

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

ОПТИКА
И СПЕКТРОСКОПИЯ
КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

Материалы XXVI международной конференции

Краснодар
2020

УДК 538.9
ББК 22.34
О-627

Организационный комитет:

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

О-627 Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы
XXVI Междунар. науч. конф. (под науч. ред. В.А. Исаева,
А.В. Лебедева) – Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2020. – 338 с. –
500 экз.
ISBN 978-5-6044044-9-2

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

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

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

УДК 538.9
ББК 22.34

ISBN 978-5-6044044-9-2

©Кубанский государственный
университет, 2020



Осико Вячеслав Васильевич

28.Ш.1932 – 15.ХІ.2019

Светлой памяти Вячеслава Васильевича Осико

К.А. Субботин

Институт общей физики РАН, Москва, ул. Вавилова д. 38

15 ноября 2019 г. умер великий российский и советский ученый Вячеслав Васильевич Осико, доктор физ.-мат. наук, академик РАН, основатель и руководитель научного центра лазерных материалов и технологий Института общей физики Российской академии наук (ИОФ РАН), лауреат Ленинской премии, премии Совета Министров СССР, премии Лодиза Международной организации по росту кристаллов, человек, отмеченный целым рядом других премий, наград и титулов. Одни из «отцов-основателей» конференции по оптике и спектроскопии конденсированного состояния, а также ряда других периодических конференций и симпозиумов.

О многочисленных выдающихся научных достижениях Вячеслава Васильевича хорошо известно. О них можно прочитать в различных источниках [1-3 и др.]. Не вижу смысла дублировать здесь эти сведения. В данной заметке я хотел бы остановиться на нескольких моментах и эпизодах, с которыми я лично сталкивался, работая около 25 лет в одной с Вячеславом Васильевичем организации. Они, казалось бы, достаточно мелкие, но очень наглядно характеризуют некоторые человеческие качества Вячеслава Васильевича.

Наша жизнь сложна и, к сожалению, в ней нередко встречаются не самые приятные ситуации. Обсуждая эти ситуации между собой, мы нередко (чего уж греха таить!) в сердцах употребляем не вполне цензурные выражения. Чего я только не слышал за 25 лет работы в высоких и не очень высоких кабинетах ИОФ РАН! Но только не от Вячеслава Васильевича! За все эти годы я НИ РАЗУ не слышал от него даже полу-намека не только на четыре «базовых» слова, внесенных в «черный список» Министерством культуры РФ и хорошо известных любому русскому человеку, но даже на «квази-приличные» их заменители или на полупегальные «не очень хорошие» жаргонные выражения, которые нередко

просачиваются в театр, кино и на телевидение. Высочайшая культура и чистота речи являлась отличительной чертой Вячеслава Васильевича. Если в ней и проскальзывали какие-то эпитеты и фразеологизмы, то все они были исключительно уместными и никогда не звучали ни для кого оскорбительно. Это являлось отражением исключительной интеллигентности В.В.Осико.

Другим проявлением высочайшей интеллигентности Вячеслава Васильевича была его безупречная вежливость. Иной раз проходишь мимо того или иного сотрудника во дворе или в коридорах ИОФ РАН, здороваешься с ним. Мы ведь все более-менее знаем друг друга, хотя-бы в лицо - коллектив ИОФ РАН, конечно, не маленький, но все-таки и не гигантский, несколько сотен человек. Как правило, поздоровавшись, получаешь приветствие в ответ. Пусть даже порой и чисто «дежурное» приветствие, а все равно, приятно! Но не всегда. Некоторых сотрудников приветствуешь, а в ответ – никакой реакции. Как будто это не ты человека поприветствовал, а пустое место.

Вячеслав Васильевич, проходя мимо меня, ВСЕГДА первым протягивал мне руку для приветствия и называл меня по имени-отчеству. Даже 25 лет тому назад, когда я еще был никем – молодым «зеленым» аспирантом, а он уже тогда был академиком и ученым с мировым именем. И это – при том, что мы с ним работали в разных, хотя и в соседних отделах, у нас с ним на тот момент не было никаких особых общих дел, и никто меня ему особо не представлял и не рекомендовал.

И таким же образом он здоровался со ВСЕМИ сотрудниками, включая всех аспирантов. Представляете, это какая же еще и память нужна, чтобы все имена-отчества упомянуть! Не говоря уж о полном отсутствии горделивой заносчивости, характерной, увы, для немалого количества людей, вырвавшихся «из грязи в князи».

Наконец, хочу вспомнить такой случай. Был у нас лет 10 тому назад довольно большой по тем временам министерский грант на поддержку молодых ученых. Грант был совместным на оба наших отдела. Руководителем гранта был Вячеслав Васильевич, а я был одним из двух, скажем так, технических секретарей. Через меня проходили все научные отчеты по этому

гранту и все финансовые документы. В том числе и пофамильное распределение премий по гранту.

Понятно, что, будучи руководителем гранта, Вячеслав Васильевич мог положить себе любую сумму премии, в пределах здравого смысла. И он положил. НОЛЬ рублей, ноль копеек! Такого бескорыстия я не встречал ни до, ни после этого. Вячеслав Васильевич всеми силами старался поддерживать молодых ученых. Он ежегодно в своем отделе организовывал конкурс работ молодых ученых, аспирантов и студентов. При этом, насколько я знаю (тут уже я не могу быть на 100% уверен, поскольку никогда в его отделе не работал и в состав организаторов конкурса никогда не входил), призовой фонд конкурса формировался из личных средств Вячеслава Васильевича. При этом он не уставал повторять, что материальная сторона вопроса – это важная, но отнюдь не единственная составляющая того, как можно и нужно привлекать талантливую молодежь в науку, как удержать ее там. Важно также создавать соответствующую атмосферу, в которой молодой ученый будет чувствовать, что его уважают и ценят, что его работа важна и находится на передовом крае науки, а с любыми вопросами и проблемами всегда можно обратиться к более опытным коллегам. Вячеслав Васильевич всегда старался воплощать в жизнь это свое виденье.

Вот, каким человеком был В.В. Осико. Вот, какого человека мы, к сожалению, потеряли!

Литература

1. Бузник В.М., Воронов В.В., Гарнов С.В., и др. "Памяти Вячеслава Васильевича Осико" УФН 190 223–224 (2020)
2. М. М. Бубнов, И. А. Буфетов, С. В. Гарнов, и др. «Памяти Вячеслава Васильевича Осико (28 марта 1932 г. – 15 ноября 2019 г.)». Квантовая электроника, 2020, т. 50, № 1, с. 94
3. «К 80-летию В.В.Осико». Квантовая электроника, 2012, том 42, номер 3, 281

ПРОЯВЛЕНИЕ ПЛЕКСИТОННОЙ СВЯЗИ В ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВАХ АССОЦИАТОВ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК $Zn_xCd_{1-x}S$ И НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА

И.Г. Гревцева, Т.А. Чевычелова, В.Н. Дерепко, О.В. Овчинников,
М.С. Смирнов

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

Abstract. The possibility of enhancing and quenching the luminescence intensity of colloidal CdS and $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ quantum dots in the near field of Au nanoparticles due to a change in the plasmon-exciton coupling during the formation of a 3 and 10 nm SiO_2 shell on the nanoparticle surface is demonstrated.

Гибридная ассоциация плазмонных наночастиц (НЧ) и полупроводниковых коллоидных квантовых точек (КТ) представляет большой практический интерес для различных приложений люминесцентной сенсорики [1]. Формирование ассоциатов обеспечивает плазмон-экситонное взаимодействие, причиной которого могут быть существенные изменения спектрального контура, иногда отдельных его частей (эффект Фано и/или расщепление Раби), а также усиление люминесценции КТ (эффект Перселла) [2].

Плекситонная связь может возникать в режиме слабого, промежуточного и сильного взаимодействия КТ и НЧ, что определяется взаимным пространственным расположением компонентов, а также спектральным резонансом плазмонной полосы и полосы люминесценции КТ. Экспериментальные данные, полученные разными научными коллективами, противоречивы и варьируются в основном от флуоресцентного усиления до гашения. При этом отсутствуют важнейшие параметры и физически важные экспериментальные характеристики для объяснения процессов плазмон-экситонного взаимодействия.

В данной работе представлены экспериментальные данные, демонстрирующие трансформацию люминесцентных свойств КТ CdS, КТ Zn_{0.5}Cd_{0.5}S, покрытых 2-меркаптопропионовой кислотой (2-MPA), в ближнем поле сферических НЧ Au. Изменения силы плазмон-экситонной связи достигали за счет формирования оболочек SiO₂ на НЧ Au и различного соотношения концентраций КТ и НЧ.

Коллоидные КТ CdS и КТ Zn_{0.5}Cd_{0.5}S (2.5 нм и 3.5 нм, соответственно) синтезировали в рамках водной методики синтеза, которая заключается в смешивании водных растворов CdBr₂ (10 мл) и 2-MPA (40 мл) в эквимолярном соотношении с последующим доведением уровня pH до 10 при помощи 1 М раствора NaOH. В случае синтеза КТ Zn_{0.5}Cd_{0.5}S дополнительно использовали водный раствор ZnCl₂ (10 мл)). Управление размером частиц в рамках данного подхода к синтезу достигали путем вариации времени выдерживания коллоидных растворов при температуре 95°C (для КТ CdS), а также вариации концентраций вводимых реагентов (для КТ Zn_{0.5}Cd_{0.5}S).

Синтез сферических НЧ Au (20 нм) осуществляли методом Туркевича [3]. Формирование оболочки SiO₂ осуществляли функционализацией последних монослоем MPTMS и последующим формированием плотных слоев SiO₂ из Na₂O(SiO₂). Данный подход обеспечивал формирование структур «ядро-оболочка» НЧ Au@SiO₂ толщиной SiO₂ 3 и 10 нм.

Формирование гибридных структур осуществляли путем смешивания коллоидных растворов КТ CdS и Zn_{0.5}Cd_{0.5}S (70 мкл) и НЧ Au@SiO₂ (3 мл) в примерном соотношении N[КТ]: N[НЧ] ~ 10⁴:1.

Размер и морфологию КТ CdS, КТ Zn_{0.5}Cd_{0.5}S и НЧ Au@SiO₂ устанавливали с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Libra 120 (Carl Zeiss, Germany). Исследование абсорбционных свойств осуществляли с использованием спектрометра USB2000+ (Ocean Optics, USA) с источником излучения USB-DT (Ocean Optics, USA). Спектры люминесценции КТ CdS и КТ Zn_{0.5}Cd_{0.5}S исследовали с помощью USB2000+. Для возбуждения люминесценции использовали диодный модуль HPL-H77GV1BT-V1 с излучением на длине волны 380 нм.

Ниже представлены спектры экстинкции НЧ Au@SiO₂, поглощения КТ CdS и их смесей (рис.1(a)), а также аналогичны спектры для КТ Zn_{0.5}Cd_{0.5}S (рис.2 (a)).

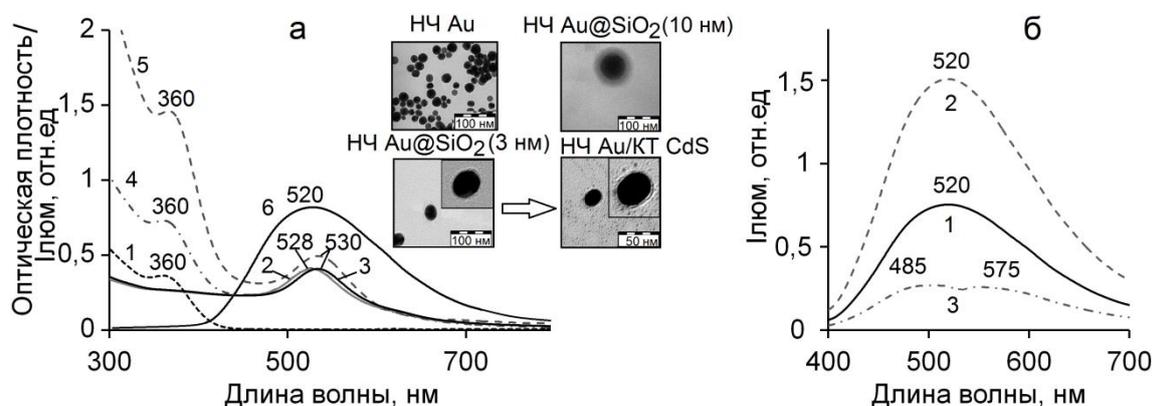


Рис. 1 (а) Спектры экстинкции света для КТ CdS - 1, НЧ Au@SiO₂ с толщиной оболочки SiO₂ 3 нм - 2, 10 нм - 3 и их смесей - 4, 5 соответственно. Кривой 6 представлен спектр люминесценции КТ CdS; (б) Спектры люминесценции КТ CdS - 1, и их смесей с НЧ Au@SiO₂ с толщиной оболочки 10 нм - 2, 3 нм - 3. На врезке представлены ПЭМ изображения НЧ Au, НЧ Au@SiO₂ и их смесей с КТ CdS

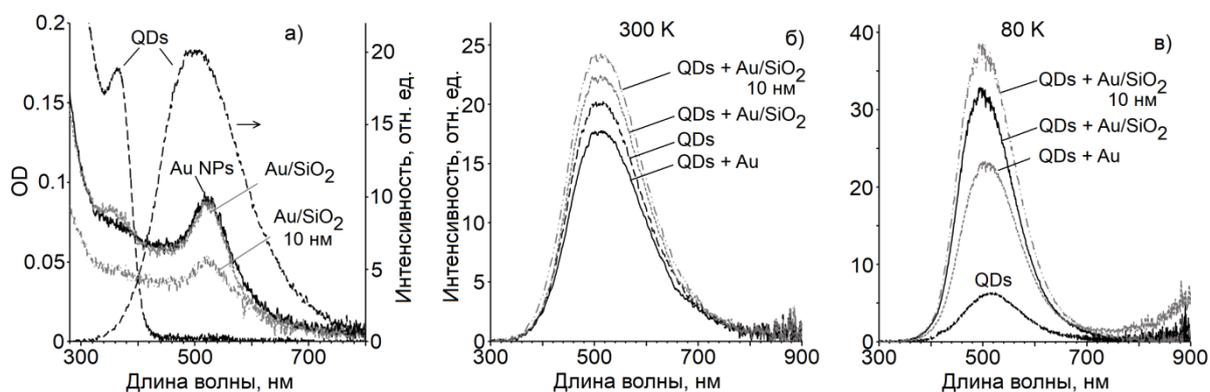


Рис. 2. Спектры экстинкции света КТ Zn_{0.5}Cd_{0.5}S, НЧ Au@SiO₂ с толщиной оболочки 3 нм и 10 нм, а также и их смесей (а). Спектры люминесценции КТ Zn_{0.5}Cd_{0.5}S и их смесей с НЧ Au, записанные при температуре 300 К (б) и 77 К (в)

Характерная особенность для экситонного перехода в оптическом поглощении КТ CdS и КТ Zn_{0.5}Cd_{0.5}S расположена в области 360 нм, а максимум спектра экстинкции НЧ Au@SiO₂ находится в области 530 нм (рис. 1 (а), рис. 2 (а)). Для смесей КТ CdS и КТ Zn_{0.5}Cd_{0.5}S с НЧ Au@SiO₂ результирующий спектр экстинкции света не имеет значительных трансформаций (сдвиг, провал, асимметрия и т.д.). Изменение оптической плотности в области экситонного перехода в КТ CdS и Zn_{0.5}Cd_{0.5}S при смешивании с НЧ Au@SiO₂ обусловлено не только вкладом в общий спектральный контур поглощения от НЧ Au@SiO₂, но и

взаимодействием между компонентами смеси (рис. 1 (а), рис. 2 (а)). Следует отметить, что одинаковое положение характерной особенности для экситонного перехода в оптическом поглощении КТ CdS и КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ в области 360 нм указывает на больший размер последних, что оказалось согласованным с данными, полученными методом ПЭМ.

Пик плазмонного резонанса в спектре экстинкции света НЧ $Au@SiO_2$ с толщиной оболочки SiO_2 как 3 нм (528 нм), так и 10 нм (530 нм) имел значительное перекрытие со спектром люминесценции КТ CdS (рис. 1 (а)). Для КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ максимум спектра люминесценции располагался при 510 нм. Таким образом, перекрытие со спектром экстинкции света для НЧ Au также остается высоким (рис. 2). Эта ситуация соответствует случаю проявления эффектов плазмон-экситонного взаимодействия в люминесцентных свойствах КТ CdS.

Для смесей КТ CdS с НЧ $Au@SiO_2$ с толщиной оболочки SiO_2 10 нм установлено разгорание люминесценции КТ CdS в 2 раза (рис. 1 (б), кривая 2), которое может быть связано с эффектом Перселла. Однако, замедление затухания люминесценции демонстрирует уменьшение скорости безызлучательной рекомбинации, вызванное изменением ближайшего окружения КТ. Вероятно также выбывание из общей картины кинетики компоненты, значительно ускоряющейся из-за эффекта Перселла.

Для смесей КТ CdS с НЧ $Au@SiO_2$ с толщиной оболочки SiO_2 3 нм, напротив, показано тушение люминесценции с трансформацией спектрального контура полосы свечения КТ CdS, выраженной провалом в области 525 нм (рис. 1 (б), кривая 3). Такое поведение свидетельствует о сложной картине проявления плазмон-экситонного взаимодействия в исследуемых смесях, ввиду одновременного проявления нескольких эффектов, например, таких как эффект Фано и перенос заряда между компонентами.

Для смеси КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ с НЧ $Au@SiO_2$ наблюдали разгорание интенсивности люминесценции КТ (рис. 1 (б)), а для смесей с НЧ Au ее уменьшение (рис. 2 (в)) при $T=300$ К. Снижение температуры образца до 77 К, показало увеличение эффекта разгорания люминесценции в 2-4 раза для всех типов

используемых смесей. При этом по мере увеличения толщины оболочки интенсивность люминесценции возрастала. Таким образом, обнаруженные эффекты проявления взаимодействия между КТ CdS ($Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$) и НЧ Au обусловлены изменением плазмон-экситонной связи между компонентами за счет различной толщины оболочки SiO_2 . При этом наблюдаемая картина усложнена электрон-фононными взаимодействиями в ассоциатах.

Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ, проект НШ-2613.2020.2.

Результаты просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе Libra 120 были получены на оборудовании Центра Коллективного Пользования ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет».

Литература

1. L. Tang, et al. Optics express, **21(10)**, 11095-11100 (2013)
2. Yi Luo, et al. Nano Research, **12**, 2164–2171(2019)
3. J. Turkevich, Discuss. Faraday Soc, **11**, 55-75 (1951.)

НЕЛИНЕЙНАЯ РЕФРАКЦИЯ В ГИБРИДНЫХ АССОЦИАТАХ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА И КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ CdS

Т.А. Чевычелова, А.И. Звягин, И.Г. Гревцева, М.С. Смирнов,
О.В. Овчинников, Н.В. Королев

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», 394018,
Россия, г. Воронеж, Университетская площадь, 1.
t.chevychelova@rambler.ru

Abstract. The nonlinear optical properties of hybrid associates of a colloidal quantum dot CdS, НЧ Au and НЧ Au@SiO₂ under the action of 10 nanosecond laser pulses at a wavelength of 532 nm (the second harmonic of Nd³⁺: YAG laser) are studied.

Формирование гибридных наноструктур, построенных на основе плазмонных наночастиц (НЧ) и полупроводниковых коллоидных квантовых точек (КТ) представляет интерес для создания сред с новыми оптическими свойствами, обусловленными взаимодействием компонентов [1,2]. Подобного рода системы могут использоваться как квантовые сенсоры, люминесцентные термометры и датчики показателя рН, датчики положения волнового фронта в системах адаптивной оптики и т.п., работа которых построена на управлении люминесцентными, а также нелинейно-оптическими свойствами [3,4].

В данной работе представлены результаты исследования нелинейно-оптического отклика разработанных образцов гибридных наноструктур, построенных на основе КТ CdS и плазмонных наночастиц золота (НЧ Au) сферической геометрии, открытых и покрытых диэлектрической оболочкой (SiO₂) варьируемой толщины, обеспечивающей различные режимы экситон-плазмонного взаимодействия.

Синтез сферических НЧ Au осуществляли методом Туркевича [5], в рамках которого смешивали кипящий 0.01% водный раствор HAuCl₄ (200 мл) и 1% раствор Na₃C₆H₅O₇ (1.4 мл). Формирование оболочки SiO₂ на поверхности НЧ Au осуществляли функционализацией последних монослоем МРТМС

и последующим формированием плотных слоев SiO_2 из $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)$.

Коллоидные КТ CdS синтезировали в рамках однокомпонентной методики синтеза, которая предполагает использование в качестве источника ионов серы и одновременно пассиватора интерфейсов КТ молекулы 2-меркаптопропионовой кислоты (2-МРА). Данный подход заключается в смешивании водных растворов CdBr_2 (10 мл) и 2-МРА (40 мл) в молярных соотношениях 1:1 с последующим доведением уровня pH до 10 при помощи 1 М раствора NaOH. Управление размером частиц, в рамках данного подхода к синтезу КТ, достигали путем вариации времени выдерживания коллоидных растворов при температуре 95°C .

Формирование гибридных структур осуществляли путем смешивания коллоидных растворов КТ CdS (70 мкл) и НЧ Au@SiO_2 (3 мл) в соотношении $N[\text{КТ}]:N[\text{НЧ}] \sim 10^4:1$.

Размер и морфологию КТ CdS, НЧ Au и НЧ Au@SiO_2 устанавливали с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Libra 120 (Carl Zeiss, Germany). Оказалось, что КТ CdS имели средний размер 2.5 нм, НЧ Au – 20 нм, толщина оболочки SiO_2 для структур «ядро-оболочка» НЧ Au@SiO_2 составила 3 нм.

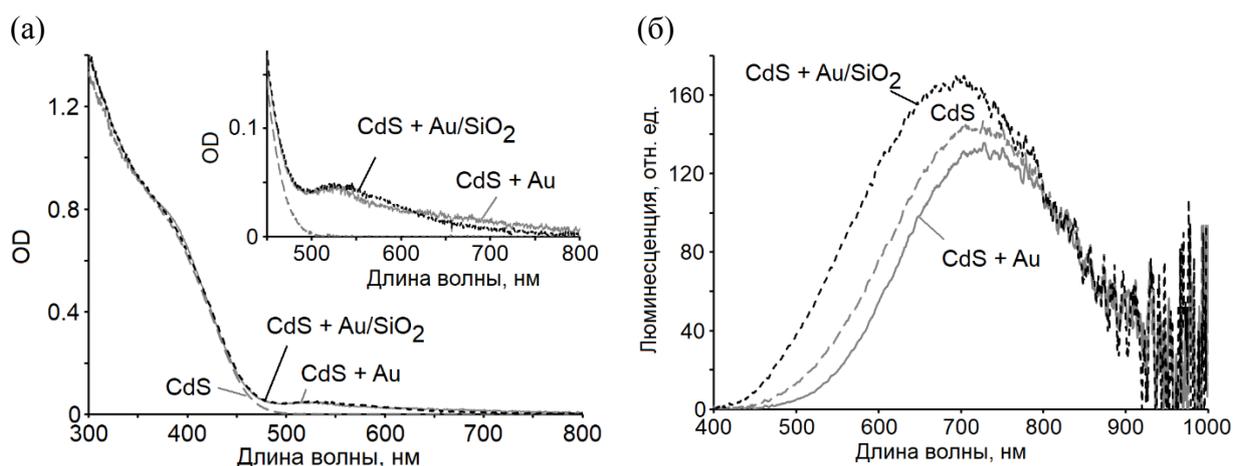


Рис. 1. Спектры экстинкции света КТ CdS и их смесей с НЧ Au и Au/SiO_2 (а) и спектры люминесценции КТ и их смесей с плазмонными НЧ (б)

В спектре экстинкции света коллоидного раствора НЧ Au и НЧ Au@SiO_2 наблюдали полосу с ярко выраженным максимумом, расположенным около 532 - 536 нм. Характерная

особенность для экситонного перехода в оптическом поглощении КТ CdS расположена в области 360 – 380 нм. В смеси НЧ Au и КТ CdS имела место аддитивность спектров экстинкции (рис. 1 (а)).

Спектры люминесценции демонстрировали проявления плекситонной связи, выражающиеся в изменении интенсивности, положения и полуширины спектра, особенно в случае ассоциатов КТ CdS и НЧ Au@SiO₂ (рис.1 (б)).

Нелинейно-оптические свойства смесей НЧ Au и КТ CdS исследовали методом Z-сканирования. Использовали вторую гармонику Nd³⁺:YAG лазера (LS-2132UTF, LOTIS ТП) с $\lambda = 532$ нм. Импульсы имели длительность 10 нс при частоте повторения 1 Гц. Диаметр перетяжки пучка составлял 60 мкм. Z-сканирование выполнено при энергии пробных импульсов 0.16 мДж. Образец помещали в 1 мм кварцевую кювету. Метод Z-сканирования состоит в перемещении исследуемого образца относительно фокальной плоскости собирающей линзы, вдоль оптической оси в положительном и отрицательном направлении z . В результате образец подвергается воздействию гауссова пучка в условиях различной степени его фокусировки и изменения оптической мощности в плоскости образца. Измеряют зависимость от расстояния между фокальной плоскостью линзы и образцом нормализованного пропускания, представляющего собой отношение коэффициента пропускания образца $T(z)$ в данной точке сканирования с координатой z к линейному пропусканию, измеренному вдали от фокальной плоскости $T(z \rightarrow \infty)$.

Формирование гибридных ассоциатов приводило к значительному изменению профиля Z-скана в геометрии с закрытой апертурой (СА) (рис. 2). Формы кривых Z – сканирования ассоциатов не являются простой суммой нелинейно-оптических свойств отдельных компонентов. Отмечено возникновение фокусировки излучения в случае ассоциатов КТ CdS и открытых НЧ Au (рис. 2 (а)). При этом симметричный провал вблизи фокальной плоскости линзы, связанный преимущественно с рассеянием лазерных импульсов ослабляется (рис.2, (б)).

На кривой Z-сканирования для НЧ Au, записанной как в закрытой, так и в открытой апертуре, наблюдали симметричный провал около фокальной плоскости линзы ($Z = 0$), связанный с нелинейным рассеянием. Для учета динамического рассеяния НЧ Au использовали дополнительный фотодиод, установленный под углом к оптической оси (ось Z). Этим диодом зарегистрирован рост рассеянного излучения в области значений Z , для которых наблюдалось уменьшение пропускания образца (рис.2).

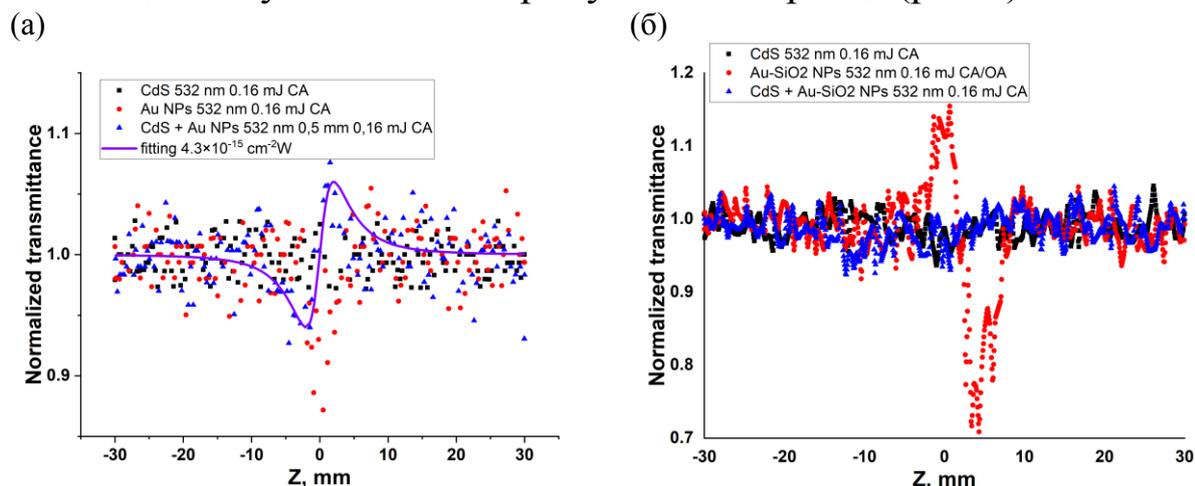


Рис. 2. Z-сканы CdS, НЧ Au, НЧ Au@SiO₂ и смесей, записанные с использованием 10 нс лазерных импульсов (532 нм) с энергией 0.16 мДж

Важной закономерностью явилось исчезновение эффекта фокусировки в смесях КТ CdS и НЧ Au@SiO₂. При этом в Z-сканах отмечена дефокусировка, характерная для НЧ Au@SiO₂ (рис.2, (б)). Оба эффекта нелинейной рефракции связаны с переносом заряда и эффектом заполнения состояний. В случае ассоциатов КТ CdS и НЧ Au наиболее вероятен перенос электрона из плазмонной наночастицы на квантовые точки. Формирование оболочки на НЧ Au@SiO₂ этот процесс блокирует и остается только рефракция за счет переноса электронов от наночастицы на дефекты SiO₂.

Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ, проект НШ-2613.2020.2.

Литература

1. H. Leng, et. al. Nature Communications, **9(1)**, 4012(1-7) (2018).
2. Yi. Luo, et. al. Nano Research, **12**, 2164–2171 (2019).
3. En Cao, et. al. Nanophotonics, **7(1)**, 145-167, (2018).
4. N. Kholmicheva, et. al., Nanophotonics, **8(4)**, 613–628 (2019).
5. J. Turkevich, Discuss. Faraday Soc, **11**, 55-75 (1951.).

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПРОЯВЛЕНИЯ ФОРМИРОВАНИЯ CORE/SHELL НАНОЧАСТИЦ Au/SiO₂

И.Г. Гревцева¹, Т.А. Чевычелова¹, Э.И. Еникеев², В.Н. Дерепко¹

¹ФГБОУ ВО Воронежский государственный университет, 394018, Россия,
г. Воронеж, Университетская площадь, 1.

²ФГБОУ ВО Воронежский государственный технически университет,
Россия, 394006,

г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84.

grevtseva_ig@inbox.ru

Abstract. The technique for the formation of Au/SiO₂ core/shell nanoparticles has been developed. The long-wavelength shift of the extinction spectrum peak from 520 nm to 538 nm was found, corresponded to the increase in the shell thickness from a monolayer to 10 nm. The anomalous spectral shift of extinction spectrum peak of Au/SiO₂ nanoparticles to 720 nm, observed with an increase in SiO₂ concentration is caused by the formation of di- and trimers of Au nanoparticles, formed within one SiO₂ shell. A theoretical explanation for the presence of this effect for Au nanoparticles dimer is present.

Интерес к оптике металлических наночастиц (НЧ) и гибридных структур на их основе вызван перспективой решения ряда фундаментальных и научно-прикладных проблем в биологии, медицине, химии, оптоэлектронике, фотокатализе и т.д. [1,2]. Широкий спектр практических приложений металлических НЧ в значительной степени определяется возможностями настройки максимума спектра экстинкции света, за счет изменения типа металла, размера, формы, структуры частиц и их диэлектрического окружения [3,4]. Вариация структурных свойств НЧ и наличие диэлектрической оболочки обеспечивает спектральный резонанс и межчастичное расстояние при формировании плазмон-экситонных наноструктур с квантовыми точками/молекулами красителей и, соответственно, различные режимы их плазмон-экситонного взаимодействия. Отсутствие систематических данных о влиянии толщины оболочки на положение пика экстинкции является одной из

ключевых проблем при формировании структур с управляемыми плазмон-экситонными эффектами.

В данной работе представлены результаты, демонстрирующие влияние наличия и толщины оболочки диоксида кремния (SiO_2) на положения пика экстинкции сферических НЧ золота (далее НЧ Au).

Плазмонные НЧ Au синтезированы в рамках метода Туркевича [5], который заключается в добавлении к 200 мл кипящего 0.01% водного раствора HAuCl_4 1,4 мл 1% водного раствора цитрата натрия (Na_3Cit). Управление размером НЧ Au в рамках данного подхода осуществляли путем вариации концентрации Na_3Cit в реакционной смеси. Управление толщиной оболочки SiO_2 на поверхности НЧ Au осуществлялось сочетанием двух методов формирования core/shell структур. В первом случае осуществлялось прямое кремнеземное покрытие (3-меркаптопропил) триметоксисиланом – MPTMS. Во втором случае использование кремнеземного лиганда MPTMS происходило в качестве связующего агента, а $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)$ – в качестве основного слоя SiO_2 .

Размеры НЧ Au и толщину оболочки SiO_2 на ее поверхности определяли с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) (Libra 120, CarlZeiss, Германия). Исследование спектров экстинкции НЧ Au и НЧ Au@ SiO_2 осуществляли с использованием спектрометра USB2000+ (Ocean optics) с источником излучения USB-DT.

Теоретические расчеты спектров экстинкции света для отдельных сферических НЧ Au и core/shell НЧ Au@ SiO_2 выполнялись с использованием программы Mieplot (<http://www.philiplaven.com/mieplot.htm>) [6]. Для теоретического описания сечения экстинкции света агломератов core/shell НЧ Au@ SiO_2 применяли эллипсоидальную модель с использованием квазистатического приближения [7]. Основная идея данной модели заключается в представлении двух близкорасположенных сферических частиц в виде вытянутого эллипсоида. При этом объём эллипсоида принимается равным объёмам двух сферических НЧ, большая полуось которого соответственно равна $2R + \Delta x$, а малая $R - \Delta y$, где R – радиус сферической

частицы, а $\Delta y, \Delta x$ - параметры вытянутости. Выражения для сечения поглощения и сечения экстинкции имеют вид [8]:

$$\sigma_{abs} = \frac{k}{3} \sum_{j=1}^3 \text{Im}(\alpha_j(\lambda)), \quad (1)$$

$$\sigma_{sca} = \frac{k^4}{18\pi} \sum_{j=1}^3 |\alpha_j(\lambda)|^2, \quad (2)$$

где индекс j ($j=1,2,3$) нумерует продольную (ось a , $j=1$) и поперечные оси (оси b, c $j=2,3$) эллипса, $\alpha_j(\lambda)$ - поляризуемость в выделенном направлении (продольная или поперечная), λ - длина волны, $k = \frac{2\pi}{\lambda} \varepsilon_m^{1/2}$ - волновой вектор.

Анализ ПЭМ изображений НЧ Au и core/shell НЧ Au@SiO₂ показал, что в рамках метода Туркевича формируются НЧ Au сферической формы диаметром 20 нм с дисперсией в ансамбле ~ 30% (рис. 1 (а)).

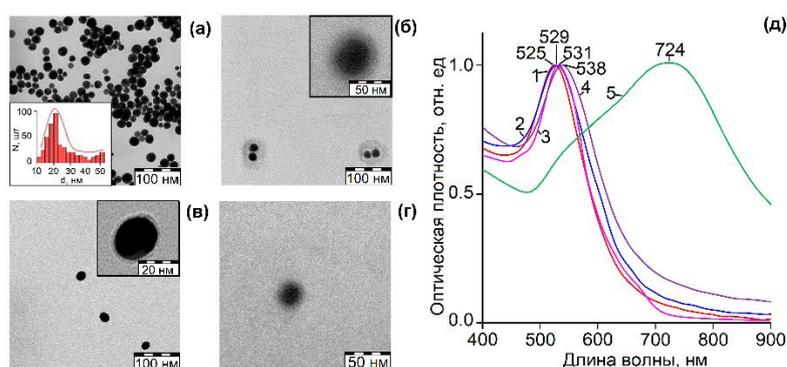


Рис.1. ПЭМ изображения и гистограмма распределения по размерам НЧ Au - (а); core/shell НЧ Au/SiO₂ с толщиной оболочки 20 нм – (б), 3 нм – (в) и 10 нм (г). Экспериментальные спектры экстинкции света НЧ Au (1); core/shell Au/SiO₂ с толщиной оболочки 1 нм (2), 3 нм (3); 10 нм (4); 20 нм (5) - (д)

Низкие концентрации кремнеземного лиганда МРТМС способствуют формированию тонкой оболочки в пределах монослоя (~1 нм) МРТМС на поверхности НЧ Au. Высокие концентрации МРТМС позволяют формировать core/shell НЧ Au@SiO₂ с толщиной оболочки SiO₂ ~ 20 нм (рис. 1 (б)). Методика, предполагающая использование кремнеземного лиганда МРТМС в качестве связующего агента и Na₂O(SiO₂) в качестве основного слоя SiO₂ позволяет контролировать плотность кремнеземного слоя на поверхности НЧ Au - 3 и 10 нм (рис. 1 (в,г)).

На рис. 1 (д) представлены спектры экстинкции коллоидных НЧ Au и НЧ Au@SiO₂.

Максимум в спектре экстинкции света при 525 нм обусловлен рассеянием и поглощением света ансамблями НЧ Au со средним диаметром 20 нм (рис. 1 (д), кривая 1). Численные расчеты спектров экстинкции света в рамках теории Ми для НЧ Au диаметром 20 нм с учетом дисперсии частиц по размеру в ансамбле демонстрирует удовлетворительное согласие с экспериментальными данными.

При формировании оболочек SiO₂ 3 и 10 нм максимум экстинкции света core/shell НЧ Au@SiO₂ смещается в длинноволновую область от 525 к 531, 538 нм, соответственно, (рис. 1 (д), кривые 3,4), что также хорошо коррелирует со значениями теоретического спектра. Формирование оболочки SiO₂ на поверхности НЧ приводит к длинноволновому спектральному сдвигу максимума спектра экстинкции света НЧ за счет изменения общей диэлектрической проницаемости системы core/shell. Заметим, что формирование тонкой оболочки SiO₂ (≤ 1 нм) уже приводит к длинноволновому спектральному сдвигу максимума спектра экстинкции света НЧ Au от 525 к 529 нм (рис. 3 (д), кривая 2).

В экспериментальных спектрах экстинкции света core/shell НЧ Au@SiO₂ с толщиной оболочки 20 нм наблюдается значительное длинноволновое смещение полосы экстинкции от 525 к 724 нм (рис. 3 (д), кривая 5). Согласно проведенным теоретическим оценкам формирование оболочки SiO₂ толщиной 20 нм на поверхности НЧ Au должно приводить к длинноволновому сдвигу максимума спектра экстинкции к 540 нм. Теоретические расчеты показывают, что положение максимума экстинкции НЧ Au имеет свой предел чувствительности к плотности слоя SiO₂. Так, увеличение толщины слоя SiO₂ на поверхности НЧ до 60 нм приводит к незначительному длинноволновому смещению максимума экстинкции НЧ Au ($\Delta\lambda \sim 20$ нм). Значительная трансформация спектральных свойств core/shell Au/SiO₂, которая проявляется в виде уширения и значительного длинноволнового смещения максимума экстинкции имеет аномальный характер и может быть обусловлена агрегацией НЧ Au и формированием общей оболочки SiO₂ на агломератах. Слипание НЧ Au в агломераты

при формировании на их поверхности плотных слоев SiO_2 (15-20 нм) также подтверждает анализ ПЭМ изображений (рис. 1 (б)).

Отметим, что спектр экстинкции core/shell НЧ Au@SiO_2 с толщиной оболочки SiO_2 20 нм имеет сложный спектральный контур с четко выделенным максимумом на длине волны 724 нм и особенностью в области 540 нм (рис. 3 (а), кривая 5). Вероятно, наличие данной особенности в спектре экстинкции может быть обусловлено вкладом в общий спектральный контур экстинкции отдельных НЧ Au с толщиной оболочки SiO_2 20 нм, а также их агломератов различной морфологии и размеров.

Согласно теоретическим расчетам в рамках эллипсоидальной модели, формирование агломератов размером в две сферические НЧ Au средним диаметром 20 нм с общей оболочкой SiO_2 толщиной ~ 20 нм может приводить к формированию в спектре экстинкции максимума в области 700-750 нм. Непосредственное влияние на положение максимума экстинкции оказывает взаимное расстояние между НЧ димера (вытянутость эллипсоида).

Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ, проект НШ-2613.2020.2.

Результаты просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе Libra 120 были получены на оборудовании Центра Коллективного Пользования ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет».

Литература

1. J.Y. Lee, et. al., Toxicology Letters, **209**, 51-60 (2012).
2. R.G. Chaudhuri, et. al., Chemical Reviews, **112**, 2373-2473 (2012).
3. K.W. Shah, Novel Nanomaterials - Synthesis and Applications, 109 p. (2018).
4. F. Bonaccorso, et. al., J. Phys. Chem., **117**, 13217-13229 (2013).
5. J. Turkevich, et. al., Discuss. Faraday Soc., **11**, 55-75 (1951).
6. C.F. Bohren, et. al., Absorption and scattering of light by small particles. New York: Wiley. 534 p. (1983).

7. V.G. Farafnov, et. al., Optics and spectroscopy, **125(6)**, 800-805 (2018). (in Russ.)
8. P.D. A Sambou, et. al., Nanoscience and Nanotechnology Research, **4(1)**, 1-6 (2017).

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПРОЯВЛЕНИЯ ЭКСИТОН-ПЛАЗМОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СМЕСЯХ АКРИДИНОВОГО ОРАНЖЕВОГО И НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

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

*ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Россия,
394018 Воронеж, Университетская пл., 1.
e-mail: smirnov_m_s@mail.ru*

Abstract. The effects of plasmon-exciton interaction in hybrid associates of silver nanoparticles and acridine orange molecules are discussed.

В последние годы имеется повышенный интерес к гибридным ассоциатам молекул органических красителей с металлическими (плазмонными) наночастицами (НЧ). Он обусловлен возможностями создания материалов с новыми “гибридными” свойствами, возникающими в результате плазмон-экситонных взаимодействий между компонентами в таких системах и проявляющихся при фотовозбуждении компонентов. В случае слабого взаимодействия характерен эффект Перселла, для которого наблюдается рост квантового выхода излучателя (молекула красителя) при сокращении времени жизни люминесценции. В случае промежуточного взаимодействия чаще всего возникает эффект Фано, заключающийся в деформации полос поглощения и люминесценции компонентов. И в случае сильного взаимодействия – эффект Раби, проявляющийся в расщеплении спектральных полос компонентов. Основными факторами, определяющими тип взаимодействия, является расстояние и спектральный резонанс соответствующих спектров компонентов. Интерес к таким системам обусловлен, прежде всего, возможностью их использования в качестве квантовых сенсоров, принцип действия которых основан на зависимости люминесцентных свойств от окружения.

В работе представлены результаты исследований спектрально-люминесцентных свойств гибридных ассоциатов,

коллоидных смесей сферических НЧ Ag средним размером 20 нм и молекул Акридинового Оранжевого (АО).

В спектре экстинкции света коллоидным раствором НЧ Ag наблюдали полосу с максимумом около 430 нм (рис.1 а, кривая 1). При этом полоса поглощения молекул АО располагалась с длинноволновой стороны около 500 нм и имела заметное спектральное перекрытие с плазмонной полосой Ag НЧ (рис.1 а, кривая 2).

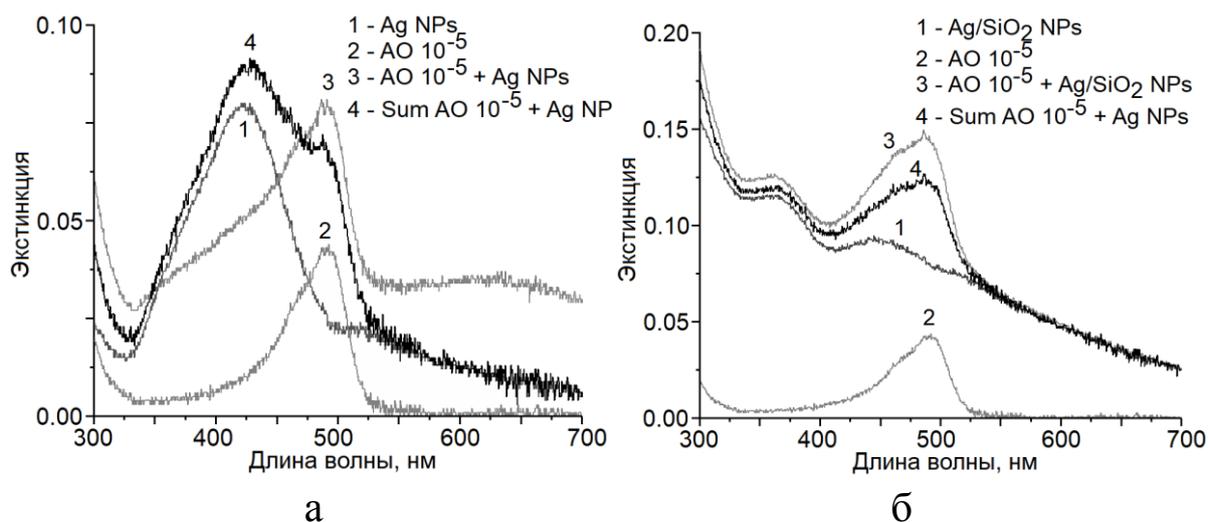


Рис. 1. Спектры экстинкции НЧ Ag (а), НЧ Ag/SiO₂ (б) и их смесей с молекулами АО, а также расчётная сумма (sum) спектров экстинкции смесей

При смешивании растворов АО и НЧ Ag спектр экстинкции заметно отличался от суммарного спектра ослабления, полученного простым суммированием соответствующих спектров отдельных компонентов, что свидетельствует о значительном взаимодействии АО и НЧ Ag (рис.1 а, кривые 3 и 4). Таким образом, в данных условиях вероятно проявление эффекта Фано, проявляющегося в асимметрии спектрального контура при квантовой интерференции.

Уменьшение силы экситон-плазмонного взаимодействия в гибридных ассоциатах достигали увеличением расстояния между компонентами. Для этого металлические наночастицы Ag покрывали слоем диоксида кремния SiO₂, выступающего в роли диэлектрической прослойки. Спектры ослабления для наночастиц Ag/SiO₂ представлены на рис.1б кривой 1. Максимум полосы экстинкции света оказался смещённым в длинноволновую сторону относительно максимума полосы экстинкции наночастиц

Ag к 440 нм. Необходимо отметить, что в отличие от предыдущего случая форма спектра экстинкции смеси не отличается от суммы спектров экстинкции отдельных компонент. Это указывает на заметно более слабое экситон-плазмонное взаимодействие по сравнению со случаем сборки ассоциатов на основе наночастиц Ag.

Наиболее интересные результаты получены при исследовании люминесценции гибридных ассоциатов (рис. 2.). Важным фактом является рост интенсивности люминесценции молекул АО при ассоциации с наночастицами. Причём для ассоциатов с наночастицами Ag/SiO₂ увеличение интенсивности больше.

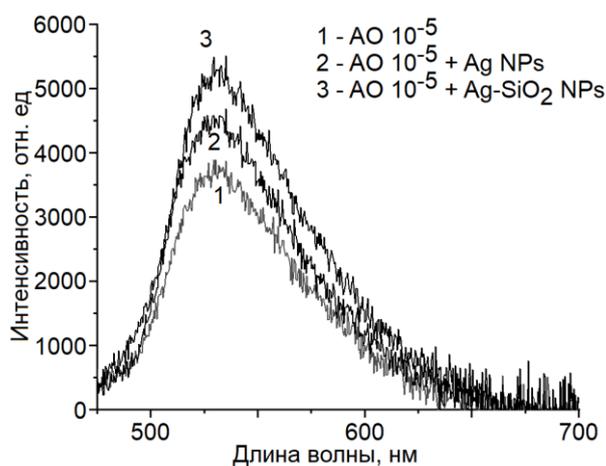


Рис. 2. Спектры люминесценции раствора молекул АО в присутствии наночастиц Ag и Ag/SiO₂

Полученный результат является проявлением эффекта Перселла. По-видимому, для гибридных ассоциатов, собранных на основе наночастиц Ag существует конкурирующий процесс — тушение люминесценции, что и определяет меньшее разгорание люминесценции. Обнаруженный незначительный рост интенсивности люминесценции АО обусловлен его высоким квантовым выходом.

Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ, проект НШ-2613.2020.2.

Результаты просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе Libra 120 были получены на оборудовании Центра

Коллективного Пользования ФГБОУ ВО «Воронежский
государственный университет».

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СПЕКТРЫ ОТРАЖЕНИЯ ИОННОГО КРИСТАЛЛА LiNiPO_4

С.А. Климин^{1*}, М.С. Радионов^{1,2}, А.В. Песчанский³

¹Институт спектроскопии РАН, Троицк, Москва 108840, Россия

²Московский Физико-технический институт (ГУ)

³Физико-Технический институт низких температур им. Б. И. Веркина

НАН Украины

klimin@isan.troitsk.ru

Abstract. Reflection spectra of LiNiPO_4 are studied at low temperatures. Spectral peculiarities due to AFM ordering are discussed.

LiNiPO_4 – ионный проводник, перспективный для использования в литий-ионных батареях нового поколения [1]. Из-за высокого окислительно-восстановительного потенциала, LiNiPO_4 до последнего времени не находил практического применения, в отличие от родственных соединений LiFePO_4 и LiMnPO_4 . Недавние разработки новых электролитов на основе сульфонов расширили электрохимическое «окно» электролитов до 5,5 вольт [2], что в свою очередь расширило и ряд перспективных 5-и вольтовых материалов катодов, таких как LiNiPO_4 .

LiNiPO_4 , как и другие соединения этого семейства, кристаллизуется в centrosymmetric ромбической пространственной группе $R\bar{3}m$ (№ 62) [3, 4]. Наиболее важными особенностями кристаллической структуры LiNiPO_4 являются (1) молекулярные группы PO_4 , (2) двумерная решетка никеля и (3) туннели, в которых подвижные ионы Li^+ могут свободно перемещаться (рис.1). Последнее свойство имеет большое значение для практических приложений, связанных с ионной проводимостью.

Другой гранью интереса к кристаллу LiNiPO_4 являются его магнитные свойства. При температуре около 20 К LiNiPO_4 испытывает магнитный фазовый переход с антиферромагнитным упорядочением [5] и обладает сложной фазовой диаграммой в координатах Н-Т [6]. Магнитоэлектрический эффект,

обнаруженный в LiNiPO_4 [7], свидетельствует о сильном взаимодействии магнитной и зарядовой степеней свободы в кристалле. В то же время было бы интересно найти доказательства возможных взаимодействий между другими степенями свободы в кристалле, например, колебательными и магнитными. Такие взаимодействия часто проявляются в оксидных магнетиках-мультиферроиках [8,9].

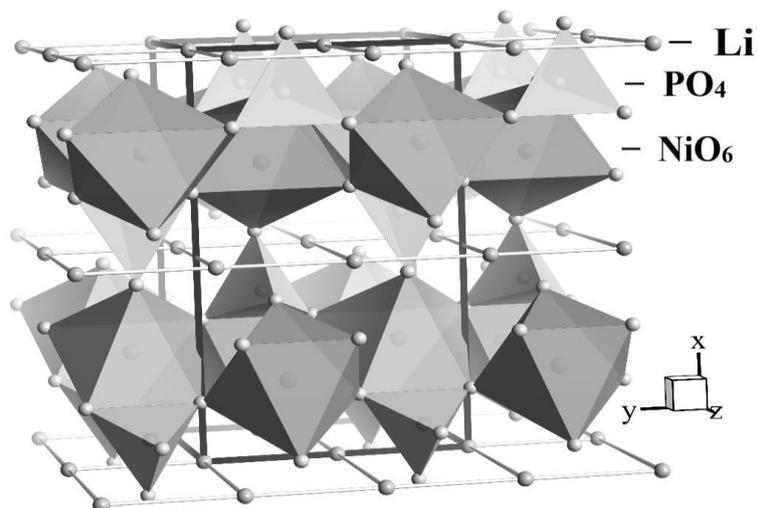


Рис.1. Фрагмент кристаллической структуры LiNiPO_4

Целью данной работы является экспериментальное исследование спектров инфракрасного отражения ориентированного монокристалла LiNiPO_4 в поляризованном свете при низких температурах с целью поиска проявлений спин-фононных взаимодействий.

Спектры отражения были измерены на Фурье-спектрометре BRUKER IFS125 с использованием болометра. Для проведения низкотемпературных измерений образец был механически прижат к хладопроводу оптического гелиевого криостата замкнутого цикла CryoMech ST403.

На рис. 1 показаны спектры отражения монокристалла LiNiPO_4 в поляризации $E||a$ при некоторых температурах, выше и ниже температуры магнитного упорядочения кристалла. Представленная на рисунке область включает самый низкочастотный фонon в данной поляризации ($\sim 166 \text{ см}^{-1}$) и более низкоэнергетическую часть спектра. При температурах ниже $\sim 150 \text{ K}$ в самой низкочастотной области возникает окно прозрачности, и результирующей регистрируемый в спектре

сигнал растет за счет дополнительного отражения от второй грани. Этот второй луч, проходя дважды толщю образца, испытывает поглощение. В частности, при температурах ниже T_N в спектре наблюдается поглощение, обусловленное магнитными возбуждениями. В поляризации $E||a$ – это два узких пока, обозначенные стрелками и широкая полоса в спектральной области выше 65 cm^{-1} , тянущаяся до частот выше 100 cm^{-1} . Энергия наблюдаемых магнонов находится в полном согласии с данными работы [4].

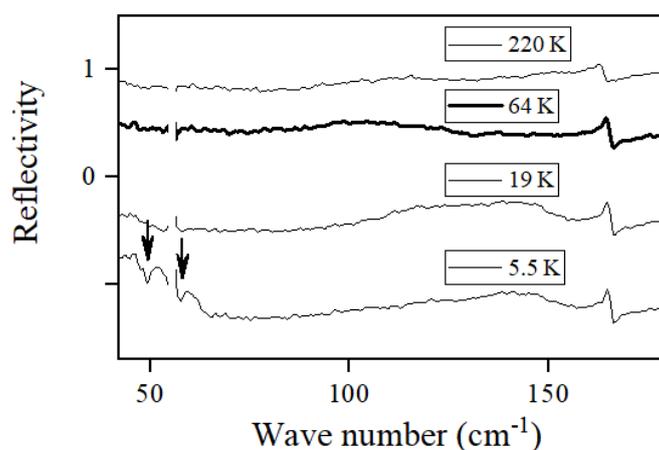


Рис. 2. Спектры отражения монокристалла LiNiPO_4 при различных температурах в поляризации $E||a$. Шкала относится к спектру 64 К, выделенному жирной линией, остальные спектры сдвинуты по оси абсцисс. Стрелками обозначено поглощение на магнонах в магнитноупорядоченной фазе

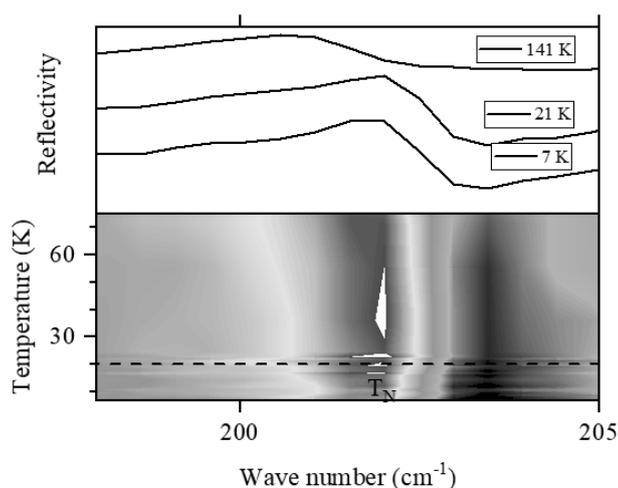


Рис. 3. Спектры отражения монокристалла LiNiPO_4 при различных температурах (верхняя панель) и карта интенсивностей (нижняя) в поляризации $E||b$ в области фонона с частотой 202 cm^{-1}

Температурнозависимые спектры отражения позволили обнаружить несколько фононов, которые явно испытывают на себе влияние магнитного упорядочения. Пример такого фонона (с частотой 202 см^{-1} в поляризации $E||b$) показан на рис. 3. Явный сдвиг частоты фонона составляет величину около $0,3 \text{ см}^{-1}$ и однозначно свидетельствует о наличии детектируемых спин-фононных взаимодействий в исследуемом кристалле. Такого порядка сдвиги фононов наблюдаются и в других оксидных магнетиках-мультиферроиках [8,9]. Самой вероятной причиной сдвига фононов могут быть стрикционные явления, обусловленные действием внутреннего магнитного поля антиферромагнитной фазы.

Работа выполнена на Уникальной Научной Установке (УНУ) ИСАН «Мультифункциональная широкодиапазонная спектроскопия высокого разрешения» (УНУ МШСВР ИСАН), <http://www.ckp-rf.ru/usu/508571>.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования РФ (госзадание №0039-2019-0004).

Литература

1. D. Wang, J. Xiao, W. Xu and J. Zhang // The 15th International Meeting on Lithium Batteries. 2010. Montreal, Quebec, Canada, 27 June - 2 July 2010, ISBN: 9781617823398, P. 372-372.
2. D. Wang, J. Xiao, W. Xu and J. Zhang // The 15th International Meeting on Lithium Batteries. 2010. Montreal, Quebec, Canada, 27 June - 2 July 2010, ISBN: 9781617823398, P. 372-372.
3. I. Abrahams and K. S. Easson // Acta Crystallogr. Sect. C, 1993, V. 49, P. 925–926.
4. J. Li, T. B. S. Jensen, N. H. Andersen, J. L. Zarestky, R. W. McCallum, J. H. Chung, J. W. Lynn and D. Vaknin // Phys. Rev. B, 2009, V. 79, P. 1–7.
5. R. P. Santoro, D. J. Segal and R. E. Newnham, // J. Phys. Chem. Solids, 1966, V. 27, P. 1192–1193.
6. L. Peedu, V. Kocsis, D. Szaller, J. Viirok, U. Nagel, T. Rõõm, D.G. Farkas, S. Bordács, D.L. Kamenskyi, U. Zeitler, Y. Tokunaga, Y.

Taguchi, Y. Tokura, I. Kézsmárki // Phys. Rev. B., 2019, V. 100, P. 024406.

7. T. B. S. Jensen, N. B. Christensen, M. Kenzelmann, H. M. Rønnow, C. Niedermayer, N. H. Andersen, K. Lefmann, J. Schefer, M. V. Zimmermann, J. Li, J. L. Zarestky and D. Vaknin // Phys. Rev. B, 2009, V. 79, P. 2–5.

8. S. A. Klimin, A. B. Kuzmenko, M. A. Kashchenko, and M. N. Popova // Phys. Rev. B, 2016, V. 93, P. 054304.

9. M. N. Popova, K. N. Boldyrev, S. A. Klimin, T. N. Stanislavchuk, A. A. Sirenko, and L. N. Bezmaternykh // J. Magn. Magn. Mater., 2015, V. 383, P. 250–254.

10. С.А. Климин, М.С. Радионов, В.А. Яковлев, Н.Н. Новикова, А.В. Песчанский // Оптика и спектроскопия, 2021, V. 129, P. 46-50.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ С ВЫСОКИМ РАЗРЕШЕНИЕМ КРИСТАЛЛА $\text{KY}_3\text{F}_{10}\text{-Pr}^{3+}$

Е.П. Чукалина^{1*}, Т.А. Иголкина², Д.Н. Каримов³

¹Институт спектроскопии РАН, Троицк, Москва 108840, Россия

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

³Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ

“Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

echukalina@isan.troitsk.ru

Abstract. The crystal-field levels of the Pr^{3+} ion in $\text{Pr:KY}_3\text{F}_{10}$ are refined and supplemented from the analysis of the temperature-dependent high-resolution luminescence and absorption spectra registered in this work. The observed shape of the 9625 cm^{-1} line in the region of the $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{G}_4$ transition in the Pr^{3+} ion is explained based on the calculation of the hyperfine structure of the ground doublet Γ_5 .

Кристаллы комплексного фторида KY_3F_{10} , имеющие кубическую структуру (пространственная группа симметрии $Fm\bar{3}m$), прозрачны в широкой области спектра, термически устойчивы, химически стабильны, изотропны. Трёхвалентный ион Pr^{3+} имеет богатую энергетическую структуру уровней в кристалле и большие сечения поглощения в видимом диапазоне длин волн (порядка 10^{-19} см^2). Кристаллы KY_3F_{10} , активированные ионами Pr^{3+} , перспективны как активные среды для лазеров ультрафиолетового и видимого диапазонов, в качестве источников белого света, сцинтилляторов и т.п. В частности, была показана возможность получения непрерывного лазерного излучения в зеленой (554 нм) [1], оранжевой (610 нм) [2], красной (644.5 нм, 720 нм) [3, 4] областях спектра. В 2013 году сообщалось об исследовании оптических и сцинтилляционных свойств монокристаллических сцинтилляторов KY_3F_{10} , легированных 1 и 5% Pr^{3+} [5]. В последнее время кристаллы, активированные редкоземельными (РЗ) ионами, рассматриваются как материалы для реализации оптической квантовой памяти. В связи с этим происходит

возрождение интереса к исследованию сверхтонких взаимодействий для построения эффективной лямбда-системы на основе сверхтонких уровней. Для создания такой системы, необходимо знание точных значений энергий, симметрии и волновых функций сверхтонких подуровней как основного, так и возбужденных состояний РЗ иона. Эти данные можно получить из анализа оптических спектров, зарегистрированных с высоким спектральным разрешением в широкой области f - f переходов в РЗ ионе и последующего теоретического расчета на их основе. Целью настоящего исследования является построение прецизионной схемы штарковских уровней иона Pr^{3+} в кристаллах $\text{KY}_3\text{F}_{10}\text{-Pr}^{3+}$ и изучение особенностей формы спектральных линий, относящихся к f - f переходам в ионе Pr^{3+} для поиска проявлений сверхтонких расщеплений.

Монокристаллы KY_3F_{10} выращивались методом Бриджмена в графитовых тиглях во фторирующей атмосфере SF_4 . Легирование проводилось путем добавления в шихту, представляющую собой стехиометрическую смесь соединений фторидов калия и иттрия (KF и YF_3), фторида празеодима. Расплав компонентов выдерживался при температуре 1050-1100 °С и кристаллизовался со скоростью вывода тигля 3мм/час. Полученные кристаллы были прозрачны и имели плоскости совершенной спайности (111). Толщина подготовленного к измерениям образца составила 11.3 мм.

Спектры пропускания и люминесценции кристаллов $\text{KY}_3\text{F}_{10}\text{-Pr}^{3+}$ (0.01 ат.%) зарегистрированы с разрешением до 0.01 см^{-1} в широкой области спектра и диапазоне температур от 5 до 300 К на фурье-спектрометре высокого разрешения Bruker IFS 125HR. Образец находился в оптическом криостате замкнутого цикла фирмы Cryomech ST403. Люминесценция образца возбуждалась при помощи непрерывного полупроводникового лазера с длиной волны излучения $\lambda = 462 \text{ нм}$. Мощность излучения лазера составляла 50 мВт.

В структуре KY_3F_{10} трёхвалентные РЗ ионы изоморфно замещают ионы Y^{3+} и занимают позицию с тетрагональной симметрией (точечная группа симметрии C_{4v}). Ближайшее окружение РЗ иона в KY_3F_{10} — 8 ионов F^- , образующих квадратную антипризму с различными размерами оснований.

Кристаллическое поле симметрии C_{4v} расщепляет уровни свободного иона Pr^{3+} на синглетные состояния $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4$ и дублет Γ_5 .

Рис. 1 демонстрирует низкотемпературные спектры пропускания и люминесценции $KY_3F_{10}:Pr^{3+}$ (0.01 ат.%). Наблюдаемые переходы обозначены на схеме справа.

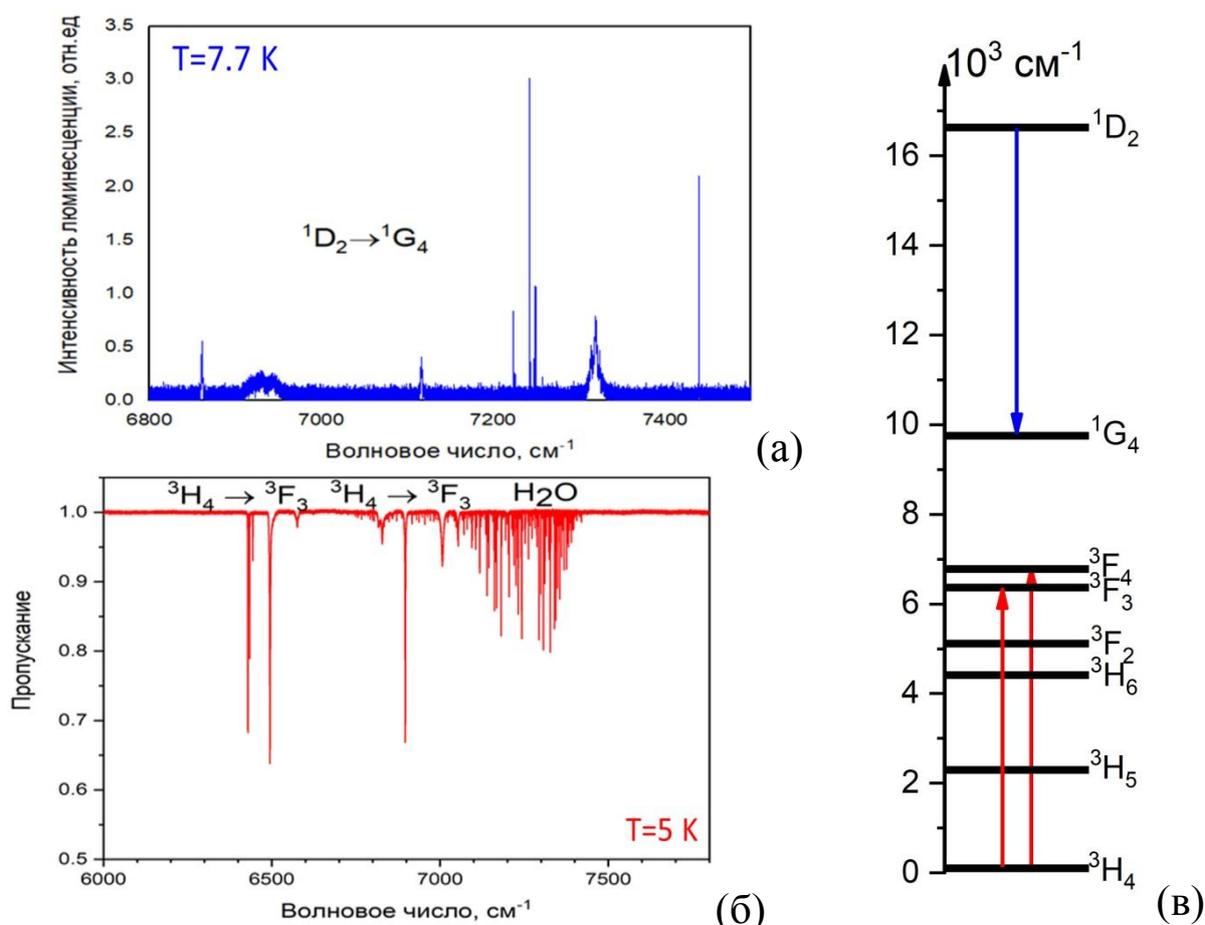


Рис. 1. Спектры пропускания (а) и люминесценции (б) кристалла $KY_3F_{10}-Pr^{3+}$. Наблюдаемые переходы обозначены на схеме справа (в)

Спектры поглощения при температуре жидкого гелия отражают, главным образом, структуру возбужденного мультиплета. При увеличении температуры появляются спектральные линии, соответствующие переходам с возбужденных уровней основного мультиплета 3H_4 . Анализируя температурную зависимость спектров поглощения, мы определили штарковские уровни возбужденных мультиплетов

$^3H_{5, 6}$, $^3F_{2, 3, 4}$, 1D_2 , 1G_4 и 3P_0 и некоторые уровни основного мультиплета 3H_4 иона Pr^{3+} . В частности, нам удалось уточнить значения энергий некоторых уровней, определить первый возбужденный уровень основного мультиплета 3H_4 и дополнить схему уровней данными по мультиплету 1G_4 . Проведено сравнение полученных нами данных с литературными [6].

Внимательное изучение спектров люминесценции при $T=5K$ выявило дополнительную структуру линии 9625 см^{-1} в области перехода $^3H_4 \rightarrow ^1G_4$ ионе Pr^{3+} . Данная линия имеет характерную «плоскую» вершинку (Рис. 2 (а)), что может свидетельствовать о наличии неразрешенной сверхтонкой структуры (СТС).

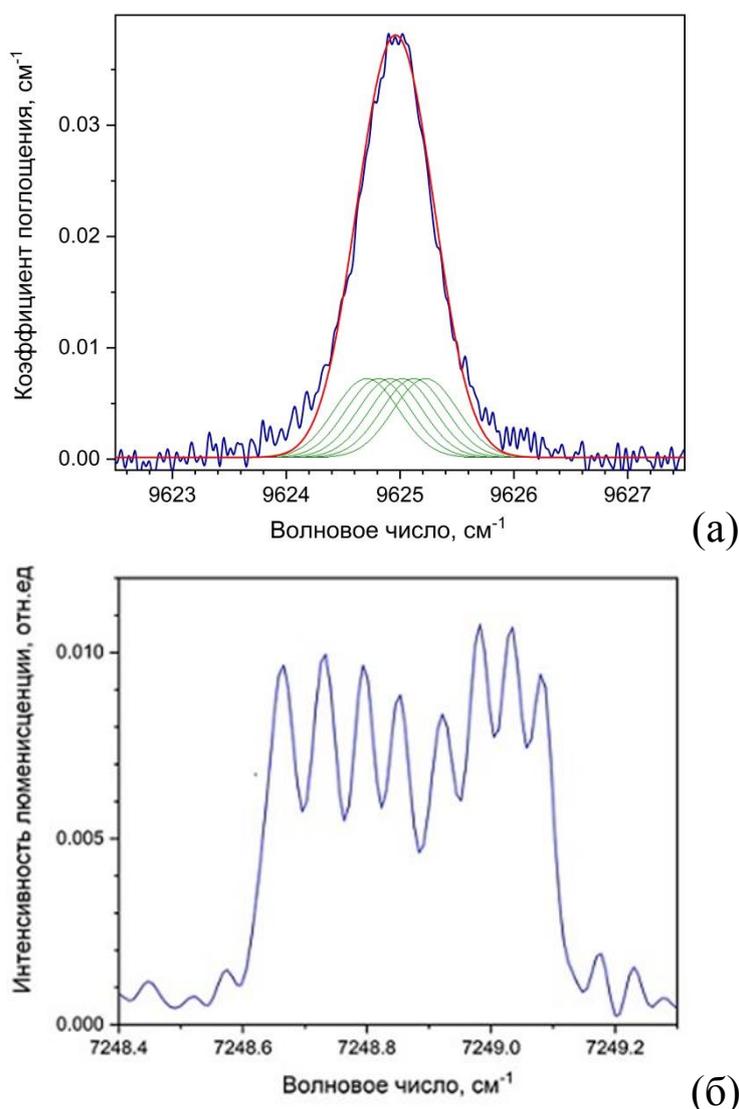


Рис. 2. Линии (а) 9625 см^{-1} в спектре поглощения и (б) 7248.9 см^{-1} в спектре люминесценции кристалла $KY_3F_{10}-Pr^{3+}$ при $T=5K$

Сверхтонкая структура обусловлена взаимодействием электрических и магнитных моментов ядра с электронами. Обычно основной вклад в СТС вносит магнитодипольное сверхтонкое взаимодействие. В первом приближении синглетные состояния не имеют СТС. Спин ядра празеодима $^{141}\text{Pr}^{3+}$: $I=5/2$.

Магнитодипольным сверхтонким взаимодействием электронные дублеты Γ_5 расщепляются на $(2I+1)=6$ эквидистантных сверхтонких подуровней. Согласно расчету [6], основное состояние является дублетом Γ_5 . Это означает, что все спектральные линии в низкотемпературных спектрах поглощения должны иметь СТС. Однако, разрешенная сверхтонкая структура в спектрах поглощения и люминесценции кристалла $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Pr}^{3+}$ (0.01 ат.%) в области $f-f$ переходов в ионах Pr^{3+} не наблюдается. Вместе с тем, хорошо разрешенная СТС зарегистрирована в спектрах люминесценции при 5 К для линий, относящихся к переходам в ионе Ho^{3+} . Гольмий присутствует в исследуемом кристалле как неконтролируемая примесь. На Рис. 2 (б) приведена линия 7248.9 см^{-1} с разрешенной СТС. Отнесение этой линии к переходу в ионе Ho^{3+} стало возможным из сопоставления наших данных с результатами экспериментального и теоретического исследования СТС в спектрах поглощения $\text{KY}_3\text{F}_{10}-\text{Ho}^{3+}$ [7]. Оценить процентное содержание примеси гольмия не удалось в силу отсутствия линий, соответствующих поглощению ионами гольмия в исследуемом нами образце.

Следует высказать определенные соображения относительно причины отсутствия разрешенной СТС линий, относящихся к $f-f$ переходам в ионе Pr^{3+} . Оценка g -фактора основного состояния по данным параметров кристаллического поля работы [6] составляет $g_z=4.28$. Зная эту величину, можно рассчитать сверхтонкое расщепление ΔE_{HF} основного уровня Γ_5 из формулы:

$$|g_z|=2g_0 \Delta E_{\text{HF}}/A_J..$$

где A_J — постоянная магнитной сверхтонкой структуры, g_0 — фактор Ланде. Постоянная магнитной сверхтонкой структуры для основного мультиплета $^3\text{H}_4$ иона Pr^{3+} равна $A_J = 1093 \text{ MHz} = 0.0364 \text{ см}^{-1}$ [9]. Таким образом, мы получаем эквидистантную СТС уровней с интервалом между компонентами равным 0.0974 см^{-1} . Расчёт по теории

кристаллического поля с использованием параметров из работы [6] позволил определить неприводимые представления шарковских уровней мультиплета 1G_4 [8]. Согласно этому расчёту, первый уровень возбужденного мультиплета 1G_4 является синглетом. На Рис. 1(а) приведен результат моделирования линии 9625 см^{-1} с учётом вышеперечисленных данных. Наблюдаемая форма линии 9625 см^{-1} хорошо описывается шестью гауссианами с полушириной 0.7 см^{-1} и интервалом между ними 0.1 см^{-1} . Таким образом, неоднородное уширение, вызванное недостаточно хорошим качеством образца, не позволило зарегистрировать разрешенную СТС в оптических спектрах кристалла $KY_3F_{10}-Pr^{3+}$ (0.01 ат.%).

Полученные в настоящем исследовании спектроскопические данные будут востребованы в дальнейшем в поиске новых применений кристаллов KY_3F_{10} , активированных редкими землями.

Работа выполнена на Уникальной Научной Установке (УНУ) ИСАН «Мультифункциональная широкодиапазонная спектроскопия высокого разрешения» (УНУ МШСВР ИСАН), <http://www.ckp-rf.ru/usu/508571>.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования РФ (госзадание №0039-2019-0004).

Авторы благодарны К.Н. Болдыреву за неоценимую помощь при регистрации спектров люминесценции, М.Н. Поповой за постоянный интерес к работе и ценные замечания, Б.З. Малкину за расчет по теории кристаллического поля, С.А. Климину за ценные предложения и замечания.

Литература

1. Metz P. W., Müller S., Reichert F., Marzahl D. T., Moglia F., Kränkel C., Huber G. // *Optics express*. 2013. V. 21 P. 31274.
2. Xu B., Camy P., Doualan J. L., Cai Z., Moncorgé R. // *Optics express*. 2011. V. 19. P. 1191
3. Camy P., Doualan J. L., Moncorgé R., Bengoechea J., Weichmann U. // *Optics letters*. 2007. V. 32. P. 1462.

4. Sottile A., Metz P. W. // Optics Letters. 2015. V. 40. P. 1992.
5. Yanagida T., Kamada K., Fujimoto Y., Sugiyama M., Furuya Y., Yamaji A., Yokota Y., Yoshikawa, A. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. 2010. V. 623. P. 1020.
6. Wells J. P. R., Yamaga M., Han T. P., Gallagher H. G. // Journal of Physics: Condensed Matter. 2000. V. 12. P. 5297.
7. Pytalev D. S., Chukalina E. P., Popova M. N., Shakurov G. S., Malkin B. Z., Korableva S. L. // Physical Review B. 2012. V. 86. P. 115124.
8. Малкин Б.З., частное сообщение.
9. A. Abragam., B. Bleaney. // Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions. // Oxford. 1970.

СЛУЧАЙНЫЕ ДЕФОРМАЦИИ В КРИСТАЛЛЕ $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ И ФОРМА СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

С.А. Климин^{1*}, М.С. Радионов^{1,2}, Т.А. Иголкина², Е.П. Чукалина¹,
М.С. Chou³, М.Н. Попова¹

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

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

³*Department of Materials and Optoelectronic Science, Center of Crystal Research, National Sun Yat-Sen University, 70, Lien-Hai Rd., Kaohsiung 80424 Taiwan*

klimin@isan.troitsk.ru

Abstract. $\text{Pr}:\text{YPO}_4$ crystal, promising for applications in quantum memory devices, has been investigated by the high-resolution Fourier spectroscopy method. Information on the crystal-field levels of the Pr^{3+} ion is supplemented. Lineshapes of spectral lines corresponding to transitions from the ground state to doublets Γ_5 of excited multiplets is explained taking into account the hyperfine structure and the presence of random lattice deformations.

Ортованадаты AVO_4 ($A = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Lu}$) и ортофосфаты APO_4 ($A = \text{Y}, \text{Lu}$) со структурой циркона, чистые или легированные редкоземельными (РЗ) ионами, обладают уникальными физико-химическими и оптическими свойствами, что делает их интересными для многочисленных применений, таких как лазерные и раман-лазерные среды, сцинтилляторы для регистрации γ - и рентгеновского излучения, термофосфоры для дистанционных измерений температуры и др. Крупные монокристаллы ванадатов хорошего оптического качества растят методом Чохральского. Ортофосфаты плавятся инконгруэнтно, и для их роста используют раствор-расплавный метод [1], им трудно получить кристаллы хорошего качества. Однако кристаллы ортофосфатов представляют особый интерес как перспективные материалы для квантовой памяти. Оптическая квантовая память успешно реализована с использованием сверхтонких уровней иона Nd^{3+} в кристаллах $\text{Nd}:\text{YVO}_4$ [2,3]. В

отличие от ванадия, наиболее распространенный (99,7%) изотоп которого ^{51}V имеет большой ядерный спин $I=7/2$, фосфор является моноизотопным элементом с ядерным спином $I=1/2$. В связи с этим обстоятельством YPO_4 может оказаться лучшим материалом для квантовой памяти, чем YVO_4 .

Для приложений в устройствах квантовой памяти существенно знание штарковских уровней РЗ иона в кристалле и их сверхтонкой структуры (СТС). Ранее СТС была исследована в спектрах кристалла Ho:YPO_4 [4] и Er:YPO_4 [5]. В данной работе с высоким спектральным разрешением исследован монокристалл Pr:YPO_4 . Уточнена и дополнена информация о штарковской структуре уровней иона Pr^{3+} , проведен поиск СТС в спектрах, обнаружены и исследованы проявления случайных деформаций.

Монокристаллы $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ (1 ат.%) были выращены на Тайване в Национальном университете им. Сунь Ятсена раствор-расплавным методом с использованием $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$ в качестве флюса. Были получены монокристаллы удовлетворительного оптического качества, вытянутые в направлении оси с тетрагональной структуры. Вырезанные вдоль оси с образцы имели толщину от 0.25 до 0.7 мм. Спектры поглощения регистрировались на фурье-спектрометре Bruker IFS 125 HR в спектральной области от 1800 до 19000 cm^{-1} с разрешением до 0.05 cm^{-1} , в диапазоне температур от 4 до 300 К (криостат замкнутого цикла Cryomech ST 403).

В кристаллах Pr:YPO_4 ион Pr^{3+} замещает иттрий и занимает позиции с точечной группой симметрии D_{2d} . В кристаллическом поле уровни энергии свободного некрамерсовского иона Pr^{3+} расщепляется на штарковские подуровни, волновые функции которых преобразуются по четырем невырожденным ($\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4$) и одному дважды вырожденному (Γ_5) неприводимым представлениям.

Подробный анализ температурной зависимости спектров пропускания в линейно поляризованном свете, с учетом правил отбора, позволил определить энергетические уровни и их симметрии для основного $^3\text{H}_4$ и возбужденных мультиплетов $^3\text{H}_{5,6}$, $^3\text{F}_{2,3,4}$, $^1\text{G}_4$, $^1\text{D}_2$, $^3\text{P}_{0,1,2}$ и $^1\text{I}_6$ и уточнить и дополнить имевшуюся ранее информацию [6,7].

Благодаря высокому спектральному разрешению нам также удалось пронаблюдать дополнительную структуру в спектрах пропускания. На Рис. 1 (a-d) показаны несколько линий поглощения, относящихся к переходам с основного состояния $\Gamma_4(^3H_4)$ на дублет Γ_5 разных возбужденных мультиплетов. Форма этих линий обусловлена совместным действием сверхтонкого и деформационного расщеплений, последнее свидетельствует о наличии случайных деформаций решетки в кристалле. В работе [8] Б.З.Малкиным было получено явное выражение для обобщенной функции распределения деформаций и успешно промоделировано расщепление линий, соответствующих синглет-дублетным переходам в ионах Tm^{3+} в кристаллах $Tm:ABO_4$ ($A = Y, Lu$; $B = P, V$), наблюдаемых в оптических спектрах высокого разрешения.

Гамильтониан магнитодипольного сверхтонкого взаимодействия, которое обычно вносит основной вклад в СТС, определяется магнитным полем, созданным на ядре электронами, и магнитным моментом ядра со спином I . Для мультиплета с данным J он имеет вид:

$$\hat{V} = A_J(\mathbf{J}\mathbf{I}), \quad (1)$$

$$A_J = 2\beta\beta_1g_I \langle r^{-3} \rangle \langle J||N||J \rangle, \quad (2)$$

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

В первом приближении синглетные состояния не расщепляются магнитодипольным сверхтонким взаимодействием. Энергии $(2I+1)$ сверхтонких подуровней дублетов Γ_5 определяются следующим выражением:

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

$$\langle \Gamma_5^{(1)} | J_z | \Gamma_5^{(1)} \rangle = - \langle \Gamma_5^{(2)} | J_z | \Gamma_5^{(2)} \rangle, \quad (4)$$

где m аксиальная проекция ядерного спина I , $-5/2 \leq m \leq 5/2$; $\langle \Gamma_5^{(i)} | J_z | \Gamma_5^{(i)} \rangle$ - электронный матричный элемент. Шесть

эквидистантных компонент сверхтонкой структуры, разделены энергетическим зазором

$$\Delta E_{\text{HF}} = A_J |\langle \Gamma_5^{(1)} | J_z | \Gamma_5^{(1)} \rangle|.$$

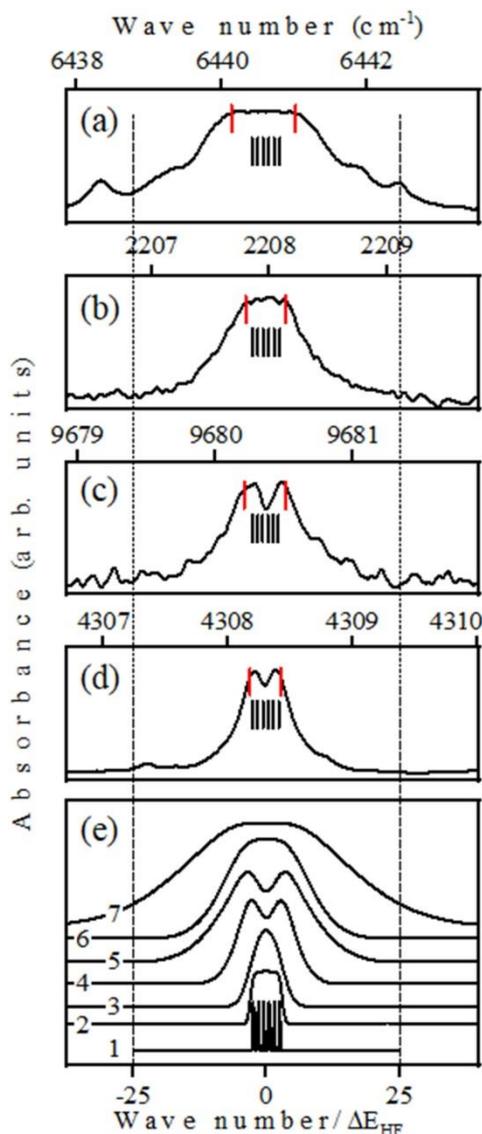


Рис. 1. (a, b, d) Линии поглощения, соответствующие различным переходам $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_5$ в ионе Pr^{3+} в $\text{Pr}^{3+}:\text{YPO}_4$. (e) Результат моделирования формы линий поглощения с учетом сверхтонкого и деформационного расщепления

Электронный матричный элемент $\langle \Gamma_5^{(i)} | J_z | \Gamma_5^{(i)} \rangle$ можно определить через g -фактор $g_z = 2g_0 \langle \Gamma_5^{(1)} | J_z | \Gamma_5^{(1)} \rangle$ (g_0 – фактор Ланде). Поскольку в представленных спектрах нет разрешенной СТС, используя наши экспериментальные данные и значения факторов Ланде g_0 , сверхтонких констант A_J , матричного

элемента $\langle J||N||J \rangle$ из работы [9], мы оценили верхние пределы магнитных g -факторов: $|g_z|=2g_0 \Delta E_{\text{HF}}/A_J$ (см. Табл. 1).

Таблица 1. Оценка верхних пределов сверхтонких расщеплений ΔE_{HF} и g -факторов g_z некоторых штарковских уровней с энергией E . Сравнение с вычисленными и экспериментальными значениями g -факторов g_z из работы [10].

	Настоящая работа			[10]	
	E (см ⁻¹)	ΔE_{HF} (см ⁻¹)	$ g_z $	g_z exp	g_z calc
³ H ₅	2208	< 0.067	< 5.06	-	- 3.46
³ F ₃	6441	< 0.175	< 14	-	6.28
³ H ₆	4308	< 0.049	< 5.36	4.56	5.11
¹ G ₄	9680.4	< 0.060	< 5.8	-	3.62
¹ D ₂	16741	< 0.012	< 1.11	- 0.6	- 2.07

Форму линии, обусловленную совместным действием сверхтонкого взаимодействия и деформационных расщеплений, можно рассчитать, используя модель, предложенную в работе [11], которую авторы успешно применили для объяснения экспериментально наблюдаемой формы линии для иона Pr³⁺ в кристалле CsCdBr₃. Идея состоит в том, что энергия каждой сверхтонкой компоненты равна

$$E_m = \sqrt{A^2 + D^2} m,$$

где $A = A_J \langle \Gamma_5^{(i)} | J_z | \Gamma_5^{(i)} \rangle$, а D – параметр функции распределения расщеплений вырожденных уровней Γ_5 , вызванных случайными деформациями. С ростом D результирующее распределение E_m становится более несимметричным. Для моделирования было использовано гауссово распределение D с максимумом в нуле. Конечная форма линии сильно зависит от соотношения двух параметров, а именно, полуширины оптического перехода $\delta\nu_0$ и полуширины $\delta\nu_D$ гауссиана, описывающего распределение D . Результаты итогового моделирования представлены на Рис. 1(е), использованные для расчета величины $\delta\nu_0$ и $\delta\nu_D$ даны в Таблице 2. Кривые 1–3 показывают влияние $\delta\nu_0$ на форму линии в отсутствии деформационных расщеплений. По мере роста $\delta\nu_0$ происходит эволюция от разрешенной СТС к платообразной

форме, а затем к одной линии. Следует обратить внимание, что в случае платообразной формы линии ее крылья довольно резкие. В экспериментально зарегистрированных двух линиях с плато (Рис. 1 а, б) крылья плавные и они не описываются моделью без учета случайных деформаций. Кривые 4-7 рассчитаны с учетом влияния деформаций.

Таблица 2. Полуширины $\delta\nu_O$ и $\delta\nu_D$ (безразмерные значения, нормированные на ΔE_{HF}), использованные в вычислении кривых на рис. 1(е).

Номер кривой на рис. 1.	1	2	3	4	5	6	7
$\delta\nu_O$	0.25	1.5	4.8	4.8	5.5	9	12.5
$\delta\nu_D$	0.12	0.12	0.12	10	20	16	37

Таким образом, проведенное моделирование позволило описать как дублетную, так и платообразную форму спектральных линий, соответствующих переходам $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_5$. Заметим, что линии 4308 и 9680 см^{-1} , имеющие специфическую дублетную структуру, особо чувствительны к деформациям и могут использоваться для контроля качества кристалла.

Работа выполнена на Уникальной Научной Установке (УНУ) ИСАН «Мультифункциональная широкодиапазонная спектроскопия высокого разрешения» (УНУ МШСВР ИСАН), <http://www.ckp-rf.ru/usu/508571> при финансовой поддержке РФФИ (грант No. 18-52-52001).

Литература

1. Feigelson R. S. // J. Am. Ceram. Soc. 1964. V. 47. P. 257.
2. De Riedmatten H., Afzelius M., Staudt M. U., Simon C., Gisin N. // Nature. 2008. V. 456. P. 773.
3. Zhou Z. Q., Lin W. B., Yang M., Li C. F., Guo G. C. // Physical Review Letters. 2012. V. 108. P. 190505.
4. Mazzer M., Capelletti R., Baraldi A., Buffagni E., Magnani N., Bettinelli M. // Journal of Physics: Condensed Matter. 2012. V. 24. P. 205501.

5. Popova M. N., Klimin S. A., Moiseev S. A., Gerasimov K. I., Minnegaliev M. M., Baibekov E. I., Shakurov G. S., Bettinelli M., Chou M. C. // *Phys. Rev. B*. 2019. V. 99, 235151.
6. Moune O. K., Faucher M. D., Edelstein N. // *Journal of Luminescence*. 2002. V. 96. P. 51.
7. Hayhurst T., Shalimoff G., Conway J. G., Edelstein N., Boatner L. A., Abraham M. M. // *The Journal of Chemical Physics*. 1982. V. 76. P. 3960.
8. Malkin B. Z., Abishev N. M., Baibekov E. I., Pytalev D. S., Boldyrev K. N., Popova M. N., Bettinelli M. // *Physical Review B*. 2017. V. 96. P. 014116.
9. A. Abragam., B. Bleaney. // *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*. // Oxford. 1970.
10. Hayhurst T., Shalimoff G., Conway J. G., Edelstein N., Boatner L. A., Abraham M. M. // *J. Chem. Phys.* 1982. V. 76 P. 3960.
11. Chaminade J. P., Macfarlane R. M., Ramaz F., Vial J. C. // *Journal of Luminescence*. 1991. V. 48. P. 531.

СПЕКТРОСКОПИЯ f - f ПЕРЕХОДОВ ИОНА Pr^{3+} В ДВУМЕРНОМ ФРУСТРИРОВАННОМ МАГНЕТИКЕ $\text{Cu}_3\text{Pr}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$

С.А. Климин

¹*Институт спектроскопии РАН, Троицк, Москва 108840, Россия
klinin@isan.troitsk.ru*

Abstract. Optical spectroscopic study of $\text{Cu}_3\text{Pr}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ is presented. Two phase transitions were registered, namely, (i) magnetic ordering at $T_N=34$ K, and structural one, at $T_C\sim 105$ K.

В магнитных системах с низкой размерностью, а также с фрустрацией магнитных взаимодействий, часто реализуются неклассические магнитные состояния, такие как спиновые жидкости, скирмионы, вихри, и т.д. Поэтому такие системы представляют большой интерес для физики магнетизма [1]. Минерал францисит $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ и порожденное им семейство синтетических франциситов $\text{Cu}_3M(\text{YO}_3)_2\text{O}_2X$ ($M = \text{Bi}$ или редкая земля, $Y = \text{Se}, \text{Te}$, $X = \text{Br}, \text{Cl}, \text{I}$) в кристаллической структуре $Pm\bar{m}n$ [2] содержат двумерные слои меди (Рис. 1), причем внутри слоя атомы меди образуют гофрированную решетку кагоме с фрустрированными магнитными взаимодействиями, вследствие чего эти соединения тщательно исследуют [3-7]. В частности, в соединении $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Br}$ наблюдается шести-подрешеточная неколлинеарная антиферромагнит-ная система с температурой Нееля $T_N = 27.4$ K, в которой, по мнению авторов работы [3] возможна реализация перехода Таулесса-Костерлица. Также представляет интерес исследование сегнетоэлектрических свойств франциситов, так как в минерале францисита $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ был обнаружен структурный фазовый переход в сегнетоэлектрическую фазу [7]. До сих пор такой фазовый переход был обнаружен только в одном соединении из семейства франциситов.

Редкоземельные франциситы $\text{Cu}_3RE(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2X$ [8-10], оставаясь интересными в качестве двумерных магнетиков,

содержат новый интересный мотив взаимодействия магнитных подсистем меди и редкой земли. В частности, в самаривевом и иттербиевом франциситах наблюдаются спин-переориентационные фазовые переходы, обусловленные одноионной магнитной анизотропией f -ионов [8-10]. Крамерсовские ионы Sm^{3+} и Yb^{3+} идеально подходят для исследования магнитного упорядочения кристаллов, так как их крамерсовские дублеты могут быть расщеплены только магнитным полем, и, в данном случае, это поле внутреннее эффективное поле, созданное упорядоченной медной магнитной подсистемой.

В данной работе методом фурье-спектроскопии исследован празеодимовый францисит, $\text{Cu}_3\text{Pr}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$, с некрамерсовским ионом Pr^{3+} , с целью обнаружения и исследования возможных фазовых переходов в данном соединении.

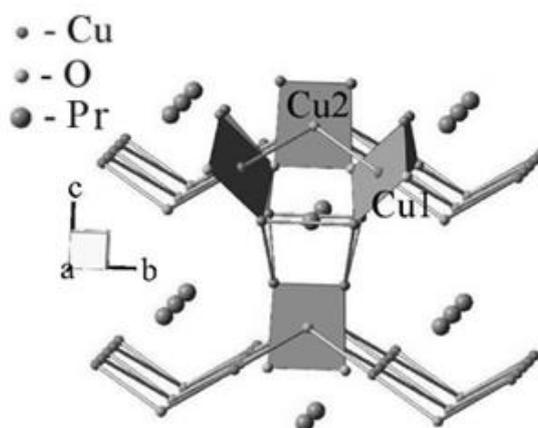


Рис.1. Фрагмент кристаллической структуры празеодимового францисита $\text{Cu}_3\text{Pr}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$. Гофрированные двумерные слои меди параллельны кристаллографической плоскости ab . Ионы празеодима расположены между слоями

Спектры пропускания были измерены на Фурье-спектрометре BRUKER IFS125 с использованием охлаждаемого жидким азотом приемника InSb и светоделителя CaF_2 . Для исследований спектров пропускания была использована стандартная методика приготовления таблеток с наполнением бромистым калием. Был взят поликристаллический порошок $\text{Cu}_3\text{Pr}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ в количестве ~ 12 мг, который затем был тщательно перемешан с ~ 300 мг оптически чистого KBr. Далее,

полученная смесь была измельчена в агатовой ступке, помещена в пресс-форму и спрессована в таблетку диаметром 13 мм при давлении ~5 атмосфер. Для проведения низкотемпературных измерений образец был помещен в индиевый конверт со сквозным отверстием диаметром 5 мм. Индий был механически прижат к хладопроводу оптического гелиевого криостата замкнутого цикла CryoMech ST403.

На рис. 2 приведены спектры пропускания кристалла $\text{Cu}_3\text{Pr}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ при различных температурах и карта интенсивностей в области межмультиплетного перехода $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$ в ионе Pr^{3+} . Показаны только нижайшие по энергии спектральные линии. Линии 2255 см^{-1} и 2288 см^{-1} присутствуют в спектре до самых низких температур, линия же 2233 см^{-1} «вымораживается», ее интенсивность падает до нулевой при понижении температуры. «Вымораживание» характерно для линий, связанных со спектральным переходом, берущим начало с возбужденного уровня основного мультиплета, заселенность которого, в силу распределения по Больцману, падает при понижении температуры. Таким образом, по спектрам, представленным на рис. 2 можно определить энергию первого возбужденного уровня основного мультиплета по расстоянию между спектральными линиями 2255 и 2233 см^{-1} . Первый возбужденный уровень основного мультиплета иона Pr^{3+} в $\text{Cu}_3\text{Pr}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ имеет достаточно низкую энергию (22 см^{-1}) и наличие его нужно учитывать при рассмотрении как магнитных, так и термодинамических свойств исследуемого соединения при низких температурах.

