


Рис. 3. Температурная зависимость значений коэффициента преломления на частоте 0,5 ТГц для различных кристаллографических ориентаций кристалла BaHgGeSe₄

Заключение

В результате температурных поляризационных спектральных исследований в ТГц диапазоне кристаллических пластин X, Y, Z-среза, вырезанных из монокристаллов BaHgGeSe₄ обнаружено поляризационно-зависимое поведение в спектрах поглощения,

наличие полос поглощения в диапазоне 0,4-2,4 ТГц ассоциированных с различными типами колебаний кристаллической решетки. При изучении температурной зависимости ТГц спектров коэффициентов преломления кристаллических пластин X, Y, Z-срезы, вырезанных из монокристаллов BaHgGeSe₄ обнаружено поляризационно-зависимое значение температурных изменений коэффициентов преломления, наименьшее значение соответствует пластине, вырезанной перпендикулярно оси Y. Обнаруженное существование полос поглощения в ТГц диапазоне и различная температурная зависимость показателей преломления накладывают дополнительные ограничения при параметрических преобразованиях излучения в ТГц диапазоне. Однако при выборе направления распространения излучения (X, Y, Z срез) в селективных диапазонах частот (0,9-1,2 ТГц и 1,5-1,7 ТГц (X, Z срезы), 1,3-1,6 ТГц для Y срез) за счет низких значений коэффициента поглощения становится возможным параметрическое преобразование в ТГц диапазоне в проходящих лучах.

Исследование поддержано FZEN-2023-0006.

Список литературы:

1. B. N. Carnio, K. T. Zawilski, P. G. Schunemann, O. Moutanabbir, and A. Y. Elezzabi, "The coming age of pnictide and chalcogenide ternary crystals in the terahertz frequency regime," IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol. Volume: 12, Issue: 5, 2022, p. 433 – 445.
2. B. N. Carnio, E. Hopmann, K. T. Zawilski, P. G. Schunemann, and A. Y. Elezzabi, "Dependence on excitation polarization and crystal orientation for terahertz radiation generation in a BaGa₄Se₇ crystal," Opt. Express 28, 15016-15022 (2020).
3. J. Zhang, F. Yang, C. Li, J. Yao, Y. Xu, H. Gao, D. Cui, V. Badikov, D. Badikov, Y. Bo, R. Li, and Z. Xu, "High-energy MIR picosecond optical parametric amplifier with ultra-wide tunability spanning from 3 to 14μm based on BaHgGeSe₄ crystal," Opt. Lett. 50, 984-987 (2025).

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ТРЁХКАСКАДНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ПОМОЩИ ОДНО- И ДВУХКАСКАДНЫХ МОДЕЛЕЙ

К.С. Дубинина, Л.Н. Скачкова, А. Ю. Талыгина

АО «Сатурн», ул. Солнечная, 6, Краснодар, 350072
e-mail: DubininaKk@yandex.ru

Данная работа представляет метод исследования отдельных субэлементов многокаскадного солнечного элемента, что критически важно для оптимизации трехкаскадных солнечных элементов. В качестве модели были получены одно- и двухпереходные солнечные элементы, чьи рабочие переходы соответствуют переходам трехкаскадного солнечного элемента со структурой GaInP/GaAs/Ge, выращенного методом МОС-гидридной эпитаксии. Измерение вольт-амперных характеристик и спектральных характеристик внешней квантовой эффективности позволило выявить, что спектральная чувствительность перехода GaAs в двухкаскадном аналоге оказалась выше в коротковолновой области по сравнению с соответствующим переходом в трехкаскадном СЭ. Это наблюдение, требующее дальнейшего глубокого исследования, вносит ценный вклад в понимание особенностей функционирования трехкаскадных солнечных элементов.

Ключевые слова: многокаскадный солнечный элемент, МОС–гидридная эпитаксия, вольтамперная характеристика, внешняя квантовая эффективность, плотность тока короткого замыкания

Single- and double-junction solar cells were obtained, whose operating transitions correspond to those of a three-stage solar cell with a GaInP/GaAs/Ge structure grown by the method of hydride epitaxy. Measurement of the volt-ampere characteristics and spectral characteristics of the external quantum efficiency revealed that the spectral sensitivity of the GaAs transition in the two-stage analog turned out to be higher in the short-wave region compared with the corresponding transition in the three-stage SE.

Введение

В настоящее время солнечное излучение играет ключевую роль в обеспечении энергией летательных космических аппаратов. Эффективность и надёжность систем электропитания, основу которых составляют трёхкаскадные солнечные элементы,

являются критическими факторами, определяющими продолжительность функционирования космических аппаратов.

