

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

ОПТИКА  
И СПЕКТРОСКОПИЯ  
КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

Материалы XXVIII международной конференции

Краснодар  
2022

УДК 538.9  
ББК 22.34  
О-627

Организационный комитет:

В.А. Исаев (*председатель*), 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, М.В.Шарафан, Б.В. Игнатьев,  
С.А. Аванесов, А.В. Лебедев

О-627            Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы  
XXVIII Междунар. науч. конф. (под науч. ред. В.А. Исаева,  
С.А. Аванесова, А.В. Лебедева) – Краснодар: Кубанский гос. ун-  
т, 2022. – 193 с. – 500 экз.  
ISBN 978-5-6047970-8-2

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

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

УДК 538.9  
ББК 22.34

ISBN 978-5-6047970-8-2

©Кубанский государственный  
университет, 2022

# КОГЕРЕНТНОСТЬ АТОМНЫХ ВОЛН ПРИ РАССЕЯНИИ СВЕТА НА БЭКРАЗРЕЖЕННОГО ГАЗА

Ю.А. Аветисян<sup>1</sup>, Е.Д. Трифионов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем точной механики и управления, Саратовский научный центр РАН, Россия, 410028 Саратов, ул. Рабочая 24, телефон +7(8452)222376, Email [yuavetisyan@mail.ru](mailto:yuavetisyan@mail.ru)*

<sup>2</sup>*Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Россия, 191186, С.-Петербург, Мойка 48, телефон (812)3144885, Email [thphys@herzen.spb.ru](mailto:thphys@herzen.spb.ru)*

**Abstract.** Conditions are investigated when light scattering on a Bose-Einstein condensate of a rarefied gas enclosed in a harmonic trap generates coherent atomic waves.

В настоящей работе продолжен теоретический анализ экспериментов [1-5] с бозе-эйнштейновским конденсатом (БЭК) разреженного атомарного газа, удерживаемого в гармонической ловушке [6]. БЭК облучается парой встречных лазерных пучков, распространяющихся в направлении действия ловушки, перпендикулярном к оси вытянутости образца. В результате многократных актов взаимодействия с излучением атомы БЭК приобретают импульсы поступательного движения, близкие по величине к серии значений  $j\hbar k_0$  ( $j = \pm 2, \pm 4, \dots$ ), где  $k_0$  – абсолютная величина волнового вектора поля накачки в вакууме. Это приводит к появлению серии движущихся в противоположных направлениях оси  $x$  атомных облаков с соответствующими амплитудами волновых функций  $a_j(x, t)$ . В настоящей статье мы акцентируем внимание на влияние гармонического потенциала ловушки на кинетику этих облаков. Учет гармонической ловушки позволяет рассматривать квантовые состояния атомов в бозе-конденсате как когерентные, аналогичные оптическим квантовым когерентным состояниям, которые впервые были введены Шредингером [7] и затем успешно применены Глаубером [8] в квантовой теории лазерной генерации.

Динамика амплитуд волновых функций  $a_j(k, t)$  в импульсном представлении рассчитывалась нами на основании численного решения полуклассических уравнений Максвелла-Шредингера с учетом гармонической формы ловушки. Заметим, что алгоритм

такого подхода детально описан в наших прежних работах (см., например [2, 9, 10]).

Результаты расчетов для частного случая  $j=2$  представлены на рисунке:

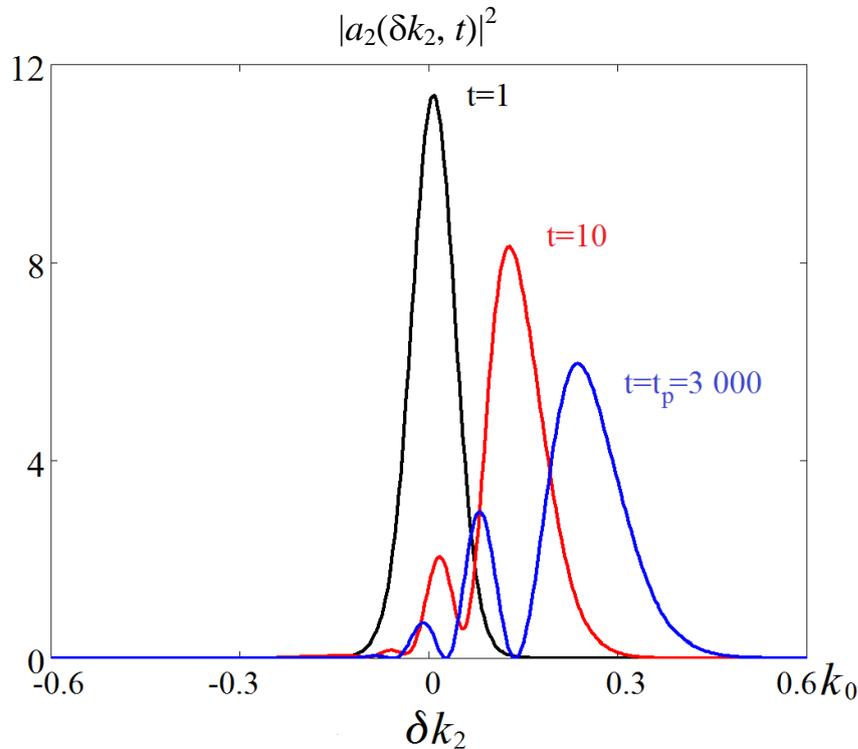


Рис 1. Плотность вероятности импульса отдачи для атома в состоянии  $a_2$  в указанные моменты времени после завершения лазерной накачки. Здесь импульс отдачи представлен в виде

Эти результаты получены при амплитуде накачки  $E_0 = 5.3 \cdot 10^{-3}$ , ее длительности  $t_p = 3000$ , расстройке  $\Delta_{ab} = -0.3$ , частоте отдачи  $\omega_1 = 5 \cdot 10^{-5}$ , релаксационном коэффициенте  $\gamma = 5 \cdot 10^{-2}$ , частоте ловушки  $\Omega \sim 10^{-6}$ , времени  $t$ , приведенных в единицах, принятых в работе [2].

Таким образом, с помощью численного решения системы уравнений Максвелла-Шредингера проанализировано рассеяние света и атомов бозе-эйнштейновского конденсата, моделируемого разреженным атомарным газом, заключенным в гармоническую ловушку. Исследовано влияние потенциала ловушки на кинетику рассеянных атомных облаков. Анализ полученных нами решений системы уравнений Максвелла-Шредингера привел к заключению, что атомные состояния, возникающие в результате рассеяния света на БЭК в гармонической ловушке, близки к когерентным состояниям осциллятора со сдвинутым значением импульса на величину импульса отдачи лишь при достаточно малых значениях

длительности лазерной накачки. В этом случае рассеянные атомные облака можно рассматривать как когерентные атомные пучки, использование которых может оказаться перспективным в атомной интерферометрии и для лазерного манипулирования атомами.

Работа Ю.А. Аветисяна выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема № FFNM-2021-0002).

### **Литература**

1. G. K. Campbell, A. E. Leanhardt, J. Mun, M. Boyd et al., “Photon recoil momentum in dispersive media,” *Phys. Rev. Lett.* 94, 170403-4 (2005).
2. S. Inouye, A. P. Chikkatur, D. M. Stamper-Kurn, J. Stenger et al., “Superradiant Rayleigh scattering from a Bose–Einstein condensate,” *Science* 285, 571-574 (1999).
3. S. Inouye, R. F. Löw, S. Gupta, T. Pfau et al., “Amplification of light and atoms in a Bose–Einstein condensate,” *Phys. Rev. Lett.* 85, 4225-4228 (2000).
4. D. Schneble, Y. Torii, M. Boyd, E. W. Streed et al., “The onset of a matter-wave amplification in a Bose–Einstein condensate,” *Science* 300, 475-478 (2003).
5. I. Dimitrova, W. Lunden, J. Amato-Grill et al., “Observation of two-beam collective scattering phenomena in a Bose-Einstein condensate,” *Phys. Rev. A.* 96, 051603 (2017).
6. Ю. А. Аветисян, Е.Д. Трифонов, “Влияние потенциала ловушки на кинетику когерентных атомных «облаков» при рассеянии света на БЭК,” *Материалы XXVII международной конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», 26 сентября – 2 октября 2021г., КубГУ, Краснодар, С. 7 – 13.*
7. E. Schrodinger, “Der stetige Übergang von der Mikro- zur Makromechanik,” *Naturwissenschaften*, 14, 664 – 666, (1926).
8. Р. Глаубер. *Оптическая когерентность и статистика фотонов.* М.: Мир, 1966, 189 С.
9. 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).
10. 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).