Самой яркой особенностью поведения спектральных линий, представленных на рис. 1 является расщепление спектральной линии 2255 см^{-1} . Обратим внимание, что линия 2233 см^{-1} также имеет тенденцию к расщеплению, однако пронаблюдать процесс расщепления не позволяет то, что эта линия «вымораживается». Любая линия соответствует спектральному переходу, в котором участвуют два уровня, начального и конечного состояний. В случае рассматриваемых линий конечное состояние для переходов, соответствующих линиям 2255 и 2233 см^{-1} одно и то же, в то время как начальные состояния разные (это основной

уровень основного мультиплета 3H_4 – для линии 2255 см^{-1} , и первый возбужденный – для линии 2233 см^{-1}).

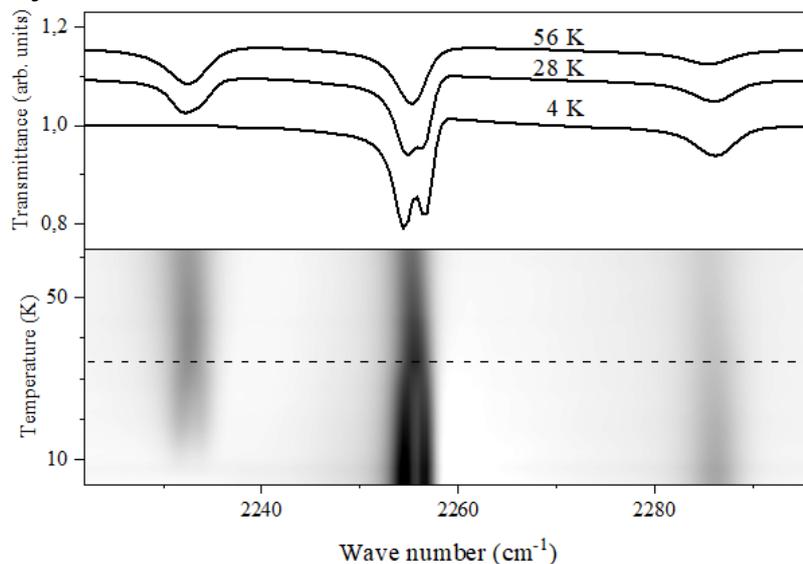


Рис.2. Спектры пропускания $\text{Cu}_3\text{Pr}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ при различных температурах (верхняя панель) и карта интенсивностей (нижняя панель). Переход ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_5$ в ионе Pr^{3+} , показаны нижайшие по энергии спектральные линии

Учитывая, что в спектре нет других расщепляющихся линий, можно однозначно утверждать, что расщепляется уровень, соответствующий общему конечному состоянию двух рассматриваемых переходов (находящийся в возбужденном мультиплете 3H_5). Расщепление, по-видимому, связано с установлением магнитного порядка в кристалле $\text{Cu}_3\text{Pr}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$. Температура, соответствующая началу расщепления спектральной линии 2255 см^{-1} находится точно в диапазоне температур магнитного фазового перехода во всей серии редкоземельных франциситов $\text{Cu}_3\text{RE}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ [11-13]. Таким образом, присутствие случайного дублета в спектре иона Pr^{3+} в $\text{Cu}_3\text{Pr}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ позволило нам зарегистрировать магнитный фазовый переход и установить его температуру $T_N=34\text{ К}$.

На рис. 3 показаны две спектральные линии из межмультиплетного перехода ${}^3H_5 \rightarrow {}^3F_4$. При охлаждении, начиная с температуры 105 К , линии начинают испытывать сдвиг в сторону высоких частот. Сдвиг линий происходит в достаточно широком интервале температур ($105\text{-}55\text{ К}$) и достигает величины $\sim 15\text{ см}^{-1}$. Можно предварительно охарактеризовать такой фазовый переход как структурный, предположительно, первого

рода, близкого ко второму. Энергетическое положение штарковских уровней иона Pr^{3+} связано с кристаллическим полем, основной вклад в которое вносит зарядовое окружение редкоземельного иона. Структурный переход изменяет положение атомов в ближайшем окружении иона Pr^{3+} , однако эти изменения происходят в широком интервале температур. Такое необычное температурное поведение спектральных линий требует проведения дальнейших исследований для прояснения природы данного фазового перехода. Отметим, что празеодимовый францисит $\text{Cu}_3\text{Pr}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ является вторым, после самого францисита $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$, соединением из большого семейства франциситов, в котором наблюдается структурный фазовый переход.

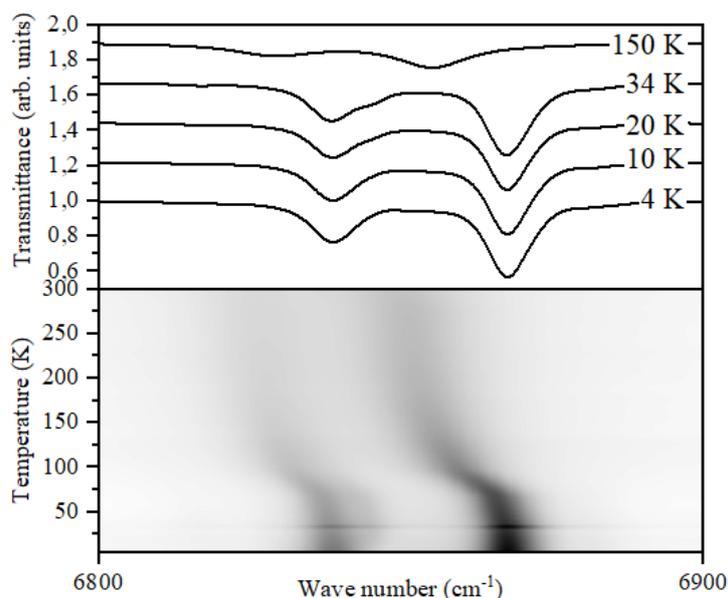


Рис.3. Спектры пропускания $\text{Cu}_3\text{Pr}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ при различных температурах (верхняя панель) и карта интенсивностей (нижняя панель).

Переход $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ в ионе Pr^{3+}

Автор благодарен П.С. Бердоносову и Е.С. Кузнецовой (Химический факультет МГУ им. Ломоносова) за предоставленный образец и РФФИ (грант 19-02-00251). Работа выполнена на Уникальной Научной Установке (УНУ) ИСАН «Мультифункциональная широкодиапазонная спектроскопия высокого разрешения» (УНУ МШСВР ИСАН), <http://www.ckr-rf.ru/usu/508571>

Литература

1. Vasiliev A.; Volkova O., Zvereva E., Markina M. // *NPJ Quantum Materials* 2018, 3, 18.
2. Pring A.; Gatehouse B.M.; Birch W.D. // *Amer. Miner.*, 1990, V. 75, P. 1421-1425.
3. Pregelj M.; Zaharko O.; Gunther A.; Loidl A.; Tsurkan V.; Guerrero S. // *Phys. Rev. B*, 2012, V. 86, P. 144409.
4. Wu H.C.; Tseng W.J.; Yang P.Y.; Chandrasekhar K.D.; Berger H.; Yang H.D. // *J. Phys. D – Appl. Phys.*, 2017, V. 50, P. 265002.
5. Prishchenko D.A.; Tsirlin A.A.; Tsurkan V.; Loidl A.; Jesche A.; Mazurenko V.G. // *Phys. Rev. B*, 2017, V. 95, P. 064102.
6. Constable E.; Raymond S.; Petit S.; Ressoushe E.; Bourdarot F.; Debray J.; Josse, M.; Fabelo O.; Berger H.; de Brion S.; Simonet V. // *Phys. Rev. B*, 2017, V. 96, P. 014413.
7. Gnezdilov V.; Pashkevich Yu.; Lemmens P.; Kurnosov V.; Berdonosov P.; Dolgikh V.; Kuznetsova E.; Pryadun V.; Zakharov K.; Vasiliev A. // *Phys. Rev. B*, 2017, V. 96, P. 115144.
8. Berdonosov P.S.; Dolgikh V.A. // *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2008, V. 53, P. 1353-1358.
9. Berdonosov P.S.; Kuznetsova E.S.; Dolgikh V.A. // *Crystals*, 2018, V. 8, P. 159.
10. R. Berrigan, B.M. Gatehouse // *Acta Cryst. C* 52 (3) (1996) 496–497
11. Zakharov K.V.; Zvereva E.A.; Markina M.M.; Stratan M.I.; Kuznetsova E.S.; Dunaev S.F.; Berdonosov P.S.; Dolgikh V.A.; Olenev A.V.; Klimin S.A.; Mazaev L.S.; Kashchenko M.A.; Ahmed M.A., Banerjee A.; Bandyopadhyay S.; Iqbal A.; Rahaman B.; Saha-Dasgupta T.; Vasiliev A.N. // *Phys. Rev. B*, 2016, V. 94, P. 054401.
12. Klimin S.A.; Budkin I.V. // *EPJ Web of Conferences* 2017, V. 132, P. 02010.
13. Markina M.M.; Zakharov K.V.; Ovchenkov E.A.; Berdonosov P.S.; Dolgikh V.A.; Kuznetsova E.S.; Olenev A.V.; Klimin S.A.; Kashchenko M.A.; Budkin I.V.; Yatsyk I.V.; Demidov A.A.; Zvereva E.A.; A.N. Vasiliev. // *Phys. Rev. B*, 2017, V. 96, P. 134422.

СТРУКТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ГИБРИДНОМ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОМ ПЕРОВСКИТЕ MAPbBr_3

В.Е. Аникеева^{1,2}, К.Н. Болдырев², М.Н. Попова², О.И. Семёнова³

¹ФГАОУВО «Национальный исследовательский университет
«Высшая школа экономики»,
101000, г. Москва, ул. Мясницкая, д.20

²ФГБУН Институт спектроскопии Российской Академии Наук,
108840 г. Москва, г. Троицк, ул. Физическая, д.5

³ФГБУН Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова
Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, пр. Ак.Лаврентьева, д.13
anikeeva.ve@phystech.edu

Abstract. Structural phase transitions in single crystals of unique photovoltaic material hybrid metal-organic perovskite MAPbBr_3 were investigated from the transmission spectra near the absorption edge, as well as in the far-IR frequency range at temperatures from 5 to 330 K. The noticeable temperature hysteresis of the peak position at 6011 cm^{-1} proves a first-order phase transition.

Гибридные перовскиты – это класс полупроводников с общей формулой ABX_3 , в которой А обозначает катионы метиламмония (CH_3NH_3^+) или формамидиния (CN_2H_4^+), В обозначает класс металлов (чаще всего свинец и олово), а X обозначает различные анионы галогена: хлор, бром и йод. Этот тип материалов недавно способствовал значительному прогрессу в области разработки тонкопленочных солнечных элементов [1], светоизлучающих диодов (LED) [2], а также датчиков рентгеновского излучения [3]. Кроме того, металл-органические перовскиты служат основой для высокодобротных лазеров с резонатором в форме микродиска, поддерживающего режимы «шепчущей галереи» и демонстрирующего одномодовые режимы генерации [4]. Столь обширный класс применений данных материалов объясняется сочетанием уникальных физических свойств: оптимальная ширина запрещенной зоны ($E_g = 1,5 \text{ эВ}$), высокий коэффициент поглощения солнечного спектра (10^5 см^{-1}), низкая энергия образования экситонов (16 мэВ) и большая длина

диффузии носителей заряда (около 175 мкм в монокристаллах). Синтез монокристаллов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ производился подобным образом, как и синтез монокристаллов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, методика которого описана в [5], с некоторыми изменениями. На первой стадии синтезировался прекурсор MABr путём добавления маленькими порциями 28 мл 40%-го водного раствора метиламина (CH_3NH_2) в 44 мл HBr 48%-го водного раствора без предварительной стабилизации H_3PO_2 в отличие от образцов с йодом. Синтез протекает в течение 2 часов путём реакции при непрерывном перемешивании при 0°C . Далее из полученной реакционной смеси выпаривается осадок при температуре $60\text{--}70^\circ\text{C}$ до желтоватого цвета, затем промывается ацетоном до получения белоснежных кристаллов. На второй стадии 28 г кристаллогидрата ацетата свинца растворяются в 78,5 мл 48%-ого водного раствора HBr для получения бромида свинца (PbBr_2). На финальной стадии в колбу с синтезированным PbBr_2 добавляется 18,45 г MABr , в результате выпадает оранжевый осадок перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$. Из полученного порошка выращиваются монокристаллы $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ аналогичным образом, как и монокристаллы $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Фотография синтезированных бромных образцов представлена на рис. 1, а. Кроме того, при исследовании монокристаллов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ с помощью оптического микроскопа, в скрещенных поляризаторах, была обнаружена коноскопическая картина (Рис. 1, б).

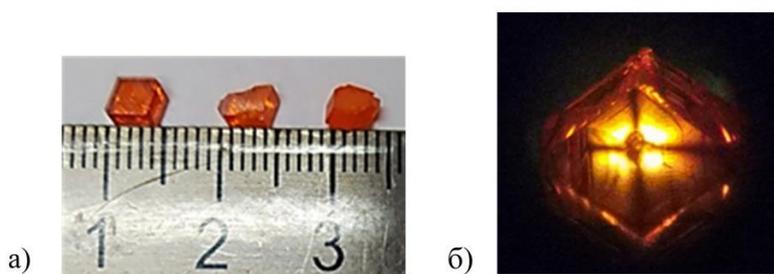


Рис.1. а) Фотография синтезированных кристаллов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$; б) Фотография $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ между скрещенных поляризаторов оптического микроскопа. Отчетливо наблюдается коноскопический крест

В данной работе представлена температурная зависимость спектров пропускания вблизи края зоны (Рис. 2). Анализ спектров пропускания монокристаллов перовскита MAPbBr_3 свидетельствует о наличии трёх структурных фазовых переходах:

из ромбической фазы в тетрагональную фазу I, из тетрагональной фазы I в тетрагональную фазу II и из тетрагональной фазы II в кубическую. В ранней работе [6] были впервые получены температуры и энтропии переходов для всех структурных фаз $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$: из ромбической фазы в тетрагональную фазу I – 148,8 К ($11,2 \text{ Дж} \times \text{К}^{-1} \times \text{моль}^{-1}$), из тетрагональной фазы I в тетрагональную фазу II – 154 К ($4,1 \text{ Дж} \times \text{К}^{-1} \times \text{моль}^{-1}$) и из тетрагональной фазы II в кубическую – 236,3 К ($4,1 \text{ Дж} \times \text{К}^{-1} \times \text{моль}^{-1}$). На рис. 2 (а) чётко видны два низкотемпературных фазовых перехода при температурах $T_1 \approx 146,4 \text{ К}$ и $T'_1 \approx 153,1 \text{ К}$ близких к указанным в работе [6]. Высокотемпературный фазовый переход наблюдался слабее при $T_2 \approx 238 \text{ К}$.

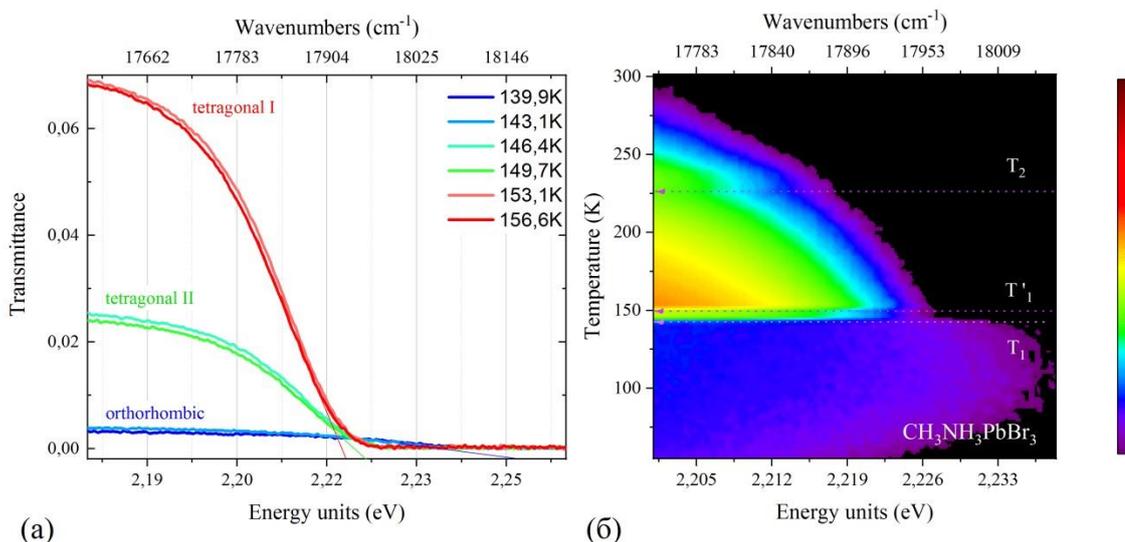


Рис.2. Спектры пропускания вблизи зоны проводимости $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (а) при нескольких температурах, близких к температурам фазовых переходов из ромбической в тетрагональную фазу I и из тетрагональной фазы I в тетрагональную фазу II; (б) карты интенсивностей для температурного диапазона 5 – 300 К. Толщина образца составляет 1,6 мм. Температуры T_1 , T'_1 и T_2 структурных фазовых переходов отмечены горизонтальными стрелками

Кроме того, было проведено исследование спектров поглощения в дальней ИК области при температурах от 5 до 330 К. Анализ колебательной структуры показывает, что в MAPbBr_3 присутствуют несколько типов расщеплений: давидовские расщепления, инверсионные расщепления, туннелирование между двумя или более состояниями при замораживании ориентации ионов CH_3NH_3^+ . Построение температурной

зависимости положения пика около 6011 cm^{-1} , соответствующего ромбической фазе, при нагревании и охлаждении позволило сделать вывод о том, что при температурах фазовых переходов ($T_I \approx 146,4 \text{ K}$ и $T'_I \approx 153,1 \text{ K}$) данная зависимость имеет сложный характер (Рис. 3).

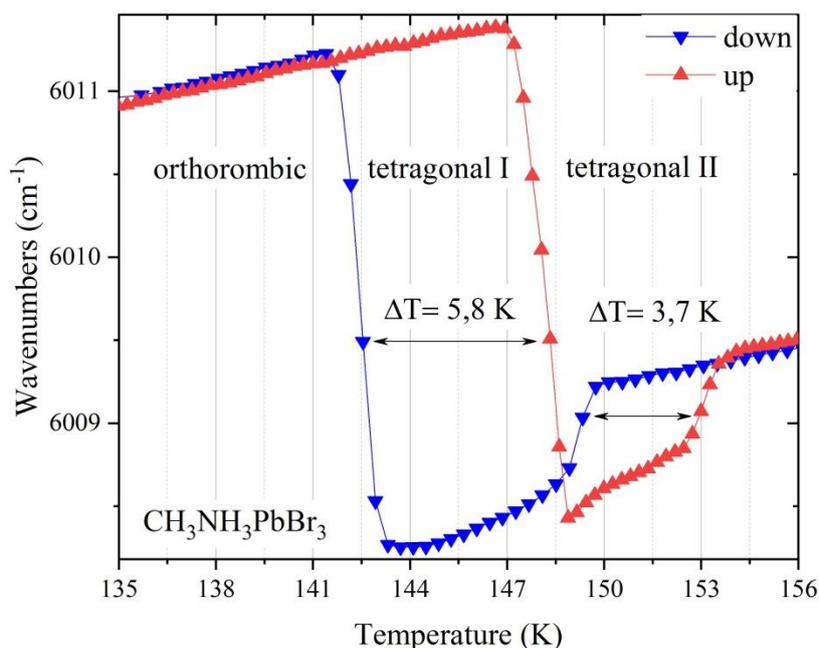


Рис. 3. Температурные зависимости положения пика около $6008 - 6012 \text{ cm}^{-1}$ монокристалла $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ при охлаждении (down) и при нагреве (up)

Работа выполнена при поддержке проекта РФФ №19-72-10132.

Литература

1. Tonui P., [et al]. Perovskites photovoltaic solar cells: An overview of current status // Renewable and Sustainable Energy Rev. 2018. V. 91. P. 1025.
2. Kumawat N., [et al]. Blue perovskite light-emitting diodes: progress, challenges and future directions // Nanoscale. 2019. V. 11. P. 2109.
3. Yakunin S., [et al]. Detection of gamma photons using solution-grown single crystals of hybrid lead halide perovskites // Nature photonics. 2016. V. 10. P. 585.

4. Zhizhchenko A., [et al]. Single-Mode Lasing from Imprinted Halide-Perovskite Microdisks // ACS Nano. 2019. V. 13. P. 4140.
5. Semenova O., [et al]. Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ crystals and films. Synthesis and characterization // J. Cryst. Growth. 2017. V. 462. P. 45.
6. Onoda-Yamamuro N., [et al]. Calorimetric and IR Spectroscopic Studies of Phase Transitions in Methylammonium Trihalogenoplumbates (II) // J. Phys. Chem. Solids. 1990. V. 51. P. 1383.

РАСЩЕПЛЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УРОВНЕЙ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ ДОНОРА В МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ АЛМАЗЕ, ЛЕГИРОВАННОМ ФОСФОРОМ

К. Н. Болдырев^{1,2}, В.Н. Денисов^{1,2,3}, С.А. Тарелкин^{2,3}, С.А. Тереньтьев³,
В.Д. Бланк³

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

² *Московский физико-технический институт (национальный
исследовательский университет), 141701, Московская область,
Долгопрудный, Институтский пер., 9*

² *ФГБУН ТИСНУМ, 108840, Москва, Троицк, ул. Центральная, 7а
kn.boldyrev@gmail.com*

Abstract. We report the electronic band structure of the phosphorus doped high-quality single crystal diamond studied by infrared absorption, magneto- and electron paramagnetic resonance spectroscopy as well as first principles calculations. We experimentally shown that the substitutional phosphorus atom has the $1s(B_2)$ donor ground state under the D_{2d} symmetry. All $1s(B_2, E) \rightarrow np_0, np_{\pm}$ ($n=2,3,4$) electronic transitions are observed in infrared absorption spectra and the 8.5 cm^{-1} fine doublet structure is revealed for four of them. We believe that this doublet structure is due to the 1.05 meV energy level splitting of the $1s(T_2)$ state in T_d configuration into the $1s(B_2)$ ground state and the $1s(E)$ state in D_{2d} configuration and caused by the Jahn-Teller distortion.

Алмаз является полупроводником со сверхширокой запрещенной зоной (5,47 эВ), большим полем пробоя (>10 МВ/см), высокой подвижностью электронов и дырок (>2000 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{c}$) и высокой теплопроводностью (22 Вт/см·К), имеет потенциальные преимущества в радиационно-стойкой, мощной и высокочастотной электронике, работающей в экстремальных окружающих условиях, в оптоэлектронике глубокого УФ диапазона, а также в приложениях квантовых вычислений [1] перед наиболее известными аналогами, такими как кремний с узкой запрещенной зоной (Si). Знание электронной зонной

структуры алмаза n-типа, легированного фосфором (P), важно как для создания полупроводниковых устройств, так и при разработках квантовых компьютеров. Возбужденные состояния P-легированного алмаза, которые близки к возбужденным состояниям для глубоких донорных состояний в кремнии, легированном S^+ или Se^+ [2,3], а также спин-триплетное возбужденное состояние $3E$ отрицательно заряженной вакансии азота (NV^- -центр) в алмазе, являются многообещающими твердотельными кубитами для обработки квантовой информации. Глубокие доноры в кремнии и доноры P в алмазе могут использоваться для квантовых вычислений, спин-фотонного преобразования, фотонной памяти, интегрированных однофотонных источников и полностью оптических переключателей, поскольку чтение/запись в оптическом диапазоне показывает чрезвычайно высокое время декогеренции, вплоть до часов [4].

В настоящей работе была изучена электронная зонная структура крупных и высококачественных монокристаллов алмаза с примесью фосфора, выращенных методом HPHT, с использованием спектроскопии инфракрасного поглощения, магнитоспектроскопии, электронного парамагнитного резонанса и расчетов из первых принципов. Наблюдаемая полная картина донорных переходов $1s \rightarrow np_{\pm}$ и $1s \rightarrow np_0$ ($n = 2, 3, 4$) позволила уточнить уровни энергии возбужденных состояний по сравнению с уровнями, полученными из приближения эффективной массы. Впервые мы наблюдали тонкие дублетные структуры $1s(B_2, E) \rightarrow 2p_{\pm}$, $1s(B_2, E) \rightarrow 4p_0$, $1s(B_2, E) \rightarrow 3p_{\pm}$ и $1s(B_2, E) \rightarrow 4p_{\pm}$ донорные переходы со значением расщепления 1,05 мэВ ($8,5 \text{ см}^{-1}$). Мы связываем происхождение этих дублетных структур с динамическим Ян-Теллеровским (JT) искажением, которое расщепляет уровень энергии состояния $1s(T_2)$ в конфигурации T_d на уровни энергии основного состояния $1s(B_2)$ и состояния $1s(E)$ в D_{2d} конфигурация. Это приписывание динамическому JT-эффекту экспериментально доказано наблюдением вибронных энергетических уровней, температурным поведением дублетных ИК-полос донорных переходов в соответствии с законом Больцмана, электронной заселенностью только основного

состояния $1s(B_2)$ при температуре 2 К и отсутствием сигналов ЭПР, связанных с Р-донором [5].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант №19-72-10132).

Литература

1. J. Y. Tsao, S. Chowdhury, M. A. Hollis et al. // *Adv. Electron. Mater.* 2018. V. 4. P. 1600501.
2. M. J. Gullans and J. M. Taylor // *Phys. Rev. B.* 2015. V. 92. P. 195411.
3. K. Saeedi, S. Simmons, J. Z. Salvail et al. // *Science.* 2013. V. 342. P. 830.
4. K. J. Morse, R. J. S. Abraham, A. DeAbreu et al. // *Sci. Adv.* 2017. V. 3. P. e1700930.
5. V. D. Blank, K. N. Boldyrev, V. N. Denisov et al. // *Phys. Rev B.* 2020. V. 102. P. 115153.

АНАЛИЗ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ МЕТАБОРАТА МЕДИ CuV_2O_4 , ЛЕГИРОВАННОГО ИОНАМИ Ni^{2+} И Mn^{2+} , В ОБЛАСТИ ЭЛЕКТРОННЫХ $d-d$ ПЕРЕХОДОВ

А.Д. Молчанова¹, К.Н. Болдырев¹, Е.М. Мошкина², М.Н. Попова¹

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

² *Институт физики им. Л.В. Куриенского СО РАН,
660036, г. Красноярск, ул. Академгородок, 50/38
nastyamolchanova@list.ru*

Abstract. The absorption spectra of the CuV_2O_4 compound where copper ions Cu^{2+} are partially replaced by magnetic ions of nickel Ni^{2+} and manganese Mn^{2+} were registered. In addition to the well-known exciton lines of copper a large number of narrow lines are observed in the spectral region $4000\text{--}6000\text{ cm}^{-1}$. These lines are most likely associated with $d-d$ transitions in Ni and Mn ions. An analysis of the spectra and an attempt to assign the observed lines to specific $d-d$ transitions are carried out.

На протяжении более ста лет ведутся активные исследования метабората меди CuV_2O_4 , в результате которых продолжают выявляться новые свойства, представляющие интерес как в рамках исследования данного кристалла, так и для физики магнитных соединений в целом.

Так, обнаружение сильного линейного антиферромагнитного дихроизма [1] на экситонных линиях магнитных позиций меди в изотропной ab -плоскости позволило зарегистрировать расщепление известного из литературы магнитного фазового перехода в геликоидальную структуру при $T^* = 8\text{ K}$ на два перехода при $T_1^* = 7.9\text{ K}$ и $T_2^* = 8.5\text{ K}$. Это расщепление не было ранее выявлено другими стандартными методами исследования магнитных структур [2, 3]. Таким образом, эта работа положила начало ряду спектроскопических исследований как чистого, так и легированного магнитными d -ионами метабората меди. Был выявлен каскад магнитных фазовых переходов и уточнена магнитная структура CuV_2O_4 при $T < 2\text{ K}$ [4]. Проведено исследование экситонных линий меди в

метаборате меди, легированном марганцем $(\text{Cu}, \text{Mn})\text{V}_2\text{O}_4$, получены значения температур магнитных фазовых переходов [5]. Исследования легированных CuV_2O_4 представляют интерес из-за их возможных новых магнитных и магнитоэлектрических свойств. Так, например, в то время как в чистом CuV_2O_4 не удалось наблюдать магнитоэлектрический эффект, метаборат меди, легированный никелем $(\text{Cu}, \text{Ni})\text{V}_2\text{O}_4$ (концентрация ионов никеля $\sim 3\%$), является мультиферроиком.

Таким образом, настоящая работа посвящена исследованию спектров поглощения соединений CuV_2O_4 , где ионы меди Cu^{2+} частично замещены магнитными ионами никеля Ni^{2+} и марганца Mn^{2+} . Помимо хорошо известных экситонных линий меди, в спектрах обоих соединений в области $4000\text{-}6000\text{ см}^{-1}$ наблюдается большое количество узких линий. По всей видимости, эти линии связаны с $d-d$ переходами в ионах Ni и Mn. Положение, ширина и интенсивность линий обладают сложными температурными и поляризационными зависимостями. Проведён анализ этих спектров и попытка отнесения наблюдаемых линий к конкретным переходам. Также обсуждается возможность включения трёхвалентных ионов Ni^{3+} и Mn^{3+} .

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-12-00413.

Литература

1. Boldyrev K. N., Pisarev R. V., Bezmaternykh L. N., Popova. M. N. // Phys. Rev. Lett. 2015. V. 114. P. 247210.
2. Boehm M., Roessli B., Schefer J., Wills A., Ouladdiaf B., Lelievre-Berna E., Staub U., Petrákovskii G. // Phys. Rev. B 2003 V. 68. P. 024405.
3. Martynov S., Petrákovskii G., Roessli B. // J. Magn. Magn. Mater. 2004 V. 269. P. 106.
4. А.Д. Молчанова, К.Н. Болдырев // Оптика и спектроскопия 2019 Т. 127, №1, С. 39
5. A.D. Molchanova, K.N. Boldyrev, A.S. Erofeev, E.M. Moshkina, L.N. Bezmaternykh, // IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. 2017 Series, V. 917, P. 072003.

ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ФЕРРОБОРАТА САМАРИЯ $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОГО ЭРБИЕГО ЗОНДА

Е.П. Чукалина¹, А. Яблуновский², К.Н. Болдырев¹, М.Н. Попова¹,
И.А. Гудим³

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

²Московский Физико-Технический Институт (Национальный
Исследовательский Университет), 141701 г. Долгопрудный, Московская
область, Институтский переулок д. 9, Россия

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

Abstract. Magnetic properties of the samarium iron borate were studied by the method of erbium spectroscopic probe. High-resolution temperature-dependent absorption spectra of a $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Er}(1\text{at.}\%)$ single crystal were registered in the region of the ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ transition of Er^{3+} . The temperature dependence of the ground-state splitting $\Delta_0(T)$ of the Er^{3+} ion was obtained from the spectra analysis. It was found to be proportional to the temperature dependence of the iron magnetic moment, which confirms the applicability of the mean-field model. The values of $\Delta_0(5\text{ K})$ in $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Er}(1\text{at.}\%)$ with different R are compared and shown to depend on the type of magnetic and crystal structure.

Обнаружение электрической поляризации, зависящей от внешнего магнитного поля, позволило отнести редкоземельные (РЗ) ферробораты со структурой хантита к классу мультиферроиков [1]. Мультиферроики представляют интерес для спинтроники и микроэлектроники. Ферроборат самария – одно из наиболее интересных соединений упомянутого семейства. В $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ наблюдалась наибольшая в ряду РЗ ферроборатов величина электрической поляризации, индуцированной магнитным полем (~ 500 мкКл/м²) и значительная спонтанная электрическая поляризация; предположительно она связана с одноосной анизотропией,

наведённой механическими напряжениями за счёт магнитоупругих взаимодействий [2].

Ферроборат самария кристаллизуется в ромбоэдрической сингонии с пространственной группой симметрии $R32$, которая сохраняется, по крайней мере, вплоть до 2 К [3,4]. При температуре $T_N \approx 33$ К кристалл $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ антиферромагнитно упорядочивается [2-4]. Измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости [2] и спектроскопическое исследование ориентированных монокристаллов $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [3] показали, что ниже температуры Нееля T_N моменты ионов Fe^{3+} упорядочиваются в ab плоскости, перпендикулярной оси c кристалла. Легкоплоскостной характер антиферромагнитной структуры был подтвержден в экспериментах по рассеянию нейтронов [4]. $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ – единственные ферробораты с чисто легкоплоскостной магнитной структурой, в которой полностью отсутствует компонента магнитного момента вдоль оси c [4]. Магнитные свойства ферробората самария были объяснены на основе параметров кристаллического поля и параметров обменного взаимодействия между РЗ ионами и ионами железа. Параметры получены из экспериментального и теоретического исследования штарковской структуры мультиплетов иона Sm^{3+} в кристаллах $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в парамагнитной и магнитоупорядоченной фазах [5].

Следует заметить, что большая часть ранее исследованных кристаллов РЗ ферроборатов была выращена с помощью флюса $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ [6]. Было показано, что в процессе такого роста молибден и висмут входят в кристалл [7], и это приводит, в частности, к усложнению спектра РЗ иона в РЗ ферроборате [8]. Недавно была освоена методика выращивания монокристаллов ферроборатов раствор-расплавным методом с использованием флюса Li_2WO_4 . Первыми были выращены монокристаллы $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$, что позволило провести адекватное спектроскопическое исследование и на его основе выполнить расчет по теории кристаллического поля и, кроме того, обнаружить ряд новых интересных эффектов [8].

Исследуемые в настоящей работе методом эрбиевого спектроскопического зонда монокристаллы $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Er}$ (1 ат.%) также были выращены на основе флюса Li_2WO_4 . Ион

эрбия обладает выраженной магнитной анизотропией в ферроборатах, что делает его хорошим инструментом для определения магнитных фазовых переходов и характера магнитных структур [9]. Отметим, что исследование такого рода проводится впервые для фазы $R32$, до этого вышеупомянутым методом изучались РЗ ферробораты в $P3_121$ фазе.

Спектры поглощения регистрировались на фурье-спектрометре Bruker IFS 125 HR в спектральной области от 5000 до 16000 см^{-1} и со спектральным разрешением до 0.1 см^{-1} . Кристалл помещался в криостат замкнутого цикла Cryomech ST 403, который позволил провести измерения в диапазоне температур от 4 до 300 К.

На рис. 1(а, б) приведены спектральные линии 1А и 1В в области переходов со штарковских уровней основного мультиплета $^4I_{15/2}$, (обозначенных цифрами 1, 2, ...), на штарковские уровни первого возбуждённого мультиплета $^4I_{13/2}$ (обозначены заглавными латинскими буквами А, В, ...) в ионе Er^{3+} при различных температурах. Ниже температуры Нееля упорядоченные магнитные моменты железа создают эффективное магнитное поле на ионах эрбия, что приводит к снятию вырождения штарковских уровней (крамерсовских дублетов) иона Er^{3+} и расщеплению спектральных линий 1А и 1В. Анализ расщепления спектральных линий 1А и 1В при различных температурах позволил определить температурную зависимость $\Delta_0(T)$ расщепления основного состояния иона Er^{3+} .

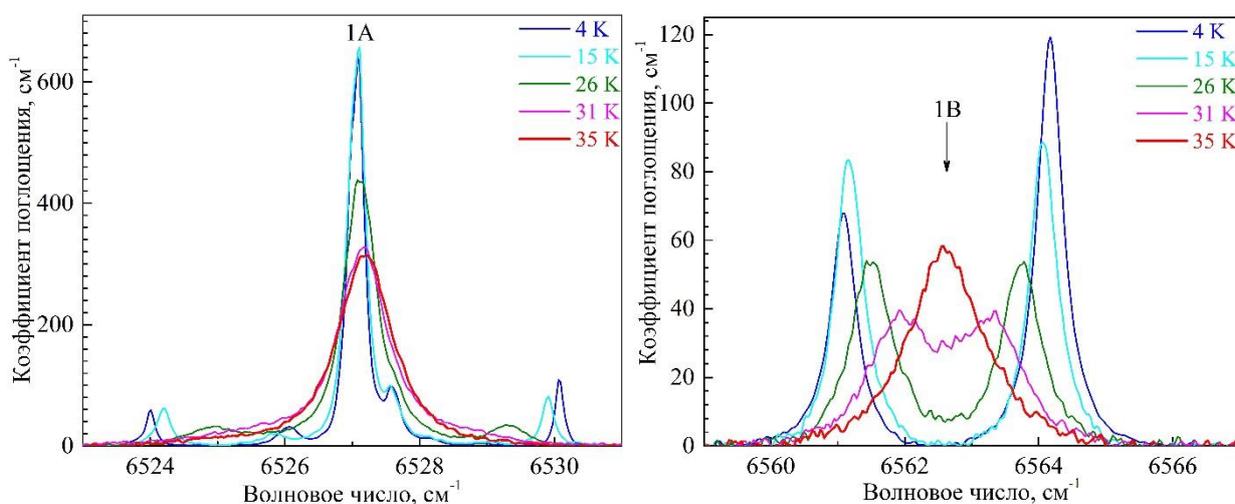


Рис. 1. Линии поглощения 1А (а) и 1В (б) в области перехода $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ в ионах Er^{3+} в кристалле $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Er}(1\text{at.}\%)$ при нескольких температурах

Она представлена на рис. 2. Аппроксимация зависимости к нулю даёт температуру магнитного упорядочения $T_N=33\pm 1$ К, что согласуется с литературными данными [2-4]. Сравнение спектроскопических данных с экспериментальными данными по рассеянию нейтронов [4] (см. рис. 2) подтверждает гипотезу эффективного магнитного поля на ионах эрбия, пропорционального магнитному моменту железа M_{Fe} [5].

При $T = 5$ К обменное расщепление основного крамерсовского дублета иона Er^{3+} в исследуемом легкоплоскостном магнетике $SmFe_3(BO_3)_4:Er(1\text{ат.}\%)$ составляет $\Delta_0 = 3.06$ см⁻¹. Для сравнения, эта же величина в легкоосном магнетике $PrFe_3(BO_3)_4:Er(1\text{ат.}\%)$ - $\Delta_0 = 1.46$ см⁻¹, т.е. примерно вдвое меньше. Оба соединения имеют кристаллическую структуру $R32$. В ферроборатах со структурой $P3_121$ такое соотношение для Δ_0 в соединениях с легкоплоскостной и легкоосной магнитной структурой примерно сохраняется, однако абсолютные значения другие [9], что можно объяснить другой симметрией РЗ центра (D_3 для соединений с пространственной группой $R32$ и C_2 – с группой $P3_121$).

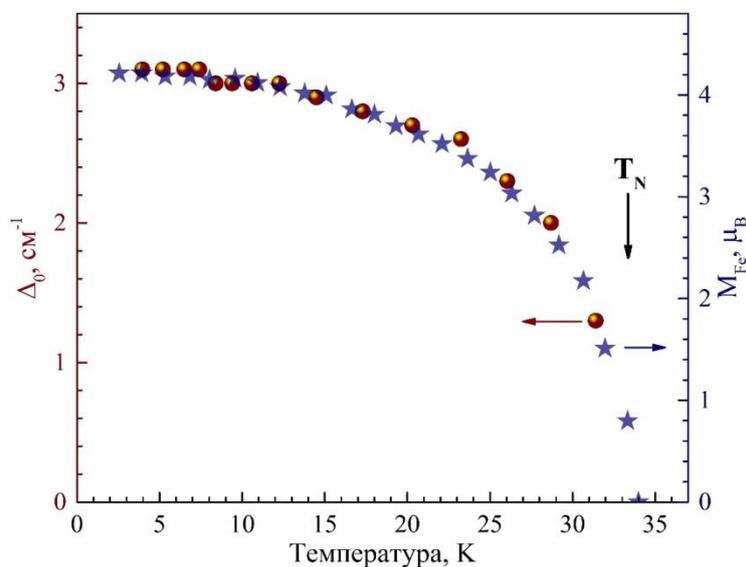


Рис. 2. Температурные зависимости обменного расщепления основного крамерсовского дублета иона Er^{3+} в $SmFe_3(BO_3)_4:Er(1\text{ат.}\%)$ (кружки) и величины магнитных моментов ионов Fe^{3+} в $SmFe_3(BO_3)_4$ по данным измерений рассеяния нейтронов [3] (M_{Fe} — звёздочки)

Работа выполнена на Уникальной Научной Установке (УНУ) ИСАН «Мультифункциональная широкодиапазонная спектроскопия высокого разрешения» (УНУ МШСВР ИСАН), <http://www.skr-rf.ru/usu/508571> при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-12-00413).

Литература

1. А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, Г.П. Воробьев, А.П. Пятаков, С.С. Кротов, К.И. Камилов, В.Ю. Иванов, А.А. Мухин, А.К. Звездин, А.М. Кузьменко, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим, В.Л. Темеров // *Физика низких температур*, 2010, Т. 36, No. 6, С. 640-653.
2. Ю.Ф. Попов, А.П. Пятаков, А.М. Кадомцева, Г.П. Воробьев, А.К. Звездин, А.А. Мухин, В.Ю. Иванов, И.А. Гудим // *ЖЭТФ*, 2010, Т. 138, В. 2(8), С. 226-230.
3. E.P. Chukalina, M.N. Popova, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim // *Physics Letters A*, 2010, V. 374, P. 1790-1792.
4. C. Ritter, A. Pankrats, I. Gudim, A. Vorotynov // *J. Phys.: Condens. Matter*, 2012, V. 24, P. 386002.
5. М.Н. Попова, Е.П. Чукалина, Б.З. Малкин, Д.А. Ерофеев, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим // *ЖЭТФ*, 2014, Т. 145, No. 1, С. 128.
6. I. A. Gudim, E. V. Eremin, and V. L. Temerov // *J. Crystal Growth*, 2010, V. 312, P. 2427.
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 // *Opt. Mater.*, 2012, V. 34, P. 1885.
8. M.N. Popova, B.Z. Malkin, K.N. Boldyrev, T.N. Stanislavchuk, D.A. Erofeev, V.L. Temerov, I.A. Gudim // *Phys. Rev. B*, 2016, V.94, 84418.
9. M.N. Popova // *J. Magn. Magn. Mater.*, 2009, V. 321, P. 716.

OPTICAL AND STRUCTURAL STUDY OF THE GLASS/ITO/TiO₂ THIN FILM STRUCTURE

**Sh.O. Eminov, Kh.D. Jalilova, S.H. Abdullayeva, N. Musayeva,
G.H. Mamedova**

*Institute of Physics NAN Azerbaijan , Baku, AZ1143, phone (+994)503403453
shikhamirem@gmail.com*

Структуры стекло / ITO / TiO₂ с нанотрубками диоксида титана были изготовлены с посредством радиочастотного магнетронного распыления тонких пленок титана, нанесенных на проводящие и оптически прозрачные стеклянные пластины , покрытые пленкой ITO, с последующим применением использованием технологии анодирования. Анодирование производилось во фторсодержащих и водных электролитах. Для преобразования аморфной структуры TiO₂ в кристаллическую образцы отжигали при 450°C в течение 2 ч на воздухе. Затем были изучены структурные, морфологические и оптические свойства полученной структуры стекло / ITO / TiO₂. Используемые методы включали дифракцию рентгеновских лучей (XRD), сканирующую электронную микроскопию (SEM), комбинационное рассеяние света и спектроскопическую эллипсометрию. Было показано, что в пленках TiO₂ после отжига наблюдается рост зерен, указывающий на кристаллизацию, и было обнаружено, что массивы нанотрубок TiO₂ диаметром 30-40 нм сохранили свою нанотрубчатую морфологию. Рентгенограммы и спектры комбинационного рассеяния подтвердили наличие фазы анатаза с тетрагональными массивами нанотрубок TiO₂. Высокая степень оптического пропускания на длинах волн короче 400 нм, достигающая 80%, позволяет использовать такую структуру для создания солнечных ячеек. Эллипсометрические измерения позволили создать оптическую модель структуры стекло / ITO / TiO₂, состоящую из 5 слоев с разными компонентами и толщиной.

Glass/ITO/TiO₂ structure with titania nanotubes were fabricated by radio-frequency (RF) magnetron sputtering of titanium thin films

deposited on conductive and optically transparent ITO film-coated glass slides and further employing an anodization technique. Anodization was made in fluorine and aqueous containing electrolytes. In order to convert the amorphous TiO_2 structure into a crystalline one, samples were annealed at 450°C for 2 h in air. The structural, morphological and optical properties of the obtained glass/ITO/ TiO_2 structure then were assessed. The techniques used were X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Raman and Spectroscopic Ellipsometry. It was shown that the TiO_2 film post annealed at 450°C shows grain growth indicating crystallization, revealed that the TiO_2 nanotube arrays with diameter of 30-40 nm retained their nanotubular morphology. The XRD patterns and Raman spectra confirmed the presence of the anatase phase with tetragonal of TiO_2 nanotube arrays. A high degree of optical transmission wavelengths of less than 400 nm with high degree of transmission reaches 80% allows the use of such a structure to create DSSC. Ellipsometric measurements allowed to create the optical model of the glass/ITO/ TiO_2 structure consisting of 5 layers with different thickness (#) and constituents.

Introduction

Nanomaterials with tube structure have attracted widespread attention from different research areas due to its unique geometric structure and advanced physicochemical properties. As one of those nanotube materials, a self-organized, highly ordered array of cylindrical shaped titanium dioxide (TiO_2). It is non-toxic and biocompatible wide-band gap (3.2 eV) semiconductor with an extremely high resistivity, a small deviation from the stoichiometric composition with a surplus of titanium ions results in n-type semiconducting properties. Nanotube arrays of TiO_2 (TNT) have been applied to many fields, such as environmental applications including the purification of water and wastewater, hydrogen generation by water splitting, Solar photovoltaic (PV) based electricity production, degradation of organic contaminants and gas sensor because of their excellent specific surface area, high adsorption capacity, and less agglomeration [1-].

Usually a TiO_2 based solar cells, photocatalytic systems etc. devices comprises of TiO_2 nanotube arrays grown on thin (100-300 nm), low-loss and low-resistivity transparent conducting electrodes

such as indium tin oxide (ITO) deposited on a transparent glass. The use of TiO₂ nanotube arrays grown on transparent ITO glass for DSSC was reported to yield a power conversion efficiency of 2.9% with a film thickness of only 360 nm.

Here we report the results studies of morphology, structural and optical properties of TiO₂/ITO optically transparent structure grown on glass by using scanning electron microscopy, X-ray diffraction Raman spectroscopy and Spectroscopic Ellipsometry.

2. Experimental part

The Ti film was deposited on ITO covered glass using R-F magnetron sputtering, followed by electrochemical anodization in fluorine and aqueous containing ethylene-glycol electrolytes . ITO and Ti thin films were grown one by one on microscope soda lime glass slides (1.5 x 2 cm) by using Leybold semi-automatic Z550 cathode sputtering system . Then Titan film were deposited on these glass/ITO structure using target of Ti. The electrochemical anodization of the Ti film was conducted in a homemade two-electrode cell using a platinum foil as the counter electrode and Ti-ITO-glass substrate as an anode under constant potentials ranging from 10 to 60V at 3–5°C. The mixture of ethylene glycol (EG), ammonium fluoride (0.3 wt% NH₄F) and double-distilled water (2 vol% H₂O) was used as electrolytes. for 5–20 min depending on thickness of Ti layer. The process was being stopped when the anodization current approached to zero, which was indicative of complete anodization. The samples were then washed with distilled water and dried with N₂. In order to improve the crystallinity of the both external TiO₂ as well as internal ITO thin films the obtained Glass/ITO/TiO₂ structures were thermally annealed for 2 h in air at 450 °C. Surface morphology of films was examined by scanning electron microscopy (JEOL, Japan). XRD was performed using a X-Ray diffractometer D2Phaser (Bruker, Germany) operating with Cu Ka, $\lambda = 0.15406$ nm) to determine the crystal structure. Optical transmittance data were measured using a Specord 210 spectrophotometer.

Raman spectra were measured using Nanofinder 30-NM01 Confocal /Raman microscope (Japan)with the excitation wavelength of 633 nm. Variable angle spectroscopic ellipsometry measurements

(VASE, J.A.Woolam Co.) were carried out using Visible-UV Woollam-M2000 (USA) ellipsometer.

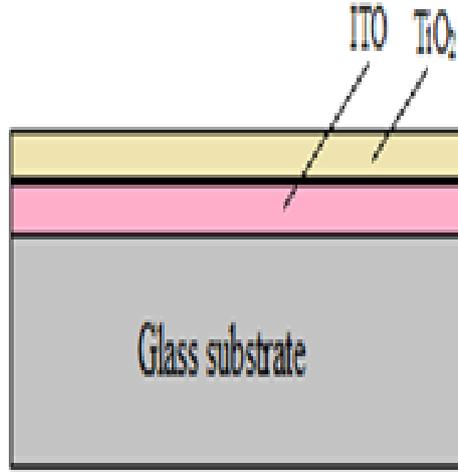


Fig.1. Schematic representation of the Glass/ITO/ TiO₂ structure

3.Results and discussion

The schematic view of the obtained Glass/ITO/TiO₂ structure fabricated and studied in this work is show at Fig.1. Fig. 2 (a,b) show SEM imaging of the surface morphologies of the annealed TiO₂ films. The film post annealed at 550 °C shows grain growth indicating crystallization, revealed that the TiO₂ nanotube arrays with diameter of 30-40 nm retained their nanotubular morphology.

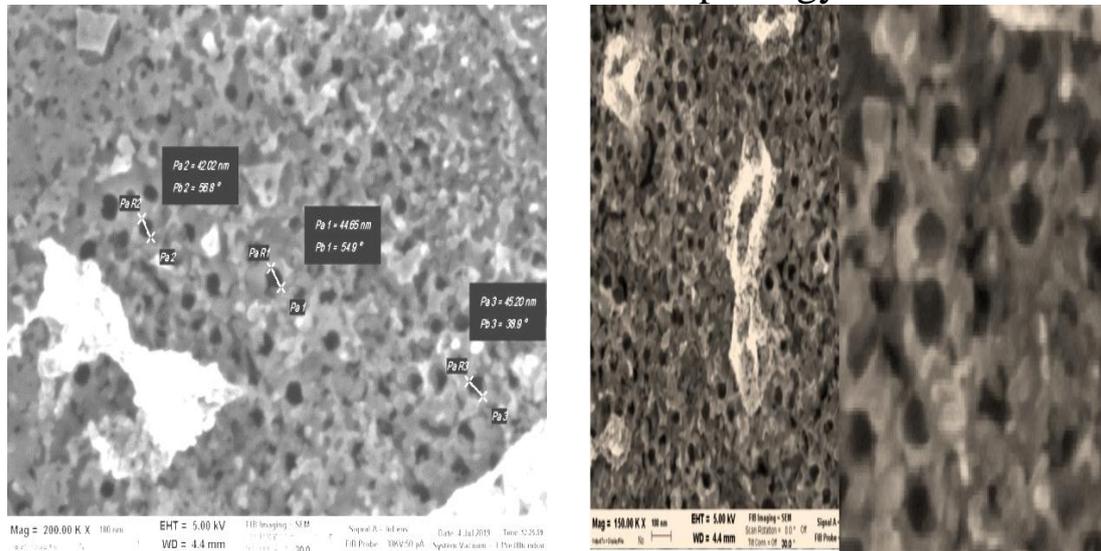


Fig.2. SEM images of TiO₂ surface

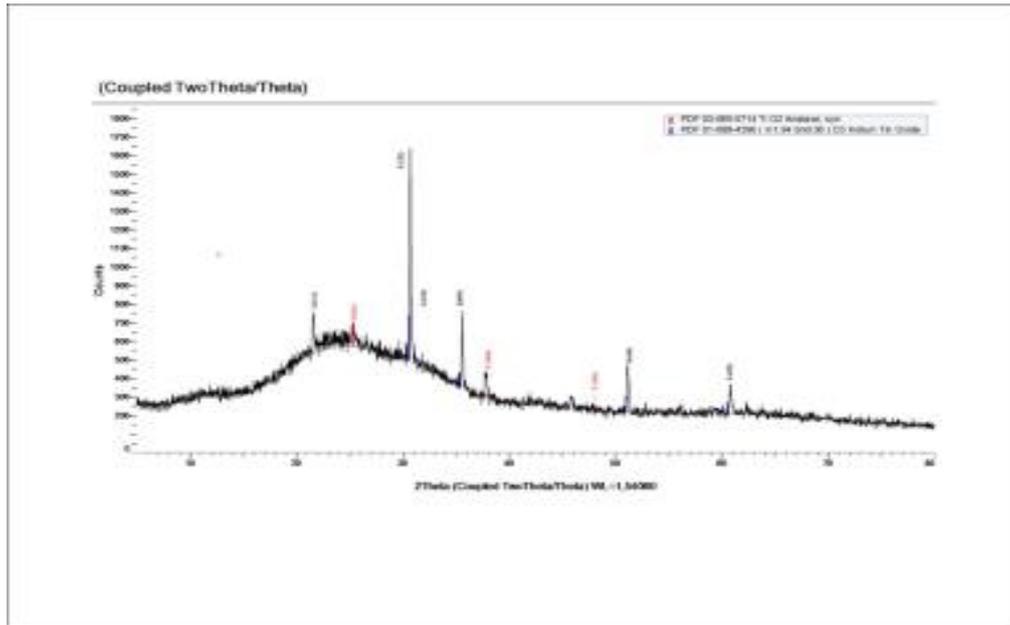


Fig. 3. XRD patterns of glass/ITO/TiO₂

The XRD patterns of the structure is shown in Fig. 3. The presence of the cubic (In₂ O₃) structure on the glass substrate is confirmed with the strong diffraction peaks at 2θ value 21,31, 36, 52 and 61° belongs respectively to the (221), (222), (400), (440) and (622) planes of ITO(JCPDS file no. PDF 01-89-4596) of the ITO films. The presence of the anatase phase with tetragonal structure (a = 3.799 Å, c = 9.509Å; Z = 4) of TiO₂ nanotube arrays is confirmed with peaks near 25°, 37° and 48° They are correspond to the reflection from (101), (004) and (200) crystal planes of anatase, respectively (PDF01-075-2545). The hump shown on the pattern between 2θ values of 14⁰ -36⁰ is due to the amorphous glass substrate.

Optical transmission. Digital images of samples (Fig.4) show the change of Ti coated ITO glass during the anodization process and after subsequent thermal annealing. During the anodization process, the initially optically opaque Ti film (a) gradually transforms into TiO₂ and becomes transparent (b). Upon subsequent thermal annealing at 450°C the samples show much lower transmittance in the visible region as compared to the non annealed samples. This is due to larger light scattering and higher light absorption from oxygen vacancies introduced in film during annealing in air. The Fig.5 shows the optical transmittance spectra of glass substrate, as well as the ITO and TiO₂ layers of the structure All spectrums of TiO₂ are characterized by the presence of two main regions. The first region

(300- 400 nm) corresponds to strong absorptions characterized by a sharp drop in optical transmission. The decline in transmittance is attributed to the fundamental absorption of TiO₂ thin layers due to the electronic transition between the valence and conduction bands of this semiconductor material. This is the clear evidence for the presence of TiO₂ in the structure. A high degree of transmission allows the use of such a structure to create DSSC. The second region (400-750 nm) of high transparency showing a few interference oscillations which are due to multiple reflections at the TiO₂ /ITO/glass substrate and the film/air interfaces. Existing of these interferometric fringes is evident of high optical quality of the TNT.

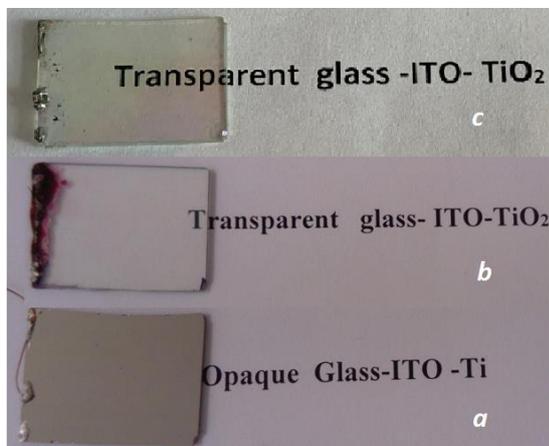


Fig.4. Optical images of the structure before a) and after oxidation (b) and upon annealing (c)

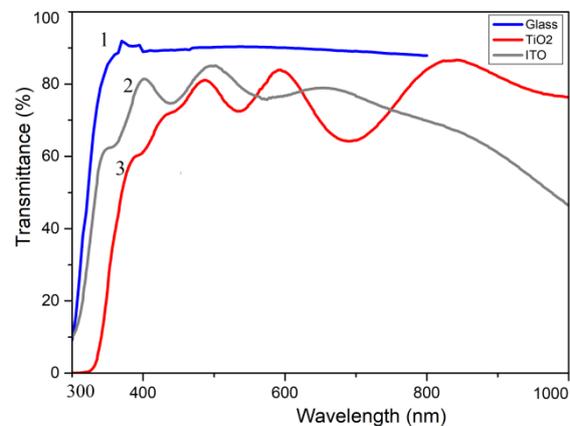


Fig.5 Optical transmittance spectra of the structure

Spectroscopic ellipsometry measurements were carried out at room temperature in the photon energy range 0.73–4.0 eV at incident angle of 75°. Ellipsometer measures the complex reflectance ratio $\rho = tg\psi \exp(i\Delta)$, where ψ and Δ are the ellipsometric parameters. The obtained data were analyzed by using the WVASE software package. Illustration of calculated and experimental data, curve-fitted with the appropriated physical model is shown on Fig. 5a, whereas the physical model for SE data fitting of the annealed Glass/ITO/TiO₂ thin film structure are presented in Fig. 4 b and 4c.

The optical model of the glass/ITO/TiO₂ structure is shown on Fig. 6(a) and consisted of the following 5 layers with different thickness (#) and constituents: 1st layer (# 320 nm, consist of ITO-void-Ti), 2nd (# 77 nm, ITO/VOID-Ti), 3rd (# 4.9 nm, TiO₂/VOID-Ti), 4th (# 182 nm, TiO/VOID) and 5th (# 1.15 nm, TiO₂/VOID). The

physical model for SE data fitting of the annealed Glass/ITO/TiO₂ thin film structure are presented in Fig.4 b and 4c.

<p>Layer # 5 = EMA Thickness # 5 = 1.15 nm (fit) # of Constituents = 2 + Material 1 = TiO2 (Cauchy) Material 2 = VOID EMA % (Mat 2) = 0.0 (fit) depolarization = 0.333 Analysis Mode = Bruggeman</p>
<p>Graded Layer Thickness # 4 = 182.38 nm (fit) - Material = EMA # of Constituents = 2 + Material 1 = TiO2 (Cauchy) Material 2 = VOID EMA % (Mat 2) = 97.4 (fit) depolarization = 0.333 Analysis Mode = Bruggeman</p>
<p>Graded Layer Thickness # 3 = 4.85 nm (fit) - Material = EMA # of Constituents = 3 + Material 1 = TiO2 (TaucLor) Material 2 = VOID + Material 3 = Ti (Lorentz) EMA % (Mat 2) = 0.0 (fit) EMA % (Mat 3) = 0.0 (fit) depolarization = 0.333 Analysis Mode = Bruggeman</p>
<p>Graded Layer Thickness # 2 = 77.36 nm (fit) - Material = EMA # of Constituents = 3 + Material 1 = ITO (GenOsc) Material 2 = VOID + Material 3 = Ti (Lorentz) EMA % (Mat 2) = 45.9 (fit) EMA % (Mat 3) = 0.0 depolarization = 0.333 Analysis Mode = Bruggeman</p>
<p>Graded Layer Thickness # 1 = 320.30 nm (fit) - Material = EMA # of Constituents = 2 + Material 1 = ITO (GenOsc) Material 2 = VOID EMA % (Mat 2) = 32.1 (fit) depolarization = 0.333 Analysis Mode = Bruggeman</p>
<p>Substrate = 7059 Glass (Cauchy)</p>

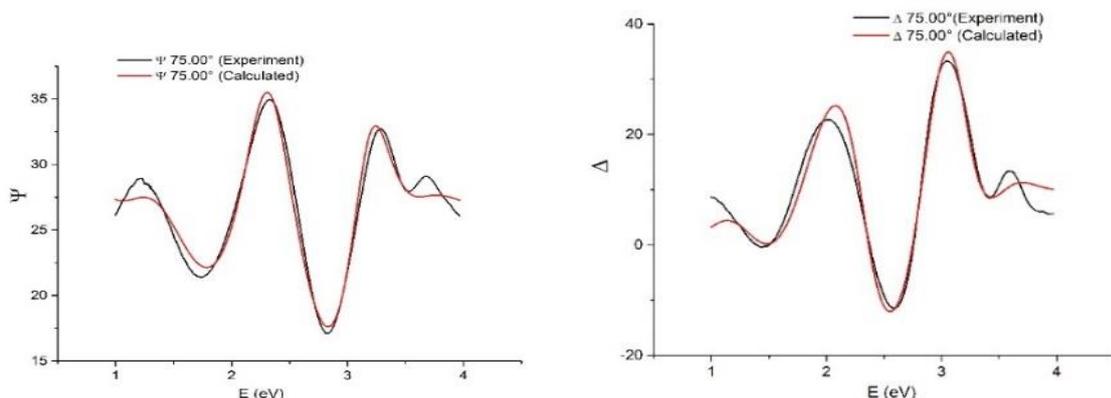


Fig.6. (a) Optical model of the glass/ITO/TiO₂ structure b) fitting on ψ , c) fitting on Δ

The Raman spectrum of the structure is shown on the Fig.7. We identified each of observed peaks of this spectrum and established that position of each of these peaks is consistent with the Raman modes

predicted by the Group theory data for glass (red arrows), ITO (green arrows) and TiO_2 (black arrows).

Accordingly, the modes observed are at 303, 621 and 675 cm^{-1} for all the films. Noticeable modes are exhibited at 302 and 621 for E_g and In–O vibrational mode. The annealed TiO_2 , exhibited specific peaks at 43, 197, 339, 391, 516, and 640 cm^{-1} and confirmed the crystalline formation of the anatase TiO_2 .

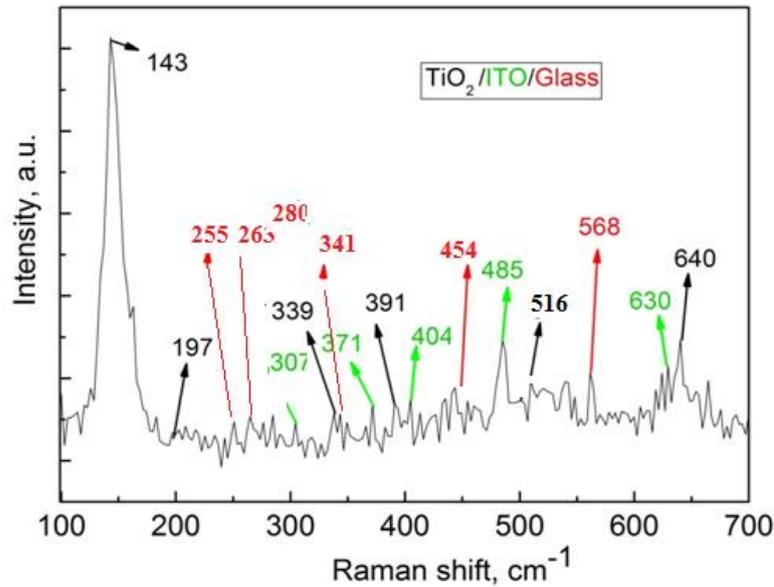


Fig. 7. Raman spectrum of the structure

References

1. G. Deepak, D. Subash, G. S. Anjusree, K. R. N. Pai, et al. Photovoltaic Property of Anatase TiO_2 3 D Meso flowers,” ACS Sustainable Chem. Eng. 12, 2772–2780 (2014).
2. A. Popa, C. Ta, T. Gemming, A. Leonhardt, et al. Anatase Nanotubes as an Electrode Material for Lithium-Ion Batteries,” J. Phys. Chem. C 116, 8714–8720 (2012).
3. D. Rafieian, R. T. Driessen, W. Ogieglo, et al. Intrinsic Photocatalytic Assessment of Reactively Sputtered TiO_2 Films,” ACS Appl. Mater. Interfaces 7, 8727–8732 (2015)
4. P. Gupta and N. M. Ravindra, Optoelectronic properties of rutile (TiO_2), J. Phys. Chem. Solids 41, 591–594 (1980).
5. A. Aboulouard, Burak, Gultekin, Serafettin Demic Dye sensitized solar cells based on titanium dioxide nanoparticles synthesized by flame spray pyrolysis and hydrothermal sol-gel methods: a comparative study on photovoltaic performances Journal of Materials

Research and Technology 9, no. 2, 2020, 1569-1577
DOI: 10.1016/j.jmrt.2019.11.083

6. Yan Cheng, Hui Yang, Yun Yang a Progress in TiO₂ nanotube coatings for biomedical applications: A review Journal of Materials Chemistry B (IF 5.344) DOI: 10.1039/c8tb00149a

7. Yan Cheng,a† Hui Yang,a† Yun Yang et al. Progress in TiO₂ nanotube coatings for biomedical applications: Journal of Materials Chemistry B Journal of Materials Chemistry B 6(13):1862-1886 (2018) <https://doi.org/10.1039/c8tb00149a>

8. M. Horprathum Pongpan Chindaudom Pongpan et al . A Spectroscopic Ellipsometry Study of TiO₂ Thin Films Prepared by dc Reactive Magnetron Sputtering: Annealing Temperature Effect June Chinese Physics Letters 24(6):1505 (2007)

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ И ОЦЕНКА КВАНТОВОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ И ОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

А.С. Тютюник, В.С. Гурченко, А.С. Мазинов

*Физико-технический институт Крымского федерального
университета им. В.И. Вернадского, Россия, 295007, Симферополь,
просп. Ак. Вернадского, 4
Тел. (3652)608260, e-mail: fotoenergy@gmail.com*

Abstract. The paper considers the luminescence spectra and gives an estimate of the quantum efficiency of organic and carbon materials. The photoluminescence spectra of the zinc complex were recorded in the solid phase with a maximum in the blue region. The quantum yield (EQE) for the ligand was 0.25%, for the Zn complex - 11.07%, for the C60 fullerene - 0.6%, and for the mixture of fullerenes - 0.79%.

Разработка и синтез новых материалов для высокоэффективных органических светодиодов (OLED) является одним из быстроразвивающихся направлений в последние годы [1-3]. За последнее десятилетие значительно улучшена эффективность красных и зеленых твердотельных осветительных приборов. Однако производство синих триплетных излучателей, которые можно использовать в качестве активных излучающих слоев в органических светодиодах, отвечающие высоким требованиям EQE (external quantum efficiency), остается важной проблемой современности [4]. Один из возможных путей решения данной проблемы, является применение Zn комплексов на основании Шиффа, которые демонстрируют высокие фотолюминесцентные свойства [5,6]. Среди них особый интерес представляют «недорогие» комплексы на основе N,N-bis(salicylidene)-ethylenediamine ligands, поскольку проявляют интенсивную люминесценцию в синей области видимого спектра. Более того, простой синтез исходного органического соединения, предоставляет широкий выбор лигандов, которые позволяют точно настроить эмиссионные свойства [7,8]. С другой

стороны, использование углеродных материалов в качестве эффективного преобразователя энергии, в перспективе позволит повысить EQE итогового устройства [9].

Синтез органического Zn комплекса осуществлялся по следующей методике: 1,2-этилендиамин (120 мг, 2 ммоль) добавляли по каплям в течение 10 минут в 30 мл этанольного раствора 4-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она (808 мг, 4 ммоль). Полученную смесь перемешивали и нагревали в течении 1 часа. После этого добавили дегидрат ацетата цинка (438 мг, 2 ммоль), далее реакционную смесь непрерывно кипятили в течение 2 часов. Полученный раствор охлаждали до комнатной температуры. Белый осадок отфильтровывали и промывали в этаноле. Промытый продукт перекристаллизовывали из метанола с получением в виде бесцветных мелких кристаллов, с выходом 522 мг (51%). Структурные формулы исследуемого лиганда и цинкового комплекса представлены на рис. 1. В качестве углеродного материала был использован фуллерен, который был выделен из фуллереновой сажи, полученной с помощью электродугового распыления графита [10]. Чистота фуллерена C_{60} составляла 99,5%. Тогда как смесь фуллеренов состояла из C_{60} и C_{70} при процентном соотношении 85% и 15% соответственно.

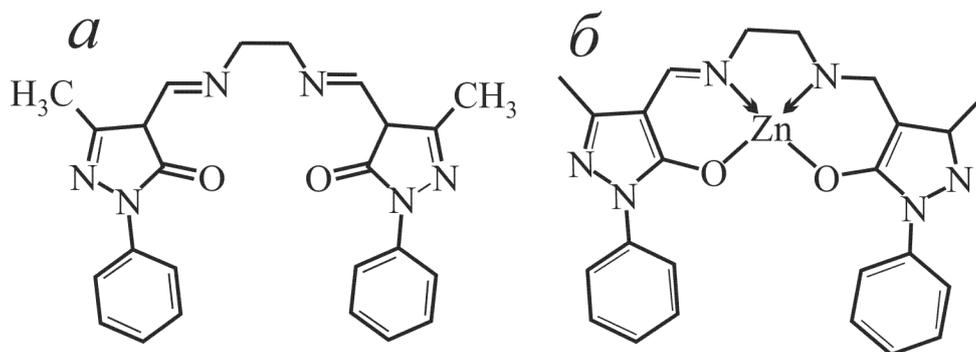


Рис. 1. Структурные формулы лиганда (а) и цинкового комплекса (б)

Для выявления оптимального максимума возбуждающего излучения была задействована стандартная методика импульсного возбуждения, при которой производится многократное облучение рабочих слоев органических пленочных структур. Учитывая параметры максимумов возбуждения, измерялись спектры люминесценции. Исследования спектров

люминесценции проводились при помощи прибора Fluorolog-FL 3-22 (HORIBA Jobin-YvonInc) при комнатной температуре.

Квантовый выход люминесценции для твердых образцов, а именно значения энергий триплетных уровней соответствующих материалов определяли по данным спектров фотолюминесценции. Относительный квантовый выход люминесценции для растворов рассчитывался по формуле:

$$Q = \frac{S}{S_{эм}} \times \frac{A}{A_{эм}} \quad (1)$$

где S – площадь под кривым спектром люминесценции, A – поглощение при длине волны возбуждения. Для твердых образцов квантовый выход был рассчитан по формуле

$$Q = \frac{S}{S_{эм}} \times \frac{(1-R)}{(1-R_{эм})} \quad (2)$$

где R – коэффициент отражения. В качестве эталонов были использованы: хинин сульфат, родамин В и салицилат натрия, точность измерений составила 10 %.

Фотолюминесцентные свойства порошкового фуллерена C_{60} (рис.2а) и смеси фуллеренов C_{60} и C_{70} (рис.2б) исследованы последовательно. Первично были определены максимумы спектров возбуждения. Пик возбуждения фуллерена C_{60} , как и смеси фуллеренов составил 350 нм, однако смесь фуллеренов (C_{60} и C_{70}) имеет сдвоенный пик при длине волны 330 нм (рис. 2).

Максимум спектра люминесценции для фуллерена C_{60} и смеси фуллерена C_{60} и C_{70} наблюдаются в диапазоне 390 - 430 нм и 380 - 420 нм соответственно. Стоит отметить увеличение внешней квантовой эффективности смеси фуллеренов (EQE) – 0,79 % по сравнению с чистым фуллереном – 0,6 %.

Для органического лиганда пик возбуждения был равен 360 нм (рис.3а). Максимум спектра люминесценции для лиганда составил 415 - 445 нм. Говоря о цинковом комплексе пик возбуждения аналогичен лиганду - 360 нм (рис. 3 б). Максимум спектра люминесценции для цинкового комплекса наблюдается в диапазоне 400 - 420 нм (рис. 3).

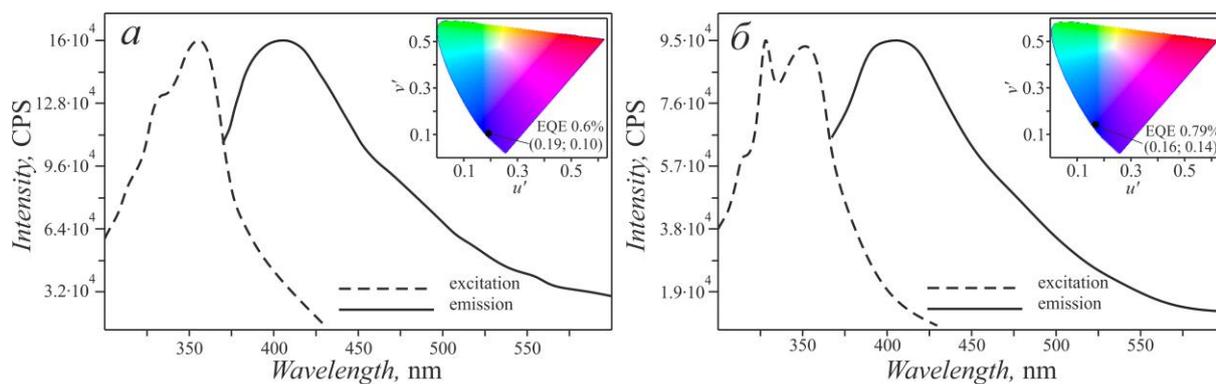


Рис. 2 Спектры возбуждения и люминесценции порошкового C₆₀ (а) и смеси фуллеренов C₆₀ и C₇₀ (б)

Изменение химического состава лиганда посредством добавления молекулы цинка в структурную формулу позволило существенно увеличить квантовой эффективности с 0,25 % до 11,07%. Полученное органическое соединение продемонстрировало синее излучение в диапазоне длин волн с максимумом 429 нм.

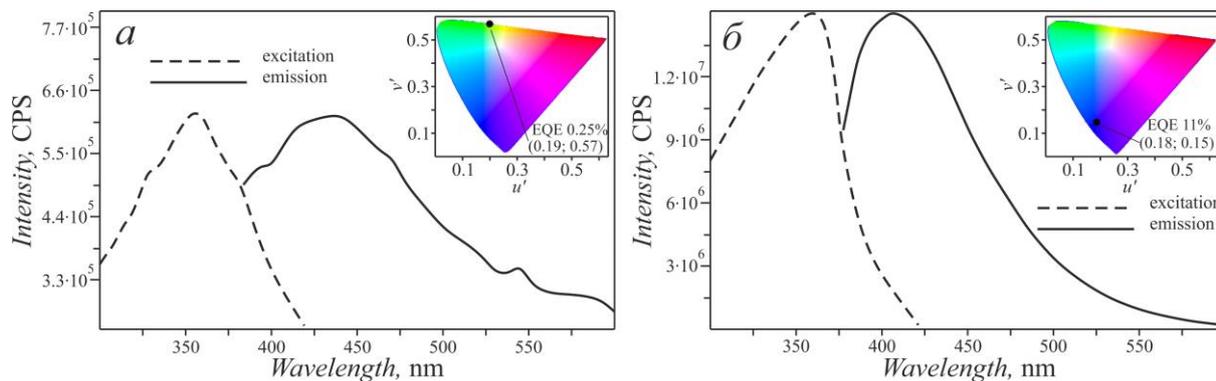


Рис. 3 Спектры возбуждения и люминесценции твердотельных материалов лиганда (а) и цинкового комплекса (б)

В результате наглядно продемонстрировано, что исследуемые цинковые комплексы в будущем могут быть использованы в качестве активных переизлучающих слоев в органических светодиодах. Применение рассматриваемых органических соединений зарекомендовали себя как перспективные излучающие материалы для OLED-приложений. Твердая фаза синтезированного органического материала продемонстрировала максимум излучения в синем диапазоне. Эффективность квантового выхода данного материала составляет 11.07%, что более чем в 40 раз превышает энергию квантового

выхода исходного лиганда. Максимум возбуждения таких комплексов наблюдается при длине волны 360 нм, и соответствующее переизлучение в диапазоне 400 - 420 нм. Углеродные материалы в свою очередь показали слабую фотолюминесценцию в диапазоне 390 - 430 нм для C₆₀ (EQE – 0,6 %) и 380 - 420 нм для C₆₀+C₇₀ (EQE – 0,79 %).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-32-90038

Литература

1. McIsaac A.R. Investigation of External Quantum Efficiency Roll-Off in OLEDs Using the Mean Field Steady State Kinetic Model / A.R. McIsaac, V. Vaissier Welborn, M. Einzinger, N. Geva, H. Weir, M.A. Baldo, T. Van Voorhis // The Journal of Physical Chemistry C. – 2020.
2. Liu H. Modulating the Acceptor Structure of Dicyanopyridine Based TADF Emitters: Nearly 30% External Quantum Efficiency and Suppression on Efficiency Roll-off in OLED / H. Liu, J. Li, W.-C. Chen, Z. Chen, Q. Zhan, C. Yang // Chemical Engineering Journal. – 2020. – P. 126107.
3. Gusev A.N. A Novel Zinc Complex with Ethylenediamine Schiff Base for Highly Luminance Blue Fluorescent OLED Applications / A.N. Gusev, M.A. Kiskin, E.V. Braga, M. Chapran, G. Wiosna-Sałyga, G.V. Baryshnikov, W. Linert // The Journal of Physical Chemistry C. – 2019.
4. Park H. External Quantum Efficiency Exceeding 24% with CIE y Value of 0.08 using a Novel Carbene Based Iridium Complex in Deep Blue Phosphorescent Organic Light Emitting Diodes. / H. Park, A. Maheshwaran, C. Moon, H. Lee, S.S. Reddy, V.G. Sree, S. Jin // Advanced Materials. – 2020. – P. 2002120.
5. Evans R.C. Coordination Complexes Exhibiting Room-Temperature Phosphorescence: Evaluation of their Suitability as Triplet Emitters in Organic Light Emitting Diodes / R.C. Evans, P. Douglas, C.J. Winscom // Coord. Chem. Rev. – 2020. – Vol. 250. – P. 2093–2126.
6. Xu H. Recent progress in metal-organic complexes for optoelectronic applications / H. Xu, R. Chen, Q. Sun, W. Lai, Q. Su,

W. Huang, X. Liu // Chem. Soc. Rev. – 2014. – Vol. 43. – P. 3259–3302.

7. Dumur F. Low-Cost Zinc Complexes for White Organic Light-Emitting Devices / F. Dumur, L. Beouch, M.-A. Tehfe, E. Contal, M. Lepeltier, G. Wantz, B. Graff, F. Goubard, C.R. Mayer, J. Lalevée // Thin Solid Films. – 2014. – Vol. 564. – P. 351–360.

8. Kotova O.V. Zinc(II) Complexes with Schiff Bases Derived from Ethylenediamine and Salicylaldehyde: the Synthesis and Photoluminescent Properties / O.V. Kotova, S.V. Eliseeva, A.S. Averjushkin, L.S. Lepnev, A.A. Vaschenko, A.Y. Rogachev, A.G. Vitukhnovskii, N.P. Kuzmina // Russ. Chem. Bull. – 2008. – Vol. 57. – P. 1880–1889.

9. Li Y. Non-fullerene acceptor with low energy loss and high external quantum efficiency: towards high performance polymer solar cells / Y. Li, X. Liu, F.-P. Wu, Y. Zhou, Z.-Q. Jiang, B. Song, L.-S. Liao // Journal of Materials Chemistry A. – 2016. – Vol. 4, no. 16. – P. 5890–5897.

10. Мазинов А.С. Спектральные и проводящие характеристики тонкопленочных структур на основе фуллерена / А.С. Мазинов, В.С. Гурченко, А.И. Шевченко, Н.Э. Арутинов, А.С. Тютюник // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. – 2019. – Т. 16, №2. – С. 48–58.

ИК-КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ КРИСТАЛЛА $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Nd}$

Н.Н. Новикова¹, В.А. Яковлев¹, С.А. Климин¹, С.А. Аванесов²,
В.А. Исаев², А.В. Лебедев²

¹ФГБУН Институт спектроскопии Российской Академии Наук, 142190,
ул. Физическая, 5, г. Москва, г. Троицк,
e-mail: novik@isan.troitsk.ru

²Кубанский госуниверситет, 350040, г. Краснодар, Россия,
e-mail: avlbdv@mail.ru

Abstract. High-quality single crystals of $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ doped with Nd (15 ат.%) were grown by Czochralsky method. Polarized infrared reflectivity spectra were measured and analyzed. Optical parameters of IR-active phonons were obtained.

Кристаллы $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Nd}^{3+}$ являются известным лазерным материалом, привлекательным для создания лазеров с диодной накачкой, благодаря возможности введения высокой концентрации Nd^{3+} (15-20 ат.%) без существенного эффекта тушения люминесценции [1]. Целью выращивания кристаллов, исследованных в настоящей работе, была разработка технологии получения слитков, ориентированных вдоль оси 6-го порядка, поскольку при такой ориентации активных элементов лазерная эффективность $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Nd}^{3+}$ максимальна, однако, выращивание кристаллов, ориентированных в этом направлении, связано с существенными технологическими сложностями [1].

Кристаллы $\text{La}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$ выращивались методом Чохральского. Исходные реактивы La_2O_3 , Nd_2O_3 , MgO , Al_2O_3 чистотой не менее 99.99% подвергались прокаливанию при температуре 1000°C, затем смешивались в необходимых пропорциях. Полученная смесь была спрессована в таблетки и спекалась при температуре 1300°C. Рост производился в атмосфере N_2 из иридиевого тигля на затравку $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$, ориентированную в направлении [0001]. Скорость вытягивания составляла 1 мм/час, скорость вращения 20-30 об./мин. После роста кристалл охлаждался до комнатной температуры в течение

24 часов. Полученные кристаллы имели шестигранное сечение и при данных условиях роста не содержали видимых включений и трещин в объеме (рис. 1).



Рис. 1. Фотография монокристаллической булы $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Nd}$ 15 ат.%, выращенной в направлении (0001).

Измерения спектров ИК отражения проводились на Фурье-спектрометре IFS66v (фирма «Bruker») при комнатной температуре в широком спектральном диапазоне от 30 до 5000 см^{-1} при падении излучения, близком к нормальному, в s-поляризации с вектором электрического поля как перпендикулярно (a-ориентация), так вдоль оптической оси (c-ориентация). Спектральное разрешение составляло 4 см^{-1} .

Спектры инфракрасного отражения в диапазоне частот от 40 до 1500 см^{-1} для обеих ориентаций показаны сплошными черными линиями на рис. 2а и 2б. Пики отражения между 50 и 900 см^{-1} обусловлены оптическими фононами. Выше 900 см^{-1} оптических фононов нет.

Гексаалюминат $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ имеет очень сложную кристаллическую структуру ($R\bar{6}3/mmc$, $Z = 2$) с 64 ионами на

элементарную ячейку. Кристалл имеет 189 оптических мод при $k = 0$ [2,3]:

$$\Gamma_{\text{опт}} = 11A_{1g} + 3A_{1u} + 4A_{2g} + 14A_{2u} + 13B_{1g} + 3B_{2g} + 4B_{1u} + 12B_{2u} + 14E_{1g} + 18E_{1u} + 17E_{2g} + 15E_{2u} \quad (1)$$

Из них 32 моды активны в ИК-спектрах [4,5]:

$$\Gamma_{\text{IR}} = 14A_{2u}(E||c) + 18E_{1u}(E\perp c) \quad (2)$$

С помощью дисперсионного анализа спектров отражения [6] (программа SCOUT [7,8]), получены параметры оптических фононов и плазмонов. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости кристалла была представлена в виде суммы высокочастотной диэлектрической проницаемости ϵ_{∞} и набора затухающих лорентцевских осцилляторов:

$$\epsilon(\nu) = \epsilon_{\infty} + \sum_j \frac{S_j^2}{\nu_{\text{TO},j}^2 - \nu^2 - i\nu\gamma_j} \quad (3)$$

Здесь $\nu_{\text{TO},j}$ – частота j -го поперечного фонона (из 15), S_j и γ_j – его сила осциллятора и ширина, соответственно.

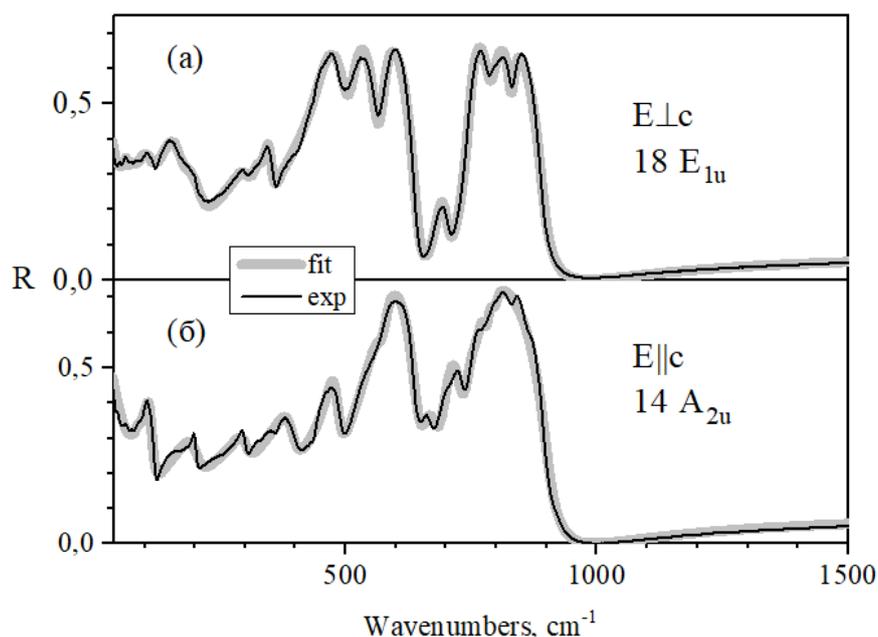


Рис.2. Спектры ИК отражения (сплошные черные линии) и наилучшая их подгонка (серые линии) перпендикулярно (а), и вдоль оптической оси (б)

Рассчитывался спектр отражения при выбранных значениях параметров, а затем они варьировались таким образом, чтобы получалось наилучшее согласие с экспериментом (минимальная разность экспериментального и рассчитанного спектров). Подгонка проводилась в области $40\text{-}1530 \text{ cm}^{-1}$, а результаты ее

показаны на рис. 2 (а и б) серыми линиями. Полученные значения параметров $\nu_{\text{TO}j}$, S_j и γ_j (в см^{-1}) приведены в таблице 1.

Таблица 1. Поперечные частоты ν_{TO} , силы осцилляторов S и ширины γ ИК-активных фононов кристалла $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Nd}^{3+}$ 15% для фононов в поляризациях $E \perp c$ и $E \parallel c$.

$E \perp c, E_{1u}$ $\epsilon_{\infty}=3.160$			$E \parallel c$ $\epsilon_{\infty}=3.367$		
ν_{TO}	S	γ	ν_{TO}	S	γ
64.3	30.4	7.4	88.8	42.8	12.4
76.9	47.9	18.1	98.9	50.5	12.4
106.7	123.4	31.7	106.9	112.5	14.6
157.8	237.5	41.2	196.0	183.7	41.7
195.9	211.1	54.0	297.3	183.3	34.7
300	157.0	30.4	384.0	341.6	40.4
328.1	85.8	14.6	473.6	404.1	24.0
347.	211.0	15.9	554.7	771.7	47.2
454.3	820.5	46.0	579.8	404.3	24.3
515.3	373.0	32.5	662.6	270.0	37.1
573.6	259.4	25.8	700.7	391.0	35.4
688.9	233.4	25.9	742.8	288.1	31.0
746.4	456.5	20.8	761.5	169.0	28.6
790.8	164.3	30.0	782.0	77.2	13.0
831.6	71.8	15.5	797.2	68.7	18.6

Литература

1. R. Collongues, D. Vivien, J. Solid State Chem. 96, 97, (1992).
2. А. Г. Аванесов, К- Б. Ачмиз, П. И. Быковский, Ю. А. Кузнецов, В. Ф. Писаренко, Н. Г. Черная. Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы, 17, 833 (1981).
3. Х. С. Багдасаров, Л. М. Дорожкин, А. М. Кеворков, Ю. И. Красилов, А. В. Потемкин, А. В. Шестаков, И. И. Куратов, Квантовая электроника, 10, 1014 (1983).
4. Lu Naoran, Wang Chang-An, Zhang Chenguang, Tong Shuyan, J. Eur. Ceram. Soc. 35, 1297 (2015).

5. J. Kreisel, G. Lucazeau, H. Vincent, *J. Solid State Chem.* 137, 127 (1998).
6. Г.Н. Жижин, Б.Н. Маврин, В.Ф. Шабанов, *Оптические колебательные спектры кристаллов*, М.: Наука, 1984 — 231 с.
7. D.L. Rousseau, R.P. Bauman, S.P.S. Porto, *J. Raman Spectrosc.*, 1, 253 (1981).
8. Spitzer W.G., Kleinman D.A. *Phys.Rev.*, 121, 1324 (1961).
9. Theiß W. *The SCOUT through CAOS, Manual of the Windows application SCOUT.*
10. Theiß W. *Surf. Sci. Reports*, 29, 91 (1997).

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ 8-ОКСИХИНОЛЯТА ЛИТИЯ И ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО CaF_2

К.И. Рунина¹, А.Ю. Секачева¹, В.А. Терехов¹,
П.В. Стрекалов^{1,2}, М.Н. Маякова^{1,2}, О.Б. Петрова¹

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

² *Институт общей физики имени А.М. Прохорова РАН,
Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова, д. 38
E-mail: runinakristina@mail.ru, тел.: (495) 496-92-69*

Abstract. Hybrid organo-inorganic materials were synthesized based on stable phosphor 8-hydroxyquinolat Li (Liq) and CaF_2 by solid phase synthesis and co-precipitation from aqueous solutions with ammonium fluoride. The structure of HM was studied by XRD and IR absorption. The study of the photoluminescence spectra of HM showed that the exchange reaction with the formation of Caq_2 proceeds only when the powders are heated.

Люминесцентные гибридные материалы (ГМ) на основе органических люминофоров, полученные в результате обменной реакции, имеют широкий плавный спектр фотолюминесценции (ФЛ), охватывающий почти весь видимый диапазон с координатами цветности близкими к белому цвету, и могут быть перспективным материалом для источников освещения и люминесцентных меток. Исследования показали, при синтезе ГМ на основе металлокомплексных люминофоров 8-оксихинолятов и β -дикетонатов металлов со свинцово-содержащими неорганическими матрицами разными методами (расплавным синтезом [1, 2], напылением пленок и лазерной обработкой [3], сососаждением из водных растворов [4], твердофазным синтезом [5]) образуются одинаковые оптические центры, связанные с координационными соединениями свинца [6, 7].

Целью данной работы была разработка бессвинцовых химически стойких люминесцентных ГМ в неорганической матрице фторида кальция. ГМ получали двумя методами:

твердофазным синтезом и соосаждением на основе люминофора синего цвета свечения Liq (8-оксихинолят лития Li(C₉H₄ON)).

Для твердофазного синтеза навеску CaF₂ и Liq (доля Liq 1 масс.%) тщательно перетирали в ступке в течение минимум 10 мин., пока не получили однородную смесь порошков. Исследовали материалы непосредственно после перетирания и после прокалки в течение 4 часов при 200, 300 и 400 °С.

Соосаждение проводили из водно-спиртового раствора, состоящего из смеси раствора нитрата кальция (0,2 моль/л в бидистиллированной воде) и Liq (0.05 моль/л в этаноле), добавлением по каплям 40%-ного раствора фторида аммония [5]. Перемешивание в течение часа магнитной мешалкой обеспечивало полное протекание реакции:



Предполагалось, что в процессе выпадения осадок фторида кальция захватывает молекулы Liq, что приводит к образованию ГМ. Осадок декантировали, промывали несколько раз до получения отрицательной реакции дифениламина на нитрат-ионы, сушили под лампой при температуре 50 °С.

Все полученные порошки по данным рентгенофазового анализа однофазные и соответствуют фториду кальция (пространственная группа *Fm3m*, параметр решетки $a = 5.465 \text{ \AA}$).

Основные узкие линии ИК-поглощения органического люминофора сосредоточены в области 500-1700 см⁻¹, также имеется широкая полоса в диапазоне от 3000 до 3500 см⁻¹. На увеличенном фрагменте ИК-спектра (рис. 1) видно, что добавление органического компонента приводит к возникновению полос поглощения, отвечающих колебаниям связей типичных для 8-оксихинолятов: колебания оксихинолинового кольца, связей С-О.

При этом полосы ГМ без термической обработки и после обработки при 200 °С проявляют более интенсивные колебательные полосы, а в ГМ после обработки при 300 °С и 400 °С полосы поглощения заметно сглаживаются, что говорит о частичной термической деструкции органического компонента.

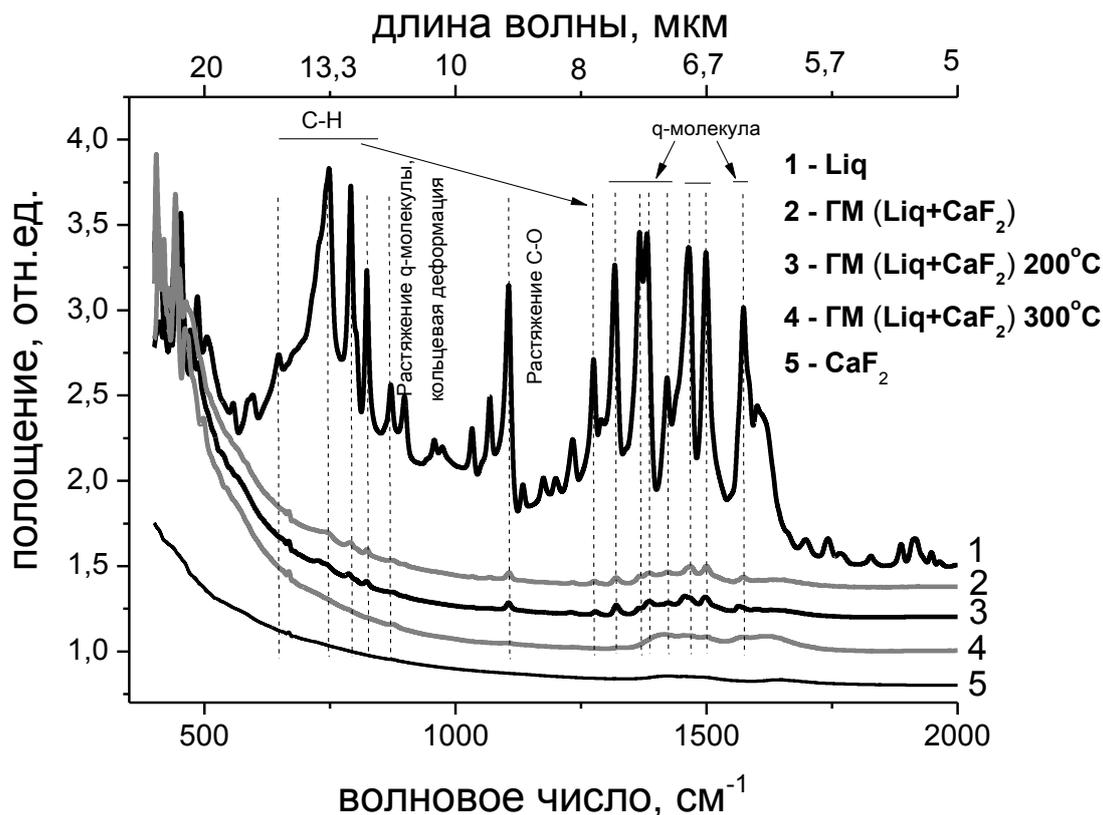


Рис. 1. Увеличенный фрагмент спектров ИК-поглощения органического люминофора и ГМ на его основе

Анализ спектров фотолюминесценции (ФЛ) показал, что в отличие от системы ($\text{PbF}_2 + \text{Liq}$) [5] твердофазная реакция в системе ($\text{CaF}_2 + \text{Liq}$) не начитается при перетирании (рис. 2 а линия 2), это связано с большими энергиями связи в CaF_2 и гораздо большей температурой плавления CaF_2 (энтальпия образования CaF_2 -1221 кДж/моль почти в два раза больше чем у PbF_2 -677,0 кДж/моль, и температура плавления 1418 °С много больше 824 °С для PbF_2). При нагревании обменная реакция проходит (рис. 2 а линии 3 и 4), максимум спектра ФЛ смещается в длинноволновую область к 500 нм. Можно предположить образование комплекса би-(8-оксихинолята) кальция Caq_2 с максимумом в области 523 нм [8] по реакции:



Сравнение спектра ФЛ порошкового ГМ ($\text{CaF}_2 + \text{Liq}$), полученного соосаждением из водных растворов со спектрами исходного порошка Liq и ГМ в той же системе, полученного твердофазным синтезом (рис. 2 б) показывает, что спектр ГМ,

полученного соосаждением, наиболее близок к спектру исходного люминофора.