Повышение эффективности и радиационной стойкости трёхкаскадных солнечных элементов остаётся одной из приоритетных задач развития космической фотоэнергетики, позволяя создавать космические аппараты с расширенными функциональными возможностями и увеличенным сроком активного существования [1].

Идея многокаскадных солнечных элементов возникла в начале 1960-х годов, представляя собой многообещающий, хотя и отдалённый путь к повышению эффективности преобразования солнечной энергии. Значительный прогресс в этой области начался в конце 1980-х годов, когда многочисленные исследовательские группы сосредоточили свои усилия на разработке различных конфигураций двухкаскадных солнечных элементов [2]. На сегодняшний день на практике уже успешно применяются трехкаскадные СЭ на основе твёрдых растворов A^3B^5 , которые в сравнении с кремниевыми солнечными элементами обладают большей эффективностью и стойкостью к факторам космического пространства [3].

Современные трёхкаскадные солнечные элементы $GaInP_2/GaAs/Ge$ с согласованной кристаллической решёткой демонстрируют коэффициент полезного действия достигающий 30 % при стандартных условиях измерения: мощности падающего света, равной 1367 Вт/м^2 ; стандартном спектре AM0 [4].

Моделирование и оптимизация конструкции солнечных элементов, а также исследование физических процессов, ограничивающих эффективность преобразования солнечной энергии, являются необходимыми этапами для повышения коэффициента полезного действия и приближения его к теоретическому пределу [5]. Оптимизация структурных параметров позволяет увеличить эффективность многокаскадных солнечных элементов в условиях эксплуатации. Важным аспектом в этом процессе является возможность изучения каждого p-n-перехода в отдельности [6].

1 Исследование отдельных переходов многокаскадного СЭ

Исследование и оптимизация многопереходных монокристаллических солнечных элементов сопряжены со сложностями, обусловленными последовательным соединением переходов, что затрудняет получение вольт-амперных характеристик для каждого перехода в отдельности. Однако, именно детальный анализ каждого р-п-перехода в отдельности позволяет наиболее эффективно совершенствовать структуру многопереходного СЭ и оптимизировать согласование токов короткого замыкания между субэлементами. Для решения этой проблемы был реализован подход, основанный на создании одно- и двухкаскадных СЭ, моделирующих отдельные переходы трехкаскадной структуры. С этой целью были изготовлены образцы однокаскадных СЭ с германиевым переходом и двухкаскадных СЭ со структурами GaInP/Ge и GaAs/Ge, выращенные методом МОС-гидридной газовой эпитаксии на германиевой подложке. Эпитаксиальный рост проводился на подложках Ge р-типа в атмосфере сверхчистого водорода при температуре 700°C и давлении 50 мбар в индуктивно нагреваемом реакторе, с использованием TMGa, TMIIn, TMAI, AsH₃ и PH₃ в качестве прекурсоров III и V групп, соответственно.

Электрические характеристики выращенных образцов исследовались путем измерения вольт-амперных характеристик под искусственным солнечным освещением, имитирующим спектр AM0 при интенсивности 1367 ± 7 Вт/м² и температуре 28 °C. На основе этих измерений были определены следующие параметры: напряжение холостого хода (V_{oc}), ток короткого замыкания (J_{sc}), максимальная мощность (P_{max}), напряжение и ток в точке максимальной мощности (V_{mpp} , J_{mpp}), эффективность (η). Рисунок 1 демонстрирует ВАХ, измеренные для отдельных каскадов многокаскадного СЭ, в сопоставлении с ВАХ монокристаллического трёхкаскадного устройства. На рисунке также показаны значения напряжения холостого хода для каждого из переходов. Дополнительно были исследованы спектральные зависимости внешней квантовой эффективности (EQE) рабочих переходов двух- и однокаскадных СЭ. Результаты измерений

EQE представлены на рисунке 2, где также показана EQE трехкаскадного СЭ в целях сравнительного анализа.