# СПЕКТРОСКОПИЯ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ $\text{ErCrO}_3$

А. Яблуновский<sup>1</sup>, Е.П. Чукалина<sup>2\*</sup>

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

<sup>2</sup>Институт спектроскопии РАН, 108840 Троицк, Москва, Россия

[\\*echukalina@isan.troitsk.ru](mailto:echukalina@isan.troitsk.ru)

**Abstract.** An analysis of the high-resolution absorption spectra in the region of  $f-f$  transitions in  $\text{Er}^{3+}$  ions allowed to construct the energy scheme of the crystal-field levels of the  $^4\text{I}_{15/2, 13/2, 11/2, 9/2}$  and  $^4\text{F}_{9/2}$  multiplets, and to detect the coexistence of high-temperature and low-temperature magnetic phases at helium temperatures and "fine" line structure due to the presence of defects in  $\text{ErCrO}_3$  crystals.

Редкоземельные ортохромиты  $\text{RCrO}_3$  ( $R = \text{Y}, \text{La} - \text{Lu}$ ) со структурой искажённого перовскита (пространственная группа симметрии  $Pbnm$ ) привлекают внимание исследователей своими необычными физическими свойствами и перспективами применения их в качестве твердотельных топливных элементов, термисторов с отрицательным температурным коэффициентом, катализаторов, фотогальванических материалов и для создания приборов магнитного охлаждения [1]. Всесторонние исследования свойств редкоземельных ортохромитов проводятся со второй половины 20 века до настоящего времени. Согласно магнитным исследованиям [2] в ряду соединений  $\text{RCrO}_3$  ( $R = \text{Dy}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Er}$ ) наиболее выраженными анизотропными свойствами обладает ортохромит эрбия. Известно, что  $\text{ErCrO}_3$  претерпевает два фазовых перехода: антиферромагнитное упорядочение при температуре Нееля  $T_N = 133$  К и спин-переориентационный переход I рода типа Морина при  $T_{SR} = 9.5$  К. При магнитном фазовом переходе происходит упорядочение магнитных моментов хрома в спиновую конфигурацию  $\Gamma_4$  (в обозначениях Verto) с реализацией слабого ферромагнетизма вдоль оси  $z$ , который исчезает при спин-переориентационном переходе  $T_{SR}$  с переходом ионов хрома в спиновую конфигурацию  $\Gamma_1$  [2]. Исследования оптических спектров ориентированных монокристаллов  $\text{ErCrO}_3$  были проведены с низким разрешением (до  $1 \text{ см}^{-1}$ ) в ближней инфракрасной (ИК) и

видимой области спектра [3]. Спектроскопические данные для основного мультиплета  ${}^4I_{15/2}$  являются неполными, а для мультиплетов  ${}^4I_{13/2}$  и  ${}^4I_{11/2}$  отсутствуют совсем [3]. В связи с возможностью прикладного использования кристаллов  $R\text{CrO}_3$ , необходима информация об изменениях кристаллической и магнитной структуры при фазовых переходах, и о качестве кристаллов. Подобные сведения можно получить из анализа температурной зависимости формы спектральных линий, относящихся к  $f-f$  переходам в редкоземельных ионах. В настоящей работе представлен анализ температурной зависимости спектров поглощения кристаллов  $\text{ErCrO}_3$  в средней и ближней ИК области с высоким спектральным разрешением.