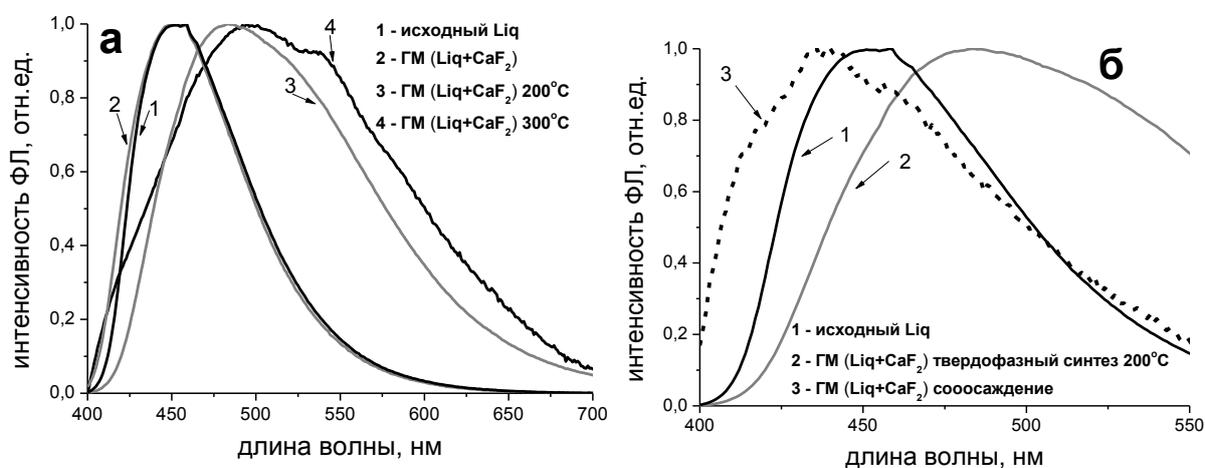


Рис. 2. Спектры ФЛ порошкового люминофора и ГМ (CaF₂+Liq), $\lambda^{возб}=377$ нм:

- а) ГМ получены твердофазным синтезом;
 б) ГМ получены соосаждением и твердофазным синтезом

Таким образом, можно предположить, что в ходе соосаждения формирующиеся частицы фторида кальция захватывают молекулы Liq целиком без обменной реакции. А обменная реакция (формирование новых связей, образование Caq₂) инициируется повышенной температурой при твердофазном синтезе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской федерации в рамках проекта FSSM-2020-0005.

Литература

1. Petrova O.B., Anurova M.O., Akkuzina A.A., Saifutyarov R.R., Ermolaeva E.V., Avetisov R.I., Khomyakov A.V., Taydakov I.V., Avetissov I.Ch. // *Optic. Mat.* (2017) V. 69, pp. 141-147.
2. Anurova M.O., Runina K.I., Khomyakov A.V., Taydakov I.V., Avetissov I.Ch. // *Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B.* (2019) V. 60, № 4, pp. 140-145.
3. Saifutyarov R., Taydakov I., Akkuzina A., Barkanov A., Zykova M., Lipatiev A., Sigaev V., Avetisov R., Korshunov V., Avetissov

- I. // *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials*. (2019) .pp. 1800647
4. Petrova O.B., Runina K.I., Mayakova M.N., Taydakov I.V., Khomyakov A.V., Avetisov R.I., Avetissov I.Ch. // *Optic. Mat.* (2019) V. 88. pp. 378–384.
 5. Рунина К.И., Маякова М.Н., Петрова О.Б. // *Успехи в химии и химической технологии*. (2019) Т. 33, № 8. С. 33–35.
 6. Najafi E., Amini M. M., Mohajerani E., Janghour M., Razavi H., Khavasi H. // *Inorg. Chim. Acta*. (2013) V. 399. pp. 119–125.
 7. Marandi F., Rutvand R., Rafiee M. // *Inorg. Chim. Acta*. (2010) V. 363. pp.4000-4007.
 8. Shahedi Z., Reza Jafari M., Zolanvari A. A. // *J. Mater Sci: Mater Electron*. (2017). V. 28. pp. 7313–7319.

СРАВНЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ПОРОШКОВ $\text{PbF}_2\text{-ErF}_3$, ПОЛУЧЕННЫХ ТВЕРДОФАЗНЫМ СИНТЕЗОМ И СООСАЖДЕНИЕМ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

В.А. Смирнов^{1,2}, М.Н. Маякова^{1,2}, К.И. Рунина¹, О.Б. Петрова¹

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

² *Институт общей физики имени А.М. Прохорова РАН, Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова, д. 38
e-mail: mn.mayakova@gmail.com*

Abstract. Solid solutions in $\text{PbF}_2\text{-ErF}_3$ system with the general formula $\text{Pb}_{1-x}\text{Er}_x\text{F}_{2+x}$, fluorite structure, and a wide homogeneity range were synthesized both by solid-phase method and by co-precipitation from aqueous solutions. The most intense bands in the Er^{3+} luminescence spectra at $\lambda^{\text{ext}}=377$ nm are in the blue and green parts of the spectrum. In the samples obtained by solid phase synthesis, there is an effective anti-Stokes luminescence caused by up-conversion.

Фторидные соединения и твердые растворы в системах $\text{MF}_2\text{-REF}_3$ (RE = редкоземельный элемент) представляют интерес для исследования в качестве фотонных материалов, люминофоров, в том числе антистоксовых. В этих системах имеется широкая область кристаллизации кубической фазы типа флюорита *Fm3m* (~ 20 мол.% при 650-700 °C) [1-2], но фазовые диаграммы и области существования фаз при низких температурах (ниже 650 °C) не изучались. В данной работе была исследована практически важная люминесцентная система $\text{PbF}_2\text{-ErF}_3$. Ион Er^{3+} демонстрирует эффективную люминесценцию в видимой (синий, зеленый, красный) и ИК (телекоммуникационный диапазон 1,5 мкм) областях спектра, при этом окружение оптического центра и концентрация влияют на соотношение полос люминесценции. Разнообразие путей передачи энергии в Er^{3+} приводит к возможности антистоксовой люминесценции по механизмам поглощения из возбужденного состояния и ап-конверсии. На эффективность ап-конверсионной люминесценции влияет

симметрия окружения иона Er^{3+} (уменьшение симметрии способствует увеличению интенсивности) и энергии фононов матрицы (уменьшение энергии фононов способствует увеличению интенсивности). Энергия фононов оказывает более существенное влияние, чем симметрия окружения [3]. Наиболее распространенные Er^{3+} -люминофоры: гексагональный NaYF_4 и кубический SrF_2 , имеют энергии фононов 360 [4] и 366 см^{-1} [5] соответственно. Использование PbF_2 с энергией 250 см^{-1} [6] может увеличить выход люминесценции.

Порошки в системе $\text{PbF}_2\text{-ErF}_3$ синтезированы твердофазным методом и методом соосаждения из водных растворов в интервале составов от 0 до 100 мол.% ErF_3 , проведено сравнение структуры и люминесцентных свойств порошков.

Твердофазным методом порошки синтезированы из PbF_2 и ErF_3 (99,99 мас.% Aldrich). Синтез проводился при $500 \text{ }^\circ\text{C}$, суммарно 80 ч., в несколько этапов, включая отжиг во фторирующей атмосфере в закрытом Pt-тигле, охлаждение, перетираание спеченной смеси на каждом этапе. Фторирующая атмосфера создавалась испарением фторопластовых пластин [7], помещенных в закрытый Pt-тигель. Количество фторопласта было выбрано экспериментально таким образом, чтобы после синтеза окисленная фаза не определялась с помощью РФА по наиболее интенсивному пику оксифторида свинца Pb_2OF_2 при $2\Theta=26,75^\circ$ [8].

Твердофазный синтез в системе $\text{PbF}_2\text{-ErF}_3$ при высоких температурах приводит к получению однофазных кубических твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Er}_x\text{F}_{2+x}$ в интервале составов 0-15 мол.% при $650 \text{ }^\circ\text{C}$ [2] и 0-20 мол.% при $750 \text{ }^\circ\text{C}$ [1]. При синтезе при $500 \text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается образование двух кубических кристаллических фаз, одна из которых (F1) соответствует номинальному составу $\text{Pb}_{1-x}\text{Er}_x\text{F}_{2+x}$, а вторая (F2) обогащена эрбием от 45 до 65 мол.%. Оценка количества фазы F2 при низком номинальном содержании Er составляет 5-7 об.%, при 30 мол.% количество фаз F1 и F2 практически одинаково. При содержании более 40 мол.% наблюдается только фаза F2. Это явление может объясняться либо наличием купола распада в твердой фазе, что вполне типично вблизи фазового перехода во фториде свинца, либо непрошедшем до конца синтезом, и требует дальнейшего

изучения. Выше 60 мол.% появляется ромбическая фаза (пр. гр. *Rnma*) твердого раствора на основе ErF_3 .

Методика и результаты синтеза порошков в системе PbF_2 - ErF_3 методом соосаждения описаны в [9]. Область кристаллизации однофазных порошков кубических твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Er}_x\text{F}_{2+x}$ составляла ~ 5-42 мол.% ErF_3 .

Возбуждение на 377 нм способно заселить уровни $^4\text{G}_{11/2}$ и $^2\text{H}_{9/2}$ иона Er^{3+} . При таком возбуждении в образцах, полученных соосаждением, преобладает синяя полоса люминесценции, а в образцах, полученных твердофазным синтезом – зеленая и красная (рис. 1). Для образцов, полученных соосаждением, синяя полоса очень интенсивна, что соответствует переходу с уровня $^2\text{H}_{9/2}$ с минимальным стоксовым сдвигом; для них интенсивность линии увеличивается с увеличением концентрации эрбия до 20 мол.%, а затем уменьшается из-за концентрационного тушения люминесценции. Для порошков, полученных твердофазным синтезом, концентрационное тушение выражено значительно слабее. Красная компонента во всех образцах, полученных соосаждением, имеет слабую интенсивность. Такой характер спектров приводит к тому, что цвет люминесценции в образцах, полученных соосаждением, меняется с зелено-голубого до зеленого по мере роста концентрации Er. В образцах, полученных твердофазным синтезом, цвет свечения меняется с зеленого до оранжевого (рис. 2).

В образцах, полученных твердофазным синтезом, наблюдается эффективная антистоксовая люминесценция (с наиболее интенсивной полосой в красной области 650 нм, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$). Образцы, полученные соосаждением, не проявляли антистоксовой люминесценции, по-видимому, из-за тушения на гидратированных оболочках кристаллитов [10-11].

При антистоксовой люминесценции (возбуждение 975 нм) синяя полоса полностью отсутствует. Цвет свечения меняется от оранжевого до красного с ростом содержания Er.

Таким образом, были получены порошки люминофоров в системе PbF_2 - ErF_3 , и было показано, что в зависимости от соотношения Pb / Er и метода приготовления может быть получено синее, зеленое и красное свечение.

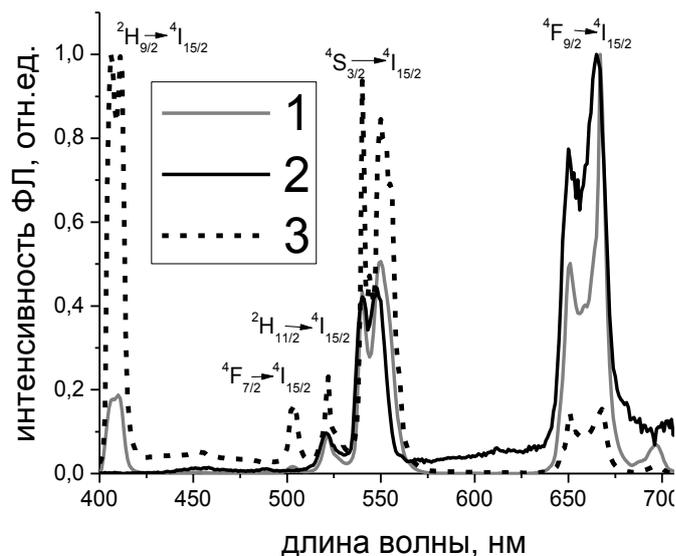


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции порошка номинального состава 90 PbF₂-10 ErF₃ :

1. твердофазный синтез, $\lambda^{\text{возб}} = 377$ нм;
2. твердофазный синтез, $\lambda^{\text{возб}} = 975$ нм;
3. соосаждение, $\lambda^{\text{возб}} = 377$ нм.

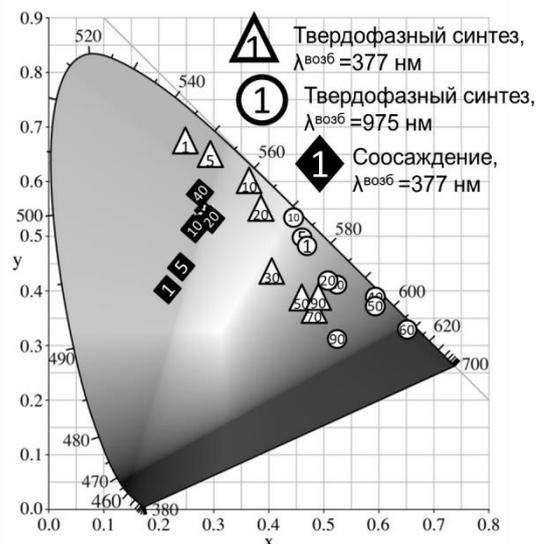


Рис. 2. Координаты цветности (CIE XYZ) люминесценции препаратов PbF₂-ErF₃:

Цифра – номинальное содержание ErF₃, мол. %.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской федерации в рамках проекта FSSM-2020-0003.

Литература

1. Бучинская И.И., Федоров П.П. // Успехи химии (2004) Т. 73, № 4. С. 404-434.
2. Tyagi A.K., Patwe S.J., Achary S.N. // J. Solid State Chem. (2004) V.177. pp.1746–1757
3. Nadort A., Zhao J., Goldys E. M. // Nanoscale. (2016). V. 8, № 27. pp. 13099-13130.
4. Orlovskii Yu.V., Basiev T.T., Pukhov K.K., Glushkov N.A., Alimov O.K., Mirov S.B. // In the Proc. volume of the Advanced Solid-State Photonics. (2004) V. 94. pp. 440-445
5. Richman I. // J. Chem. Phys. (1964) V. 41. № 9. pp. 2836–2837
6. Zeng F., Ren G., Qiu X., Yang Q., Chen J.// J. Non-Cryst. Sol., (2008) V. 354. pp.3428-3432.
7. Karimov D.N., Sorokin N.I., Sobolev B.P., Chernov S.P. // Crystallography Reports (2014) V. 59, № 6. pp. 928-932.

8. Inaguma Y., Ueda K., Katsumata T., Noda Y. // J. Solid State Chem. (2019) V. 277, pp. 363–367.
9. Маякова М.Н., Петрова О.Б., Смирнов В.А., Хомяков А.В. // Материалы XXV Международной конференции Оптика и спектроскопия конденсированных сред. (2019) С. 152–155.
10. Arppe R., Huupänen I., Perälä N., Peltomaa R., et al. // Nanoscale, (2015) V. 7. pp. 11746–11757
11. Yan Y. C., Faber A. J., Waal de H. // J. Non-Cryst. Sol. (1995) V. 181, № 3. pp. 283-290.

ПОЛУЧЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА Eu/Gd-СОАКТИВИРОВАННЫХ СВИНЦОВЫХ ФТОРОБОРАТНЫХ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

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

*Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева, Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д.9.
E-mail: petrova@proriv.ru, тел.: (495) 496-92-69*

Abstract. Lead fluoroborate glasses codoped with $\text{Eu}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ have been synthesized. Glass-ceramics have been made by heat-treatment. In a glass-ceramic the rare-earth ions were located in cubic fluoride crystal nanoparticles distributed in a glass. Glass-ceramics with a greater proportion of one crystalline phase than in the case of doping with one activator have been obtained. It is shown that Eu^{3+} ions are in a highly symmetric local environment.

Оксифторидные стеклокристаллические материалы (СКМ), легированные редкоземельными металлами, представляют большой интерес для расширения элементной базы фотоники. Высокие электрические и спектральные характеристики, широкая область изменения оптических и механических параметров, сравнительная легкоплавкость выдвинули СКМ в число наиболее перспективных для создания полифункциональных и лазерных материалов [1]. Высокая эффективность люминесценции оксифторидных СКМ связана с тем, что РЗ-активатор находится во фторидном окружении с низкой энергией фононов кристаллической решетки, что подавляет безызлучательную релаксацию [2]. Для свинцовых оксофторидных систем эффективный коэффициент распределения РЗ-активатора между кубической фазой фторида свинца и стеклофазой существенно больше 1. Возможна гетеровалентная стабилизация высокотемпературной кубической фазы $\beta\text{-PbF}_2$ трехвалентными редкоземельными ионами [1, 3], которые также вводятся в качестве активаторов в лазерные материалы. Успешное применение этого подхода для соактивирования Nd/La и Nd/Lu,

было показано в [1], в настоящей работе исследованы кристаллизация и люминесцентные свойства СКМ, соактивированных Eu/Gd.

Образцы стекол и поликристаллических сложных фторидов были синтезированы из V_2O_5 , PbF_2 , GdF_3 и EuF_3 . Синтезированы стекла в системе $(70-x-y)PbF_2-30V_2O_5-xEuF_3-yGdF_3$ ($x = 0,1, 0,5, 1,0, 1,5, 3,0$; $y = 0, 1,5, 2,5, 2,9$). Все полученные стекла были хорошего качества, прозрачные, светло-желтоватые, показатели преломления всех стекол составили $1,792 \pm 0,001$.

СКМ получали путем контролируемой кристаллизации стекол в различных температурно-временных условиях. Оба активатора выполняют функцию стабилизатора кубической фазы. При низких температурах в случае солегирирования выделяется только кубическая фаза, как и в случае большой концентрации одного активатора. Даже при полной кристаллизации доля кубической фазы больше, чем ромбической (рис. 1).

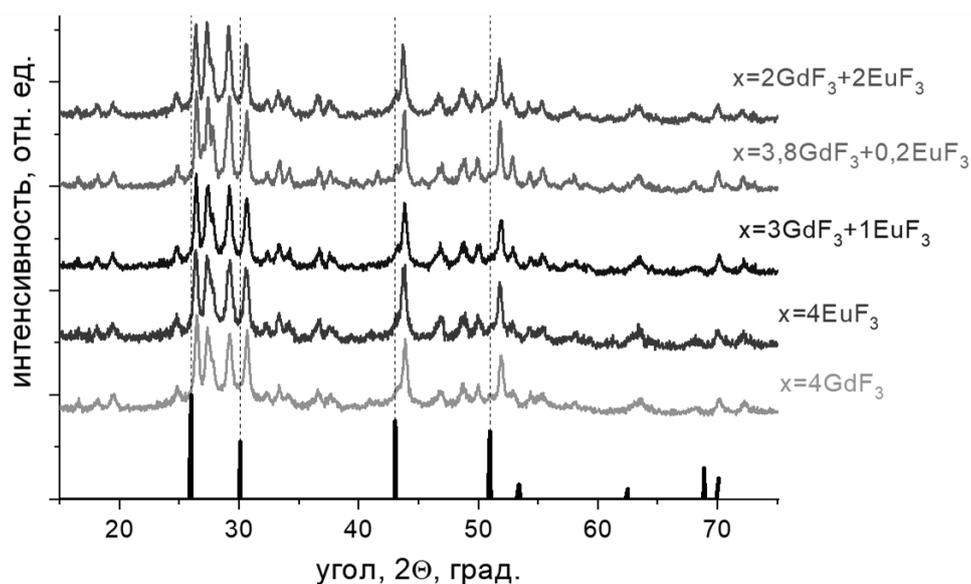


Рис. 1. Рентгенограмма СКМ состава $66 PbF_2-30V_2O_5-x(EuF_3+GdF_3)$
Термообработка $400\text{ }^\circ\text{C}$, 6 часов. Штрихами показаны рефлексы чистого β - PbF_2

Рефлексы кубической фазы смещены относительно данных для чистого β - PbF_2 , что свидетельствует о вхождении ионов европия и гадолиния в СКМ (табл. 1). Рефлексы ромбической фазы не смещены, относительно табличных. Расчет суммарного содержания РЗ-активаторов проводился по уравнению Вегарда:

$$a = 5,940 + kx, \quad (1)$$

где a – параметр решетки, Å; 5,940 – параметр решетки чистого β - PbF_2 , Å; x – содержание РЗ-активаторов, ат.%; k – коэффициент, усредненный из значений $k_{\text{Eu}} = -0,00237$ [3, 4] и $k_{\text{Gd}} = -0,002721$ [5].

Таблица 1. Параметры решетки кубической фазы и содержание РЗ-активаторов в ней

Состав СКМ	a , Å	Содержание Gd+Eu, ат.%
$66\text{PbF}_2\text{-}30\text{B}_2\text{O}_3\text{-}4\text{GdF}_3$	5,8391	37
$66\text{PbF}_2\text{-}30\text{B}_2\text{O}_3\text{-}3,8\text{GdF}_3\text{-}0,2\text{EuF}_3$	5,8470	35
$66\text{PbF}_2\text{-}30\text{B}_2\text{O}_3\text{-}3\text{GdF}_3\text{-}1\text{EuF}_3$	5,8435	37
$66\text{PbF}_2\text{-}30\text{B}_2\text{O}_3\text{-}2\text{GdF}_3\text{-}2\text{EuF}_3$	5,8561	33
$66\text{PbF}_2\text{-}30\text{B}_2\text{O}_3\text{-}4\text{EuF}_3$	5,8510	38

Для характеристики локального окружения ионов Eu^{3+} используют коэффициент асимметрии R21. По определению он равен отношению интегральных интенсивностей сверхчувствительного электрического дипольного перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ и магнитного дипольного перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ [6, 7]:

$$R21 = \frac{I_{ED}({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2)}{I_{MD}({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1)} \quad (2)$$

После частичной кристаллизации стекла наблюдается снижение относительной интенсивности ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, что свидетельствует об увлечении степени запрещенности этого перехода и, соответственно, увеличении симметрии окружения Eu^{3+} (рис 2).

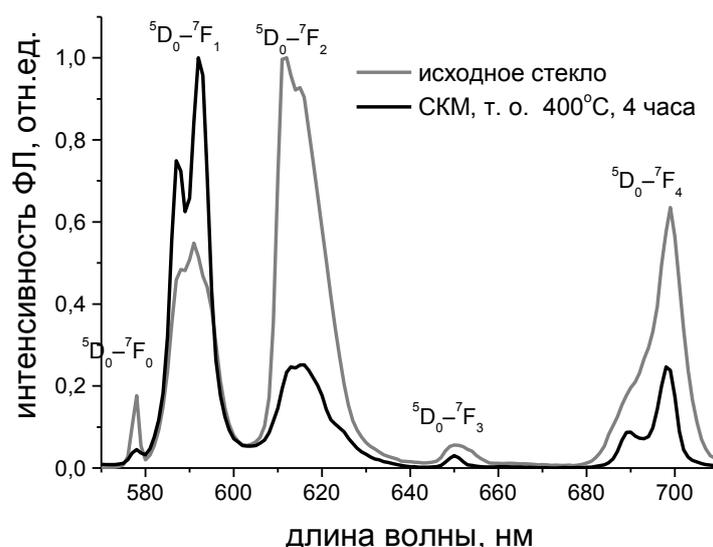


Рис. 2. Спектры фотолуминесценции исходного стекла и СКМ состава $66\text{PbF}_2\text{-}30\text{B}_2\text{O}_3\text{-}3\text{EuF}_3\text{-}1\text{GdF}_3$. $\lambda^{\text{взб}} = 377\text{ нм}$

Таблица 2. Коэффициенты асимметрии R21 исследованных материалов

Материал	R21	
Порошки		
Pb _{0,9} Gd _{0,095} Eu _{0,005} F _{2,1}	0,27	
Pb _{0,9} Gd _{0,075} Eu _{0,025} F _{2,1}	0,23	
Pb _{0,9} Gd _{0,05} Eu _{0,05} F _{2,1}	0,23	
Без Gd (Pb _{0,95} Eu _{0,05} F _{2,05}) [3]	~ 0,20	
	Исходное стекло	СКМ
66PbF ₂ -30B ₂ O ₃ -3,8GdF ₃ -0,2EuF ₃	1,70	0,40
66PbF ₂ -30B ₂ O ₃ -3GdF ₃ -1EuF ₃	1,80	0,25
66PbF ₂ -30B ₂ O ₃ -2GdF ₃ -2EuF ₃	2,00	0,25
66PbF ₂ -30B ₂ O ₃ -4EuF ₃	2,07	0,24

Уменьшение интенсивности перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, также запрещенного правилами отбора для электронных дипольных переходов, тоже свидетельствует о довольно высокой симметрии окружения Eu³⁺ в СКМ. Для спектров люминесценции порошков твердых растворов, синтезированных для сравнения, интенсивность перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ очень мала, а коэффициент асимметрии составляет 0,2 – 0,3. В СКМ коэффициент приближается к этим значениям (табл. 2). Таким образом, ионы Eu³⁺ эффективно встраиваются в кристаллическую фазу.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 19-79-10003).

Литература

1. Petrova O.B., Velichkina D.A., Zyкова M.P., Khomyakov A.V., Uslamina M.A., Nischev K.N., Pynenkov A.A., Avetisov R.I. // J. Non-Cryst. Sols. (2020) V. 531. pp. 119858–119864.
2. Лойко П.А., Рачковская Г.Е., Скопцов Н.А., Арзуманян Г.М., Кулик М., Куклин А.И., Захаревич Г.Б., Юмашев К.В., Mateos X. // Ж. прикладной спектроскопии. (2017) Т. 84, № 1. С.172-180.
3. Севостьянова Т.С., Хомяков А.В., Маякова М.Н., Воронов В.В., Петрова О.Б. // Опт. и спектр.. (2017) Т. 123, № 5. С. 734–744.

4. Tyagi A.K., Patwe S.J., Achary S.N. // J. Solid State Chem. (2004) V.177. pp. 1746–1757.
5. Sobolev B.P. The Rare Earth Trifluorides // Institute of Crystallography, Moscow, Russia; Institute d'Estudis Catalans, Barcelona, Spain, (2000).
6. Kolesnikov I.E., Tolstikova D.V., Kurochkin A.V., Pulkin S.A., Manshina A.A. // J. Lumin. (2015) V. 158. pp. 469–474.
7. Foster D.R., Richardson F.S., Vallarino L.M., and Shillady D. // Inorg. Chem. ACS Publications (1983) V. 22, № 26. 4002–4009.

ЗОННАЯ СТРУКТУРА И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ СОЕДИНЕНИЯ SnS

Ш.С. Исмаилов¹, Р.Ш. Рагимов², И.И. Аббасов³,
О.М. Гасанов⁴, Дж.И. Гусейнов⁴

¹Институт РП НАН Азербайджана, Баку

²Бакинский Государственный Университет, Баку

³Азербайджанский Университет Нефти и Промышленности, Баку

⁴Азербайджанский Государственный Педагогический Университет, Баку

Abstract. On the basis of ab initio calculations within the framework of the pseudopotential theory, the band structure of a binary layered semiconductor compound SnS with a rhombic crystal lattice structure is calculated. Based on the results of the band structure, the spectral dependence of the real and imaginary parts of the complex dielectric constant is determined for polarization parallel and perpendicular to the optical axis of the crystal.

Многочисленные полупроводниковые твердые растворы на основе $A^{IV}B^{VI}$ подробно исследованы и нашли применение при создании различных преобразователей энергии [1, 2]. Бинарные халькогенидные соединения на основе олова Sn-X ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) были исследованы в связи с их потенциальным применением в электронных, оптических, оптоэлектронных и гибких системах следующего поколения. Селенид олова (SnSe) и сульфид олова (SnS) в последнее время вызывают особый интерес из-за их большого потенциала для крупномасштабных термоэлектрических применений [3]. В последнее время сульфид олова и твердые растворы на его основе интенсивно исследуются в различных исследовательских центрах. SnS имеет слоистую структуру и вызывает анизотропные фотоэлектрические свойства вдоль разных кристаллографических осей.

В настоящей работе излагаются результаты расчета энергетического спектра и диэлектрической проницаемости соединения SnS . Для расчетов был использован метод псевдопотенциала. Нелокальные ионные псевдопотенциалы в конфигурационном пространстве строились по схеме, предложенной в работе [4]. При расчете зонной структуры

данного соединения экранирование ионного заряда, а также обменно-корреляционные эффекты учитывались в рамках диэлектрического формализма по модели Хаббарда-Шема с некоторым выборочным распределением заряда вокруг каждого иона. Использовано около 2500 плоских волн в разложении волновой функции. При этом максимальная кинетическая энергия учитываемых плоских волн составляла $20 R_y$.

Расчеты показали, что валентная зона в SnS состоит из трех групп зон. Характерное попарное расположение валентных зон является следствием слоистости кристалла. Анализ волновых функций валентных состояний показывает, что самая нижняя группа, отдаленная от основной группы валентной зоны широким энергетическим зазором около 6 eV , происходит из s - состояний аниона. Следующая группа, состоящая из четырех зон и расположенная около -7 eV , связана с s - состояниями Sn. Самая верхняя группа из двенадцати зон, расположенная в области от 0 до -5 eV , обязана своим происхождением p - состояниям катиона и аниона. Анализ происхождения валентных состояний хорошо согласуется с данными фотоэлектронной эмиссии. Ширина запрещенной зоны, вычисленная по зонной структуре хорошо согласуется с экспериментально определенными их значениями.

Известно, что экспериментально оптические свойства SnS изучены недостаточно. В связи с этим необходимо теоретическое исследование некоторых оптических свойств данного соединения. С этой целью нами были проведены расчеты мнимой и реальной частей комплексной диэлектрической проницаемости, при поляризациях параллельной и перпендикулярной оптической оси, а также вычислены другие оптические функции.

При определении частотной зависимости мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости мы использовали соотношение [5]:

$$\varepsilon_i(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m_e^2 \omega^2} \sum_{vc} \int_{zB} \frac{2d^3k}{(2\pi)^3} |\mathbf{e} \cdot \mathbf{M}_{cv}(\mathbf{k})|^2 \delta(E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) - \hbar\omega), \quad (1)$$

здесь $\mathbf{e} \cdot \mathbf{M}_{cv}(\mathbf{k}) = \mathbf{e} \cdot \int \psi_{ck}^*(\mathbf{r})(-i\hbar\nabla)\psi_{vk}(\mathbf{r})d^3r$, где интеграл в правой части обозначает матричный элемент оператора импульса $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$; индексы v и c нумеруют состояния валентной зоны и зоны

проводимости соответственно; \mathbf{k} - волновой вектор; \mathbf{e} - единичный вектор поляризации. Интегрирование проводится по объему элементарной ячейки кристалла.

В (1) интегрирование по ЗБ мы заменили суммированием в элементарной ячейке обратной решетки. При этом элементарная ячейка была разделена на 8 равных по объему частей и в них случайным образом выбирались \mathbf{k} точки. Было взято всего 1280 точек, в результате чего получилась плавная гистограмма. Затем эта гистограмма нормировалась по формуле

$$\int_0^{\infty} \omega \varepsilon_i(\omega) d\omega = \frac{\pi}{2} \omega_p^2 = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{4\pi n_e e^2}{m_e},$$

где ω_p - плазменная частота электронов; n_e - средняя плотность электронов в кристалле. Расчет показывает, что $\hbar\omega_p = 14,25$ eV.

Гистограмма строилась с шагом $\approx 0,2$ eV. Рассматривались все переходы $\nu \rightarrow \kappa$ с энергией до 15 eV. Начиная с небольшой структуры в гистограмме около 15 eV зависимость $\varepsilon_i(\omega)$ экстраполировалась по известной формуле

$$\varepsilon_i(\omega)_{\omega \rightarrow \infty} \sim \frac{1}{\omega^3}.$$

В твердых телах весь спектр поглощения тоже формируется как сумма спектров одиночных осцилляторов, с той лишь разницей, что надо учесть и их взаимное влияние. Но независимо от того, каковы получатся особенности спектра поглощения твердого тела, неизменным окажется утверждение в том, что явления поглощения и преломления света имеют единую природу, а именно – подвижность составляющих вещество зарядов в электрическом поле световой волны.

Мнимая и вещественная части диэлектрической проницаемости связаны универсальными соотношениями, полученными Х.А.Краммерсом и Р.Кронигом:

$$\varepsilon_r(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} \cdot P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \cdot \varepsilon_i(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega';$$

$$\varepsilon_i(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \cdot P \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_r(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$

здесь символом P обозначен интеграл в смысле главного значения. Эти соотношения описывают связь вещественной или мнимой частей диэлектрической проницаемости на частоте ω' с

интегралом по всей частотной шкале от соответственно мнимой или вещественной частей.

Эффективное число валентных электронов на атом, участвующих в переходах с энергией $E \leq \hbar\omega$, определено как

$$n_{eff} = \frac{m_e}{2\pi^2 e^2} \cdot \frac{I}{n_a} \int_0^\omega \varepsilon_i(\omega') \omega' d\omega',$$

$$n_a = \frac{N_{\text{аячейка}}}{V_{\text{ячейки}}},$$

где n_a - плотность атомов в кристалле; e - элементарный заряд; m_e - масса электрона.

Результаты расчетов вышеуказанных вещественной или мнимой частей диэлектрической проницаемости в области энергий 0-15 eV приведены на рис 1 и рис 2. Как следует из рис. 1а максимум основного пика в спектре $\varepsilon_i(\omega)$ при поляризации $e \parallel c$ находится при энергии 2,20 eV, а при энергии 3,37 eV наблюдается слабый минимум, в дальнейшем $\varepsilon_r(E)$ уменьшается до энергии 6,46 eV и после этого происходит его увеличение.

При энергии 4,25 eV происходит инверсия $\varepsilon_r(E)$. При поляризации $e \perp c$ $\varepsilon_r(E)$ увеличивается до энергии 2,23 eV, достигая своего максимального значения (24,4) уменьшается до 3,13 eV, наблюдается слабый рост и уменьшение $\varepsilon_r(E)$.

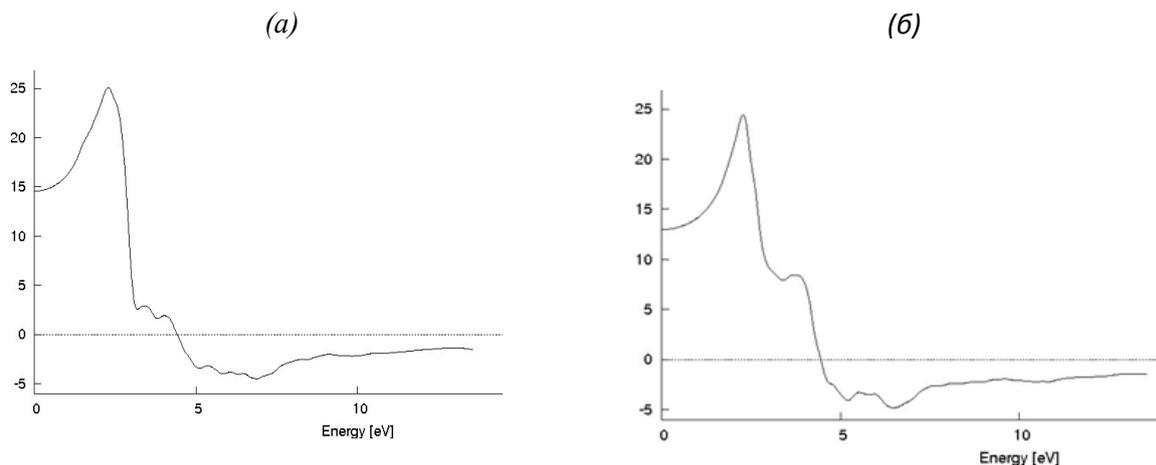


Рис.1.Спектральная зависимость вещественной части диэлектрической проницаемости соединения SnS для $e \parallel c$ (а) и $e \perp c$ (б) поляризации

На рис. 2 приводятся зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости $\varepsilon_i(E)$ от энергии при поляризациях $e \parallel c$ и $e \perp c$. Как следует из рис. 2б $\varepsilon_i(E)$ при

поляризации $e_{\perp c}$ сначала увеличивается до 13 при энергии 3,4 eV, достигая максимума уменьшается до 7,97 при энергии 6,14 eV. В зависимости $\epsilon_i(E)$ при $e_{\parallel c}$ поляризации наблюдается два максимума при энергиях 3,1 и 4,6 eV и минимум при 3,54 eV и уменьшение $\epsilon_i(E)$ до 6,46.

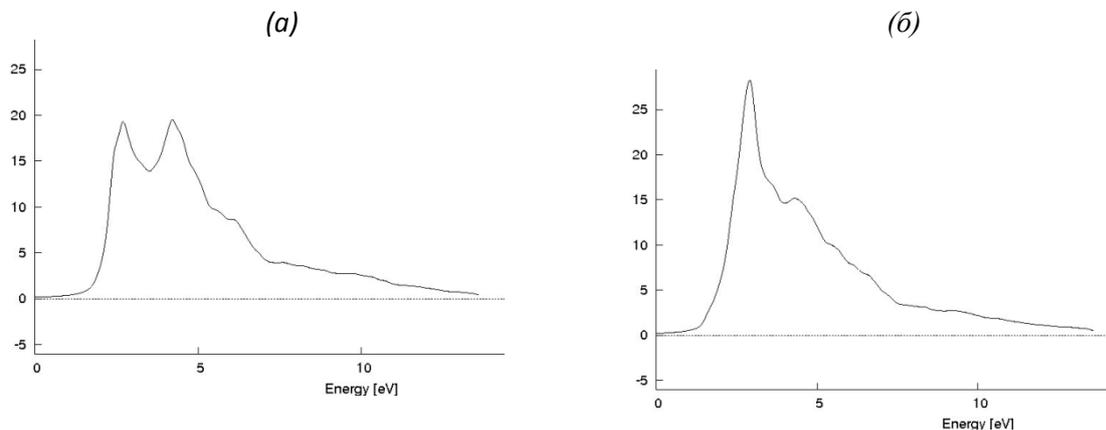


Рис.2. Спектральная зависимость мнимой части (ϵ_i) диэлектрической проницаемости соединения SnS для $e_{\parallel c}$ (а) и $e_{\perp c}$ (б) поляризаций

Как следует из рис. 2б при $e_{\parallel c}$ поляризации на кривой $\epsilon_i(E)$ наблюдается два ярко выраженных максимума при энергиях 3,1 и 4,66 eV и минимум при 3,54 eV, после энергии 4,66 eV происходит уменьшение ϵ_i , незначительная структура при 6,13 eV ϵ_i своё максимальное значение 13,6 получает при энергии 3,4 eV. При поляризации $e_{\perp c}$ на кривой $\epsilon_i(E)$ наблюдается два максимума при энергиях 3,4 и 6,8 eV и глубокий минимум при энергии 6,14 eV. В целом, для обеих поляризаций изменение ϵ_i в зависимости от энергии идентично.

Литература

1. Lead Chalcogenides: Physics and Applications, [ser. Optoelectronic Properties of Semiconductors and Superlattices, v. 18], ed. by D. Khokhlov (N.Y.–London, Taylor and Francis, 2003) p. 385.
2. Li S., Tong Z., Bao, H. Resolving different scattering effects on the thermal and electrical transport in doped SnSe.// Journal of Applied Physics, (2019), 126(2), 025111.
3. Srinivasa Reddy T, Santhosh Kumar MC. Co-evaporated SnS thin films for visible light photodetector applications // RSC Adv. 2016;6(96):95680.

4. G.B. Bachelet, D.R. Hamann, M. Schluter Pseudopotentials that work: From H to Pu// Phys. Rev. B 26, 8,4199 (1982)
5. G. Orudzhev, N. Mamedov, H. Uchiki, N. Yamamoto, S. Iida, H. Toyota, E. Gojaev, F. Hashimzade Band structure and optical functions of ternary chain TlInSe_2 // J. Phys. Chem. Sol. 64, 1703 (2003).

СПЕКТРЫ ФЛ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ ОБРАЗЦА CVD ZnSe С РАЗЛИЧНЫХ ТОЧЕК ПОВЕРХНОСТИ

И.И. Аббасов¹, М.А. Мусаев¹, С.Г. Нуруева², Дж.И. Гусейнов³,
Е.М. Гаврищук⁴, Л.А. Алиева⁵, Р.Ш. Рагимов²

¹Азербайджанский Университет Нефти и Промышленности, Баку

²Бакинский Государственный Университет, Баку

³Азербайджанский Государственный Педагогический Университет, Баку

⁴Институт химии высокочистых веществ Российской АН, Н. Новгород

⁵Институт Физики Азербайджанской НАН, Баку

Abstract. The paper presents the results of studies of the photoluminescence (PL) spectra at normal incidence of exciting light on a polished and unpolished surface of the same polycrystalline CVD ZnSe sample at room temperature ($T=300\text{K}$). A xenon lamp was used as a radiation source and the sample was excited by light at different wavelengths: $\lambda_{\text{ex}} = 330 \text{ nm}$, 370 nm and 387nm ($h\nu_{\text{ex}} > E_g$).

Селенид цинка и в настоящее время сохраняет актуальность как наиболее перспективный широкозонный материал типа A_2B_6 для полупроводниковой оптоэлектроники, в том числе для приборов коротковолновой полупроводниковой электроники, систем отображения информации, светодиодной техники, детекторов рентгеновского излучения и прозрачных окон для лазеров в ИК областях. Селенид цинка обладает необходимым набором физико-химических параметров для создания на его основе светодиодов синие-голубых источников спонтанного [1,2] и вынужденного [3] излучений. Изучение люминесценции ZnSe позволяет не только получить информацию о механизмах люминесценции и параметрах рекомбинационных центров, но также способствовать выявлению необходимых технологических условий для выращивания достаточно качественных образцов с малыми концентрациями неконтролируемых примесей. Кроме этого, в последнее время интенсивно изучается роль поверхности в люминесцентных процессах [4,5,6]. Это связано с тем, что в этих структурах электрические, фотоэлектрические и оптические свойства подвержены сильному влиянию электронных и молекулярных процессов, происходящих на их поверхности.

Цель данной работы заключается в проведении комплексных экспериментальных исследований люминесценции, наблюдаемой при возбуждении источниками с различными длинами волн в двух геометриях образца: при нормальном падении квантов на полированную и шлифованную поверхность образца CVD ZnSe. На основе результатов можно получить дополнительную информацию о природе центров дефектно-примесной (имеем в виду фоновую примесь) люминесценции (в основном для зеленой полосы спектра), которая наблюдается в различных точках поверхности образца. Все измерения проводились при комнатной температуре ($T=300\text{K}$). Образцы поликристаллического CVD ZnSe толщиной 3 мм были получены методом химического осаждения из газовой фазы [7]. Выращивание кристаллов из паровой фазы происходит при более низкой температуре по сравнению с расплавной технологией. Это способствует снижению концентрации объемных дефектов, а также позволяет уменьшить загрязнение растущего кристалла материалом ампулы.

Исследование люминесцентных свойств поликристаллического CVD ZnSe проводилось с помощью спектрофлуориметра Cary Eclipse производства фирмы Varian. В качестве источника излучения используется ксеноновая лампа с продленным временем жизни, работающая в импульсном режиме с шириной импульса 2 мкс и мощностью 75 кВт. Монохроматоры спектрофлуориметра имеют дифракционные решетки с параметрами 1200 штрихов/мм и программное обеспечение, позволяющее определить длину волны до 0,01 нм. Оба монохроматора обладают высокоскоростными сканирующими способностями. Программное обеспечение прибора позволяет выбирать различные режимы измерений и контролировать при этом рабочие элементы. Спектры излучения (рис.1-3) были сняты при спектральной ширине щели 2,5 нм и регистрировались в диапазоне длин волн от 400 до 900 нм со спектральным разрешением $\sim 0,024$ нм. Возбуждение образца осуществлялось светом с длиной волны $\lambda_{\text{ex}} = 330$ нм, 370 нм и 387 нм ($h\nu_{\text{ex}} > E_g$) с полированной и со шлифованной поверхности поликристаллического образца CVD ZnSe ($T=300\text{K}$). В этом случае наблюдаемые спектры ФЛ образца охватывают широкую

спектральную область от 440-800нм. Спектры люминесценции, показанные на рис. 4 регистрировались при возбуждении со шлифованной поверхности образца излучением ксеноновой лампы при длинах волн $\lambda_{ex} = 370$ нм и 387 нм ($h\nu_{ex} > E_g$). Как видно из рис. 1-4 интенсивность люминесценции наблюдаемой с полированной поверхности образца в несколько раз больше чем интенсивность со шлифованной поверхности. Наряду со спектром ФЛ на рис.2, 4 показаны СВЛ для максимумов 504нм и 528нм и видно, что максимумы СВЛ для 504нм лежат в области длин волн от 330нм до 414нм, а для максимума 528 нм – в области от 370нм до 414нм. Как видно из рис. 2-4, пик при длине волны 505нм наиболее эффективно возбуждается фотонами свечения $\lambda_{ex} = 370$ нм, а пик при 528нм возбуждается $\lambda_{ex} = 387$ нм. Максимумы СВЛ $\lambda_{ex} = 370$ нм, 387нм лежат в области собственного поглощения CVD ZnSe. Можно утверждать, что в кристаллах с малым содержанием меди (как фоновой примеси) зеленая полоса в спектре люминесценции наблюдаются за счет возбуждения светом из области собственного поглощения CVD ZnSe. Так как авторы [8,9,10] предполагают, что зеленое свечение обусловлено переходом электронов с мелкого донора на ассоциативный акцепторный центр который включает в себя кислород и медь- $\{Cu_iO_{se}\}$.

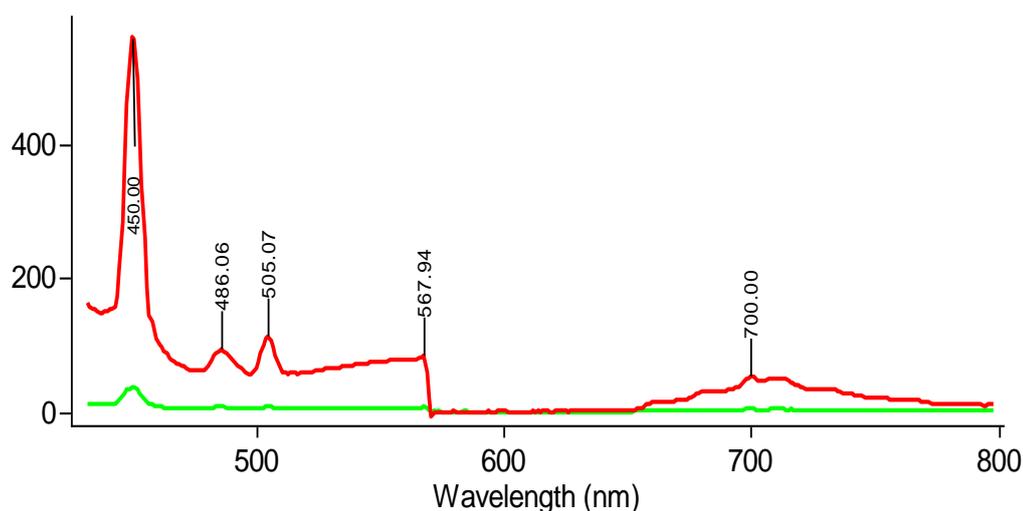


Рис.1. Спектры люминесценции поликристаллического CVD ZnSe при возбуждении ксеноновой лампой, где $\lambda_{ex}=330$ nm (красная линия – с полированной, зеленая – со шлифованной поверхности)

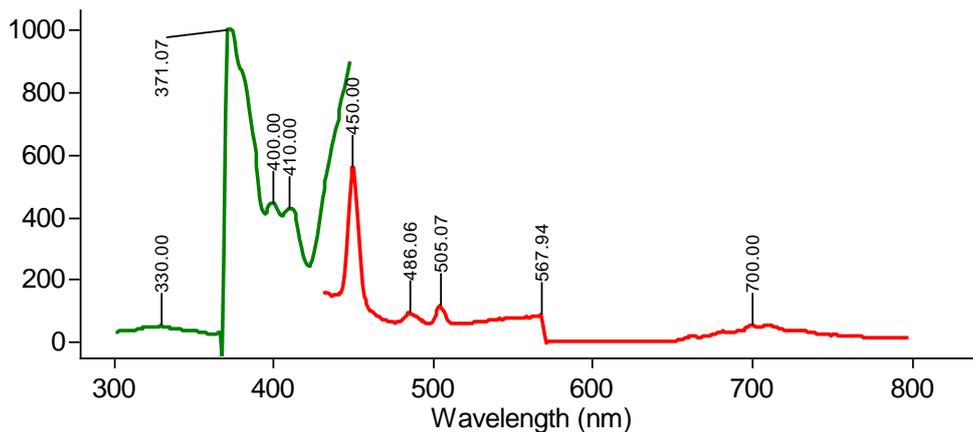


Рис.2. Спектр возбуждения максимума 505нм в спектре ФЛ (красная линия)

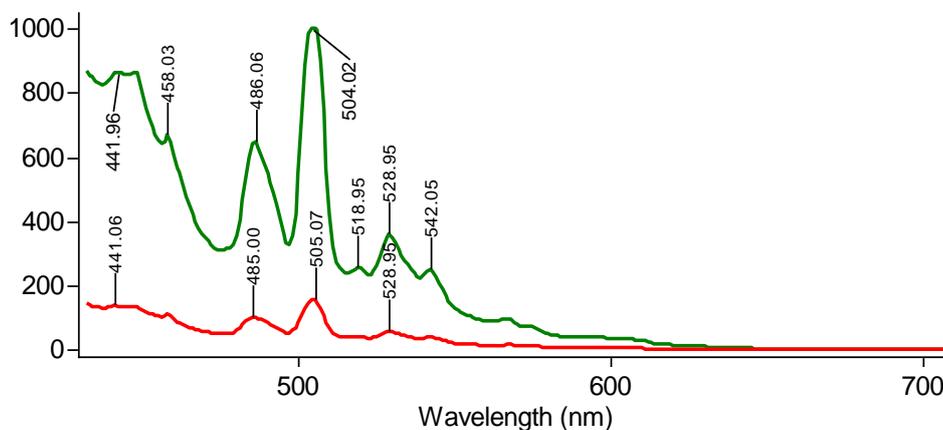


Рис.3. Спектры люминесценции поликристаллического CVD ZnSe при возбуждении ксеноновой лампой, где $\lambda_{ex}=370$ nm (зеленая линия – с полированной, красная – со шлифованной поверхности)

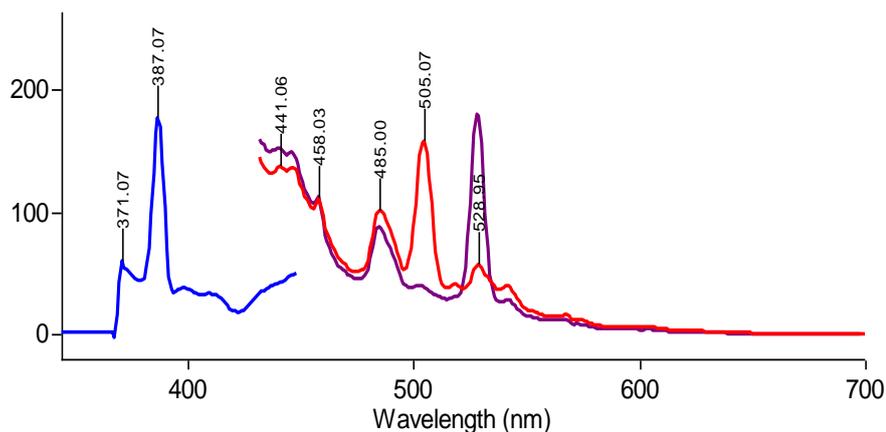


Рис.4. Спектры люминесценции поликристаллического CVD ZnSe при возбуждении со шлифованной поверхности образца ксеноновой лампой, где красная линия $\lambda_{ex}=370$ nm, фиолетовая линия $\lambda_{ex}=387$ nm, синяя линия показывает СВЛ зеленой полосы в спектре ФЛ.

Литература

1. Georgobiani A N, Kotlyarevsky M B, 1985. Problems of creation of injection LEDs based on wide bandgap semiconductor compounds. *Izvestiya AN SSSR. Ser. Phizika*, 49: 1916-1922.
2. Г.А. Ильчук, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, Р.Н. Бежимбетов, В.И. Иванов-Омский, Н.А. Украинец. *ФТП*, 34 (7), 809 (2000).
3. Бере жной К. В., Наси бов А. С., Шапкин П. В. и др. Излучение пластин селения цинка при возбуждении импульсным электрическим полем // *Квантовая электроника*.— 2008.— Т. 38, № 9.— С. 829—8
4. Billie L Abrams and Paul H Holloway, 2004. Role of the surface in luminescent processes. *Chemical Reviews*, 104: 5783-5802.
5. Manhas M, Vinay Kumar, Ntwaeaborwa O M, and Swart H C, 2016. Structural, surface and luminescence properties of $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6:\text{Dy}^{3+}$ phosphors. *Ceramics International*. 42: 5743-5753.
6. Abbasov I., Musayev M., Huseynov J., Kostyrko M., Babayev S., Eyyubov G. and Aliyeva S, 2020. Photoluminescence spectra of polycrystalline ZnSe in different experimental geometries. *Ukr. J. Phys. Opt.* 21: 103-114. doi: 10.3116/16091833/21/2/103/2020
7. Devyatykh G G, Gavrishchuk Ye M and Dadanov A Yu, 1990. Study of the kinetics of zinc selenide chemical deposition from the gas phase in a horizontal flow reactor. *High-Purity Substances*, 2: 174-179.
8. Н.К. Морозова, И.Н. Мирошникова. Аномальное краевое свечение ZnSe, сильно легированного кислородом. *Физика и техника полупроводников*, 2020, том 54, вып. 1. стр.59-64
9. Н. К. Морозова, И. А. Каретников, В. В. Блинов, Е. М. Гаврищук
Исследование спектров инфракрасной люминесценции ZnSe, содержащего медь и кислород // *ФТП*. - 2001. - Т. 35, - № 5. - С. 534 -536
10. Ivanova G N, Kasiyan V A, Nedeoglo D D and Oprya S V, 1998. The influence of copper doping method of n-ZnSe crystals on the structure of radiative centres of long-wave luminescence. *Semiconductors*. 32. 171-177

КИНЕТИКА КОГЕРЕНТНЫХ АТОМНЫХ «ОБЛАКОВ» ПРИ РАССЕЯНИИ СВЕТА НА БЭК РАЗРЕЖЕННОГО ГАЗА

Ю.А. Аветисян¹, Е.Д. Трифонов²

¹*Институт проблем точной механики и управления РАН, Россия,
410028, Саратов, ул. Рабочая 24,
телефон (8452)221693, Email yuaavetisyan@mail.ru*

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

Abstract. Based on the proposed system of Maxwell-Gross-Pitaevsky equations, light scattering on a Bose-Einstein condensate (BEC) of a dilute weakly non-ideal atomic gas enclosed in a harmonic trap is considered. Calculations of the kinetics of scattered atomic clouds are in good agreement with the data of previously performed experiments on the BEC of ^{87}Rb atoms. The effect observed after switching off the pump and the trap potential is detected, which manifests itself in the form of phased oscillations of the populations of stationary and scattered atomic clouds. It is shown that these oscillations are caused by interatomic interaction. This allows us to propose a novel method for measuring the interaction of BEC atoms based on the detected effect.

Развитие методов прецизионного измерения импульса фотона в диспергирующих средах актуально для многочисленных приложений в области современной оптики и атомной физики. В частности, сохраняет значимость детальное изучение импульса отдачи фотона в бозе-эйнштейновском конденсате (БЭК) атомарных газов (см. статьи [1-4] и цитируемую там литературу).

Настоящее сообщение является продолжением работ [2-4] по моделированию на микроскопическом уровне импульсной отдачи фотона в БЭК разреженного атомарного газа. Как и в эксперименте [5], мы рассматриваем приготовленный в гармонической ловушке БЭК атомов ^{87}Rb , имеющий удлиненную сигарообразную форму. БЭК облучается лазерными импульсами,

распространяющимися во встречном направлении, перпендикулярном к оси вытянутости образца. В результате многократных актов взаимодействия с излучением атомы БЭК приобретают соответствующие импульсы поступательного движения, близкие по величине к серии значений $j\hbar k$ ($j = \pm 2, \pm 4, \dots$), где k – волновой вектор одного из встречных полей накачки в вакууме. Это приводит к появлению серии движущихся когерентных атомных облаков, наблюдавшихся в экспериментах группы Кеттерле в работах [5-8]. В настоящей работе мы акцентируем внимание на кинетике таких облаков и влиянии на эту кинетику межатомных взаимодействий.

Соответственно тому, что в эксперименте [5] были активными два перехода ^{87}Rb , разделенные интервалом 157 МГц, здесь мы рассматриваем атом конденсата как трехуровневую Бозе-частицу, характеризующуюся состояниями $|a\rangle$, $|b\rangle$ и $|c\rangle$ и собственными значениями энергии $E_a, E_b < E_c$, соответственно, основного (a) и возбужденных (b) и (c) состояний. Учитывается также слабая неидеальность бозе-газа в рамках приближения Гросса-Питаевского [9, 10].

Нами используется система полуклассических уравнений Максвелла-Гросса-Питаевского в приближении медленного изменения амплитуд поля и волновых функций атомов, эквивалентная уравнениям работ [3, 4], но сформулированная в более компактной и предпочтительной для расчетов форме:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial t} + v_j \frac{\partial}{\partial x}\right) a_j &= -i\omega_j a_j + \bar{E}^+ f_{j+1} + \bar{E}^- f_{j-1} \\ &- iK \sum_{m,l=0,\pm 2,\dots} a_{j+m-l} \bar{a}_m a_l, \end{aligned} \quad (1a)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + v_{j+1} \frac{\partial}{\partial x}\right) b_{j+1} = i(\Delta_{ab} - \omega_{j+1} + i\frac{\gamma}{2}) b_{j+1} - E^+ a_j - E^- a_{j+2}, \quad (1b)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial t} + v_{j+1} \frac{\partial}{\partial x}\right) f_{j+1} &= i(\Delta_{ac} - \omega_{j+1} + i\frac{\gamma}{2}) f_{j+1} - (1 + \mu^2) [E^+ a_j + E^- a_{j+2}] \\ &+ i(\Delta_{ab} - \Delta_{ac}) b_{j+1}, \end{aligned} \quad (1b)$$

$$E^+(x,t) = E_0(t) + 2 \int_0^x dx' \sum_{j=0,\pm 2,\dots} f_{j+1}(x',t) \bar{a}_j(x',t), \quad (1г)$$

$$E^-(x,t) = E_0(t) + 2 \int_x^1 dx' \sum_{j=0,\pm 2,\dots} f_{j-1}(x',t) \bar{a}_j(x',t). \quad (1д)$$

Здесь в качестве единиц длины и времени использованы поперечный размер конденсата L и временной масштаб $\tau_R \equiv \hbar / (\pi d_{ab}^2 k L N_0)$, где N_0 – среднее значение концентрации атомов БЭК, d_{ab} (d_{ac}) – дипольный момент перехода $a \leftrightarrow b$ ($a \leftrightarrow c$) и в нашем случае их отношение $\mu \equiv d_{ac} / d_{ab} = \sqrt{3/5}$ [11]. Далее, переменные a_j и $b_{j\pm 1}, c_{j\pm 1}$ – нормированные амплитуды волновых функций основных $|a\rangle$ и возбужденных $|b\rangle, |c\rangle$ состояний ($f_{j\pm 1} \equiv b_{j\pm 1} + \mu c_{j\pm 1}$ – линейные комбинации последних); амплитуды полей, распространяющихся вперед (назад) E^+ (E^-), и полей накачки E_0 нормированы на $i\hbar / (d_{ab} \tau_R)$; $K = g N_0 \tau_R / \hbar$, где g – константа межатомного взаимодействия; $\omega_j = \hbar j^2 k^2 \tau_R / (2M)$ и $v_j = \hbar j k \tau_R / (ML)$ – соответственно, частота отдачи и скорость атома ^{87}Rb массы M ; индекс j принимает четные значения $0, \pm 2, \pm 4, \dots$; $\Delta_{ab} = (\omega - \omega_{ab}) \tau_R$, $\Delta_{ac} = (\omega - \omega_{ac}) \tau_R$ – отстройки частоты ω внешнего поля от атомных резонансов ω_{ab}, ω_{ac} ; $\gamma = \Gamma \tau_R$, где Γ – скорость спонтанного распада возбужденных состояний. В соответствии с гармонической формой ловушки начальное условие задавалось как волновая функция основного состояния гармонического осциллятора [12]. То единственное ненулевое условие, соответствующее исходному состоянию атомов БЭК, имело вид

$$a_0(x, t=0) = \left(\frac{4 \ln 2}{\pi}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{l}} \exp\left[-2 \ln 2 \left(\frac{x-0.5}{l}\right)^2\right], \quad (2)$$

т.е. форму гауссиана ширины l на половине его максимального значения.

В эксперименте [5] использовалась накачка длительностью 5 мкс. Ниже приведены результаты расчетов с параметрами того же порядка, что и в работе [5], и в наших единицах они составили: длительность накачки $t_p = 3\ 000$, $\Delta_{ab} = 2.78$, $\Delta_{ac} = 1.05$, $E_0 = 9 \times 10^{-3}$, $\omega_j = 5 \times 10^{-5} j^2$, $v_j = 8 \times 10^{-7} j$, $\gamma = 0.05$, $K = 3.5 \times 10^{-6}$, $l = 0.3$. При численном решении системы уравнений (1) с условием (2) рассчитывалась, в частности, кинетика населенностей

$$S_j(t) = \int_0^1 dx |a_j(x,t)|^2, \quad (3)$$

неподвижного S_0 и перемещающихся $S_{\pm 2}$ атомных облаков, представленная на рис. 1.

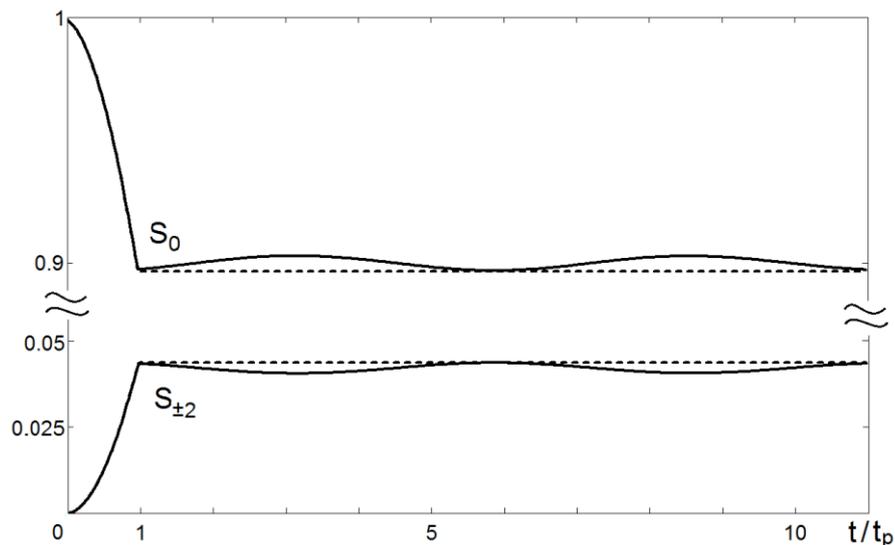


Рис. 1. Населенности атомных облаков S_0 и $S_{\pm 2}$ как функции времени t при длительности накачки t_p . Сплошные кривые получены при учете межатомного взаимодействия ($K = 3.5 \times 10^{-6}$). Пунктирные линии, совпадающие со сплошными во время действия накачки, получены при игнорировании этого взаимодействия ($K = 0$)

Важно отметить, что рис. 1 демонстрирует эффект, о котором ранее, насколько нам известно, не сообщалось. А именно: после отключения накачки и потенциала ловушки (при $t/t_p > 1$) населенности S_0 и $S_{\pm 2}$, как функции времени, демонстрируют осцилляции (сплошные кривые на рис.1, полученные при учете межатомного взаимодействия). Как видно, в осцилляциях этих населенностей проявляется строгая

корреляция по частоте, фазе и амплитуде, отражающая сохранение полного числа атомов в БЭК. Из этого рисунка также следует, что осцилляции обусловлены именно межатомным взаимодействием, т.к. они исчезают при отключении взаимодействия (пунктирные линии на рис.1). Это позволяет предложить новый метод измерения величины взаимодействия атомов БЭК на основе обнаруженного эффекта.

Пространственные распределения $|a_2(x, t=t^*)|^2$ для облака a_2 , зарегистрированные в три момента времени t^* , приведены на рис. 2.

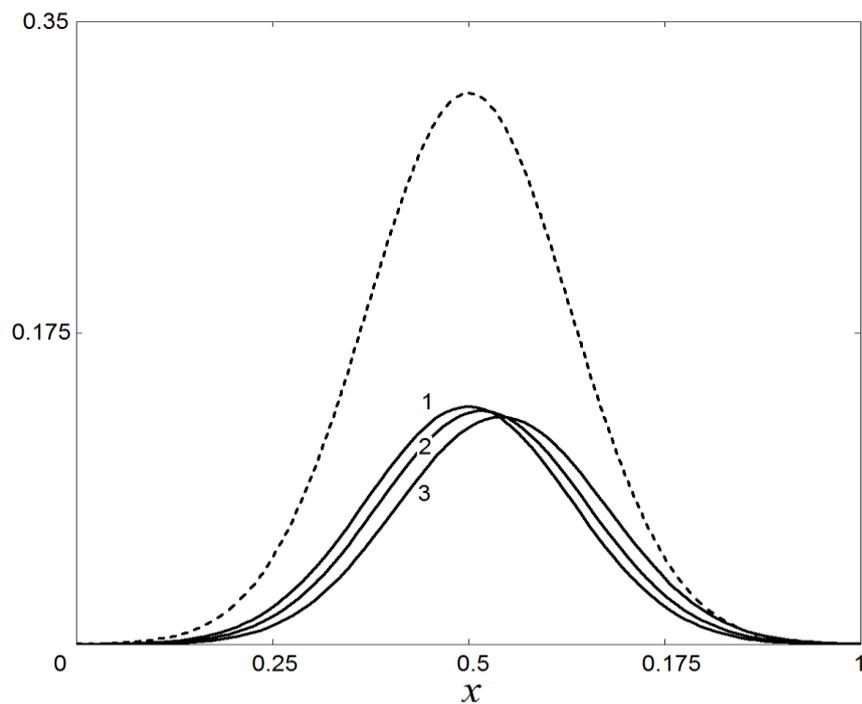


Рис. 2. Кинетика пространственного распределения $|a_2(x, t=t^*)|^2$ для облака a_2 . Кривые 1-3 соответствуют распределениям в моменты времени $t^* = t_p, 5t_p$ и $10t_p$ (отмечены в подписи к рис. 1). Пунктирной кривой представлено нормированное начальное распределение $[a_0(x, t=0)]^2/10$ согласно уравнению (2)

Рисунок наглядно демонстрирует смещение во времени максимума распределения в направлении «вперед» (не показанные на этом рисунке распределения для облака a_{-2} демонстрируют симметричное смещение в направлении «назад»). Рассчитанная скорость перемещения максимумов распределений в облаках $a_{\pm 2}$ совпадает с приведенной в эксперименте [5] оценкой $v_{\text{rec}} \sim 12 \mu\text{m/ms}$. Уточнение скорости перемещения этих и

других атомных облаков осуществимо методами, изложенными в работах [2-4].

Таким образом, на основании предложенной системы уравнений Максвелла-Гросса-Питаевского рассмотрено рассеяние света на БЭК разреженного слабо неидеального атомарного газа, заключенного в гармоническую ловушку. Расчеты кинетики рассеянных атомных облаков находятся в хорошем согласии с данными ранее выполненных экспериментов на БЭК атомов ^{87}Rb . Обнаружен эффект, наблюдающийся после отключения накачки и потенциала ловушки, который проявляется в виде сфазированных осцилляций населенностей неподвижного и рассеянных атомных облаков. Показано, что эти осцилляции обусловлены межатомным взаимодействием. Это позволяет предложить новый метод измерения величины взаимодействия атомов БЭК на основе обнаруженного эффекта. Разработанный метод исследования применим для широкого класса диспергирующих сред; он может использоваться в области атомной интерферометрии и лазерного манипулирования атомами.

Один из авторов (Е.Д. Трифонов) выражает благодарность РФФИ за поддержку работы (проект №15-02-08369-А).

Работа Ю.А. Аветисяна выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема № АААА-А18-118042790042-4) и гранта РФФИ, проект № 19-07-00378.

Литература

1. 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)
2. 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).
3. Ю. А. Аветисян, В.А. Малышев, Е.Д. Трифонов, “Энергия отдачи фотона в диспергирующей среде,” *Материалы XXV международной конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», 22 – 28 сентября 2019г., КубГУ,*

- Краснодар, С. 359 – 364.
4. 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).
 5. 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).
 6. 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).
 7. 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).
 8. 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).
 9. L. P. Pitaevskii, S. Stringari, Bose Einstein Condensation (Clarendon Press, Oxford, 2003).
 10. Л. П. Питаевский, “Конденсаты Бозе-Эйнштейна в поле лазерного излучения,” УФН 176, 345-364 (2006).
 11. D. A. Steck, Rubidium 87 D line data, available online at <http://steck.us/alkalidata>.
 12. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Курс теоретической физики. Т. III. Квантовая механика (нерелятивистская теория) М.:ФИЗМАТЛИТ, 2004, 800 С.”

ВЛИЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА СТЕПЕНЬ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ КОМПОЗИЦИОННЫХ Ni/Ag ПОКРЫТИЙ

С.С. Ануфрик, Н.Г. Валько, В.П. Евстигнеева, С.Н. Анучин,
А.А. Вербицкий

*Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, Беларусь,
230023, Гродно, ул. Ожешко, 22
e-mail: N.Valko@grsu.by*

Abstract. The work presents data research of influencing of the ionizing radiation (0.154 nm) and UV radiation (207 nm) on the structure formation of Ni/Ag composite coatings containing Ag nanoparticles, formed under laser radiation by ablation method. It is obtained that radiation effecting on coatings deposition leads to forming Ni/Ag coatings with preferred crystal orientation (220).

Широкое применение в промышленности композиционных электролитически осажденных покрытий (КЭП) вызвало необходимость разработки и создания новых способов их модификации с целью формирования слоев, обладающих требуемыми эксплуатационными свойствами. В данной работе показана возможность использования УФ-излучения (207 нм), а также рентгеновского излучения (0,154 нм) в процессе электроосаждения Ni/Ag покрытий из электролитов, содержащих наночастицы Ag, для создания в них преимущественной кристаллической ориентации [1, 2].

Получение наночастиц серебра проводилось на экспериментальной установке с использованием Nd³⁺:YAG-лазера (LS-2147 Lotis ТП) методом лазерной абляции в дистиллированной воде. Серебряная мишень (слиток НБРБ 999 пробы) помещалась в стеклянную кювету с дистиллированной водой объемом 20 мл. Источником лазерного излучения являлась вторая гармоника Nd³⁺:YAG-лазера LS-2147. Лазерный пучок (длина волны 532 нм, энергия в импульсе 100 мДж, частота следования импульсов 10 Гц) фокусировался короткофокусной

линзой на поверхность мишени в жидкости. Нарботка наночастиц проводилась в течение 20 мин.

Концентрацию наночастиц определяли по спектру поглощения раствора наночастиц серебра (рис. 1). Из рисунка видно, что максимум оптической плотности раствора равен 0,35D, что соответствует концентрации наночастиц серебра $\sim 3,5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³. В работе [3], показано, что по форме, положению и полуширине спектра поглощения можно определить размерность наночастиц в растворе. Полученный спектр наночастиц характеризуется сравнительно узкой и интенсивной полосой поглощения с максимумом на 405 нм. Он согласуется с данными работы [3] и соответствует размерности наночастиц 10-20 нм. При увеличении размеров наночастиц от 20 до 100 нм наблюдается длинноволновое смещение и снижение интенсивности с уширением спектров поглощения. Определение размеров полученных наночастиц проводилось также методом АСМ, который подтвердил преимущественное наличие в растворе наночастиц размерами 10-20 нм [4]. Данные наночастицы серебра использовались для электроосаждения композиционных электролитически осажденных покрытий.

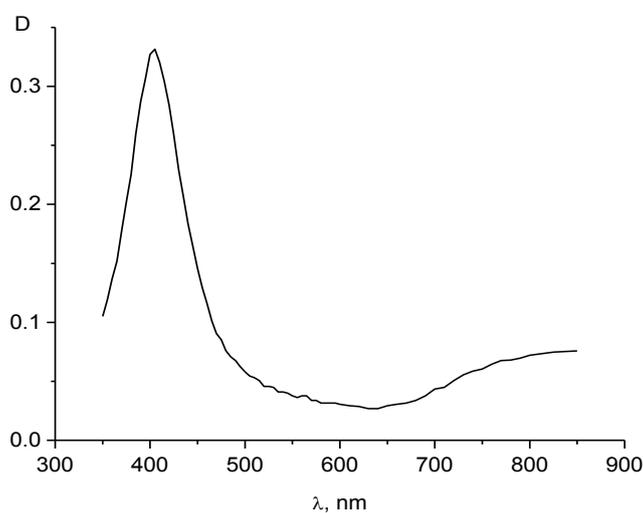


Рис. 1. Спектр поглощения наночастиц серебра в водном растворе

Композиционные покрытия осаждались из промышленного сульфатного никелевого электролита при плотности тока 1 А/дм² при воздействии рентгеновского (0,154 нм) и УФ (207 нм) излучения.

Для оценки влияния излучения на структуру КЭП методом рентгеноструктурного анализа были проведены экспериментальные исследования степени кристалличности и степени аморфности контрольных покрытий, полученных без воздействия излучения, а также покрытий, осажденных в поле УФ- и рентгеновского излучения. Исследования проводились на дифрактометре ДРОН 3М в $\text{Cu } k_\alpha$ излучении.

Для определения степени кристалличности (аморфности) покрытий методом рентгеноструктурного анализа на дифракционной картине разделяли рассеяние от кристаллических и аморфных областей. Степень кристалличности (X_c) равна отношению площади кристаллических пиков к суммарной площади кристаллических и аморфных пиков. Аналогичным образом определялась и степень аморфности покрытий (X_a), по отношению площади аморфных пиков к их суммарной площади.

На рис. 2 приведены участки дифрактограмм Ni/Ag покрытий, сформированных в поле рентгеновского (0,154 нм) (1), УФ (207 нм) излучения (2) и без облучения (3).

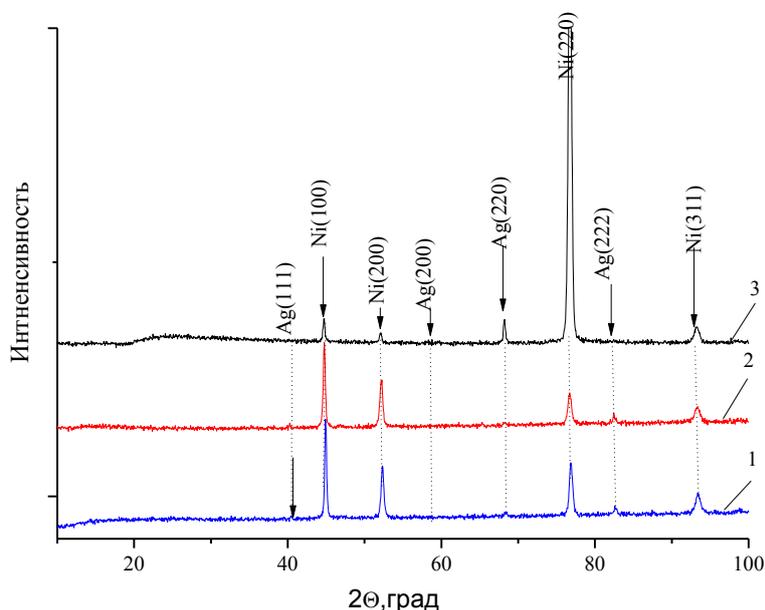


Рис. 2. Участки рентнограмм наноструктурированных Ni/Ag покрытий: 1 – покрытия Ni/Ag, полученные в поле рентгеновского излучения, 2 – покрытия Ni/Ag, полученные в поле УФ-излучения, 3 – контрольный образец

Обнаружено, что из никелевых промышленных электролитов с наночастицами Ag осаждаются покрытия с

преимущественной кристаллической ориентацией (100). Сравнение облучаемых в процессе электроосаждения образцов и контрольных показывает, что действие излучения в процессе осаждения оказывает ориентирующий эффект, заключающийся в формировании структур с преимущественной ориентацией (220).

В таблице 1 приведены значения степени аморфности для контрольных Ni/Ag покрытий, сформированных в поле рентгеновского и УФ-излучения при плотности катодного тока осаждения 1 А/дм².

Таблица 1. Значения степени аморфности Ni/Ag покрытий

	Режим осаждения		
	контр. образец	УФ	X-ray
Плотность тока осаждения j , А/дм ²	1	1	1
Сумма площадей S_c , усл. ед	7341,47	2665,38	3188,94
S_c+S_a , усл. ед	18692,95	8710,67	8910,34
X_a , %	12	16	36

Из таблицы 1 следует, что у КЭП, сформированных в поле рентгеновского излучения, аморфная фаза (X_a) значительно больше, чем у контрольных образцов. Так, степень аморфности покрытий, облучаемых рентгеновским излучением в процессе осаждения, в три раза превышает значение для контрольных необлучаемых покрытий. Увеличение доли аморфной фазы в композиционных покрытиях связано с ростом концентрации наночастиц в них, обусловленной радиолитическими превращениями в электролитах под воздействием излучения и появлением продуктов радиолитического распада, участвующих в процессах восстановления на катоде и интенсифицирующих диффузионные процессы.

Полученные результаты указывают на возможность применения рентгеновского излучения для модификации покрытий с улучшенными функциональными характеристиками,

которые могут быть пригодны для использования в сложных эксплуатационных условиях.

Литература

1. N.G. Valko, S.S. Anufriuk Structure of ZnNi Coatings modified by the YAG:Nd³⁺ laser // Nanomaterials: Applications /2018, Т.3 - Р. 03TFNMC82(5 page).
2. Рабек, Я. Экспериментальные методы в химии полимеров: Ч. 2. - М. : Мир, 1983. - 132 с.
3. Li, W.R Antibacterial activity and mechanism of silver nanoparticles on Escherichia coli. / Li WR, Xie XB, Shi QS, Zeng HY, Ou-Yang YS, Chen YB // Appl Microbiol Biotechnol. 2010 Jan;85(4):1115-22
4. Ануфрик, С.С. Морфология тонких пленок наночастиц золота и серебра, адсорбированных на стеклянных подложках из коллоидных растворов / С.С. Ануфрик [и др.] // Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии: сб. докладов XI Междунар. конф., Минск, 21-24 октября 2014 г. – Минск : Беларуская навука, 2014. – С. 42-47

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКОМПЛЕКСОВ ВКЛЮЧЕНИЯ КРАСИТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ С ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ В РАСТВОРЕ

С.С. Ануфрик, С.Н. Анучин

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

Abstract. The object of the study was laser dyes of the rhodamine, phenaleminic and oxazine classes in water-ethanol solutions. The relevance of this work is due to the need to improve the efficiency and increase the service life of active laser media based on complex organic compounds. The aim of this work is to elucidate the features of the formation of inclusion complexes (IC) of dyes of the rhodamine, phenaleminic and oxazine classes with β -cyclodextrin (β -CD) based on spectral and generation characteristics.

It is shown that the mechanism of formation of nanocomplexes of dye inclusion consists in the partial entry of structural elements of their molecules into the β -CD cavity. In this case, the formation of micellar complexes from several CD molecules surrounding the dye molecule is possible.

Реализация широких возможностей практического применения лазеров на красителях связана с дальнейшим улучшением их параметров, определяемых, в первую очередь, характеристиками растворов красителей. Вода, как растворитель является более предпочтительной, поскольку при возбуждении обладает наименьшими термооптическими искажениями, что отражается на пространственно-угловых характеристиках генерации. Однако в чистых водных растворах происходит димеризация и агрегация молекул красителей, что резко снижает КПД генерации [4,5,7].

Для устранения эффекта агрегации и димеризации необходимо защитить молекулы красителя от водной сольватной оболочки и таким образом снизить потери на Т-Т поглощение и

ингибировать фотохимические реакции при УФ возбуждении. Авторами работ [1, 4-7] показано, что перспективными добавками являются циклодекстрины, молекулы которых имеют тороидальную форму и полость, в которую могут внедряться молекулы красителя.

При правильном подборе стерических размеров молекул красителя и полости циклодекстрина можно сформировать в растворе комплексы включения типа «гость – хозяин» позволяющие полностью защитить лазерный краситель от нежелательного воздействия растворителя, молекулярного кислорода и УФ-излучения накачки.

Молекулы циклодекстрина могут взаимодействовать с молекулами красителя как во внутренней гидрофобной полости, образуя комплексы включения типа «гость-хозяин», так и по внешней гидрофильной сфере образуя ассоциативные комплексы за счет межмолекулярных водородных связей. [6]

Циклодекстрины, формируя комплексы включения с органическими молекулами, могут менять их фундаментальные оптические свойства. В этой связи, создание эффективных активных сред перестраиваемых лазеров на основе комплексов включения с циклодекстринами представляет большой научный и практический интерес.

Результаты экспериментальных исследований

Исследования эффективности генерации растворов красителей осуществлялось на экспериментальной установке на основе лазера на красителях с возбуждением второй гармоникой Nd³⁺:ИАГ лазера LS-2147. Максимальная энергия генерации на $\lambda=532$ нм составляла 140 мДж при длительности импульса 14 нс.

Для формирования комплексов включения с β -циклодекстрином использовались эффективные красители родаминового, феналеминового и оксазинового классов в водно-этанольных растворах.

Концентрация исследуемых растворов красителей соответствовала оптимальной и равнялась $5 \cdot 10^{16}$ см⁻³ (10^{-4} моль/л) [2,3]. Концентрация β -CD в водно-этанольном растворе варьировалась от $1 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Результаты экспериментов представлены в таблице 1, где указаны энергия генерации и КПД преобразования красителей в водно-этанольных растворах и с добавкой с β -циклодекстрина.

Таблица 1. Генерационные характеристики различных красителей и их комплексов включения с β -CD в водно-этанольных растворах [10]

Название соединения	Водно-этанольный раствор (1:1)		Водно-этанольный раствор красителя с β -циклодекстрином (1:1)	
	E_g , мДж	η_g , %	E_g , мДж	η_g , %
Родамин 6G	83	59,3	104	75,3
Феналемин 160	100	71,4	85	60,7
Крезил-фиолет (Оксазин 9)	17	12,1	24	17,1

В водно-этанольном растворе максимальный КПД преобразования – 71,4% – получен для феналемина 160. Увеличение эффективности генерации феналемина 160 может быть связано с наличием в структуре карбонильной группы. При наличии воды в этанольном растворе за счёт межмолекулярных взаимодействий возможно образование водородных связей и формирование гидроксильной группы в структуре молекулы. Как известно [7], производные гидроксикумаринов характеризуются достаточно высокой эффективностью генерации в водной среде. Снижение КПД генерации родамина 6G и оксазина 9 может быть обусловлено агрегацией и димеризацией их молекул в водной среде [4-8].

Далее исследовались эффективность генерации и спектральные характеристики комплексов включения указанных красителей с β -CD. Для комплекса включения родамина 6G с β -CD эффективность генерации возросла до максимального значения – 75%. Для КВ феналемина 160 наблюдается снижение КПД генерации, а для КВ крезил виолета – незначительное увеличение КПД.

В работе [10] показано, что электронные спектры поглощения и флуоресценции комплексов включения родамина

6G, феналемина 160 и крезил-фиолета испытывают незначительное длинноволновое смещение по сравнению со спектрами исходных красителей в водно-этанольных растворах.

Для выяснения механизма формирования комплексов включения красителей с β -CD исследовались их спектры поглощения на ИК-Фурье спектрометре Nicolet iS10.

На рис. 1 приведены ИК спектры поглощения феналемина 160, его комплекса включения и β -циклодекстрина.

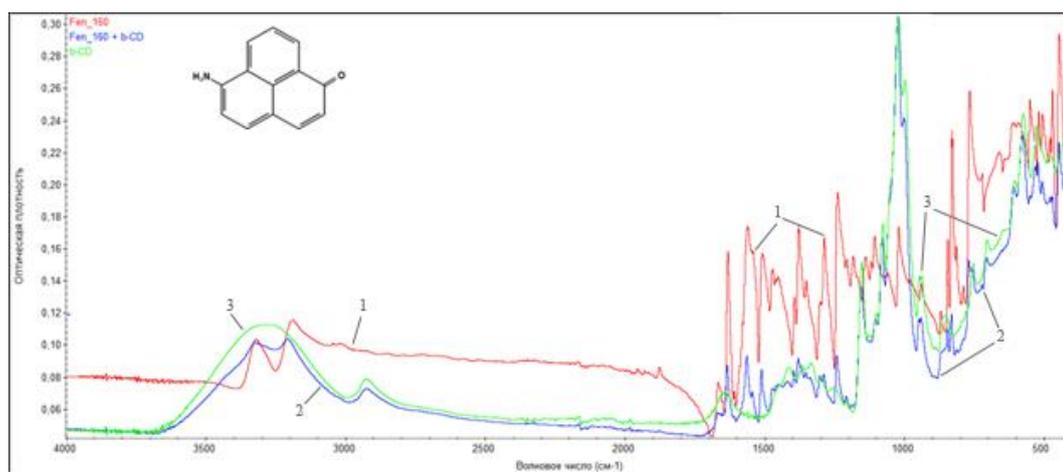


Рис. 1. ИК спектры феналемина 160 (1), его комплекса включения (2) и β -циклодекстрина (3)

Как видно из рисунка, в спектре ИК феналемина 160 при добавлении β -CD появляется несколько новых полос при 1020 см^{-1} и 2920 см^{-1} , характерных для β -CD. При этом наблюдается снижение интенсивности всех полос при образовании комплекса включения. Полосы, соответствующие феналемину 160 в спектре комплекса включения, испытывают bathochromic смещение относительно своего исходного положения. Наиболее значительное смещение присуще полосе при 3165 см^{-1} ($+10\text{ см}^{-1}$) соответствующее валентным колебаниям феналеминового ядра.

В спектре комплекса включения феналемина 160 присутствуют практически все полосы (сглаженные), характерные для ИК-спектра красителя, соответствующие различным колебаниям ядра феналемина. Кроме того, появились различные типы колебаний группы C-N- ($\sim 1630\text{-}1500\text{ см}^{-1}$), которая отсутствует в структуре исходной молекулы. Это может свидетельствовать об образовании межмолекулярных связей

между циклодекстрином и красителем. Колебания карбонильной группы феналемина 160 (1865 см^{-1}) затухают, что может быть обусловлено её встраиванием в полость β -CD и экранировкой.

Наиболее вероятная модель КВ феналемина 160 с β -CD представлена на рис. 2.

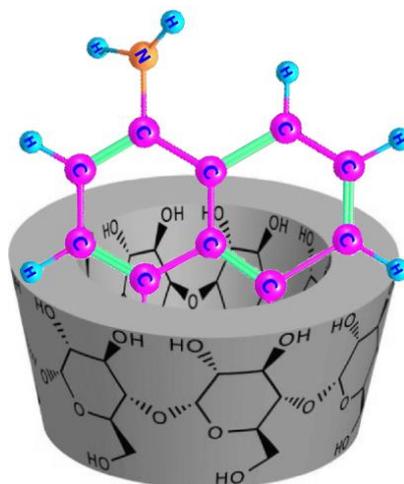


Рис. 2. 3D модель комплекса включения феналемина 160 с β -CD

Дальнейшее вхождение молекулы феналемина 160 в полость β -CD ограничено стерическими факторами из-за больших размеров феналеминового ядра [3,6].

Спектры ИК поглощения крезил-фиолета представлены на рис. 3.

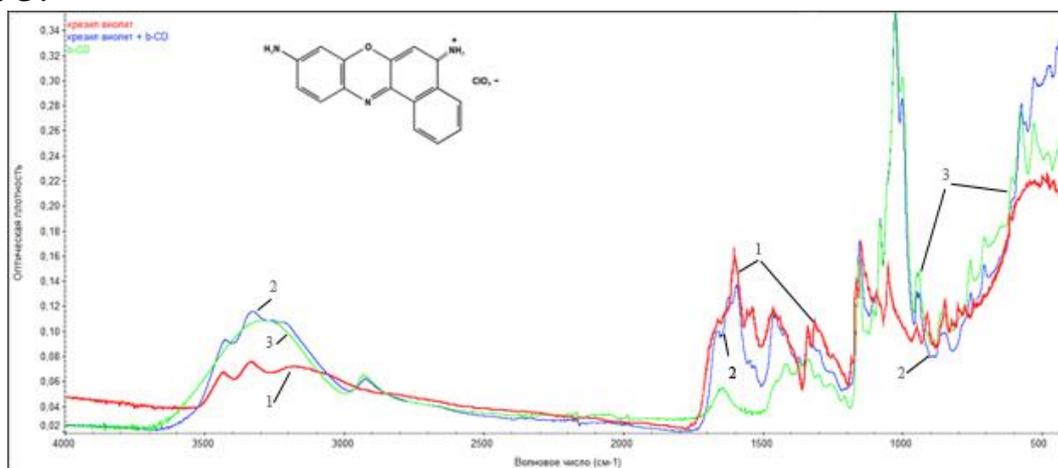


Рис. 3. ИК спектры крезил-фиолета (1), его комплекса включения (2) и β -циклодекстрина (3)

Аналогично, как и для феналемина 160, в ИК спектре крезил-фиолета при добавлении β -CD появляется несколько новых полос при 1000 см^{-1} и 2900 см^{-1} , характерных для β -CD. При этом наблюдается незначительное падение интенсивности

полос в области $1600 - 800 \text{ см}^{-1}$ и рост интенсивности в областях $3500 - 3000 \text{ см}^{-1}$ и $600 - 400 \text{ см}^{-1}$. Полосы, соответствующие красителю в спектре комплекса включения испытывают слабое (до 5 см^{-1}) батохромное смещение относительно своего исходного положения. Наиболее значительное смещение характерно для полосы 1580 см^{-1} (10 см^{-1}), соответствующее колебаниям ароматических колец ядра крезил-фиолета.

В спектре комплекса крезил-фиолет + β -CD присутствуют полосы (3410 см^{-1} , 3320 см^{-1} , 1580 см^{-1} , 1450 см^{-1} , 1320 см^{-1} , 1170 см^{-1}) характерные для спектра ИК крезил-фиолета, которые соответствуют колебаниям концевых аминогрупп и различным колебаниям ядра молекулы. Наблюдаются также нехарактерные валентные колебания группы $\text{C}\equiv\text{N}$ (2330 см^{-1} и 2150 см^{-1}), свидетельствующие об образовании водородных связей между красителем и внешней поверхностью тора циклодекстрина.

Поскольку, затухающих колебаний каких-либо частей молекулы крезил-фиолета не наблюдается, но есть усиление интенсивности некоторых колебательных полос, соответствующих цепи сопряжения ($\sim 1000 - 700 \text{ см}^{-1}$) – то можно предположить, что межмолекулярное взаимодействие осуществляется за счёт вхождения фенильной группы красителя в полость циклодекстрина. При этом, основная цепь сопряжения – флуороновое ядро молекулы – находится снаружи и влияние циклодекстрина на такой комплекс включения минимально. Это подтверждается также более низкой генерационной способностью КВ по сравнению с чистым водно-этанольным раствором красителя (таблица 1). Вероятный внешний вид модели КВ крезил-фиолета с циклодекстрином представлен на рис. 4.

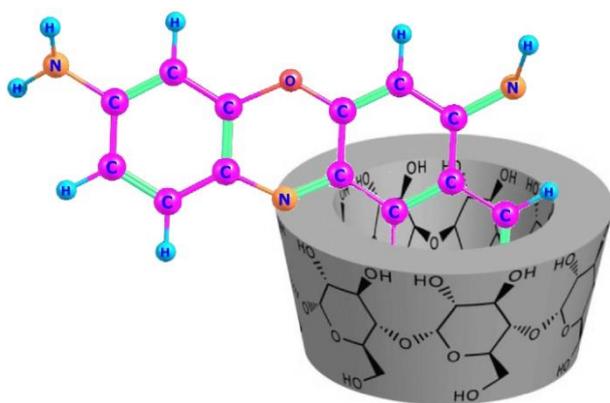


Рис. 4. 3D модель комплекса включения крезил-фиолета с β -CD

На рис. 5 представлены ИК поглощения спектры родамина 6G и его комплекса включения.

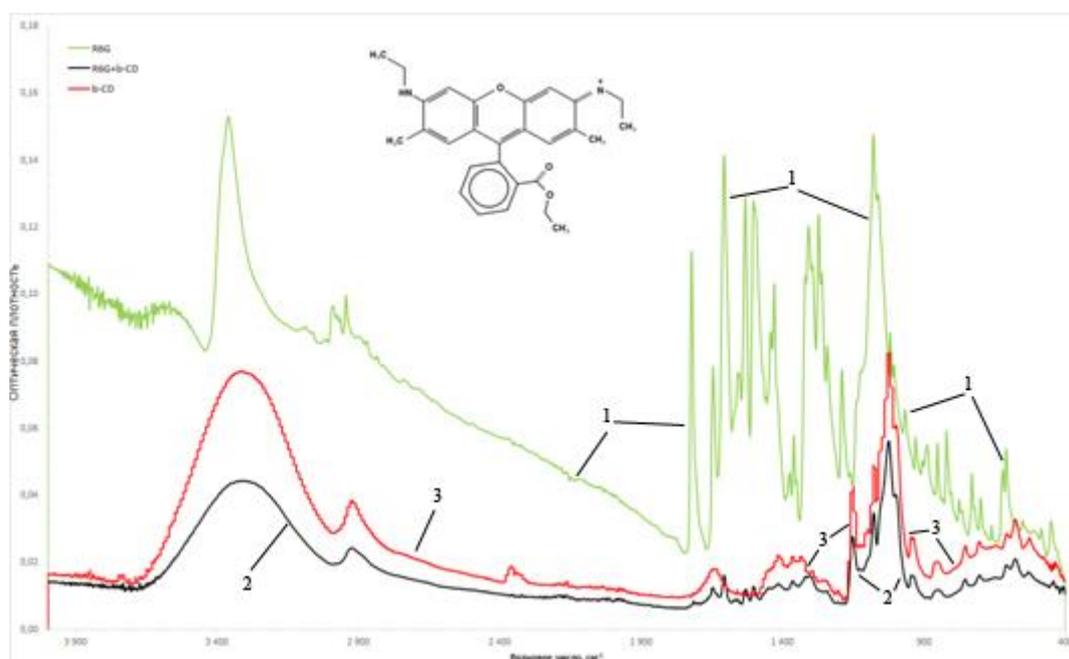


Рис. 5. ИК спектры родамина 6G (1), его комплекса включения (2) и β -циклодекстрина (3)

Как видно, в ИК-спектре родамина 6G наблюдается ряд максимумов в низкочастотной области ($600 - 1400 \text{ см}^{-1}$), которая соответствует различным колебаниям флуоронового ядра молекулы, а также функциональных групп (C_2H_5 , CH_3 , NH , COOC_2H_5) родамина 6G. Максимумы в области 2942 см^{-1} , 2985 см^{-1} и 3354 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям концевых групп ауксохромных заместителей. Спектр комплекса включения характеризуется реструктуризацией, сглаживанием и незначительным (до 10 см^{-1}) батохромным смещением

практически всех наблюдаемых максимумов. Сравнение спектра КВ со спектром β -CD показывает, что форма и основные уширенные максимумы совпадают, но при этом наблюдается снижение их интенсивности для комплекса включения.