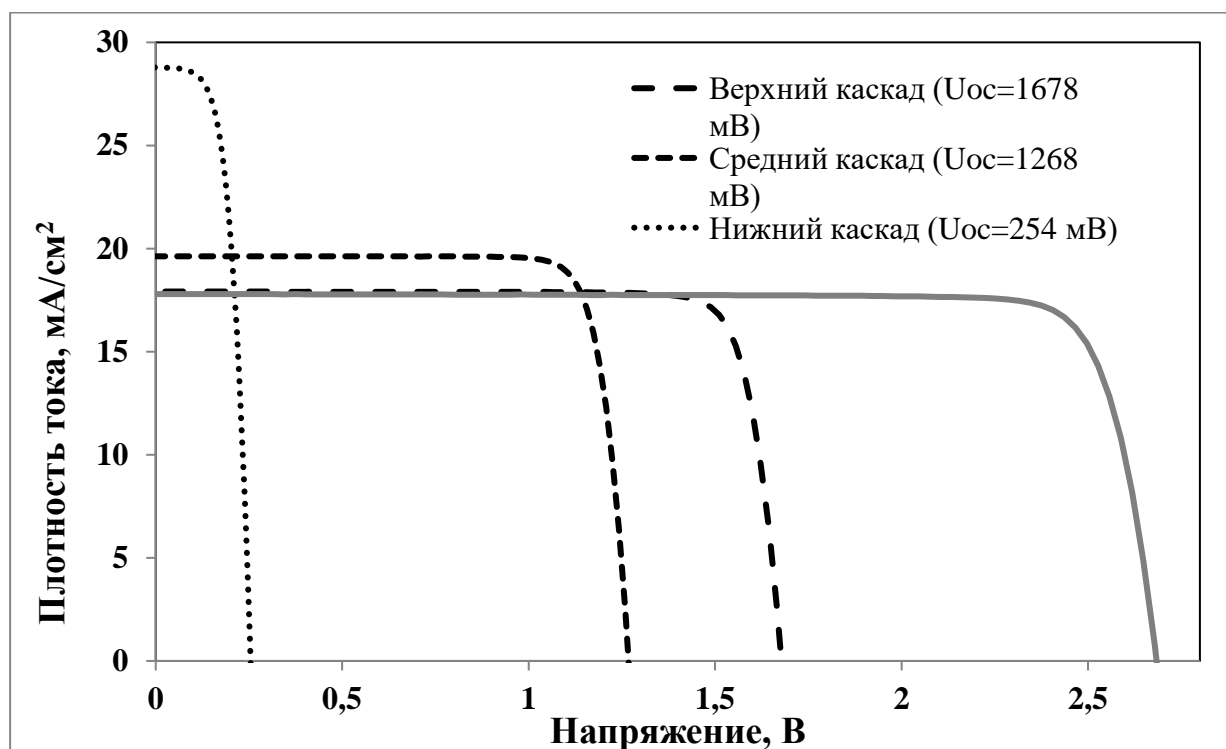


Рис. 1. Графики измеренных вольтамперных характеристик

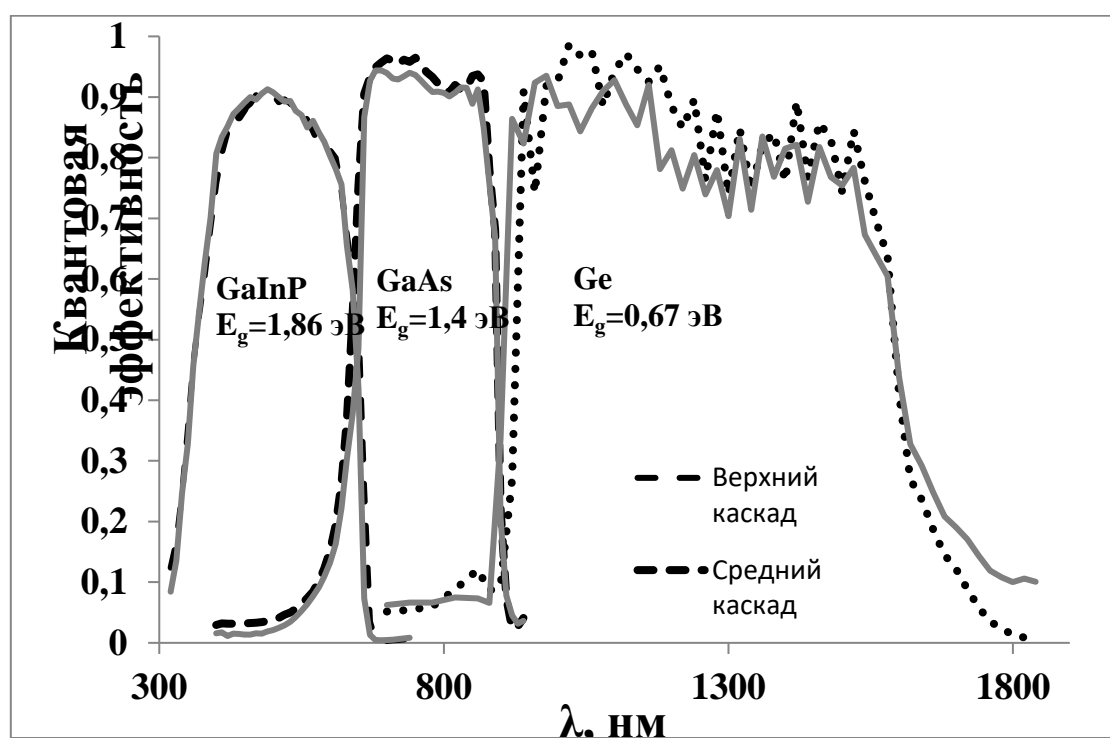


Рис. 2. Спектральные зависимости внешней квантовой эффективности одно-, двух- и трёхкаскадного солнечного элемента [\[на эту статью\]](#)

Результаты измерений демонстрируют хорошее соответствие параметров одно- и двухкаскадных СЭ параметрам соответствующих переходов в трехкаскадном СЭ.