Исследованные в настоящей работе образцы представляют собой монокристаллы, выращенные в 1980-х годах в группе М. М. Лукиной на геологическом факультете Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова и в Институте физики твёрдого тела Китайской Академии наук в 2010-х годах (L. H. Yin). Кристаллы выращивались раствор-расплавным методом на основе флюса  $\text{PbF}_2$  и  $\text{PbO}$ . Исходные материалы  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{PbO}$  и  $\text{V}_2\text{O}_3$  смешивались в мольном соотношении 1:1:8:2:1, помещались в платиновый тигель, и нагревались при  $1200^\circ\text{C}$  в течение 4 сут. После этого смесь медленно охлаждалась до  $1000^\circ\text{C}$  со скоростью  $5^\circ\text{C}/\text{ч}$ , затем печь выключалась [2].

Спектры пропускания в неполяризованном свете регистрировались на фурье-спектрометре Bruker IFS 125HR в спектральной области  $5000 - 25000 \text{ см}^{-1}$  со спектральным разрешением до  $0.045 \text{ см}^{-1}$ . Для охлаждения образцов использовался криостат замкнутого цикла Cryomech ST403 и Sumitomo SHI SRP092, что позволило провести измерения в диапазоне температур от 4 К до 300 К со стабилизацией температуры до 25 мК.

Спектр пропускания монокристалла  $\text{ErCrO}_3$  содержит узкие линии, соответствующие  $f-f$  оптическим переходам между уровнями энергии электронной оболочки  $4f^{11}$  иона  $\text{Er}^{3+}$  и широкие полосы, обусловлены  $d-d$  переходами в ионах  $\text{Cr}^{3+}$  с электронной оболочкой  $3d^3$ . В кристаллическом поле  $\text{ErCrO}_3$  мультиплеты  ${}^{2S+1}L_J$  иона  $\text{Er}^{3+}$  расщепляются на  $(2J+1)/2$  дублетов, преобразующихся по двузначному неприводимому представлению  $\Gamma_{34}$  точечной группы симметрии  $C_s$ . В результате анализа оптических спектров в области

$f-f$  переходов в ионах  $\text{Er}^{3+}$  была получена полная энергетическая схема мультиплетов  $^4I_{15/2}$ ,  $^4I_{13/2}$ ,  $^4I_{11/2}$ ,  $^4I_{9/2}$  и  $^4F_{9/2}$  в парамагнитном состоянии  $\text{ErCrO}_3$ . Найдены значения энергий всех восьми штарковских уровней основного мультиплета  $^4I_{15/2}$ : 0, 46, 112.4, 169, 210.5, 297.1, 333.1, 428  $\text{см}^{-1}$ . При понижении температуры  $T < T_N$  спектральные линии расщепляются вследствие снятия крамерсовского вырождения штарковских уровней иона  $\text{Er}^{3+}$  при магнитном упорядочении в  $\text{ErCrO}_3$ . Изучение температурных зависимостей расщеплений крамерсовских дублетов иона  $\text{Er}^{3+}$  и смещения полосы поглощения ионами  $\text{Cr}^{3+}$  позволило подтвердить значения температур антиферромагнитного упорядочения  $T_N = 133$  К и спин-переориентационного перехода  $T_{SR} = 9.5 \pm 0.5$  К.

Сравнение температурной зависимости величины обменного расщепления спектральных линий с температурным поведением магнитных моментов подсистемы ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{YCrO}_3$  [4] показало, что расщепление крамерсовских дублетов иона  $\text{Er}^{3+}$  определяется, главным образом,  $\text{Er} - \text{Cr}$  взаимодействием. Впервые для монокристаллов  $\text{ErCrO}_3$  из анализа температурных зависимостей спектральных характеристик линий, соответствующих переходам  $^4I_{15/2}(1) \rightarrow ^4I_{13/2}(3)$  и  $^4I_{15/2}(2) \rightarrow ^4I_{13/2}(1)$ , обнаружена особенность при  $T = 50$  К. Арабские цифры в круглых скобках обозначают порядковый номер штарковского уровня указанного мультиплета. При температуре 50 К наблюдается незначительное увеличение величины обменного расщепления и уменьшение полуширины компонент линий, что свидетельствует об увеличении эффективного магнитного поля, действующего на ионы  $\text{Er}^{3+}$  со стороны подсистемы ионов  $\text{Cr}^{3+}$ .