Поскольку диаметр полости тора β -CD равен $7,8 \text{ \AA}$ [6], а линейные размеры молекулы родамина 6G составляют 17 \AA (длина) и 12 \AA (высота), то полное встраивание молекулы невозможно. Механизм встраивания заключается во вхождении в полость тора β -CD ауксохромных заместителей – $(N(H)C_2H_5)$ и карбоэтоксигруппы $COOC_2H_5$. Таким образом, образуется мицеллярный комплекс, состоящий из молекулы красителя и нескольких (трёх) молекул циклодекстрина. Это подтверждается также зависимостью эффективности генерации КВ родамина 6Ж от концентрации циклодекстрина, оптимальное значение которой составляло $3 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Устойчивость комплекса обеспечивается гидрофобным и гидрофильным взаимодействиями, за счёт образования водородных и Ван-дер-Ваальсовских связей (рис. 6).

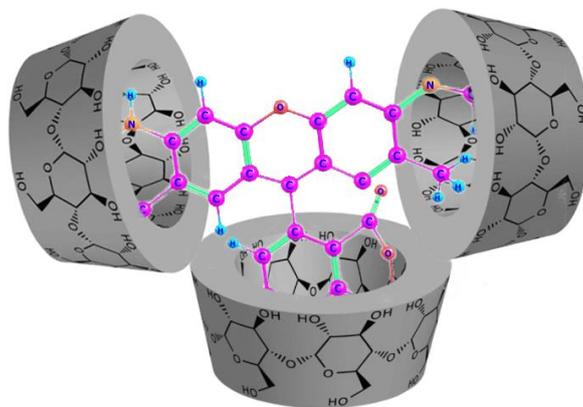


Рис. 6. 3D модель комплекса включения родамина 6G с β -CD

Заключение

Таким образом, механизм образования комплексов включения красителей родаминового, оксазинового и феналеминового классов с β -CD в водно-этанольном растворе заключается в частичном вхождении структурных элементов их молекул в полость β -CD. При увеличении концентрации циклодекстрина возможно образование мицеллярного комплекса из нескольких молекул CD, окружающих молекулу красителя.

Увеличение КПД генерации комплексов включения красителей с β -CD в водно-этанольном растворе свидетельствует об эффективной экранировке молекул красителя от водной среды и их взаимодействии с гидрофобной полостью циклодекстрина.

Литература

1. Ануфрик, С.С. Спектральные особенности комплексов включения родаминов с γ -циклодекстрином / С.С. Ануфрик, С.Н. Анучин, В.В. Тарковский // Балтийский морской форум. Т. 1. Инновации в науке, образовании и предпринимательстве - 2018: материалы VI Междунар. Балтийского морского форума, XVI Международная научная конференция, Калининград, 3-6 сентября 2018 г / оргкомитет: В.А. Волкогон, Н.А. Кострикова, и др.; сост.: Н.А. Кострикова /- Калининград : БГАРФ, 2018 .- с.11-20
2. Лазеры на красителях / (под ред. Ф.П. Шефера). – Пер. с англ. – М.: Мир, 1976. 360 с.
3. Brackmann, Ulrich *Lambdachrome. Laser Dyes* / Ulrich Brackmann // *Lambda Physik AG D-37079, Goettingen, Germany, 3rd Edition, 2000 - 294 p.*
4. Влияние сольватации на генерационные характеристики растворов красителей // Левшин Л.В., Салецкий А.М., Южаков В.И. *Квантовая электроника*. 1983, т. 10, № 7, с.1413-1419.
5. Влияние циклодекстринов и водорастворимых полимеров на спектроскопические и генерационные характеристики родамина 6G / М.М. Асимов и [др.] // *Оптика и спектроскопия*.- 1991.- Т.70, №3.- С. 544-546.
6. Методы получения нанок комплексов биологически активных веществ с циклическими олигосахаридами, анализ их физико-химических свойств и использование в пищевом производстве / М.А. Капустин [и др.] // *Труды БГУ-2016*, т. 11, ч. 1, Мн.: Изд-во БГУ, 2016, с. 73-100.
7. Генерация водного раствора комплексов включения аминозамещенных кумаринов с β -циклодекстрином / М.М. Асимов [и др.] // *Квантовая электроника*, Т.18, №11 -1991, с.1308–1310.
8. Burdet В.С. *Aggregation of Dyes* / *Stud. Phys. Theor. Chem.*// 1983. V. 26, p. 241-270.

9. Sabadini, E. Solubility of cyclomaltooligosaccharides (cyclodextrins) in H₂O and D₂O: a comparative study / E. Sabadini, T. Cosgrove, F.D.C. Egidio // Carbohydrate Research. – 2006. –Vol. 341, № 2. – p. 270–274.
10. Ануфрик, С.С. Генерационные характеристики водно-этанольных растворов красителей их комплексов включения с В-циклодекстрином и наночастицами серебра / С.С. Ануфрик, С.Н. Анучин, В.В. Тарковский // Веснік ГрДУ імя Янкі Купалы. Сер. 2, Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, вылічальная тэхніка і кіраванне. – 2020. – Т. 10. – № 2. – С. 116-122.

МОРФОЛОГИЯ ОСАЖДЁННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОСТРУКТУР ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ПОСЛЕ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ В ЖИДКОСТИ

С.С. Ануфрик, С.Н. Анучин, И.Г. Сергиенко

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

230023, г. Гродно, ул. Ожешко 22

e-mail: anufrick@grsu.by, fxmioos@mail.ru, ivan.mailforwork@mail.ru

Abstract. The process of formation of nanoparticles during ablation of bismuth, indium and titanium by pulsed radiation of a YAG: Nd³⁺ laser in distilled water has been experimentally studied. The absorption spectra of colloidal solutions of nanoparticles were obtained. It is shown that the resulting nanoparticles of bismuth, indium, and titanium are characterized by plasmon resonance lying in the UV spectral range of 274, 281, and 275 nm, respectively. The sizes of nanoparticles were determined by atomic force microscopy. The morphology of the surface is studied and the sizes of the investigated nanostructures are determined. Most of the particles are in the range 41-80 nm.

Области возможного применения наночастиц в настоящее время чрезвычайно широки – материаловедение (производство сверхпрочных и сверхлегких сплавов материалов); пленки Ленгмюра-Блоджет (сверхчувствительные датчики «искусственный нос»); биотехнологии (наноструктурированные лекарства с быстрой доставкой в активного компонента в кровеносную систему); сверхёмкие магнитные носители (триггеры для сверхбыстрых компьютеров); нанотрубки; химические нанокатализаторы, наносорбенты, фильтры с удельной поверхностью 600 м²/г; нанoeлектроника (лазеры на квантовых точках) и многое другое.

Лазерная абляция твердых тел в жидкостях является эффективным методом получения разнообразных наночастиц. Химические методы синтеза наночастиц, в частности металлических, хорошо известны, но при этом, кроме

наночастиц, образующихся в результате реакций восстановления или ионного обмена, жидкость всегда содержит другие ионы и продукты реакций, которые невозможно от нее отделить. Лазерная абляция металлов в жидкостях в принципе свободна от этого ограничения, так как при этом наночастицы образуются вследствие механического взаимодействия плотных паров жидкости с расплавленным слоем на поверхности мишени. Это не исключает химического взаимодействия наночастиц с парами окружающей жидкости, при высокой температуры во время воздействия лазерного импульса. В этой связи, актуальными являются исследования наноструктур металлов, получаемых при лазерной абляции, в различных жидкостях [1-6].

Свойства генерируемых наночастиц - форма, размер, распределение по размерам, состав и структура для каждого материала мишени – зависят от параметров лазера, используемого для абляции: плотности энергии, длины волны излучения, длительности и частоты следования импульсов, а также от внешних условий окружения (вакуум, газовая среда, жидкость) [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**]. Существенно, при генерации наночастиц в жидкостях появляется – возможность управлять распределением по размеру за счет изменения длительности процесса абляции или дополнительного облучения наночастиц в коллоидном растворе после их получения. Методом импульсной лазерной абляции можно формировать коллоидные растворы, которые состоят из наночастиц (НЧ) металла или из смеси разных типов наночастиц.

Получение наночастиц цветных металлов проводилось на экспериментальной установке (рис. 1) с использованием Nd³⁺:YAG-лазера (LS-2147 Lotis TII) методом лазерной абляции в дистиллированной воде. Образец металла помещался в круглую стеклянную кювету с дистиллированной водой объемом 20 мл. Лазерный пучок на длине волны 532 нм, энергией в импульсе 100 мДж, частотой следования импульсов 10 Гц, направлялся на поворотную призму, далее фокусировался длиннофокусной линзой (F=614 мм) на поверхность образца, погружённого в жидкость. Нарботка наночастиц проводилась в течение 20 мин.

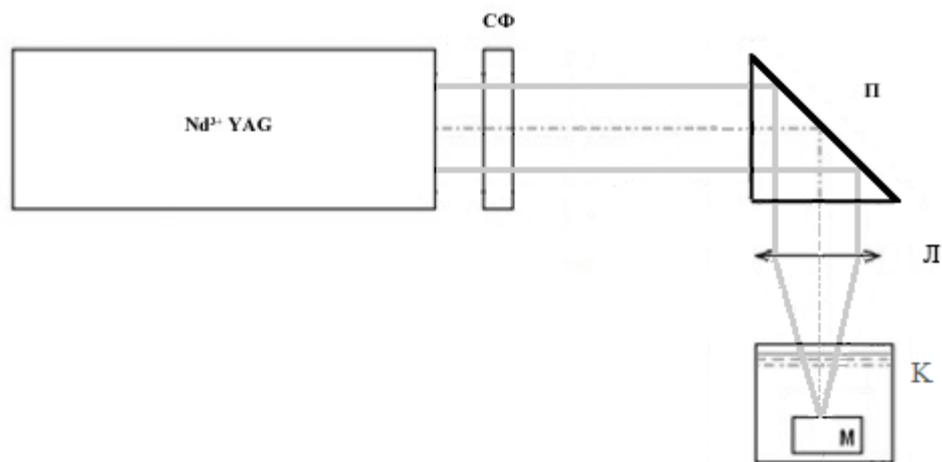


Рис. 1. Экспериментальная установка для получения наночастиц металлов методом лазерной абляции.

Nd³⁺:YAG лазер (Lotis LS-2147); СФ – светофильтр СЗС-23; П – поворотная призма;

Л – фокусирующая линза; К – кювета с дистиллированной водой; М – образец металла

Объектами облучения являлись образцы цветных металлов (висмут, индий, титан). Степень чистоты металлов исследовалась на спектрометре энергий рентгеновского излучения СЕР-01 «ElvaX» согласно методике МВИ.МН 4092-2011 и составила для висмута 98,998 %, индия 99,908 % и титана 99,379 %. Облучаемая поверхность образцов указанных металлов шлифовалась и обезжиривалась.

Исследования размерных характеристик получаемых частиц проводили с использованием атомно-силового микроскопа NT-206. Сканирование проводилось на воздухе, при нормальных условиях и комнатной температуре с использованием кантилевера CSC 38/AIBS жесткостью 0,03 Н/м. Образцы для исследования представляли собой покровное стекло с высушенной на нем пробой коллоидного раствора наночастиц металла, полученных методом лазерной абляции. Обработка полученных АСМ-изображений, проводилась при помощи оригинальных компьютерных программ, позволяющих получить профильные сечения топографии поверхности. Визуализация результатов производилась в виде полутонных изображений.

Для исследования морфологии поверхности и размеров наночастиц проводилось их осаждение на покровные стёкла путем выпаривания водного коллоидного раствора в сушильном

шкафу при температуре 100 °С. Частицы наносились каплями, по 0,1 мл, из концентрированного водного раствора наночастиц металла. Каждая капля на подложке выдерживалась в сушильном шкафу до полного высыхания и образовывала соответствующий слой. Количество слоёв составляло 5.

Концентрация наночастиц в коллоидных растворах определялась по оптической плотности на спектрофотометре Jasco V-650. Полученные спектры поглощения представлены на рис. 2.

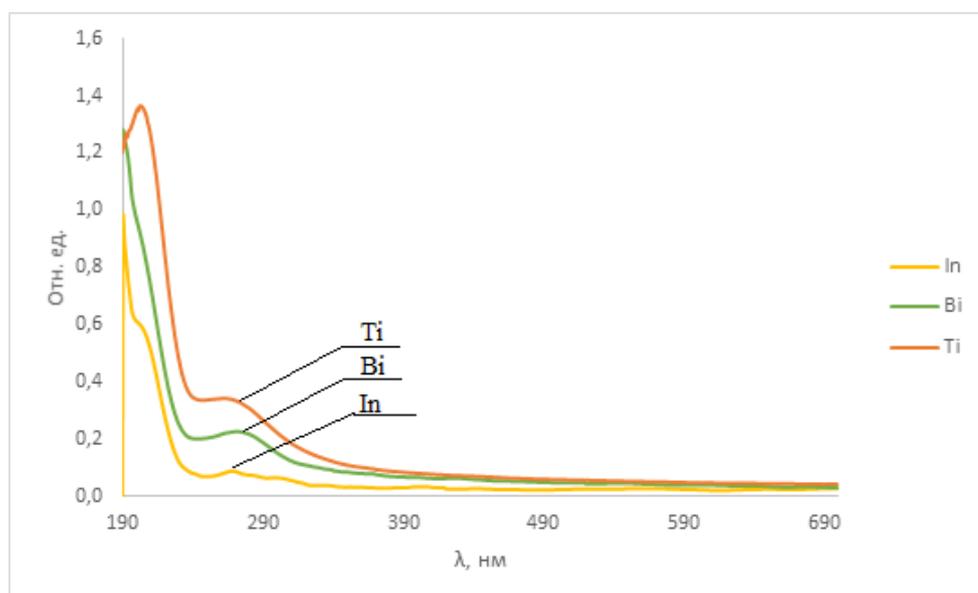


Рис. 2. Спектры поглощения водных растворов наночастиц индия, висмута и титана

Как видно из рисунка, наблюдаемые максимумы поглощения индия, висмута и титана расположены в УФ-области и соответствуют 274, 281 и 275 нм соответственно. Максимумы в области 190-200 нм соответствуют поглощению кварцевой кюветы спектрофотометра. Следует отметить, что оптическая плотность и цвет полученных коллоидных растворов аблированных наночастиц металлов отличается: для индия — лимонный, для висмута — коричнево-жёлтый, а для титана — прозрачный с опалесценцией, что указывает на различие свойств металлов.

Как известно, для наночастиц существует зависимость оптической плотности раствора от определённых размеров наночастиц. При этом, наличие в растворе наиболее мелких (3-10

нм) изолированных наночастиц, характеризуется узкой и интенсивной полосой поглощения [1]. Увеличение размеров наночастиц сопровождается батохромным сдвигом и расширением основной полосы поглощения. Наблюдаемые на рис. 2 пологие максимумы могут быть обусловлены наличием разноразмерных наночастиц исследуемых металлов.

Для выяснения размеров и формы осаждённых наноструктур исследовались микроморфология поверхности на АСМ. На рис. 3-5 приведены АСМ-изображения наноструктур металлов полученных при выпаривании 500 мкл коллоидного раствора (5 слоёв), что соответствует концентрации $0,1-0,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

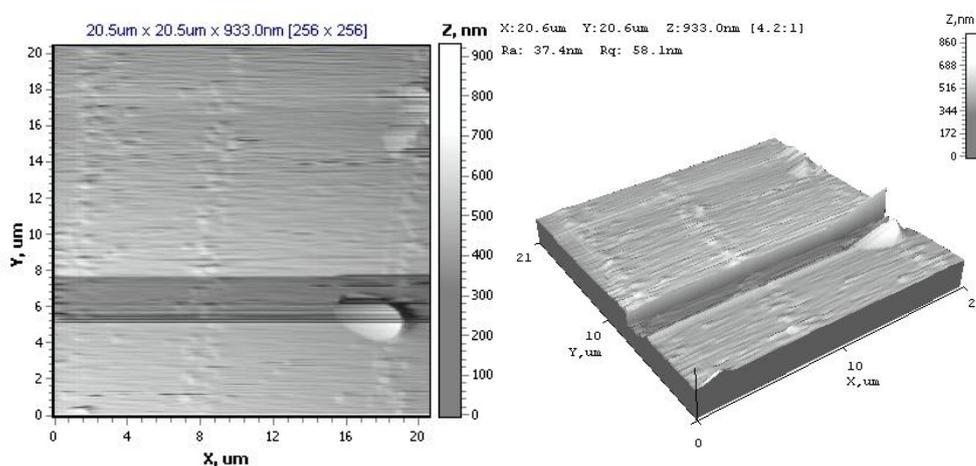


Рис. 3. АСМ изображения наноструктур висмута

На рис. 3 представлено изображение наноструктур висмута на поверхности стеклянной подложки. Как видно, на снимке присутствуют как обособленные крупные, так и образующие некое подобие цепочек, скопления меньших по размеру сферических частиц. Средний размер наблюдаемых наночастиц варьируется в пределах 40-60 нм. В нижней части полученного изображения наблюдается дефект (провал по всей длине оси X и шириной от 4 до 8 микрометров по оси Y). Наличие провала может быть связано с выделяющейся на фоне общей картины, по оси Z, частицы металла неправильной формы. Конгломераты (в форме цепочек) малых частиц наблюдаются как обособленно от крупных частиц (левая часть изображения), так и между крупными частицами.

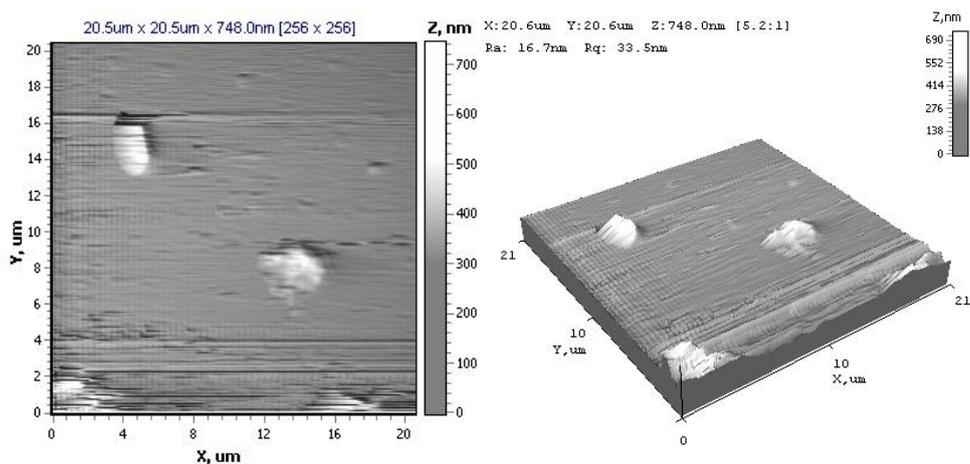


Рис. 4. АСМ изображения наноструктур индия

На рис. 4 приведены АСМ-изображения наночастиц индия. Для индия характерно наличие достаточно крупных обособленных частиц близких к прямоугольной форме, с примыкающим к ним множеством мелких рассеянных частиц. Средний размер данных наночастиц составляет порядка 15-30 нм.

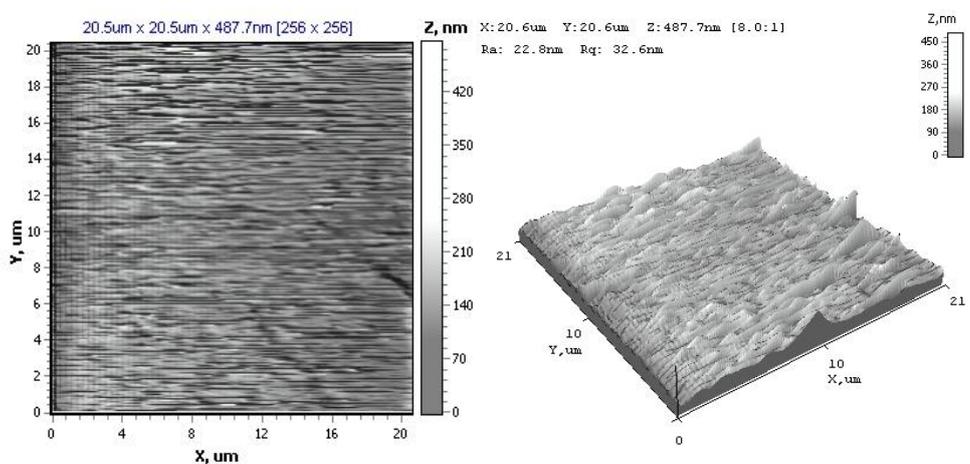


Рис. 5. АСМ изображения наноструктур титана

Изображения наноструктур титана представлены на рис. 5. Как видно, у титана наблюдаются наиболее невыразительные АСМ изображения. Фронтальные АСМ снимки из-за обилия срывов не дают четкого понятия о структуре поверхности, тогда как боковая 3D проекция показывает наличие сплошного покрытия из мелких (до 30 нм) игольчатых наночастиц с вкраплениями более массивных (до 100 нм).

Размерность осажденных наночастиц исследуемых металлов в плоскости Z и процентное соотношение их размеров представлены на гистограмме (рис. 6). Для чистоты статистики исключены 5 % крайних левых и правых эмпирических данных.

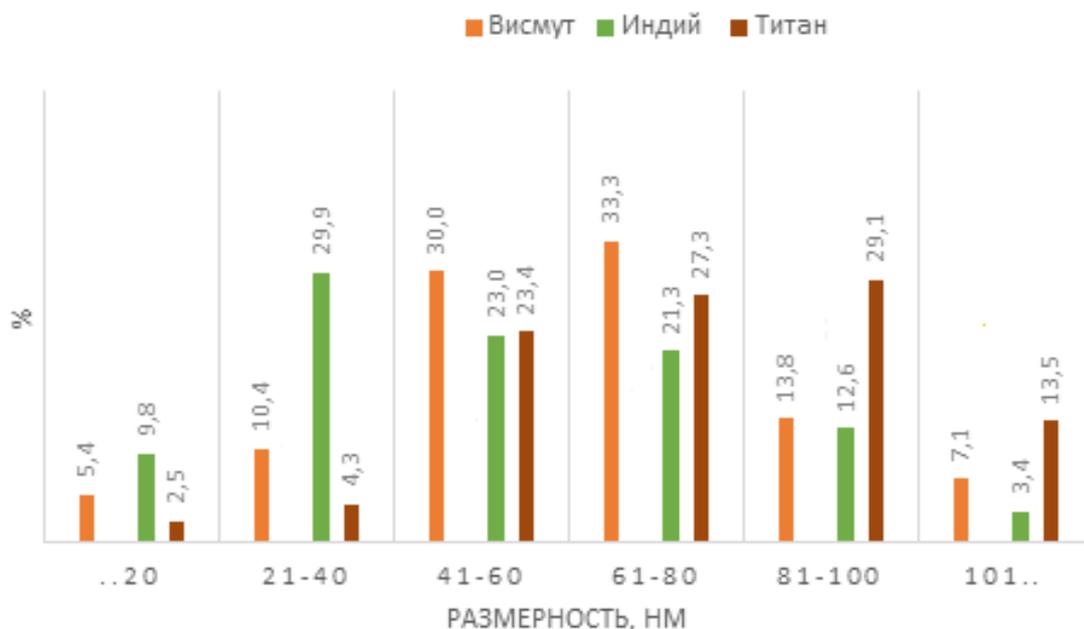


Рис. 6. Гистограмма распределения размерностей полученных наночастиц металлов

Из гистограммы следует, что малая доля частиц всех образцов соответствуют размерности до 20 нм (не более 10% для каждого металла). Полученные наночастицы висмута, индия и титана обобщенно имеют нормальное распределение без явно выраженного пика, при этом размерность большинства наночастиц находится в диапазоне 41-80 нм.

Следует также отметить, что размерность до 100 нм превалирует во всех исследованных образцах металлов, что позволяет говорить о наноразмерности получаемых частиц и суспензий на их основе.

Выводы:

Методом лазерной абляции в жидкости получены коллоидные растворы наночастиц индия, висмута и титана, спектры поглощения которых расположены в УФ-области и отличаются максимумами поглощения и оптической плотностью.

На основе анализа снимков АСМ установлена морфология наноструктур индия, висмута и титана. Показано, что при одинаковых условиях абляции форма и размеры полученных

наночастиц различаются, что может быть связано с физико-химическими свойствами металлов.

Изучено размерное распределение наночастиц исследуемых металлов. Показано что большинство наночастиц каждого металла находится в диапазоне 41-80 нм и соответствует нормальному распределению.

Литература

1. Сальседо, К.А. Адсорбция из растворов на поверхности частиц серебра / Сальседо К.А., Цветков В.В., Ягодовский В.Д. // Журнал физической химии. - 1989. - Т.LXIII. - №12. – С. 3295-3299.
2. Иванов, А.М. Получение наночастиц при лазерной абляции металлических поверхностей в жидкости и исследование полученных структур оптическими методами / А.М. Иванов, Н.А. Мыслицкая, М.С. Капелевич // Изв. КГТУ. - 2011. - № 23. - С. 18-24.
3. Симакин, А. В. Образование наночастиц при лазерной абляции твердых тел в жидкостях / А.В. Симакин, В.В. Воронов, Г.А. Шафеев // Тр. ин-та общ. физики им. А. М. Прохорова. - 2004. - Т. 60. - С. 83-107.
4. Ануфрик, С.С. Морфология тонких пленок наночастиц золота и серебра, адсорбированных на стеклянных подложках из коллоидных растворов / С.С. Ануфрик [и др.] // Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии : сб. докладов XI Междунар. конф., Минск, 21-24 октября 2014 г. - Минск : Беларуская навука, 2014 - С.42-47.
5. Егоров, В.И. Исследование морфологических особенностей наночастиц серебра в приповерхностных слоях стекла при их синтезе методом термообработки в парах воды / В. И. Егоров [и др.] // Оптический журнал, -Т.80, -№ 3, -2013, - С.61-67.
6. Simakin A.V., Nanoparticles produced by laser ablation of solids in liquid environment / A.V. Simakin, V.V. Voronov, G.A. Shafeev, R. Brayner, F. Bozon-Verduraz // Chem Phys. Lett., 348, 182 (2001).

КВАНТОВЫЙ ВЫХОД И КОНСТАНТЫ РЕКОМБИНАЦИИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В КОЛЛОИДНЫХ CORE/SHELL КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$ И $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$

С.В. Асланов, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов

*ФГБОУ ВО Воронежский государственный университет, 394018, Россия,
г. Воронеж, Университетская площадь, 1.
e-mail: Windmaster7@yandex.ru

Abstract. Comparative analysis of influence of SiO_2 and ZnS shell on the luminescent properties of Ag_2S quantum dots passivated with 2-mercaptopropionic or thioglycolic acids was made. It is shown, that formation of core/shell provokes increase of QD's quantum yield and average luminescence lifetime. We also demonstrated that radiative recombination rate of Ag_2S QDs decreased after ZnS shell grown, because bottom of the conduction band of ZnS is slightly lower than QD's quantization levels. However, SiO_2 shell provided increase of radiative recombination rate, because of big bandgap of SiO_2 . In both situations, irradiative recombination rates decreased due to passivation of QD's interfaces, which serve as irradiative recombination centers.

В настоящее время создание квантовых точек (КТ), обладающих яркой размерно-зависимой люминесценцией в ближней ИК области, представляет собой высокий интерес для приложений люминесцентной сенсорики и биомедицины [1,2]. В связи с этим актуальной задачей является разработка методов увеличения квантового выхода люминесценции (QY) коллоидных КТ сульфида серебра, обладающих рекомбинационной размерно-зависимой люминесценцией в области 600-1300 нм, нетоксичных и нерастворимых в воде. Поскольку рекомбинационная ИК люминесценция КТ Ag_2S имеет интерфейсную природу [3,4], то формирование на их поверхности оболочек из кристаллов широкозонных полупроводников является эффективным методом управления их люминесцентными свойствами. Однако глубокое рассмотрение влияния формирующихся оболочек на характеристики люминесценции КТ Ag_2S на данный момент отсутствует.

В данной работе выполнен сравнительный анализ изменения люминесцентных характеристик КТ Ag_2S , покрытых тиогликолевой кислотой (TGA) и 2-меркаптопропионовой кислотой (2-MPA) при наращивании на их поверхности оболочек из ZnS или SiO_2 .

Образование оболочек подтверждали, как спектрально, так и путем анализа ПЭМ изображений (рис. 1). Все изученные образцы проявляли рекомбинационную ИК люминесценцию с QY от 0,01% до 8,0% (рис 2b). При этом наблюдалось увеличение QY люминесценции КТ Ag_2S при наращивании оболочек, которое сопровождалось увеличением среднего времени жизни люминесценции (рис. 2c). Полученные данные позволили вычислить константы рекомбинации, приведенные в таблице 1.

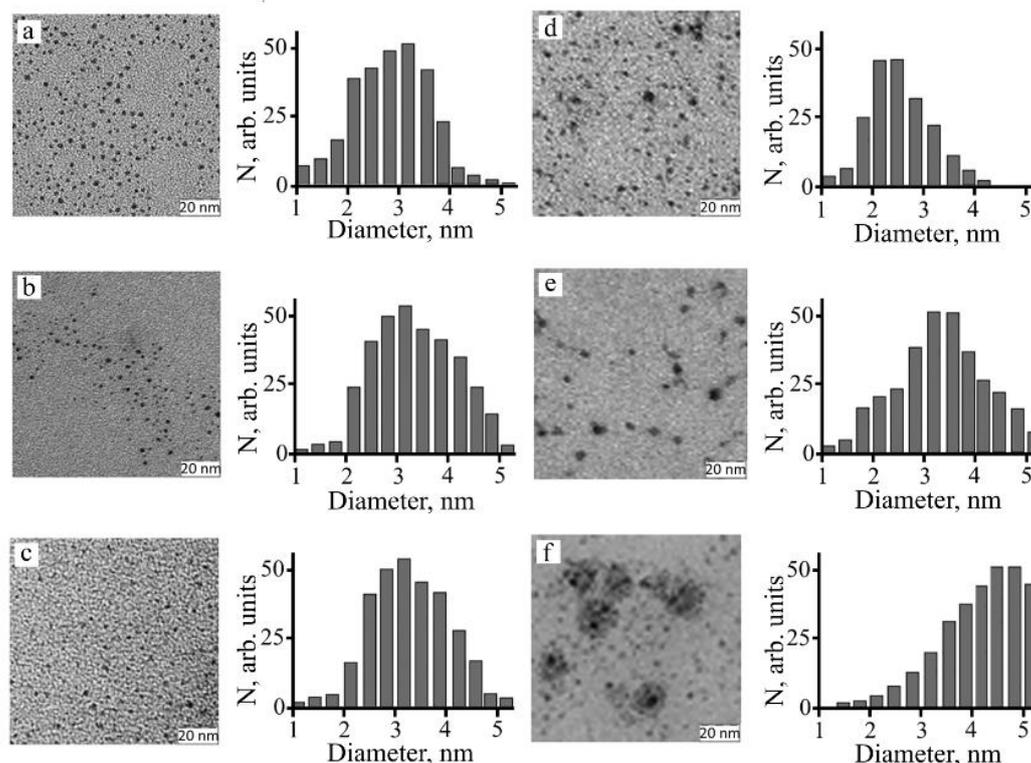


Рис. 1. ТЕМ изображения и гистограммы распределения по размерам коллоидных квантовых точек $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{-MPA}$ (a), $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}/2\text{-MPA}$ (b), $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/2\text{-MPA}$ (c), $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (d), $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}/\text{TGA}$ (e), $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{TGA}$ (f)

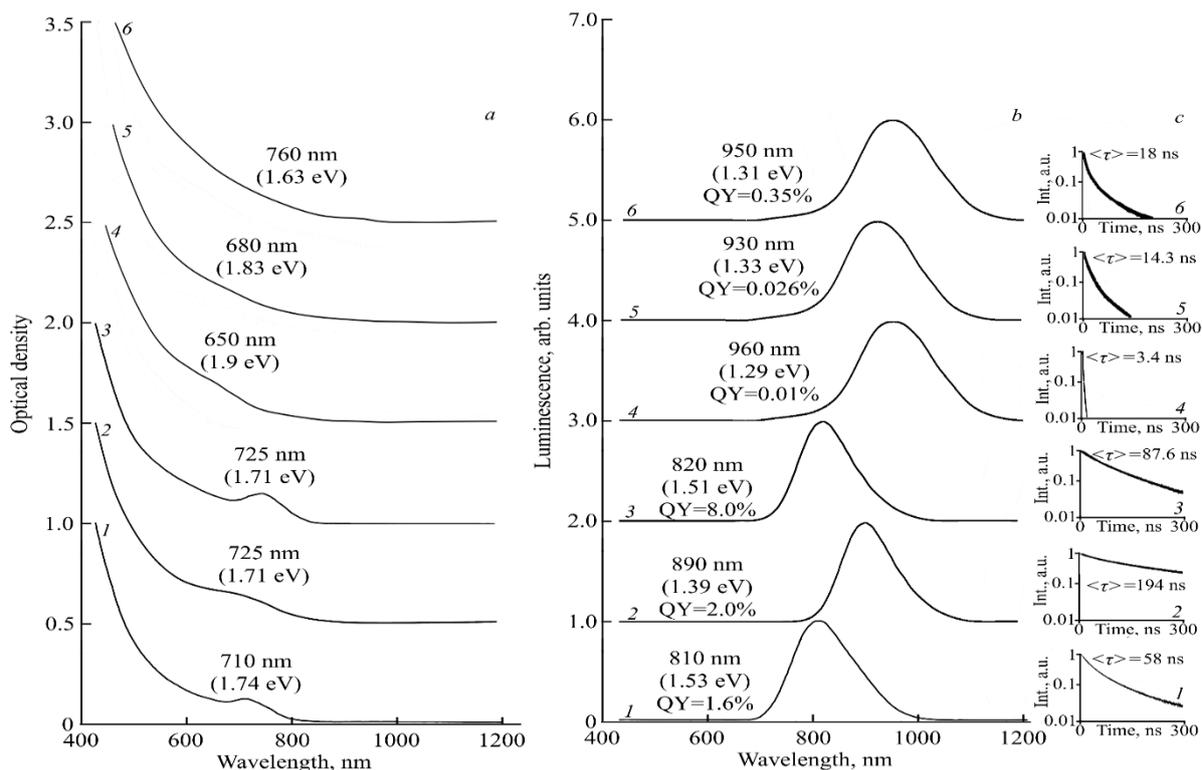


Рис. 2. Спектры поглощения (a), люминесценции (b) и кривые затухания люминесценции (c) изученных образцов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{-MPA}$ - 1, $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}/2\text{-MPA}$ - 2, $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/2\text{-MPA}$ - 3, $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ - 4, $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}/\text{TGA}$ - 5 и $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{TGA}$ - 6

Таблица 1. Средние времена жизни, квантовые выходы и константы рекомбинации люминесценции изученных образцов коллоидных КТ Ag_2S и core/shell $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$ и $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$

Наименование образца	$\langle \tau \rangle$, нс	QY, %	k_r , c^{-1}	k_{nr} , c^{-1}
$\text{Ag}_2\text{S}/2\text{-MPA}$	58	1.6	$2.76 \cdot 10^5$	$1.7 \cdot 10^7$
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}/2\text{-MPA}$	194	2.0	$1.03 \cdot 10^5$	$5.05 \cdot 10^6$
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/2\text{-MPA}$	87.6	8.0	$9.13 \cdot 10^5$	$1.05 \cdot 10^7$
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$	3.4	0.01	$2.97 \cdot 10^5$	$2.96 \cdot 10^8$
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}/\text{TGA}$	14.3	0.026	$1.82 \cdot 10^5$	$6.97 \cdot 10^7$
$\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{TGA}$	18	0.35	$1.95 \cdot 10^6$	$5.45 \cdot 10^7$

Для всех изученных образцов наблюдалась принципиальная закономерность. Несмотря на увеличение квантового выхода люминесценции, константа излучательной рекомбинации КТ

Ag_2S уменьшалась при наращивании оболочки ZnS , а рост квантового выхода, очевидно, связан с уменьшением константы безызлучательной рекомбинации, что объяснено пассивацией поверхностных дефектов КТ оболочкой и уменьшением количества центров безызлучательной рекомбинации. Этим же механизмом можно объяснить снижение константы безызлучательной рекомбинации в образцах с оболочками SiO_2 . Уменьшение константы излучательной рекомбинации в образцах с оболочкой ZnS объяснено взаимным расположением энергетических зон сульфида серебра и сульфида цинка (рис. 3).

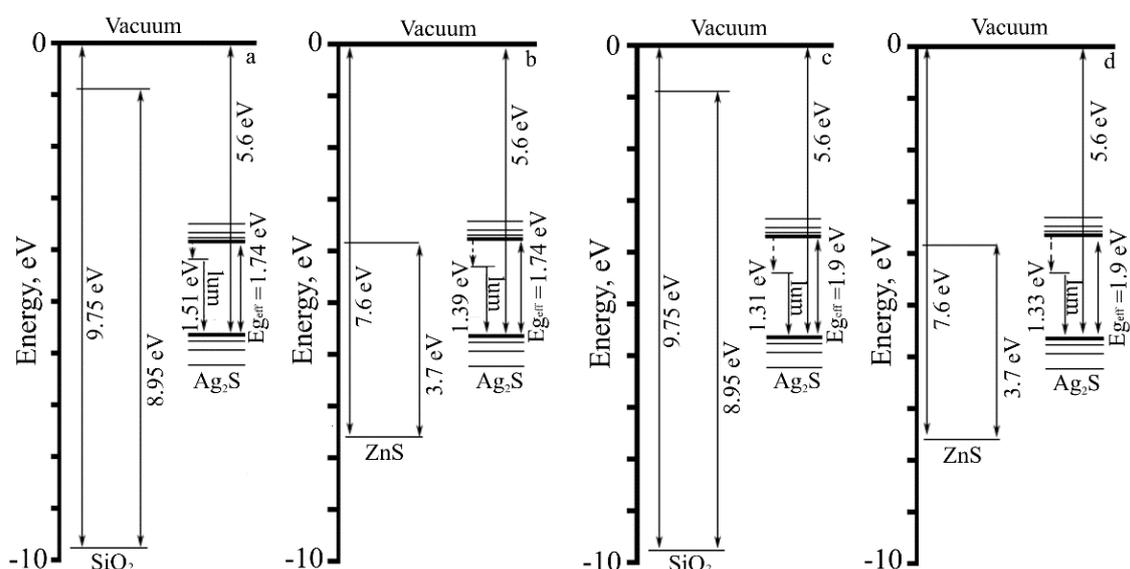


Рис. 3. Эмпирическая схема расположения энергетических зон сульфида серебра и сульфида цинка

Как видно из диаграммы, дно зоны проводимости массивного ZnS находится немного ниже уровней размерного квантования Ag_2S , что допускает проникновение носителей заряда в оболочку. В то же время, большая ширина запрещенной зоны диоксида кремния, делает подобный исход маловероятным, и приводит к локализации носителей заряда в ядре, обеспечивая более эффективную рекомбинацию, и следовательно – увеличение квантового выхода люминесценции и константы излучательной рекомбинации.

Таким образом, сравнение воздействия оболочек ZnS и SiO_2 на рекомбинационную люминесценцию квантовых точек

сульфида серебра, покрытых различными пассиваторами, показало, что применение оболочки ZnS, несмотря на увеличение квантового выхода, приводит к снижению эффективности излучательной рекомбинации, а увеличение квантового выхода люминесценции происходит за счёт пассивации поверхностных дефектов, служащих центрами безызлучательной рекомбинации. В то же время применение оболочек SiO₂ увеличивает квантовый выход люминесценции КТ Ag₂S как за счёт пассивации дефектов, так и за счёт обеспечения локализации носителей зарядов в ядре, и, следовательно, увеличения эффективности излучательной рекомбинации.

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

Литература

1. T. Frecker, et. al., ECS J. Solid State Sci. Technol, 5, R3019 (2016).
2. H. Jin, et. al., Biosens. Bioelectron, 92, 378 (2017).
3. O.V. Ovchinnikov, et. al., Opt. Quant Electron, 52, 198 (2020).
4. O.V. Ovchinnikov, et. al., Semiconductors, 49(3), 373 (2015).

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИОДОВ ШОТТКИ, ОБЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОНАМИ С ЭНЕРГИЕЙ 10 МЭВ

Н.М. Богатов, Л.Р. Григорьян, П.Г. Дубин, А.В. Кленевский

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

Abstract. The article presents the results of a study of the current-voltage characteristics of silicon carbide and silicon Schottky diodes irradiated with a flux of electrons with an energy of 10 MeV and accumulated doses of 100 Gy, 150 Gy, 200 Gy. It is shown that the electrophysical parameters of Schottky diodes based on silicon carbide do not have the scatter that is present in silicon Schottky diodes. The voltage value at which the Schottky diode turns on is higher for silicon carbide diodes than for silicon diodes. Silicon carbide Schottky diodes have a higher stability of electrophysical parameters with increasing radiation dose than silicon ones. In Schottky diodes based on p-type silicon, the effect of "radiation annealing" was observed at relatively low doses of radiation.

Разработка радиационно-стойких полупроводниковых структур – одно из перспективных направлений современной физики полупроводников. Актуальность этого направления возрастает в связи с развитием методов ядерной медицины и лучевой диагностики. В настоящее время в дистанционной лучевой терапии онкологических заболеваний применяются методики облучения, использующие малые поля ионизирующих излучений. Такие методики требуют высокой точности дозиметрических измерений, и соответствующих этим требованиям детекторов ионизирующего излучения (ДИИ) [1].

Электрофизические характеристики полупроводниковых ДИИ определяются свойствами материала и конструкцией. В научной литературе отмечаются преимущества ДИИ на основе арсенида галлия [2] и карбида кремния [3] по сравнению с ДИИ на основе кремния.

Целью работы является исследование изменения

вольтамперных характеристик диодов Шоттки на основе кремния и карбида кремния в результате облучения потоком электронов с энергией 10 МэВ и накопленными дозами 100 Gy, 150 Gy, 200 Gy.

Вольтамперные характеристики диодов Шоттки на основе кремния и карбида кремния

Измерялись вольтамперные характеристики (ВАХ) диодов Шоттки на основе кремния р-типа проводимости (модель SR360 в корпусе DO-201AD) и диодов Шоттки на основе карбида кремния (модель C3D10060A в корпусе TO-220). Измерения проводились с помощью измерителя параметров полупроводниковых приборов ИППП-1 с компьютерным программным обеспечением «LIDER». Анализ результатов измерений выполнялся с помощью ПО MS Excel.

Измеренные до облучения ВАХ диодов Шоттки на основе кремния показаны на рис. 1, а диодов Шоттки на основе карбида кремния показаны на рис. 2.

Исходные ВАХ диодов Шоттки на основе кремния имеют значительный разброс (рис. 1): напряжение U_0 , при котором диод Шоттки открывается, для образцов 1, 4 существенно меньше, чем для образцов 2, 3, 5, 6.

Исходные ВАХ диодов Шоттки на основе карбида кремния (рис. 2) не имеют разброса, наблюдающегося у кремниевых диодов Шоттки, их форма близка к идеальной. Значение U_0 для диодов из карбида кремния больше, чем для кремниевых диодов.

Исследуемые диоды Шоттки на основе кремния и карбида кремния облучались потоком электронов на линейном ускорителе ElektaSynergy в режиме его тестирования. Энергия электронов $E_e = 10$ МэВ, диапазон накопленных доз G в изоцентре полупроводниковых диодов составлял 100 Gy, 150 Gy, 200 Gy. После облучения измерялись вольтамперные характеристики диодов Шоттки.

Сравнение вольтамперных характеристик кремниевых диодов Шоттки до и после облучения проведено на рис. 3 и рис. 4, а диодов Шоттки на основе карбида кремния – на рис. 5, рис. 6 и рис. 7.

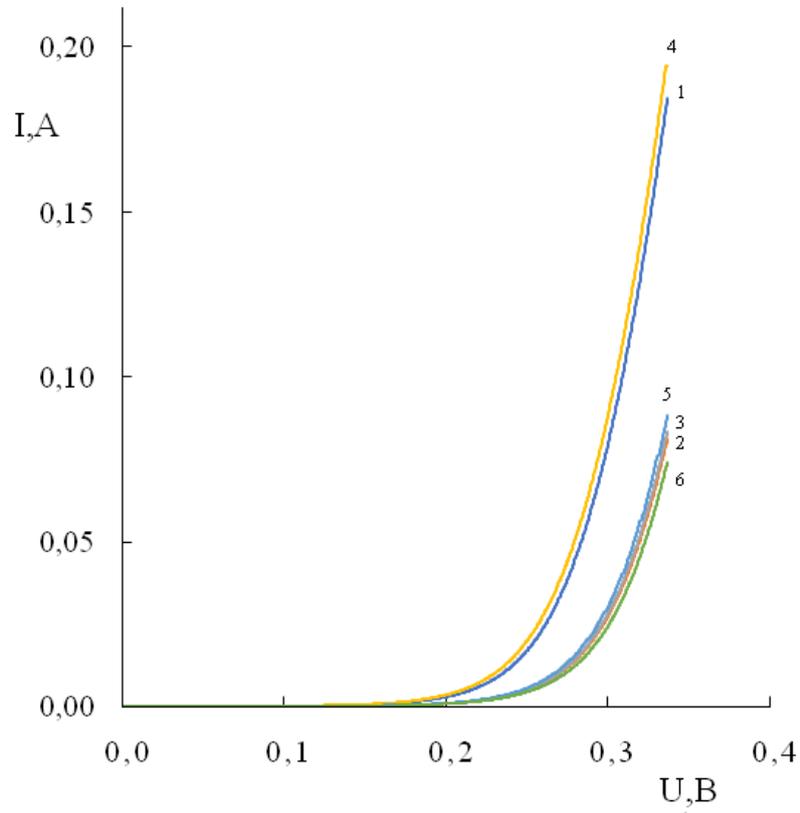


Рис 1. ВАХ кремниевых диодов Шоттки до облучения

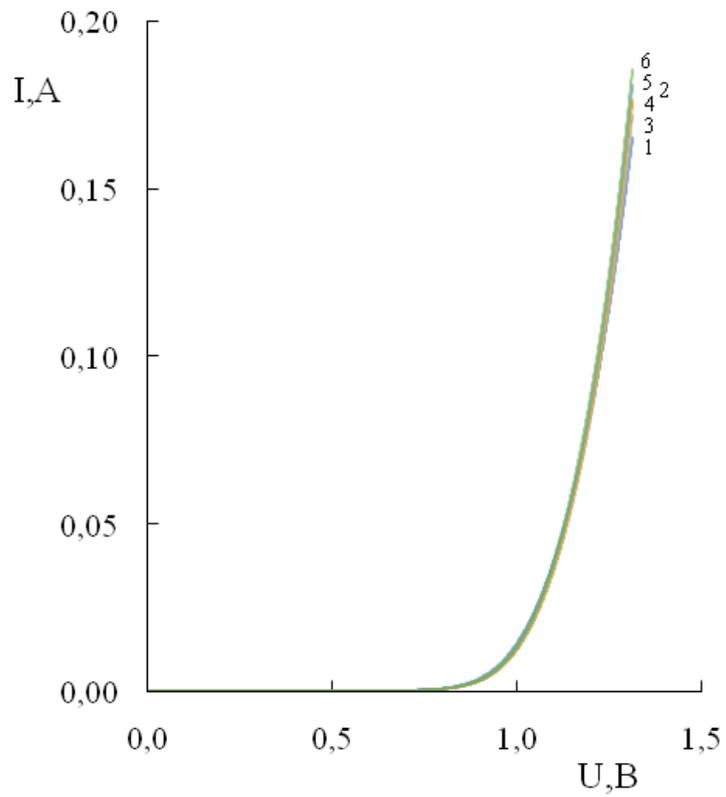


Рис 2. ВАХ карбидокремниевых диодов Шоттки до облучения

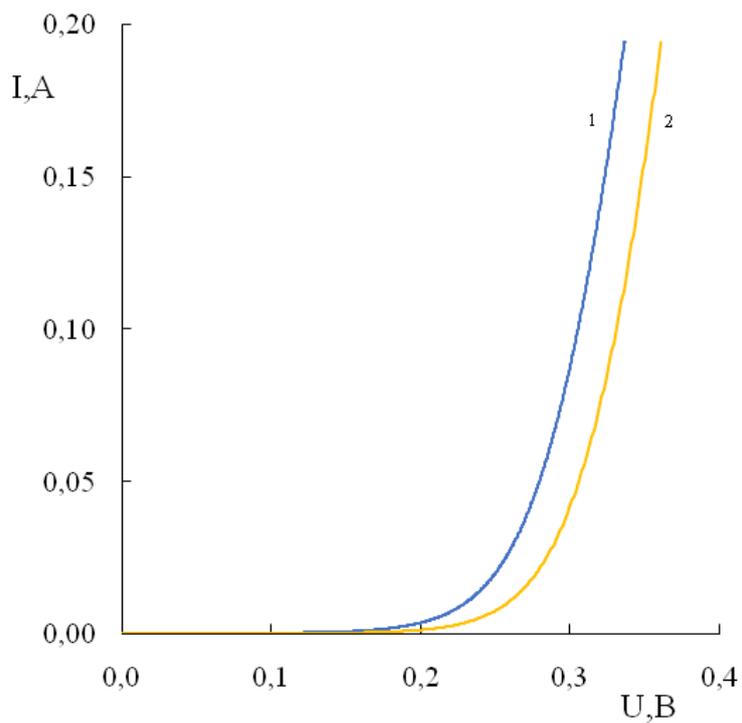


Рис 3. ВАХ кремниевого диода Шоттки:
1 – до облучения, 2 – после облучения с $G = 100$ Gy

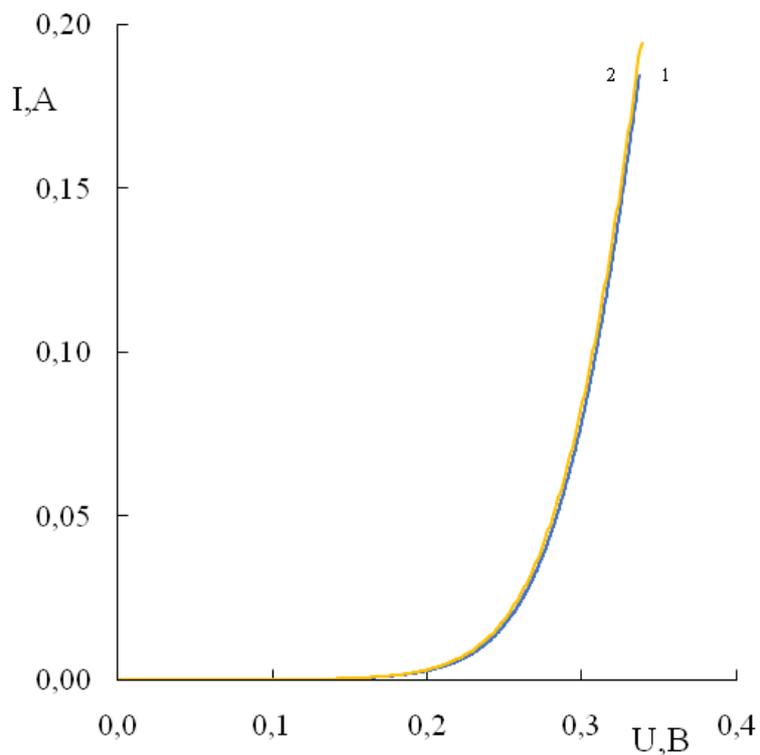


Рис 4. ВАХ кремниевого диода Шоттки:
1 – до облучения, 2 – после облучения с $G = 200$ Gy

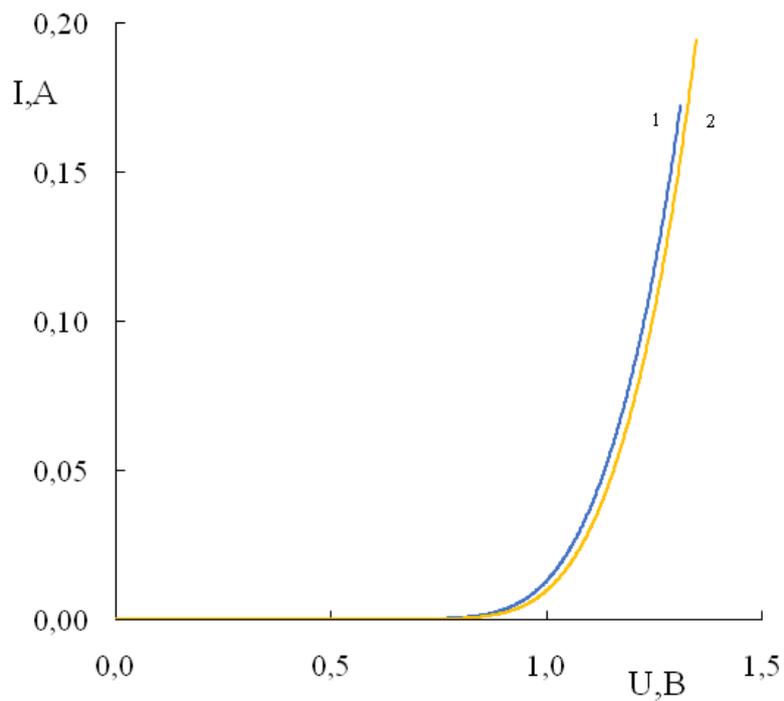


Рис 5. ВАХ карбидокремниевое диода Шоттки:
1 – до облучения, 2 – после облучения с $G = 100$ Gy

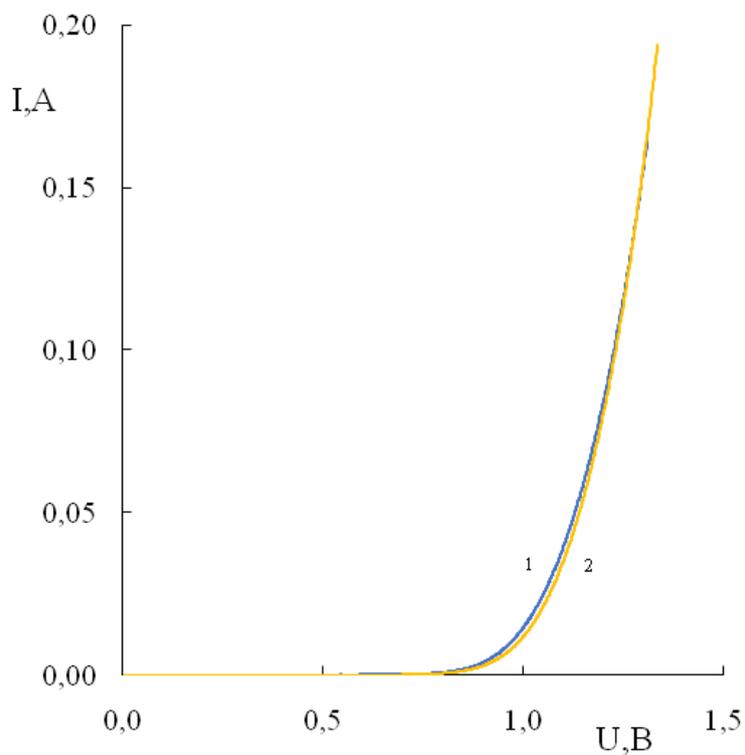


Рис 6. ВАХ карбидокремниевое диода Шоттки:
1 – до облучения, 2 – после облучения с $G = 150$ Gy

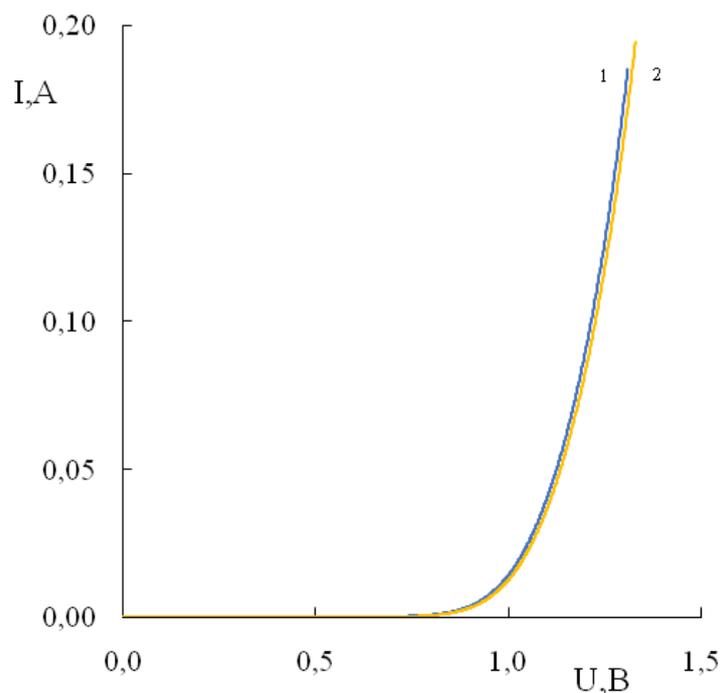


Рис 7. ВАХ карбидокремниевого диода Шоттки:
1 – до облучения, 2 – после облучения с $G = 200 \text{ Gy}$

У кремниевых диодов Шоттки наблюдается эффект «радиационного отжига»: значение U_0 после облучения электронами с энергией 10 МэВ и дозой 100 Gy больше, чем до облучения, (рис. 3). У диодов, облученных электронами дозой 200 Gy, этот эффект отсутствует (рис. 4).

У карбидокремниевых диодов Шоттки эффект «радиационного отжига» выражен слабо (рис. 5). Вольтамперные характеристики этих диодов мало изменились в результате облучения (рис. 6, рис. 7).

Заключение

Сравнительный анализ ВАХ кремниевых и карбидокремниевых диодов Шоттки до и после облучения электронами с энергией 10 МэВ показал, что полупроводниковые детекторы ионизирующего излучения на основе карбидокремниевых диодов обладают следующими преимуществами.

Электрофизические параметры диодов Шоттки на основе карбида кремния не имеют разброса, присутствующего у кремниевых диодов Шоттки.

Значение напряжения, при котором диод Шоттки открывается, для диодов из карбида кремния больше, чем для

кремниевых диодов.

Карбидокремниевые диоды Шоттки обладают более высокой стабильностью электрофизических параметров при увеличении дозы облучения, чем кремниевые.

Таким образом, диоды Шоттки на основе карбида кремния являются более эффективными при эксплуатации в условиях воздействия ионизирующим излучением по сравнению с диодами Шоттки на основе кремния.

Эффект «радиационного отжига» диодов Шоттки на основе кремния р-типа проводимости, вероятно, обусловлен увеличением потенциального барьера перехода металл-полупроводник из-за накопления акцепторных радиационных дефектов в области перехода при относительно небольших дозах облучения.

Литература

1. Кленевский А.В., Богатов Н.М. Влияние величины активного объема и типа детектора ионизирующих излучений на результаты измерений процентных глубинных доз малых фотонных полей // Медицинская техника. 2019. №2. С.35 – 38.
2. Прудаев И.А., Верховлетов М.Г. Нелинейность вольт-амперных характеристик однородных компенсированных детекторных структур из GaAs // Письма в ЖТФ. 2019. Т.45. В.11. С.37 – 40.
3. Emtsev V.V., Ivanov A.M., Kozlovski V.V., Lebedev A.A., Oganessian G.A., Strokan N.B., Wagner G. Similarities and distinctions of defect production by fast electron and proton irradiation: Moderately doped silicon and silicon carbide of n-type // Физика и техника полупроводников. 2012. Т.46. В.4. С. 473 – 481.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ОКСИДОМ МАРГАНЦА (III) НА СТРУКТУРУ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $0.7\text{BiFeO}_3\text{-}0.3\text{PbTiO}_3$

Н.А. Болдырев¹, Ю.А. Юрасов², Л.А. Шилкина¹, Л.А. Резниченко¹

¹НИИ физики ЮФУ, Россия, 244090, г.Ростов-на-Дону, пр.Стачки 194

²Южный научный центр РАН, Россия, 344006, г.Ростов-на-Дону, пр.
Чехова, 41

Abstract. Pure and modified by Mn_2O_3 ceramics samples of solid solutions of the binary system $0.7\text{BiFeO}_3\text{-}0.3\text{PbTiO}_3$ were obtained by two-step solid-phase synthesis with following sintering using conventional ceramic technology. The regularities of the formation of their crystal structure, dielectric and relaxation characteristics have been studied in a wide range of temperatures and frequencies. An explanation for the observed effects is proposed.

Данная работа посвящена изучению структуры и свойств ГР бинарной системы $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$, в которой в качестве первого компонента выступил мультиферроик BiFeO_3 , а второго – сегнетоэлектрик PbTiO_3 со структурой типа перовскита. Как показали наши ранние исследования [1], модифицирование Mn-содержащими соединениями зачастую приводят к усилению процессов, связанных с максвелл-вагнеровскими поляризацией и релаксацией. Для описания данных явлений общей моделью на сегодняшний день является формула Гаврильяка-Негами (1) для аппроксимации релаксации в сегнетопьезоматериалах [2]. Варьируя параметры α и β в пределах $[0;1]$, можно получить законы Дебая ($\alpha = 0, \beta = 1$), Коула-Коула ($0 \leq \alpha \leq 1, \beta = 1$) и Девидсона-Коула ($\alpha = 0, 0 \leq \beta \leq 1$).

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha})^\beta} \quad (1)$$

где ε^* - полная комплексная диэлектрическая проницаемость; $\omega = 2\pi f$ – угловая частота [рад/с]; ε_s - значения ε при $\omega \rightarrow 0$ (низкочастотная (НЧ) область); ε_∞ - значения ε при $\omega \rightarrow \infty$ (высокочастотная (ВЧ) область); τ - наиболее вероятное время релаксации [с].

В работах [3] было отмечено, что сквозная проводимость

затрудняет исследование поляризационных процессов вследствие внесения дополнительного вклада в мнимую часть диэлектрической проницаемости. Это влияет на вид частотных или температурных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь, $tg\delta$, или мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости, ε'' , по которым определяются энергии активации. В [4] было предложен способ исключения влияния сквозной проводимости за счет введения в мнимую часть ε'' сингулярного члена:

$$\varepsilon'' = \varepsilon'' + \frac{\gamma_{st}}{\omega\varepsilon_0}, \quad (2)$$

где ε_0 – диэлектрическая постоянная $\approx 8,85 \cdot 10^{-12}$ [Кл²/Н*м²]; γ_{st} – электропроводность при $\omega \rightarrow 0$ ($\gamma'_{\omega \rightarrow 0}$). В случае, когда релаксаторы и носители заряда при сквозной электропроводимости не взаимодействуют, такой подход позволяет описать релаксационные процессы с достаточной точностью.

Экспериментальные результаты и обсуждение. Чистые (BFPT) и модифицированные сверхстехиометрически 0.5 масс. % Mn₂O₃ (BFPTM) ТР системы 0.7BiFeO₃-0.3PbTiO₃ были изготовлены методом твердофазных реакций обжигом в две стадии с промежуточным помолом и последующим спеканием. Все исследуемые ТР принадлежат морфотропной области (МО) с сосуществующими ромбоэдрической (Рэ) и тетрагональной (Т) фазами. ТР беспримесны, а доля Т фазы в BFPT немного превышает долю Т фазы в BFPTM.

Модифицирование привело к снижению температуры Кюри в область низких температур (с 857 К до 819 К), а также к уменьшению значений $\varepsilon'/\varepsilon_{0max}$ при $T = T_K$ почти на 25 %. Также на зависимостях $tg\delta(T)$ в температурной окрестности (350 ÷ 500) К наблюдается аномалия, проявляющаяся в сильной частотной дисперсии локальных максимумов $tg\delta$. Указанные дополнительные экстремумы имеют релаксационный характер, который достаточно хорошо описывается моделями Коула-Коула, Гаврилика-Негами. При расчете коэффициентов в температурном диапазоне (405 ÷ 469) К нами использовалась аппроксимационная модель Гаврилика-Негами. При повышении температуры для улучшения сходимости нами была использована

формула Гаврилиака-Негами (1) с учетом сингулярного члена (2). На рис. 1 представлены примеры зависимостей $\varepsilon'/\varepsilon_0(f)$, $\text{tg}\delta(f)$, $\gamma'(f)$ (а) и $\varepsilon''/\varepsilon_0(\varepsilon'/\varepsilon_0)$ чистых и модифицированных образцов для крайних температур 405 К и 469 К.

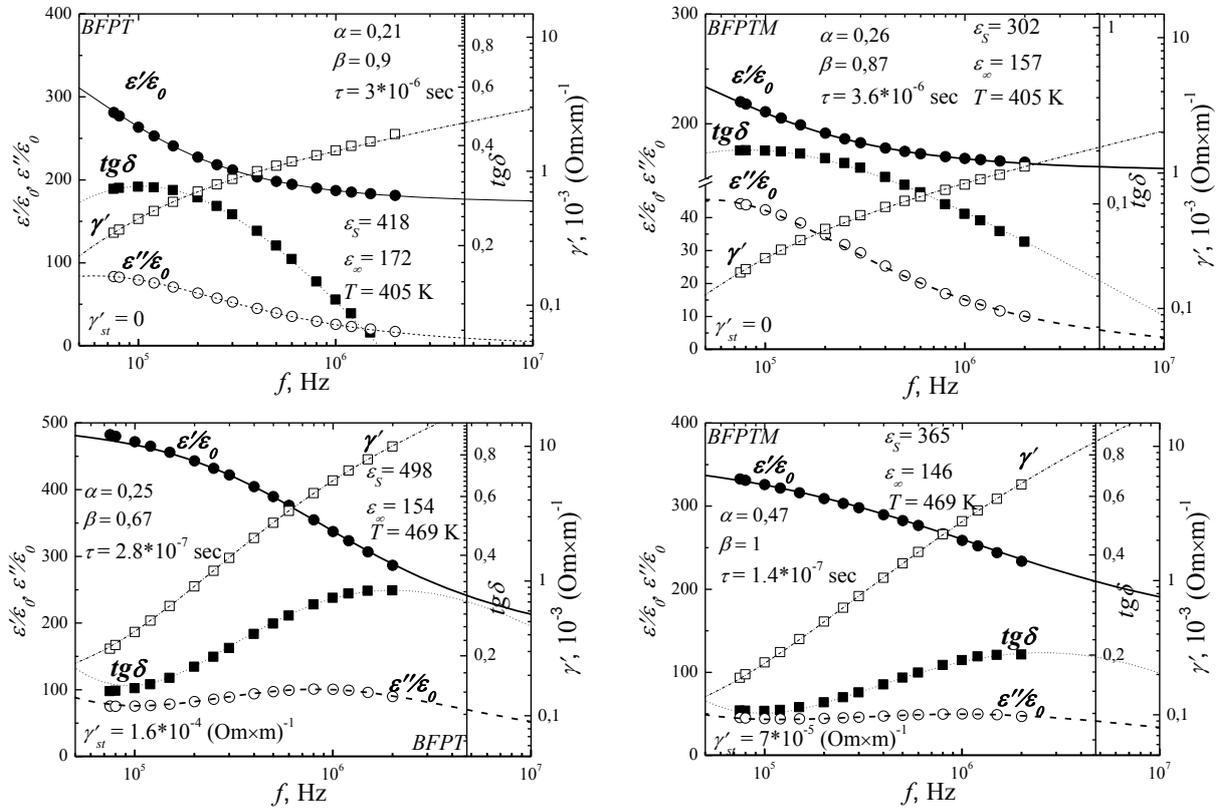


Рис.1. Зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0(f)$, $\text{tg}\delta(f)$, $\gamma'(f)$ (а) и $\varepsilon''/\varepsilon_0(\varepsilon'/\varepsilon_0)$ чистых и модифицированных образцов при температурах 405 К и 469 К. Точками показаны экспериментальные данные, прямыми – расчетные.

Характер представленных зависимостей соответствует «слабому» релаксационному процессу [3]. Введение модификатора привело к понижению значений ε_∞ и ε_s . Удовлетворительное схождение аппроксимированных кривых и экспериментальных точек при $T \geq 421$ К обеспечивается использованием скорректированной модели Гаврилиака-Негами с учетом вклада сквозной проводимости. Согласно [4], физической основой модели могут выступать максвелл-вагнеровские поляризация и релаксация в электрически неоднородной матричной системе с ячейками из изодиаметричных зерен керамики, окруженных тонкими слоями (оболочками) с малой [1] или большой [5] проводимостью и отличной от зерен диэлектрической проницаемостью. Вариация проницаемостей,

проводимостей и толщин зерен и оболочек приводит к широкому распределению времен релаксации и обуславливает большие величины диэлектрической проницаемости и проводимости и недебаевскую релаксацию в исследуемых керамиках. Время релаксации в них снижается с ростом температуры, в то время как γ'_{st} растет.

Выводы и заключение. Установлено, что модифицирование данного ТР Mn_2O_3 приводит к сдвигу фазовой диаграммы керамики в сторону $BiFeO_3$, сильному смещению T_K в низкотемпературную область, уменьшению величины максимума на зависимостях $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$. Было установлено, что аномалии на зависимостях $tg\delta(T)$ в температурной окрестности (350 ÷ 500) К вызваны слабыми релаксационными процессами, хорошо аппроксимирующимися при помощи модели Гаврилиака-Негами с учетом вклада сквозной проводимости.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание в области научной деятельности, Южный федеральный университет, 2020 г.).

Литература

1. Boldyrev N.A., Pavlenko A.V., Reznichenko L.A., Verbenko I.A., Konstantinov G.M., Shilkina L.A. Inorganic Materials 52(1), 76 (2016)
2. Zorn, R. "Applicability of Distribution Functions for the Havriliak–Negami Spectral Function". Journal of Polymer Science Part B. 37 (10): 1043–1044 (1999)
3. А.С. Богатин Релаксационные поляризации: сильные и слабые процессы Физика твердого тела, том 54, вып. 1. С. 59.65 (2012).
4. I.P. Raevski, S.A. Prosandeev, A.S. Bogatin, M.A. Malitskaya, L. Jastrabik, J. Appl. Phys. 93, 4130 (2003)
5. O. Raymond, R. Font, N. Suarez-Almodovar, J. Portelles, J.M. Siqueiros. J. Appl. Phys. 97, 084 107 (2005).

БЫСТРЫЙ ЛЮМИНОФОР НА ОСНОВЕ ИАГ-Ce³⁺

В.А. Большухин, В.Н. Личманова, Н.П. Социн

ООО НПК "Люминофор"

141190, г. Фрязино Моск. обл. т/ф (495)7658061, inpec@mail.ru

Abstract. In this work, we investigated the possibility of synthesizing a phosphor with a short afterglow for scintillators, traveling beam systems, beam index tubes. The possibility of reducing the relaxation time of Ce³⁺ in YGG to two times with the introduction of co-activator impurities Yb Fe and variation of the oxidizing atmosphere during the synthesis of phosphor was shown. A green luminescent phosphor CLG-7 with an efficiency of 14 lm / W and a radiation relaxation (decay) time of up to 33 ns has been developed.

Люминофоры с малым временем релаксации излучения интересны как сцинтилляторы и как материал для экранов электроннолучевых приборов бегущего светового луча. Для излучательных центров Ce³⁺ обычно наблюдается быстрая люминесценция с малыми временами разгорания и затухания свечения.

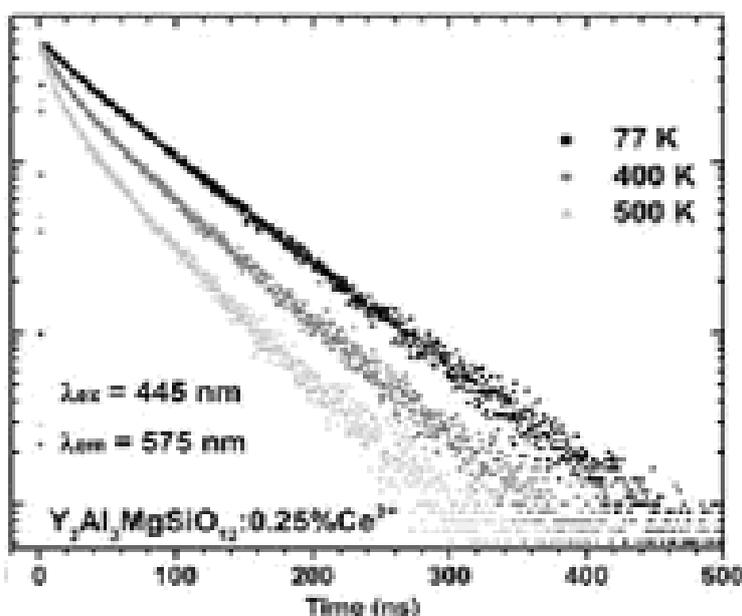


Рис.1. Затухание фотолюминесценции $Y_3Al_2MgSiO_{12}:Ce$ при различных температурах

Для гранатных структур, имеющих кубическую сингонию, характерно три разновидности катионных узлов, имеющих координационные числа 8, 6. и 4. Активирующий катион занимает обычно место в кристаллической решетке с координационным числом 8 [1]. Активация гранатов ионами церия Ce^{3+} является замечательным исключением из ряда лантаноидов, так как, его основной излучательный переход ${}^2E_g - {}^2F_{5/2}$ (${}^2F_{7/2}$) является разрешенным, с временами спонтанного распада несколько десятков наносекунд. Скорость распада зависит от симметрии ближайшего окружения активатора. При участии в кинетике возбуждения межзонных переходов центр свечения Ce^{3+} в процессе спонтанного излучения получает непрерывную подпитку энергией от рекомбинации свободных носителей заряда, относительно медленно мигрирующих к центру (с участием которого эта рекомбинация в основном и происходит).

Времена релаксации излучения Ce^{3+} в гранатных мелкокристаллических люминофорах целесообразно изучать по затуханию яркости свечения экспериментальных экранов (наиболее важно время полураспада), выполненных на стеклянных подложках, при плотности энергии возбуждения близкой к решаемой технической задаче (обычно это рабочие яркости $10^3 - 10^4$ кд/м²). В этом случае нивелируется разброс в определении временных характеристик люминофора за счет влияния рекомбинационных процессов в решетке граната.

В работе [2] приведены результаты исследований по затуханию фотолюминесценции Ce^{3+} в $Y_3Al_2MgSiO_{12}$ при возбуждении излучением СИД 445 нм, см. рис. 1. В работе установлен в основном экспоненциальный характер затухания на 3 порядка $I=I_0 \exp(-t/\tau)$ ($\tau = 53$ нс).

В настоящей работе исследования скорости затухания яркости свечения иттрий-алюмогаллиевых гранатов (ИАГГ) [3] проводились при импульсном (30 –100 нс) электронном возбуждении $E = 10$ кэВ, $j = 10 -100$ мкА/см² и комнатных температурах, так как процессы температурного тушения начинают проявляться в ИАГГ:Ce при $T > 320$ К.

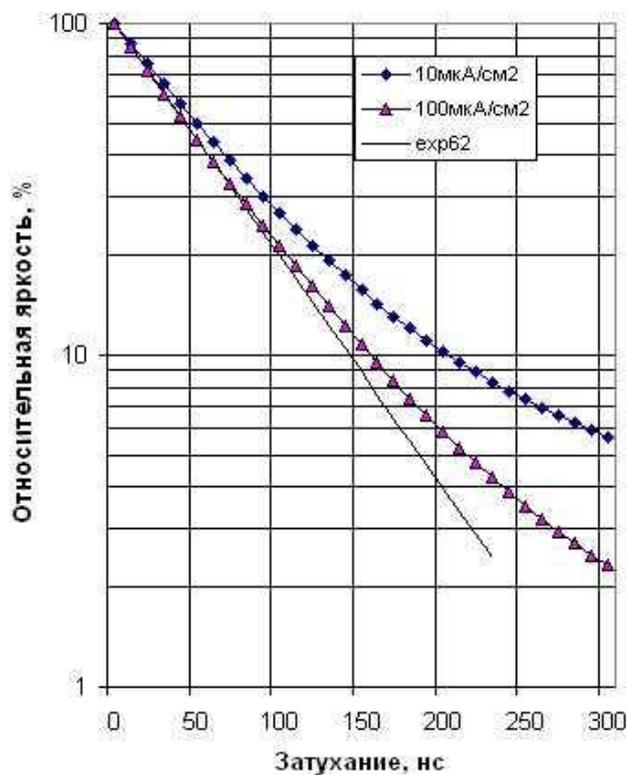


Рис.2. Затухание яркости свечения $Y_3(AlGa)_5O_{12}:Ce$ при плотностях 10 мкА/см² и 100 мкА/см²

На рис. 2 показаны кривые затухания катодолуминесценции $Y_3(AlGa)_5O_{12}:Ce$. Из анализа кривых следует, что затухание Ce^{3+} в гранатах при электронном возбуждении описывается сложной экспоненциально-гиперболической временной зависимостью, которая может приближаться к экспоненте (exp 62нс) при больших плотностях мощности возбуждения.

Отклонения от экспоненты в сторону гиперболической зависимости могут проявляются уже при полураспаде возбужденных состояний Ce^{3+} и особенно заметны на дальних стадиях затухания. Поэтому для оценки скоростных характеристик гранатов лучше использовать показатель экспоненты, который комплексно характеризует вероятности излучательных и безизлучательных переходов только в самом активаторном центре.

С целью повышения скоростных качеств люминофора и уменьшения времени релаксации излучения дополнительно к активирующей примеси Ce вводились в люминофор соактиваторы Yb и Fe , играющие роль гасителей и подавителей медленной рекомбинационной составляющей в затухании

люминесценции. Концентрация соактиваторов подбиралась так, чтобы примесь не перехватывала на себя энергию электронного возбуждения в кристалле, а лишь стимулировала активатор. При этом также варьировались окислительно-восстановительные условия синтеза люминофора, проводимого при температуре 1350С.

Объектом исследования был выбран ион Yb^{3+} , который при дополнительном введении в люминофор в небольших концентрациях до 0,1% ат. способствует заметному уменьшению времени релаксации возбуждённых состояний активатора до 2 крат.

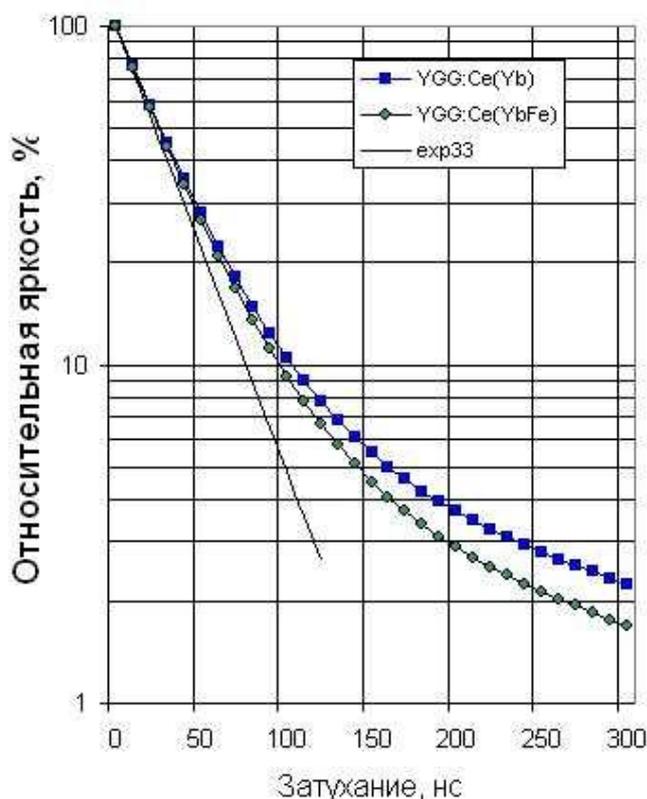


Рис.3. Затухание яркости свечения люминофоров $YGG:CeYb$ и $YGG:CeYbFe$

Нами был предложен состав короткозатухающего люминофора на основе алюмогаллата иттрия, активированного церием. Указанный люминофор дополнительно содержит ионы Fe^{+3} и Yb^{+3} , введенные в его основу, и соответствует следующей стехиометрической формуле $Y_{3-x-y}Ce_xYb_yAl_2Ga_{3-z}Fe_zO_{12}$. В анионную подрешетку граната на место иона галлия вводится изоморфный ион Fe^{+3} (их ионные радиусы очень близки $r_{Ga} = 0,6\text{А}$, $r_{Fe} = 0,63\text{А}$). Подобная замена, как было установлено нами,

сопровождается сокращением времени жизни излучательного центра Ce^{+3} до 33 нс.

На рис. 3 показаны кривые затухания гранатных люминофоров с дополнительно введенными в состав соактивирующими примесями Yb и Fe при возбуждении 100мкА/см^2 .

Из рисунка видно, что экспоненциальная составляющая затухания люминесценции значительно сократилась, с 62 нс до 33 нс, уменьшилось также участие рекомбинационных процессов в формировании медленных «хвостов» послесвечения. Эффективность катодолюминесценции при этом относительно уменьшилась, но не значительно, на 10-20%. Таким образом, предлагаемый состав люминофора позволяет сохранить высокую начальную эффективность люминофора.

Было показано, близкая к оптимальной эффективность свечения достигается при $[Ce] / [Yb] \approx 7$, тогда как оптимальная концентрация ионов железа должна быть в 30-50 раз меньше концентрации иона Ce^{+3} . Одновременное введение ионов Yb^{+3} и Fe^{+3} в основу люминофора позволяет увеличить на 10 нм полуширину спектра излучения Фл, сохранив его доминирующую длину волны $\lambda=526$ нм. Подобное изменение спектра способствует лучшему перекрытию люминофором видимой части оптического диапазона и позволяет увеличить яркость свечения.

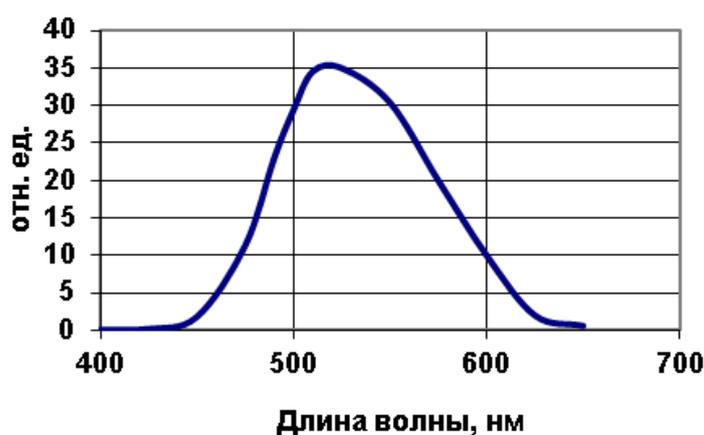


Рис.4. Излучение катодолюминофора КЛЗ-7

Синтезированные гранатные люминофоры отличаются высокой эффективностью люминесценции и высокой скоростью.

На рис. 4 показан спектр катодолюминесценции опытного образца КЛЗ-7 состава $Y_{3-x-y}Ce_xYb_y(AlGa)_{5-z}Fe_zO_{12}$.

Катодолюминофор обладает высокой скоростью разгорания свечения и быстрым затуханием $3 \cdot 10^{-8}$ сек., высокой устойчивостью к электронным пучкам с энергией 5-15 кэВ при плотностях тока до 100 мкА/см², обеспечивает светоотдачу при электронном возбуждении до 14 лм/Вт.

Выводы:

Показана возможность уменьшения времени релаксации люминофоров на основе $YGG:Ce$ с примесными добавками Yb , Fe

Разработан быстрый конкурентоспособный гранатный катодолюминофор с увеличенной на 8-15% импульсной яркостью свечения.

Литература

1. G. Menzer, Z. Kristallogr. 63 (1926) 157-158
2. V. Bachmann, C. Ronda, A. Meijerink, Chem. Mater. 21 (2009) 2077-2084.
3. Nakatsuka A., Yoshiase A., Yamanaka T. //Acta Crystallogr.B., 1999. V.55. №3. P. 266-272.

ПАРАМАГНИТНЫЕ ЦЕНТРЫ Cr^{3+} В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКЕ $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$

В.А. Важенин¹, А.П. Потапов¹, Г.С. Шакуров²,
А.В. Фокин¹, М.Ю. Артёмов¹

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

² Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского, Россия, 420029 Казань, ул. Сибирский тракт, 10/7
e-mail: vladimir.vazhenin@urfu.ru тел.(343)3899723

Abstract. The fine and hyperfine structures of the paramagnetic resonance spectrum of the trigonal Cr^{3+} centers in the chromium-doped $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ samples after annealing at low oxygen pressure have been studied.

Германат свинца $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ (PGO) является одноосным сегнетоэлектриком со структурным фазовым переходом второго рода, происходящим при температуре 450К [1], и интересен как хороший пироэлектрический материал. В сегнетоэлектрической фазе PGO демонстрирует реверсивную оптическую активность, линейно связанную со спонтанной поляризацией [1, 2], а в параэлектрической фазе эффект электрогирации, максимальный в кристаллах с примесью хрома [3]. Структура кристалла в сегнетоэлектрической фазе, состоящая из чередующихся слоев тетраэдров GeO_4 и битетраэдров Ge_2O_7 , встроенных в каркас ионов Pb^{2+} , получена авторами [4, 5]. Указанные слои ортогональны оптической оси C_3 , в элементарной ячейке находится шесть позиций Pb^{2+} тригональной симметрии (C_3) и три триклинной (C_1).

Интерес к исследованию данного кристалла обусловлен результатами работы [6], где утверждается, что повышение выходной лазерно-стимулированной восприимчивости ко второй гармонике кристаллов PGO связан, в частности, с присутствием в нем примесных ионов Cr^{3+} .

Монокристаллы PGO выращивались методом Чохральского на воздухе. Примесь хрома вводилась в виде оксида Cr_2O_3 , обогащенного изотопом ^{53}Cr (ядерный спин $I=3/2$) до 97.7%.

Концентрация хрома составляла 0.01-0.1 мол. %. Легирование приводило к увеличению коричневой составляющей желто-коричневых кристаллов. Отжиг образцов проводился в атмосфере азота в течение 5 часов при температуре 850 К с остаточным давлением кислорода 10^{-5} Ра. После отжига кристаллы приобретали зеленый оттенок.

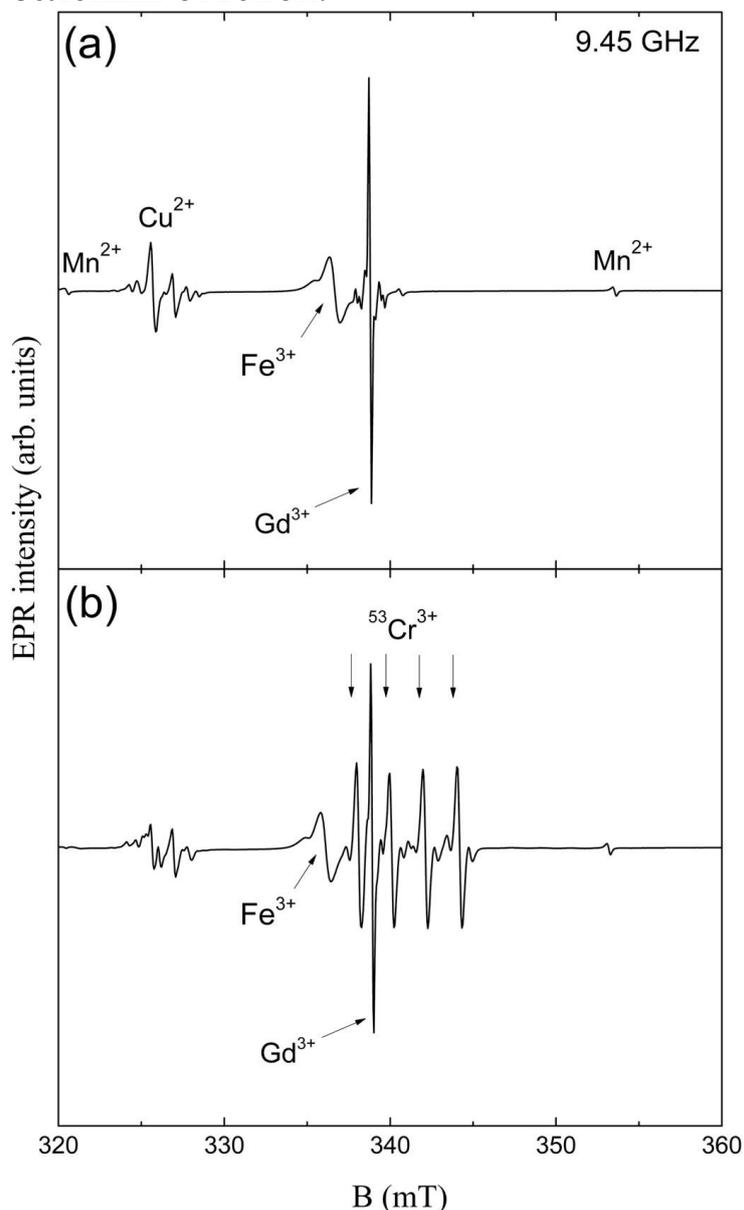


Рис. 1. ЭПР спектр исходного (а) и отожженного (б) кристалла PGO, легированного изотопом ^{53}Cr , при $V||C_3$ и температуре 120 К на частоте 9450 МГц

В кристаллах PGO, выращенных с примесью хрома, при комнатной температуре на частоте 9450 МГц спектр ЭПР ионов Cr^{3+} не наблюдается. Детектируются лишь слабые известные спектры тригональных центров Gd^{3+} [7], Fe^{3+} [8], Mn^{2+} [9] и

триклинных центров Cu^{2+} [10] (см. рис. 1а). Не удалось зарегистрировать ЭПР спектры ионов хрома в каких-либо зарядовых состояниях и при температуре жидкого гелия на высоких частотах (37–850 GHz).

После отжига при низком давлении кислорода образцы PGO на частоте 9450 MHz кроме сигналов Gd^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} и Cu^{2+} демонстрируют один электронный переход тригональных центров ($z\parallel C_3$) с параметрами $g_{\parallel}=1.976$, $g_{\perp ef}=3.894$ (300 K).

Наблюдаемая полярная угловая зависимость и приведенные значения g-фактора позволяют отнести указанный сигнал к переходу $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ центров со спином $S=3/2$ и большим начальным расщеплением. Расщепление сигнала на четыре компоненты с параметрами, характерными для Cr^{3+} , обусловлено сверхтонким взаимодействием с собственным ядерным спином ($I=3/2$). Наличие парамагнитного центра с $S=3/2$ и вышеуказанным сверхтонким взаимодействием является прямым доказательством появления в кристалле после отжига трехзарядных ионов хрома. Отжиг таких образцов в воздухе приводит к исчезновению описанных центров Cr^{3+} .

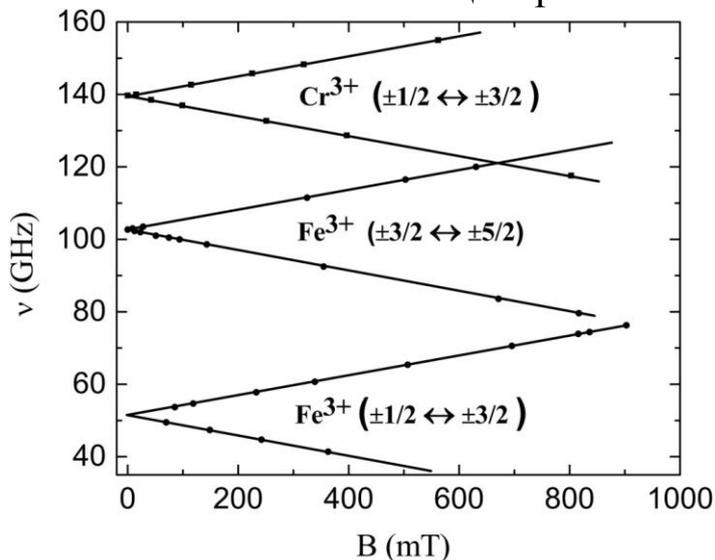


Рис. 2. Частотно-полевые зависимости переходов тригональных центров Fe^{3+} и Cr^{3+} при 4.2 К и $B\parallel C_3$

На рис. 2 приведены частотно-полевые зависимости тригональных центров Cr^{3+} и Fe^{3+} , зарегистрированные на частотах больше 40 GHz. Как видно, расщепление в нулевом магнитном поле основного состояния центров Cr^{3+} при 4.2 К равно $2b_{20} = 139.7$ GHz, где b_{20} – параметр тонкой структуры

спинового гамильтониана. Важно заметить, что на этой частоте сигналы Cr^{3+} , как и в X-диапазоне, наблюдаются только на отожженных образцах (рис. 3).

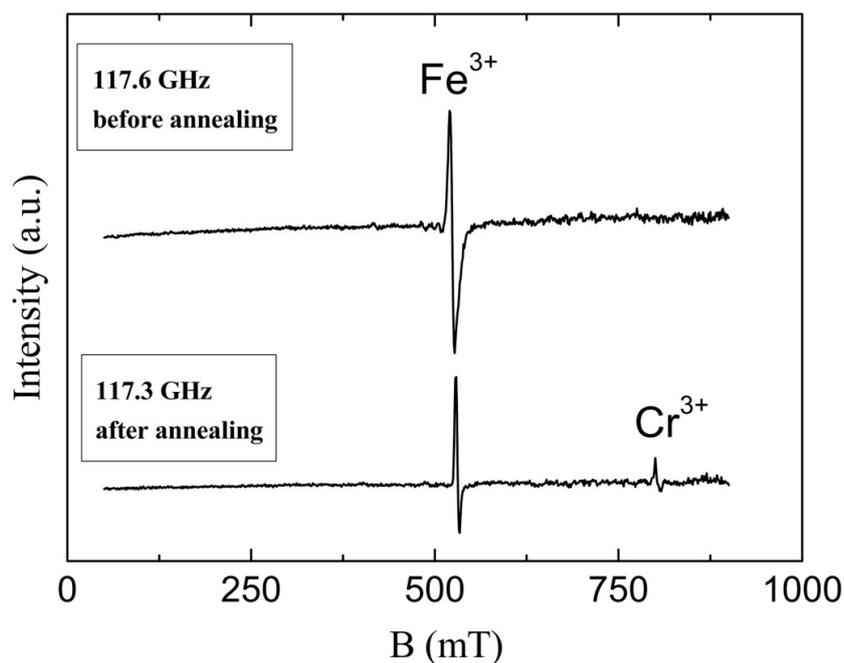


Рис. 3. Спектр ЭПР центров Fe^{3+} и Cr^{3+} на высоких частотах при 4.2 К и $\text{V}\parallel\text{C}_3$ до и после отжига при низком давлении кислорода

Величины параметра $2b_{20}$ при температурах 80 К - 140.9 GHz и 200 К - 143.7 GHz измерены А. Мирзаханьяном. При комнатной температуре $2b_{20}\approx 146$ GHz, $g_{\parallel}=1.976(1)$, $g_{\perp}=1.949(1)$.

На рис. 4 приведены расчетные спектры (положения и относительные интегральные интенсивности переходов) центров Mn^{2+} [9], Fe^{3+} [8] и Cr^{3+} в PGO на частоте 9400 MHz. Из сравнения этих спектров с результатами [6] очевидно, что слабые сигналы в [6] при $\text{V}\parallel\text{C}_3$ вблизи 1200 G и 5000 G принадлежат переходам центров Mn^{2+} .