Анализ спектральных характеристик внешней квантовой эффективности (EQE) позволяет рассчитать плотность тока короткого замыкания (J_{sc}) для каждого перехода в отдельности [7].

В таблице 1 показаны полученные плотности тока для однокаскадных и двухкаскадных СЭ, а также в качестве референсных значений приведены плотности токов для каждого перехода в трёхкаскадном СЭ. Для средних переходов показаны плотности токов во всём диапазоне чувствительности данных переходов, а также их плотности токов в коротковолновом диапазоне.

Таблица 1 – Расчётные значения плотностей токов короткого замыкания отдельных каскадов; расчётные значения плотностей токов средних каскадов в коротковолновом диапазоне

Тип СЭ	J_{GaInP} , мА/см ² (320-740 нм)	J_{GaAs} , мА/см ²	J_{Ge} , мА/см ² (700-1840 нм)
Однокаскадный/ двухкаскадный	17,790	19,607 (400-940 нм) 6,250 (400-700 нм)	28,127
Трёхкаскадный	17,592	18,509 (400-940 нм) 5,463 (400-700 нм)	28,242

Анализ представленных в таблице данных показывает, что плотность тока короткого замыкания трехкаскадного СЭ лимитируется верхним переходом. Плотность тока короткого замыкания двухкаскадного СЭ, у которого рабочий переход соответствует верхнему переходу GaInP в трехкаскадном СЭ, также имеет минимальное значение. Кроме того, суммарное напряжение холостого хода двухкаскадных и однокаскадного СЭ (с поправкой на напряжения германиевых переходов в двухкаскадных СЭ) согласуется с напряжением холостого хода трехкаскадного СЭ, что подтверждает применимость данного подхода для исследования отдельных переходов в трехкаскадных СЭ. Следует отметить, что спектральная чувствительность перехода GaAs в двухкаскадном СЭ оказывается выше в

коротковолновой области по сравнению с трехкаскадным СЭ, что также видно из таблицы 1. Предполагается, что это обусловлено тем, что в структуре двухкаскадного СЭ все слои, расположенные выше широкозонного окна перехода GaAs, легированы донорной примесью (Si) и являются частью эмиттера среднего перехода.

Заключение

В работе исследован метод изучения отдельных переходов многокаскадных СЭ с использованием одно- и двухпереходных СЭ. Показано хорошее соответствие электрических параметров и обнаружено, что спектральная чувствительность GaAs двухкаскадного СЭ в коротковолновой области выше, чем у трехкаскадного СЭ, из-за увеличенной толщины эмиттера, что необходимо учитывать при разработке и анализе структуры среднего перехода.

Список литературы:

1 Скачков, А.Ф., Нестеренко, И.И., Скачкова, Л.Н., Кулевой, Т.В., Столбунов, В.С., Влияние облучения потоками протонов на электрические параметры трехкаскадного солнечного элемента GaInP/GaAs/Ge. *Радиационная стойкость электронных систем “Стойкость–2019”:* материалы всерос. научно–тех. конф., 2019, №22, с. 47-48.

2 Алфёров, Ж.И., Андреев, В.М., Румянцев, В.Д., «Тенденции и перспективы развития солнечной фотоэнергетики». Физика и техника полупроводников, 2004, том 38, вып.8.

3 Скачкова, Л.Н., Дубинина, К.С., Нестеренко, А. В., Малышева Н. Г., О методах анализа электрических параметров солнечных элементов. *Сборник тезисов V научно-технической конференции «Космическая энергетика 2024»*, 2024, №5, с. 33-35.

4 Philips, S.P., Dimroth, F., Bett, A.W., High-efficiency III–V multijunction solar cells. *Practical handbook of photovoltaics*, 2013, pp. 417–440. DOI: 10.1016/b978-0-12-385934-1.00013-1

5 Богатов, Н.М., Нестеренко, И.И., Скачков А.Ф., О проблемах создания четырёхкаскадных солнечных элементов с согласованной кристаллической решёткой. *Экологический вестник научных центров Черноморского экологического сотрудничества*, 2017, №4, с. 74-80.

6 Olson, J.M., Friedman, D.J., Kurtz, S. High-efficiency III–V multijunction solar cells. *Handbook of photovoltaic science and engineering*, 2003, pp. 359–411. DOI: 10.1016/B978-0-12-385934-1.00013-1

7 Колтун, М.М., Оптика и метрология солнечных элементов. – М.: Наука, 1985. – 280 с.