Рассмотрим более детально изменение формы линии поглощения  $6590 \text{ см}^{-1}$  при спин-переориентационном переходе (Рис.1). Отметим, что в интервале температур 9–9.5 К происходит резкое изменение характера обменного расщепления линии, а при 7.5 К спектр отражает суперпозицию двух спиновых конфигураций  $\Gamma_4$  и  $\Gamma_1$ , что свидетельствует о фазовом переходе I рода. Были получены значения обменных расщеплений основного крамерсовского дублета  $^4I_{15/2}(1)$  иона  $\text{Er}^{3+}$  в двух спиновых конфигурациях  $\Gamma_4$  и  $\Gamma_1$  кристалла  $\text{ErCrO}_3$ , равные  $8.0 \pm 0.5 \text{ см}^{-1}$  и  $9.5 \pm 0.5 \text{ см}^{-1}$ , соответственно. Форма спектральной линии при гелиевых температурах должна отображать наличие одной магнитной фазы  $\Gamma_1$ . Однако, представленная на вставке к Рис. 1

линия  ${}^4I_{15/2}(1) \rightarrow {}^4I_{13/2}(2)$  при температуре  $T = 4.5$  К описывается минимум восьмью элементарными контурами, четыре из которых можно отнести к крамерсовскому расщеплению основного состояния  ${}^4I_{15/2}(1)$  и второго уровня мультиплета  ${}^4I_{13/2}$  в спиновой конфигурации  $\Gamma_1$  (сплошная линия). Вторую четвёрку возможно объяснить расщеплением уровней  ${}^4I_{15/2}(1)$  и  ${}^4I_{13/2}(2)$  в магнитной фазе  $\Gamma_4$  (пунктирная линия). Этот факт вероятнее всего свидетельствует о сосуществовании двух магнитных фаз  $\Gamma_4$  и  $\Gamma_1$ , как минимум до 4.5 К. Само по себе такое явление не является необычным, если оно наблюдается в узком диапазоне температур вблизи спин-переориентационного перехода I рода. Однако в нашем случае область сосуществования высокотемпературной и низкотемпературной магнитных фаз существенно больше значений, известных из литературы.