Спектры ЭПР, приведенные авторами [6], указывают на наличие в исследованных ими кристаллах PGO только тригональных центров Mn^{2+} , Fe^{3+} и отсутствие или очень малую концентрацию центров Cr^{3+} . Это не значит, что образцы PGO работы [6] не содержат примесные ионы хрома в других зарядовых состояниях. Однако вывод авторов [6] о положительном влиянии присутствия в PGO ионов Cr^{3+} на

выходную лазерно-стимулированную восприимчивость ко второй гармонике сомнителен.

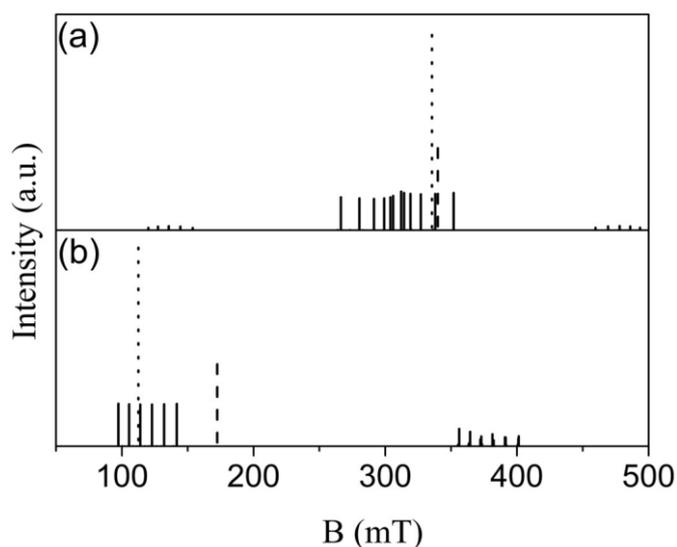


Рис. 4. Расчетный ЭПР спектр поглощения центров Mn^{2+} (solid), Fe^{3+} (dot) и Cr^{3+} (dash) в PGO с четными изотопами хрома на частоте 9400 МГц при комнатной температуре. а – при $B \parallel C_3$, б - при $B \perp C_3$

Работа поддержана Минобрнауки России (FEUZ-2020-0054) и (АААА-А18-118030690040-8). Измерения проведены на спектрометрах КФТИ и Центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии» УрФУ.

Литература

1. H. Iwasaki, S. Miyazawa, H. Koizumi, K. Sugii, N. Niizeki, J. Appl. Phys. 43 (1972) 4907.
2. H. Iwasaki, K. Sugii, N. Niizeki, H. Toyoda, Ferroelectrics 3 (1972) 157.
3. D. Adamenko, I. Klymiv, V. M. Duda, R. Vlokh, O. Vlokh, J. Phys.: Condens. Matter 20 (2008) 075201.
4. Y. Iwata, H. Koizumi, N. Koyano, I. Shibuya, N. Niizeki, J. Phys. Soc. Jap. 35 (1973) 314.
5. M.I. Kay, Ferroelectrics 9 (1972) 1.
6. R. Viennois, I.V. Kityk, A. Majchrowski, J. Zmija, Z. Mierczyk, P. Papet, Materials Chemistry and Physics 213 (2018) 461.

7. V.A. Vazhenin, E.L. Rummyantsev, M.Yu. Artyomov, A.P. Potapov, Phase Transitions 89 (2016) 547.
9. V.A. Vazhenin, A.P. Potapov, A.V. Fokin, M.Yu. Artyomov, Phys. Solid State 54, (2012) 2450.
10. V.A. Vazhenin, A.D. Gorlov, A.P. Potapov, Sov. Phys. Solid State 28 (1986) 1142.
11. V.A. Vazhenin, A.P. Potapov, V.B. Guseva, A.D. Gorlov, Phys. Solid State 49 (2007) 660.

МАГНИТОДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$ при 80 К

Д.В. Волков, А.В. Павленко, Е.В. Глазунова, И.А. Вербенко

*НИИ физики Южного федерального университета, Россия, 244090,
г.Ростов-на-Дону, пр.Стачки 194*

Abstract. Solid solutions based on $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$ were obtained using various modifiers Fe_2O_3 , CoO , PbO , and BaCO_3 . Measurements of the magnetodielectric effect in $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$ ceramics were carried out at a constant temperature $T = 80$ K. The effect of magnetic induction on the real and imaginary parts of the dielectric constant is shown in a wide frequency range from 20 Hz to 2 MHz. The nature of the magnetodielectric effect is discussed.

Допированные и легированные манганиты представляют сложную систему взаимодействующих структурных, магнитных и электрических свойств. Особенности керамик твердых растворов (ТР) во многом обусловлены их зернистым строением и наличием структурных, электрических и магнитных неоднородностей у межзеренных границ [1]. Наличие гигантских аномалий физических свойств в манганитах обуславливает привлекательность их применения для развития сенсоров и электронных устройств. Таким образом, целью настоящей работы явилось установление влияния на структурные, диэлектрические и магнитные свойства катионного состава керамик ТР $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Z}_x\text{O}_3$ и $(\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5})_{1-y}\text{Z}_y\text{MnO}_3$. Предыдущие исследования показывают, что частичное замещение ионов Bi^{3+} на La^{3+} приводит к сближению температур ферроэлектрического перехода T_{FE} и ферромагнитного перехода T_{FM} и усиливает магнитодиэлектрический эффект (МДЭ) в данных соединениях. Количественной мерой МДЭ являются магнитодиэлектрический коэффициент MD и магнитоэлектрический коэффициент диэлектрических потерь ML . Коэффициенты рассчитываются по формулам:

$$MD(B) = \frac{\varepsilon'(B) - \varepsilon'(0)}{\varepsilon'(0)}; \quad ML(B) = \frac{\varepsilon''(B) - \varepsilon''(0)}{\varepsilon''(0)}$$

где $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$ — комплексная диэлектрическая проницаемость материала, ε' и ε'' — ее действительная и мнимая части, $\varepsilon(B)$ и $\varepsilon(0)$ - диэлектрические проницаемости, измеренные в переменном электрическом поле с круговой частотой $\omega = 2\pi f$ и напряженностью E в присутствии и в отсутствие постоянного магнитного поля с напряженностью H и индукцией B .

Согласно модели Каталана [2], МДЭ может быть следствием сочетания магнетосопротивления и Максвелл-Вагнеровской (МВ) поляризации. Предполагается, что границы зерен (прослойки) и/или слои между образцом и электродами могут обладать проводимостями γ_1 , существенно отличающимися от проводимостей γ_2 зерен керамики. Зависимость этих проводимостей от магнитного поля и приводит к изменениям ε вследствие МВ-поляризации. Удельная проводимость γ рассчитывается исходя из значений ε' и ε'' по формуле:

$$\gamma = \gamma' + i\gamma'' = i\omega\varepsilon_0\varepsilon = \omega\varepsilon_0(\varepsilon'' + i\varepsilon')$$

где $\gamma' = \omega\varepsilon_0\varepsilon''$ и $\gamma'' = \omega\varepsilon_0\varepsilon'$ — действительная и мнимая части γ , ε_0 — электрическая постоянная. Такая же формула используется для связи γ_1 и ε_1 прослоек и γ_2 и ε_2 зерен керамического образца.

Все объекты исследования получены двухстадийным твердофазным синтезом ($T_1=800$ °С, $t=10$ ч и $T_2=950$ °С, $t=10$ ч) с последующим спеканием ($T_{сп}=1020$ °С, $t=2,5$ ч). Модифицировали ТР стехиометрически оксидами Fe_2O_3 , CoO в соответствие формуле $Bi_{0.5}La_{0.5}Mn_{1-x}Z_xO_3$ с шагом $x = 0.05, 0.1, 0.15$ и PbO , $BaCO_3$ в соответствие формуле $(Bi_{0.5}La_{0.5})_{1-y}Z_yMnO_3$ с шагом $y = 0.03, 0.05, 0.1$, где Z – модификатор Pb^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{3+} и Co^{2+} . Фазовый состав и полноту синтеза контролировали при помощи рентгеновской дифракции на длине волны $Co_{K\alpha}$, с помощью дифрактометра ДРОН-3. На каждой стадии технологического процесса проводилась поэтапная оптимизация условий образования ТР. Рентгеноструктурный анализ показал, что полученные образцы практически беспримесны, однофазны, при комнатной температуре имеют структуру, близкую к кубической [3].

Измерения МДЭ образцов проводили в камере при постоянной температуре, помещенной между полюсами магнита. Камера заполняется жидким азотом и постепенно охлаждается, по мере испарения жидкий азот доливался в камеру. После этого

в камеру с азотом помещают ячейку с держателем образца, состоящим из керамической трубки диаметром 4мм и высотой 300–400мм с двумя полостями по всей длине, сама ячейка представляет из себя цилиндрическую медную колбу. Образец располагается посередине между полюсами магнита, при этом электрическое и магнитные поля параллельны плоскости образца. К серебряным электродам образца были подведены соответствующие контакты, проходившие внутри керамической трубки и подключенные к LCR-метру Agilent 4980A. Измерения диэлектрических проницаемостей $\epsilon(0)$ в отсутствие и $\epsilon(B)$ в присутствии постоянной магнитной индукции $B = \mu\mu_0 H = 0.86$ Т ($\mu = \mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Н/м - магнитная проницаемость) проводились на образцах диаметром 11-12мм и толщиной 1мм при напряженности электрического поля $E = 1$ В/мм после стабилизации диэлектрических параметров.

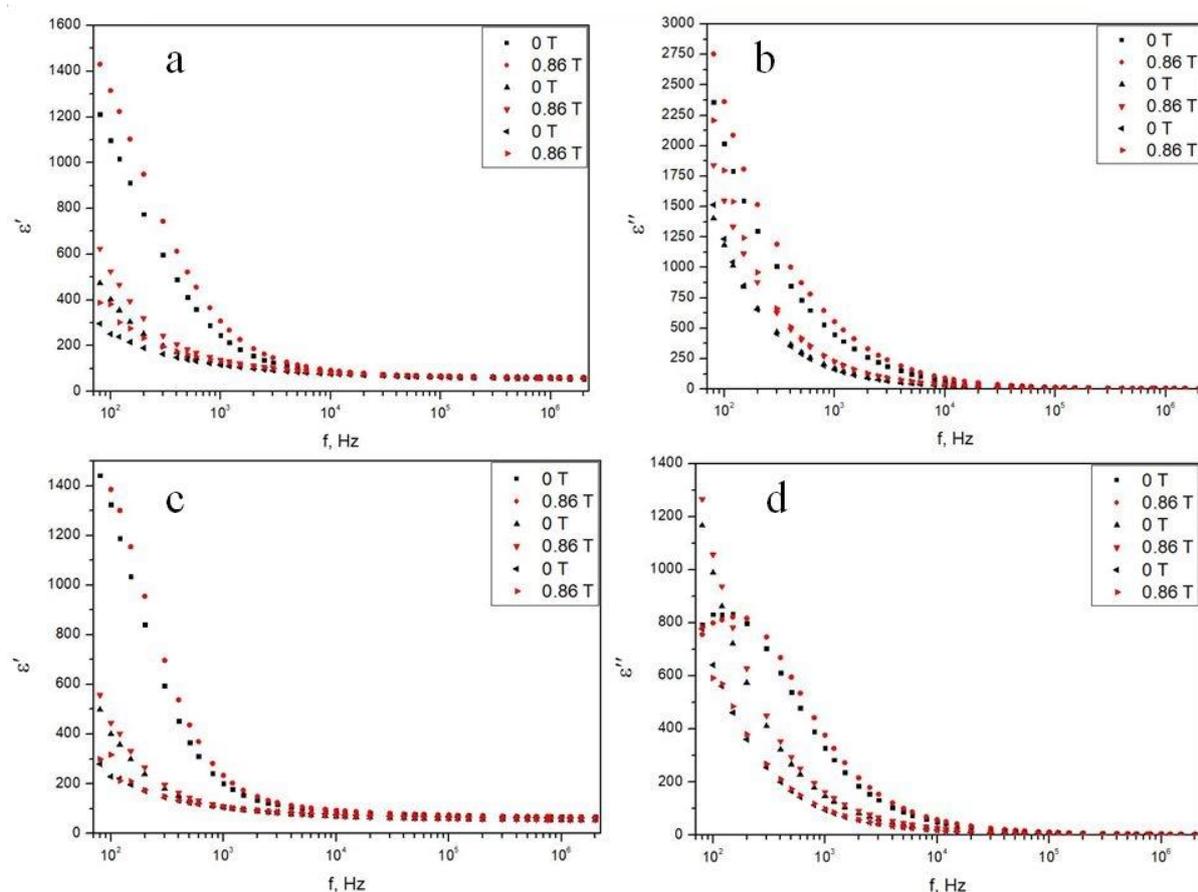


Рис. 1. Частотные зависимости ϵ' и ϵ'' (а) керамик ТР при $T=80$ К. В присутствии внешнего магнитного поля и без. Графики а и б замещающий ион Ba^{2+} , с и д замещающий ион Fe^{3+}

Результаты и обсуждения

На рис. 1 приведены результаты исследования МДЭ в керамиках ТР при $T = 80\text{K}$ в диапазоне частот $f = 20\text{--}2 \cdot 10^6$ Гц. В данной работе охлаждение образца от комнатной температуры до температуры кипения жидкого азота происходило за 2–3 мин. Можно ожидать, что при быстром охлаждении переход в ферромагнитную фазу, сопровождающийся значительным увеличением удельной проводимости γ , не успевает произойти во всем объеме керамики[4].

Полученная нами керамика при низких температурах характеризовалась большой проводимостью на постоянном токе ($\gamma \sim 10^{-6}(\Omega \cdot \text{m})^{-1}$), и небольшой относительной диэлектрической проницаемостью ($\epsilon'/\epsilon_0 \sim 8 \cdot 10^2$), из за чего в исследуемых системах ТР можно ожидать сильный МДЭ. Увеличение же магнитной индукции приводит к монотонному увеличению действительной и монотонному уменьшению или увеличению (в зависимости от частоты измерительного электрического поля) мнимой части диэлектрической проницаемости.

В планах проверить предположение, изложенное в [5] о динамическом усилении МДЭ вследствие управляемой магнитным полем диэлектрической релаксации, которая может быть обусловлена Максвелл-Вагнеровской поляризацией. Дальнейшие исследования позволят уточнить природу магнитодиэлектрического эффекта, а полученные результаты будет целесообразно использовать при разработке и создании новых материалов проявляющих высокий магнитодиэлектрическим эффект.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание в области научной деятельности, Южный федеральный университет, 2020 г.).

Литература

1. Coey, J., Viret, M., and von Molnar, S., Mixed-Valence Manganites, *Adv. Phys.*, 1999, vol. 48, no. 2, pp. 167–293.
2. Catalan G. // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 88. P. 102 902.

3. Волков Д.В., Вербенко И.А., Шилкина Л.А., Глазунова Е.В. СЭ-100, 17-19 августа 2020 г. стр. 123.
4. Павленко А.В., Турик А.В., Резниченко Л.А., Шилкина Л.А., Константинов Г.М.. Письма в ЖТФ, 2013, том 39, вып. 1
5. Yang C.-H., Lee S.-H., Koo T.Y. et al. // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 140 104(R).

ПОРИСТЫЙ КРЕМНИЙ И НАНОКОМПОЗИТЫ НА ЕГО ОСНОВЕ

К.А. Ганичкина, Н.В. Латухина

*Самарский национальный исследовательский университет имени
С.П. Королева,
кафедра физики твердого тела и неравновесных систем
(443011, г. Самара, ул. Академика Павлова, 1, тел.89276092376)
e-mail: ganichkina.k@mail.ru, natalat@yandex.ru*

Abstract. One of the promising biomedical nanomaterials for various applications is porous silicon, which is a system of nanocrystals of various sizes and shapes, as well as porous silicon nanocomposites with various biological and inorganic substances. The surfaces and chips of samples of porous silicon and nanocomposites PC + glucose + H₂O, PC + glucose + natural tear were studied by optical and electron microscopy. The composition of the samples was investigated by IR spectroscopy. The studies were carried out on an FSM 2201 using a diffuse reflection attachment.

Одним из перспективных наноматериалов биомедицинского направления для разнообразных применений является пористый кремний, который представляет собой систему нанокристаллов различных размеров и формы, а также нанокомпозиты пористого кремния с различными биологическими и неорганическими веществами [1].

Наличие развитой химически активной поверхности определяет возможность использования пористого кремния в качестве чувствительного элемента биосенсоров. Принцип действия таких датчиков основан на влиянии внешних молекул на электронное состояние поверхности. В случае пористого кремния за счет высокой удельной поверхности это влияние становится очень эффективным и сенсоры обладают высокой чувствительностью. В данной работе исследовалась возможность использования пористого кремния как материала биосенсора глюкозы.

При создании чувствительного элемента датчика на основе материала перспективно использовать тот факт, что его

электрические свойства сильно зависят от попавших в поры веществ. Это связано в первую очередь с наличием нанокристаллов на стенках пор, электронная структура которых очень чувствительна к присутствию примесей в порах. Отсюда возникает возможность детектирования веществ по изменению электрических свойств пористого кремния[2].

В данной работе изучались нанокompозиты пористого кремния с раствором глюкозы в слезной жидкости. Слеза была приобретена в аптеке – препарат «Слезин». Для получения образцов пористого кремния использовался метод горизонтального электрохимического травления. Использовались пластины пористого кремния с тремя различными типами поверхности: шлифованной, текстурированной и полированной.

Для анализа методом ИК-спектроскопии для нанокompозита NaCl (9%)+глюкоза (различной концентрации) и глюкоза (различной концентрации)+Слезин выбраны пластинки текстурированной поверхности: К и Р.

На рисунках представлены сравнительные ИК-спектры, измеренные на спектрометре ФСМ-2201, для глюкозы, контрольного образца пластинки, образцов с 3%, 6% и 12% растворов глюкозы в слезе на пористом кремнии (Рис.1) и ИК-спектры образцов нанокompозитов ПК+3%, 6%, 12% растворов глюкозы+9% раствор NaCl (Рис. 2).

Расшифровываем ИК-спектр с области от 2500 нм до 4000 нм. В спектрах в этой области находятся два сильных пика, отражающих два типа связей между атомом водорода и углерода, водорода и кислорода, в виде валентных колебаний атомов Н–С и Н–О.

На 3500 наблюдаются кремнийорганические соединения Si-H. Наличие С-Н связей в спектре глюкозы обусловлено наличием полосы пропускания 3085 нм. Полосы, отвечающие за наличие в глюкозе валентных колебаний О-Н: 3085 нм, 3500 нм.

По рисункам видно, что благодаря наличию глюкозы и NaCl возникают новые полосы пропускания. Чем больше концентрация глюкозы, тем больше возникают новые пики. Отчетливо заметно появление на 4000 нм, 4700 нм, и на 3200 нм.

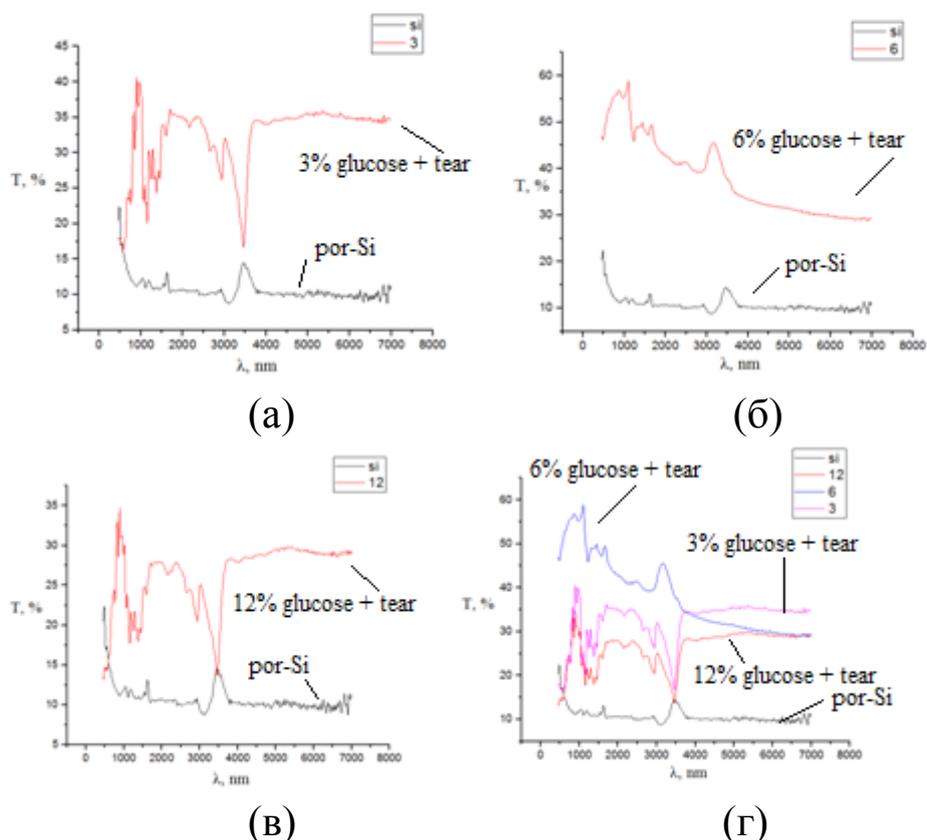


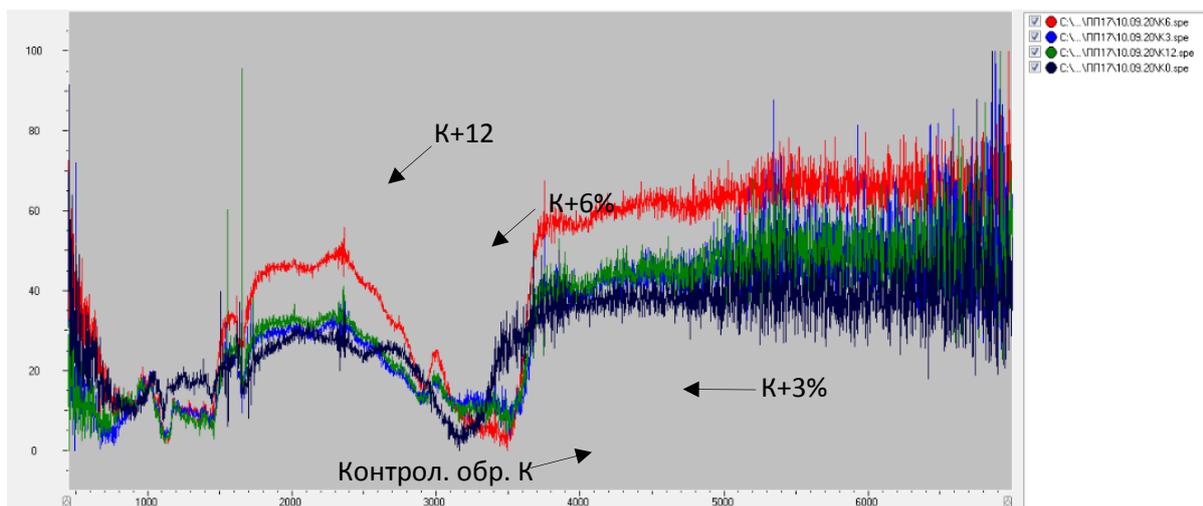
Рис.1. (а) ИК - спектры для К-пластинки с текстурированной поверхностью и для пластинки с добавлением 3% раствора глюкозы+слеза; (б) ИК - спектры для К-пластинки с текстурированной поверхностью и для пластинки с добавлением 6% раствора глюкозы+слеза; (в) ИК - спектры для К-пластинки с текстурированной поверхностью и для пластинки с добавлением 12% раствора глюкозы+слеза; (г) ИК - спектры для К-пластинки с текстурированной поверхностью и для пластинок с добавлением глюкозы разной концентрации+слеза (общий график)

Для кремния возникновение новых полос на 3050 нм и 3500 нм.

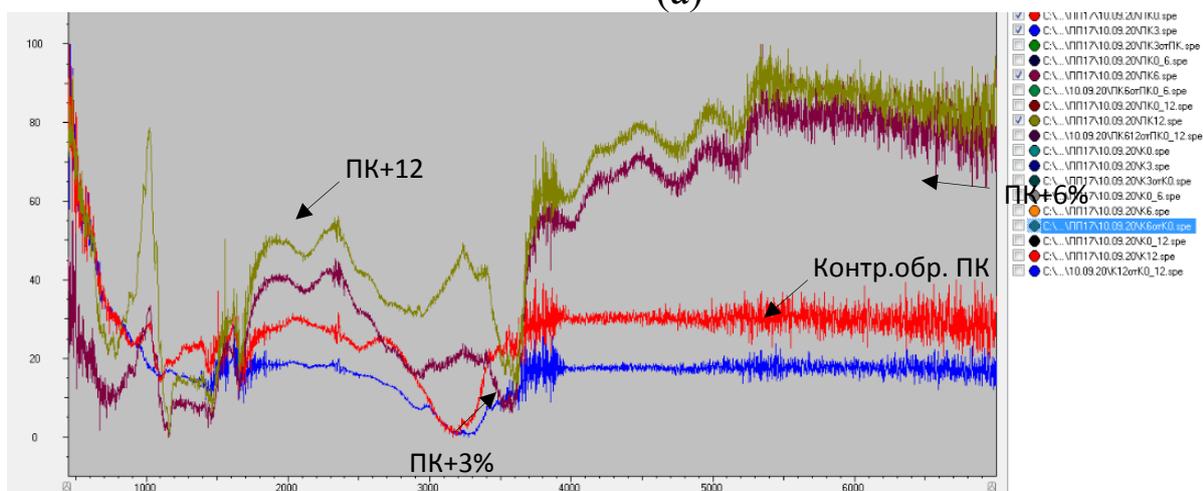
Однако количественную оценку содержания глюкозы в растворе по ИК-спектрам сделать сложно, явной зависимости коэффициента пропускания от содержания глюкозы в растворе не прослеживается.

Исследование ИК спектроскопией нанокомпозитов ПК + глюкоза показывает, что наличие глюкозы в порах заметно изменяет спектры пропускания всех типов образцов. На спектрах видно, что у пористого кремния благодаря наличию глюкозы появляются новые полосы пропускания на 1847 нм, 2005 нм, 2669 нм. Однако количественную оценку содержания глюкозы в растворе по ИК-спектрам сделать сложно, явной зависимости коэффициента пропускания от содержания глюкозы в растворе не

прослеживается. Для разработки материала на основе ПК для использования в биосенсоре глюкозы, более подходящим методом оказывается электрический, где зависимость электрического сопротивления пористого кремния от содержания глюкозы в порах выражена более явно [3].



(а)



(б)

Рис. 2. (а) ИК - спектры для Р-пластинки кремния с текстурированной поверхностью (контрольный образец), кремний + глюкоза(3%) + NaCl(9%), кремний + глюкоза(6%) + NaCl(9%), кремний + глюкоза(12%) + NaCl(9%).

(б) ИК - спектры для Р-пластинки пористого кремния с текстурированной поверхностью (контрольный образец), пористый кремний + глюкоза(3%) + NaCl(9%), пористый кремний + глюкоза(6%) + NaCl(9%), пористый кремний + глюкоза(12%) + NaCl(9%)

Литература

1. Ксенофонтова О. И. и др. Пористый кремний и его применение в биологии и медицине / О.И.

Ксенофонтова//Журнал технической физики. - 2014. - Т. 84. - №. 1. - С. 67-78.

2. Латухина Н.В. Писаренко Г.А., Волков А.В., Китаева В.А. Фоточувствительная матрица на основе пористого микрокристаллического кремния // Вестник Самарского государственного университета. Естественнонаучная серия, 2011, №5 (86) с.115 -121;

3. Ganichkina K. A., Suyundukova D. R., Latukhina N. V. IR spectra of porous silicon based nanocomposites //Journal of Biomedical Photonics & Engineering. – 2019. – Т. 5. – №. 2. – С. 020303.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ В КЕРАМИКЕ НА ОСНОВЕ PFN

Е.В. Глазунова, И.А. Вербенко, Л.А. Шилкина, К.П. Андриюшин,
Л.А. Резниченко

*НИИ физики Южного федерального университета, Россия, 244090,
г.Ростов-на-Дону, пр.Стачки 194*

Abstract. The results of X-ray diffraction analysis of $0.8\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-0.2\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ solid solutions is presented in this work. It was shown that solid solution has structure of the perovskite-type without extraneous phases. The influence of the process production of solid solutions and their microstructure on dielectric properties is established. The shift of dielectric spectra of solid solutions to a higher temperature region at increasing electric field is revealed.

Мультиферроидные материалы, с общей формулой $\text{AB}'\text{V}''\text{O}_3$, вызывают большой интерес в последнее десятилетие из-за потенциальной возможности их применения в магнитоэлектрических устройствах записи и хранения информации [1]. В соединениях со структурой типа перовскита на основе свинца с общей формулой $\text{PbB}'\text{V}''\text{O}_3$, где катионы в позиции В имеют разную валентность, часто наблюдается частично разупорядоченное распределение катионов по соответствующим позициям, что может приводить к возникновению в определенном температурном интервале релаксорных состояний. Среди релаксорных сегнетоэлектриков на основе свинца особый интерес представляет $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ (PFW), поскольку он проявляет не только сегнетоэлектрическое релаксорное поведение, но и обладает магнитным упорядочением при $T_{N1}=350$ К и $T_{N2}=20$ К [2,3]. $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PFN) также является одним из наиболее перспективных материалов для применения в различных приборах микроэлектроники. Он имеет два сегнетоэлектрических перехода $T_c \approx 380$ К и $T_c \approx 350$ К и два магнитных фазовых перехода при $T_{N1}=150$ К и $T_{N2}=10$ К [4]. Но, несмотря на большое количество работ посвященных PFN, до сих

пор остается вопрос о существовании в нем релаксорных свойств, а также о существующих в нем фазовых переходах и их количестве. Это может быть обусловлено несколькими факторами: например, образованием нежелательных фаз (Pb_2WO_4 и PbWO_4), высокой электропроводностью, слабой магнитоэлектрической связью и сильной зависимостью свойств керамики от термодинамической предыстории и т.д.

Таким образом, представляется актуальным установление закономерностей фазообразование – структура – диэлектрические свойства в твердых растворах (ТР) системы $(1-x) \text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - x \text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$.

Объектами исследования стал ТР системы $(1-x) \text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - x \text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ с $x=0.2$. Образцы были получены методом твердофазных реакций при $T_{\text{синт.}} = (1073 \div 1173) \text{ K}$ и времени выдержки $\tau = 4-10 \text{ ч.}$, $T_{\text{сн.}} = 1373 \text{ K}$. Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре ДРОН-3, методом порошковой дифракции (с использованием $\text{Co}_{K\alpha}$ – излучения). Глубину дисперсии определяли по формуле:

$$\Delta \varepsilon'_m = ((\varepsilon'_{\text{max}f_1} - \varepsilon'_{\text{max}f_2}) / \varepsilon'_{\text{max}f_1}) * 100\%$$

где $\varepsilon'_{\text{max}f_1}$ – максимум диэлектрической проницаемости на самой низкой частоте;

$\varepsilon'_{\text{max}f_2}$ – максимум диэлектрической проницаемости на самой высокой частоте.

Результаты и обсуждения

Рентгенографически установлено, что был получен беспримесный ТР $\text{PbFe}_{0.5333}\text{Nb}_{0.40}\text{W}_{0.3333}\text{O}_3$, который при комнатной температуре имеет кубическую элементарную ячейку (рис.1) с параметром ячейки $a = 4.0090 \text{ \AA}$. На рис. 2 показаны зависимости действительной (ε') и мнимой (ε'') частей диэлектрической проницаемости на разных частотах 10, 100, 500 и 1000 кГц. Анализ рис. 2а показывает, что ε' имеет пик при $T_c = 326-330 \text{ K}$, который соответствует фазовому переходу из высокотемпературной параэлектрической фазы (кубическая структура) в низкотемпературную сегнетоэлектрическую фазу (ромбическая структура).

Глубина частотной дисперсии для указанных частот составила 13%, что позволяет указанный ТР отнести к обычным

сегнетоэлектрикам. Также на графике видно, что с увеличением частоты температура максимума ϵ' увеличивается, а ее значение в максимуме уменьшается. Диэлектрическая проницаемость является результатом поляризации атомного, электронного, дипольного и пространственного заряда, которые сильно зависят от частоты поля.

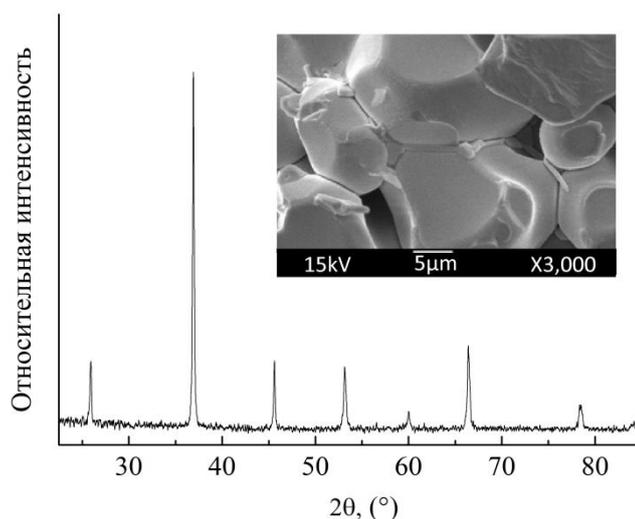


Рис. 1. Рентгенограмма ТР $0.8 \text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-0.2 \text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$, фрагмент микроструктуры (вставка)

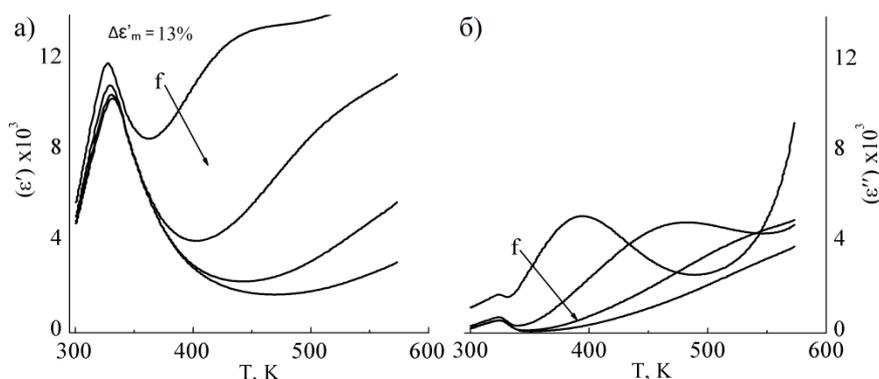


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости на частотах 10, 100, 500 и 1000 кГц от температуры

Из рис. 2б видно, что мнимая часть диэлектрической проницаемости (ϵ'') убывает сильнее чем ϵ' с увеличением частоты поля. Фактически, на низких частотах диэлектрическая проницаемость больше из-за вкладов объемного заряда на границах зерен (модель Максвелла – Вагнера) [5,6](см. вставку на рис.1, двойные границы зерен, большие межкристаллитные прослойки).

В работе был получен ТР $\text{PbFe}_{0.5333}\text{Nb}_{0.40}\text{W}_{0.3333}\text{O}_3$. Рентгенографический анализ показал, что он имеет структуру типа перовскита без посторонних фаз. Анализ диэлектрических спектров показывает, что на зависимостях наблюдается сдвиг ε' в более высокотемпературную область при увеличении частоты. Это явление объяснено на основе модели Максвелла-Вагнера.

Полученные в работе результаты необходимо использовать при разработке мультиферроидных материалов на основе $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ и $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание в области научной деятельности, Южный федеральный университет, 2020 г.) по теме № 0110 / 20-3-07 ИФ «с использованием оборудования центра коллективного пользования «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ Физики.

Литература

1. R. Ramesh and N.A. Spaldin. Multiferroics: progress and prospects in thin film // Nature Materials. 2007. V. 6. PP. 21.
2. Bokov, A. A. & Ye, Z.-G. Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure // J. Mater. Sci. 2006. V. 41. PP. 31–52.
3. S. Mattepanavar et al., //CeramicsInternational. 2015. V. 41. PP.11680–11686.
4. O. Raymonda et al., Frequencytemperature response of ferroelectromagnetic $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ ceramic obtained by different precursor. Part II. Impedance spectroscopy characterization //J.Appl. Phys. 2005. V.89. P. 084108.
5. Singh S P et al., Ferroic transitions in the multiferroic (1-x) $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ -x PbTiO_3 system and its phase diagram. 2010. J.Acta Mater. V. 58. P.5381–5392.
6. Mumtaz M. et al., Dielectric properties of $(\text{Zn})_x/\text{CuTl-1223}$ nanoparticle-superconductor composites // J. Adv. Ceram. 2016. № 5. PP.159–166.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ И НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СФЕРИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА И ИХ АССОЦИАТОВ С МОЛЕКУЛАМИ ЭРИТРОЗИНА

А.И. Звягин, М.С. Смирнов, О.В. Овчинников, И.Г. Гревцева,
А.С. Перепелица

*ФГБОУ ВО Воронежский государственный университет, 394018, Россия,
г. Воронеж, Университетская площадь, 1.
andzv92@yandex.ru*

Abstract. In this work, we investigated the spectral-luminescent and nonlinear-optical properties of hybrid hybrid ERY molecules and Au NPs. It was shown that when the concentration of ERY molecules concentration to the concentration of Au NPs in the range from 10200: 1 to 3400: 1, the nonlinear optical response at a wavelength of 532 nm disappears in the case of 10 ns pulse propagation, as for aqueous solutions of ERY molecules, bleaching took place, and for Au NPs, nonlinear scattering. The result obtained can be used to create a sensor operating on a nonlinear optical response.

Формирование гибридных органо-неорганических наноструктур, построенные на основе плазмонных наночастиц (НЧ) или полупроводниковых квантовых точек (КТ) и молекул органических красителей, представляет интерес для получения новых гибридных свойств, обусловленных взаимодействием компонентов [1-3]. Подобного рода системы могут использоваться как квантовые сенсоры, работа которых построена на управлении люминесцентными, а также нелинейно-оптическими свойствами.

В данной работе представлены результаты исследований спектральных и нелинейно-оптических свойств гибридных ассоциатов, построенных на основе коллоидных смесей сферических НЧ золота (НЧ Au) средним размером 6 нм и молекул органического красителя Эритрозина (ERY).

Синтез сферических НЧ Au был осуществлен методом восстановления золотохлористоводородной кислоты (HAuCl_4) в мицеллярном растворе поверхностно активного вещества (ПАВ) цетилтриметиламмония бромида (СТАВ). Данная методика

получения сферических НЧ Au является многостадийной и заключается в последовательном приготовлении и смешивании затравочного и ростового растворов. Для приготовления затравочного раствора к водному раствору СТАВ (10 мл, 0.001 М) при постоянном перемешивании последовательно добавляли водные растворы HAuCl_4 (37 мкл, 0.07 М) и NaBH_4 (0.6 мл, 0.01 М). Ростовый раствор готовили путем смешивания HAuCl_4 (150 мкл, 0.07 М) с СТАВ (20 мл, 0.001 М) с последующим добавлением NaBH_4 (1 мл, 0.1 М). Далее ростовой и затравочный растворы смешивали, после чего раствор приобретал насыщенный бордовый цвет.

Формирование ассоциатов НЧ Au с молекулами ERY получали путем смешивания водных растворов компонентов в соотношении числа молекул красителей к числу НЧ Au от 10250:1 до 210:1.

Размер и морфологию НЧ Au устанавливали с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Libra 120 (Carl Zeiss, Germany). Исследование абсорбционно-люминесцентных свойств осуществляли с использованием спектрометра USB2000⁺ (Ocean Optics, USA) с источником излучения USB-DT (Ocean Optics, USA). Для возбуждения люминесценции использовали лазерный диод NDV7375 (Nichia, Japan) с излучением на длине волны 405 нм (200 мВт). Исследование нелинейно-оптических свойств ассоциатов и их компонентов проводились с применением стандартной методики Z-сканирования [4]. В качестве источника возбуждения использовали вторую гармонику $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ лазера (LS-2132UTF, LOTIS TII) с $\lambda = 532$ нм. Импульсы имели длительность 10 нс при частоте повторения 1 Гц. Диаметр перетяжки пучка составлял 60 мкм. Z-сканирование выполнено при энергии пробных импульсов 0.02 мДж. Образец помещали в 1 мм кварцевую кювету.

В спектре экстинкции света коллоидного раствора НЧ Au наблюдали полосу с ярко выраженным максимумом, расположенным в области 536 нм, обусловленного рассеянием и поглощением света ансамблями НЧ Au (рис. 1 (a)). Для водного раствора молекул ERY также было характерно наличие пика в оптическом поглощении вблизи 523 нм (рис. 1 (b)). Важной особенностью гибридной ассоциации НЧ Au с ERY является

полное перекрытие пика плазмонной полосы НЧ Au с полосой поглощения ERY.

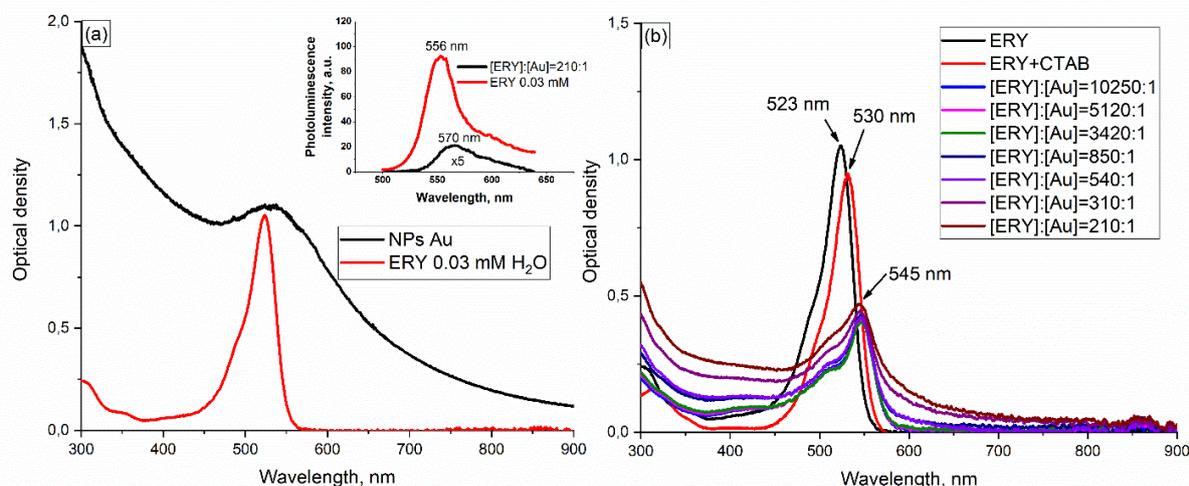


Рис. 1. Спектры экстинкции НЧ Au и поглощения ERY (на врезке показано тушение люминесценции ERY при ассоциации с НЧ Au) - (a). Спектры экстинкции смесей НЧ Au и молекул ERY в различных концентрационных соотношениях - (b)

При смешивании растворов ERY и НЧ Au наблюдали смещение максимума полосы поглощения ERY с 523 нм до 545 нм (рис. 1 (b)), что свидетельствует о проявлении взаимодействия между компонентами, что доказывает сборку ассоциатов. Также наряду со спектральным сдвигом полосы поглощения ERY, при гибридной ассоциации с НЧ Au наблюдали сильное тушение флуоресценции ERY (более чем в 10 раз) с одновременным длинноволновым сдвигом максимума полосы люминесценции на 14–16 нм (рис.1 (a), врезка).

Кроме спектральных проявлений гибридной ассоциации НЧ Au с ERY также представлен анализ нелинейно-оптического отклика исходных компонентов и их смесей.

Основной нелинейно-оптический процесс, характерный для водных растворов ERY, представлял насыщение поглощения (SA) (рис. 2 (a)). Интенсивность насыщения определена как 1.2×10^8 Вт/см². Интенсивность лазерного излучения в перетяжке пучка была равна 1.7×10^8 Вт/см², что указывает на реализацию сильной SA раствора чистого красителя ERY, что и было показано выше.

Для водных растворов ERY с концентрацией 3×10^{-5} М при использовании зондирующих лазерных импульсов с энергией

0.02 мДж, длиной волны 532 нм, и длительностью 10 нс значение коэффициента нормализованного пропускания было равно двум ($T_{норм} = 2$).

На кривой Z-сканирования для НЧ Au, записанной как в закрытой (СА), так и в открытой (ОА) апертуре, наблюдали симметричный провал около фокальной плоскости линзы ($Z = 0$), связанный с нелинейным рассеянием (рис. 2 (а)). Для учета динамического рассеяния НЧ Au использовали дополнительный фотодиод, установленный под углом к оптической оси (ось Z). Этим диодом зарегистрирован рост рассеянного излучения в области значений Z, для которых наблюдалось уменьшение пропускания образца (рис. 2).

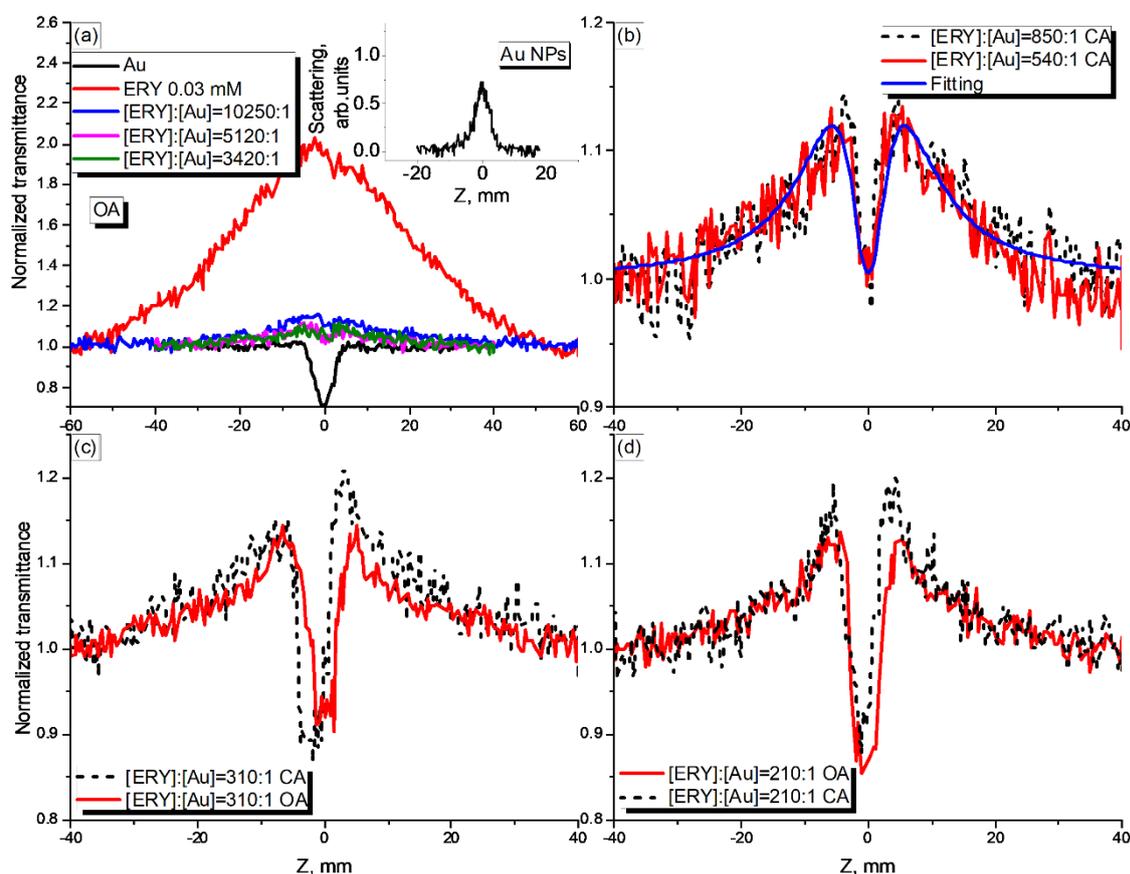


Рис. 2. Z-сканы красителя ERY, НЧ Au и их смесей с использованием лазерных импульсов 532 нм, 10 нс, 0.02 мДж в режимах с открытой (ОА) и закрытой (СА) апертуры

Формы кривых Z-сканирования ассоциатов не являются простой суммой нелинейно-оптических свойств отдельных компонентов (рис. 2). В Z-скане ассоциатов отсутствовал симметричный провал в фокальной плоскости или его величина

была намного меньше, чем провал в нормализованном пропускании, наблюдаемом для НЧ Au. Малые соотношения концентрации красителя к концентрации НЧ компонентов приводили к преобладающему влиянию нелинейных свойств НЧ Au в смесях. Концентрационные соотношения от 3400:1 до 10200:1 ([ERY]:[НЧ Au]) привели к уменьшению влияния НЧ Au на нелинейно-оптические свойства красителя.

Уменьшение SA красителя ERY при сборке в ассоциат с НЧ Au указывает на уменьшение времени жизни возбужденного состояния при гибридной ассоциации. Ускоренная релаксация ERY в основное состояние может быть связана с резонансным безызлучательным переносом энергии к НЧ Au. Значительное тушение флуоресценции ERY, наблюдаемое при сборке гибридного ассоциата, свидетельствует в пользу этого заключения.

В Z-сканах для смесей НЧ Au с молекулами ERY, записанных в режиме с закрытой апертурой (CA) при соотношении концентраций компонентов [ERY]:[Au] = 310:1, наблюдали нелинейную рефракцию – фокусировку, которая для отдельных компонентов отсутствовала (рис.2 (с)). Возникновение нелинейной рефракции в коллоидных растворах может быть вызвано тепловой линзой, которая имеет отрицательный знак и вызывает дефокусировку.

Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ, проект НШ-2613.2020.2.

Литература

1. M. El-Kemary, et. al, J. Lumin, 159, 26-31 (2015).
2. N. Hildebrandt, et. al, Chem. Rev, 117(2), 536–711 (2017).
3. A. Munawar, et. al, RSC Adv., 9, 6793-6803 (2019).
4. A.I. Zvyagin, et. al, Optik, 175, 93-98 (2018).

ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ ТИТАНА ПРИ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКЕ

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

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

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

В качестве источника воздействующего излучения использовался лазер ГОР-100М (длина волны излучения 0,69 мкм), работавший в режиме свободной генерации, что позволяло получать импульсы длительностью $\sim 1,2$ мс с энергией, варьировавшейся в пределах от 5 до 50 Дж, что обеспечивало изменение плотности потока излучения q от 10^4 до 10^6 Вт/см². Апертура пучка лазерного излучения ограничивалась диафрагмой, изображение которой при помощи фокусирующей системы строилось на поверхности облучаемого образца. Для определения структурных изменений образцов из металла (сплошные поликристаллические), в равновесном состоянии имеющих кубическую гранцентрированную кристаллическую решетку, до и после воздействия лазерного излучения, использовался рентгеновский дифрактометр ДРОН-2.0. В дифрактометре использовалось излучение линии k_α от трубки с медным антикатодом, фильтрованное никелевым стандартным фильтром на длине волны 154,050 пм.

Было исследовано воздействие излучения лазера ГОР-100 М с плотностью потока $q \sim 5 \cdot 10^4 \text{ Вт/см}^2$ на титановый образец (α -Ti). Известно, что, как правило, титан может существовать в двух кристаллических структурах: α -Ti и β -Ti. Если титан кристаллизуется при низких температурах (комнатная температура), образуется гексагональная плотноупакованная (ГПУ) структура α -Ti. Если же он кристаллизуется при высоких температурах, формируется объемно-центрированная кубическая (ОЦК) структура β -Ti. Полное преобразование кристаллической структуры из одной в другую происходит при температуре $882 \pm 2 \text{ }^\circ \text{C}$. Поскольку до начала лазерного воздействия температура облучаемого образца была комнатной, будем рассматривать лазерную обработку мишени из α -Ti.

На рис. 1 представлены рентгенограммы образца до и после его обработки, из которых видно, что после лазерной обработки наблюдается изменение интенсивности рефлексов, их положения и профилей. Например, практически исчез рефлекс 103.

Как известно, каждый максимум интенсивности на рентгенограмме – это результат отражения рентгеновского излучения n -го порядка от серии плоскостей (hkl) с межплоскостным расстоянием d_{hkl} , соответствующим углу скольжения ϑ . По данным экспериментальных исследований были рассчитаны параметры элементарной ячейки до и после лазерного воздействия на образец, представленные в таблице.

Из таблицы следует, что распределения параметров элементарных ячеек до и после лазерного облучения достаточно сильно отличаются друг от друга.

Для более детального изучения характера структурных изменений необходимо исследовать не только положения, но и интенсивности рентгеновских рефлексов, для чего была использован метод межатомной функции (метод Патерсона). Для этого, как и при исследовании действия лазерного излучения на медный образец, необходимо определить $P(u)$ – самосвертку функции электронной плотности.

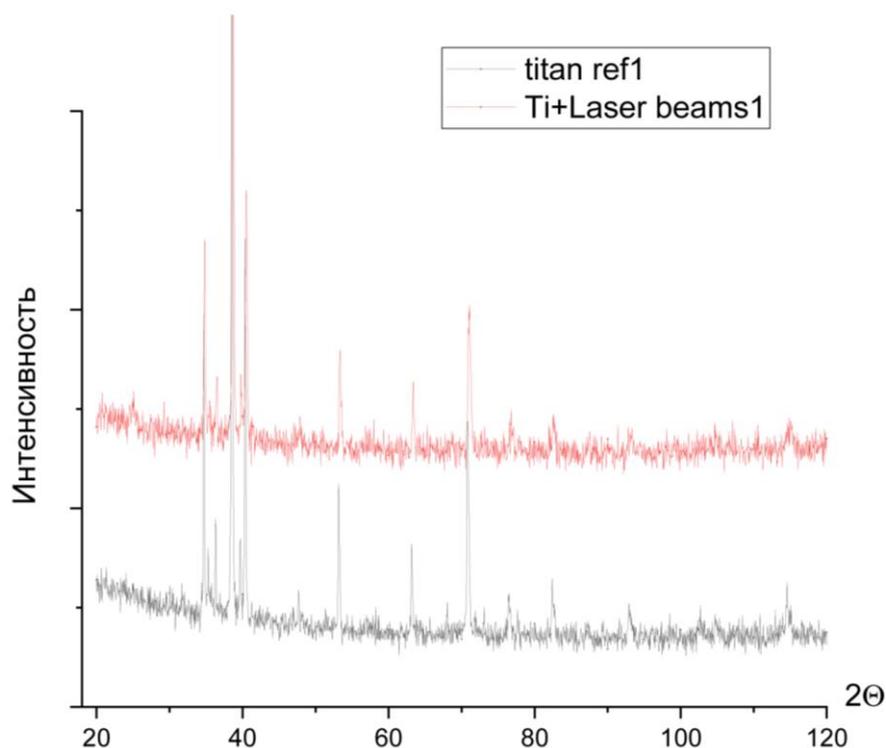


Рис. 1. Рентгенограммы α -Ti до (нижняя) и после (верхняя) лазерной обработки

Таблица. Параметры элементарной ячейки образца из α -Ti до (1) и после (2) лазерного облучения: среднее, наименьшее (min) и наибольшее (max), теоретическое значения параметров ячейки, определенных по всем рефлексам (в Å), σ_{11} – среднеквадратичное отклонение параметров (в Å)

		среднее	min	max	σ_{11}	Теор
A	1	2,708	2,546	2,992	0,18	2,937417
	2	2,518	2,364	2,577	0,09	
C	1	4,747	4,660	4,956	0,12	4,582371
	2	4,660	4,421	4,923	0,21	

Расчет $P(u)$ проводился в диапазоне u от 1 Å до 10 Å с интервалом $\Delta u = 0,1 \text{ Å}$. Результаты расчетов представлены на рис. 2. Вертикальные линии соответствуют теоретически рассчитанным значениям u , полученным на основе структуры титана.

Видно, что, в отличие от обработки медных образцов лазерным излучением с плотностью потока $q \sim 5 \cdot 10^5 \text{ Вт/см}^2$ [1], при воздействии на титановый образец излучения того же лазера с $q \sim 5 \cdot 10^4 \text{ Вт/см}^2$ расщепления максимума $P(u)$ не наблюдается.

В то же время как ширины максимумов рентгеновских дифрактограмм (рис. 1), так и форма функции $P(u)$ существенно меняется. Это свидетельствует о значительном изменении концентрации дефектов кристаллической решетки в обработанной лазерным излучением зоне. При этом микротвердость титана в облученной зоне существенно (на $\sim 50\%$) увеличивается.

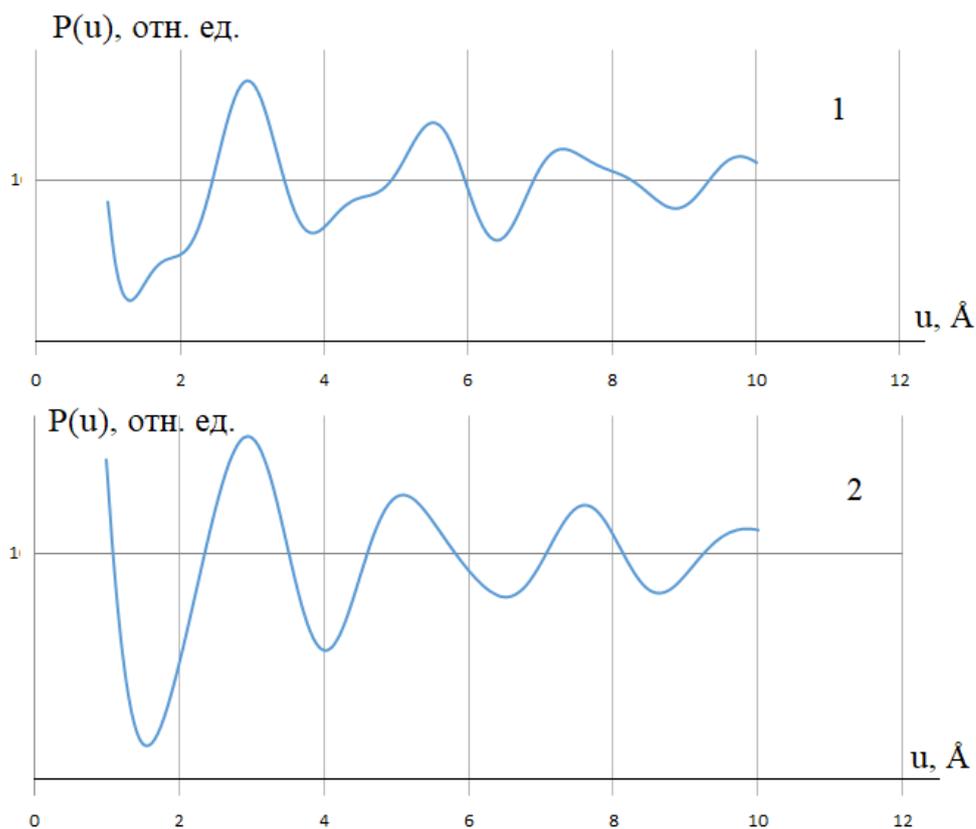


Рис. 2. Корреляционные функции $P(u)$ для титановых образцов (1) – до облучения, (2) – после лазерного облучения

Расчеты показывают, что при воздействии на титановый образец излучения рубинового лазера с плотностью потока $q \sim 5 \cdot 10^4 \text{ Вт/см}^2$ количество элементарных ячеек кристалла, изменивших свою форму с равновесной на искаженную (имеющую форму параллелепипеда, отличающегося от куба), достигает 50 %.

Литература

1. Васильев С.В. Изменение кристаллической структуры металлов под воздействием лазерного излучения / С.В.Васильев,

А.Ю.Иванов, В.А.Лиопо // Инженерно-физический журнал. –
2007. – Т. 80, № 5. – С. 12 – 18

ГЕНЕРАЦИЯ АКУСТИЧЕСКИХ ВОЛН ДВУМЯ ОЧАГАМИ ЛАЗЕРНОГО РАЗРУШЕНИЯ В ПРОЗРАЧНОМ ДИЭЛЕКТРИКЕ

С.В. Васильев, А.Ю. Иванов, Е.О. Семенчук, А.Л. Ситкевич

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

Abstract. A model of a loaded region emitting waves into an elastic medium, which satisfactorily describes the generation of acoustic waves during laser breakdown that occurred in a secluded zone (cavity) in the volume of a transparent dielectric is described. The parameters of the acoustic emission of the cavity are calculated under the condition that there is a second cavity that emits elastic waves. It has been shown that caverns generate elastic vibrations similarly to 2 coupled oscillators. Therefore, during the acoustic emission of two caverns, it is possible to observe all the effects characteristic of coupled oscillators.

Известно, что при воздействии лазерного излучения с достаточной плотностью потока (10^6 Вт/см² и более) на прозрачное для видимого диапазона спектра твердое тело в его объеме формируются, растут и развиваются необратимо измененные зоны (каверны).

Указанные каверны генерируют упругие волны, которые могут быть описаны в рамках модели нагруженной области, излучающей волны в упругую среду.

В рамках данной модели предполагается, что на границе необратимо разрушенной зоны (каверны) временная зависимость давления имеет вид

$$p(t) = p_0 \cdot \exp(-t/\tau),$$

где τ – длительность лазерного импульса, p_0 – предел упругости облучаемого диэлектрика при температуре, реально наблюдаемой на границе «неупругой зоны», t – время, отсчитываемое от начала

лазерного воздействия на вещество. Если, в первом приближении, считать каверну шаром с радиусом R_0 , на границе зоны необратимых деформаций

$$\sigma_{rr}(R_0, t) = -p_0 \cdot \exp(-t/\tau).$$

Здесь σ_{rr} – компонента тензора упругих напряжений (единственная не равная 0 в соответствии с симметрией рассматриваемого процесса, напомним, что за пределами каверны среда является упругой). Из симметрии процесса также следует невозможность возбуждения сдвиговых (поперечных) волн в рассматриваемом образце. $\vec{A}_i = \text{grad}(\varphi/r)$, и

$$\Delta\varphi = \frac{1}{c_l^2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2}.$$

Здесь c_l – скорость распространения продольных акустических волн, r – расстояние от центра «неупругой сферы» до точки регистрации акустической волны, причем

$$\varphi(r, t) = \int_{-\infty}^{\infty} A_0(\omega) \cdot \frac{\exp(i(\omega t - k_l r))}{r} \cdot d\omega.$$

Коэффициент A_0 найдем, используя граничное условие. В соответствии с законом Гука

$$\sigma_{ik} = KA_{ii}\delta_{ik} + 2\mu(A_{ik} - \frac{1}{3}A_{ii}\delta_{ik}). \quad (1)$$

Здесь $i, k = r, \varphi, \theta$ (для сферической системы координат), $K = \lambda + \frac{2}{3}\mu$ – коэффициент всестороннего сжатия, λ, μ – коэффициенты Ламе, A_{ik} – компоненты тензора упругих деформаций, $A_{ii} = \sum_{i=1}^3 A_{ii}$. В силу сферической симметрии задачи

$$A_\varphi = A_\theta = 0, \quad \frac{\partial A_r}{\partial \varphi} = \frac{\partial A_r}{\partial \theta} = 0.$$

Поэтому
$$\sigma_{rr} = \lambda \left(\frac{\partial A_r}{\partial r} + 2 \frac{A_r}{r} \right) + 2\mu \frac{\partial A_r}{\partial r}.$$

Подставив σ_{rr} , выраженное таким образом, в уравнение (1), получим

$$\left(\lambda \left(\frac{\partial A_r}{\partial r} + 2 \frac{A_r}{r} \right) + 2\mu \frac{\partial A_r}{\partial r} \right)_{r=R_0} = -p_0 \cdot \exp(-t/\tau).$$

(2)

Выразив A_r через $\varphi(r, t)$ и перейдя к дифференцированию по переменной $\xi = t - \frac{r - R_0}{c_l}$, получим

$$\frac{1}{R_0 c_l^2} \left((\lambda + 2\mu) \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \zeta^2} + 4\mu \left(\frac{c_l}{R_0} \frac{\partial \varphi}{\partial \zeta} + \frac{c_l^2}{R_0^2} \varphi \right) \right)_{r=R_0} = -p_0 \cdot \exp(-\zeta / \tau), \text{ И}$$

$$\varphi(\omega) = p_0 \cdot \frac{R_0 c_l^2}{4\mu \cdot r} \cdot \frac{\exp(i \frac{\omega}{c_l} R_0)}{(\omega + i/\tau)(\omega_0^2 + i\omega\omega_0 - \beta^2 \omega^2)}. \quad (3)$$

Здесь $\omega_0 = c_l / R_0$, $\beta = \sqrt{\frac{\lambda + 2\mu}{4\mu}}$, $\xi = t - \frac{r - R_0}{c_l}$. В результате после простых преобразований получим выражения для \bar{A}_l и σ_r .

Рассмотрим теперь генерацию упругих волн каверной, которая начала развиваться с некоторым отставанием по времени по сравнению с уже существующей неупругой областью.

Пусть $R(t)$ – радиус исследуемой каверны (строго говоря, изменяющийся во времени), d – расстояние между центрами двух каверн (исследуемой и ранее возникшей – «внешним источником упругих волн»), r – расстояние от источника «внешних» волн до произвольной точки на поверхности исследуемой каверны, θ – азимутальный угол. В этом случае в правую часть уравнения (2) следует добавить правую часть равенства (1), причем $r = r(\theta)$, R следует заменить на R_1 – радиус каверны – «источника»

На ранних стадиях развития второй каверны $d \gg R$, и можно считать, что для всех θ $r = d$.

$$\text{Таким образом, } \sigma_r(d, t) = A e^{-\alpha t} \sin(\omega_1 t + \delta) + B e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (4)$$

где $\omega_1 = \frac{\sqrt{4\beta - 1}}{2\beta} \omega_0$, $\alpha = \frac{\omega_0}{2\beta}$, амплитуды A и B , как и начальная фаза δ , определяются в соответствии с выражением (3). В этом случае правая часть граничного условия будет иметь вид

$$\left(\lambda \left(\frac{\partial A_r}{\partial r} + 2 \frac{A_r}{r} \right) + 2\mu \frac{\partial A_r}{\partial r} \right)_{r=R} = -p_1 \cdot \exp(-t / \tau) + A e^{-\alpha t} \sin(\omega_1 t + \delta) + B \exp(-\frac{t}{\tau}), \text{ И}$$

$$\frac{1}{R c_l^2} \left((\lambda + 2\mu) \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \zeta^2} + 4\mu \left(\frac{c_l}{R} \frac{\partial \varphi}{\partial \zeta} + \frac{c_l^2}{R^2} \varphi \right) \right)_{r=R} = -p_1 \cdot \exp(-\zeta / \tau) + A \exp(-\alpha \zeta) \sin(\omega_1 \zeta + \delta) + B \exp(-\frac{\zeta}{\tau})$$

$$A(r, t) = \frac{R c_l^2}{\lambda + 2\mu} \cdot \frac{1}{r} \cdot \left(\exp(-\frac{\omega_2}{2\beta} \zeta) \cdot \left(D_1 - \frac{D_2}{r} \right) \cdot \sin(\omega_3 \zeta + \gamma) + \left(D_3 + \frac{D_4}{r} \right) \cdot \exp(-\frac{\zeta}{\tau}) + \right.$$

$$\left. + \left(D_5 - \frac{D_6}{r} \right) \cdot \exp(-\frac{\zeta}{\tau}) \cdot \sin(\omega_1 \zeta + \varepsilon) \right),$$

где $\omega_3 = \frac{\sqrt{4\beta - 1}}{2\beta} \omega_2$, $D_1, D_2, D_3, D_4, D_5, D_6$ – константы. Существенно,

что по теореме взаимности временная зависимость вектора смещения для первого осциллятора должна иметь такой же вид.

Если $R_0 \approx R$, $\omega_1 \approx \omega_3$, временная зависимость $A(r, t)$ имеет вид биений, то есть амплитуда вектора смещения периодически значительно (до 2-х раз) увеличивается и уменьшается с частотой $\Omega = |\omega_3 - \omega_1|$, причем внешне это происходит без видимых причин.

Известно [1], что при значительной амплитуде акустической волны (например, вследствие линейного резонанса), в аморфном диэлектрике (стекла, полимеры) может начинаться ускоренная кристаллизация, что отражается на рентгеновских дифрактограммах (рис. 1; здесь 2θ – угол рассеяния рентгеновского излучения).

Видно, что на рентгенограммах облученных образцов (кривая 2) появляются достаточно выраженные селективные (полуширина $\Delta \approx 0,5^\circ$) рефлекссы, что говорит о возникновении областей с молекулярным упорядочением.

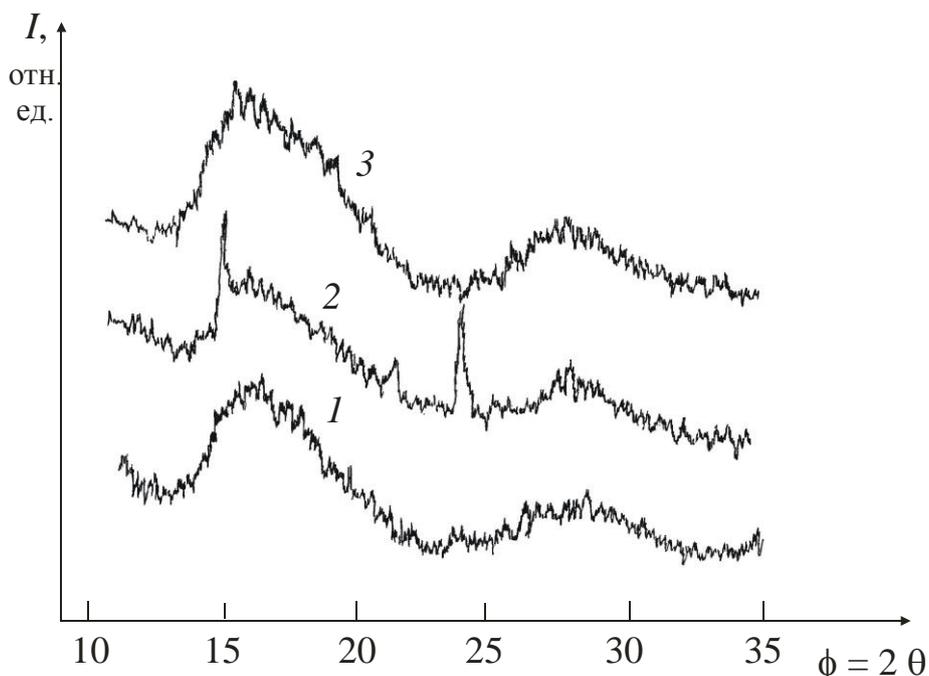


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов ПММА (толщиной 1 мм) (1) – до облучения; (2) – после лазерного облучения с $E_n = 10$ Дж, (3) – после лазерного облучения при $E_n = 20$ Дж

Это будет приводить к образованию новых макроскопических неоднородностей в прозрачном диэлектрике, на которых может начаться интенсивное поглощение лазерного излучения, приводящее к оптическому пробое диэлектрика.

Литература

1. Васильев С.В. Изменение кристаллической структуры металлов под воздействием лазерного излучения / С.В.Васильев, А.Ю.Иванов, В.А.Лиопо // Инженерно-физический журнал. – 2007. – Т. 80, № 5. – С. 12 – 18

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАЗМООБРАЗОВАНИЯ В ВОЗДУХЕ ПРИ МНОГОИМПУЛЬСНОМ ЛАЗЕРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ОБРАЗЦЫ.

С.В. Васильев, А.Ю. Иванов

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

Abstract. The method of experimental investigation of interaction between laser radiation and metal samples is described. It is shown that the density of plasma formation on the border of irradiated spot and in the centre are different. This effect is connected with different conditions of energy dissipation from the plasma connected with lateral unloading. The difference of concentration maximums on different regimes of laser treating is also observed. For instance, during mono-pulse action maximum is disposed in the centre of irradiated spot, during two-pulse action two maximums symmetrically removed from the centre are observed. This effect can be connected with the refraction of laser radiation in the already existing plasma.

На рис. 1 приведена схема экспериментальной установки, использовавшейся для изучения лазерной плазмы. В качестве воздействующего лазера *1* использовался лазер ГОР-100М, работавший в режиме модулированной добротности (достигалось помещением в резонатор светофильтров КС-19 и уровнем накачки), что позволяло получать импульсы длительностью $\tau \sim 100$ нс с интервалом ~ 100 мкс, энергией одного пика $\sim 1,5$ Дж, длина волны излучения $\lambda = 0,69$ мкм. Фокусирующая система *2* формировала на поверхности изучаемого образца *3* изображение диафрагмы *4*. Диаметр *D* полученного таким образом пятна излучения с резкими краями варьировался в ходе экспериментов от 1 до 2 мм.

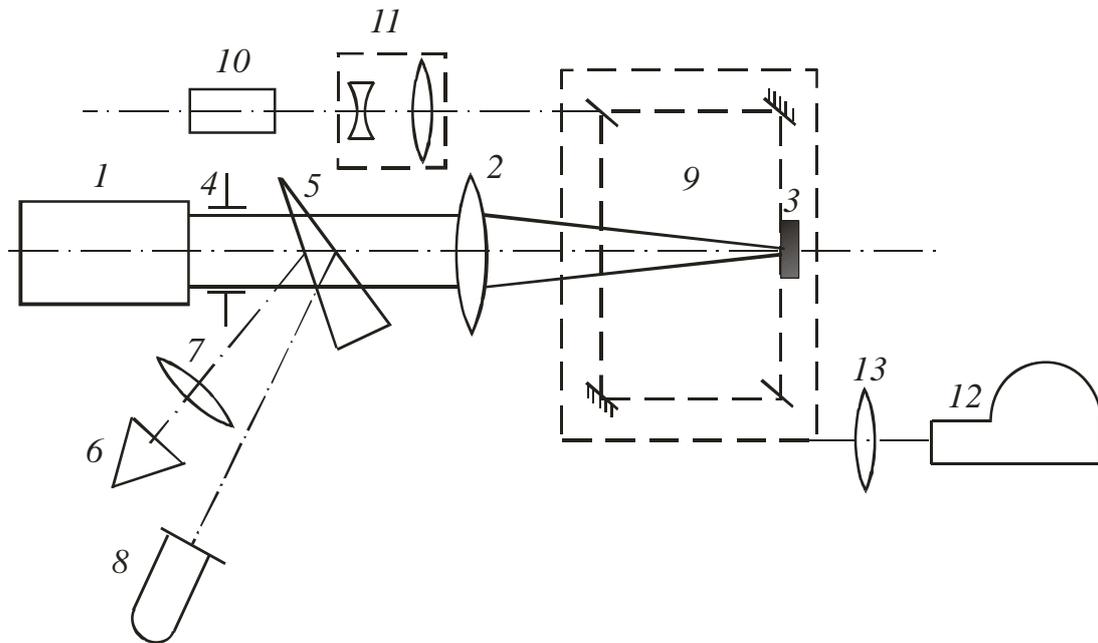


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – рубиновый лазер ГОР-100М; 2 – фокусирующая система; 3 – исследуемый образец; 4 – диафрагма; 5 – светоделительный клин; 6 – измеритель энергии ИМО-2Н; 7 – линза; 8 – коаксиальный элемент ФЭК-14; 9 – интерферометр Маха-Цендера; 10 – зондирующий рубиновый лазер; 11 – телескопическая система; 12 – камера СФР-1М; 13 – объектив

Для регистрации энергии, часть лазерного излучения направлялась передней гранью стеклянного клина 5 в измеритель энергии ИМО-2Н 6, входной зрачок которого был расположен в плоскости линзы 7. Отражённое задней гранью клина 5 излучение направлялось на коаксиальный фотоэлемент ФЭК-14 8, сигнал с которого подавался на вход осциллографа С8-13 и использовался для регистрации временной формы лазерного импульса.

Образец 3 помещался в одно из плеч голографического интерферометра Маха-Цендера 9, который освещался излучением рубинового лазера, работавшего в режиме свободной генерации. Зондирующее излучение направлялось в коллиматор 11, позволяющий получать параллельный световой пучок диаметром ~ 3 см. Интерферометр был состыкован со скоростной фоторегистрирующей камерой СФР-1М 12, плоскость фотоплёнки в которой была при помощи объектива 13 сопряжена с меридиональным сечением воздействующего на мишень светового пучка. Камера работала в режиме лупы времени. Полученные отдельные кадры голограммы сфокусированного

изображения имели пространственное разрешение по полю объекта ~ 200 мкм, временное разрешение составляло ~ 1 мкс. Погрешность измерений показателя преломления и связанных с ним величин определялась точностью регистрации смещённых полос на восстановленных интерференционных картинах и не превышала $\sim 10\%$ при доверительной вероятности 95% .

Для изучаемых объектов осесимметричной формы, смещение интерференционных полос $k(x, y)$ на интерферограмме и изменение показателя преломления связаны между собой интегральным уравнением Абеля:

$$k(x, y) = \frac{2}{\lambda} \int_{r=y}^R [n(x, r) - n_0] \frac{r dr}{\sqrt{r^2 - y^2}}, \quad (1)$$

где $r = \sqrt{z^2 + y^2}$. Ось симметрии фазового объекта перпендикулярна направлению распространения световых лучей и совпадает с осью x , свет распространяется параллельно оси z , ось y направлена вверх, n_0 - показатель преломления невозмущённой среды.

Уравнение (1) имеет точное решение:

$$n(x, r) - n_0 = -\frac{\lambda}{\pi r} \int \frac{dk(x, y)/dy}{\sqrt{y^2 - r^2}} dy, \quad (2)$$

однако поскольку распределение $k(x, y)$ задаётся не аналитически, а в виде экспериментальных кривых, для решения (2) удобно использовать численные методы. При этом осесимметричное распределение разбивается на m концентрических кольцевых зон и интегрирование заменяется суммированием.

Связь показателя преломления с концентрацией электронов связана следующим соотношением:

$$n - 1 = -\frac{e^2 \lambda^2 N_e}{2 \pi m c^2}$$

На рис. 2 представлены интерферограммы, полученные при воздействии одного и двух ЛИ на свинец, на рис. 3 – рассчитанные по ним концентрации электронов в различных сечениях плазменного факела.

Из экспериментальных данных видно, что плотность плазмообразования на границах пятна облучения и в центре различны.

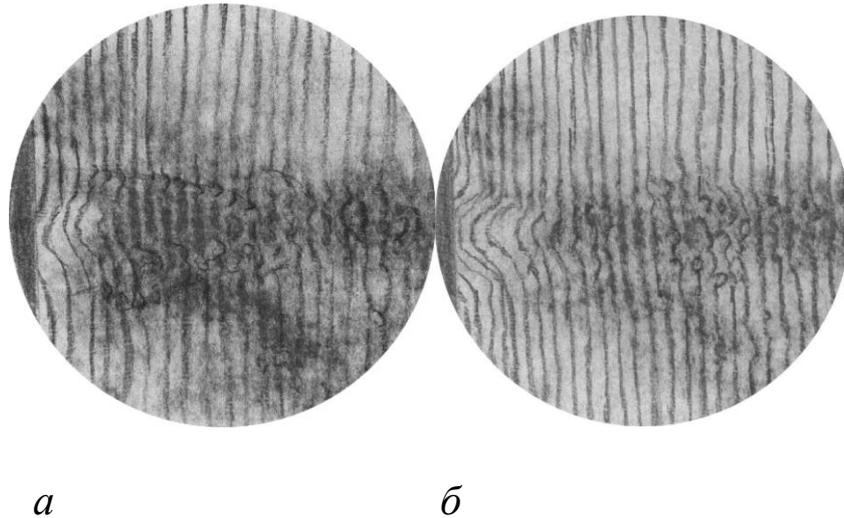


Рис. 2. Интерферограммы лазерной плазмы, полученной при воздействии одного (а) и двух (б) ЛИ на свинец

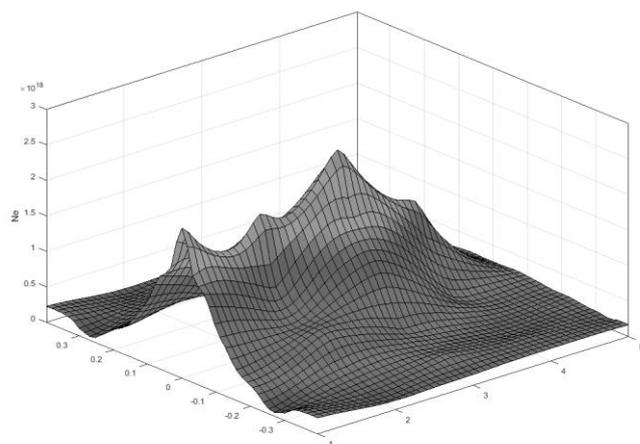
Эффект связан с различными условиями потерь из плазмы, связанных с боковой разгрузкой. Боковая разгрузка носит поверхностный характер, т.е. интенсивные потери в основном происходят на границе луча.

Наблюдается и отличие в положение максимумов концентраций при различных режимах воздействия. Так, если для одноимпульсного воздействия максимум располагается в центре пятна облучения, то при двухимпульсном воздействии имеются два максимума, симметрично отдаленные от центра. Это может быть связано с рефракцией лазерного излучения в уже существующей плазме, которая приводит к дефокусировке лазерного пучка при подаче второго импульса.

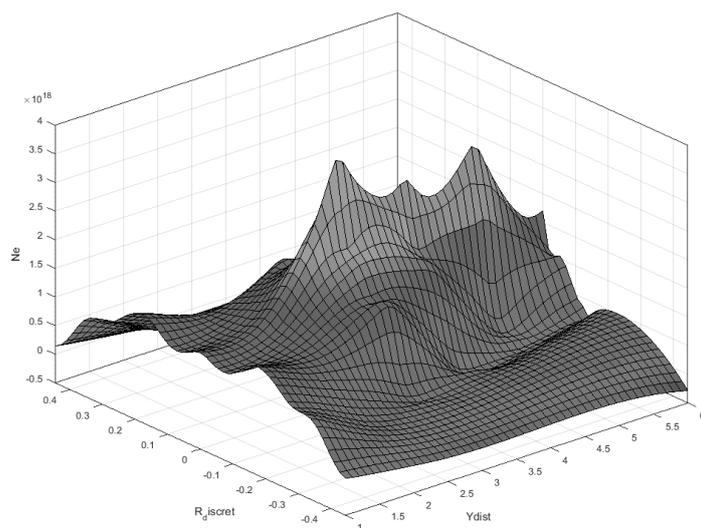
При двухимпульсном воздействии в плазменном факеле более выражены турбулентности, что связано с действием второго лазерного импульса на уже вылетевшие из мишени капли расплава.

На рис. 4 приведены скоростные фоторазвертки приповерхностных плазменных образований при воздействии ЛИ на свинец. Скоростные фоторазвертки показывают, что каждый лазерный импульс вносит свой отдельный вклад в формирование приповерхностного лазерного плазмообразования. Для плазменных сгустков, образуемых вторым и последующими лазерными импульсами характерно наличие нескольких

плазменных фронтов, поддерживаемых лазерным излучением и распространяющихся вдоль лазерного луча в обоих направлениях.



a



б

Рис. 3. Концентрации электронов в различных сечениях плазменного факела для одноимпульсного (*a*) ЛИ и двухимпульсного (*б*) лазерного воздействия

На фотографиях хорошо видны ударные волны, отражающиеся от поверхности плазма – воздух и поверхности мишени. При многоимпульсном лазерном воздействии наблюдается установление квазистационарной плазмодинамической структуры.

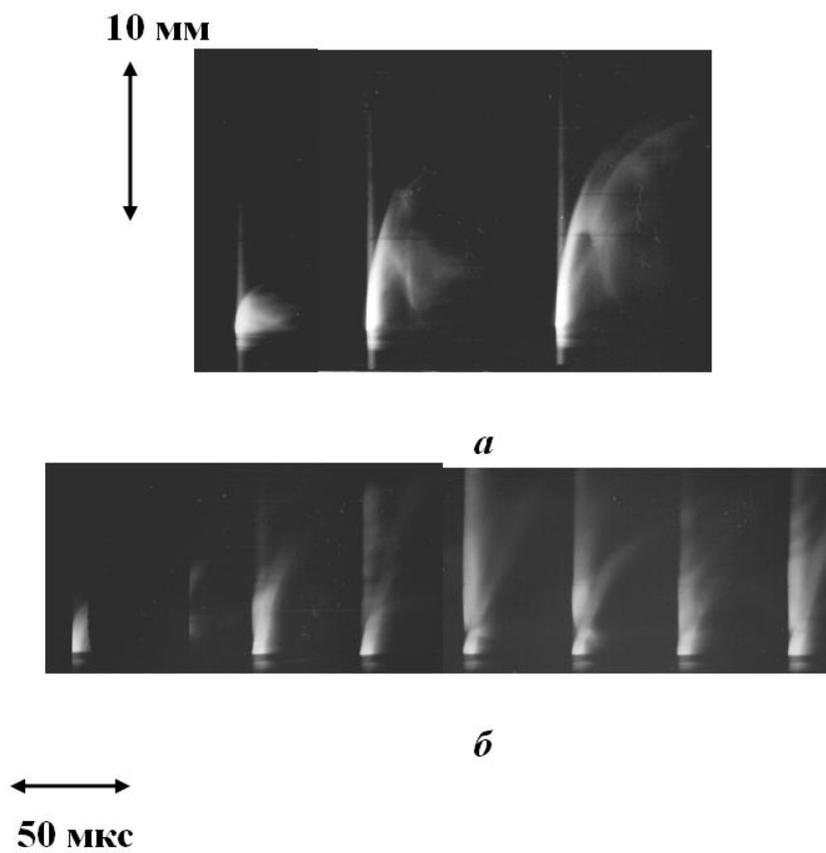


Рис. 4. Скоростные фоторазвертки приповерхностных плазменных образований при воздействии трех (*a*) и серии импульсов (*б*) на свинцовый образец

О ПРОЗРАЧНОСТИ НЕКОТОРЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФТОРИДОВ В ТЕРАГЕРЦОВОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА

И.А. Каплунов¹, Г.И. Кропотов², В.Е. Роголин³, А.А. Шахмин²

¹Тверской государственный университет, 170100 Тверь, Россия,
kaplunov.ia@tversu.ru

²Тидекс“, 194292 Санкт-Петербург, Россия, *grigorykropotov@tydexru*

³Институт электрофизики и электроэнергетики РАН, 191186, Дворцовая
наб. 18, Санкт-Петербург, Россия, *v-rogalin@mail.ru*

Abstract. The transmission in the terahertz region of crystalline fluorides of lithium (LiF), calcium (CaF₂), barium (BaF₂), and magnesium (MgF₂) has been studied. The dependences of the absorption coefficient of these materials are obtained. The transparency zone in the range of 300 - 3000 μm makes it possible to consider the possibility of their use in THz devices in the millimeter range.

Для развития работ в терагерцовой (ТГц) области требуется гораздо бóльшая гамма оптических материалов, нежели известны в настоящее время. Данная работа продолжает цикл [1-3], посвященный исследованию прозрачности кристаллов в ТГц области. Она посвящена исследованию пропускания в ТГц диапазоне (до 3000 мкм) монокристаллов фторидов лития (LiF), кальция (CaF₂), бария (BaF₂) и магния (MgF₂).

Фториды почти не растворяются в воде, хорошо обрабатываются, экологической опасности не представляют. К их недостаткам следует отнести хрупкость по плоскостям спайности и высокую чувствительность к термоударам.

Спектральное пропускание образцов регистрировалось с помощью спектрофотометра Photon RT компании Essent Optics, Фурье-спектрометра Bruker Vertex 70 в спектральном диапазоне 0.185 – 670 мкм. Для Photon RT в диапазоне 185 – 1700 нм абсолютная погрешность шкалы длин волн составляла 1 нм, для Bruker Vertex 70 точность определения волнового числа составляла 0.3 – 0.5 см⁻¹. В диапазоне 100 – 3000 мкм измерения осуществлялись на приборе TeraK8 MenloSystems (в диапазоне 100 – 1500 мкм обеспечиваются достоверные количественные

измерения; в области 1500 – 3000 мкм достоверно обеспечиваются качественные измерения). Погрешность в измерении коэффициента пропускания на всех приборах составляла ~ 0,5 %.

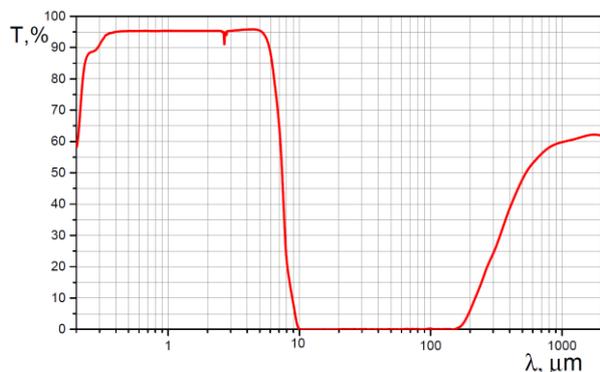


Рис. 1. Спектр пропускания кристалла LiF

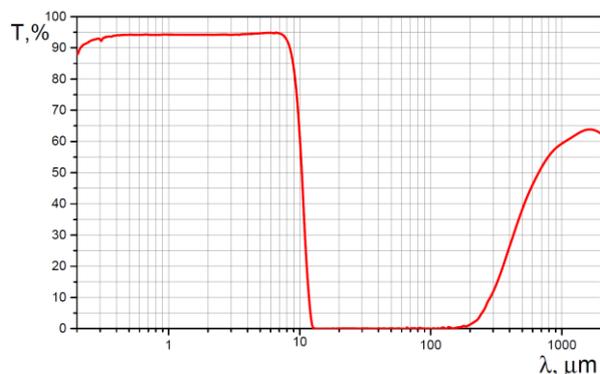


Рис. 2. Спектр пропускания кристалла CaF₂

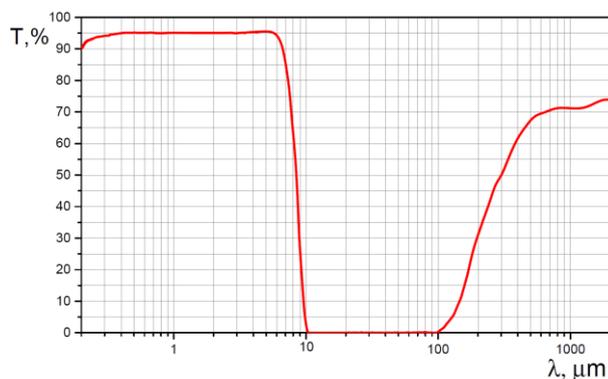


Рис. 3. Спектр пропускания кристалла MgF₂

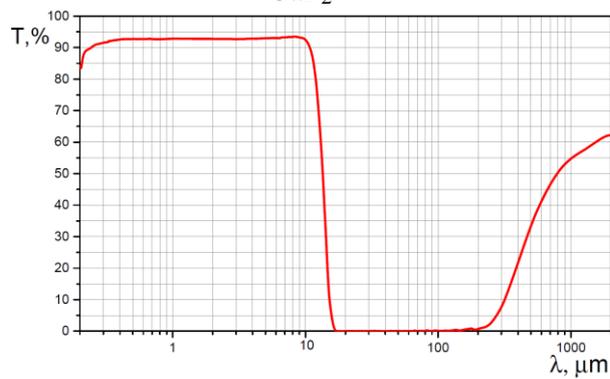


Рис. 4. Спектр пропускания кристалла BaF₂

На рис. 1 – 5 видно, что после полосы пропускания в ИК области во всех описываемых кристаллах наблюдается область интенсивного поглощения, обусловленная фоновыми процессами. Монокристаллы фторидов имеют зону прозрачности в области спектра 300 – 3000 мкм. На рис. 1 – 4 приведены измеренные спектры пропускания для монокристаллов LiF, CaF₂, BaF₂ и MgF₂ от ближнего ИК диапазона до 3000 микрометров; толщина этих образцов составляла 2 мм.

Несмотря на прозрачность в области 300 – 3000 мкм фториды, как и большинство ранее исследованных кристаллов [1-3] обладают значительным поглощением. На рис. 5, с целью проиллюстрировать влияние толщины кристалла на его пропускание, приведен спектр пропускания кристалла BaF₂ толщиной 7.29 мм. Видно, что, например, на длине волны 1000

мкм, образец толщиной 2 мм пропускает 55 % излучения, а образец толщиной 7.29 мм пропускает лишь 36 %.

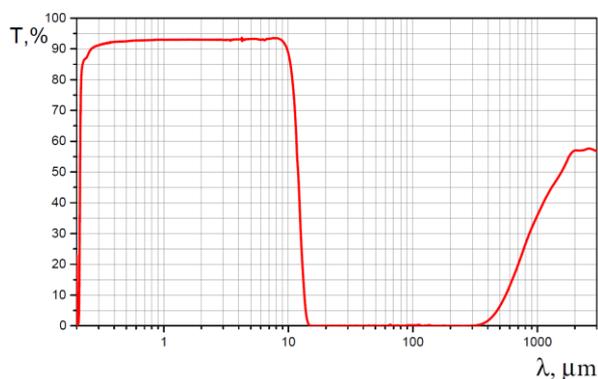


Рис. 5. Спектр пропускания кристалла BaF₂ толщиной 7.29 мм

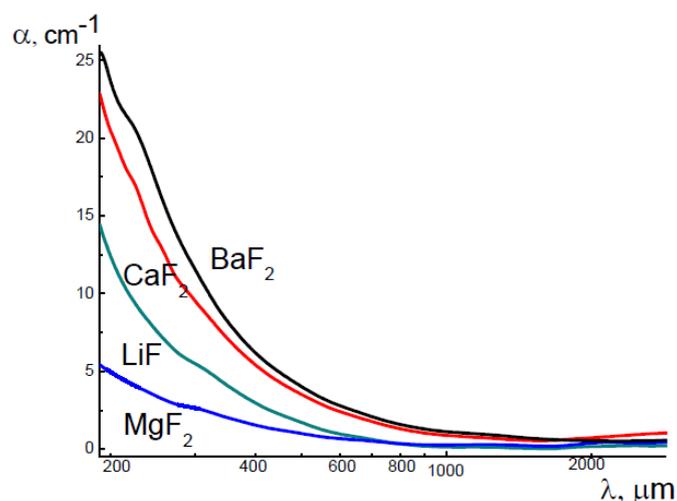


Рис. 6. Рассчитанные спектры коэффициентов ослабления для LiF, CaF₂, BaF₂ и MgF₂ в диапазоне 200 – 3000 мкм

На рис. 6 приведены рассчитанные спектры коэффициентов ослабления для исследованных монокристаллов в диапазоне 200 – 3000 мкм. Наименьшие потери в ТГц области на поглощение имеет MgF₂. Этот материал уже на длине волны 200 мкм пропускает 30 % излучения, а на 1000 мкм – 70 %, тогда как остальные кристаллы на 200 μm пропускают лишь несколько % излучения, а на 1000 мкм – LiF и CaF₂ – около 60 %, а BaF₂ только – 55 %.

Работа выполнена в рамках государственного задания по научной деятельности № 0057-2019-0005 и № 0817-2020-0007 с использованием ресурсов предприятия Тидекс и Центра

коллективного пользования Тверского государственного университета.

Литература

1. В.Е. Рогалин, И.А. Каплунов, Г.И. Кропотов Оптические материалы для THz диапазона // Оптика и спектроскопия. 2018. Т. 125. № 6. С. 851-863. DOI: 10.21883/OS.2018.12.46951.190-18
2. И.А. Каплунов, А.И. Колесников, Г.И. Кропотов, В.Е. Рогалин Оптические свойства монокристаллического германия в терагерцовой области спектра // Оптика и спектроскопия. 2019. Т. 126. № 3. С. 271-274. DOI: 10.21883/OS.2019.03.47365.194-18
3. И.А. Каплунов, Г.И. Кропотов, В.Е. Рогалин, А.А. Шахмин О прозрачности щелочно-галоидных кристаллов в терагерцовой области спектра // Оптика и спектроскопия. 2020. Т. 128. № 10. С. 1473-1477. DOI: 10.21883/OS.2020.10.50017.128-20

МИКРОРЕЛЬЕФ НА ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВА Cu-Cr-Zr ПОСЛЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ МОЩНОГО УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО НАНОСЕКУНДНОГО ЛАЗЕРНОГО ИМПУЛЬСА

Т.В. Малинский¹, С.И. Миколуцкий¹, В.Е. Рогалин¹, Ю.В. Хомич¹,
В.А. Ямщиков¹, И.А. Каплунов², А.И. Иванова²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
электрофизики и электроэнергетики РАН, г. Санкт-Петербург, Россия,

²Тверской государственный университет, Россия.