Алфавитный указатель

- Chen W.D. 199
Díaz F. 199
Loiko P. 99
Mateos X. 199
Petrov V. 199
Yin L.H. 162
Аванесов В.М. 242, 251
Аванесов С.А. 133
Аветисян Ю.А. 9, 83, 195
Акчурин Г.Г. 9
Аллахвердиев К.Р. 169
Аль-хадж Аюб М.М. 232
Анзин В.Б. 238
Аникеева В.Е. 127
Ануфрик С.С. 35, 55, 74
Анучин С.Н. 35
Артёмов М.Ю. 114
Асатрян Г.Р. 153, 158
Асланов С.В. 25, 51
Бабунц Р.А. 158, 195
Бадиков Д.В. 308
Бакаева А.В. 99
Батуева А.В. 153, 195
Батыгов С.Х. 232
Богатов Н.М. 180
Бойко А.А. 106
Бутенков Д.А. 13, 99
Важенин В.А. 114
Вайнер Ю.Г. 220, 232
Варагушин П.А. 216
Ведяшкина А.В. 20
Векшин М.М. 42
Вербенко И.А. 120
Возгорькова Е.А. 47
Войнилович А.Г. 185
Волков П.А. 199
Володин В.С. 180
Гайворонский А.Ю. 242
Галуцкий В.В. 267, 308
Глазунова Е.В. 120
Гололобова И.А. 232
Гревцева И.Г. 61
Григорьян Л.Р. 180
Гурин А.С. 195
Девицкий О.В. 257
Дергач В.А. 303
Джимак С.С. 66
Диаб М. 30
Донская А.В. 276
Дорохова А.А. 66
Дроботенко М.И. 66
Дубинина К.С. 315
Еремчев И.Ю. 177
Жарков М.Н. 232
Зарипов Р.Б. 86
Зарьков С.В. 9
Звягин А.И. 25, 51
Зими́на Ю.И. 114, 199
Зорин Д.И. 120
Зябкина М.М. 61
Иванов А.Л. 293
Иванов В.А. 293
Иголкина Т.А. 3, 165
Исаев В.А. 133, 204
Исхакова Л.Д. 232
Калужин И.В. 171
Киреев А.В. 177
Клименко В.А. 133
Климин С.А. 3, 30, 94
Князева М.А. 177
Князькова О.В. 69
Коваленко М.С. 180
Компанец В.О. 177
Кондратенко Т.С. 61
Кораблева С.Л. 79
Корнеева А.А. 61
Кривко Р.Ю. 298
Кузьмин Н.Н. 30, 162
Куплевич М.А. 171
Курстак В.Ю. 74
Курьян Н.Н. 35, 55
Лебедев А.В. 133

Леонова Л.Ю. 47
 Лис Д.А. 199
 Лис О.Н. 114
 Лобанова Е.А. 251
 Лойко П.А. 199
 Лунин Л.С. 276
 Лунина М.Л. 276
 Луценко Е.В. 185
 Лысенко В.Е. 293
 Лясота О.М. 66
 Ляшко И.Ю. 247
 Мазинов А.С. 216
 Малкин Б.З. 153
 Мальцев В.В. 162
 Матяш Я.Ю. 262
 Махов В.Н. 232
 Микулич В.В. 185
 Молчанова А.Д. 94, 169
 Морозов И.А. 162
 Морозов О.А. 79
 Нагорный А.В. 185
 Назаренко А.В. 262
 Никитин В.А. 148
 Никитина Е.П. 148
 Новикова Н.Н. 94
 Овчинников Е.В. 55
 Овчинников О.В. 25, 47, 51, 61, 109
 Олейник В.В. 298
 Орловская Е.О. 232
 Орловский Ю.В. 220, 232, 238
 Павелко А.А. 120
 Павлов И.Н. 20
 Пащенко А.С. 227, 262
 Першин А.А. 204
 Петрова О.Б. 13, 99
 Петросян А.Г. 153, 195
 Пойдашев Д.Г. 177
 Полютова О.Е. 42
 Попов А.В. 199, 238
 Попов П.А. 199
 Попова М.Н. 127
 Потапов А.П. 114
 Пузановский К.В. 133, 267
 Расковская И.Л. 20
 Резниченко Л.А. 120
 Романов Н.Г. 158
 Романова И.В. 79
 Сектаров Э.С. 13, 30, 69, 177
 Семашко В.В. 79
 Семенова О.И. 127
 Серкина К.С. 69
 Силаев Г.О. 220, 232
 Симоненко Н.П. 99
 Скачков А.Ф. 298
 Скачкова Л.Н. 315
 Скопин П.И. 232
 Смирнов М.С. 25, 47, 51, 61, 109
 Старосек А.В. 216
 Степанова И.В. 69
 Стрекалов П.В. 99
 Строганова Е.В. 267, 308
 Стрюков Д.В. 262
 Субботин К.А. 114, 199
 Талыгина А.Ю. 315
 Тарасов В.Ф. 86
 Терехова А.Б. 13
 Тимофеева Е.Э. 220, 238
 Тимохин В.Е. 303
 Титов А.И. 114, 199
 Тихонов А.В. 298
 Толстунов М.И. 262
 Трифонов Е.Д. 83
 Тучин В.В. 9
 Тютюник А.С. 216
 Уваров О.В. 232
 Уланов В.А. 86
 Ульянов В.Н. 247
 Урманов Б.Д. 185
 Учаев М.В. 158
 Фокин А.В. 114
 Хаммуд Алаа 133
 Хижняков В.В. 220