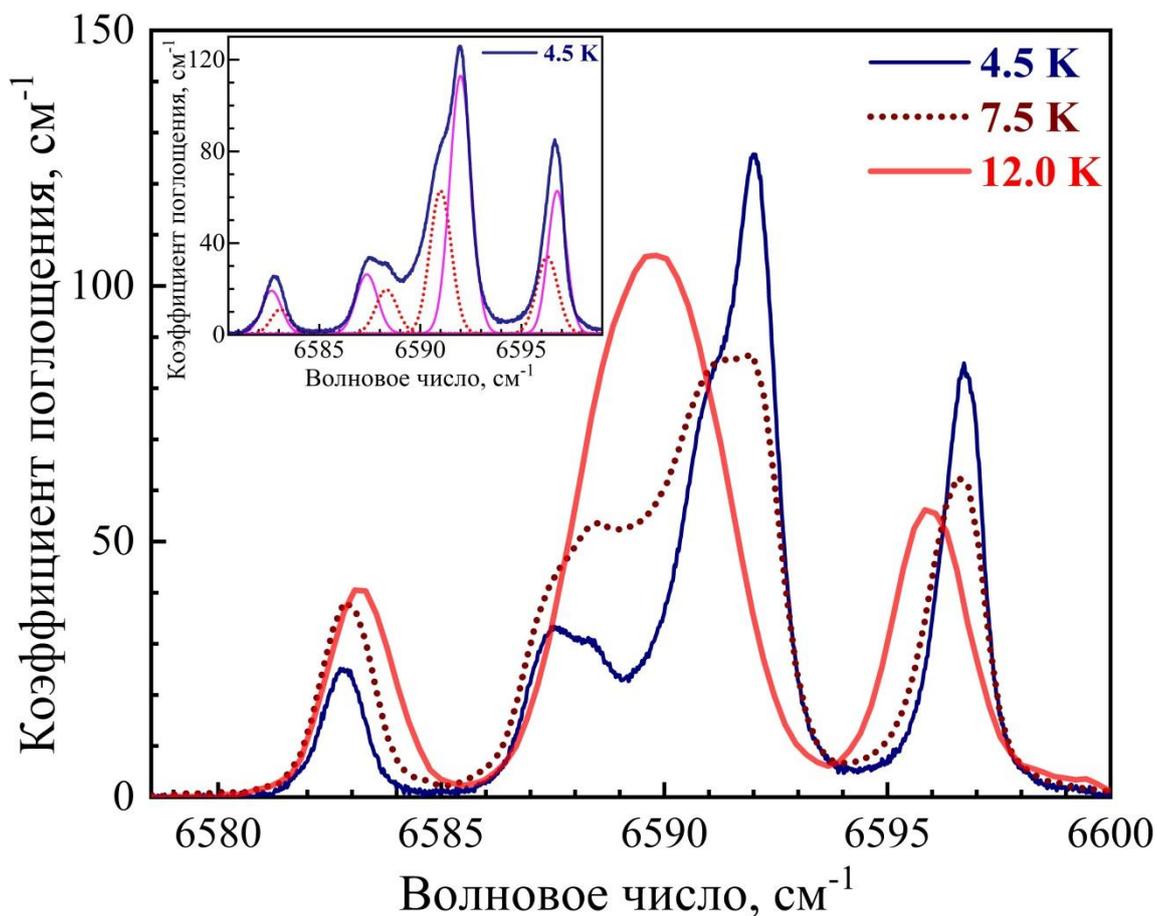


Рис. 1. Линия поглощения в области перехода  ${}^4I_{15/2}(1) \rightarrow {}^4I_{13/2}(2)$  в ионах  $\text{Er}^{3+}$  в кристаллах  $\text{ErCrO}_3$  при разных температурах. На вставке к рисунку представлена линия поглощения, соответствующая переходу  ${}^4I_{15/2}(1) \rightarrow {}^4I_{13/2}(2)$ , при  $T = 4.5$  К совместно с элементарными контурами, моделирующими сложную форму линии.

Применение высокого разрешения позволило впервые обнаружить «тонкую» структуру линий, соответствующих переходам с основного состояния на первый уровень возбужденных мультиплетов  ${}^4I_{13/2}$  и  ${}^4I_{11/2}$ . Наиболее ясно такая структура проявляется в области перехода  ${}^4I_{15/2}(1) \rightarrow {}^4I_{13/2}(1)$  (Рис. 2). Вероятно, «тонкая» структура линии связана с наличием дефектов, обусловленных кислородными вакансиями, и замещением ионов эрбия ионами свинца из флюса при росте кристаллов  $\text{ErCrO}_3$ . Поясним сказанное. Для выращивания  $\text{ErCrO}_3$  в качестве растворителя используется оксид свинца. Важно отметить, что рост монокристаллов проводится при постоянной высокой температуре раствора–расплава  $1200 - 1350^\circ\text{C}$ . При этом в растворе–расплаве наряду с исходными оксидами  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  появляются свободные ионы  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{4+}$ , а также активные ионы кислорода  $\text{O}^{2-}$ , перезаряжающие ионы  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{4+}$ . В процессе роста кристаллов примесные ионы  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{4+}$  внедряются в позиции ионов  $\text{Er}^{3+}$  [5].