E-mail: v-rogalin@mail.ru

Abstract. Changes in the morphology of the surface layer of Cu-Cr-Zr alloy samples after exposure to a nanosecond UV pulse at an energy density of $E = 0.2 - 0.8 \text{ J/cm}^2$ are studied. Traces of thermoplastic deformation were found, which come out in the uneven rise of the irradiated area of the sample surface by up to $1 \text{ }\mu\text{m}$ or even more. At $E \geq 1 \text{ J/cm}^2$, optical damage occurred with the formation of a crater. The arising mechanical pulse of the laser plasma prevents the thermomechanical expansion of the material, and the effect of raising the samples surface was not observed.

Введение

Обработка интенсивным лазерным излучением способна, существенно изменять поверхностные свойства материалов [1-3]. В данной работе рассмотрено образование микрорельефа на поверхности жаропрочного медного сплава Cu-Cr-Zr, часто используемого для диффузионной сварки, после воздействия лазерным УФ импульсом наносекундной длительности. Основное внимание уделено дообляционному режиму обработки материала, для которого характерны процессы, происходящие в конденсированном состоянии металла.

Методика эксперимента

Использовался твердотельный импульсно-периодический NdYаG лазер (третья гармоника с длиной волны $\lambda = 355 \text{ nm}$, длительность импульса - $\tau = 10 \text{ ns}$, а энергия в импульсе достигала 8 mJ , частота следования импульсов - 10 Гц). В

эксперименте изменялись энергия и число воздействующих импульсов излучения. После воздействия морфология поверхности образца исследовалась на оптическом трёхмерном профилометре - Zygo NewView 7300 и растровом электронном микроскопе (РЭМ) JEOL JSM 6610LV.

Исходное содержание легирующих добавок в сплаве (Cr ~ 1 %, Zr ~ 0.1 – 0.2 %) измерялось на приставке к JEOL JSM 6610LV рентгенодифракционным методом. Коэффициент отражения полированных образцов меди и её малолегированных сплавов производились на спектрофотометре Cary-5000 UV-VIS-NIR с приставкой UMA. На рабочей длине волны исследуемые образцы отражали ~ 10 +/- 1 %.

Экспериментальные результаты и обсуждение

В работе наблюдалось два ярко выраженных режима воздействия излучения на поверхность материала. Это изученный ранее абляционный режим [1] и малоисследованный доабляционный режим [3], при котором порог оптического пробоя еще не достигнут, и процессы воздействия происходят, главным образом, в конденсированном состоянии материала.

При допороговых значениях плотности энергии излучения ($E < 0.8 - 0.9 \text{ J/cm}^2$) в зоне воздействия наблюдалось неравномерное поднятие поверхности образца. После однократного воздействия при плотности энергии ($E = 0.2 - 0.3 \text{ J/cm}^2$) не удалось выявить поднятие поверхности. Но, из-за накопительного эффекта, после воздействия 30 лазерными импульсами этот факт был зафиксирован.

При росте плотности энергии до уровня ($E \sim 0.8 \text{ J/cm}^2$) воздействие становится заметней уже после однократного воздействия (рис. 1). Высота поднятия некоторых участков уже достигала уровня 1 μm ; наблюдалось проскальзывание по границам зёрен. На поверхности появились следы кипения тонкого слоя мгновенно застывающего жидкого металла, проявлявшиеся в виде характерных микрократеров размером ~ 1 - 3 μm . В элементном составе поверхностного слоя выявлено наличие кислорода. В центре пятна его доля составляла по весу ~1%, а по краям до ~ 4 -5 %. Однако в разных пятнах наблюдался значительный разброс.

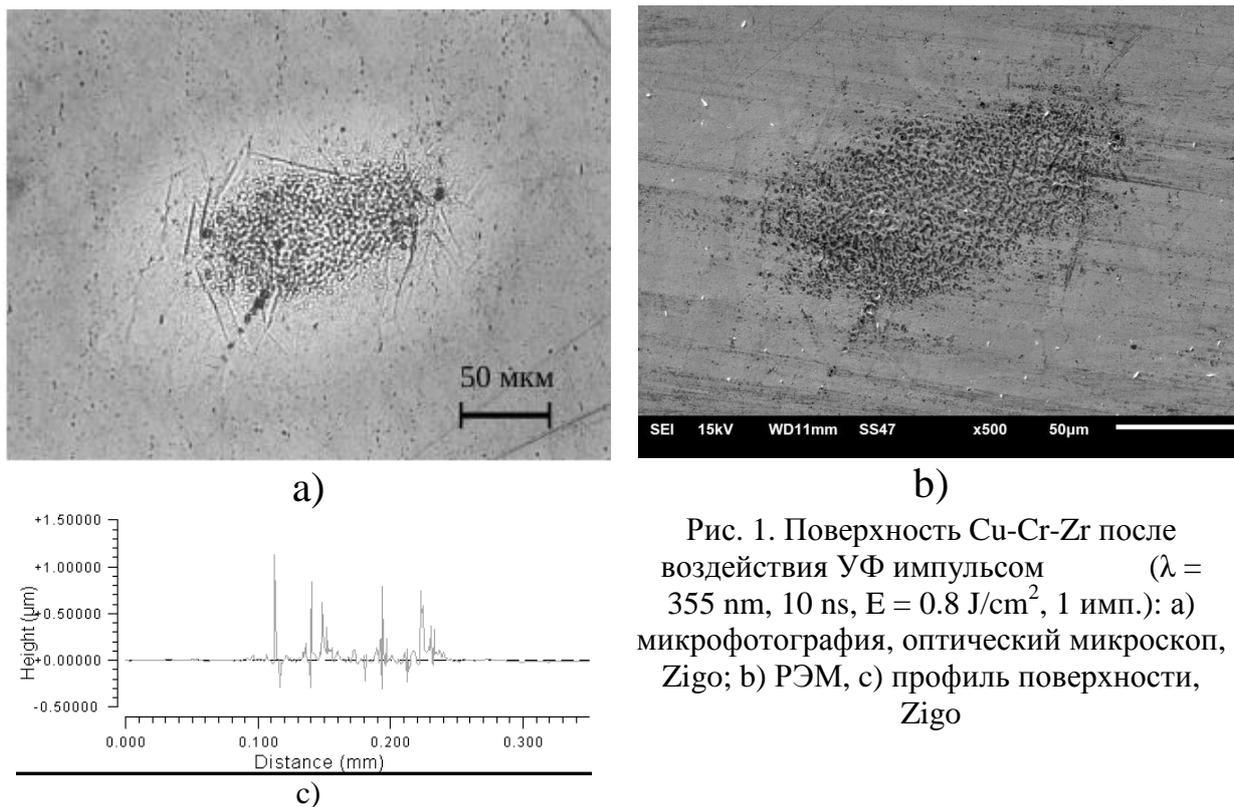


Рис. 1. Поверхность Cu-Cr-Zr после воздействия УФ импульсом ($\lambda = 355 \text{ nm}$, 10 ns , $E = 0.8 \text{ J/cm}^2$, 1 имп.): а) микрофотография, оптический микроскоп, Zigo; б) РЭМ, в) профиль поверхности, Zigo

Увеличение числа импульсов приводило к заметной интенсификации наблюдаемого эффекта (рис. 2). Отчётливо проявились разломы по границам зёрен неравномерно выдавливаемых из массива. Внутри некоторых из них отчетливо наблюдались следы кристаллографического скольжения, меняющие наклон при переходе через границу зерна. Высота некоторых участков поднятия также достигала $\sim 1 \text{ μm}$. В области полос скольжения и границ зёрен материал подвергался «лазерному травлению» последующими импульсами, то есть изначально резкие края полос скольжения и границ зёрен как бы слегка оплавливались, приобретая округлую форму, но при этом характер картины не искажался. Однако доля кислорода в составе поверхностного слоя сплава заметно не увеличилась.

Заключение

На образцах Cu-Cr-Zr, после облучения УФ лазерным импульсом наносекундной длительности при предпороговых значениях плотности энергии, составляющей $\sim 0.2 - 0.8 \text{ J/cm}^2$ были обнаружены заметные изменения морфологии

поверхностного слоя. Они являются следами термопластической деформации, произошедшей в результате воздействия, и проявляются в неравномерном поднятии облученного участка поверхности образца на величину до 1 μm , а иногда и более. В зоне воздействия наблюдаются классические проявления высокотемпературной пластической деформации – зернограничное проскальзывание, сопровождаемое кристаллографическим скольжением. Эффект имеет накопительный характер, то есть высота поднятий возрастает с увеличением числа воздействующих импульсов.

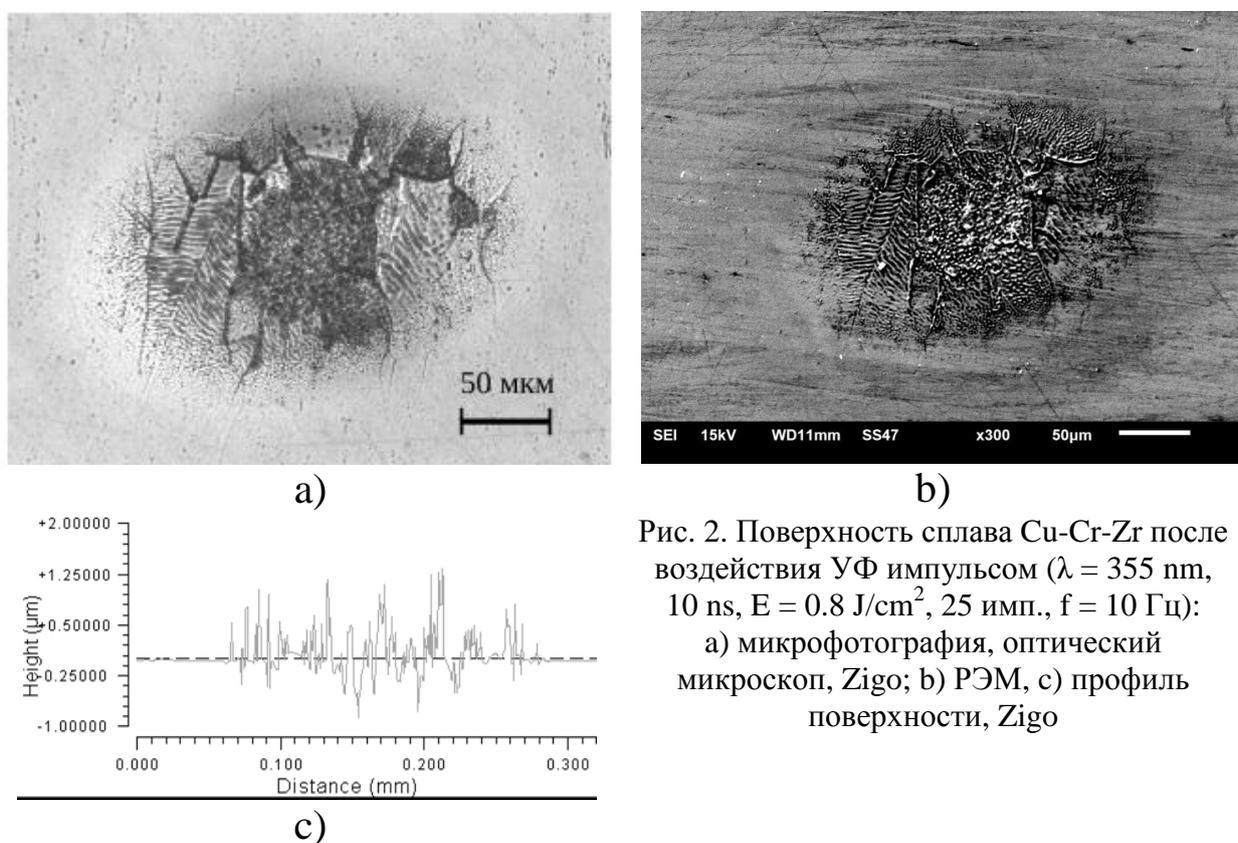


Рис. 2. Поверхность сплава Cu-Cr-Zr после воздействия УФ импульсом ($\lambda = 355 \text{ nm}$, 10 ns , $E = 0.8 \text{ J/cm}^2$, 25 имп., $f = 10 \text{ Гц}$): а) микрофотография, оптический микроскоп, Zigo; б) РЭМ, в) профиль поверхности, Zigo

Работа выполнена в рамках государственного задания по научной деятельности № 0057-2019-0005 и № 0817-2020-0007 с использованием ресурсов межкафедральной учебно-испытательной лаборатории полупроводниковых материалов и диэлектриков ИЛМЗ «Монокристаллы и заготовки на их основе» НИТУ МИСиС и Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

Литература

1. Khomich V.Yu., Shmakov V.A. Mechanisms of direct laser nanostructuring of materials // *Phys. Usp.* 2015. 58. P. 455-465.
2. Малинский Т.В., Миколуцкий С.И., Рогалин В.Е., Хомич Ю.В., Ямщиков В.А. Субмикронные и микроструктуры, образующиеся на поверхности бронзы CuCrZr при обработке сканирующим лазерным пучком // *Материалы XXV межд. конф. Оптика и спектроскопия конденсированных сред*, г. Краснодар, 2019. С. 79 – 82.
3. Малинский Т.В., Миколуцкий С.И., Рогалин В.Е., Хомич Ю.В., Ямщиков В.А., Каплунов И.А., Иванова А.И. Пластическая деформация меди в результате воздействия мощного ультрафиолетового наносекундного лазерного импульса // *Письма в ЖТФ.* 2020. Т. 46. № 16. С. 51-54. DOI: 10.21883/PJTF.2020.16.49856.18157

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРОШКОВ ПИГМЕНТНОГО Cr_2O_3 , ПОЛУЧЕННОГО РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ

Ю.В. Мамелин, В.Ю. Бузько, Г.Ф. Копытов

*Кубанский государственный университет, Краснодар.
ymamelin@bk.ru*

Abstract. The spectral characteristic of diffuse reflectance for three powder samples of Cr_2O_3 pigments of different origins was investigated. The calculated value of electronic band gap from spectral data was varied from 2,92 to 3,03 эВ for different samples of Cr_2O_3 . The results stated that high variation ratio for spectral electron transition $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^2\text{E}_{2g}$ and $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{2g}$ observed for Cr_2O_3 obtained by different synthesis route.

Введение

Оксид хрома(III) Cr_2O_3 является широкозонным полупроводниковым материалом р-типа и широко используемым в промышленности и строительстве светостойким зеленым неорганическим пигментом [1, 2] для бетонов, керамик и полимерных красок. Известно, что различные методы синтеза порошкообразных пигментов Cr_2O_3 приводят к образцам с различными спектральными и микроструктурными свойствами [3-5]. Также использование одного синтетического метода с различными реагентами и различными температурно-временными условиями приводит к получению порошкообразного пигмента Cr_2O_3 различных оттенков [1, 3-5]. Например, в работе [1] гидротермальным методом с различными минерализаторами были получены образцы Cr_2O_3 зеленого цвета и разных оттенков: коричнево-зеленого, голубовато-зеленого и желтовато-зеленого. При этом оттенок пигмента определялся долей аморфной фазы промежуточно-образующегося при синтезе $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Также в работе [3] методом термического разложения $\text{Cr}(\text{OH})_3$ различных кристаллохимических модификаций были получены образцы порошкообразного пигмента Cr_2O_3 зеленого цвета, а также коричнево-зеленого и желтовато-зеленого оттенков.

По данным работы [7] спектральные характеристики порошкообразного пигмента Cr_2O_3 средний размер зерен, которого примерно равен 15 нм заметно отличаются от таковых для микроразмерного порошкообразного пигмента Cr_2O_3 . Исходя из данных представленных в работе [7] наноразмерный порошкообразный пигмент Cr_2O_3 имеет голубовато-зеленую окраску.

Согласно данным работ [6, 8-10] для образцов чистого Cr_2O_3 , полученных различными синтетическими методами, значение ширины запрещенной зоны по данным оптических измерений составляет от 1,91 до 3,48 эВ. Известно, что взаимное расположение полос оптического поглощения, их интенсивности и форма являются важными факторами в цвете пигментных материалов на основе Cr_2O_3 [3, 4]. Также на цвет порошковых пигментов Cr_2O_3 играет важную роль размер и форма частиц [1-4, 10].

В данной работе были исследованы микроструктурные, оптические и электронные характеристики различных образцов порошков зеленых пигментов Cr_2O_3 , полученных различными методами синтеза.

Материалы, оборудование и методика получения неорганических пигментов

В работе были исследованы три образца порошков Cr_2O_3 , полученных из разных источников. Первый образец Cr_2O_3 был получен гидролитическим методом осаждения $\text{Cr}(\text{OH})_3$ из водного раствора химически чистого $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ водным раствором гидроксида аммония (ОСЧ) с последующей фильтрацией, двукратной отмывкой от примесей и последующим термолизом в течение 1 часа при 500°C до порошка Cr_2O_3 цвет которого визуально определяется в оттенках оливково-зеленого. Второй образец Cr_2O_3 был получен пирохимическим методом из химически чистого порошка дихромата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ путем термического разложения выше 200°C и последующим термолизом в течение 1 часа при 500°C до порошкообразного пигмента Cr_2O_3 цвет которого визуально определяется в оттенках синевато-зеленого. Третий образец пигментного порошка Cr_2O_3 (99,5%) является коммерчески приобретенным пигментом у

производителя из КНР. Данный образец порошкообразного пигмента Cr_2O_3 изготовлен гидротермальным методом синтеза, а его цвет визуально определяется в оттенках ярко-зеленого.

Микроструктура исследуемых порошкообразных образцов Cr_2O_3 была исследована с использованием сканирующего электронного микроскопа «JEOL JSM – 7500F». Оптические спектры диффузного отражения света от порошков Cr_2O_3 снимались в УФ-, оптическом и части ближнего ИК-диапазона в области 250-950 нм на спектрофотометре «Hitachi U-3900» с двухканальной интегрирующей сферой. Значения ширины запрещенной зоны E_g для исследованных порошков Cr_2O_3 из оптических измерений светоотражения определялось по соответствующему уравнению для метода Кубелки-Мунка [11].

Результаты измерений и обсуждения

Микроструктура исследованных порошкообразных образцов Cr_2O_3 представленная на рис. 1 свидетельствует, что порошки Cr_2O_3 , полученные гидrolитическим и пирохимическим методами, являются наноструктурированными порошками со средним размером наночастиц менее 50 нм и 90 нм соответственно. Коммерческий образец пигментного порошка Cr_2O_3 гидротермального метода синтеза состоит из субмикронных пластинчатых размерами от 100 до 300 нм.

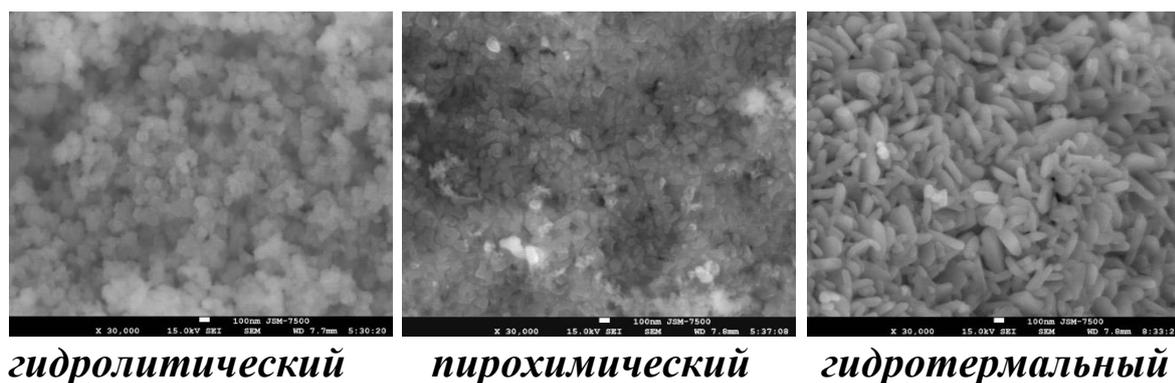


Рис. 1. Микроструктура образцов порошков Cr_2O_3

Возможным объяснением различия в размере наночастиц Cr_2O_3 в зависимости от способа синтеза может быть тот факт, что при пирохимическом синтезе Cr_2O_3 образуется в результате возгорания реакционной смеси при нагреве и температура

реакционной смеси при этом может достигать 600-650 °С, что приводит к спеканию мелких наночастиц до более крупных и образованию сплавленных агрегатов. Однако для случая мягкого отжига при 500 °С ультрадисперсного наноразмерного порошка $\text{Cr}(\text{OH})_3$, полученного методом осаждения гидроксида и первоначальным размером наночастиц около 15 ± 5 нм, эффект температурного воздействия не приводит к значительному росту среднего размера наночастиц в порошке образующегося Cr_2O_3 . Указанные энергетические различия в методах синтеза определяют отличие микроструктуры синтезированных порошков образцов Cr_2O_3 .

Согласно полученным спектральным данным, наибольшим диффузным оптическим отражением почти во всей изученной области спектра обладает образец Cr_2O_3 , приготовленный гидролитическим методом, однако наибольшей цветовой яркостью при максимально выделяющихся пиках отражения обладает промышленно-производимый образец Cr_2O_3 , изготавливаемый гидролитическим методом. По-видимому, высокая степень яркости порошкообразного пигмента Cr_2O_3 , изготавливаемого гидролитическим методом, связана с пластинчатой формой его частиц субмикронных частиц. Синеватый оттенок образца Cr_2O_3 , приготовленного пирохимическим методом, происходит из-за значительного отражения света в области спектра от 365 до 440 нм по сравнению с уровнем отражения света в области от 470 до 595 нм

Спектр оптического диффузного отражения порошков Cr_2O_3 в видимой области спектра от 380 до 780 нм происходит из оптических d-d переходов между электронными состояниями незаполненной $3d^3$ -оболочки иона Cr^{3+} , расщепленными кристаллическим полем [1-3]. Исследованные образцы Cr_2O_3 (рис. 2) показывают две широкие полосы поглощения в синей части спектра при 460 и в желтой части при 590 нм.

В согласии с диаграммой Танабе-Сугано [12] эти полосы соответствуют сильному спин-разрешенному переходу ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_{2g}$ ($2,80 \pm 0,04$ эВ), среднему по силе ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ переходу ($2,57 \pm 0,04$ эВ) и слабому частично-запрещенному переходу ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$ при $2,08 \pm 0,02$ эВ [3, 4]. Переход при 2,08 эВ характерен для иона $\text{Cr}(\text{III})$ в шестикоординированной геометрии. Также наблюдается

протяженный гребень полосы длинноволнового поглощения от 610 до 800 нм.

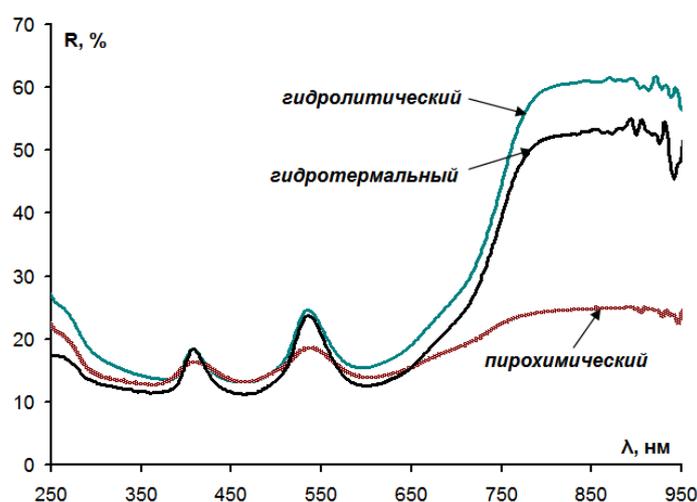


Рис. 2. Спектры диффузного отражения образцов порошков Cr_2O_3

Для получения информации о точном положении полос поглощения в исследованных образцах Cr_2O_3 было использовано разложение спектра в виде функции Кубелки-Мунка на спектральные составляющие гауссовых профилей с помощью компьютерной программы PeakFit version 4.11. Полученные данные по положению спектральных полос в спектре диффузного отражения исследованных образцах Cr_2O_3 приведены в таблице вместе с величинами ширины запрещенной зоны из оптических измерений светоотражения.

Таблица 1. Электронные и спектральные характеристики образцов Cr_2O_3

Метод синтеза	E_g , эВ	${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^2\text{E}_{2g}$, эВ	${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$, эВ	${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$, эВ
Гидролитический	$2,99 \pm 0,02$	2,81	2,57	2,08
Пирохимический	$2,93 \pm 0,02$	2,76	2,53	2,07
Гидротермальный	$3,03 \pm 0,02$	2,83	2,60	2,08

Можно сделать вывод, что для исследованных образцов Cr_2O_3 различных методов синтеза заметно меняется положения центра спектральных электронных переходов ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^2\text{E}_{2g}$ и ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$. Также очень сильно меняется соотношения веса от 1,4 до 5,6 для обеих полос в суммарном спектральном профиле. Это может быть связано с заметным отличием в степени искажения

кристаллической структуры и различной геометрией окружения иона Cr(III) в исследованных образцах Cr₂O₃.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта государственного задания FZEN-2020-0022 «Разработка новых наноструктурированных многофункциональных материалов и устройств на их основе».

Литература

1. Guangye, We., Jingkui, Qu., Zhihui, Yu. et al Mineralizer effects on the synthesis of amorphous chromium hydroxide and chromium oxide green pigment using hydrothermal reduction method. // *Dyes and Pigments*. – 2015. – V.113. – P. 487–495.
2. Sangeetha, S., Basha, R., Sreeram, K. J. et al Functional pigments from chromium(III) oxide nanoparticles. // *Dyes and Pigments*. – 2012. – V. 94. – P. 548–552.
3. Liang, S., Zhang, H., Luo, M. et al Colour performance investigation of a Cr₂O₃ green pigment prepared via the thermal decomposition of CrOOH. // *Ceramics International*. – 2014. – V. 40. – P. 4367–4373.
4. Liang, s., Zhang, H., Luo, M. et al Preparation of Cr₂O₃-based pigments with high NIR reflectance via thermal decomposition of CrOOH. // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. – 2015. – V. 25. – P. 2646–2652.
5. Babaei Darani, A., Khajeh Aminian, M., Zare, H. Synthesis and Characterization of Two Green Nanopigments Based on Chromium Oxide. // *Prog. Color Colorants Coat*. – 2017. – V. 10. – P. 141-148.
6. Abdullah, M. M., Rajab, F. M., and Al-Abbas, S. Structural and optical characterization of Cr₂O₃ nanostructures: Evaluation of its dielectric properties. // *Aip advances*. – 2014. – V. 4. 027121.
7. Farzaneh, F., Najafi, M. Synthesis and Characterization of Cr₂O₃ Nanoparticles with Triethanolamine in Water under Microwave Irradiation. // *Journal of Sciences, Islamic Republic of Iran*. – 2011. – V. 22, – Iss. 4. – P. 329–333.
8. Zekaik, A., Benhebal, H., Benrabah, B. Synthesis and characterization of Cu doped chromium oxide (Cr₂O₃) thin films. // *High Temperature Materials and Processes*. – 2019. – V. 38. – P. 806-812.

9. Anandhi, J. T., Rayer, S. L., Chithambarathanu, T. Synthesis, FTIR Studies and Optical Properties of Aluminium Doped Chromium Oxide Nanoparticles by Microwave Irradiation at Different Concentrations. // Chemical and Materials Engineering. – 2017. – V. 2, – Iss.5, – P. 43-54.
10. Tian, S., Xuemei, Ye, Dong, Ya. et al. Production and Characterization of Chromium Oxide (Cr_2O_3) via a Facile Combination of Electrooxidation and Calcination. // Int. J. Electrochem. Sci. – 2019. – V.14. – P. 8805 – 8818
11. Кортюм, Г., Браун, В., Герцог, Г. Принципы и методика измерения в спектроскопии диффузного отражения // Успехи физических наук. – 1965. – Т. 85, № 2. – С. 365-380.
12. Sugano S., Tanabe Y., Kamimura H. Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals, Academic Press, New York, 1970.

ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ЦЕНТРОВ V^{2+} в $Y_3Al_5O_{12}$

А.П. Потапов¹, В.А. Важенин¹, Г.Р. Асатрян², М.Ю. Артемов¹

¹Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, Россия, 620002 Екатеринбург, ул. Мира, 19

²Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе, Россия, 194021
Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26
e-mail: alexander.potapov@urfu.ru

Abstract. The study of the EPR spectrum of $Y_3Al_5O_{12}:V$ crystals allowed us to determine the parameters of the fine and hyperfine structure of the V^{2+} trigonal centers, and the existence of V^{2+} triclinic centers that arose as a result of association of V^{2+} with defects that reduce symmetry was discovered.

Ионы ванадия в зарядовом состоянии V^{2+} , заместившие в иттрий-алюминиевом гранате $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) октаэдрические позиции Al^{3+} с симметрией C_{3i} , были обнаружены в работах [1-2]. Авторы [1] только качественно интерпретировали наблюдаемый спектр ЭПР, а авторы [2], используя измерения в X- и Q-диапазонах, а также на перестраиваемом спектрометре в области частот 22-70 GHz, определили параметры спинового гамильтониана, описывающие этот спектр.

Исследованные нами монокристаллы YAG: V^{2+} были выращены в Институте физических исследований АН Арм. ССР (г. Аштарак) методом вертикальной направленной кристаллизации из расплава в молибденовых контейнерах. С целью получения в кристалле ионов V^{2+} в расплав вводились дополнительные четырехвалентные примеси SiO_2 . Концентрация ионов ванадия составляла 0.03 ат. % в шихте. Измерения спектров ЭПР проводились на спектрометре X-диапазона EMX Plus Bruker при комнатной температуре в полях до 1.5 Т.

Как и в работах [1, 2] в ЭПР спектре исследованных образцов наблюдалось четыре магнитно неэквивалентных центра V^{2+} (электронный спин $S = 3/2$), главные оси Z которых совпадают с тригональными осями кристалла.

Восьмикомпонентная сверхтонкая структура (СТС) электронных переходов обусловлена взаимодействием с ядрами ^{51}V (ядерный спин $I = 7/2$, естественная распространенность 99.76%).

На рис. 1 приведен спектр ЭПР YAG: V^{2+} в ориентации $\text{V} \parallel \text{C}_3$. Интенсивные сигналы внутри СТС ванадия во всех ориентациях магнитного поля принадлежат переходам тригонального центра Mo^{3+} , возникшего в результате взаимодействия расплава с молибденовым контейнером.

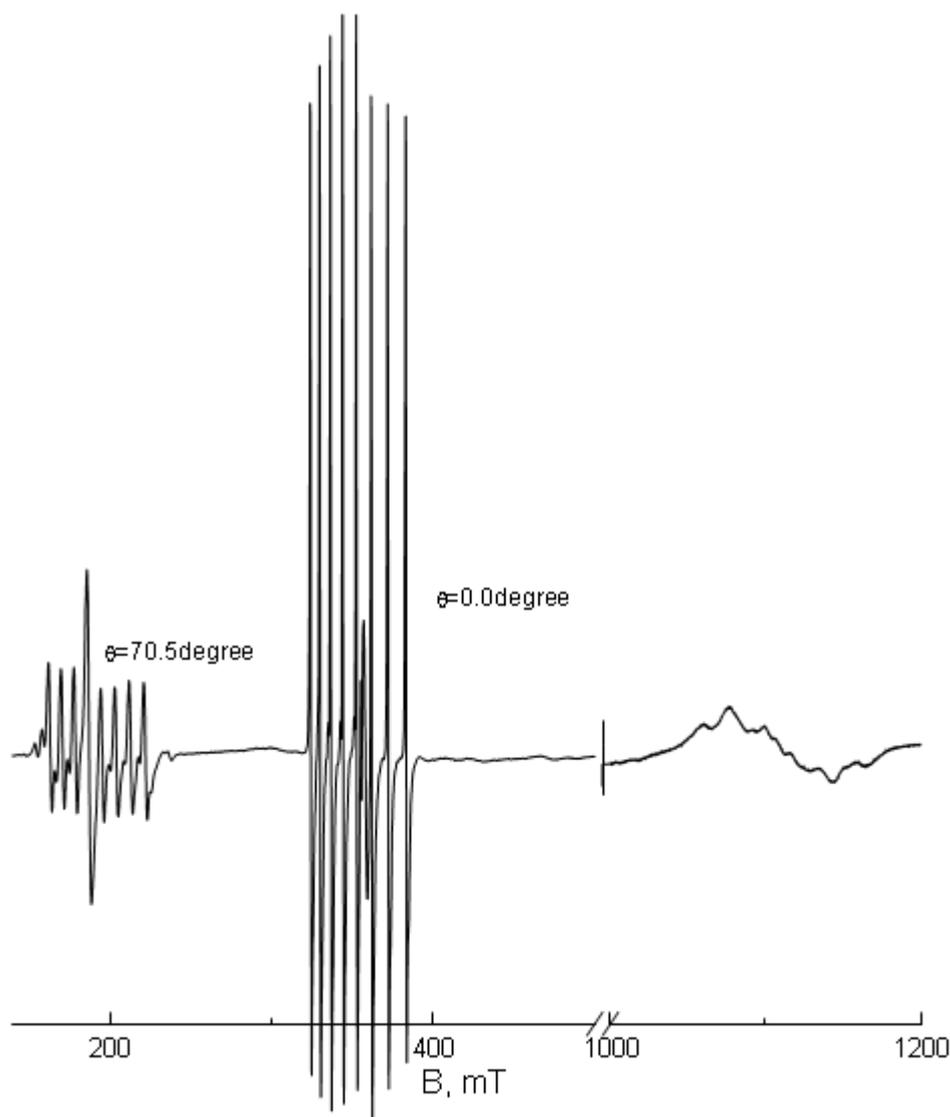


Рис. 1. ЭПР спектр ионов V^{2+} в ориентации $\text{V} \parallel \text{C}_3$ на частоте 9847 МГц. Интенсивность высокополевого перехода увеличена в 5 раз

Спектр тригонального центра V^{2+} можно описать спиновым гамильтонианом вида [3]:

$$H_{\text{sp}} = 1/3 \cdot b_{20} O_{20} + \beta (\mathbf{BgS}) + (\mathbf{SAI}) + 1/3 \cdot QO_{20}(I) - g_n \beta_n (\mathbf{BI}), \quad (1)$$

где \mathbf{g} – \mathbf{g} -тензор, β - магнетон Бора, O_{20} – спиновый оператор Стивенса, b_{20} – параметр тонкой структуры, \mathbf{I} и $O_{20}(I)$ – ядерные спиновые операторы Стивенса, \mathbf{A} – тензор сверхтонкого взаимодействия, Q – параметр квадрупольного взаимодействия, g_n – ядерный g -фактор, β_n – ядерный магнетон.

Следует заметить, что ввиду большой величины и неэквидистантности СТС задача оптимизации параметров (1) не может быть поделена на этапы определения тонких, а затем сверхтонких констант. Использование в fitting процедуре матрицы энергии 32 порядка $((2 \cdot S + 1) \cdot (2 \cdot I + 1))$ и положений компонент СТС одного внутридублетного перехода в ориентациях $\mathbf{V} \parallel C_3$, $\mathbf{V} \parallel C_2$, $\mathbf{V} \parallel C_4$, а также их ориентационного поведения в диапазоне полярных углов $\theta = 0 \div 19^\circ$, привели к следующим значениям параметров (1) в системе координат $\mathbf{Z} \parallel C_3$:

$$g_{\parallel} = 1.985(5), g_{\perp} = 1.975(5), |b_{20}| = 10500(300) \text{ MHz},$$

$$A_{\parallel} = 236(7) \text{ MHz}, A_{\perp} = 226(4) \text{ MHz}, Q = 3(5) \text{ MHz}, \quad (2)$$

со среднеквадратичным отклонением 18 MHz по 101 экспериментальной точке. Сравнение полученных величин с результатами [1-2] показывает существенное различие в величинах некоторых констант. Отметим, что использование в fitting процедуре только одного внутридублетного перехода предопределяет большую ошибку в параметре b_{20} , так как резонансные положения его компонент СТС определяют величину расщепления в нулевом поле (РНП) косвенно.

Расчет с параметрами (2) для высокополевого междублетного перехода при $\mathbf{V} \parallel C_3$ (рис.2) дает восемь одинаковых компонент СТС, что совсем не согласуется с экспериментом (рис. 1). Аналогичное несоответствие расчета эксперименту наблюдается и для одного перехода при $\theta = 90^\circ$. Кроме того, интенсивные октеты компонент СТС, использованные в fitting процедуре, сопровождаются не идентифицированными сигналами, а восьмерку интенсивных компонент СТС (рис.1) перехода в уровнях 1-2 при $\mathbf{V} \parallel C_3$ и $\theta = 0^\circ$ (рис.2) сопровождает октет слабых сигналов, сдвинутый на $\approx 1 \text{ mT}$ в высокие поля.

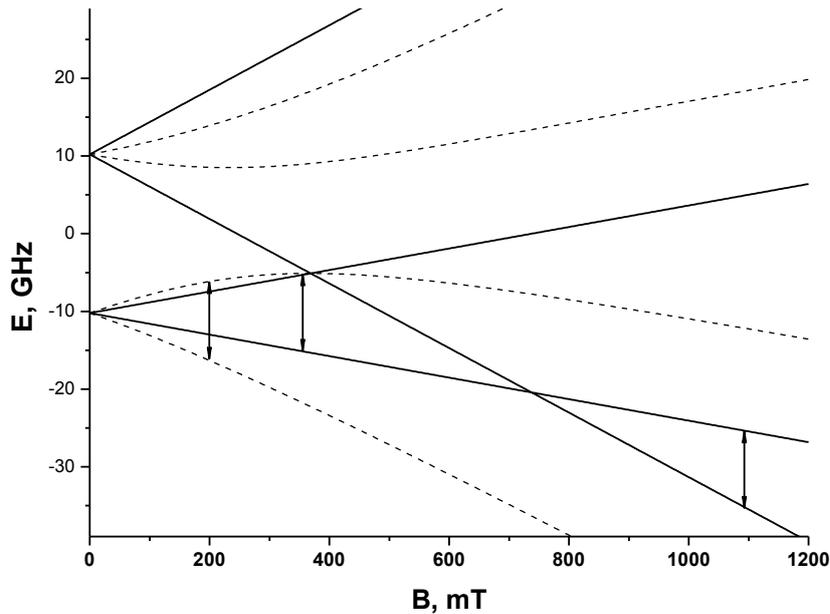


Рис. 2. Уровни энергии и наблюдаемые переходы центров V^{2+} в ориентации $\mathbf{B} \parallel C_3$. Сплошная кривая – полярный угол $\theta = 0^\circ$, пунктир – $\theta = 70.5^\circ$. Частота 9847 МГц

На рис. 2 приведены электронные уровни энергии и только наблюдаемые переходы центров V^{2+} в ориентации $\mathbf{B} \parallel C_3$, рассчитанные с параметрами (2), но без учета сверхтонкого взаимодействия. Интенсивности переходов между уровнями 3-4 (нумерация снизу) согласно расчетам крайне малы, вследствие чего они и не наблюдаются (рис.1).

Таким образом, следует признать, что описать наблюдаемый спектр, предполагая существование только тригонального центра, невозможно.

Можно предположить, что наряду с тригональным центром $V^{2+}(C_{3i})$ в кристалле существуют триклинные центры, возникающие в результате локальной зарядовой компенсации или эффектов несвойственных замещений (antisite defects) [4]. Для описания триклинных центров в гамильтониан (1) необходимо добавить слагаемые вида $b_{21}O_{21}$ и $b_{22}O_{22}$, где O_{2m} — косинусоидальные операторы Стивенса [3].

Согласно расчетам, появление в (1) слагаемых с $|b_{21}|$ и $|b_{22}|$ порядка 1000 МГц, качественно объясняет перечисленные выше особенности экспериментальных спектров. Например, для высокополевого междублетного перехода при $\mathbf{B} \parallel C_3$ (рис.1, рис.2) их влияние приводит к изменению интенсивности 8 основных компонент за счет появления большого числа соизмеримых по

интенсивности запрещенных электронно-ядерных переходов и, соответственно, к расширению диапазона магнитных полей, занимаемого СТС. Предполагая наложение этой структуры на октет сверхтонких компонент соответствующего перехода тригонального центра можно получить расчетный спектр качественно близким к экспериментальному.

Для количественного описания триклинных центров (определения параметров спинового гамильтониана) необходима идентификация достаточно большого количества электронно-ядерных переходов, что при экспериментальном разрешении спектра не представляется возможным (рис. 1).

Таким образом, в исследованных кристаллах иттрий-алюминиевого граната YAG:V спектры ЭПР представляют наложение электронно-ядерных переходов интенсивного тригонального центра V^{2+} и более слабых триклинных димерных центров (возможно нескольких типов). Наиболее распространенными триклинными центрами скорее всего являются ассоциаты V^{2+} с дефектами перестановки типа $Y^{3+} \rightarrow Al_{oct}$ или комплексами $(SiO_4)^{4-}$.

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

Литература

1. И.И. Карпов, Б.Н. Гречушников, В.Ф. Корягин, А.М. Кеворков, Фам За Нгы. ДАН СССР, ФИЗИКА 244, 74 (1979).
2. Г.В. Абагян, Г.Р. Асатрян, А.А. Мирзаханян, Л.А. Оганесян, А.К. Петросян. ФТТ 31, 281 (1989).
3. С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М., Наука, 1972, С. 121.
4. Г.Р. Асатрян, Д.Д. Крамущенко, Ю.А. Успенская, П.Г. Баранов, А.Г. Петросян. ФТТ 56, 1106 (2014).

СПЕЦИФИКА ТЕРМОЧАСТОТНОГО ПОВЕДЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ И МУЛЬТИФЕРРОИКОВ: ЧАСТЬ 2. $\text{BiFeO}_3/\text{РЗЭ}$

С.В. Хасбулатов, С.И. Дудкина, А.А. Павелко, Л.А. Резниченко

*Научно-исследовательский институт физики Южного федерального
университета, Ростов-на-Дону, Россия*

Abstract. The paper presents the results of high-temperature studies by the method of dielectric spectroscopy of multiferroics based on bismuth ferrite, modified with rare earth elements from the series La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu. The objects under study are shown to possess anomalous behavior of dielectric characteristics. It is concluded that the observed phenomena are related to the presence of Maxwell – Wagner polarization due to the spatial inhomogeneity of the structure of the media under study.

Введение

Интенсивное развитие новых отраслей науки и промышленности, таких как спинтроника, магнитооптика, стрейнтроника, выдвигает более жесткие требования к используемым материалам [1]: мультифункциональность; способность работать в режимах значительной интенсификации рабочих процессов, всегда связанной с ростом рабочих температур, частот, давлений; экологичность. Среди таких материалов наиболее привлекательны мультиферроики, сочетающие сегнетоэлектрические и магнитные свойства, а среди них – феррит висмута, BiFeO_3 , как не содержащий токсичные элементы и обладающий высокими температурами электрического (температура Кюри, $T_c \sim 1083$ К) и магнитного (температура Нееля, $T_N \sim 643$ К) упорядочений [2].

В связи с вышесказанным целью настоящего исследования явилось установление закономерностей формирования диэлектрических свойств BiFeO_3 , модифицированного редкоземельными элементами (РЗЭ) в широком интервале температур и частот переменного электрического поля.

Объекты, методы их получения и исследования

В качестве объектов исследования выступили твердые растворы (ТР) состава $\text{Bi}_{1-x}\text{PЗЭ}_x\text{FeO}_3$ (PЗЭ – La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) с $x = 0.0 \dots 0.5$; $\Delta x = 0.025 \dots 0.10$, полученные двукратным твердофазным синтезом с последующим спеканием по обычной керамической технологии. Высокотемпературные диэлектрические спектры исследовали на специальном стенде, сконструированном в НИИ физики ЮФУ с использованием прецизионных LCR-метров Agilent 4980A, WayneKerr 6500B. Измерения проводили в интервале температур (300÷900) К и в частотном диапазоне (20÷10⁶) Гц.

Экспериментальные результаты, обсуждение

На рис. 1 в качестве иллюстрации приведены зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$; $\varepsilon''/\varepsilon_0(T)$; $\text{tg}\delta(T)$ при разных частотах переменного электрического поля, измеренные для соединений BiFeO_3/La .

Результаты свидетельствуют о формировании в BiFeO_3 со всеми крупноразмерными PЗЭ и некоторыми мелкоразмерными релаксационного максимума $\varepsilon'/\varepsilon_0$ в окрестности (400÷450) К и частотно-зависимого максимума $\text{tg}\delta$ вблизи 600 К, при этом положение последнего сдвигается в сторону низких температур по мере обогащения BiFeO_3 вводимыми PЗЭ. С мелкоразмерными PЗЭ первый максимум локализуется вблизи (550÷600) К, второй при (750÷800) К.

Для описания процесса низкотемпературной диэлектрической релаксации по данным, полученным из зависимостей $\varepsilon'/\varepsilon_0(\omega)$, были построены графики $\ln\omega(1/T_m)$ (T_m – температуры экстремумов $\varepsilon'/\varepsilon_0$, измеренные на частоте $f = \omega/2\pi$). Полученные зависимости удовлетворяют закону Аррениуса с энергией активации, E_a , близкой к 1 эВ (в BiFeO_3 $E_a = 1,007$ эВ) и средним временем преодоления потенциального барьера $\approx 1,06 \cdot 10^{-16}$, что характерно для Максвелл–Вагнеровской релаксации [3], связанной с накоплением свободных зарядов на поверхности раздела компонентов в пространственно-неоднородных средах на фоне межслоевых, межфазных и внутрифазных перестроек. Причиной её развития является естественно-композитная структура BiFeO_3 и $\text{BiFeO}_3/\text{PЗЭ}$, формирующаяся на базе как минимум четырех (не считая самого

BiFeO₃) Bi-, Fe-содержащих соединений (Bi₂O₃, Fe₂O₃, Bi₂₅FeO₄₀, Bi₂Fe₄O₉), практически всегда сопровождающих образование BiFeO₃, остающихся в нем (в разных количествах) в виде балластных фаз и претерпевающих ряд бифуркаций в вышеуказанных диапазонах температур (рис. 1).

Таким образом, показано, что anomальное «поведение» диэлектрических характеристик (ϵ'/ϵ_0 , ϵ''/ϵ_0 , $\text{tg}\delta$) BiFeO₃/РЗЭ обусловлено явлениями Максвелл–Вагнеровской релаксации за счет пространственной неоднородности структуры изучаемых сред.

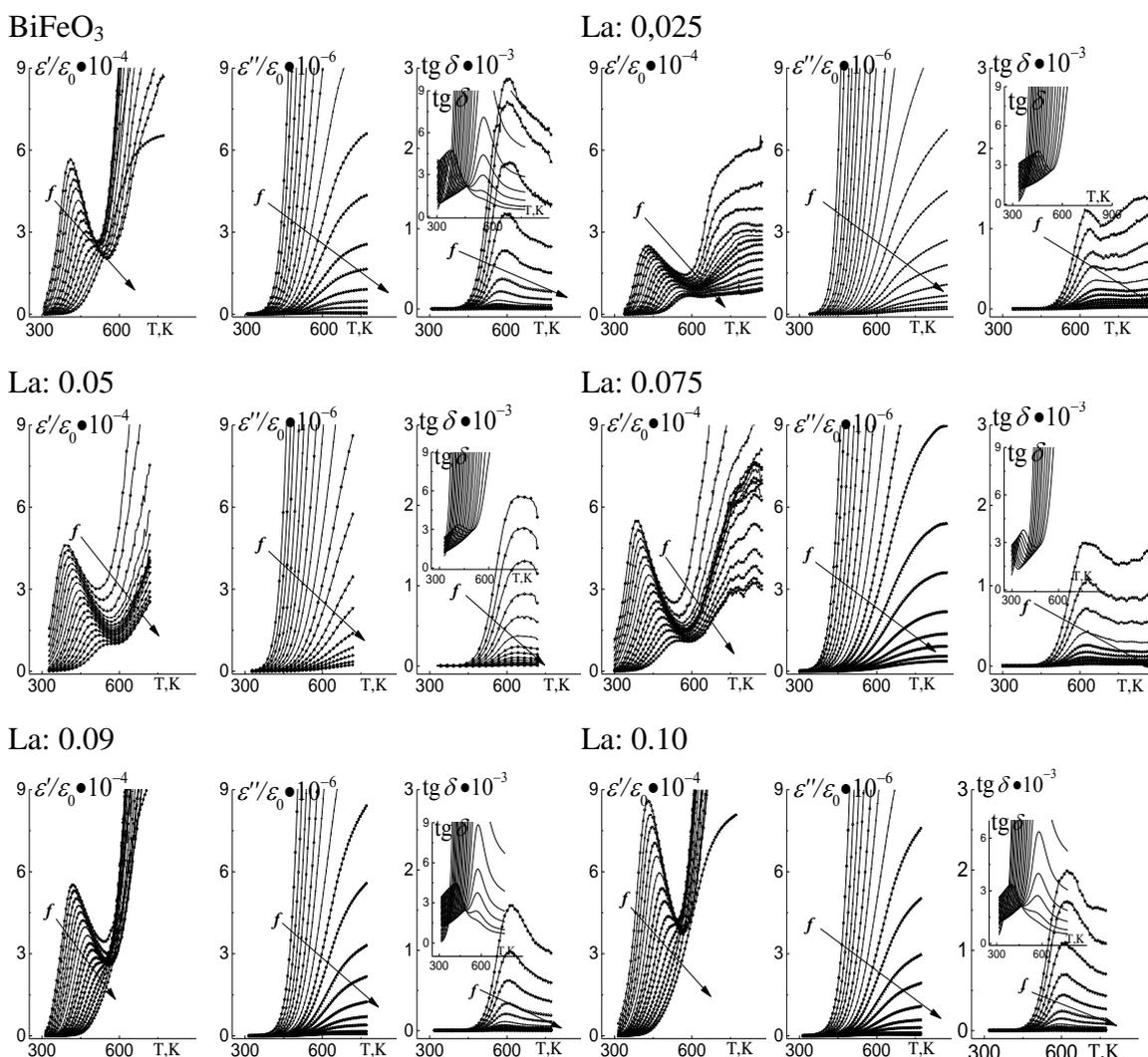


Рис. 1. Зависимости $\epsilon'/\epsilon_0(T)$, $\epsilon''/\epsilon_0(T)$, $\text{tg}\delta(T)$ при разных частотах переменного электрического поля BiFeO₃(слева), Bi_{1-x}La_xFeO₃ ($x = 0.0 \dots 0.5$; $\Delta x = 0.025, 0.05, 0.10$) в интервале частот ($25 \dots 1,5 \cdot 10^6$) Гц.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание в области научной деятельности, Южный федеральный университет, 2020 г.).

Литература

1. Zvezdin A.K., Pyatakov A.P. Phase transitions and the giant magnetoelectric effect in multiferroics // *Phys.-Uspekhi*. 2004. V.47. P. 416.
2. Smolenskii G.A., Chupis I.E. Ferroelectromagnets // *Sov. Phys. Usp.* 1982. V. 25. P. 415.
3. Турик А.В., Радченко Г.С. Максвелл-Вагнеровская релаксация упругих констант в слоистых полярных диэлектриках // *ФТТ*. 2003. Т.45. № 6. С. 1013-1016.

СПЕЦИФИКА ТЕРМОЧАСТОТНОГО ПОВЕДЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ И МУЛЬТИФЕРРОИКОВ: ЧАСТЬ 1. BST/PЗЭ

С.В. Хасбулатов, С.И. Дудкина, А.А. Павелко, Л.А. Резниченко

*Научно-исследовательский институт физики Южного федерального
университета, Ростов-на-Дону, Россия*

Abstract. The paper presents the results of studying the dielectric spectra of solid solutions of the binary system $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$, modified with rare earth elements. It is shown that the position of solid solutions on the phase diagram of the system and the number of introduced modifiers have a decisive effect on the temperature of phase transitions, the form of dielectric spectra, values of dielectric parameters, etc.

Введение

Бинарная система $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ (BST) – пример сегнетоэлектрических (СЭ) твердых растворов (ТР), представляющих высокую технико-технологическую ценность ввиду их широкого использования в микро-, наноэлектронике, ускорительной технике, медицинском приборостроении [1-4]. При этом указанные композиции востребованы как в виде тонких СЭ пленок [5, 6], так и в виде объемных керамик [5, 7, 8], в том числе, модифицированных различными элементами [6, 9]. В девяностые годы прошлого века начало формироваться и развивается до настоящего времени новое направление в физике СЭ материалов – создание и исследование структур с изменяющимися по объему характеристиками – градиентных сегнетоэлектриков [10], также использующих, чаще всего, в качестве основ BST-среды. Таким образом, систему BST, подобно известной системе $Pb(Ti, Zr)O_3$ (PZT) – основы практически всех промышленно выпускаемых СЭ материалов, можно считать модельной, базовой для многих технических применений.

Однако, по сравнению с PZT, ТР BST-системы в материаловедческом плане изучены недостаточно. В определенной мере, в данной статье мы восполняем этот пробел, изучая диэлектрические спектры BST-ТР, модифицированных редкоземельными элементами (РЗЭ).

Объекты, методы их получения и исследования

Объектам исследования явились ТР вида $(1-x)\text{Ba}_{0,95}\text{A}_{0,05}\text{TiO}_3 - x\text{SrTiO}_3$ ($x = 0.20; 0.50; 0.80; \text{A} = \text{РЗЭ}: \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb}$).

ТР получены двукратным твердофазным синтезом с последующим спеканием по обычной керамической технологии. Высокотемпературные диэлектрические спектры исследовали на специальном стенде, сконструированном в НИИ физики ЮФУ с использованием прецизионных LCR-метров Agilent 4980A, WayneKerr 6500B. Измерения проводили в интервале температур $(300 \div 900)$ К и в частотном диапазоне $(20 \div 10^6)$ Гц.

Экспериментальные результаты, обсуждение

На рис. 1 показаны диэлектрические спектры некоторых из исследованных ТР. Анализ рисунков показал, что независимо от вида вводимого модификатора температура Кюри, T_K ТР с $x = 0.20$ сдвигается в сторону низких температур на $\sim 80 \div 100$ град (рис. 2), в ТР с $x = 0.50$ она практически не изменяет своего положения ($\Delta T = 0$ °С), а в ТР с $x = 0.80$ T_K смещается в сторону более высоких температур на ~ 170 °С.

Наблюдаемое может быть объяснено большей мобильностью структур ТР с $x = 0.20$ и с $x = 0.80$ по сравнению с ТР с $x = 0.50$ за счет их близости к морфотропным областям (МО) и спинодалям BST-системы. Кроме того, в первом случае при небольших содержаниях Sr и модификаторов в структуре, вероятно, формируется кристаллохимический беспорядок, способствующий снижению её устойчивости и, как следствие, уменьшению T_K .

Во втором случае, казалось бы, что ситуация аналогична из-за небольшого содержания Ba и модификаторов. Однако в этом случае T_K повышается, что может быть следствием очень малого (1 моль.%) количества (в 4 раза меньшего, чем в первом случае)

вводимых допантов, которые, вероятно, кроме А-позиций, преимущественно занимают вакантные места в перовскитовой структуре (всегда имеющиеся в этом семействе), делая её более устойчивой к различным внешним воздействиям, в том числе, химическим (изоморфные замещения). В результате этого T_K модифицированных ТР повышается. Факт неизменности положения T_K в ТР с $x=0.50$ может говорить о его высокой стабильности, связанной, скорее всего, с равными количествами структурообразующих компонентов-титанатов, бария и стронция и, как следствие, паритетной роли каждого из этих соединений в формировании химических связей. Кроме того, этот ТР находится практически в центре однофазной (псевдокубической) области, равноудалённом от МО с сосуществующими тетрагональной и псевдокубической фазами и МО с сосуществующими псевдокубической и кубической фазами.

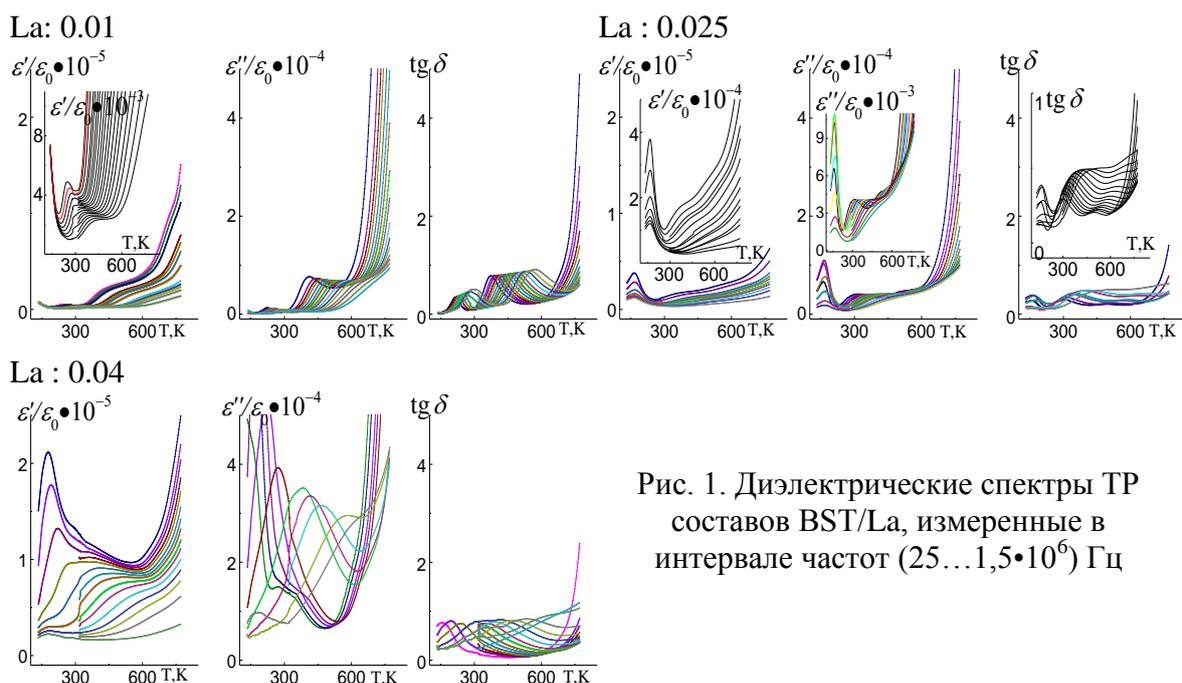


Рис. 1. Диэлектрические спектры ТР составов BST/La, измеренные в интервале частот ($25 \dots 1,5 \cdot 10^6$) Гц

Таким образом, на сдвиг T_K в модифицированных ТР BST-системы решающее влияние оказывает положение ТР на фазовой диаграмме BST-системы и количество вводимых модификаторов. С физико-химическим состоянием последних связаны вид диэлектрических спектров, величины ϵ'/ϵ_0 , ϵ''/ϵ_0 , $\text{tg } \delta$ и пр.

Заключение

Полученные результаты целесообразно использовать при разработке материалов на основе BST-системы и устройств с их участием.

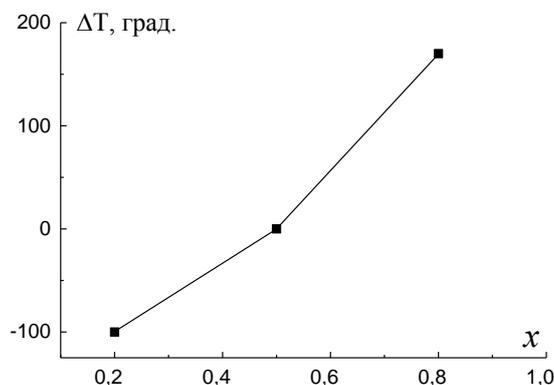


Рис. 2. Зависимость величины смещения (ΔT), температуры Кюри от концентрации $\text{SrTiO}_3(x)$ в модифицированной BST-системе

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание в области научной деятельности, Южный федеральный университет, 2020 г.)

Литература

1. Nenasheva E. A., Kanareykin A. D., Kartenko N. F., Dedyk A. I., Karmanenko S. F. Ceramics materials based on $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ solid solutions for tunable microwave devices // *J. of Electroceramics*. 2004. V. 13. P. 235—238.
2. Karmanenko S. F., Nenasheva E. A., Dedyk A. I., Kanareykin A. D., Semenov A. A. Frequency dependence of microwave quality factor of doped $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ferroelectric ceramics // *Integrated Ferroelectrics: An International Journal*. 2004. V. 61. P. 177—181.
3. Dedyk A. I., Nenasheva E. A., Kanareykin A. D., Pavlova Ju. V., Sinjukova O. V., Karmanenko S. F. Tunability and leakage currents of $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ ferroelectric ceramics with various additives // *J. Electroceram.* 2006. V. 17(2). P. 433—437.
4. Ненашева Е. А., Канарейкин А. Д., Дедык А. И., Павлова Ю. В. Электрически управляемые компоненты на основе керамики

- BST-Mg для применения в ускорительной технике // ФТТ. 2009. Т. 51(8). С. 1468—1471.
5. Мухортов В. М., Юзюк Ю. И. Гетероструктуры на основе наноразмерных сегнетоэлектрических пленок: получение, свойства и применение. Ростов-на-Дону: Изд-во ЮНЦ РАН, 2008. — 222 с.
6. Wu H.-D., Barnes F.S. Doped BSTO thin films for microwave device applications at room temperature // *Intergrated Ferroelectrics*. 1998. V. 22. P. 291—305.
7. Канарейкин А. Д., Шейнман И. А., Альтмарк А. М. Управление частотным спектром в кильватерных волноводных структурах // *Письма в ЖТФ*. 2002. Т. 28(21). С. 75—80.
8. Альтмарк А. М., Канарейкин А. Д., Шейнман И. А. Управляемая ускорительная кильватерная структура с диэлектрическим заполнением // *ЖТФ*. 2005. Т. 75(1). С. 89—97.
9. Карманенко С. Ф., Дедык А. И., Исаков Н. Н., Гордейчук А. С., Семенов А. А., Тер-Мартirosян Л. Т., Hagberg J. Исследование влияния примесей марганца на диэлектрические характеристики пленок BSTO // *ЖТФ*. 2001. Т. 71(4). С. 136—140.
10. Mantese J. V., Aplay S. P. *Grated Ferroelectrics, Transpacitors and Trasponents*. New York: Springer, 2005. — 153 p.

ФОТОСТИМУЛИРОВАННОЕ УПРАВЛЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМИ СВОЙСТВАМИ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК $Zn_xCd_{1-x}S$

М.С. Смирнов, О.В. Овчинников, В.Н. Дерепко, А.М.Х. Хуссейн

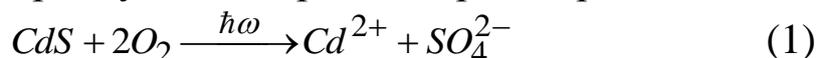
*ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Россия,
394018 Воронеж, Университетская пл.,1.
e-mail: smirnov_m_s@mail.ru*

Abstract. The results of studies of photodegradation and photo-etching of colloidal $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ QDs coated with thioglycolic or 2-mercaptopropionic acid molecules are presented. Spectral manifestations of organic ligand degradation upon exposure to UV radiation, as well as the size-selective photo-etching of colloidal $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ QDs carried out in the presence of gelatin, are considered. It has been shown that the predominant mechanism for the degradation of colloidal solutions is the destruction of the organic ligand followed by the agglomeration of nanocrystals. Based on the analysis of TEM images of the studied samples, it was concluded that the average size of QDs decreases as a result of photoetching due to the photodissolution of $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$.

Последнее время проявляется высокий интерес к полупроводниковым коллоидным квантовым точкам (КТ). Их оптические свойства принципиально отличаются от свойств массивных полупроводников и зависят от размера частицы (эффект размерного квантования) [1,2]. Одной из наиболее распространённых методик получения КТ является коллоидный синтез в различных растворителях. Заметная дисперсия по размеру получаемых в рамках такого подхода коллоидных КТ в образце ограничивает спектр их прикладных использований.

Управления дисперсностью ансамблей КТ и их спектрально-люминесцентными свойствами возможно с использованием техники фототравления коллоидных растворов [3,4]. Этот метод, основанный на размерно-селективном поглощении (фототравлении) обеспечивает возможность регулировать как размеры, так и дисперсность полупроводниковых КТ. Впервые

продемонстрирован для КТ CdS в воде, стабилизированных гексаметафосфатом натрия, условиях реакции растворения CdS:



Благодаря селективному поглощению КТ одного размера имеется возможность фототравления КТ преимущественно одного размера. Несмотря на привлекательную простоту методики размер-селективного фототравления остаются невыясненными вопросы, связанные со стабильностью спектрально-люминесцентных свойств КТ, полученных в рамках водного синтеза. Решению этой проблемы посвящена данная работа на примере КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$.

Для синтеза коллоидных КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ смешивали раствор прекурсора кадмия ($Cd^{2+}/TGA + Zn^{2+}/TGA$ или $Cd^{2+}/2-MPA + Zn^{2+}/2-MPA$), полученный смешиванием растворов $CdBr_2$ и тиогликолевой (TGA) или 2-меркаптопропионовой (2-MPA) кислоты при $pH=8$ с раствором сульфида натрия. Приготовленный раствор приобретал светло желтый цвет, что говорило о формировании коллоидных КТ, покрытых TGA (2-MPA). Далее КТ высаживали этанолом или ацетоном, центрифугировали и повторно растворяли в дистиллированной воде.

Структурные свойства полученных КТ CdS и $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ исследовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Размеры синтезированных ансамблей коллоидных КТ определяли с помощью просвечивающего электронного микроскопа (Libra 120, CarlZeiss, Германия).

Данные, полученные методом рентгеновской дифракции (дифрактометр ARL X'TRA, Швейцария), указывают на формирование нанокристаллов в кубической решетке ($F\bar{4}3m$). Рентгеновские рефлексы оказались уширенным за счет размерного эффекта.

Спектры оптического поглощения и фотолюминесценции $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ записывали на спектрофотометре USB2000+ с источником излучения USB-DT (Ocean Optics, USA). При получении спектров люминесценции осуществляли их корректировку на спектральную чувствительность спектрофотометра USB2000+, определённую при помощи

вольфрамовой ленточной эталонной лампы накаливания с известной температурой накала.

Для возбуждения фотолюминесценции использовали линию ртути 313 нм от лампы ДРШ-250, выделяемую монохроматором МДР-41 (ОКБ “Спектр”, Россия).

Для размерно-селективного фототравления использовали лазерные диоды LD PLTB450 (Osram, Germany) с излучением на длине волны 445 нм и LPC-826 (Mitsubishi, Japan) с излучением на длине волны 405 нм с оптической мощностью 0.5 Вт, а также УФ светодиод с длиной волны излучения 370 нм и оптической мощностью 55 мВт.

На врезке к рис. 1а представлены спектры оптического поглощения коллоидных КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$, покрытых молекулами TGA (2-MPA) средним размером около 3.5 нм. Край полосы поглощения сдвинут в коротковолновую сторону относительно края поглощения массивного $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$, расположенного около 3 эВ. Полоса поглощения в основном состоянии экситона КТ, расположенная в области 370 нм, выделяется в виде особенности, из-за распределения нанокристаллов в образце по размеру.

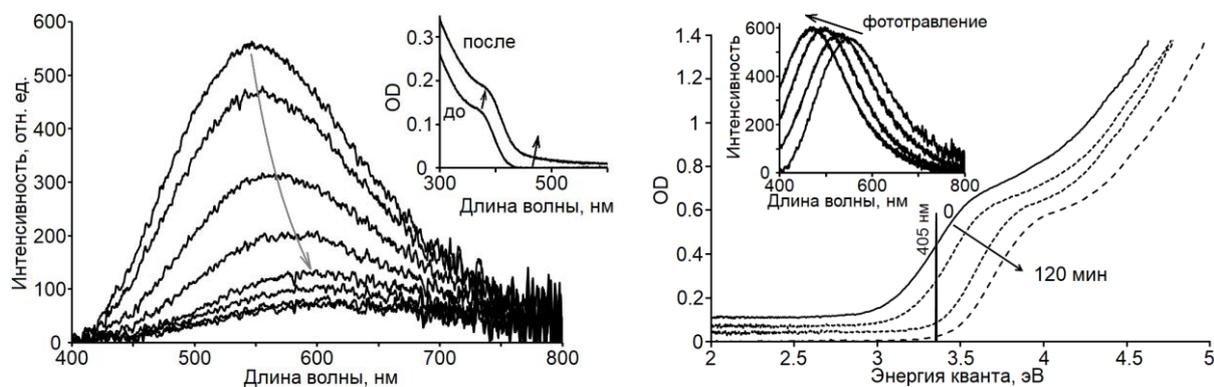


Рис. 1. а – спектры люминесценции коллоидных КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ средним размером 3.5 нм. На врезке спектры поглощения до и после экспонирования образца. б – спектры поглощения КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ с добавлением желатины

При экспонировании коллоидных КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ УФ излучением они проявляли интенсивную люминесценцию в полосе с максимумом при 550 нм. По мере экспонирования интенсивность люминесценции монотонно уменьшалась, а максимум полосы люминесценции смещался в длинноволновую сторону. Это сопровождалось смещением полосы экситонного поглощения (врезка к рис. 1а) длинноволновую сторону. Кроме

того, обнаружен рост оптической плотности с длинноволновой стороны от края поглощения коллоидных КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$, что, по-видимому, связано с рассеянием. Эти закономерности позволяют заключить, что в результате экспонирования коллоидных КТ происходит разрушение органической оболочки нанокристаллов с их последующей агломерацией. При этом размер кристаллического ядра несколько увеличивается, что проявлялось в виде длинноволнового сдвига полосы экситонного поглощения. Более длительное экспонирование растворов коллоидных КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ приводит к появлению осадка на дне кюветы и падению оптической плотности по всему спектру.

Поскольку коллоидные КТ при экспонировании собираются в агломераты и выпадают в осадок, то для осуществления размер-селективного фототравления в коллоидный раствор была добавлена для дополнительной стабилизации нанокристаллов желатина до 0.1 массового % к воде.

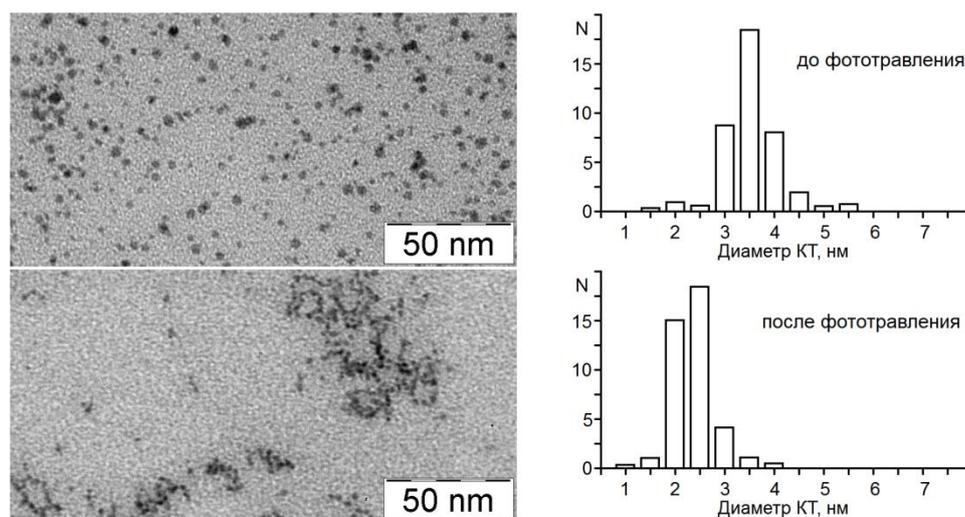


Рис. 2. ПЭМ – изображения и гистограммы распределений по размерам КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ до и после засветки

На рис. 1б представлены спектры поглощения коллоидных КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ в присутствии желатины для различного времени экспонирования растворов от 10 до 120 мин. Наблюдается монотонное коротковолновое смещение полосы экситонного поглощения, что указывает на уменьшение размера нанокристаллов. Синхронно с этим также испытывала коротковолновое смещение полоса люминесценции (рис. 1б). Особо следует отметить, что при фототравлении наряду с

коротковолновым смещением полос оптического поглощения, обусловленным уменьшением размера нанокристаллов, подтверждаемым данными ПЭМ (рис. 2), возрастает интенсивность люминесценции.

Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ, проект НШ-2613.2020.2.

Результаты исследований ПЭМ и рентгеновской дифракции получены на оборудовании ЦКП НО ВГУ.

Литература

1. D. Bera, et. al., *Materials*, 3, 2260-2345 (2010).
2. L. Tan, et. al., *Langmuir*, 29(48), 15032-15042 (2013).
3. H. Matsumoto, et. al., *Chem. Lett.*, 24, 595-596 (1995).
4. М.С. Смирнов, et. al., *Неорг. матер.*, 54(5), 431-439 (2018).

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ ЦЕРИЯ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ В СИСТЕМЕ $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-CeO}_2$

К.С. Серкина, Л.М. Савенко, И.В. Степанова, О.Б. Петрова

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

Abstract. Bismuth-germanate glasses with 10, 15, 20, 25 mol.% Bi_2O_3 and 0; 0,01; 0,05; 0,1; 1 mol.% CeO_2 concentration were synthesized by melt-quenching technique and their spectral characteristics were investigated. It was shown that glasses without ceria have an absorption in the region of 500 nm, which are associated with the presence of bismuth active centers in the glasses. The spectral properties of cerium-doped glasses depend on the ratio of cerium and bismuth ions - absorption in the region of 500 nm is completely absent in some glass samples. This is due to the destruction of bismuth active centers under the oxidative action of cerium.

Висмутовые активные центры (ВАЦ) в стеклах [1-3], отвечающие за широкополосную люминесценцию в ближнем ИК-диапазоне, представляют собой сложную структуру, частью которой являются ионы висмута в низкой степени окисления (2+ или менее) [4, 5].

Использование в процессе синтеза стекол окислительной атмосферы [6] либо добавление ионов, существующих в стекле в нескольких зарядовых состояниях [7, 8], способно влиять на концентрацию ВАЦ в стеклах. Мы провели анализ влияния соотношения ионов церия и висмута на спектральные характеристики стекол на основе оксидов висмута и германия.

Состав синтезированных стекол можно описать общей формулой $x\text{Bi}_2\text{O}_3 - (100-x)\text{GeO}_2 - y\text{CeO}_2$, где $x = 10, 15, 20, 25$ мол.% (матричные составы), $y = 0; 0,01; 0,05; 0,1; 1$ мол.%. Для удобства изложения результатов составы обозначены в настоящей работе как $x-(100-x)-y$, например, образец $15\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-85GeO}_2\text{-0,1CeO}_2$ приведен как 15-85-0,1. Образцы различных

матричных составов с одинаковым содержанием CeO_2 обозначали как серию $y\text{CeO}_2$, например, состав $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(100-x)\text{GeO}_2-0,05\text{CeO}_2$ – это серия 0,05.

Плавление предварительно спеченной смеси Bi_2O_3 , GeO_2 , CeO_2 проводили при температуре $1100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 минут на воздухе с последующим отливом расплава на металлическую подложку. Из полученных стекол после отжига изготавливали плоскопараллельные отполированные пластины толщиной 1-2 мм. Спектры поглощения стекол снимали на спектрофотометре UNICO 2800 (UV/VIS) в диапазоне длин волн 190-1100 нм.

В спектрах поглощения синтезированных стекол без добавления CeO_2 (рис.1) присутствует характерное для висмутовых активных центров поглощение в области 500 нм [9], интенсивность которого возрастает с увеличением концентрации висмута в составе стекла.

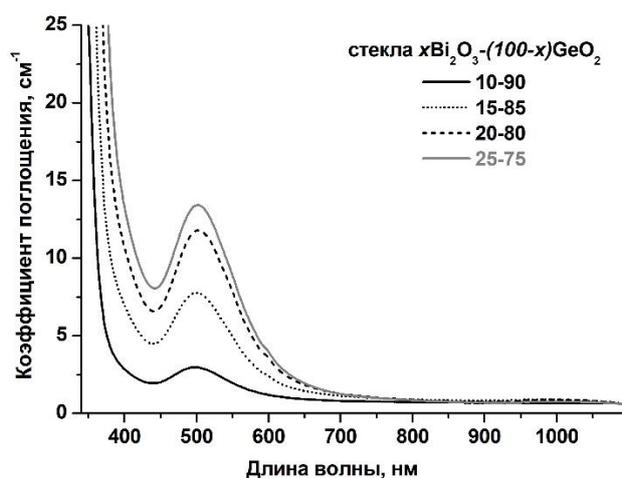


Рис. 1. Спектры поглощения стекол $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(100-x)\text{GeO}_2$

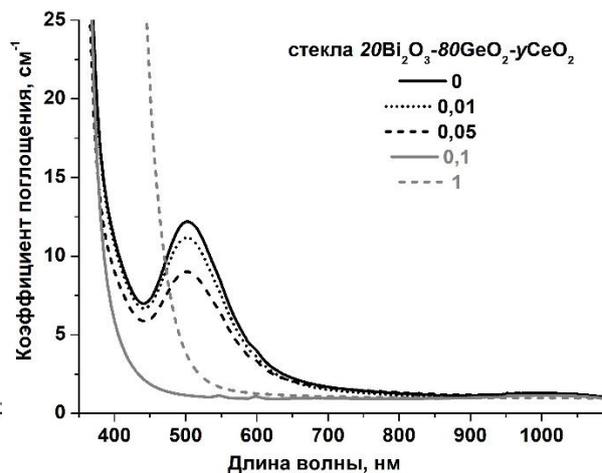


Рис. 2. Спектры поглощения стекол $20\text{Bi}_2\text{O}_3-80\text{GeO}_2-y\text{CeO}_2$

Эволюция спектров поглощения стекол при увеличении концентрации оксида церия продемонстрирована на рис.2 для матричного состава 20-80- $y\text{CeO}_2$. Постепенный рост содержания CeO_2 приводит к уменьшению интенсивности поглощения в области 500 нм, вплоть до полного исчезновения плеча поглощения при $y=0,1$. Уменьшение поглощения в области 500 нм вызвано разрушением висмутовых центров вследствие окисления Bi^{2+} до Bi^{3+} под действием Ce^{4+} [8]. Дальнейшее повышение концентрации CeO_2 ($y=1$) приводит к существенному

сдвигу коротковолнового края поглощения стекла в длинноволновую область, связанному с уменьшением ширины запрещенной зоны вследствие переноса заряда между ионами Ce^{4+} и Ce^{3+} .

Наиболее интересный результат был получен для серии стекол 0,05. В спектрах поглощения стекол 10-90-0,05 и 15-85-0,05 плечо поглощения в области 500 нм полностью отсутствует (рис.3), что приводит к обесцвечиванию стеклянных образцов. Для составов 20-80-0,05 и 25-75-0,05 поглощение в области 500 нм составляет около 10 см^{-1} , т.е. в интервале концентраций 15 и 20 мол.% Bi_2O_3 происходит существенный рост количества висмутовых активных центров в стекле. Для уточнения характера изменения поглощения от концентрации висмута в серии 0,05 были синтезированы «промежуточные» матричные составы (16, 17, 18, 19 мол.% Bi_2O_3).

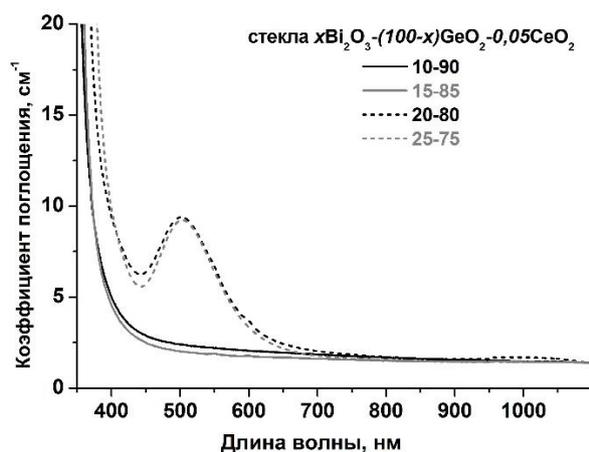


Рис. 3. Спектры поглощения стекол $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(100-x)\text{GeO}_2-0,05\text{CeO}_2$ ($x=10, 15, 20, 25$)

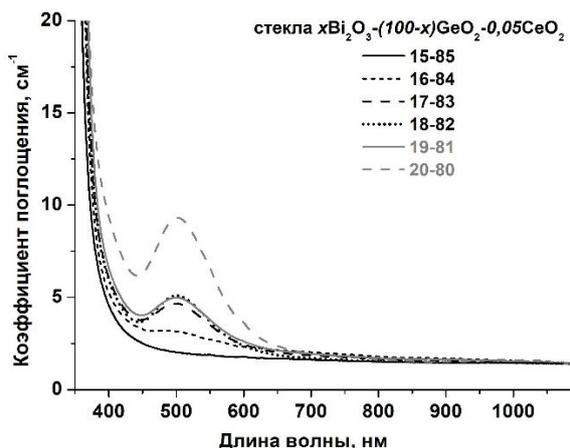


Рис. 4. Спектры поглощения стекол $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(100-x)\text{GeO}_2-0,05\text{CeO}_2$ ($x=15, 16, 17, 18, 19, 20$)

Анализ спектров поглощения «промежуточной» серии стекол (рис.4) показал, что интенсивность поглощения в области 500 нм изменяется довольно плавно при росте общего содержания висмута в стекле. Очевидно, что спектральные свойства исследуемых стекол зависят от соотношения ионов Ce/Bi в них – чем оно меньше, тем больше интенсивность плеча поглощения. Это потенциально позволяет изменять концентрацию ВАЦ путем подбора состава стекла в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2 - \text{CeO}_2$.

Таким образом, результаты проведенных исследований показывают, что, управляя соотношением ионов Се/Ві, возможно регулировать количество висмутовых активных центров в висмутгерманатных стеклах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта FSSM-2020-0003.

Литература

1. Peng M. et al. Superbroadband 1310 nm emission from bismuth and tantalum codoped germanium oxide glasses // *Optics Letters*. 2005. V. 30. № 18. P. 2433-2435.
2. Пыненков А. А. и др. ИК люминесценция в легированных висмутом германатных стеклах и волоконных световодах // *Квантовая электроника*. 2013. Т. 43. № 2. С. 174-176.
3. J. Ren et al. Infrared luminescence properties of bismuth-doped barium silicate glasses // *Journal of Material Research*. 2007. V. 22. № 7. P. 1954-1958.
4. Sokolov V. O., Plotnichenko V. G., Dianov E. M. Origin of near-IR luminescence in $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ and $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses: first-principle study // *Optical Materials Express*. 2015. V. 5. № 1. P. 163-168.
5. B. Jia et al. Near-IR luminescence characteristics of monovalent bismuth in Bi-doped pure silica optical fiber: First-principle study // *Journal of Luminescence*. 2018. V. 198. P.384-388.
6. Sanz O. et al. Influence of the melting conditions of heavy metal oxide glasses containing bismuth oxide on their optical absorption // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2006. Vol. 352. P. 761-768
7. Stepanova I. V., Petrova O. B., Avetissov I. Ch. The doping and heat-treatment influence on spectral properties of Bi-Ge-O glasses // *IEEE 2018 International Conference Laser Optics (ICLO)*. 2018. P. 399–399.
8. Winterstein A., Manning S., Ebendorff-Heidepriem H. Luminescence from bismuth-germanate glasses and its manipulation through oxidants // *Optical Materials*. 2012. Vol. 2. № 10. P. 1320-1328.

9. Серкина К. С. и др. Исследование свойств стекол в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Bi-GeO}_2$ // Успехи в химии и химической технологии. 2019. Т. 33, № 8 (218). С. 39–41

ИОНЫ $^{53}\text{Cr}^{3+}$ В КРИСТАЛЛАХ ОРТОСИЛИКАТА ИТТРИЯ

В.А. Важенин¹, А.П. Потапов¹, К.А. Субботин^{2,3}, Д.А. Лис³,
М.Ю. Артёмов¹, И.А. Титов^{3,2}, С.К. Павлов², А.В. Фокин¹

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

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, 125049, Москва, Миусская пл. 9.

³Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38

Abstract. The optical absorption and electron paramagnetic resonance (EPR) spectra were investigated in Czochralski grown Y_2SiO_5 single crystal doped by ^{53}Cr isotope. For the first time, EPR signals of Cr^{3+} ions localized in two physically non-equivalent yttrium positions were detected in this crystal. The parameters of the fine and hyperfine structures of the observed centers have been determined.

Кристалл ортосиликата иттрия Y_2SiO_5 (YSO), легированный ионами хрома, исследуется в качестве активной среды твердотельных лазеров, генерирующих излучение в ближней инфракрасной области [1-5], а также в качестве пассивного лазерного затвора лазеров на кристаллах $\text{Cr}^{3+}:\text{LiCAF}$ и $\text{Cr}^{3+}:\text{LiSAF}$ [6]. В работе [7] исследовался перенос энергии возбужденного состояния от ионов Cr^{4+} на ионы Ho^{3+} и Er^{3+} в этой матрице.

В большинстве указанных работ считается, что единственным видом валентного состояния и структурной локализации ионов хрома в кристалле $\text{Cr}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ является ион Cr^{4+} , локализованный в тетраэдрически координированной кремниевой позиции. Вопрос о присутствии в кристалле других валентных форм хрома, в частности, ионов Cr^{3+} либо обходится стороной [3, 7], либо на этот вопрос дается уверенный отрицательный ответ [2, 5, 6].

При этом, в литературе отмечается целый ряд фактов, говорящих о наличии в кристалле $\text{Cr}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ нескольких видов спектроскопически активных центров хрома. Среди этих фактов:

- зависимость спектрально-люминесцентных характеристик образцов от условий их получения [3, 4];

- зависимость спектров люминесценции и/или лазерной генерации от длины волны возбуждения (накачки) [2, 3];
- зависимость кинетики затухания люминесценции от длины волны возбуждения и/или мониторинга люминесценции [2-4];
- наличие в кристаллах полос оптического поглощения, не воспроизводимых на спектрах возбуждения люминесценции ионов Cr^{4+} [3], а также таких полос поглощения, которые невозможно приписать спектральным переходам в ионах Cr^{4+} при реалистичных значениях параметров кристаллического поля [2].

Кристаллы $\text{Cr}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ исследовались также методами электронного парамагнитного резонанса. Так, авторы [8] в результате таких исследований пришли к выводу, что наблюдаемый ими спектр обусловлен ионами Cr^{4+} с электронным спином $S=1$, локализованными в тетраэдрической позиции кремния кристалла YSO . Затем в работах [9] и [10] были проведены более тщательные ЭПР исследования $\text{Cr}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$, в результате чего была установлена ошибочность интерпретации спектра, предложенная в [8]. Было показано, что наблюдаемые сигналы обусловлены ионами Cr^{3+} ($S=3/2$), в позициях ионов Y^{3+} с октаэдрическим окружением.

В настоящей работе методом Чохральского в слабо-окислительной атмосфере был выращен монокристалл YSO , легированный изотопом хрома ^{53}Cr с ядерным спином $I=3/2$, в номинальной концентрации 0.20 вес. %. Фактическая концентрация хрома в образце, измеренная методом искровой масс-спектро-метрии, составила 0.01 вес. %. Таким образом, при применявшихся условиях выращивания валовой коэффициент распределения хрома между кристаллом и расплавом составил ~ 0.05 .

Были измерены спектры оптического поглощения кристалла $^{53}\text{Cr}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ в поляризациях $E\parallel n_2$ и $E\parallel n_3$, приведенные на рис. 1. По общему мнению, интенсивные максимумы в районе 590, 690 и 750 nm принадлежат тетраэдрически координированному иону Cr^{4+} (электронно-колебательный переход ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_1({}^3F)$, расщепленный низкосимметричным кристаллическим полем) [2-4]. Слабо выраженное поглощение в районе 1000 nm принадлежит переходу ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_2$ этого же иона. Оценка снизу

пикового сечения поглощения Cr^{4+} на длине волны 750 нм в поляризации $\text{E}||n_2$ дает величину $9 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$, что согласуется с величиной, указанной в [6].

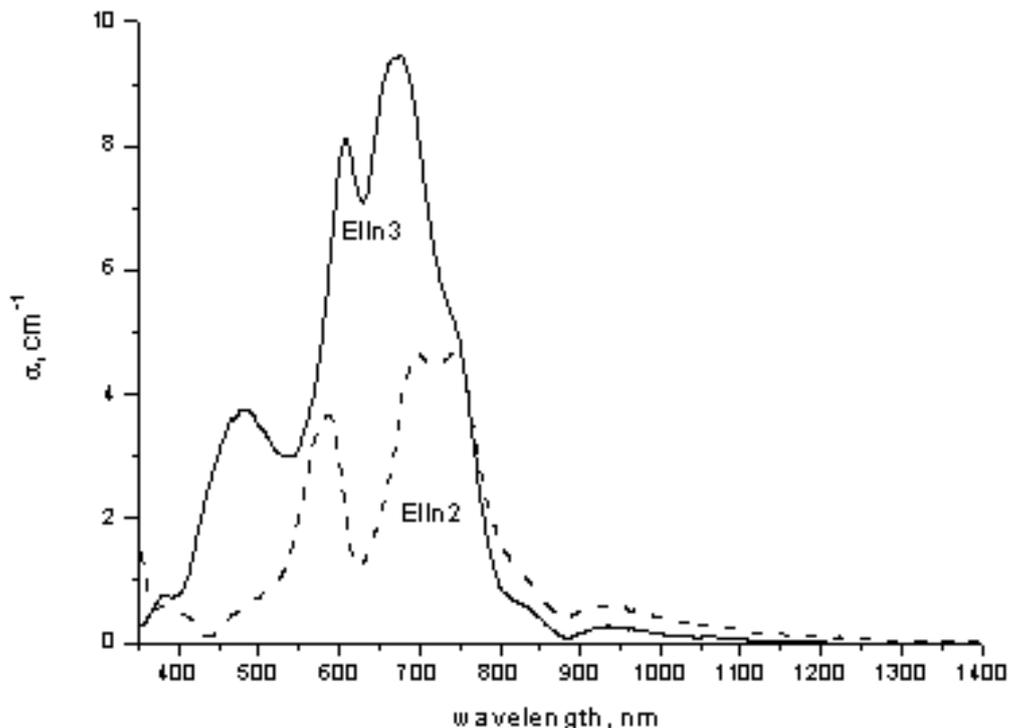


Рис. 1. Спектр оптического поглощения монокристалла $\text{Y}_2\text{SiO}_5:^{53}\text{Cr}$ при 300 К в поляризациях $\text{E}||n_2$ и $\text{E}||n_3$ (n_2 и n_3 – оси оптической индикатрисы)

Интерпретация максимумов поглощения кристаллов $\text{Cr}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$ в районе 390 и 480 нм в литературе не столь однозначна. Так, в работе [2] максимум на 480 нм приписывается переходу на одну из орбитальных компонент уровня ${}^3\text{T}_1({}^3\text{P})$ ионов Cr^{4+} . Мы считаем такую интерпретацию ошибочной. Мы полагаем, что данная полоса поглощения вполне могла бы быть интерпретирована как принадлежащая центру Cr^{3+} , (переход ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_{1a}$). Возможность подобной интерпретации рассматривается также в работе [1]. Если указанное предположение является верным, то, имея в виду типичные величины сечений поглощения ионов Cr^{3+} в оксидных кристаллах, можно утверждать, что ионы Cr^{3+} и Cr^{4+} в исследуемом образце присутствуют в сопоставимых количествах, составляющих десятки ppm.

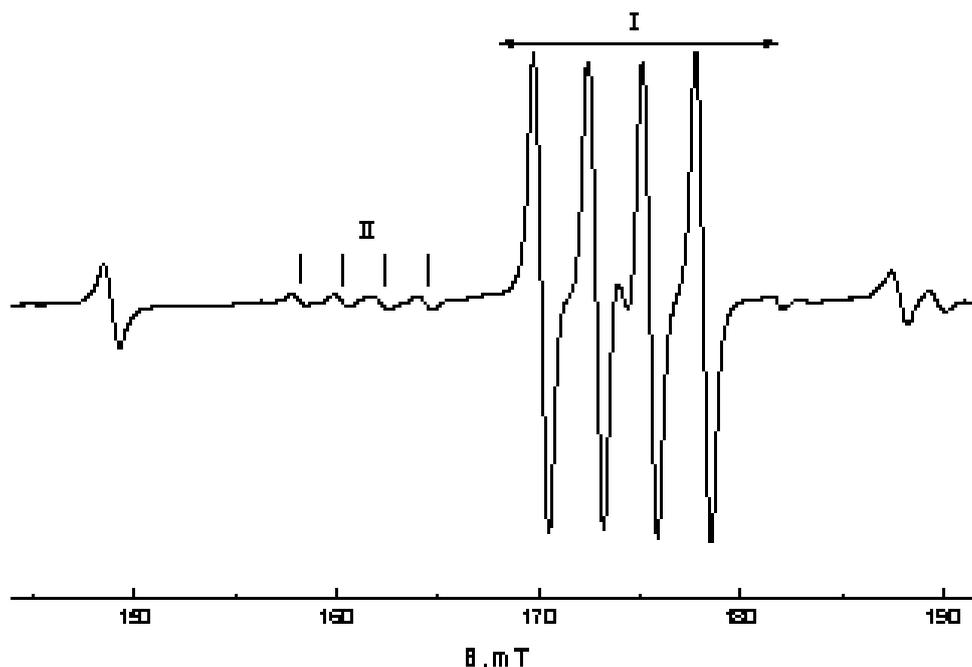


Рис. 2. Фрагмент ЭПР спектра монокристалла $Y_2SiO_5:^{53}Cr$ с переходами I и II центров при комнатной температуре на частоте 9871 МГц. Вертикальные отрезки указывают на положения компонент СТС. В диапазоне полей, помеченном горизонтальной стрелкой, интенсивность сигналов поделена на 10

Таблица 1. Параметры спинового гамильтониана центров Cr^{3+} в Y_2SiO_5 (I и II) при комнатной температуре в системе координат $z||b, x||a^*$, где a^* - проекция оси a на плоскость, перпендикулярную оси c . Двойные знаки соответствуют двум центрам, связанным отражением в плоскости ac . $F(n)$ – среднеквадратичное отклонение, n – число использованных экспериментальных точек. Абсолютные знаки параметров не определялись

Параметры	I-центр [9]	I-центр, данная работа	II-центр, данная работа
b_{20} , GHz	-2.05	2.32	14.3
b_{21} , GHz	± 86.2	∓ 86.33	± 65.0
b_{22} , GHz	12.5	-12.62	-9.9
c_{21} , GHz	∓ 17.6	± 18.13	± 25.4
c_{22} , GHz	0	0	6.8
$F(n)$, MHz	-	26(128)	20(73)

В работе также проведены ЭПР исследования кристалла. Легирование кристалла изотопно чистым хромом с ненулевым ядерным спином привело к возникновению выраженной сверхтонкой структуры спектра (СТС, см. рис. 2). Это позволило, помимо ранее наблюдаемого [9, 10] спектра центра I ионов Cr^{3+} , впервые обнаружить слабые сигналы центра II (см. рис. 2),

обусловленного ионами $^{53}\text{Cr}^{3+}$ в позиции иттрия с семикратным кислородным окружением. В результате измерений ориентационного поведения положений СТС компонент ЭПР переходов центров I и II определены параметры тонкой и сверхтонкой структуры (табл. 1).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации. Работа соавторов из РХТУ им. Д.И.Менделеева - в рамках проекта FSSM-2020-0005; работа соавторов из УрФУ - в рамках проекта FEUZ-2020-0054.