Чирков К.С. 51, 109
Чукалина Е.П. 3, 30, 165
Шайдулин А.Т. 220, 232, 238
Шакуров Г.С. 79, 153
Шевченко А.И. 216
Шевырдяева Г.С. 308
Шишкин А.Д. 79
Шохонов Д.А. 185
Шпак В.П. 303
Шуленкова В.А. 185
Якобсон Д.Э. 232
Яковенко Н.А. 148
Яковлев В.А. 94
Якунин А.Н. 9

Содержание

Оптическая спектроскопия высокого разрешения кристаллов $\text{YVO}_4:\text{Ho}^{3+}$	
<u>Чукалина Е.П.</u> , Иголкина Т.А., Климин С.А.	3
Моделирование металл-усиленной флуоресценции распределенного квантового эмиттера конечного размера	
Якунин А.Н., Зарьков С.В., <u>Аветисян Ю.А.</u> , Акчурин Г.Г., Тучин В.В.	9
Синтез, структура и спектрально-люминесцентные свойства стёкол $\text{PbCl}_2\text{-PbO-GeO}_2$, активированных Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+}	
Терехова А.Б., Бутенков Д.А., Сектаров Э.С., <u>Петрова О.Б.</u>	13
О возможности применения метода каустик для исследования оптических неоднородностей в рассеивающих жидких средах	
Ведяшкина А.В., Павлов И.Н., <u>Расковская И.Л.</u>	20
Нелинейно-оптический отклик в коллоидных квантовых точках для полностью оптической модуляции	
<u>Овчинников О.В.</u> , Звягин А.И., Смирнов М.С., Асланов С.В.	25
Оптическая спектроскопия кристалла $\text{ErGa}_3(\text{BO}_3)_4$: люминесцентный датчик низких температур	
Диаб М., Сектаров Э.С., Чукалина Е.П., Кузьмин Н.Н., <u>Климин С.А.</u>	30
Синтез оксидных наночастиц металлов методом лазерной абляции в различных средах и изучение их оптических свойств	
<u>Ануфрик С.С.</u> , Курьян Н.Н., Анучин С.Н.	35
Разработка и экспериментальное исследование интегрально- оптических направленных ответвителей для квантовой фотоники	
Векшин М.М., Полютова О.Е.	42
Механизм люминесценции димеров квантовых точек Ag_2S и PbS	
<u>Возгорькова Е.А.</u> , Овчинников О.В., Смирнов М.С., Леонова Л.Ю.	47
Нелинейное поглощение и рефракция нано- и пикосекундных лазерных импульсов в полимерных пленках коллоидных квантовых точек PbS	
<u>Звягин А.И.</u> , Асланов С.В., Чирков К.С., Смирнов М.С., Овчинников О.В.	51
Морфология поверхности и эксплуатационные характеристики цветных металлов после лазерного воздействия	
<u>Ануфрик С.С.</u> , Овчинников О.В., Курьян Н.Н.	55
Принцип функционирования люминесцентного сенсора окситетрациклина в молоке на основе квантовых точек Ag_2S	
<u>Кондратенко Т.С.</u> , Зябкина М.М., Смирнов М.С., Овчинников О.В., Гревцева И.Г., Корнеева А.А.	61

Влияние изотопного состава среды на физические параметры макромолекул	
<u>Лясота О.М., Дроботенко М.И., Дорохова А.А., Джимах С.С.</u>	66
Оптимизация концентраций ионов тулия и эрбия в стеклах системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ для получения сверхширокополосной ИК-люминесценции	
<u>Князькова О.В., Серкина К.С., Сектаров Э.С., Степанова И.В.</u>	69
Двухфотонное поглощение в нанопористом стекле с полимером и красителем при пикосекундном возбуждении	
<u>Курстак В.Ю., Ануфрик С.С.</u>	74
Спектры ЭПР в кристаллах LiHoF_4 и LiDyF_4 в терагерцовом диапазоне	
<u>Шакуров Г.С., Шишкин А.Д., Романова И.В., Семашко В.В., Морозов О.А., Кораблева С.Л.</u>	79
Анализ моделирования рассеяния света на БЭК разреженного атомарного газа	
<u>Аветисян Ю.А., Трифонов Е.Д.</u>	83
Эффект электрических квадрупольных переходов в ЭПР-спектроскопии примесных центров $^{63}\text{Cu}^{2+}$ в монокристалле BaF_2	
<u>Тарасов В.Ф., Зарипов Р.Б., Уланов В.А.</u>	86
Спектроскопия ИК-отражения кристалла LiNbGeO_5	
<u>Новикова Н.Н., Яковлев В.А., Молчанова А.Д., Климин С.А.</u>	94
Люминесцентный стеклокристаллический материал на основе оксохлоридных свинцово-теллуритных стёкол, легированных Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+}	
<u>Бакаева А.В., Бутенков Д.А., Стрекалов П.В., Симоненко Н.П., Loiko P., Петрова О.Б.</u>	99
Моделирование парогазового факела металлов при лазерном воздействии	
<u>Бойко А.А.</u>	106
ИК фотодетектирование сэндвич-структурами на основе конденсатов гидрофильных квантовых точек $\text{PbS}(\text{I}, \text{Br}, \text{Cl})/\text{TGA}$	
<u>Чирков К.С., Овчинников О.В., Смирнов М.С.</u>	109
ЭПР сопутствующих примесей в кристаллах ZnWO_4 с редкими землями	
<u>Артёмов М.Ю., Важенин В.А., Потапов А.П., Субботин К.А., Фокин А.В., Титов А.И., Зимина Ю.И., Лис О.Н.</u>	114
Диэлектрическая спектроскопия и пьезоэффект механоактивированного сегнетоматериала на основе метаниобата лития, полученного без использования горячего прессования	
<u>Зорин Д.И., Глазунова Е.В., Павелко А.А., Вербенко И.А., Резниченко Л.А.</u>	120

Оптоэлектронные свойства монокристалла CsPbBr ₃ <u>Аникеева В.Е., Семенова О.И., Попова М.Н.</u>	127
Исследование спектральных свойств и переноса энергии в теллуритовых стеклах, легированных различными концентрациями Er ³⁺ ионами <u>Хаммуд Алаа, Лебедев А.В., Аванесов С.А., Клименко В.А., Пузановский К.В., Исаев В.А.</u>	133
Изготовление и исследование матриц микролинз в подложках из стекла TSM <u>Никитин В.А., Никитина Е.П., Яковенко Н.А.</u>	148
Широкополосная ЭПР-спектроскопия ионов Ho ³⁺ в монокристаллах YAlO ₃ <u>Асатрян Г.Р., Шакуров Г.С., Малкин Б.З., Батуева А.В., Петросян А.Г.</u>	153
Оптически детектируемый магнитный резонанс ионов Er ³⁺ в иттрий-алюминиевом гранате <u>Учаев М.В., Бабунц Р.А., Асатрян Г.Р., Романов Н.Г.</u>	158
Оптические и магнитные свойства β-DyCr ₃ (BO ₃) ₄ <u>Кузьмин Н.Н., Мальцев В.В., Yin L.H., Морозов И.А.</u>	162
Исследование деформационного расщепления линий в спектрах поглощения кристаллов YAl ₃ (BO ₃) ₄ -Pr ³⁺ <u>Иголкина Т.А., Чукалина Е.П.</u>	165
Динамика решётки и фазовые переходы сегнетоэлектрических слоистых кристаллов TlGaS ₂ и TlGaSe ₂ <u>Молчанова А.Д., Аллахвердиев К.Р.</u>	169
Исследование веществ и материалов в тГц диапазоне <u>Калужин И.В., Куплевич М.А.</u>	171
Оптически стимулированная люминесценция алмаза с азотными центрами окраски <u>Сектаров Э.С., Пойдашев Д.Г., Князева М.А., Киреев А.В., Компанец В.О., Еремчев И.Ю.</u>	177
Влияние поверхностного заряда на электрическое поле <i>N-I-P</i> наноструктуры <u>Богатов Н.М., Володин В.С., Григорьян Л.Р., Коваленко М.С.</u>	180
Технология молекулярно-пучковой эпитаксии слоев и гетероструктур III-нитридов для УФ опто-, силовой и СВЧ электроники <u>Луценко Е.В., Шохонов Д.А., Микулич В.В., Нагорный А.В., Войнилович А.Г., Урманов Б.Д., Шуленкова В.А.</u>	185
Электронный парамагнитный резонанс ионов Dy ³⁺ в кристаллах YAlO ₃ <u>Асатрян Г.Р., Батуева А.В., Бабунц Р.А., Гурин А.С., Петросян А.Г.</u>	195