Литература

1. А.Г. Аванесов с соавт., Известия РАН, сер. физ. 59, 10 (1995).
2. S. Deka, et. al., J. Opt. Soc. Am. B 10, 1499 (1993).
3. N.V. Kuleshov, et. al., Optical Materials 4, 507 (1995).
4. U. Hömmerich, et. al., J. Luminescence 55, 293 (1993).
5. J. Koetke, et. al., Optics Communications 101, 195 (1993).
6. Chih-Kang Chang, et. al., Proceedings of SPIE 4914, 498 (2002).
7. В.Б. Сигачев с соавт., Квантовая электроника 22, 33 (1995).
8. R.R. Rakhimov, et. al., Chemical Physics Letters 319, 639 (2000)
9. В.А. Важенин с соавт., ФТТ 60, 1995 (2018)
10. V.F. Tarasov, et. al., Optical Materials 105, 109913 (2020).

ТЕОРЕТИКО-ГРУППОВОЙ ПОДХОД К ДИЗАЙНУ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ СО СТРУКТУРАМИ ПЕРОВСКИТА, ПИРОХЛОРА И ШПИНЕЛИ

М.В. Таланов¹, В.М. Таланов², В.Б. Широков^{1,3}

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет», Россия, 344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Б. Садовая, 105/42, mv_talanov@gmail.com

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова», Россия, 346428, г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132, valtalanov@mail.ru

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук», Россия, 344006, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41, shirokov-vb@rambler.ru

Abstract. Crystals possessing the effect of second-harmonic generation are of great interest for use in the nonlinear optics devices. A fundamental requirement for such materials is the noncentrosymmetry of the crystal structure. In this paper, we discuss the results of a group-theoretical analysis of possible noncentrosymmetric structures which can be formed from a cubic phases-archetypes with the structure of perovskite, pyrochlore and spinel as a result of real and virtual (hypothetical) second-order and first-order close to the second order phase transitions.

Кристаллы, обладающие эффектом генерации второй оптической гармоники, представляют повышенный интерес для использования в устройствах нелинейной оптики [1]. Актуальной задачей является расширение списка возможных нелинейно-оптических кристаллов с эффектом генерации второй оптической гармоники для их применения в различных диапазонах спектра электромагнитного излучения. Известно несколько подходов к дизайну нелинейно-оптических материалов [2-4], общим для которых является фундаментальное требование

нецентросимметричности кристаллической структуры. В настоящей работе нами обсуждаются результаты теоретико-группового анализа возможных нецентросимметричных структур, получаемых из кубических фаз-архетипов со структурой перовскита, пироклора и шпинели в результате реальных и виртуальных (гипотетических) фазовых переходов второго рода и первого рода близкого ко второму.

В ходе проведенного исследования нами проанализированы два принципиальных пути понижения симметрии: за счет смещения и упорядочения атомов в структуре исходной высокосимметричной фазы перовскита [5-9], пироклора и шпинели [10,11]. На основании теоретико-группового анализа получены списки низкосимметричных фаз, каждая из которых была расклассифицирована по неприводимым представлениям пространственной группы исходной высокосимметричной фазы. Для каждой низкосимметричной фазы определены собственные и несобственные параметры порядка, трансляции и изменение объема примитивной ячейки, позиции Уайкоффа и построены структурные формулы. Все типы упорядоченных структур (второй путь понижения симметрии) были разделены на классы в зависимости от подрешетки структуры исходной фазы, принимающей участие в атомном упорядочении. Например, было установлено, что атомное упорядочение в структуре кубического пироклора $A_2B_2X_6Y$ (A – атом, занимающий позицию Уайкоффа 16d, B – 16c, X – 48f, Y – 8b) может приводить к образованию только четырех классов: X (упорядочение атомов только в X-подрешетке), XY (одновременное упорядочение атомов X- и Y-подрешетках), ABX (одновременное упорядочение атомов A-, B- и X-подрешетках) и ABXY (одновременное упорядочение атомов во всех подрешетках). При этом среди 166 расчетных низкосимметричных пироклороподобных фаз к классу ABXY относятся 140 фаз, к классу ABX – 17, к классу XY – 4 и к классу X – 5. Среди этих фаз выделены 97 нецентросимметричные фазы, из которых одна имеет пространственную группу, относящуюся к непьезоэлектрическому классу 432, то есть оставшиеся 96 фаз допускают генерацию второй оптической гармоники.

Полученные результаты теоретико-группового анализа являются основой для дизайна новых оптических материалов с

помощью расчетов из первых принципов [12], а также для интерпретации экспериментальных данных по структурным фазовым переходам и для установления генетической взаимосвязи между различными низкосимметричными перовскито-, пироклоро- и шпинелеподобными структурами и их высокосимметричными архетипами.

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 20-72-00086).

Литература

1. J. M. Rondinelli and E. Kioupakis. Predicting and Designing Optical Properties of Inorganic Materials. *Annu. Rev. Mater. Res.* 45 (2015) 491–518.
2. N. Ye et al. Searching for new nonlinear optical materials on the basis of the anionic group theory. *J. Appl. Phys.* 84 (1988) 555–558.
3. H. Wu et al. Designing a Deep-Ultraviolet Nonlinear Optical Material with a Large Second Harmonic Generation Response. *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 4215–4218.
4. J. Young et al. Design of noncentrosymmetric perovskites from centric and acentric basic building units. *J. Mater. Chem. C* 4 (2016) 4016–4027.
5. M.V. Talanov. Group-theoretical analysis of 1:3 A-site ordered perovskites formation. *Acta Cryst. A* 75 (2019) 379–397.
6. Таланов М.В. и др. Теоретико-групповая классификация аристотипов катионного и анионного порядков в перовскитах. *Кристаллография.* 64 (2019) 362–368.
7. M.V. Talanov et al. Anion order in perovskites: a group-theoretical analysis. *Acta Cryst. A* 72 (2016) 222–235.
8. В. М. Таланов и др. Теоретико-групповое исследование упорядочения катионов в структуре перовскита. *Кристаллография.* 59 (2014) 718–730.
9. М. В. Таланов и др. Комбинированное упорядочение в А и В-подрешетках структуры перовскита. *Кристаллография.* 59 (2014) 731–748.
10. V.M. Talanov and V.B. Shirokov. Tilting structures in spinels. *Acta Cryst. A* 68 (2012) 595–606.

11. V.M. Talanov and V.B. Shirokov. Atomic order in spinel structure – a group–theoretical analysis. *Acta Cryst. A* 70 (2014) 49–63.
12. P. V. Balachandran et al. Learning from data to design functional materials without inversion symmetry. *Nature Commun.* 8 (2017) 14282.

ДИМЕРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ ПРИМЕСНЫХ ИОНОВ ИТТЕРБИЯ В СИНТЕТИЧЕСКОМ ФОРСТЕРИТЕ

А.А. Суханов¹, В.Ф. Тарасов¹, Е.В. Жариков²,
Д.А. Лис², К.А. Субботин^{2,3}

¹Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского, ФИЦ
Казанский научный центр РАН, Россия, 420029 Казань, Сибирский тракт,
10/7, тел. 8432720503, факс 8432725075,
tarasov@kfti.knc.ru

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

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

Abstract. Continuous wave EPR spectroscopy is used to reveal dependence of relative content of different ytterbium impurity centers in single crystals of synthetic forsterite and line width in the EPR spectra on concentration of the impurity ions. It is found that for ytterbium ions substituting magnesium in the M1 sites the ratio of the dimer associates to the single ytterbium ions concentrations increases with increasing of ytterbium concentration. Resonance line width of all impurity ytterbium centers increases with increasing of impurity ions concentration.

В настоящее время большие усилия многих исследователей направлены на практическую реализацию информационных технологий, основанных на законах квантовой механики. Среди них квантовые вычисления, которые для ряда задач могут обеспечить многократное увеличение скорости вычислений, переводя эти задачи из разряда невыполнимых в практически реализуемые, квантовые телекоммуникации, обеспечивающие абсолютную секретность передаваемой информации, квантовая память, без которой невозможно выполнение первых двух задач. Поэтому поиск и исследование квантовых систем, на основе которых можно создавать практически работающие устройства квантовой информатики, являются актуальными задачами.

Одним из объектов таких исследований являются электронные спины примесных парамагнитных центров в диэлектрических кристаллах. Для реализации элементарных алгоритмов квантовых вычислений необходимы два связанных квантовых бита (кубита). В этой связи большой интерес представляют диэлектрические кристаллы, легированные ионами переходных групп, в которых наблюдается эффект димерной самоорганизации примесных ионов, приводящий к аномально высокой концентрации димерных ассоциатов, не соответствующей статистическому распределению примесных ионов в кристаллической решетке. Этот эффект был обнаружен нами для трехвалентных ионов гольмия [1], тербия [2], иттербия [3] и эрбия [4] в монокристаллах синтетического форстерита.

С точки зрения применимости для квантовой информатики наибольший интерес представляют димерные ассоциаты иттербия, для которых спин-спиновое взаимодействие между ионами ассоциата имеет преимущественно диполь-дипольный характер. В этом случае величина и знак спин-спинового взаимодействия зависят от направления внешнего магнитного поля, что позволяет контролировать энергию спин-спинового взаимодействия ионов в димере путем изменения ориентации внешнего магнитного поля.

В структуре форстерита имеются 2 кристаллографически различных типа кислородных октаэдров, внутри которых находятся ионы магния. Обычно эти позиции ионов Mg^{2+} обозначаются M1 и M2. В позицию M1 ионы иттербия входят как в виде одиночных ионов, так и в виде димерных ассоциатов. В позицию M2 ионы иттербия входят только в виде одиночных ионов [3].

В данной работе методом стационарной ЭПР-спектроскопии исследовано влияние концентрации примесных ионов иттербия на относительное содержание в кристаллах различных типов примесных центров.

Спектры ЭПР записывались на спектрометре ELEXSYS E680 X-диапазона при температуре 15 К. Образцы были выращены методом Чохральского из шихты с содержанием иттербия в расплаве 0.1 мол. %, 0.3 мол. % и 1.0 мол. % (образцы 1, 2 и 3, соответственно) и имели форму кубиков размером 3x3x3

мм с гранями, ориентированными по кристаллографическим плоскостям. Ориентация внешнего магнитного поля при записи спектров подбиралась таким образом, чтобы на коротком участке спектра наблюдались резонансные переходы всех типов иттербиевых центров.

Спектры, для которых проводились измерения, приведены на рис. 1. Спектры нормированы так, чтобы линии, принадлежащие одиночному иону в позиции M1, имели одинаковую амплитуду. На рисунке видно, что относительная интенсивность линий на спектрах и, следовательно, относительная концентрация различных примесных центров зависят от концентрации ионов иттербия.

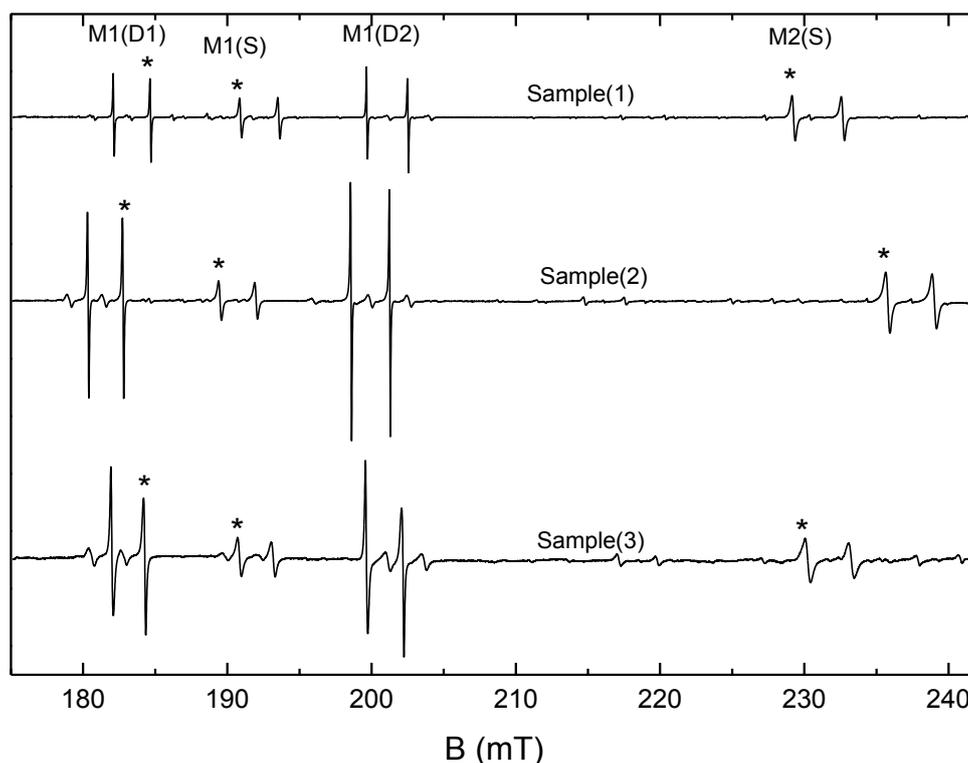


Рис. 1. Спектры ЭПР трех образцов форстерита, легированного ионами иттербия с различной концентрацией. Обозначения M1(Di), M1(S) и M2(S) соответствуют димерному ассоциату ионов в позиции M1 и одиночным ионам в позициях M1 и M2, соответственно. Звездочками отмечены резонансные линии, параметры которых приведены в Таблице.

Обработка спектров производилась при помощи специализированного пакета программ EasySpin. Нормирование спектров при обработке производилось по интегральной

интенсивности линий M1(S). Полученные результаты приведены в таблице.

Оказалось, что при изменении концентрации иттербия в расплаве от 0.1 до 1.0 мол. % отношение концентрации димерных центров к концентрации одиночных ионов увеличивается примерно в 2.5 раза. Концентрация примесных центров влияет также и на ширину линии резонансных переходов. Увеличение концентрации иттербия в 10 раз приводит к увеличению ширины линии резонансных переходов примерно в 2 раза.

Таблица. Сравнительные параметры резонансных линий примесных центров иттербия в форстерите

Линия	Образец 1			Образец 2			Образец 3		
	M1 (S)	M1 (D)	M2 (S)	M1 (S)	M1 (D)	M2 (S)	M1 (S)	M1 (D)	M2 (S)
Интегральная интенсивность (отн. ед.)	1.0	0.50	2.49	1.0	0.85	3.40	1.0	1.25	2.47
Ширина линии (мТл)	2.1	1.0	3.2	2.8	1.2	4.2	3.7	2.2	5.5

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-07-01144 «а».

Литература

1. А.В. Гайстер, Е.В. Жариков, А.А. Коновалов, К.А. Субботин, В.Ф. Тарасов В: Письма в ЖЭТФ, 77, 753-758 (2003).
2. А.А. Konovalev, D.A. Lis, K.A. Subbotin, V.F.Tarasov, E.V. Zharikov. Appl. Magn. Reson. 45, 193-206 (2014).
3. В.Ф.Тарасов, А.А.Суханов, В.Б.Дудникова, Е.В.Жариков, Д.А.Лис, К.А.Субботин. Письма в ЖЭТФ, 106, вып. 2, с. 78 – 83 (2017).
4. Р.Б. Зарипов, Л.В. Мингалиева, В.Ф. Тарасов, Е.В. Жариков, К.А. Субботин, Д.А. Лис. ФТТ, 61, вып.2, 313-318 (2019).

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ИНДОЦИАНИНА ЗЕЛЕНОГО В ЦТАБ МИЦЕЛЛАХ

Т.С. Кондратенко, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, С.В. Асланов

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

Abstract. The luminescent properties of Indocyanine green, encapsulated in CTAB micelles were studied. An increase in the luminescence intensity by a factor of 7 and average luminescence lifetime by a factor of 3 is shown. The obtained regularities are explained by the blocking of non-radiative processes in the dye due to interaction with CTAB.

Сегодня большую актуальность имеют исследования, посвященные улучшению параметров уже существующих и одобренных клинически флуоресцентных меток. Индоцианин зеленый (ICG) - контрастный краситель ближней инфракрасной области, который одобрен для клинической диагностики во многих странах и используется для медицинской диагностики и оценки кровотока. ICG способен проникать в клетки и накапливаться в метастатических опухолях. Однако его использование в качестве люминесцентной метки малопродуктивно вследствие необратимой фотодеградации под действием возбуждающего света, а также безызлучательной релаксации возбуждения из-за подвижности молекулярной структуры, особенно полиметиновой цепи. В качестве основного приема стабилизации мономерной формы ICG рассматривается его инкапсуляция с использованием производных фосфата кальция [1], мезопористых кремневых наночастиц [2], полимерных нанокомпозитов [3], связывание с липидными наночастицами [4,5], наночастицами альбумина [6,7], нановолокнами, плазмонными наночастицами [6]. Перспективным для инкапсуляции ICG является поверхностно-активное вещество бромида цетилтриметиламмония (ЦТАБ), который обладает положительным зарядом и образует сферические мицеллы в водном растворе. Подобная стабилизация

структуры и свойств подробно исследованы для азокрасителей. Кроме того, ЦТАБ мицеллы используются для получения наночастиц благородных металлов, которые в медицинском таргетинге выполняют роль направляющих агентов. Данная работа посвящена исследованию люминесцентных свойств ICG при его инкапсуляции в водном растворе бромида цетилтриметиламмония (ЦТАБ), образующего катионные мицеллы.

Все исследованные растворы готовились в дистиллированной воде. Водный раствор ICG получали в концентрации 10^{-5} моль/л путем последовательного разбавления. В работе использовали ICG высокой степени чистоты (Sigma-Aldrich). Для получения катионных ЦТАБ мицелл использовали ПАВ цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ) фирмы "Fluka" без дополнительной очистки. Для образования мицелл ЦТАБ растворяли в воде в концентрации $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л и подогревали до температуры 40°C . Инкапсуляцию ICG осуществляли введением водного раствора красителя в подогретый раствор ЦТАБ в соотношении $2 \cdot 10^{-2}$ м.д. (моль красителя/моль ЦТАБ).

Исследования проводили с помощью люминесцентных и абсорбционных методик. Спектры стационарного поглощения и люминесценции приготовленных образцов исследовались с помощью спектрофотометра USB2000+ (Ocean Optics, USA). Возбуждение люминесценции осуществляли полупроводниковым лазером LPC-826 (Mitsubishi, Japan) на длине волны 660 нм с мощностью 200 мВт. Представляемые результаты получены при комнатной температуре.

На рисунке представлены спектры оптического поглощения молекул ICG в концентрации 10^{-5} моль/л в водном растворе и в ЦТАБ мицеллах. В спектре поглощения водного раствора ICG наблюдается интенсивная полоса с максимумом 780 нм и коротковолновое плечо в области 700-720 нм. Эта полоса принадлежит поглощению мономерами ICG (M-полоса) и соответствует разрешенному синглет-синглетному переходу ($S_0 \rightarrow S_1^*$) типа $\pi \rightarrow \pi^*$ [2]. Коротковолновое плечо для данной концентрации красителя обусловлено димеризацией части молекул. Инкапсуляция ICG в мицеллы ЦТАБ приводит к существенному батохромному сдвигу полосы поглощения

красителя. Поглощение мономера смещалось к 805 нм, а димера в область 720-740 нм.

Длинноволновое смещение полос наблюдали и в спектрах люминесценции. В водном растворе ICG имеет пик люминесценции в области 820 нм, принадлежащий свечению мономера. В растворе с добавлением ЦТАБ этот пик смещается к 845 нм. При этом наблюдается увеличение интенсивности свечения в полосе мономера в 7 раз.

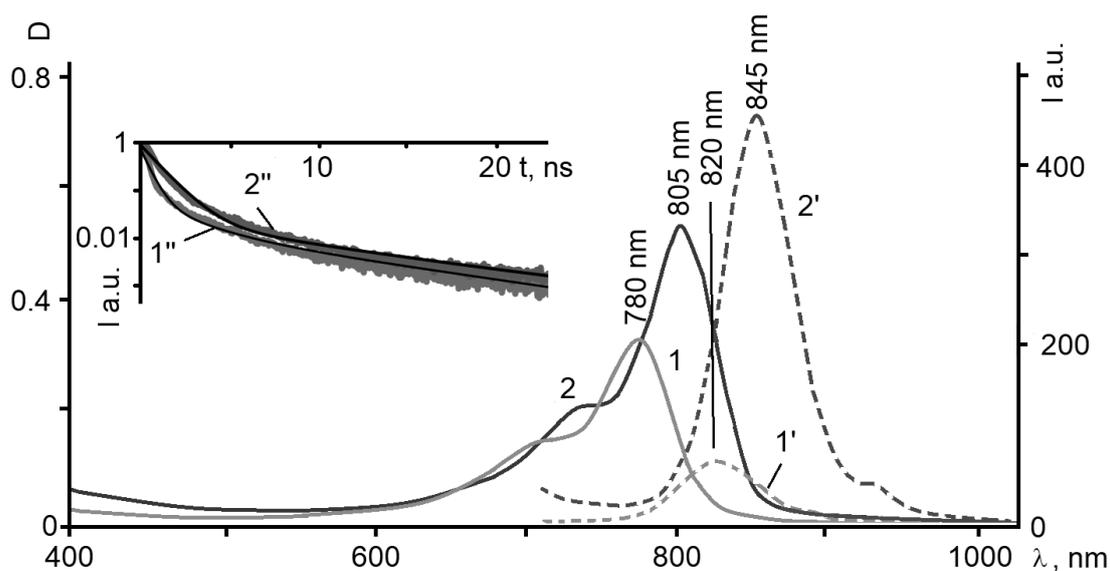


Рис. 1. Спектры оптического поглощения (сплошная линия) и люминесценции (прерывистая линия) ICG в водном растворе в концентрации 10^{-5} моль/л (кривые 1 и 1') и в ЦТАБ растворе (в мольном отношении ICG/ЦТАБ= $2 \cdot 10^{-2}$ м.д.). На врезке представлены кривые затухания люминесценции соответствующих образцов в полосе свечения мономера ICG

Наблюдаемые спектральные закономерности представляют интересную картину, отражающую сенсбилизацию свечения в полосе мономеров ICG (820-845 нм), которую возможно объяснить процессами, происходящими при инкапсуляции молекул в ЦТАБ мицеллы. По-видимому, инкапсуляция обеспечивает жесткое закрепление структуры красителя за счет электростатического взаимодействия отрицательных сульфогрупп ICG SO^{3-} с положительно заряженным катионом ЦТАБ. Такое взаимодействие приводит к уменьшению числа каналов безызлучательного распада возбуждений красителя при его инкапсуляции в ЦТАБ мицеллы.

Уменьшение эффективности безызлучательных каналов подтверждают данные кинетики затухания люминесценции в

полосе мономера (Рис., врезка). Видно, что инкапсуляция молекул ICG в ЦТАБ мицеллы способствует замедлению затухания люминесценции. Фитирование данных кривых суммой двух экспонент позволило определить времена жизни люминесценции свободного и инкапсулированного красителя, которые составили 0.18 нс и 0.56 нс, соответственно. Такое поведение характерно для ICG при взаимодействии с окружением, и даже имеются методики определения наличия опухоли по увеличению времени жизни люминесценции ICG за счет его связывания с клетками опухоли.

Работа поддержана грантом Президента РФ (МК-586.2019.2).

Литература

1. E.I. Altinoglu, T.J. Russin, J.M. Kaiser, B.M. Barth, P.C. Eklund, M. Kester, J.H. Adair, ACS Nano, 2, №10, 2075–2084, (2008).
2. C.H. Lee, S.H. Cheng, Y.J. Wang, Y.C. Chen, N.T. Chen et al., Adv. Funct. Mater., 19, №2, 215–222, (2009).
3. R.H. Patel, A.S. Wadajkar, N.L. Patel, V.C. Kavuri, K.T. Nguyen, H.L. Liu, J. Biomed. Opt., 17, №4, 046003, (2012).
4. F.P. Navarro, M. Berger, S. Guillermet, V. Jossierand, L. Guyon, E. Neumann, et al., J. Biomed. Nanotech., 8, 730-41, (2012).
5. Z. Sheng, D. Hu, M. Zheng, P. Zhao, H. Liu, D. Gao, et al., ACS nano, 8, 12310-22, (2014).
6. Q. Chen, C. Liang, X. Wang, J. He, Y. Li, Z. Liu, Biomaterials, 35, 9355-62, (2014).
7. P. Huang, Y. Gao, J. Lin, H. Hu, H. Liao, X. Yan, et al., ACS nano, 9, 9517-27, (2015).

СТАБИЛИЗАЦИЯ ИНДОЦИАНИНА ЗЕЛЕНОГО В АССОЦИАТАХ С КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ СУЛЬФИДА СЕРЕБРА

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

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

Abstract. The results of studies of the luminescent properties photodegradation of Indocyanine Green (ICG) monomer in aqueous solution and upon conjugation with Ag₂S quantum dots with an average size of 2.2 nm, coated with thioglycolic acid (TGA). It is shown that the conjugation of ICG with colloidal Ag₂S/TGA QDs leads to an improvement in the luminescence properties of the dye monomer. The increase in the luminescence intensity by a factor of 6 and decrease in the monomer photodegradation under excitation.

Использование ближнего инфракрасного (NIR) излучения в области неинвазивного получения изображений для диагностических приложений в последнее время привлекает все большее внимание. Разработка устойчивых мультифункциональных комплексов, обеспечивающих направление и локализацию действующих и люминесцентных агентов *in vivo*, является актуальной проблемой для тераностики патологий онкологического характера. Краситель NIR области - Индоцианин зеленый (ICG), с абсорбцией и люминесценцией около 785 и 800 нм соответственно [1]. ICG является хорошим агентом для фотодинамической терапии онкозаболеваний и фотоакустической визуализации. Одной из основных проблем его применения в медицине является фотодеградация мономера в присутствии кислорода. Имеются сообщения, что продуцируемый красителем синглетный кислород вступает в реакцию с возбужденной молекулой ICG с образованием нестабильного диоксетан, который быстро распадается на различные карбонильные продукты [2]. Некоторые работы показывают, что «мусор», образовавшийся в результате фоторазложения ICG, цитотоксичен [2,3], и важной задачей

успешного использования ICG является повышение его фотостабильности. Среди методов снижения фотообесцвечивания ICG выделяют введение электроноакцепторных остатков [4], восстановление кислорода окружающей среды [5], добавление триплетных тушителей и стабилизация молекулы красителя за счет взаимодействия с наночастицами [6]. В настоящей работе представлены данные об улучшении фотостабильности мономерной формы ICG за счет сопряжения с коллоидными квантовыми точками Ag_2S , покрытыми молекулами тиогликолевой кислоты (КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$), средним размером 2.2 нм.

Для получения КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ использовали однокомпонентную методику синтеза, подробно описанную в работе [7]. Сопряжения полученных квантовых точек Ag_2S с мономерами ICG (Рис.1, врезка) осуществляли путем смешивания водного раствора красителя с коллоидным раствором КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$. В работе использован ICG высокой чистоты фирмы Sigma–Aldrich. Концентрация при смешивании с КТ определялась из расчета 10^{-2} моль ICG/моль КТ (далее моль.д.), содержащихся в данном объеме коллоидного раствора.

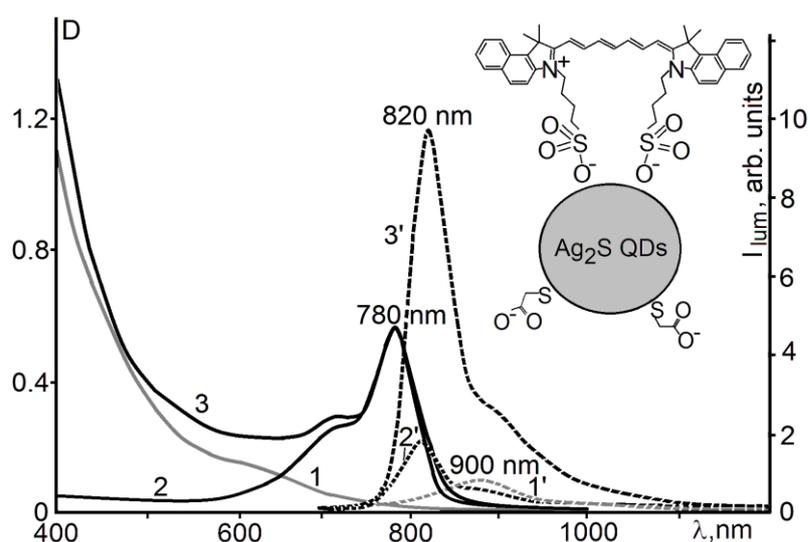


Рис. 1. Спектры оптического поглощения (сплошная линия) и люминесценции (пунктир) гибридных ассоциатов КТ Ag_2S (2.2 нм) с мономерами ICG и их отдельных компонентов. 1,1' - КТ Ag_2S (2.2 нм); 2 – ICG (10^{-2} моль.д.); 3 – гибридные ассоциаты КТ Ag_2S (2.2 нм)+ICG (10^{-2} моль.д.). Врезка – схема адсорбции молекул ICG на интерфейсе КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$

Исследования проводили с помощью люминесцентных и абсорбционных методик. Спектры стационарного поглощения приготовленных образцов исследовались с помощью абсорбционного спектрофотометра USB2000 (Ocean Optics, USA). Исследования спектров люминесценции коллоидных квантовых точек и их смесей с молекулами ICG проводили с помощью автоматизированного спектрального комплекса на базе дифракционного монохроматора МДР-23 (ЛОМО) с высокостабильным малошумящим фотодиодом PDF10C/M (ThorlabsInc., USA) со встроенным усилителем. Возбуждение люминесценции осуществляли полупроводниковым импульсным лазером LPC-826 (Mitsubishi, Japan) на длине волны 660 нм с мощностью 200 мВт. Представляемые результаты получены при комнатной температуре.

Фотодеградацию оптических свойств инициировали излучением полупроводникового импульсного лазера LPC-826 (Mitsubishi, Japan), работающего на длине волны 660 нм с оптической мощностью 200 мВт.

На рис. 1 представлены спектральные данные исследуемых гибридных ассоциатов и их отдельных компонент. В спектре поглощения водного раствора ICG наблюдается интенсивная полоса с максимумом 780 нм и коротковолновое плечо в области 700-720 нм. Эта полоса принадлежит поглощению мономерами ICG (M-полоса) и соответствует разрешенному синглет-синглетному переходу ($S_0 \rightarrow S_1^*$) типа $\pi \rightarrow \pi^*$ [1]. Коротковолновое плечо для данной концентрации красителя обусловлено димеризацией части молекул. Спектр поглощения КТ представляет собой размытую кривую с увеличением оптической плотности в области 600-800 нм. Бесструктурность полосы обусловлена значительным разбросом по размеру и наличием примесного поглощения, характерного для соединения Ag_2S вследствие его нестехиометричности. Спектры поглощения смесей КТ Ag_2S/TGA с молекулами ICG не претерпевают существенных изменения при сопряжении и представляют и собой сумму спектров поглощения отдельных компонент. Спектры фотолюминесценции для КТ Ag_2S/TGA , сопряженных с мономерами ICG получены при возбуждении образцов излучением 660 нм, приходящимся на область поглощения КТ, и

в меньшей степени поглощения мономеров красителя. Наблюдаемые спектральные закономерности представляют интересную картину, отражающую сенсбилизацию свечения в полосе мономеров ICG (820 нм), которую возможно объяснить процессами, происходящими при формировании ассоциатов. Наличие в гибридной системе анионного красителя ICG и КТ Ag_2S , поверхность которых заряжена отрицательно ввиду пассивации TGA, должна препятствовать непосредственному контакту компонентов ассоциата. Но имеются работы, в которых показано, что отрицательно заряженные молекулы красителей могут адсорбироваться на поверхность КТ за счет электростатического взаимодействия с нанокристаллом в местах, где молекулы пассиватора отсутствуют, так называемые места с низким лигандным покрытием [8]. По-видимому, тогда в нашем случае формирование ассоциатов происходит в результате координационного взаимодействия сульфогруппы (SO^{3-}) с серебром в местах интерфейса КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ с низким лигандным покрытием.

Для таких образцов была исследована деградация люминесцентных свойств под действием возбуждающего излучения в полосе свечения мономера красителя (820 нм). По мере увеличения времени действия возбуждающего излучения на водный раствор ICG наблюдали падение интенсивности в полосе свечения мономеров (рис. 2). За первые 10000 с интенсивность люминесценции падает на 80%. (рис. 2). В спектре оптического поглощения исследуемых растворов после облучения наблюдалось падение оптической плотности в полосе мономера. Это обстоятельство указывает на то, что процесс фотодегradации связан с разрушением мономерной формы красителя. Отметим, что деградация люминесценции водных растворов ICG не является обратимой.

Сопряжение молекул красителя с КТ приводит к снижению деградации люминесцентных свойств в полосе мономера под действием возбуждающего излучения. Облучение такого образца излучением приводило к незначительному снижению уровня люминесценции (на 10%) в первые 6000 с. Дальнейшее воздействие возбуждающего излучения на образец не привело к заметному падению интенсивности люминесценции.

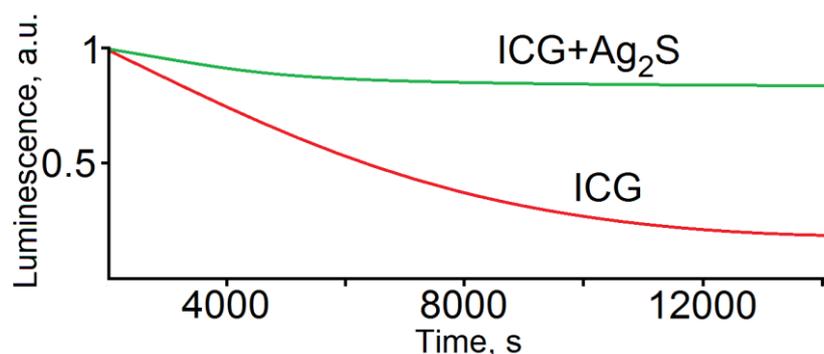


Рис. 2. Зависимости интенсивности фотолюминесценции от времени действия возбуждающего излучения с длиной волны 660 нм в полосе свечения мономера ICG для ICG (10^{-2} моль.д.) и гибридных ассоциатов КТ Ag₂S (2.2 нм)+ICG (1^{-2} моль.д.)

Таким образом, сопряжение ICG с коллоидными КТ Ag₂S/TGA приводит к улучшению люминесцентных свойств мономера красителя: увеличению интенсивности свечения в 6 раз и уменьшению фотодеградаци мономера красителя под действием возбуждающего излучения.

Работа поддержана грантом РФФИ (проект №19-42-363007_р_мол_а).

Литература

1. С.Н. Lee, S.H. Cheng, Y.J. Wang, Y.C. Chen, N.T. Chen et al., *Adv. Funct. Mater.*, 19, №2, 215–222, (2009).
2. E. Engel, T. Maisch, K. Kobuch, B. Konig, R. M. Szeimis, J. Hillenkamp, W. Baumler, and R. Vasold, *Investig. Ophthalmol. Vis. Sci.*, 49 (2008)
3. R. Alford, H. M. Simpson, J. Duberman, G. C. Hill, M. Ogawa, C. Regino, H. Kobayashi and P. L. Choyke, *Mol. Imaging*, 8, 341–354, (2009).
4. A. Touthkine, D. Nguyen and K. M. Hahn, *Org. Lett.*, 9, 2775–2777, (2007).
5. J. Widengren, A. Chmyrov, C. Eggeling, P. Löfdahl and C. A. M. Seidel, *J. Phys. Chem. A*, 111, 429–440, (2007).
6. V. Saxena, M. Sadoqi and J. Shao, *J. Photochem. Photobiol. B*, 74, 29–38, (2004).
7. T.S. Kondratenko, M.S. Smirnov, O.V. Ovchinnikov, I.G. Grevtseva, *J. of Nanopart. Res.*, 22(9), 271 (2020).

8. A.P. Stupak, T. Blaudeck, E.I. Zenkevich, S. Krause, C. von Borczyskowski, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20, 18579–18600, (2018).

ВЛИЯНИЕ ВИСМУТА НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ AlGaInAsP НА ПОДЛОЖКАХ InP

А.С. Пашенко, М.Л. Лунина, Л.С. Лунин, Д.Л. Алфимова,
Э.М. Данилина, О.С. Пашенко

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

e-mail: as.pashchenko@gmail.com

Abstract. This work presents an investigation of bismuth effect on synthesis kinetics of AlGaInAsP solid solution, structural and luminescent properties. Incorporation of Bi leads to stabilization of crystallization front of the solid solution and elimination of antisite defects at the “solid solution – substrate” boundary. Increase in Bi concentration in composition of the solid solution indicates higher crystalline quality of AlGaInAsPBi/InP heterostructures.

Одним из перспективных направлений оптоэлектроники является разработка полупроводниковых приборов на подложках InP для ИК-диапазона. Примером могут служить гетероструктуры AlGaInAsP с прямыми переходами для инжекционных гетеролазеров. Висмутсодержащие гетеросистемы на подложках InP интересны для фотоприемников с диапазоном 0,5–2,5 мкм [1, 2]. При исследовании гетеросистем InGaAsBi/InP [3] и InAs/GaAsBi [4-7] было показано, что висмут является поверхностно-активным веществом. Области несмешиваемости и высокая химическая активность поверхности, которые приводят к разложению твердого раствора и повышенной дефектности гетерограницы AlGaInAsP(Bi)/InP, могут образовываться во время синтеза твердого раствора из-за вышеуказанных свойств висмута.

В данной работе мы представляем гетеросистему AlGaInAsP, выращенную на подложках InP с изовалентным замещением висмутом элементов V-группы. Из-за вышеуказанных свойств висмута области несмешиваемости и высокая химическая активность поверхности, которые приводят к

разложению твердого раствора и повышенной дефектности гетерограницы $\text{AlGaInAsP}(\text{Bi})/\text{InP}$, могут образовываться во время синтеза твердого раствора. В связи с этим целью работы является синтез висмутсодержащих твердых растворов AlGaInAsPBi на подложках InP из жидкой фазы в поле температурного градиента и исследование влияния висмута на структурные свойства $\text{AlGaInAsPBi}/\text{InP}$.

Твердые растворы AlGaInAsPBi были синтезированы в температурном интервале $823 \leq T \leq 973$ К из жидкой фазы в дополнительном градиенте температур перпендикулярно плоскости подложки $10 \leq G \leq 50$ К/см в замкнутой системе в потоке водорода. Монокристаллические подложки $n\text{-InP}$ с разориентацией 4° по плоскостям (100) и (111)В и концентрацией носителей заряда $n = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ были использованы для синтеза. Выращивались экспериментальные образцы двумя способами: 1) без подпитки жидкой фазы; 2) с подпиткой жидкой фазы из поликристаллического источника AlGaP . В работе исследовались профили распределения компонентов в эпитаксиальных пленках AlGaInAsPBi методом масс-спектро스코пии вторичных нейтральных частиц и измерялись кривые качания рентгеновского излучения.

Результаты анализа профилей распределения компонентов в тонких пленках AlGaInAsPBi , полученных без подпитки жидкой фазы показали, что в составе эпитаксиальной пленки присутствуют все компоненты (рис. 1, а). Однако до глубины 500 нм наблюдается неоднородное распределение компонентов. Содержание Al, P и Bi снижается в направлении роста. Одновременно с этим концентрации компонентов In, Ga и As постепенно увеличиваются. Таким образом, без подпитки жидкой зоны из твердой фазы получают варизонные гетероструктуры. В случае подпитки из поликристаллического источника AlGaP слои становятся более однородными по составу, за исключением тонкой переходной области вблизи старта зоны (рис. 2, б). В дальнейшем состав эпитаксиальной пленки повторяет состав источника. Последующие исследования проводились на образцах, выращенных с подпиткой жидкой зоны.

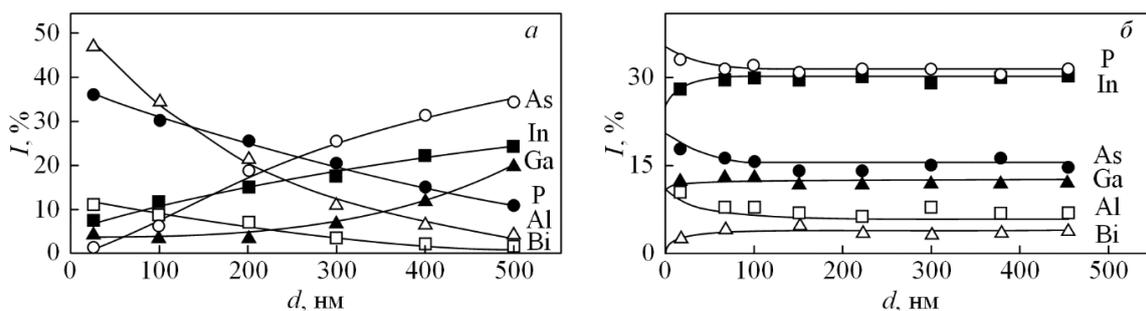


Рис. 1. Профили распределения элементов по глубине гетероструктуры AlGaInAsP(Bi)/InP: *a* – без подпитки из твердой фазы, *b* – с подпиткой из твердой фазы AlGaP

Исследование влияния технологических параметров на структурное совершенство синтезированных гетероструктур Al_{0,1}Ga_{0,65}In_{0,25}As_{0,21}P_{0,65}Bi/InP осуществлялось путем измерения ширины пиков кривых качания на половине максимума (FWHM). Результаты представлены на рис. 2.

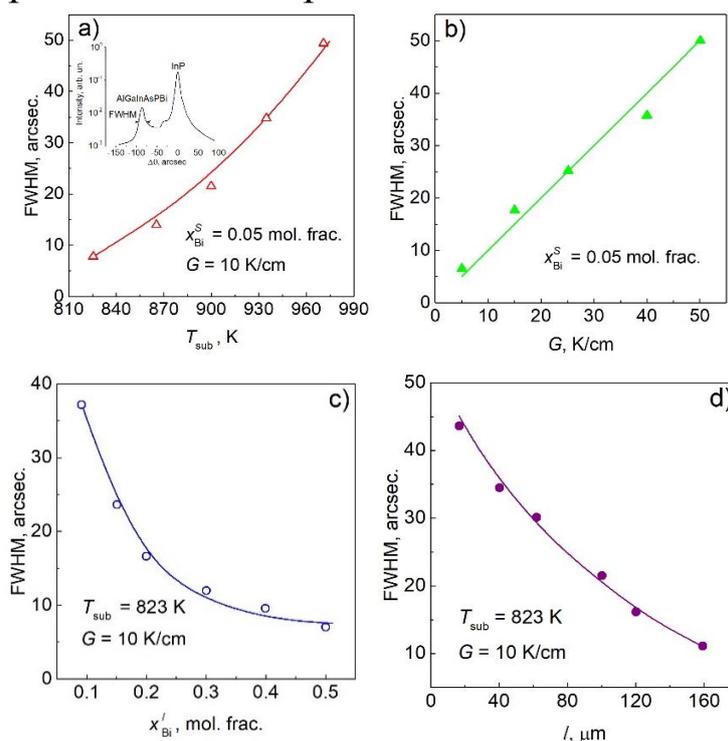


Рис. 2. Зависимости FWHM для гетероструктур AlGaInBiAsP/InP от: а) температуры подложки T ; б) дополнительного градиента G ; в) мольной доли x_{Bi}^l в жидкой фазе; д) толщины жидкой зоны l

Анализ показывает, что структурное совершенство гетерограницы AlGaInAsPBi/InP с увеличением температуры подложки (рис. 2, *a*) и дополнительного вертикального градиента температуры (рис. 2, *b*) ухудшается, о чем свидетельствует увеличение FWHM. По нашему мнению, это связано с

нарушением теплового и диффузионного равновесия на границе жидкой и твердой фаз, из-за чего ухудшается стабильность фронта кристаллизации на гетерогранице. При увеличении мольной доли x'_{Bi} в жидкой фазе (рис. 2, *c*) наблюдается улучшение структурного совершенства гетероэпитаксиальных структур. Такое влияние висмута обусловлено повышением морфологической стабильности фронта кристаллизации. Влияние толщины жидкой зоны l (рис. 2, *d*) проявляется в уменьшении FWHM при увеличении l . Причиной улучшения структурных свойств гетерограницы AlGaInAsPBi/InP является более равномерное растворение и распределение компонентов в расплаве. При очень тонких жидких зонах ($l < 40 \mu\text{m}$) не происходит полного растворения перекристаллизуемого источника. В результате в тонких гетероэпитаксиальных слоях образуются нановключения, приводящие к нарушению планарности гетерограницы и однородности состава. Таким образом, добавление Bi в расплав приводит к дополнительной морфологической стабильности фронта кристаллизации и к уменьшению FWHM кривых качания структур AlGaInAsPBi/InP для всех толщин зон (рис. 2, *d*). В ходе исследования было обнаружено, что не весь висмут переходит из жидкой в твердую фазу. Это говорит о его низком эффективном коэффициенте распределения.

Методом синтеза из жидкой фазы в градиенте температур выращены тонкие пленки AlGaInAsPBi на подложках InP. Показано, что однородное распределение компонентов по толщине слоя AlGaInAsPBi достигается при использовании подпитки жидкой зоны из перекристаллизуемого источника AlGaP. Повышение концентрации висмута в составе приводит к повышению структурного совершенства эпитаксиального слоя AlGaInAsP.

Работа выполнена в рамках государственного задания ЮНЦ РАН, проект № АААА-А19-119040390081-2, а также при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект 19-79-10024).

КРИСТАЛЛЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ФТОРИДОВ CaF_2 - SrF_2 - YbF_3 ДЛЯ ЛАЗЕРОВ И УСИЛИТЕЛЕЙ МИКРОННОГО ДИАПАЗОНА

С.Н. Ушаков^{1,2}, М.А. Усламина², К.Н. Нищев²,
П.П. Федоров¹, С.В. Кузнецов¹, А.В. Судьин², В.С. Царев²

¹*Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Москва
119991, Россия*

²*ФГБОУ ВО "Мордовский государственный университет
им. Н. П. Огарева"*

*430005 Республика Мордовия, г. Саранск, ул. Большевикская, д. 68
uslaminam@mail.ru*

Abstract. Crystals of CaF_2 - SrF_2 solid solutions doped with YbF_3 were grown. The absorption and luminescence spectra of Yb^{3+} ions in these crystals are studied. The gain contours for Yb^{3+} ions are calculated at temperatures of 300 °K and 77 °K.

Интерес к лазерным источникам микронного диапазона не ослабевает на протяжении последних 60 лет. Это связано с множеством применений данного типа излучения в промышленности, медицине, науке и изделиях специального назначения. Основными лазерными средами являются кристаллы и стекла, активированные ионами Nd^{3+} или Yb^{3+} . В последнее время значительную нишу применений занимают оптоволоконные лазеры на ионах Yb^{3+} .

За всю историю развития эти лазерные источники достигли высокой стадии совершенства. Наилучшие образцы достигают значений непрерывной выходной мощности более 5 кВт, а энергетическая эффективность может достигать 80% и более, что приближается к теоретически возможному пределу. В наибольшем выигрыше находятся именно лазерные среды, активированные ионами Yb^{3+} . Простая схема энергетических уровней, наличие мощных полупроводниковых источников накачки в сочетании с минимальными потерями на тепловыделение обеспечивают высокие энергетические характеристики. Единственным недостатком таких лазеров, присущим всем лазерным средам, работающим по

квазитрехуровневым схемам, является высокая пороговая мощность накачки и незначительное сечение усиления. Чтобы уменьшить это отрицательное явление, в последнее время вновь, как и 40-50 лет назад вернулись к идее охлаждения лазерной среды до низкой температуры 77°К [1]. Такие исследования были проведены на кристалле $\text{CaF}_2\text{-Yb}^{3+}$. Благодаря широкому контуру усиления в области 1.02-1.08 мкм данные кристаллы могут найти применение в мощных источниках фемтосекундных импульсов тераваттного диапазона [2]. Кристаллы твердых растворов $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$, активированные ионами Yb^{3+} , имеют ряд преимуществ перед кристаллами CaF_2 с Yb^{3+} по технологии выращивания. На этих кристаллах при комнатной температуре получена лазерная генерация с высокими энергетическими характеристиками. Спектры поглощения ионов Yb^{3+} по всему концентрационному ряду твердых растворов исследованы в работе [3]. В данной работе мы приводим результаты исследования люминесценции и расчетные спектры усиления Yb^{3+} в кристаллах твердых растворов $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$.

Кристаллы выращены в лаборатории технологий оптических материалов Института физики и химии Мордовского государственного университета им. Н.П. Огарева на модифицированной установке «НИКА-3». Компоненты шихты загружались в ячейки графитового тигля и помещались в камеру. Камера откачивалась до остаточного давления $4 \cdot 10^{-2}$ mbar. В качестве фторирующего агента выступал газ CF_4 . Для одновременного выращивания подбирались составы с близкими температурами кристаллизации. Скорость протягивания тигля составляла 6 мм/час, при температурных градиентах 20-35 град/см. Выращено более 20 кристаллов различного состава. Все образцы прозрачны, не имеют крупных центров рассеяния, свильности и мозаичной структуры.

Спектроскопические исследования при температурах 300°К и 77°К проводились на автоматизированной установке с использованием монохроматора МДР-23, спектральное разрешение не хуже 0.3 нм. В качестве источников возбуждения люминесценции использовались лазерные диоды с длиной волны 910, 946 и 975 нм.

На рис 1 приведены спектры люминесценции и поглощения твердых растворов $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{-YbF}_3$ при температурах 300°K и 77°K . Спектры поглощения и люминесценции при комнатной температуре незначительно отличаются для кристаллов разного состава. Можно только отметить увеличение пикового поглощения для образца $58\text{мол}\%\text{CaF}_2\text{-}38\text{мол}\%\text{SrF}_2\text{-}4\text{мол}\%\text{YbF}_3$.

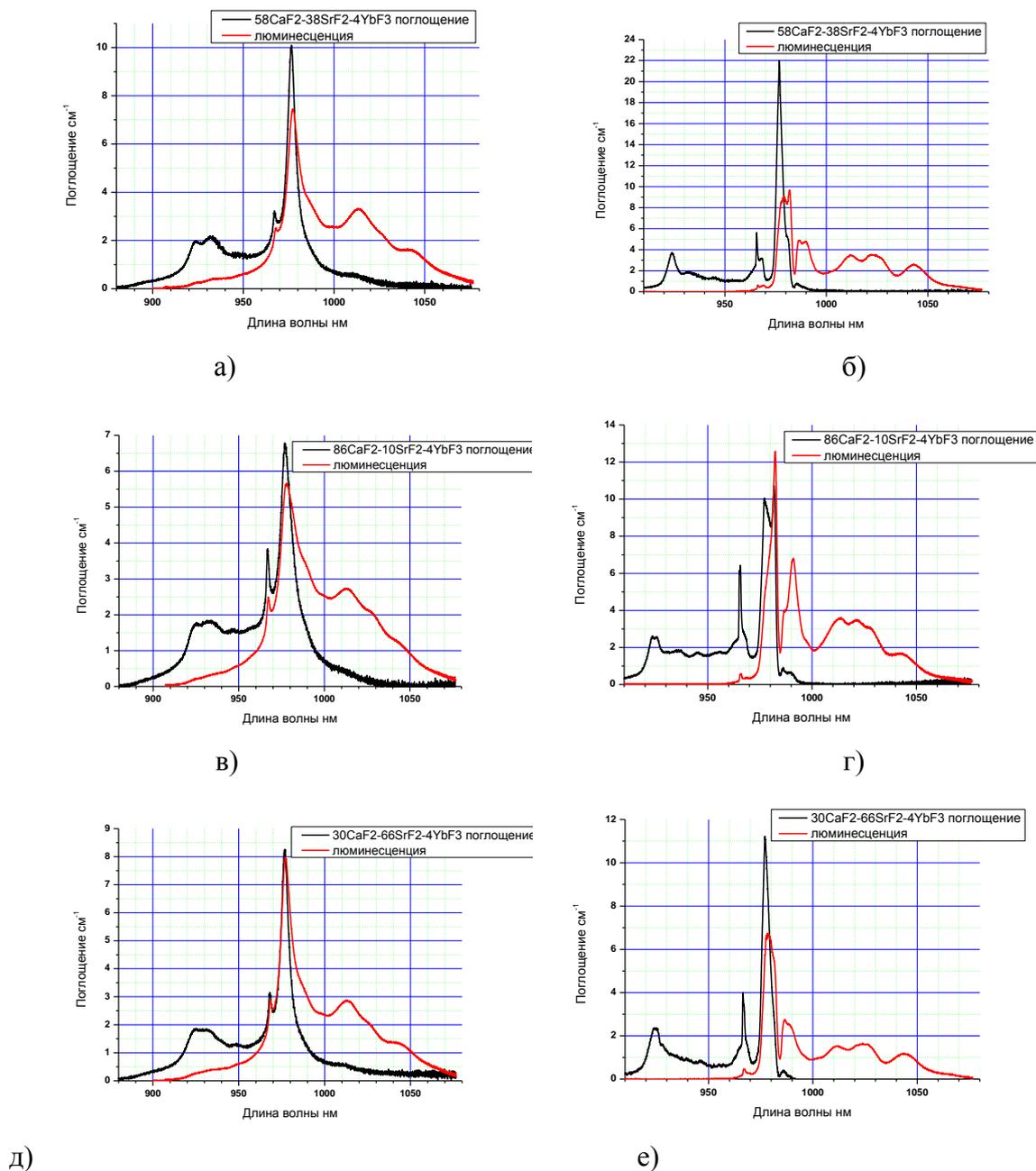


Рис.1 Спектры поглощения и люминесценции: а,в,д – $T=300^\circ\text{K}$, б,г,е - $T=77^\circ\text{K}$

При температуре 77°K различия в контурах люминесценции и значениях пиковых интенсивностей

проявляются заметнее. Для лазерных применений важен контур усиления при различных уровнях инверсной заселенности $\beta = N_{(4F5/2)} / (N_{(4F5/2)} + N_{(4F7/2)})$. Где $N_{(4F5/2)}$ и $N_{(4F7/2)}$ заселенности уровней ${}^4F_{5/2}$ и ${}^4F_{7/2}$ соответственно.

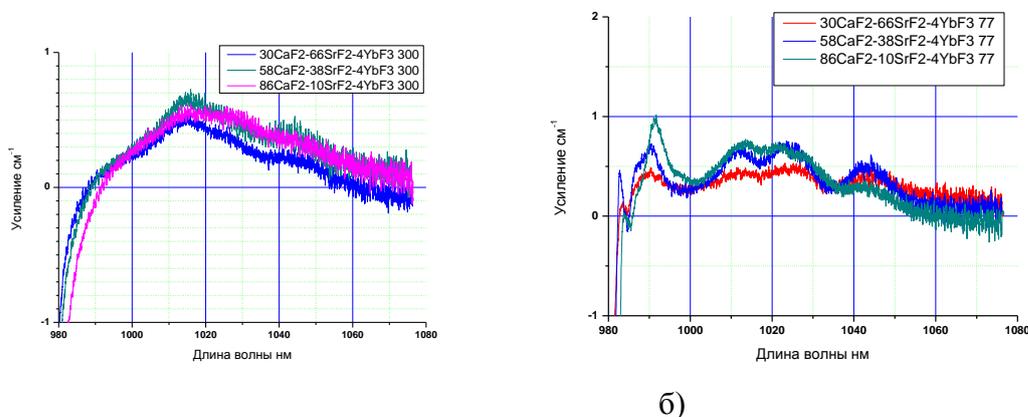


Рис.2 Контур усиления: а) $T=300^{\circ}\text{K}$, $\beta=0.3$; б) $T=77^{\circ}\text{K}$, $\beta=0.2$

На рис. 2 приведены контуры усиления ионов Yb^{3+} 77°K . Пиковые значения усиления при $T=77^{\circ}\text{K}$ и $\beta=0.2$ превосходят таковые для $T=300^{\circ}\text{K}$ и $\beta=0.3$ почти в два раза. Особенно это проявляется для кристаллов с доминированием в составе CaF_2 . Кристаллы конгруэнтно плавящегося состава 58мол% CaF_2 -38мол% SrF_2 -4мол% YbF_3 при температуре 77°K имеют незначительные преимущества в спектральных областях: 982-988 нм и 1038-1051 нм, в то время как кристаллы состава 30мол% CaF_2 -66мол% SrF_2 -4мол% YbF_3 имеют наиболее гладкий контур усиления во всей спектральной области 987-1057 нм. Для применения данного семейства кристаллов в качестве активной лазерной среды важно подбирать состав твердого раствора, исходя из конкретных условий работы: температуры, спектральной области, необходимого уровня усиления и гладкости контура.

Работа выполнена при поддержке гранта № 18-42-130006 фонда РФФИ и Правительства Республики Мордовия.

Литература

1. A. Pugžlys et al., "Spectroscopic and Lasing Properties of Cryogenically Cooled Yb,Na:CaF_2 ", CLEO, paper MF4 (2008)

2 . M. Siebold, M. Hornung, R. Voedefeld et al, Opt. Lett. **33**, 2770 (2008)

3. Ушаков С.Н., Усламина М.А., Нищев К.Н. ., Федоров П.П., Кузнецов С.В., Осико В.В., Оптика и спектроскопия, том 128, вып. 5, стр.607-611, (2020)

СПЕКТРОСКОПИЯ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ КВАНТОВОЙ ОПТИКИ В СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

Э.С. Сектаров^{1, 2*}, К.Н. Болдырев^{1, 2}

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

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

* *sektarov_es@mail.ru*

Кристаллы квантовой оптики активно применяются в лазерной технике, спектроскопии, оптоволоконных линиях связи, фотонике и оптоинформатике, а также нашли многочисленные применения в различных отраслях промышленности. Изучение новых свойств кристаллов квантовой оптики позволяет расширить область их применения. Наиболее перспективными областями их применения являются квантовая оптическая память и сенсорика.

Эксперименты по измерению спектров кристаллов квантовой оптики в сильных электрических полях будут проводиться на Фурье-спектрометре Bruker IFS 125HR. Данный Фурье-спектрометр обладает всеми нужными характеристиками для проведения подобных экспериментов. Также важными частями спектрометра являются гелиевый криостат и турбомолекулярный насос. Криостат необходим для охлаждения системы, чтобы получить возможность наблюдать различные эффекты и явление, например сверхтонкую структуру. Так как спектрометр не обладает нужной комплектацией для проведения измерений при сильных электрических полях, то была поставлена задача по разработке и изготовлению в мастерских деталей. Модели и чертежи деталей разрабатывались в ПО Solidworks.

Измерения будут проводиться методом поглощения. Данный метод позволяет получить хорошо разрешенную сверхтонкую структуру в оптических спектрах, проявляющуюся благодаря взаимодействию между спином электрона и атомным магнитным моментом. Метод поглощения (пропуская) является результатом

деления спектров, полученного при наличии образца на спектр, зарегистрированный в отсутствии образца. Это помогает убрать все ненужные особенности спектра, не связанные с исследуемым образцом.

На данный момент, выполнены все приготовления для проведения экспериментов по изучению влияния сильного электрического поля на кристаллы квантовой оптики. Ожидается увидеть эффект Штарка вызванный электрическим полем, а также сверхтонкую структуру кристаллов.

Работа выполнена в рамках проекта Российского Научного Фонда (грант № 19-72- 10132).

Литература

1. Ефимова А. И. и др. Инфракрасная фурье-спектрометрия //М.: Физический факультет МГУ. – 2008.
2. Салех Б., Тейх М. Оптика и фотоника. Принципы и применения. В 2-х т. – 2012.
3. Agladze N. I., Popova M. N. Hyperfine structure in optical spectra of LiYF₄-Ho //Solid state communications. – 1985. – Т. 55. – №. 12. – С. 1097-1100.
4. Popova M. N., Agladze N. I. Hyperfine structure in optical spectra of LiYF₄-Ho³⁺: forbidden transitions //Molecular Physics. – 2004. – Т. 102. – №. 11-12. – С. 1315-1318.

BIAS FIELD EFFECT ON THE DIELECTRIC AND PYROELECTRIC PROPERTIES OF (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ TRANSPARENT FERROELECTRIC CERAMICS

E.I. Sitalo^a, Yu.N. Zakharov^a, A.G. Lutokhin^a, I.P. Raevski^b, V.V. Titov^a, S.I. Raevskaya^b

^a *Research Institute of Physics, Southern Federal University, 194 Stachki Avenue, Rostov -on-Don 344090, Russia, sitalo@sfnu.ru*

^b *Dept. of Physics, Southern Federal University, 5 Zorge Street, Rostov -on-Don 344090, Russia,*

Abstract. Temperature and bias field dependences of the dielectric permittivity ϵ and pyroelectric coefficient γ for transparent ferroelectric (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ ceramics have been studied. Ceramic samples were obtained by hot pressing. Pyroelectric coefficient γ was determined by a dynamic technique in the field-cooling and field-heating modes. At zero field, the maximum of $\gamma(T)$ dependence is observed in the vicinity of the Fogel-Vulcher temperature but, at even small but finite bias fields, this maximum shifts to the position of the supposed critical point (which is in the vicinity of the permittivity maximum temperature T_m) and grows in magnitude. The latter increases up to the field corresponding to the critical point in the E-T phase diagram (it can be roughly estimated from the minimum in the $T_m(E)$ dependence) and decreases at higher fields. Thus application of the biasing fields driving the system towards the critical point crucially enhances the pyroelectric response.

Lead lanthanum zirconate titanate $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})_{1-0.25x}\text{V}^{\text{B}}_{0.25x}\text{O}_3$, usually denoted as PLZT(100x/100y/100(1-y)) is a multifunctional material exhibiting dielectric, relaxor, electromechanical, pyroelectric and electrooptic responses [1-4] promising for various applications. Recently a critical nature of the giant field-induced piezoelectric [5, 6] and pyroelectric [7] responses in single crystal $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PMN-xPT) relaxor ferroelectrics has been revealed. The scope of the present work is the study of the effect of the bias electric field on dielectric and pyroelectric properties of PLZT(8.5/70/30) ceramics.

Experimental. Ceramic samples of PLZT(8.5/70/30) were prepared by the two-stage solid state synthesis followed by hot-pressing. The electrodes were deposited to the grinded ceramics disk surfaces by firing on the Ag paste. Dielectric studies were carried out in the 0,1kHz - 1MHz with the aid of E7-20 LCR-meter. Pyroelectric coefficient γ was determined by a dynamic technique [6]. All measurement were performed in the field-cooling and field-heating modes at a rate of 2-3 K/min.

Relaxor-like temperature dependence of dielectric permittivity

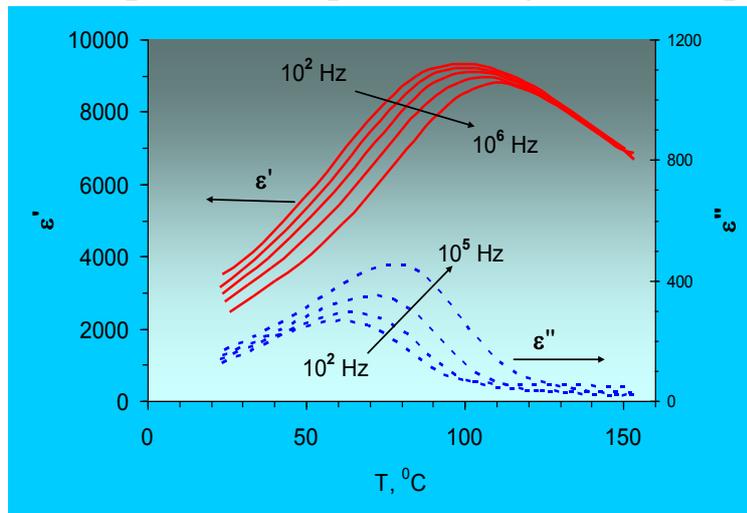


Fig. 1. Temperature dependences of real (red lines) and imaginary (blue lines) parts of complex permittivity $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ for PLZT 8.5/70/30 ceramics measured at $10^2, 10^3, 10^4, 10^5, 10^6$ Hz (frequency grows from the leftmost curve to the rightmost one)

Non-Debye character of relaxation

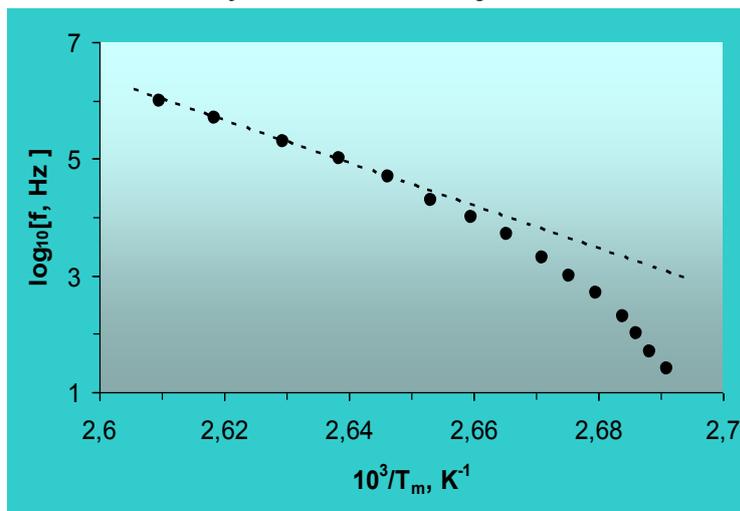


Fig. 2. Arrhenius plot of $T_m(f)$ dependence for real part of the complex permittivity $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ for PLZT 8.5/70/30 ceramics

Applicability of the Vogel- Fulcher relation for fitting dielectric relaxation

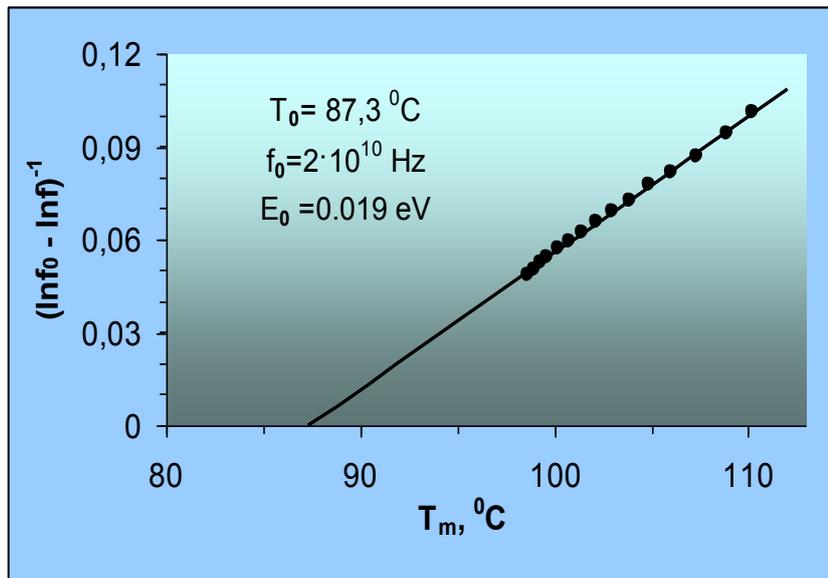


Fig. 3. Dependences of $(\ln f_0 - \ln f)^{-1}$ on T_m for real part of the complex permittivity $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ for PLZT 8.5/70/30 ceramics. The best-fit values of parameters for the Vogel-Fulcher scaling are shown in the panel

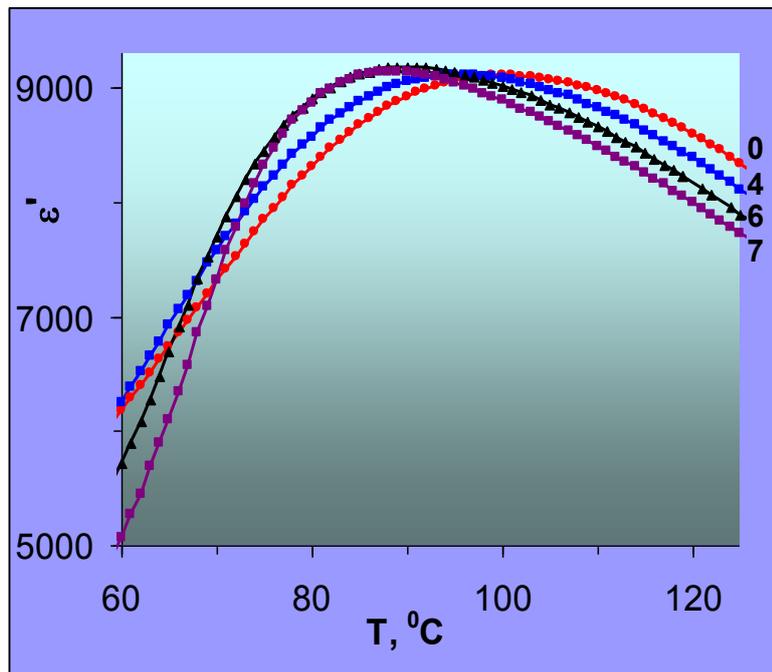


Fig. 4. $\epsilon'(T)$ dependences for PLZT 8.5/70/30 ceramics measured at 1 kHz in the field heating mode under differing bias field values. Numbers at the curves - bias field values in kV/cm

Contrary to normal ferroelectrics, in PLZT 8.5/70/30 ceramics the $\epsilon'(T)$ maximum temperature T_m decreases with dc bias field, E . At stronger fields T_m would increase with E , as it was already observed

for PLZT 9/65/35 [8]. Such type of $T_m(E)$ dependence is typical of relaxors and the minimum in the $T_m(E)$ dependence seems to correspond to the critical point [6, 9].

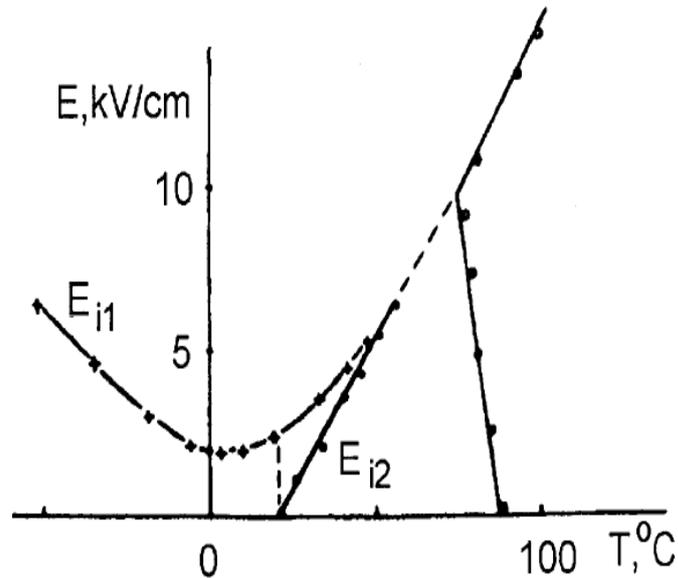


Fig. 5. E-T phase diagram for PLZT 9/65/35 relaxor ceramics in the field heating mode [7]

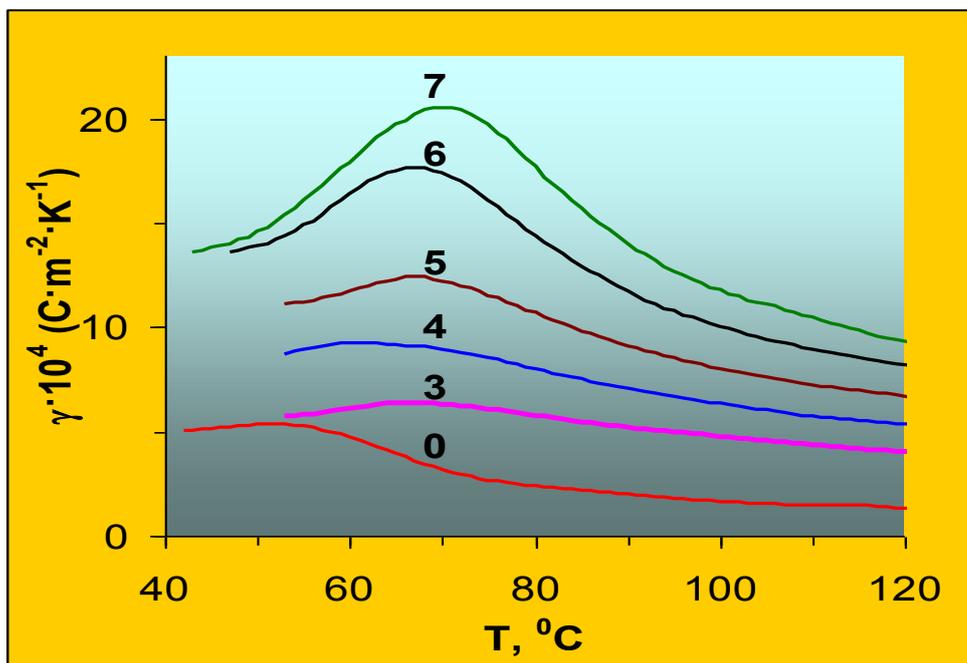


Fig. 6. Temperature dependences of dynamic pyroelectric coefficient γ for PLZT 8.5/70/30 ceramics measured in the field heating mode under differing bias field values. Numbers at the curves correspond to bias field values in kV/cm

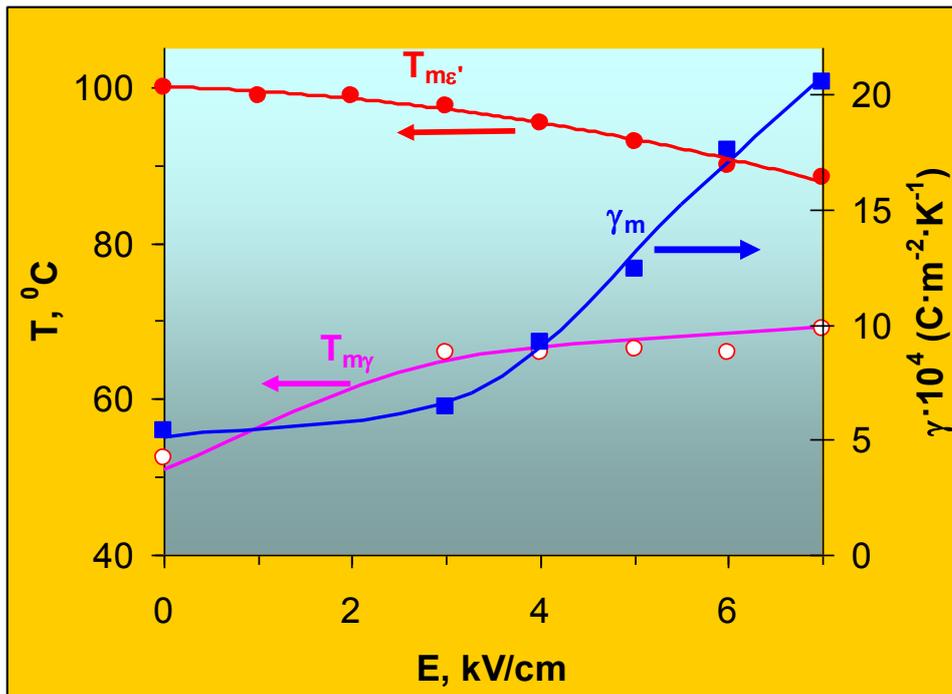


Fig. 7. E-T phase diagram for PLZT 8.5/70/30 ceramics together with the dependence of γ_m on E. T_{my} - temperature of $\gamma(T)$ maximum. $T_{m\epsilon}$ - temperature of $\epsilon(T)$ maximum. γ_m - maximal pyroelectric coefficient γ value in the field heating mode.

At even small but finite bias fields, the maximum of pyroelectric coefficient $\gamma(T)$ dependence shifts to higher temperatures and its magnitude γ_m grows. γ_m increases as the field approaches the critical point in the E-T phase diagram (it can be roughly estimated from the minimum in the $T_{m\epsilon}(E)$ dependence [6]). For the PLZT composition studied the critical field is somewhat higher than the maximal bias field value used.

Summary. PLZT 8.5/70/30 ceramics shows a typical relaxor behaviour: diffused and frequency dependent permittivity-temperature maximum, non-Debye character of relaxation well described by Vogel-Fulcher relation, nonmonotonic dependence of the $\epsilon(T)$ maximum temperature $T_{m\epsilon}$ on biasing field E.

Application of the biasing field driving the system towards the critical point crucially enhances the pyroelectric response of PLZT 8.5/70/30. These data support a quasicritical behavior of pyroelectric coefficient in relaxors at the critical point, revealed earlier for $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 single crystals [7].

Research was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (State assignment in the field of scientific activity, Southern Federal University, 2020).

References

1. C.-H. Hong, W. Jo J. Am. Ceram. Soc. 101, 1949–1956 (2018).
2. Y. Xi, C. Zhili, L.E. Cross J.Appl.Phys. 54, 3399 (1983).
3. R.G. Sabat, P. Rochon, and B.K. Mukherjee J. Appl. Phys. 104, 054115 (2008).
4. V. Bobnar, Z. Kutnjak, R. Pirc, and A. Levstik. Phys.Rev.B 69, 6420 (1999).
5. Z. Kutnjak, J. Petzelt and R. Blinc. Nature 441, 456 (2006).
6. S.I. Raevskaya, A.S. Emelyanov, F.I. Savenko, M.S. Panchelyuga, I.P. Raevski, S.A. Prosandeev, E.V. Colla, Haydn Chen, S. G. Lu, R. Blinc, Z. Kutnjak, P. Gemeiner, B. Dkhil and L. S. Kamzina, Phys.Rev. B 76, 11580R (2007).
7. S.I. Raevskaya, Yu.N. Zakharov, A.G. Lutokhin, A.S. Emelyanov, I.P. Raevski, M.S. Panchelyuga, V.V. Titov, and S.A. Prosandeev. Appl. Phys. Lett. 93, 042903 (2008).
8. Ishchuk V.M. Ferroelectrics. 289, 1-32 (2003).
9. I.P. Raevski, S.A. Prosandeev, A. . Emelyanov, S.I. Raevskaya, E. V. Colla, D. Viehland, W. Kleemann, S.B. Vakhrushev, J.-L. Dellis, M.El. Marssi, and L. Jastrabik. Phys. Rev. B. 72, 184104 (2005).

СОЗДАНИЕ МИКРОЛИНЗ ЭЛЕКТРОСТИМУЛИРОВАННОЙ МИГРАЦИЕЙ ИОНОВ В СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОМ СТЕКЛЕ

М.М. Векшин, В.А. Никитин, Н.А. Яковенко

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

Преимущество микролинз, изготовленных методом электростимулированной миграцией ионов в стеклянных подложках, состоит в том, что подбором процесса миграции, маскирующих покрытий и самого диффузанта можно получать микролинзы с различными радиусами кривизны, показателями преломления и формой (а именно, сферические, овальные, цилиндрические). Кроме того, они имеют плоскую поверхность, что позволяет приводить их в непосредственный контакт с разными оптическими элементами. Применение фотолитографии в процессе изготовления маскирующего слоя, позволяет получать матрицы микролинз с высокой точностью расположения микролинз в матрице. Подобные матрицы микролинз могут использоваться в системах оптической обработки информации для мультиплицирования изображения, датчиках волнового фронта и CCD-камерах [1].

Целью работы являлось создание микролинз электростимулированной миграцией ионов в светочувствительном стекле С83-1.

В основе изготовления микролинз в стеклянной подложке лежит электростимулированная миграция ионов Ag^+ из расплава солей $AgNO_3 + NaNO_3$.

Применение электростимулированной миграции ионов позволяет изготавливать различные интегрально оптические элементы (волноводы, микролинзы, разветвители оптических сигналов и т.д.) со ступенчатым профилем поперечного сечения, что невозможно при использовании обычных диффузионных процессов.

Пространственное распределение ионов серебра в стекле при использовании электростимулированной миграции ионов

было определено в соответствии с решением нелинейного уравнения диффузии, описывающего электростимулированную миграцию ионов в процессе изготовления линзы:

$$\frac{\partial C_{Ag}}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\frac{D_{Ag}}{1 - (1 - M)C_{Ag}} \nabla C_{Ag} \right) - \frac{q\vec{E}}{fkT} \cdot \nabla C_{Ag},$$

где C_{Ag} , D_{Ag} – относительная концентрация серебра и коэффициент самодиффузии соответственно, M – отношение собственных коэффициентов диффузии серебра и натрия, $M = D_{Ag} / D_{Na}$, q , f , k , T – заряд электрона, коэффициент корреляции, постоянная Больцмана и температура по Кельвину соответственно.

Если в процессе проведения электростимулированной миграции ионов в стеклянную подложку используется маскирующий слой, препятствующий внедрению ионов из расплава соли в стекло, с отверстием круглой формы, то внутри стеклянной подложки возникает неоднородное электрическое поле, приводящее в конечном случае к формированию области с повышенным показателем преломления, ступенчатым профилем показателя преломления и различной формой поперечного сечения [2].

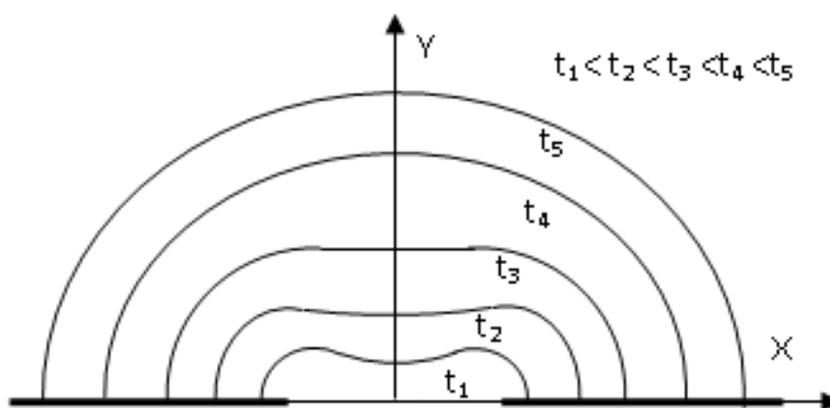


Рис. 1. Возможные профили поперечного сечения области миграции ионов, формируемой в стеклянной подложке электростимулированной миграцией ионов

Возможные профили поперечного сечения области миграции ионов, формируемой в стеклянной подложке электростимулированной миграцией ионов в зависимости от времени проведения миграции представлены на рис. 1.

Таким образом подбором режимов электростимулированной миграции ионов из расплава солей (величиной приложенного электрического поля, диаметром отверстия в маскирующем слое, временем проведения миграции и т.д.) можно управлять формой поперечного сечения и размером создаваемых микролинз. А использование определенного типа стекла, вида диффузанта и его концентрации в применяемом расплаве позволяет управлять фокусным расстоянием и размером фокального пятна формируемых микролинз.

В работе было использовано светочувствительное стекло С83-1, содержащее 74,2 % SiO_2 , 8,5% Al_2O_3 , 10,6% Li_2O , 4,2% K_2O , 2,5% ZnO , 0,04% Ag_2O , 0,04% Sb_2O_3 .

Целесообразность использования данного стекла была продиктована тем, что оно содержало большое количество ионов Li^+ , замещение которых ионами Ag^+ приводило к значительному изменению показателя преломления в области миграции, т.е. получению микролинз с коротким фокусным расстоянием.

Изготовление микролинз в стеклянной подложке осуществлялось следующим образом.

На одну из сторон стеклянной подложки (С83-1) размером $35 \times 35 \times 2$ мм методом термического вакуумного напыления создавалось маскирующее покрытие в виде алюминиевого слоя толщиной 0,6 мкм. Затем на маскирующий слой алюминия наносился методом центрифугирования позитивный фоторезист ФП-383, который сушился при температуре 90°C в течение 15 мин. После этого высушенный фоторезист экспонировался на установке безмасковой литографии μPG 101.

Литографическая установка μPG 101 позволяет изготавливать фотошаблоны путем экспонирования фоторезиста ультрафиолетовым лазерным лучом, сфокусированным до диаметра 3 мкм, либо проводить фотолитографию без использования фотошаблона, непосредственно экспонируя фоторезист сфокусированным ультрафиолетовым излучением.

Программа по изготовлению отверстий в фоторезистивном слое была разработана в среде AutoCad 2010.

После экспонирования фоторезиста на установке безмасковой литографии проводилось проявление фоторезиста и

травление маскирующего алюминиевого слоя в 1% растворе КОН.

Таким образом в маскирующем слое были созданы матрицы круглых отверстий диаметром 10 мкм.

Для создания матриц микролинз в стеклянной подложке методом электростимулированной миграции ионов на противоположную поверхность стеклянной подложки методом термического вакуумного напыления наносился плоский электрод-катод толщиной примерно 1 мкм.

После создания маскирующего слоя и электрода-катода проводилась электростимулированная миграция ионов Ag^+ из расплава соли $AgNO_3$ в стеклянную подложку.

Электростимулированная миграция ионов Ag^+ из расплава соли $AgNO_3$ в стекло осуществлялась при температуре $300^\circ C$ и внешнем стимулирующем напряжении 20 В, прикладываемом между катодом и анодом, погруженным в расплав соли, в течение 15 мин.

Внешний вид полученной матрицы микролинз представлен на рис. 2.

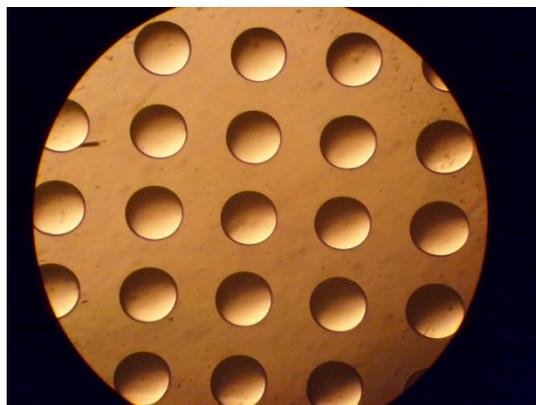


Рис. 2. Внешний вид полученной матрицы микролинз

Известно, что качество линз однозначно влияет на форму и диаметр фокального пятна. Поэтому качество микролинз оценивалось путем измерения диаметра фокального пятна.

Подложки со сформированными матрицами микролинз располагались на столике микроскопа линзами к объективу микроскопа. Снизу без какой-либо коллимирующей системы вводился луч гелий-неонового лазера ($\lambda=0,63$ мкм). Тубус микроскопа устанавливался в такое положение, при котором наблюдалось резкое изображение отдельной микролинзы. Затем

тубус микроскопа подымался вверх до получения четкого изображения фокального пятна микролинзы. Величина поднятия тубуса микроскопа равна фокусному расстоянию микролинзы.

Изображение, получаемое микролинзами в фокальной плоскости, рассматривалось и измерялось при помощи микроскопа. При этом изображение в фокальной плоскости имело вид правильного кружка Эйри с яркой центральной частью, окруженной одним или двумя более слабыми по интенсивности кольцами. Размеры центрального кружка Эйри принимались за размеры фокального пятна (рис. 3).

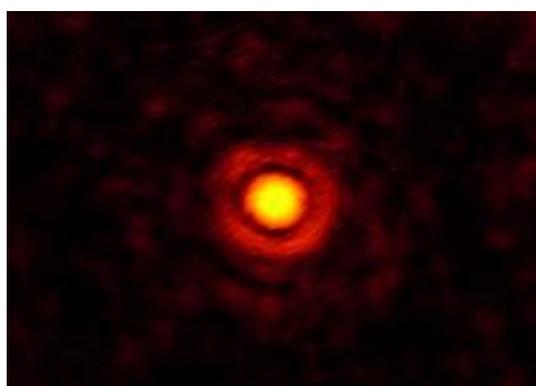


Рис. 3. Фокальные пятна полученных матриц микролинз

Для определения распределения интенсивности оптического излучения в фокальной плоскости микролинзы полученное изображение фокального пятна (рис. 3) было обработано в программе Scanning Probe Image Processor.

В результате обработки цифрового изображения одного из фокальных пятен матрицы микролинз получено распределение интенсивности оптического излучения в фокальной плоскости (рис.4), имеющее гауссовский профиль, что характерно для линз, имеющих хорошую сферическую поверхность.

Измерение параметров изготовленных микролинз (диаметра, фокусного расстояния и диаметра фокального пятна) проводилось визуально при помощи микроскопа ERGAWAL и микрометра окулярного винтового МОВ-1-15^x в свете гелий-неонового лазера ЛГН-203 ($\lambda=0,63$ мкм).

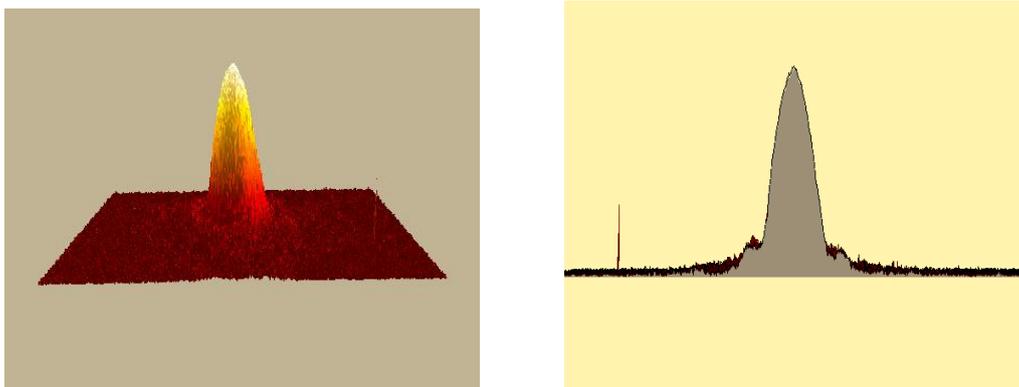


Рис. 4. Распределение интенсивности оптического излучения в фокальной плоскости исследуемой микролинзы

Диаметр микролинз в матрице составил 188 мкм, а фокусное расстояние 450 мкм. Диаметр фокального пятна, измеренный по первому темному кольцу, составил 6 мкм.

Литература

1. Никитин В.А., Яковенко Н.А. Электростимулированная миграция ионов в интегральной оптике. Краснодар: КубГУ, 2013. 245 с.
2. Аракелян Э.В. Создание элементов микрооптики в стеклах методом электростимулированной миграции ионов / Э.В. Аракелян, А.В. Бусыгин, В.А. Никитин, В.А. Филиппов // Современные проблемы физики, биофизики и инфокоммуникационных технологий. Коллективная. Монография. Выпуск 5. – Краснодар: ЦНТИ, 2016. С. 38-47.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЛЬТАМПЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ФОТОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ НАНОГЕТЕРОСТРУКТУР $Ga_xIn_{1-x}P_{1-y}As_y/GaAs$

О.В. Девицкий^{1,2}, И.А. Сысоев²

¹Федеральный исследовательский центр Южный научный центр
Российской академии наук; Россия, 344006 г. Ростов на Дону, пр. Чехова,
41, v2517@rambler.ru

²Северо-Кавказский федеральный университет, Россия, 355029, г.
Ставрополь, пр. Кулакова, 2 (корпус 10)

Применение твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}P_{1-y}As_y$ является достаточно перспективным в оптоэлектронике, в частности в качестве фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) солнечного излучения [1]. Четырехкомпонентные твердые растворы $Ga_xIn_{1-x}P_{1-y}As_y$, $Ga_xIn_{1-x}Sb_{1-y}As_y$ и $Ga_xAl_{1-x}P_{1-y}As_y$ выгодно отличаются тем, что их применение в качестве активных p-n переходов делает возможным контролировать период кристаллической решетки, а также ширину запрещенной зоны с помощью изменения концентрации галлия и мышьяка в твердом растворе. Этот факт, открывает широкие возможности для создания ФЭП на основе наногетероструктур данных твердых растворов на подложках GaAs InP, а в перспективе и Si, обладающих высоким кристаллическим совершенством и перекрывающих широкий спектральный диапазон (рис. 1). На основе наногетероструктур $Ga_xIn_{1-x}P_{1-y}As_y$ с составом изопериодным к подложке GaAs можно получать ФЭП с шириной запрещенной зоны в диапазоне 1,424 - 1,8 эВ [2]. На начальных стадиях разработки таких ФЭП целесообразно поведение моделирования световой вольтамперной характеристики (ВАХ) для оценки эффективности [3].

Моделирование ВАХ наногетероструктуры $Ga_xIn_{1-x}P_{1-y}As_y/GaAs$ проводилось при помощи математического пакета AFORS-HEТ. В качестве широкозонного окна для $Ga_xIn_{1-x}P_{1-y}As_y/GaAs$ использовался оптически прозрачный слой $Al_{0,8}Ga_{0,2}As$ толщиной 70 нм и концентрацией примеси $N_A=3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Исследовалось изменение величины эффективности

преобразования солнечного излучения ФЭП при изменении стехиометрического состава слоя $Ga_xIn_{1-x}P_{1-y}As_y$. В результате моделирования было определено, что при понижении концентрации мышьяка (y) и галлия (x) эффективность ФЭП снижается (рис. 2).

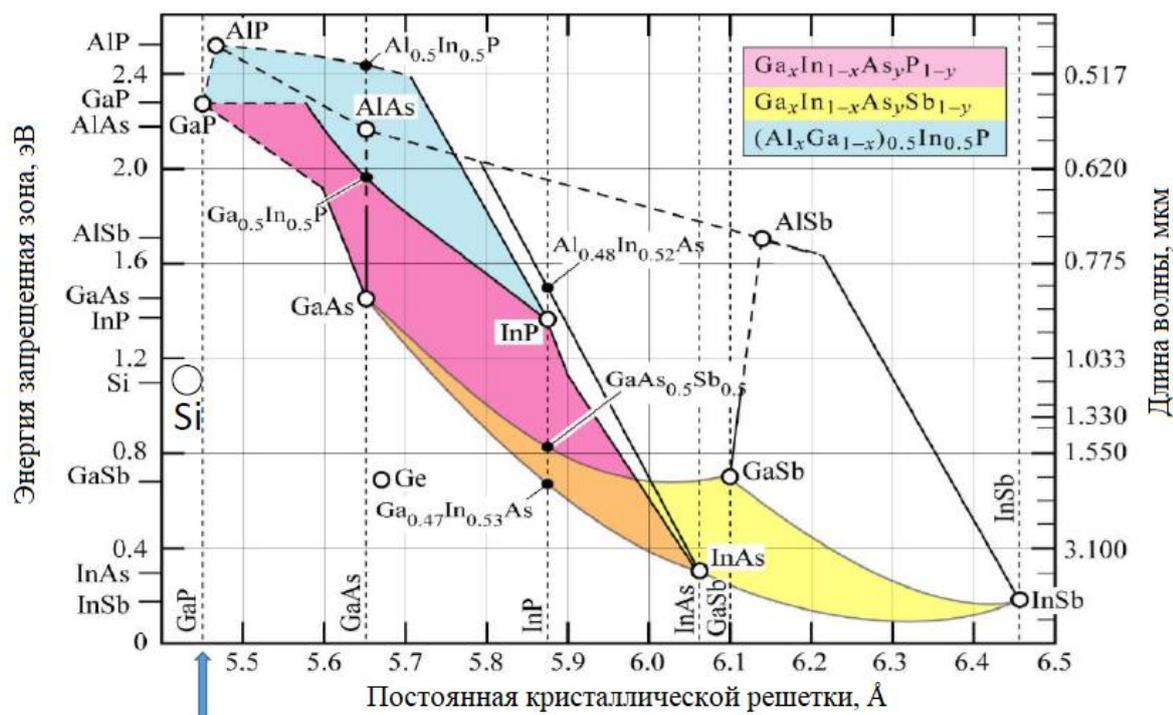


Рис. 1. Зависимость постоянной решетки в зависимости от энергии запрещенной зоны для твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}P_{1-y}As_y$, $Ga_xIn_{1-x}Sb_{1-y}As_y$ и $Ga_xAl_{1-x}P_{1-y}As_y$

Это можно объяснить тем, что снижение концентрации мышьяка и как следствие увеличение концентрации фосфора приводит к достаточно большому увеличению величины ширины запрещенной зоны, что в свою очередь сужает диапазон поглощаемых ФЭП длин волн. Из рис. 2 очевидно, что максимальная эффективность моделируемого ФЭП достигается при максимальной концентрации мышьяка $y=1$ (GaAs).

Напряжение холостого хода ФЭП существенно не зависит от состава $Ga_xIn_{1-x}P_{1-y}As_y$, в отличие от тока короткого замыкания, который увеличивается от 38,3 мА при $y=0$ до 42,91 мА при $y=1$.

На рис. 3 представлены результаты моделирования внешнего квантового выхода ФЭП на основе наногетероструктуры $Ga_xIn_{1-x}P_{1-y}As_y/GaAs$.