Кристалл Tm,Li:ZnWO_4 как перспективная активная среда твердотельных лазеров	
<u>Субботин К.А.</u> , Зими́на Ю.И., Титов А.И., Лис Д.А., Волков П.А., Попов П.А., Попов А.В., Лойко П.А., Díaz F., Chen W.D., Petrov V., Mateos X.	199
Методы машинного обучения в предсказании структуры кристаллов: обзор и перспективы	
<u>Першин А.А.</u> , Исаев В.А.	204
Оптические и проводимость свойства металлоорганических композита трифенилфосфин иодида меди	
<u>Тютюник А.С.</u> , Старосек А.В., Шевченко А.И., Варагушин П.А., <u>Мазинов А.С.</u>	216
Динамическое сужение бесфононной линии люминесценции тетрагональных оптических центров Er^{3+} в кристалле CaF_2	
Тимофеева Е.Э., Силаев Г.О., Шайдулин А.Т., Вайнер Ю.Г., Хижняков В.В., <u>Орловский Ю.В.</u>	220
Локальная структура твердого раствора GaAsBi на подложке $\text{Si}(111)$	
<u>Пащенко А.С.</u>	227
УФ-С рентгенолюминесценция и рентген-индуцированная цитотоксичность коллоидных НЧ $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{PO}_4$, полученных гиротермально-микроволновым методом	
<u>Шайдулин А.Т.</u> , Орловская Е.О., Батыгов С.Х., Уваров О.В., Исхакова Л.Д., Силаев Г.О., Жарков М.Н., Гололобова И.А., Якобсон Д.Э., Аль-хадж Аюб М.М., Скопин П.И., Вайнер Ю.Г., Орловский Ю.В., Махов В.Н.	232
Апконверсионная люминесценция метастабильного штарковского уровня $^4\text{S}_{3/2}$ тетрагональных оптических центров иона Er^{3+} в кристаллах $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$	
<u>Тимофеева Е.Э.</u> , Шайдулин А.Т., Анзин В.Б., Попов А.В., Орловский Ю.В.	238
Улучшение электромагнитной совместимости радиопаратуры по цепям питания методом адаптивной селекции компенсации искажений	
<u>Гайворонский А.Ю.</u> , Аванесов В.М.	242
Измерение интегральной нелинейности АЦП	
Ляшко И.Ю., Ульянов В.Н.	247
Источник бесперебойного электропитания с компенсацией искажений в питающей сети	
<u>Лобанова Е.А.</u> , Аванесов В.М.	251

Структурные и оптические свойства тонких пленок $\text{GaAs}_{1-y}\text{Bi}_y$, выращенных методом импульсного лазерного напыления на подложках Si (111)	257
Девицкий О.В.	
Структурообразование (Cu, Co)-замещенного мультиферроика YMnO_3	262
<u>Назаренко А.В.</u> , Стрюков Д.В., Пащенко А.С., Матяш Я.Ю., Толстунов М.И.	
Поляризационные и кинетические характеристики керамики ER:LiNbO_3 на подложке LiNbO_3	267
<u>Пузановский К.В.</u> , Строганова Е.В., Галуцкий В.В.	
Изопериодные гетероструктуры GAINPSBAS/INAS для планарных Р-Н-фотодиодов во взаимосвязи с дефектообразованием	276
Лунин Л.С., Лунина М.Л., <u>Донская А.В.</u>	
Твердотельное происхождение корональных линий	293
<u>Лысенко В.Е.</u> , Иванов А.Л., Иванов В.А.	
О технологических аспектах наращивания гетероструктур методом мос-гидридной эпитаксии	298
<u>Кривко Р.Ю.</u> , Скачков А.Ф., Олейник В.В., Тихонов А.В.	
Перспективы применения ниобата лития в современных оптико-электронных системах связи	303
Шпак В.П., Тимохин В.Е., Дергач В.А.	
Поляризационные исследования BaHgGeSe_4 в ТГц диапазоне частот	308
Бадиков Д.В., <u>Галуцкий В.В.</u> , Строганова Е.В., Шевырдяева Г.С.	
Исследование структуры трёхкаскадных солнечных элементов при помощи одно- и двухкаскадных моделей	315
Дубинина К.С., Скачкова Л.Н., Талыгина А.Ю.	

Научное издание

**ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ
КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД**

Материалы XXXI Международной конференции

Публикуется в авторской редакции

Подписано в печать 10.11.2025. Выход в свет 15.11.2025.

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

Тираж 500 экз. Заказ № 126

Издательство «Новация»

г. Краснодар, ул. Фадеева, 429. Тел. +7 961 52 36 146.

info@file-maker.ru file-maker.ru