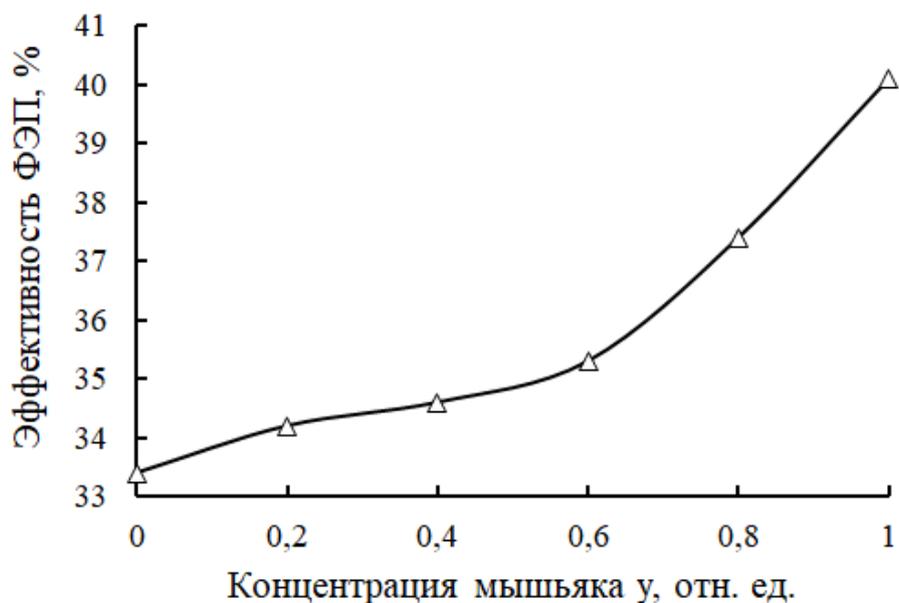


Рис. 2. Зависимость величины эффективности ФЭП на основе $Ga_xIn_{1-x}P_{1-y}As_y/GaAs$ от концентрации мышьяка

Из рис. 3 видно, что при снижении концентрации мышьяка в $Ga_xIn_{1-x}P_{1-y}As_y$ приводит к незначительному снижению внешнего квантового выхода в диапазоне длин волн 300 – 400 нм, а также смещению границы поглощения от 910 нм при $y=1$ до 740 нм при $y=0$.

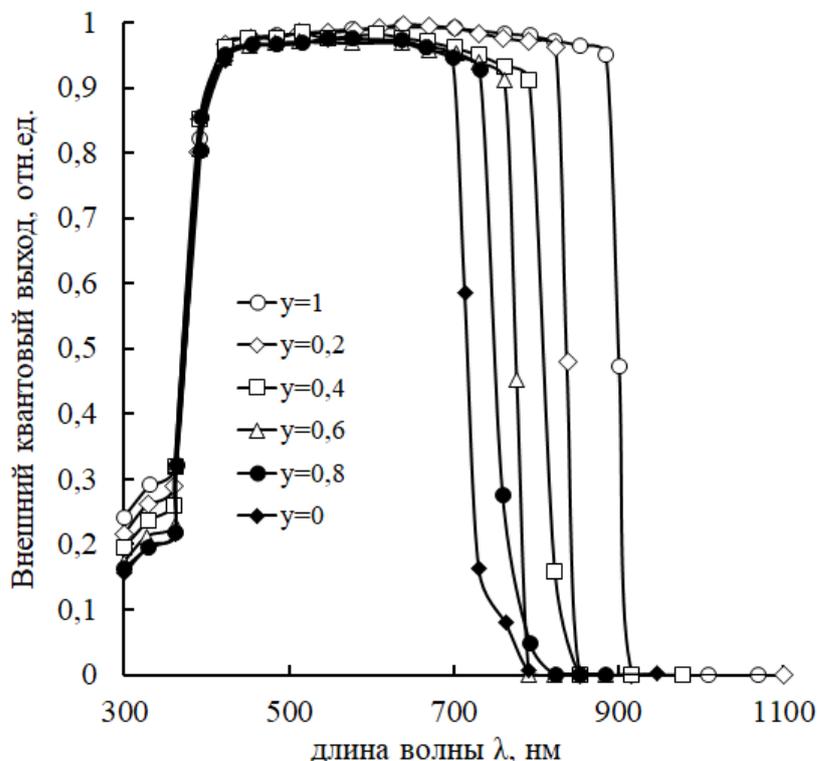


Рис. 3. Зависимость величины эффективности ФЭП на основе $Ga_xIn_{1-x}P_{1-y}As_y/GaAs$ от концентрации мышьяка

Таким образом, в работе было проведено исследование вольтамперных характеристик фотопреобразователей на основе наногетероструктур $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}_{1-y}\text{As}_y/\text{GaAs}$. Было установлено, что фотопреобразователи на основе данных гетероструктур имеют максимальное значение эффективности (40,1%) и наибольшее значение внешнего квантового выхода при максимальной концентрации мышьяка в их составе.

Публикация подготовлена в рамках реализации ГЗ «Разработка и создание полупроводниковых гетероинтерфейсов на основе многокомпонентных материалов для устройств СВЧ-электроники и фотоники» номер госрегистрации АААА-А19-119040390081-2

Литература

1. D. L. Alfimova, L. S. Lunin, M. L. Lunina, A. E. Kazakova, A. S. Pashchenko, S. N. Chebotarev. Synthesis and properties of $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{P}_z\text{As}_{1-z}/\text{GaAs}$ heterostructures // (2017) *Inorganic Materials*, Vol. 53, Iss. 12, pp 1217–1227.
2. Sağol, B. E., Seidel, U., Szabó, N., Schwarzburg, K., & Hannappel, T. (2007). Basic Concepts and Interfacial Aspects of High-Efficiency III-V Multijunction Solar Cells. *Chimia International Journal for Chemistry*, 61(12), 775–779.
3. Geisz, J. F., Steiner, M. A., Jain, N., Schulte, K. L., France, R. M., McMahon, W. E., Friedman, D. J. (2017). Pathway to 50% efficient inverted metamorphic concentrator solar cells.

ОПТИЧЕСКИ ПЕРЕСТРАИВАЕМЫЕ МНОГОСЛОЙНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ФАЗОИЗМЕНЯЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СРЕДНЕГО ИНФРАКРАСНОГО ДИАПАЗОНА

А.А. Бурцев, Е.М. Притоцкий, М.А. Панков

*ИПЛИТ РАН – филиал ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, г.
Шатура Московской обл.*

Аннотация: Представлен анализ расчетных спектров отражения и пропускания многослойных покрытий на основе фазоизменяемых материалов (GeTe , $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и др.). Обнаружено, что оптические спектры отражения и пропускания многослойных покрытий сильно меняются при лазерно-инициированном изменении фазового состояния отдельных тонких пленок фазоизменяемых материалов в составе многослойного покрытия. Полученные зависимости дают возможность подбирать оптимальные параметры многослойных структур на основе $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, на основе экспериментальных данных определить плотности энергии не разрушающего обратимого лазерно-инициированного фазового перехода и позволят разработать технологии оптически перестраиваемых аттенюаторов (фильтров) для среднего инфракрасного диапазона (M-IR).

Интенсивное взаимодействие света с веществом плазмонных метаповерхностей обеспечивает перспективную платформу для эффективных методов оптического зондирования. Большинство метаповерхностных сенсоров, применяемых сегодня, не обладают точными спектральными настройками. Ограничения накладывает и то, что они работают в режиме полного отражения [1]. С учетом указанных проблем актуальной становится разработка оптически перестраиваемых фильтров. В данной работе описывается перестраиваемая лазерным излучением видимого (532 нм) и ближнего (1064 нм) спектрального диапазона метаповерхность на основе фазовых переходов фазоизменяемого материала $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Данная

конструкция открывает путь к встраиваемой мультиспектральной интерферометрии M-IR и обеспечивает многообещающий подход к компактным устройствам измерениям M-IR в реальном времени.

Изменение оптических свойств трехслойной системы воздух - халькогенидная пленка - подложка возможно рассчитать методами численного моделирования: матричным методом на основе формул Френеля [2] или методом FDTD [3], экспериментально оптические свойства пленок фазоизменяемых материалов в широком спектральном диапазоне исследованы в работе [4] и демонстрируют значительный контраст оптических характеристик для разных фазовых состояний. Исходными данными для моделирования являлись зависимости комплексных показателей преломления от длины волны материала тонкой пленки для разных фаз (аморфная и кристаллическая) [1, 5, 6]. Характерная толщина плёнки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ оставляла порядка 100 нм, в качестве подложки использовался кристаллический Al_2O_3 . Расчет проводился на разработанном программном обеспечении Spectra Calculator [7-9] и открытом пакете программ Filmetrics Reflectance Calculator [10].

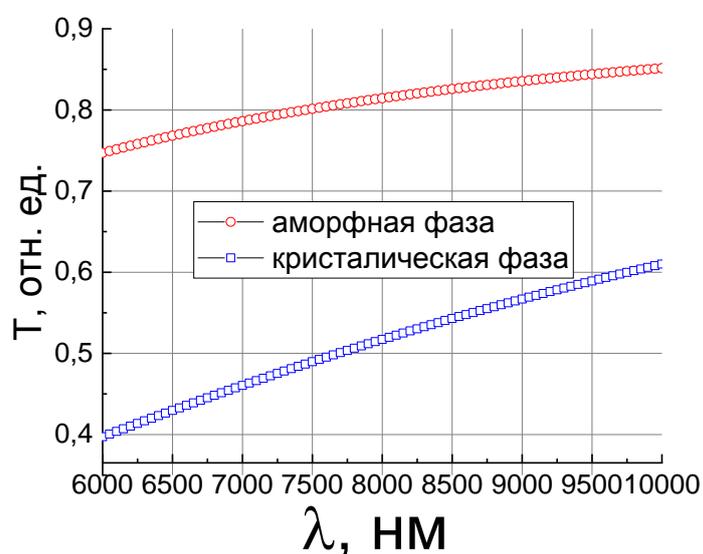


Рис. 1. Спектры пропускания в среднем инфракрасном диапазоне (а – аморфная фаза, б – кристаллическая фаза)

В рассматриваемом диапазоне коэффициент пропускания для аморфной и кристаллической фаз отличается практически в

1,8 раза (рис. 1). Данным методом расчета были проанализированы многослойные покрытия состоящие из шести чередующихся слоев, три четвертьволновых (центральная длина волны $\lambda=8$ мкм) слоев «фазоизменяемого материала» и три 100 нм слоя «диоксида кремния» на сапфировой подложке толщиной 650 мкм), структура приведена на рис. 2. При воздействии лазерного излучения, в зависимости от плотности энергии, происходит послойное переключение фазового состояния слоев $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ из аморфного в кристаллическое. В процессе переключения фазовых состояний слоев наблюдается смещение полосы пропускания и отражения в среднем инфракрасном диапазоне (рис. 3.) Для обеспечения равномерности значения (интенсивности) показателя пропускания оптимизируются толщины слоев «фазоизменяемого материала».

SiO ₂ – 100 нм
первый слой GST – 500 нм
SiO ₂ – 100 нм
второй слой GST – 500 нм
SiO ₂ – 100 нм
третий слой GST – 500 нм
Подложка Al ₂ O ₃ – 650 мкм

Рис. 2. Структура многослойного покрытия со слоями фазоизменяемого материала

Результаты численного моделирования и полученные зависимости позволяют определить оптимальные параметры многослойных структур на основе $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, по экспериментальным данным получить плотности энергии не разрушающего обратимого лазерно-инициированного фазового перехода, а также разработать технологии оптически перестраиваемых аттенуаторов (фильтров) для среднего инфракрасного диапазона.

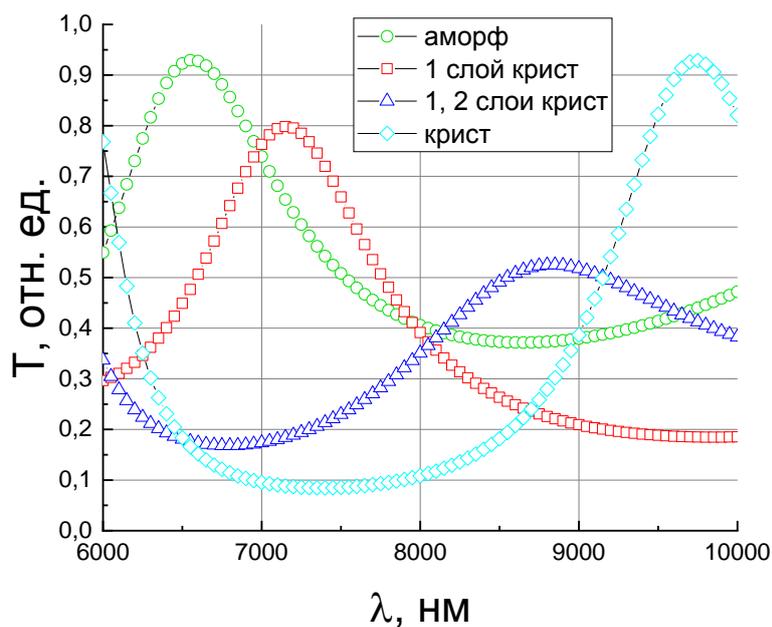


Рис. 3. Спектры пропускания образцов многослойного покрытия в зависимости от фазового состояния внутренних слоев

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-07-00943 и Министерства науки и высшего образования РФ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

Литература

1. W. Dong, Y. Qiu, X. Zhou, A. Vanas etc. Adv. Optical Mater. 2018, p. 1701346
2. Русин С.П. // Теплофизика и аэромеханика, 2012. 19 (5), с. 643-654.
3. Electromagnetic Template Library (EMTL). Электронный доступ: <http://fdtd.kintechlab.com/ru/fdtd>.
4. N.N. Eliseev, A.V. Kiselev, V.V. Ionin, V.A. Mikhalevsky, A.A. Burtsev, M.A. Pankov, D.N. Karimov, A.A. Lotin. Wide range optical and electrical contrast modulation by laser-induced phase transitions in GeTe thin films. // Results in Physics. 2020, 2211-3797.
5. S. Y. Kim, S. J. Kim, H. Seo, M. R. Kim. // SPIE, 1998, 3401, p. 112-115.
6. Толкач Н.М. Развитие физической модели оптически управляемого переключателя на основе тонкопленочной

структуры $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, 2019, автореферат диссертации на соискание ученой степени, 20 с.

7. Аракелян С.М., Бутковский О.Я., Бурцев А.А., Лысенко С.Л., Панков М.А., Притоцкий Е.М., Притоцкая А.П. Моделирование величин коэффициентов отражения и пропускания для многослойных покрытий // Computational nanotechnology, 2017, №4, с.14-20.

8. Притоцкий Е.М., Притоцкая А.П., Лысенко С.Л., Панков М.А. Спектральный калькулятор – Spectra Calculator, Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2018610841 от 18 января 2018 года

9. Притоцкий Е.М., Притоцкая А.П., Лысенко С.Л., Панков М.А. Спектральный калькулятор – Spectra Calculator 2.0, Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2019618256 от 27 июня 2019 года

10. Reflectance Calculator. Электронный доступ:
<https://www.filmetrics.com/reflectance-calculator>

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ПЕРОВСКИТОВОЙ ОБЛАСТИ БИНАРНЫХ СИСТЕМ $\text{NaNbO}_3\text{-Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$

Я.Ю. Зубарев¹, Л.А. Резниченко²

¹ Научно-технический отдел (дислокация г. Ростов-на-Дону)
ФКУ НПО «СТиС» МВД России, Россия, 344090, г. Ростов-на-Дону

² Научно-исследовательский институт физики ЮФУ,
Россия, 344090, г. Ростов-на-Дону

yzubarev@sfnedu.ru

В связи с ростом потребностей в материалах, которые используются для работы в критических условиях (высокие давления и температуры, резкий перепад параметров внешней среды), большое внимание уделяется объектам, являющимся компонентами устройств, сохраняющих работоспособность при экстремальных режимах. Одними из кандидатов на роль таких поликристаллических сред могут быть слоистые перовскитоподобные соединения вида $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ и $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ – сегнетоэлектрики, СЭ, с ультравысокими температурами Кюри (1600К и 2100К, соответственно) и твердые растворы, ТР, с их участием, в частности, на основе антисегнетоэлектрика, АСЭ, NaNbO_3 [1]. Крайние компоненты этих систем неизоструктурны: NaNbO_3 , тип перовскита (ABO_3), $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ и $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ – слоистые перовскитоподобные структуры с общей химической формулой $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ (n – толщина перовскитного слоя BO_6). Построена фазовая диаграмма, ФД, системы и показано, что в ней при $0,00 \leq x \leq 0,20$ образуются ТР со структурой типа перовскита, П, симметрия которых с увеличением x изменяется от ромбической, Р, сначала с учетверенной, $R(M_4)$, далее с удвоенной, $R(M_2)$, моноклинной, М, подъячейкой до кубической со сверхструктурой, К2, и без нее, К. Выявлены две области со смешанным типом структур, сочетающие в себе М-ячейки различной мультиплетности (M_4 , M_2). С продвижением «вглубь» систем П-структура сменяется слоистой ($C(n)$) с различными значениями n (рис.1).

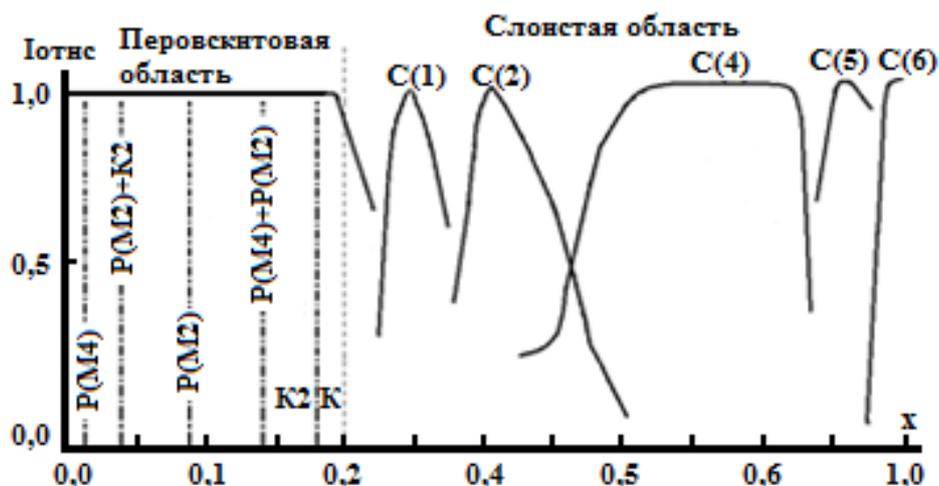


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$: а) – полная; б) – перовскитной области

Объектами исследования явились керамические образцы ТР бинарной системы $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ с $0.00 \leq x \leq 0.20$, изученные с концентрационным шагом $\Delta x = 0.025$. Для синтеза использовали гидрокарбонат натрия, карбонат стронция и оксид ниобия(V): NaNCO_3 , SrCO_3 и Nb_2O_5 квалификации «хч», «чда» и «ч», соответственно. Образцы синтезировались двухстадийным твердофазным методом при температурах обжига $T_1 = 1220-1250\text{K}$ и $T_2 = 1300-1500\text{K}$ с изотермическими выдержками $\tau_1 = \tau_2 = 4$ часа. После измельчения синтезированных продуктов они прессовались в заготовки и подвергались окончательным обжигам, проводимым при $T_{\text{сн}} = 1500-1650\text{K}$ в течение 2,5-3 часов.

Исследования зависимостей относительной диэлектрической проницаемости (ϵ/ϵ_0) от температуры на различных частотах (f) переменного электрического измерительного поля осуществлено с помощью прецизионного LRC-метра Agilent E4285A в интервалах температур $(300 \div 900)\text{K}$ и частот $(75 \div 5 \cdot 10^3)$ кГц.

Результаты исследований диэлектрических свойств представлены на рисунках в виде зависимостей относительных диэлектрических проницаемостей, ϵ/ϵ_0 , при комнатной температуре (r) и температуре Кюри – T_c (max) от температуры рис.2. и концентрации x (рис.3). Анализ рисунков показал, что диэлектрические спектры всех ТР характерны для СЭ, - АСЭ-веществ с максимумом ϵ/ϵ_0 при T_c . При этом по мере обогащения системы Sr – содержащим компонентом переход в

параэлектрическое состояние размывается, T_c снижается, а поведение $\varepsilon/\varepsilon_0(\nu, \max)$ экстремально с максимумом при $x=0,125$.

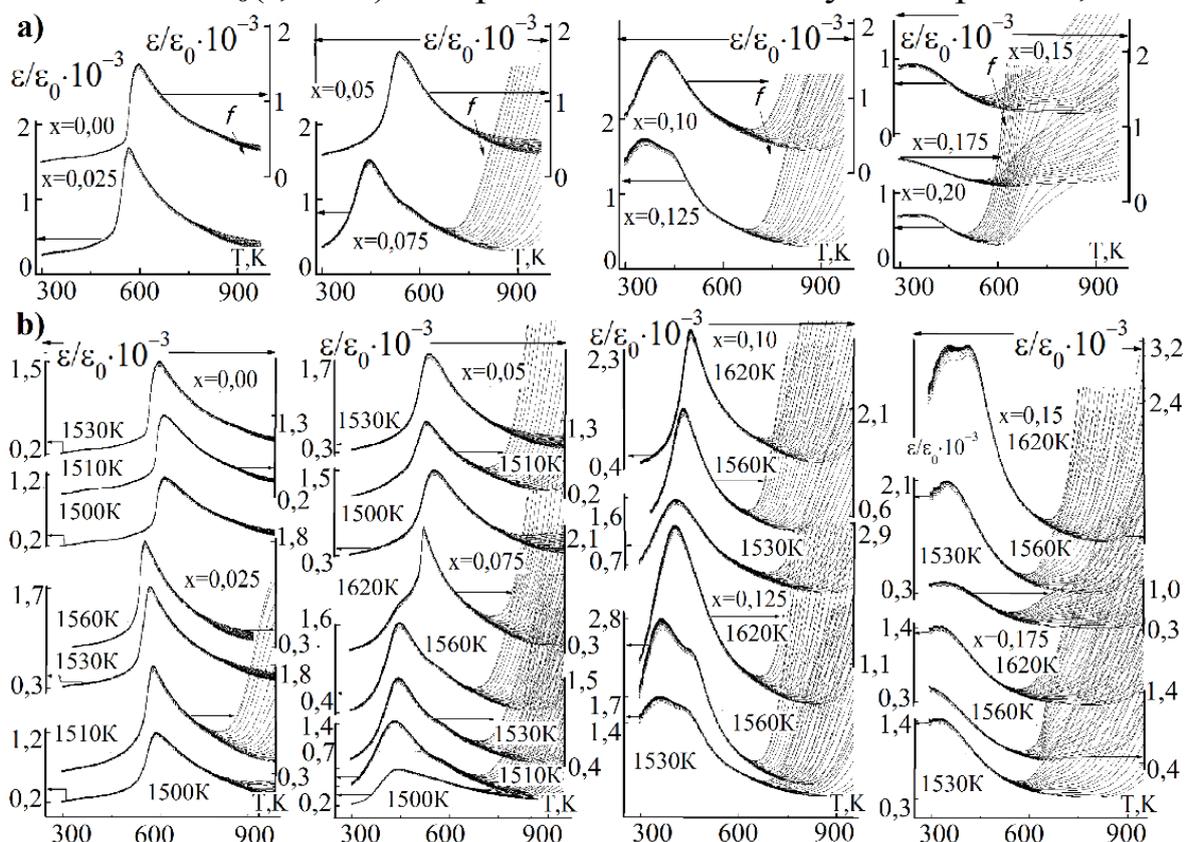


Рис. 2. Зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0$ от температуры в диапазоне частот 75кГц-5МГц ТР системы, спеченных при фиксированной температуре, $T_{sn}=1530K$ (а), и при T_{sn} из интервала (1500÷1620K)(б)

Наблюдаемое связано с развитием кристаллохимического беспорядка в структуре ТР и формированием морфотропной области, MO_4 , $(P(M_2)+K_2)$ в исследуемом концентрационном фрагменте ФД системы. В ТР вблизи $NaNbO_3(0,00 \leq x \leq 0,05)$ повышение T_{sn} приводит к практически линейному с одинаковой скоростью снижению T_c ; при $x=0,075$ T_c также сначала уменьшается с той же скоростью, а в области высоких T_{sn} – повышается со скоростью, характерной для восходящих зависимостей $T_c(T_{sn})$ ТР с $x>0,075$. Изменения $\varepsilon/\varepsilon_0(\nu, \max)$ немонотонны, а при $x=0,075$ и $0,125$ – экстремальны.

Зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0(\nu, \max)$, T_c и $tg\delta$ от x ТР, полученных при разных T_{sn} , коррелируют с ФД (I – $P(M_4)$; II – $P(M_4)+P(M_2)$; III – $P(M_2)$; IV $P(M_2)+K_2$ V – K_2 .) (рис.5). Видно, что с увеличением T_{sn} вид кривых сохраняется с экстремумами характеристик на границах MO_4 с локальными аномалиями в окрестности других

структурных неустойчивостей Установленные эффекты также коррелируют с ФД системы и обусловлены внутрифазовыми превращениями внутри односимметричного моноклинного поля и межфазовыми переходами в окрестности МО.

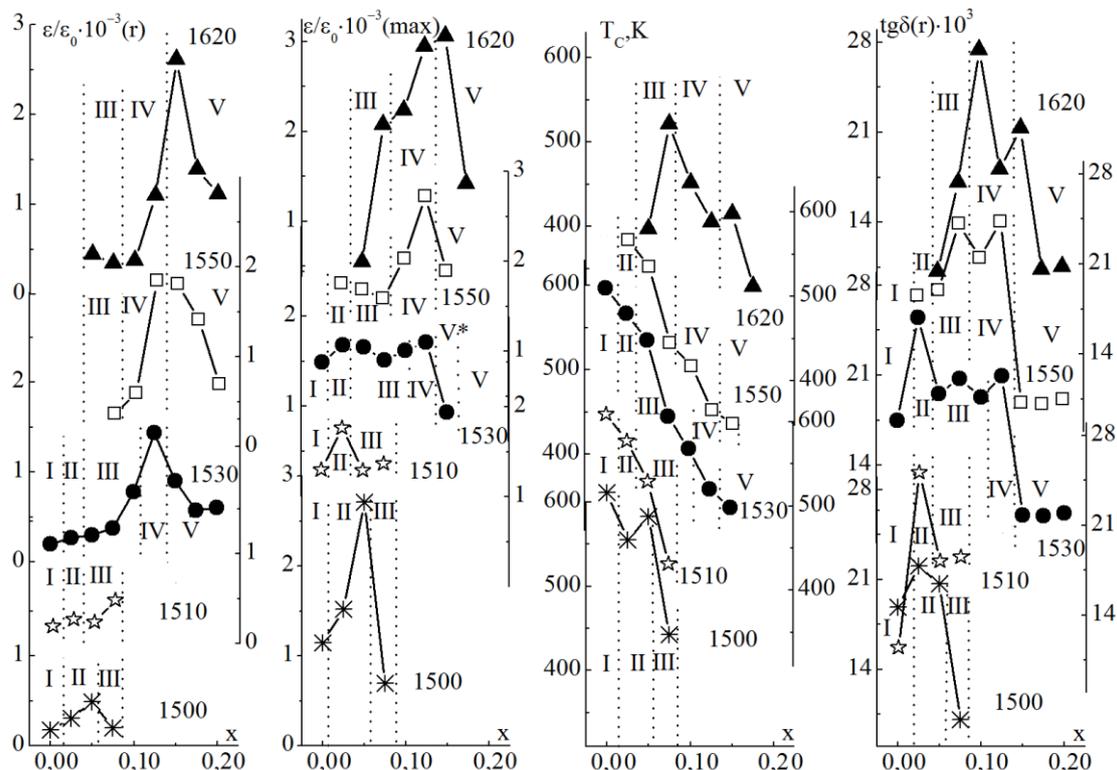


Рис. 4. Зависимости $\epsilon/\epsilon_0(r)$, $\epsilon/\epsilon_0(\max)$, T_c , $\text{tg}\delta$ от концентрации x ТР системы, полученных при разных T_{sn} (цифры у кривых) ($f=1\text{МГц}$)

Заключение

Установленные закономерности изменения свойств ТР в широких интервалах внешних воздействий (температуры, частоты, f , измерительного переменного электрического поля) коррелируют с термодинамической предысторией объектов и их положению на ФД системы.

Результаты исследования целесообразно использовать при разработке функциональных материалов с участием пирониобата стронция.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание в области научной деятельности Южный федеральный университет. 2020г.)

Литература

1. Зубарев Я.Ю., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А. Картины фазовых состояний и диэлектрические свойства твердых растворов бинарных систем $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$. // Изв. РАН. Сер. физ. 2016. Т.80. №11. С.1536-1538

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА-РЕЛАКСОРА SBN-61

А.В. Павленко^{1,2}, Д.В. Стрюков¹, Л.И. Ивлева³, А.П. Ковтун¹,
С.П. Зинченко¹, К.М. Жидель¹, П.А. Лыков³, Л.И. Киселева¹

¹Федеральный исследовательский центр Южный научный центр
Российской академии наук, г. Ростов-на-Дону, Россия

²Научно-исследовательский институт физики Южного федерального
университета, г. Ростов-на-Дону, Россия

³Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, г. Москва, Россия.
E-mail: Antvpr@mail.ru

Твердые растворы (ТР) ниобатов бария-стронция $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ (SBN_x), имеющих структуру незаполненной тетрагональной вольфрамовой бронзы (ТВБ), являются представителями одноосных сегнетоэлектриков-релаксоров (СЭР). Они характеризуются высокими электрооптическими, нелинейно-оптическими, пьезоэлектрическими и пироэлектрическими коэффициентами, что делает их перспективными для оптоэлектроники, нелинейной оптики, голографии и различных пьезоэлектрических приложений. В настоящей работе представлены результаты исследования структуры и свойств тонких пленок конгруэнтного состава SBN-61 толщинами от 30 до 630 нм, выращенных на подложках MgO ориентации (001).

Твердый раствор стехиометрического состава $Sr_{0.61}Ba_{0.39}Nb_2O_6$ был получен в Институте общей физики им. А.М. Прохорова РАН. Газоразрядное RF-напыление пленок SBN-61 толщиной от 30 до 630 нм на монокристаллические подложки (001)MgO производилось на установке «Плазма 50-СЭ» ЦКП НИИ физики ЮФУ. Структурное совершенство пленок, параметры элементарной ячейки в направлении нормали к плоскости подложки, а также ориентационные соотношения между пленкой и подложкой устанавливались рентгенографированием на дифрактометре "ДРОН-4-07" ($Cu_{K\alpha}$ - излучение) (ЦКП ЮНЦ РАН).

Для проведения диэлектрических измерений в направлении,

перпендикулярном плоскости пленки, на свободную поверхность пленки SBN-61 через металлическую маску с отверстиями диаметром 180-200 μm осаждались электроды методом термического испарения Al в вакууме (в качестве адгезионного подслоя был использован Cr). В качестве нижнего электрода выступал SrRuO₃ толщиной 200 nm. Измерения вольт-фарадных характеристик C(U) и петель диэлектрического гистерезиса P(U) осуществлялись на анализаторе TF Analyzer 2000 при комнатной температуре.

При исследовании методами рентгендифракционного анализа и электронной микроскопии, выращенных по механизму Вольмера-Вебера на подложках оксида магния среза (001), тонких монокристаллических пленок SBN-61 толщинами от 30 до 630 nm, выявлено наличие только двух типов ориентационных доменов, кристаллографические оси [001] которых развернуты симметрично относительно оси [001] подложки на углы +18.4° и -18.4°.

В пленках с $h > 190$ nm кристаллическая структура практически не деформирована в плоскости сопряжения и растянута вдоль полярной «с» оси, деформация элементарной ячейки не превышает 0.4 %.

На рис. 1 в качестве примера в рамках данной работы приведены зависимости P(U) гетероструктуры Al/SBN-61($h=630$ nm)/SrRuO₃(001)/MgO(001).

Фиксирование петли диэлектрического гистерезиса, форма которой является достаточно вытянутой, подтверждает наличия сегнетоэлектрических свойств в пленке SBN-61 (величинами коэрцитивного поля $U_c \sim 1$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, остаточной поляризации $P_R \sim 5$ kV/cm), при этом асимметрия зависимости P(U) свидетельствует о наличии внутреннего поля в пленке. Зависимость C(U) имеет так же свойственную СЭ структурам форму «бабочки» и характеризуется наличием слабого гистерезиса и достаточно высокой управляемостью (~ 40 % при $U = 90$ kV/cm), что обусловлено низким значением коэрцитивного поля.

В пленках с $h < 190$ nm по мере уменьшения толщины деформация в направлении нормали к плоскости подложки

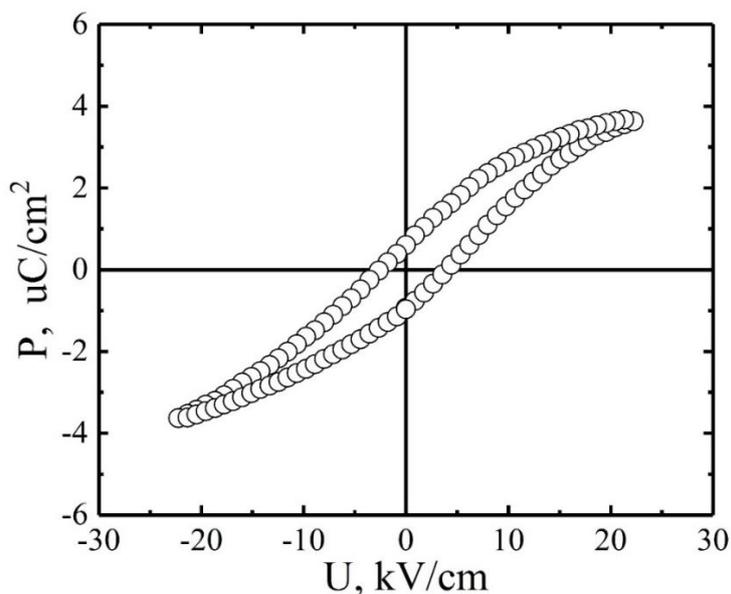


Рис. 1. Зависимости $P(U)$ и $C(U)$ для гетероструктуры Al/SBN 61/SrRuO₃(200 nm)/MgO(001). Частота измерительного электрического напряжения $C(U)$ с амплитудой 40 mV составляла 100 kHz

увеличивается и достигает $\approx 1\%$ для пленки толщиной 30 nm. Это, учитывая результаты наших предыдущих работ, посвященных *c*-ориентированным пленкам ниобатов бария-стронция других составов, а так же работ, посвященным монокристаллическим образцам, позволяет ожидать в гетероструктурах SBN-61/(001)MgO с этими толщинами существенных изменений оптических, диэлектрических и пьезоэлектрических свойств, в частности – возрастание их оптической анизотропии и роста температуры сегнетоэлектрического фазового перехода, что предварительно было подтверждено при исследовании их характеристик эллипсометрическими методами.

Полученные результаты целесообразно использовать при разработке функциональных материалов на основе тонких пленок SBN-61, выращенных на подложке MgO(001).

Работа выполнена в рамках реализации госзадания ЮНЦ РАН (тема № госрегистрации 01201354247); Гос. задание в сфере научной деятельности проект № БА30110/20-3-07ИФ (Южный федеральный университет, 2020 г.) и гранта Президента РФ № МК-678.2020.2.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПЬЕЗОКЕРАМИК PZT-PZN-PMN МОДИФИЦИРОВАННЫХ Ba, Sr В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР (300-970)К

К.П. Андриюшин, И.Н. Андриюшина, Л.А. Резниченко

*Южный федеральный университет, Научно-исследовательский
институт физики, Россия, Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194
kprandryushin@gmail.com*

Исследованы диэлектрические спектры твердых растворов (ТР) PZT- PZN- PMN. Показано, что ТР являются сегнетоэлектриками релаксорами с возрастающими температурами Кюри при приложении постоянного смещающего поля. Сделано заключение о целесообразности использования полученных результатов при разработке новых пьезоэлектрических материалов и устройств, работающих на их основе.

Введение

Создание сегнетоактивных (сегнетопьезоэлектрических) материалов (СПМ) с оптимальными для различных применений свойствами остается важной материаловедческой задачей, без решения которой невозможно удовлетворить растущие запросы микро,- наноэлектроники, медицинской и космической техники, атомной энергетики и др. История создания СПМ насчитывает более пятидесяти лет. За это время в разных странах опробовано множество композиций, из которых лишь небольшая часть нашла практическое применение. В качестве основы СПМ наиболее часто используются твердые растворы (ТР) бинарной системы цирконата-титаната свинца ($PbZrO_3$ - $PbTiO_3$, PZT) [1-3], что объясняется их высокими температурами Кюри и пьезоактивностью, наличием в системе морфотропной области (МО)- области структурного фазового перехода, сопровождающегося экстремумами электрофизических характеристик.

В последние годы нам удалось разработать материал на основе PZT и сегнетоэлектриков - релаксоров $\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3$ (PMN) и $\text{PbNb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}\text{O}_3$ (PZN) с добавками щелочноземельных элементов (бария и стронция) с высокими макрооткликами для низкочастотных применений [4]. Однако, в современных условиях развитие приборной базы делает необходимым наличие информации о поведении пьезоэлектрических свойств в условиях внешнего воздействия различных дестабилизирующих факторов (температуры, напряженности постоянного/переменного электрического полей и др.). Таким образом, целью настоящей работы явилось выявление особенностей поведения диэлектрических свойств ТР многокомпонентной системы PZT-PZN- PMN в условиях критических внешних воздействий.

Объекты, методы их получения и исследования

В качестве объекта исследования выступили одни из ТР системы PZT- PZT- PMN, модифицированные щелочноземельными металлами Ba и Sr, отвечающие формуле $(\text{Pb}_{1-\alpha_1-\alpha_2}\text{Sr}_{\alpha_1}\text{Ba}_{\alpha_2})$ $[\text{Ti}_x\text{Zr}_y\langle(\text{Nb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3})(\text{Nb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3})\rangle_{1-x-y}]\text{O}_3$, с $\alpha_1=0.02\div 0.12$; $\Delta\alpha_1=0.02$, $\alpha_2=0.0036\div 0.073$; $x=0.385\div 0.430$, $y=0.402\div 0.447$.

Образцы получены двухстадийным твердофазным синтезом с последующим спеканием по обычной керамической технологии: $T_{\text{синт.1}}= 1140\text{K}$, $\tau=5$ час., $T_{\text{синт.2}}= 1160\text{K}$, $\tau=5$ час.; $T_{\text{спек.}}=1510\text{K}$, $\tau=3$ час. В качестве исходных реагентов использовались оксиды и карбонаты металлов следующих квалификаций: PbO, TiO₂, Nb₂O₅, ZrO₂- “ч”, ZnO, MgO₂-“ч.д.а.”, SrCO₃, BaCO₃ - “о.с.ч.” (“ч”- чистый, “ч.д.а.”- чистый для анализа, “о.с.ч.”- особо чистый). Для измерения электрофизических параметров образцы изготавливали в виде дисков (Ø 10 x 1.0) мм. Обработку поверхностей производили алмазным инструментом по 6 классу точности. Металлизацию производили двукратным вжиганием серебряносодержащей пасты при температуре $T= 1070$ К в течение 0.5 час.

Диэлектрические спектры (зависимости относительной диэлектрической проницаемости, $\varepsilon/\varepsilon_0$, от температуры на разных частотах, f , переменного электрического поля) исследовали с

использованием прецизионного LCR - метра Agilent 4980A. Измерения проводили в интервале температур (300–970) К и в частотном диапазоне (25–10⁶)Гц.

Зависимости от температуры $\varepsilon/\varepsilon_0$ образцов при различных значениях напряженности постоянного смещающего электрического поля (E) получали с помощью измерительного стенда на базе LCR-метра Agilent 4263B при $T = (300 - 430)$ К, диапазоне частот $f = (100 - 10^5)$ Гц и $E = (0 - 20)$ кВ/см.

Исследование P - E петель диэлектрического гистерезиса осуществлялось при $T = (300 - 435)$ К с использованием схемы Сойера- Тауэра. Узкий температурный диапазон обусловлен применением в измерительной ячейке в качестве изолятора полиэтиленсилоксанового масла, имеющего температуру кипения ≈ 480 К. Оценивались величины P_s – поляризация насыщения, E_c – коэрцитивное поле.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Все составы имеют относительную плотность, ρ_{rel} , превышающую 95% [5], что предельно для данной технологии изготовления.

На рис. 1 в качестве иллюстрации представлены зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0$ от температуры ТР состава $\alpha_1 = 0.12$, $x = 0.405$. Показано, что исследованный ТР принадлежит к сегнетоэлектрикам- релаксорам, ввиду того что ему свойственно формирование частотнозависимого максимума $\varepsilon/\varepsilon_0$, снижающегося, размывающегося и сдвигающегося в сторону более высоких температур по мере увеличении частоты переменного электрического поля.

Представляло интерес исследовать влияние постоянного смещающего электрического поля на диэлектрические свойства в окрестности фазового перехода. На рис. 2 представлены зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0$ от температуры при различных величинах постоянного смещающего электрического поля. Установлено, что зависимость $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$, как и ожидалось, имеет экстремальный вид в окрестности фазового перехода при всех значениях E . При $E = 0$ температура Кюри (T_K) равна 398К. Увеличение E приводит к постепенному сдвигу T_K в более высокотемпературную область (рис. 3).

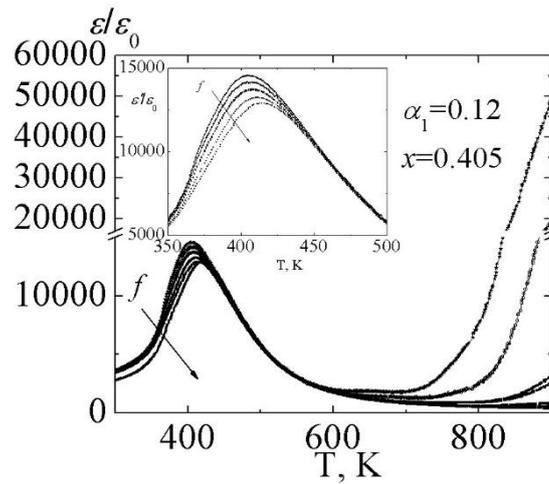


Рис. 1. Зависимости от температуры ϵ/ϵ_0 исследованного ТР, при $f=(20-10^6)$ Гц

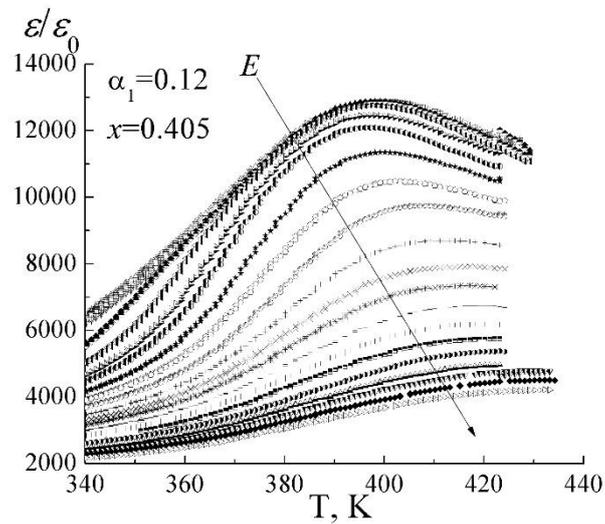


Рис. 2. Зависимости от температуры ϵ/ϵ_0 исследованного ТР, при $E=(0-20)$ кВ/см, $f=10^4$ Гц

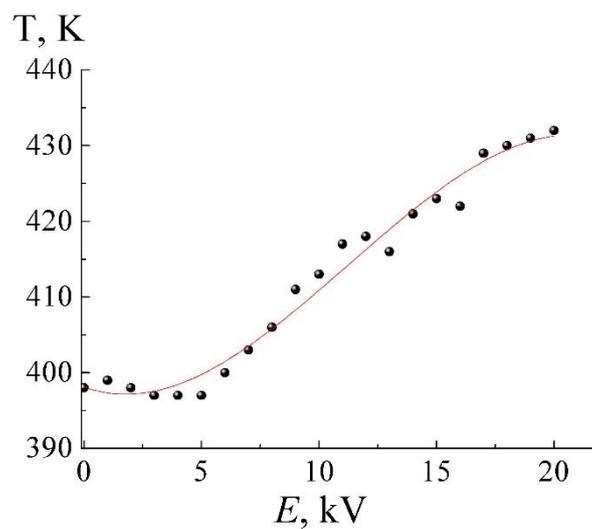


Рис. 3. Зависимости от E температуры Кюри исследованной ТР PZT- PZT- PMN

Необходимо отметить, что при $E < 5000$ кВ/см зависимость $T_K(E)$ имеет платообразный характер (рис. 3), превышение $E > 5000$ кВ/см вызывает указанный ранее сдвиг T_K . Для объяснения наблюдаемого дополнительно исследовались петли диэлектрического гистерезиса (рис. 4). Было установлено, что для исследованного ТР $P_s \sim 25$ мкК/см², а $E_c \sim 5$ кВ/см. Значение последней хорошо согласуется с точкой перегиба $T_K(E)$ на рис. 3. Полученные высокие значения поляризационных характеристик, также указывают на релаксорную природу данного ТР.

Наблюдаемый сдвиг T_K объясняется тем, что наличие поля, превышающего коэрцитивное, приводит к возникновению поляризации, генерации низкосимметричной фазы и расширению диапазона ее существования в исследованном ТР.

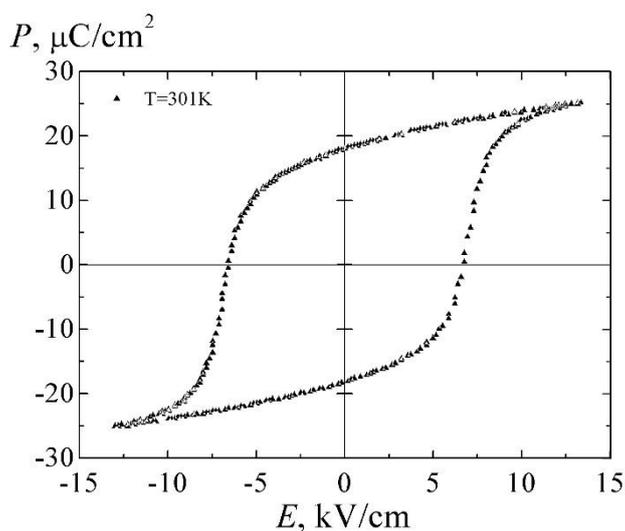


Рис 4. P-E петли ТР PZT- PZT- PMN

Заключение

Полученные результаты необходимо учитывать при разработке новых пьезоэлектрических материалов и устройств, работающих на их основе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание в области научной деятельности, Южный федеральный университет, 2020 г.) с использованием оборудования Центра коллективного

пользования «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики.

Литература

1. J. Gao, W. Ma, Yixuan Yang, Jingdong Guo, Huaidang Zhao, Minjie Ma, The free-standing multilayer thick films of $0.7\text{Pb}(\text{Zr}_{0.46}\text{Ti}_{0.54})\text{O}_3-0.1\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.2\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ with low co-fired temperature // J. Mater. Sci.: Mater Electron, V. 29. 2018. 11664. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9263-1>.
2. J.S. Han, C.W. Gal, J.M. Park, S.J. Park, Powder injection molding of PNN-PMN-PZN doped low temperature sintering PZT ceramics // Journal of Manufacturing Processes, V. 28. 2017. PP. 235-242.
3. Z. Ai, Y. Hou, M. Zheng, M. Zhu, Effect of grain size on the phase structure and electrical properties of PZT-PNZN quaternary systems // Journal of Alloys and Compounds, V.617, 2014, PP. 222-227.
4. K.P. Andryushin, L.A. Shilkina, I.N. Andryushina et al. Multicomponent ferroactive materials for low-frequency applications: Features of the crystal and grain structure, macro-responses// Ceramics International. V.45(14), 2019, 16855-16863.
5. K. Okadzaki, Tehnologiya tehnicheskih dielektrikov, Energiya, Moscow, 1976. [English translation: Technology of Technical Dielectrics, Energy, Moscow, 1976].

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПЛАТЫ ARDUINO MEGA 2560 ДЛЯ АВТОМАТИЗАЦИИ РОСТА КРИСТАЛЛОВ ПО МЕТОДУ ЧОХРАЛЬСКОГО

Б.В. Игнатьев, В.В. Галуцкий

*Кубанский госуниверситет 350040, г. Краснодар, Россия,
ignatbv@mail.ru*

Arduino Mega 2560 [1] построена на микроконтроллере ATmega2560. Функциональные возможности платы и наличие для платформы Arduino большого количества модулей и датчиков позволяет достаточно просто реализовать систему управления ростом кристаллов по методу Чохральского (рис. 1).

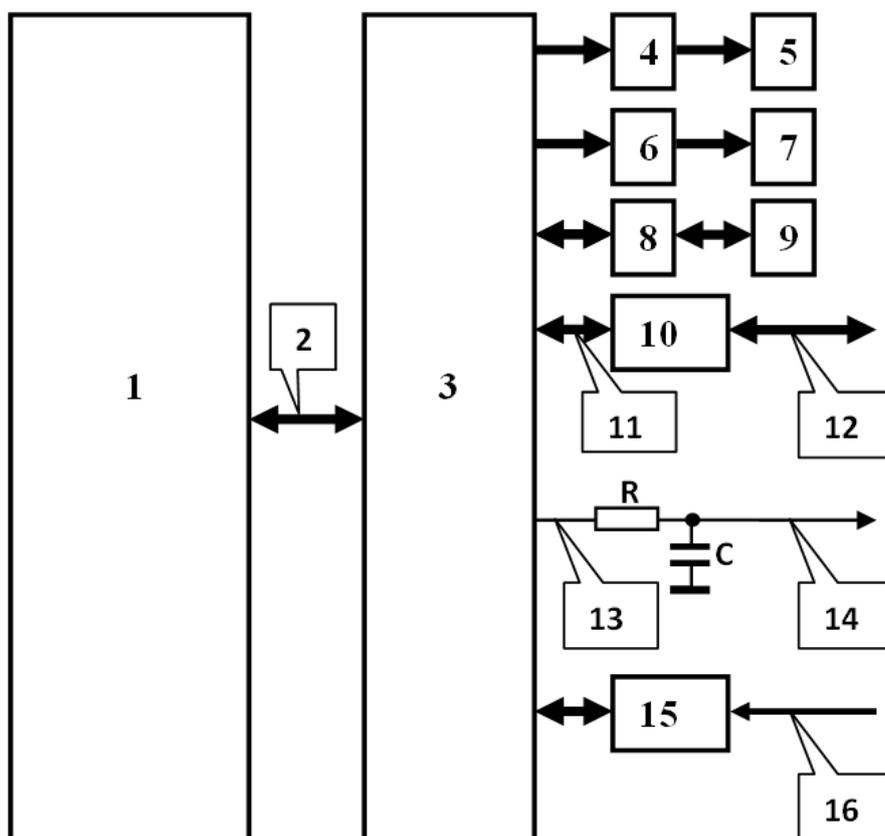


Рис. 1. 1 – компьютер; 2 – шина USB; 3 – плата Arduino Mega 2560; 4,6 – модули драйверов шаговых двигателей DRV8825; 5,7 – шаговые двигатели; 8 – модуль АЦП для тензодатчика HX711; 9 – тензодатчик; 10 – модуль преобразователя интерфейсов UART TTL – RS-485; 11 – шина UART TTL; 12 – шина RS-485(A, B); 13 – выход широтно-импульсного модулированного сигнала (ШИМ); 14 – аналоговый выход для управления мощностью нагрева расплава; 15 – модуль преобразователя сигнала термопары MAX6675; 16 – термопара

Система управления на основе платы Arduino Mega 2560 позволяет реализовать управление двумя шаговыми двигателями для управления скоростью вытягивания кристалла и скоростью движения тигля (при использовании технологии выращивания кристаллов с подпиткой расплава, 5, 7, рис.1.), принимать информацию от тензодатчика веса кристалла (9, рис.1.). Управлять мощностью нагрева расплава возможно либо с использованием интерфейса RS485 (при использовании транзисторного высокочастотного генератора нагрева расплава с таким интерфейсом , 12, рис.1.), либо с помощью аналогового управления (мотор-генератор в качестве источника нагрева расплава, 14, рис.1.). Для дополнительного контроля процесса роста кристалла есть возможность измерения температуры расплава с помощью термопары (16, рис.1.).

Литература

1. <http://arduino.ru/Hardware/ArduinoBoardMega2560>.

ОПТИЧЕСКИЕ ДОНОРНЫЕ ЦЕНТРЫ В КРИСТАЛЛАХ ШЕЕЛИТОПОДОБНЫХ МОЛИБДАТОВ И ВОЛЬФРАМАТОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ УЬ

А.И.Титов^{1,2}, К.А.Субботин^{1,2}, В.А.Смирнов², О.К.Алимов²,
Д.А.Лис², С.К.Павлов¹, Е.В.Жариков²

¹*Российский химико-технологический университет
им. Д.И.Менделеева, Москва, Миусская пл. 9*

²*Институт общей физики РАН, Москва, ул. Вавилова д. 38*

Abstract. The studies have been performed, aimed to reveal the nature of the optical donor centres, which participate in the cooperative down-conversion of UV-radiation into the Yb³⁺ ions emission near 1 μm at Scheelite-like molybdate and tungstate single crystals. Five different versions were proposed and tested, and no any of them was confirmed.

Важным препятствием в развитии солнечной энергетики является весьма низкий КПД применяемых солнечных батарей. Имеется ряд фундаментальных физических ограничений, препятствующих увеличению этого КПД, в том числе т.н. ограничение Шокли-Квейзера [1]. Оно может быть преодолено за счет кооперативной даун-конверсии, трансформирующей кванты коротковолновой части солнечного света в удвоенное количество вторичных квантов с энергией, слегка превышающей ширину запрещенной зоны материала солнечных батарей. При аналогичном квантовом выходе энергетический КПД преобразования таких квантов в электронно-дырочные пары значительно более высок.

Как было показано в наших предыдущих работах [2-4], кристаллы шеелитоподобных молибдатов, легированных ионами Уь, являются перспективными даун-конвертерами для повышения КПД солнечных батарей на основе кристаллического кремния.

В этих даун-конвертерах кванты синего и УФ-диапазона солнечного спектра поглощаются донорными центрами, затем происходит кооперативное донор-акцепторное взаимодействие, в

результате чего энергия возбуждения передается на удвоенное количество акцепторов, ионов Yb^{3+} , с которых затем происходит высвечивание вторичных квантов, максимально эффективно поглощаемых кристаллическим кремнием.

При этом природа донорных центров, участвующих в данных процессах в шеелитоподобных кристаллах, продолжает оставаться неизвестной. Ранее, на конференции ОСКС-2017 [5] мы уже докладывали об имевшихся на тот момент результатах исследований природы указанных донорных центров. В настоящем докладе представлены более полные и актуальные результаты нашей работы в этом направлении. Представлено несколько версий природы этих центров, а также результаты исследований, направленных на проверку данных версий.

1. Автолокализованные экситоны на молибдатных (вольфраматных) комплексах

Многие молибдаты и вольфраматы, в частности кристаллы вида ATO_4 ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{T} = \text{Mo}, \text{W}$) обладают собственной широкополосной люминесценцией в видимой области спектра при УФ-возбуждении [6, 7 и др.]. В большинстве работ ее приписывают переходу с переносом заряда в молибдатном (вольфраматном) кластере $[\text{T}^{6+}\text{O}^{2-}_4]^{2-} \leftrightarrow [\text{T}^{5+}\text{O}^{2-}_3\text{O}^-]^{2-}$. Возбужденное состояние в этом комплексе часто называют автолокализованным экситоном.

В принципе эти центры вполне могли бы быть искомыми донорами. Они являются основными структурными компонентами данных кристаллов и находятся в непосредственной близости от акцепторов, ионов Yb^{3+} , что является важнейшим условием эффективного протекания донор-акцепторного взаимодействия. Признаками наличия такого взаимодействия должны быть:

- идентичность спектров возбуждения люминесценции донора и акцептора, по крайней мере, в коротковолновой части;
- резкое падение интенсивности собственной люминесценции донорных центров и ускорение кинетики ее затухания при появлении и увеличении концентрации акцептора в образце;

- соответствие кинетики разгарания люминесценции акцептора кинетике затухания люминесценции донора с обратным знаком.

Мы провели комплекс сравнительных исследований спектрально-люминесцентных и даун-конверсионных характеристик широкого круга кристаллов шеелитоподобных молибдатов и вольфраматов различных составов с различными (в том числе, с нулевыми) концентрациями иттербия. В результате исследований:

а) Никакой особой корреляции между спектрами возбуждения люминесценции ионов Yb^{3+} и матриц не обнаружено;

б) Сколь-нибудь заметной корреляции между концентрацией иттербия в кристаллах и интенсивностью собственной люминесценции матриц не обнаружено. Более того, интенсивности собственной люминесценции матриц даже в кристаллах без Yb оказались весьма низки по сравнению с люминесценцией ионов Yb^{3+} в иттербий-содержащих образцах, за исключением кристаллов CaMoO_4 и CaWO_4 ;

в) Выявлено, что кинетики затухания люминесценции матриц практически не зависят от содержания иттербия в образцах;

г) Никакого соответствия кинетики разгарания люминесценции ионов Yb^{3+} кинетике затухания собственной люминесценции матриц не обнаружено. Более того, кинетики разгарания обоих указанных видов люминесценции оказалась почти одинаковы. Это может означать, что возбуждение ионов Yb^{3+} и автолокализованных экситонов осуществляется от одного и того же донора.

Таким образом, можно однозначно утверждать, что молибдатные (вольфраматные) комплексы не задействованы в даун-конверсионной люминесценции ионов Yb^{3+} в кристаллах шеелитоподобных молибдатов и вольфраматов.

2. Высокележащие возбужденные состояния ионов Yb^{3+} или Yb^{2+}

Аналогично молибдатным (вольфраматным) комплексам, в ионе Yb^{3+} также может иметь место переход с переносом заряда.

В ионе Yb^{2+} может протекать $4f \leftrightarrow 5d$ переход. Обоим этим спектральным переходам соответствуют широкие и очень интенсивные полосы поглощения с максимумом в районе 200-300 нм, в зависимости от конкретного кристаллического поля. Следовательно, с точки зрения энергии соответствующих возбужденных состояний их трансформация в удвоенное и даже в утроенное количество возбуждений уровней ${}^2F_{5/2}$ ионов Yb^{3+} вполне возможна.

Все исследованные нами кристаллы имеют практически одинаковую шеелитоподобную структуру с весьма близкими параметрами элементарной ячейки. Таким образом, характеристики кристаллического поля на ионах Yb^{3+} и Yb^{2+} , а следовательно и положения максимумов упомянутых спектральных переходов во всех этих кристаллах должны быть весьма близки.

Нами было установлено, что длинноволновый край интенсивного оптического поглощения в кристалле $\text{Yb}:\text{CaWO}_4$ лежит в районе 300 нм. Если предположить, что это поглощение соответствует ионам Yb^{3+} или Yb^{2+} , то и во всех остальных изученных кристаллах длинноволновый край поглощения этих ионов также должен находиться в районе 300 нм.

Однако спектральное положение полос возбуждения даун-конверсионной люминесценции ионов Yb^{3+} варьируется в изученных нами кристаллах в весьма широких пределах, вплоть до 400 нм и далее. Это означает, что высокие возбужденные состояния ионов Yb^{3+} и/или Yb^{2+} являются, как минимум, не единственными донорными центрами, вовлеченными в процесс даун-конверсии.

3. Центры окраски на основе кислородных вакансий, а также ионов молибдена/вольфрама низших валентностей

Кристаллы молибдатов, а иногда и вольфраматов, выращенные в кислородно-дефицитных атмосферах, подвержены частичному восстановлению. В результате этого образуются два новых вида оптических центров: ионы Mo^{5+} (W^{5+}) и F-центры (ассоциаты кислородных вакансий и свободных электронов). Это приводит к появлению очень широкой и интенсивной полосы

дополнительного оптического поглощения и черной окраски кристаллов. Данная окраска исчезает при окислительном отжиге кристаллов.

Сопоставление даун-конверсионной люминесценции ионов Yb^{3+} в изученных нами кристаллах шеелитоподобных молибдатов и вольфраматов различных химических составов, как содержащих, так и не содержащих вышеуказанные центры окраски, (в том числе, в отожженных и неотожженных кусках одних и тех же кристаллов) не выявило сколь-нибудь явной зависимости этой люминесценции от концентрации указанных центров окраски. Таким образом, данную версию также следует отвергнуть.

4. Случайные примеси

Мы провели сравнительные спектрально-люминесцентные исследования кристаллов, выращенных с использованием реактива MoO_3 квалификации «ОСЧ» (4N), а также с использованием более чистого реактива MoO_3 , квалификации «5N». Образцы 1-й группы имели желтую окраску, а у кристаллов 2-й группы окраска почти отсутствует. Коротковолновый край окна пропускания данных кристаллов смещен в коротковолновую область почти на 20 нм по сравнению с образцами 1-й группы. Согласно измерениям фактического примесного состава, в них отсутствуют (или имеют кардинально меньшую концентрацию) некоторые случайные примеси, в частности ионы железа, имеющиеся в кристаллах 1-й группы в количествах до 100 ppm. Однако даун-конверсионные характеристики кристаллов обеих групп, оказались сравнимы. Это вынуждает нас отметить и эту версию природы донорных центров.

5. Оптические центры на основе катионных вакансий

Для проверки этой версии нами был выращен шеелитоподобный кристалл из шихты состава $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{2/7}\text{MoO}_4:5$ ат. % Yb . В этом составе 1/7 всех $[\text{Na}+\text{Gd}]$ кристаллографических позиций являются вакантными. Сравнение даун-конверсионных характеристик этого кристалла с таковыми для кристалла $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2:5$ ат. % Yb , выращенного из шихты стехиометрического состава, показывает схожесть этих свойств

для обоих кристаллов. Таким образом можно утверждать, что, по крайней мере, вакансии в подрешетке [Na+Gd] не являются искомыми донорными центрами.

Таким образом, в результате работы были проверены и отвергнуты пять различных версий природы донорных центров, участвующих в кооперативной даун-конверсии УФ излучения в ИК диапазон в кристаллах шеелитоподобных молибдатов и вольфраматов, легированных ионами Yb^{3+} . Природа этих донорных центров пока так и остается невыявленной.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта FSSM-2020-0005

Литература

1. W.Shockley, H.J.Queisser, J. Appl. Phys. 1961, 32, 510-519.
2. К.А.Субботин с соавт.- Оптика и Спектр., 2015, т. 119, №6, с. 966-974.
3. К.А.Субботин с соавт.- Оптика и Спектр. 2017, т. 123, № 7, с. 56-63
4. E.Sani, A.Brugioni, et. al., Opt. Mater., 2019, 94, 415–422.
5. К.А. Субботин с соавт.- Сб. тр. ОСКС XXIII, 17-23 сент. 2017, с. 262-266
6. Cao X.Q., et. al., J. Nanosc. Nanotech. 2011. V. 11. № 11. P. 9543-9549.
7. V. B. Mikhailik, et. al., J. Appl. Phys. – 2005. – Vol. 97. – 083523

ЭПР ИОНОВ Cr^{4+} В КРИСТАЛЛЕ $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$

Г.С. Шакуров¹, В.А. Важенин², А.П. Потапов²

¹ Казанский физико-технический институт ФИЦ КазНЦ РАН, Россия,
420027, Казань, ул. Сибирский тракт 10/7

² Уральский федеральный университет, Россия, 620000, Екатеринбург, пр.
Ленина, 51
e-mail: shakurov@kfti.knc.ru

Abstract. The impurity ions Cr^{4+} ($3d^2$ electron configuration, spin $S=1$) in the $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ crystal at different frequencies were detected and studied. The spin Hamiltonian parameters and localization are determined.

Кристаллы с примесью четырехвалентного хрома известны как активные среды для лазеров ИК-диапазона. При этом ион Cr^{4+} замещает четырехвалентный катион (Si^{4+} , Ge^{4+}), находящийся в окружении кислородного тетраэдра. Наиболее известным примером применения такой активной среды является лазер на форстерите ($\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}^{4+}$) [1]. Возможность получения лазерной генерации и долгоживущая люминесценция на четырехвалентном хrome были отмечены в ряде других соединений (Y_2SiO_5 , Ca_2GeO_4 , Li_2MSiO_4 ($M=\text{Mg}$, Ca , Zn) [2-5].

Настоящая работа посвящена изучению спектров ЭПР кристалла $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ с примесью ионов четырехвалентного хрома. Ранее соединение $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4:\text{Cr}^{4+}$ исследовалось методами оптической спектроскопии [4]. Был сделан вывод, что длинное время жизни возбужденного состояния (41 мкс при 300К) делает кристалл перспективной лазерной средой для ближнего ИК-диапазона.

Кристалл $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ имеет тетрагональную симметрию (пространственная группа $I\bar{4}2m$). Он состоит из додекаэдров (CaO_8) и тетраэдров (SiO_4) и (LiO_4) [6]. Катионные позиции кальция и кремния имеют локальную симметрию D_{2d} . Локальная симметрия позиции лития S_4 . Измерения выполнены в X-диапазоне на спектрометрах Bruker EMX plus при комнатной температуре и на широкополосном спектрометре ЭПР.

Ион Cr^{4+} имеет электронную конфигурацию d^2 и спин $S=1$. В условиях тетрагонального кристаллического поля вырождение по спину частично снимается, и ожидаемая диаграмма электронных уровней представляет собой синглет и дублет, разделенные энергетическим интервалом, называемым расщеплением в нулевом поле (РНП).

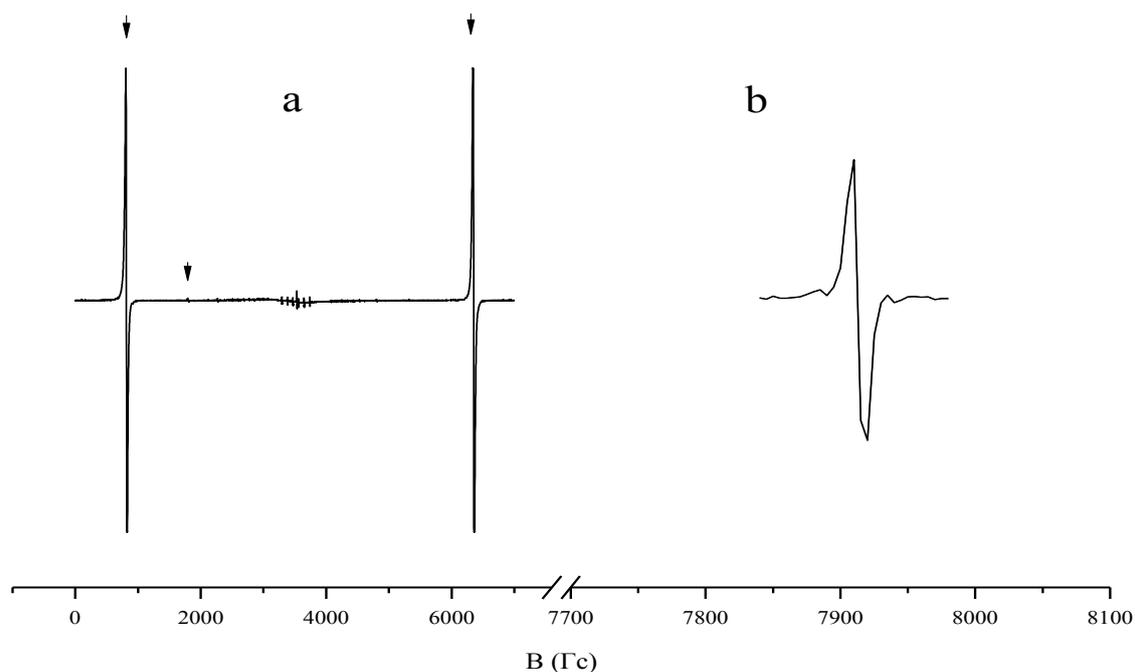


Рис. 1. Вид спектров ЭПР в кристалле $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4:\text{Cr}^{4+}$. (a) – частота 9.85 ГГц. Ориентация $B \parallel [001]$. Стрелками указаны линии Cr^{4+} . (b) – частота 41.3 ГГц. Магнитное поле отклонено на угол 52 град. от направления $[001]$

На рис. 1 представлен вид спектров ЭПР, полученный на разных спектрометрах. При температуре жидкого гелия в ориентации с максимальным эффективным g -фактором частично разрешалась сверхтонкая структура (СТС) от изотопа ^{53}Cr , что однозначно указывает на принадлежность наблюдаемых сигналов ионам хрома. На рис. 2 представлена частотно-полевая зависимость резонансного перехода $1 \leftrightarrow 3$ в ориентации, когда магнитное поле отклонено от оси $[001]$ на 52 град. Угловые зависимости спектров ЭПР представлены на рис. 3. Магнитная кратность спектров равна единице, что указывает на локальную симметрию D_{2d} . Полагая, что замещение Cr^{4+} на Ca^{2+} или Li^+ маловероятно, можно сделать вывод, что четырехвалентный хром

изовалентно входит в позицию кремния. Хорошо известным примером такого замещения является кристалл форстерита. Для описания наблюдаемых спектров использовался спиновый гамильтониан:

$$H = g_{\parallel} \beta B_z S_z + g_{\perp} \beta (B_x S_x + B_y S_y) + 1/3 (b_{20} O_{20})$$

Численным методом были получены следующие значения спектральных параметров: $g_{\parallel}=1.963$, $g_{\perp}=1.959$, $b_{20}=7605$ МГц.

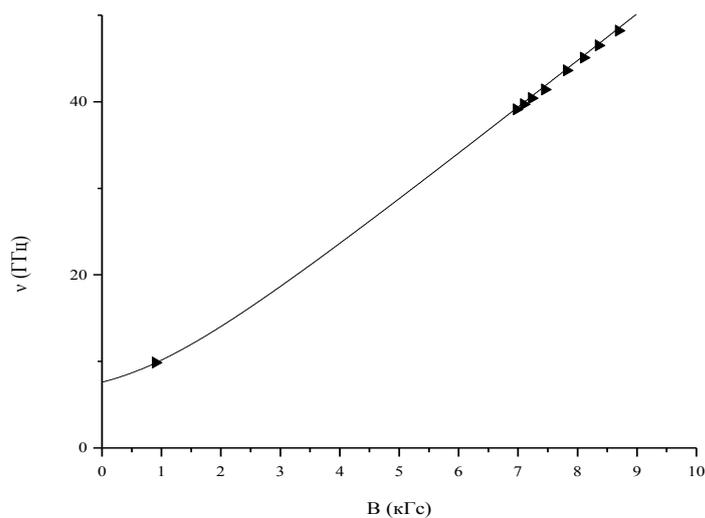


Рис. 2. Частотно-полевая зависимость перехода $1 \leftrightarrow 3$. Магнитное поле отклонено от направления $[001]$ на 52° . Точки — эксперимент, линия - расчет

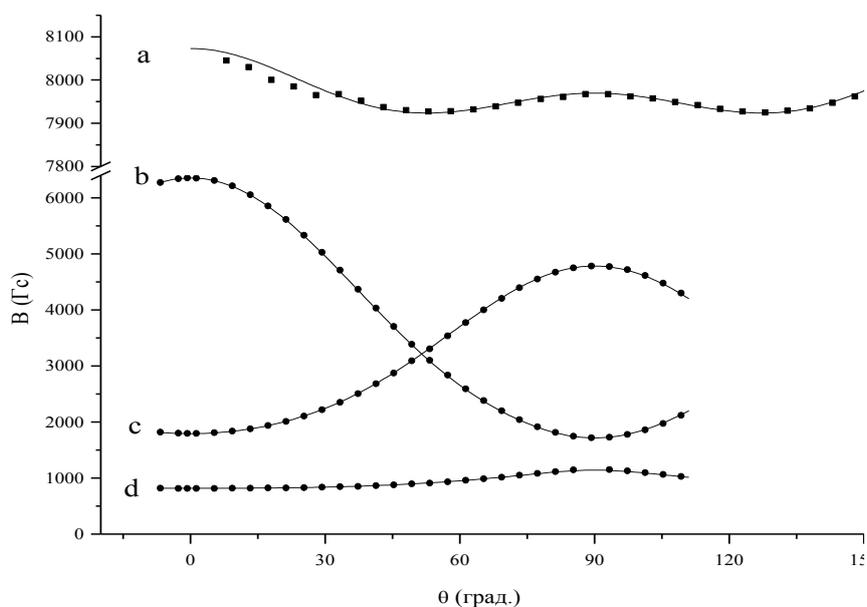


Рис. 3. Угловые зависимости спектров ЭПР иона Cr^{4+} в кристалле $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ при вращении в плоскости (110) . (a) – частота 41.3 ГГц. (b, c d) – частота 9.85 ГГц. (a, d) – переход $1 \leftrightarrow 3$, (b) – переход $1 \leftrightarrow 2$, (c) – переход $2 \leftrightarrow 3$. Угол 0° соответствует положению $B \parallel [001]$. Точки – эксперимент, линии – расчет

Используя полученные параметры, были построены расчетные угловые зависимости, которые согласуются с экспериментом и подтверждают правильность выбранной модели.

Сравнение полученных результатов с литературными данными показывает, что они вполне согласуются по величинам спектральных параметров. В частности, для кристалла $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ была получена величина $D=1.6$ ГГц [7], а для кристалла CaGeO_4 $D=3.9$ ГГц [8]. В то же время при наличии сильного искажения тетраэдра константа возрастает более чем на порядок ($D=60$ ГГц для форстерита и $D=65$ ГГц для кристалла LiScGeO_4) [9, 10]. Важной особенностью полученных нами результатов является наблюдение СТС от нечетного изотопа хрома, поскольку этот факт снимает вопросы о принадлежности наблюдаемых линий ЭПР ионам хрома.

Работа выполнена в рамках госзадания АААА-А18-118030690040-8 и темы № FEUZ-2020-0054.

Литература

1. V. Petricevich, S.K. Gayen, R.R. Alfano Appl. Phys. Lett 53 (1988) 2590
2. C. Deca, B.H.T. Chai, Y. Shimony, X.X. Zhang, E. Munin, M. Bass Appl. Phys. Lett 61 (1982) 2141
3. T.C. Brunold, H.U. Gudel, M.F. Hazenkamp, G. Huber, S.Kuck Appl.Phys.. B. 64 (1997) 647
4. M.Yu. Sharonov, A.B. Bykov, V. Petricevich, R.R. Alfano Opt. Commun. 231 (2004) 273
5. C. Jousseume, D. Vivien, A. Kahn-Harari, B.Z. Malkin Opt. Materials 24 (2003) 143
6. J.A. Gard, A.R. West J. Solid State Chem. 7 (1973) 422
7. F.J. Lopez, E. Moya, C. Zaldo. Solid State Commun. 76, 1169 (1990).
8. D. Reinen, U. Kesper, M. Atanasov, J. Roos. Inorg. Chem. 34, 184 (1995).
9. K.R. Hoffman, J. Casas-Gonzalez, S.M. Jacobsen, W.M. Yen. Phys. Rev. B. 44, 12589 (1991).

10.Г.С. Шакуров. Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского 2006. Ежегодник, с.107. Казань: ФизтехПресс 2005

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СЛОЕВ GaN:Mg p-ТИПА, ВЫРАЩЕННЫХ МОЛЕКУЛЯРНО-ПУЧКОВОЙ ЭПИТАКСИЕЙ

Е.В. Луценко, Н.В. Ржеуцкий, А.В. Нагорный, А.Г. Войнилович,
И.Е. Свитенков, Е.В. Муравицкая, В.А. Шуленкова

*Институт физики НАН Беларуси, Беларусь, Минск 220072,
пр. Независимости, 68/2, +375 17 2840419, e.lutsenko@ifanbel.bas-net.by*

Abstract. Low temperature photoluminescence (PL) of p-type GaN:Mg layers grown by molecular beam epitaxy using both continuous and metal-modulated epitaxy (MME) modes was investigated. PL spectra of the investigated samples had near band edge (NBE) and a sharp native donor-acceptor pair (DAP) peaks. In addition, at MME-grown GaN:Mg layers had a broad blue band peaking at 450 nm – 480 nm. It is assumed that MME mode causes formation of deep levels in the GaN:Mg. Any effect of the levels on the electrical properties of the GaN:Mg layers within the investigated series was not observed. It is shown that a higher Mg concentration results in a lower integral intensity of all the PL bands (NBE, DAP and blue band).

Материалом большинства современных полупроводниковых оптоэлектронных приборов (светодиодов, инжекционных лазеров, солнечно- и видимо-слепых фотоприемников и др.), работающих в спектральном диапазоне от ультрафиолетового (УФ) до зеленого, являются нитрид галлия и соединения на его основе (AlGaN, InGaN). Одним из главных факторов, ограничивающих характеристики таких приборов, является сложность получения низкоомных слоев *p*-типа проводимости. Наилучшие результаты получаются при использовании в качестве легирующей примеси магния, однако эффективность такого легирования все равно низкая, что вызвано большой глубиной залегания акцепторных уровней, компенсацией дырок при высокой концентрации магния, а также свойственной для нитридов высокой фоновой электронной проводимостью, обусловленной собственными дефектами. Поэтому актуальной

задачей является установление влияния различных режимов легирования нитрида галлия магнием на его электрические и люминесцентные свойства.

В работе исследовалась связь электрофизических и люминесцентных свойств серии слоев GaN:Mg, выращенных аммиачной молекулярно-пучковой эпитаксией (МПЭ). Рост осуществлялся на подложках сапфира с использованием буферных слоев AlN и AlGa_{0.35}N (схема конструкции приведена на рис. 1). В пределах выращенной серии изменялась температура роста активного слоя GaN:Mg $T_p = 735\text{ }^{\circ}\text{C} - 780\text{ }^{\circ}\text{C}$ и отношение интенсивностей потоков магния и галлия $F_{\text{Mg}}/F_{\text{Ga}} = (1.2 - 10.3) \times 10^{-4}$. Слой GaN:Mg части образцов был выращен в режиме металл-модулированной эпитаксии (ММЭ), во время которой потоки Ga и Mg периодически выключались для достижения условий, способствующих удалению капель избыточного металла с поверхности. Длительности периодов включенных и выключенных потоков металлов при этом составляли 300 с и 180 с соответственно (18-20 циклов). Электрофизические параметры (подвижность и концентрация дырок) выращенных слоев определялись по эффекту Холла при измерении по методу Ван-дер-Пау. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) измерялись при температуре 10 К при возбуждении излучением непрерывного гелий-кадмиевого лазера ($\lambda_{\text{возб}} = 325\text{ нм}$, $P_{\text{возб}} = 0.1\text{ Вт/см}^2$).

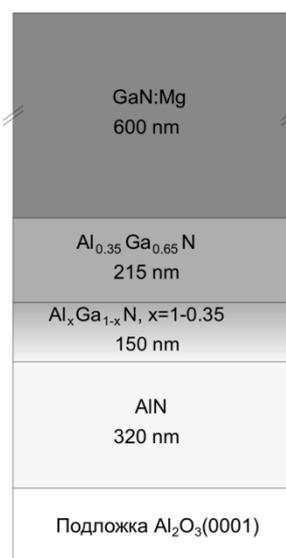


Рис. 1. Схема конструкции исследуемых слоев GaN:Mg

На рис. 2 приведены зависимости электрофизических параметров GaN:Mg от соотношения потоков F_{Mg}/F_{Ga} в процессе роста слоев. При этом, исходя из зависимости концентрации дырок от F_{Mg}/F_{Ga} , образцы можно разделить на несколько групп, отличающихся температурой роста легированного слоя GaN. При фиксированном соотношении F_{Mg}/F_{Ga} более высокой температуре роста соответствует более низкая концентрация дырок. Подвижность дырок с увеличением F_{Mg}/F_{Ga} уменьшается, что обусловлено увеличением концентрации магния и, соответственно, рассеянием носителей заряда на атомах примеси. Влияния температуры роста на зависимость подвижности дырок от F_{Mg}/F_{Ga} не обнаружено. Таким образом, можно сделать вывод, что для исследуемой серии образцов концентрация магния от температуры роста существенно не зависит, а эффективность легирования (процент активированных атомов Mg) выше при более низкой температуре роста. Снижение эффективности легирования магнием с повышением температуры роста GaN связывают с пассивацией акцепторов вследствие образования комплексов Mg-H [1].

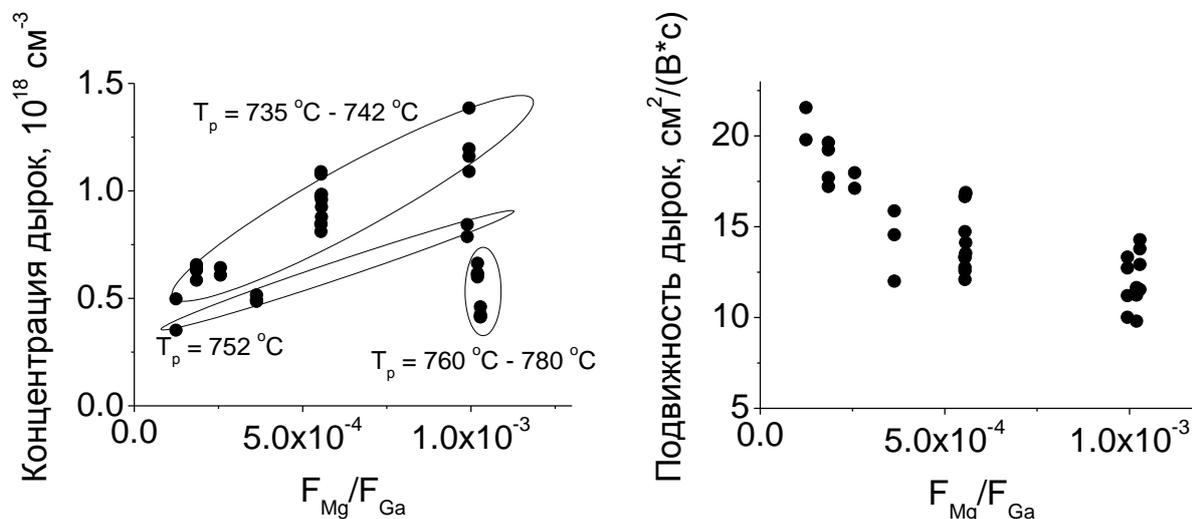


Рис. 2. Электрофизические параметры слоев GaN:Mg в зависимости от «концентрации» магния

На рис. 3 приведены низкотемпературные спектры ФЛ для исследованной серии образцов, которые разделена на две группы по режиму роста: одна группа включала в себя слои GaN:Mg,

выращенные при непрерывных потоках металлов, вторая группа состояла из слоев, выращенных в режиме ММЭ.

В спектрах всех образцов присутствуют полосы краевой ФЛ $\lambda = 356 - 360$ нм и ФЛ донорно-акцепторных пар (ДАП) $\lambda = 374 - 376$ нм с пиками фоновых повторений. Наблюдаемую узкую полосу донорно-акцепторных пар в литературе чаще всего связывают с собственными дефектами (V_N, V_{Ga}). Для слоев, выращенных в режиме ММЭ с прерываниями роста, характерно наличие относительно «голубой» широкой составной полосы с максимумом на длине волны $450 - 480$ нм ($h\nu_{ММЭ} \sim 2.58 - 2.76$ эВ).

Из литературных данных, использование режима ММЭ при росте слоев GaN:Mg плазменной МПЭ приводит к улучшению условий легирования за счет уменьшения концентрации вакансий азота вследствие более азот-обогащенных условий роста [2, 3]. Однако в рассматриваемом случае при росте аммиачной МПЭ (азот-обогащенные условия роста) прерывания потоков металлов на эффективность легирования заметным образом не повлияли.

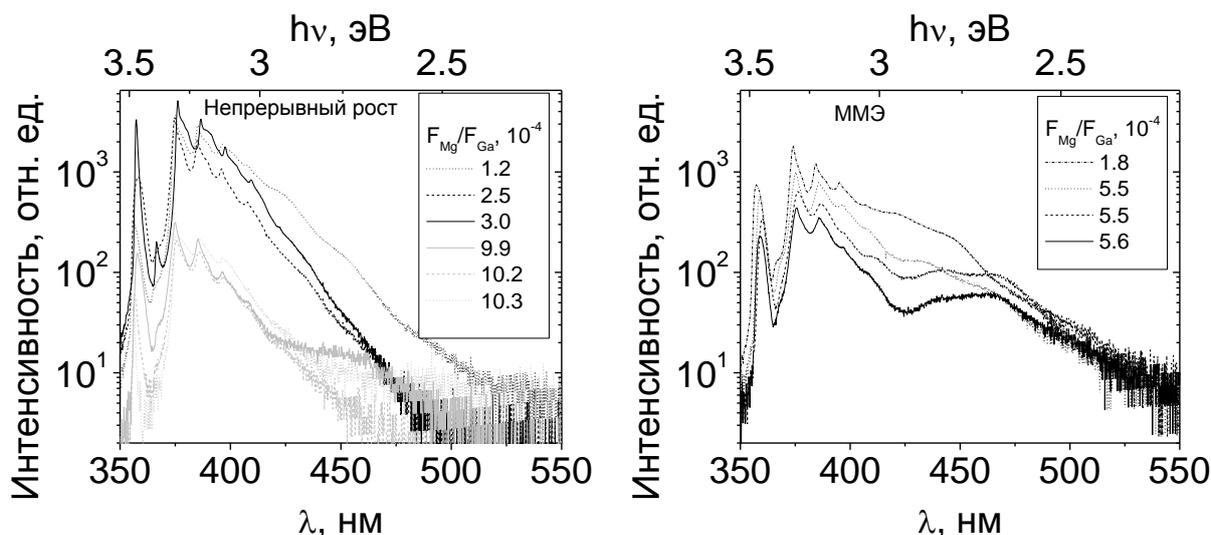


Рис. 3. Спектры ФЛ слоев GaN:Mg при $T=10$ К, выращенных в различных условиях

Принимая во внимание спектральное положение длинноволновой полосы, можно предположить, что при росте в режиме ММЭ по-видимому происходит формирование глубоких центров, которые, вследствие большой глубины залегания энергетических уровней (максимальная глубина $\sim E_g \text{ GaN} - h\nu_{ММЭ} \approx 1$ эВ), заметного влияния на электрические свойства GaN:Mg не оказывают. Природа «голубой» полосы требует

дальнейших исследований, так как отличается от обусловленной V_N «голубой» полосы GaN:Mg, выращенного плазменной МПЭ.

На рис. 4 приведены зависимости интенсивности различных полос ФЛ от соотношения потоков F_{Mg}/F_{Ga} . С увеличением F_{Mg}/F_{Ga} интенсивность всех полос уменьшается, что, очевидно, связано с увеличением концентрации центров безызлучательной рекомбинации с повышением концентрации магния.

Таким образом, исследованы люминесцентные свойства серии легированных слоев GaN:Mg, выращенных аммиачной МПЭ. Показано, что использование режима роста ММЭ, во время которого происходит периодическое выключение потоков металлов, приводит к формированию центров излучательной рекомбинации с глубокими уровнями, что проявляется в появлении в спектрах низкотемпературной ФЛ широкой полосы на длине волны 450 – 480 нм.

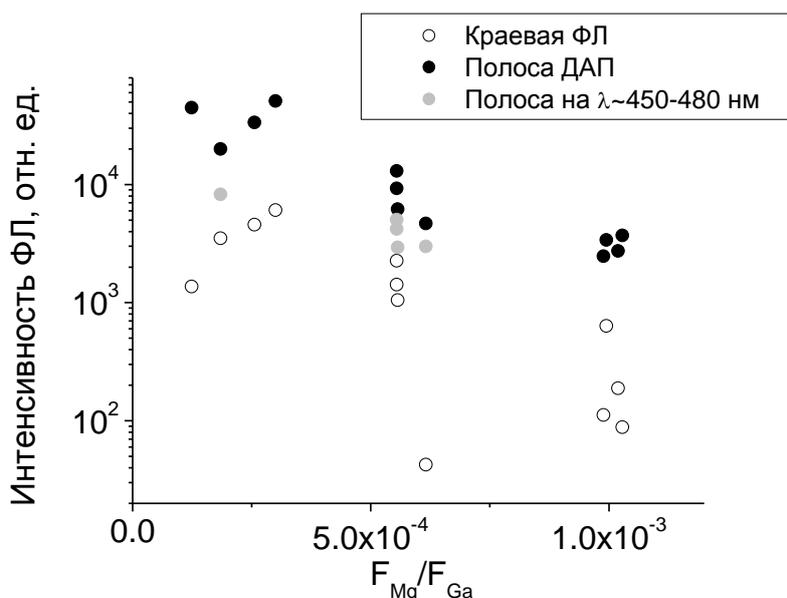


Рис. 4. Зависимости интегральной интенсивности полос ФЛ от соотношения потоков F_{Mg}/F_{Ga}

Заметного влияния этих центров на электрические свойства слоев GaN:Mg обнаружено не было. С увеличением соотношения потоков F_{Mg}/F_{Ga} наблюдалась тенденция к уменьшению интенсивности полос ФЛ краевого излучения, ДАП и широкой полосы на длине волны 450 – 480 нм. Наблюдаемое поведение объясняется влиянием центров безызлучательной рекомбинации, концентрация которых увеличивается с увеличением концентрации магния. Наблюдаемую корреляции интенсивности

ФЛ с концентрацией примеси можно использовать для оценки электрических характеристик слоев GaN:Mg по их люминесцентным свойствам.

Литература

1. A. Dussaigne, et al. High doping level in Mg-doped GaN layers grown at low temperature. Journ. of Appl. Phys. 103, No 1, 013110 (2008).
2. G. Namkoong, et al. Metal modulation epitaxy growth for extremely high hole concentrations above 10^{19}cm^{-3} in GaN. Appl. Phys. Lett. 93, 172112 (2008).
3. B.Gunning, et al. Negligible carrier freeze-out facilitated by impurity band conduction in highly p-type GaN. Appl. Phys. Lett. 101, 082106 (2012).

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Abdullayeva S.H.	67	Гревцева И.Г.	7, 12, 17, 23, 185, 264
Chou M.C.	39	Григорьян Л.Р.	148
Eminov Sh.O.	67	Гудим И.А.	62
Jalilova Kh.D.	67	Гурченко В.С.	76
Lutokhin A.G.	281	Гусейнов Дж.И.	102, 108
Mamedova G.H.	67	Данилина Э.М.	270
Musayeva N.	67	Девицкий О.В.	293
Raevskaya S.I.	281	Денисов В.Н.	57
Raevski I.P.	281	Дерепко В.Н.	7, 17, 237
Sitalo E.I.	281	Дубин П.Г.	148
Titov V.V.	281	Дудкина С.И.	227, 232
Zakharov Yu.N.	281	Евстигнеева В.П.	120
Аббасов И.И.	102, 108	Еникеев Э.И.	17
Аванесов С.А.	82	Жариков Е.В.	256, 318
Аветисян Ю.А.	113	Жидель К.М.	307
Алиева Л.А.	108	Звягин А.И.	12, 185
Алимов О.К.	318	Зинченко С.П.	307
Алфимова Д.Л.	270	Зубарев Я.Ю.	302
Андрюшин К.П.	181, 310	Иванов А.Ю.	190, 195, 200
Андрюшина И.Н.	310	Иванова А.И.	210
Аникеева В.Е.	52	Ивлева Л.И.	307
Ануфрик С.С.	120, 125, 135	Игнатъев Б.В.	316
Анучин С.Н.	120, 125, 135	Иголкина Т.А.	32, 39
Артемов М.Ю.	165, 222, 247	Исаев В.А.	82
Асатрян Г.Р.	222	Исмаилов Ш.С.	102
Асланов С.В.	143, 260, 264	Каплунов И.А.	206, 210
Бланк В.Д.	57	Каримов Д.Н.	32
Богатов Н.М.	148	Киселева Л.И.	307
Болдырев К.Н.	52, 57, 60, 62, 279	Кленевский А.В.	148
Болдырев Н.А.	155	Климин С.А.	27, 39, 46, 82
Большухин В.А.	159	Ковтун А.П.	307
Бузько В.Ю.	215	Кондратенко Т.С.	260, 264
Бурцев А.А.	297	Копытов Г.Ф.	215
Важенин В.А.	165, 222, 247, 324	Королев Н.В.	12
Валько Н.Г.	120	Кропотов Г.И.	206
Васильев С.В.	190, 195, 200	Кузнецов С.В.	274
Векшин М.М.	287	Латухина Н.В.	176
Величкина Д.А.	97	Лебедев А.В.	82
Вербенко И.А.	171, 181	Лис Д.А.	247, 256, 318
Вербицкий А.А.	120	Личманова В.Н.	159
Войнилович А.Г.	329	Лунин Л.С.	270
Волков Д.В.	171	Лунина М.Л.	270
Гаврищук Е.М.	108	Луценко Е.В.	329
Галуцкий В.В.	316	Лыков П.А.	307
Ганичкина К.А.	176	Мазинов А.С.	76
Гасанов О.М.	102	Малинский Т.В.	210
Глазунова Е.В.	171, 181	Мамелин Ю.В.	215

Маякова М.Н.	87, 92	Суханов А.А.	256
Миколуцкий С.И.	210	Сысоев И.А.	293
Молчанова А.Д.	60	Таланов М.В.	252
Мошкина Е.М.	60	Таланов В.М.	252
Мусаев М.А.	108	Тарасов В.Ф.	256
Муравицкая Е.В.	329	Тарелкин С.А.	57
Нагорный А.В.	329	Тереньтьев С.А.	57
Никитин В.А.	287	Терехов В.А.	87
Нищев К.Н.	274	Титов А.И.	318
Новикова Н.Н.	82	Титов И.А.	247
Нуруева С.Г.	108	Трифонов Е.Д.	113
Овчинников О.В.	7, 12, 23, 143, 185, 237, 260, 264	Тютюник А.С.	76
Павелко А.А.	227, 232	Усламина М.А.	274
Павленко А.В.	171, 307	Ушаков С.Н.	274
Павлов С.К.	247, 318	Федоров П.П.	274
Панков М.А.	297	Фокин А.В.	165, 247
Пащенко А.С.	270	Хасбулатов С.В.	227, 232
Пащенко О.С.	270	Хомич Ю.В.	210
Перепелица А.С.	185	Хуссейн А.М.Х.	237
Песчанский А.В.	27	Царев В.С.	274
Петрова О.Б.	87, 92, 97, 242	Чевычелова Т.А.	7, 12, 17, 23
Попова М.Н.	39, 52, 60, 62	Чукалина Е.П.	32, 39, 62
Потапов А.П.	165, 222, 247, 324	Шакуров Г.С.	165, 324
Притоцкий Е.М.	297	Шахмин А.А.	206
Рагимов Р.Ш.	102, 108	Шилкина Л.А.	155, 181
Радионов М.С.	27, 39	Широков В.Б.	252
Резниченко Л.А.	155, 181, 227, 232, 302, 310	Шуленкова В.А.	329
Ржеуцкий Н.В.	329	Юрасов Ю.А.	155
Рогалин В.Е.	206, 210	Яблуновский А.	62
Рунина К.И.	87, 92, 97	Яковенко Н.А.	287
Савенко Л.М.	242	Яковлев В.А.	82
Свитенков И.Е.	329	Ямщиков В.А.	210
Секачева А.Ю.	87		
Сектаров Э.С.	279		
Семёнова О.И.	52		
Семенчук Е.О.	195		
Сергиенко И.Г.	135		
Серкина К.С.	242		
Ситкевич А.Л.	190, 195		
Смирнов В.А.	318		
Смирнов М.С.	7, 12, 23, 92, 143, 185, 237, 260		
Социн Н.П.	159		
Степанова И.В.	242		
Стрекалов П.В.	87		
Стрюков Д.В.	307		
Субботин К.А.	4, 247, 256, 318		
Судьин А.В.	274		

Научное издание

**ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ
КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД**

Материалы XXVI Международной конференции

Публикуются в авторской редакции

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