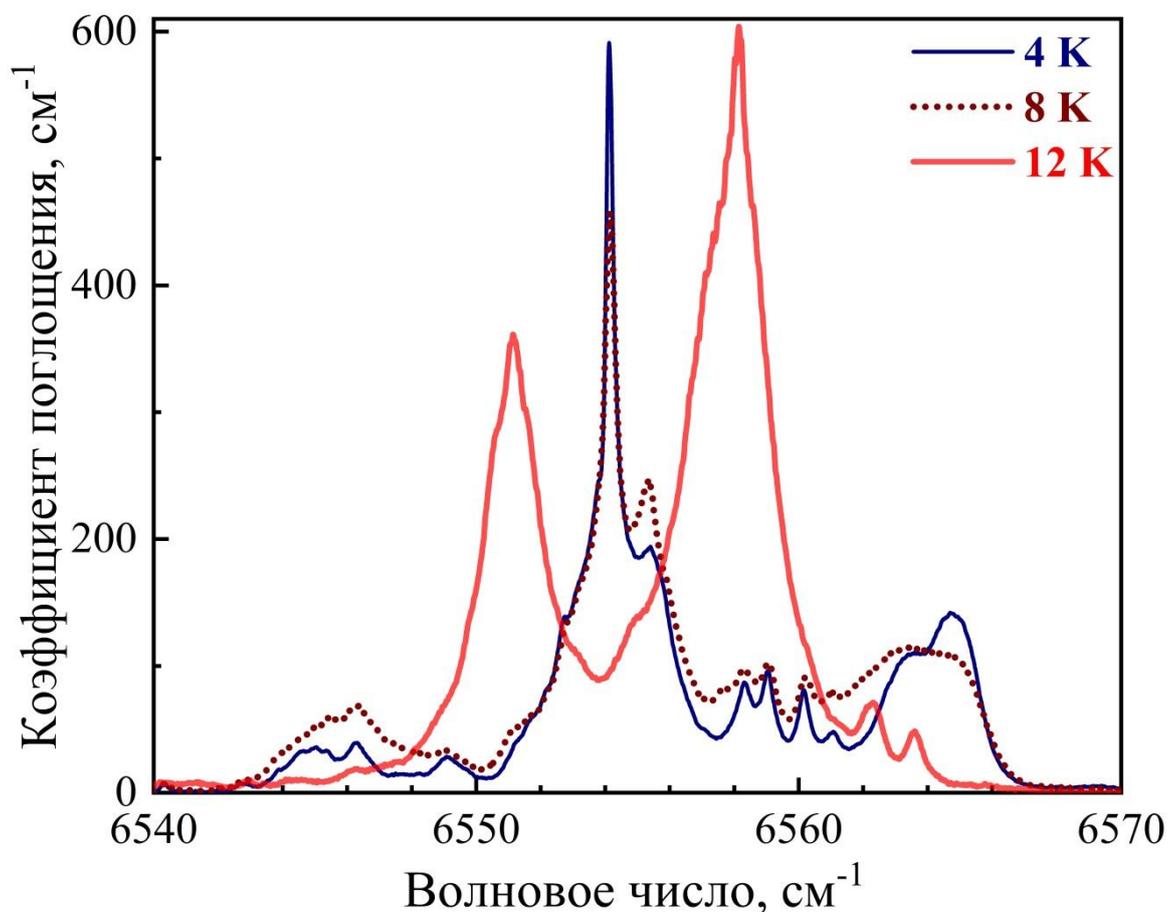


Рис. 2. Линия поглощения в области перехода  ${}^4I_{15/2}(1) \rightarrow {}^4I_{13/2}(1)$  в ионах  $\text{Er}^{3+}$  в кристаллах  $\text{ErCrO}_3$  при разных температурах.

Таким образом, применение метода фурье-спектроскопии высокого разрешения позволило впервые выявить ряд особенностей в спектрах поглощения  $\text{ErCrO}_3$ , связанных с фазовыми переходами и наличием дефектов, возникающих при росте кристаллов.

### **Благодарности**

Работа выполнена на Уникальной Научной Установке (УНУ) ИСАН «Мультифункциональная широкодиапазонная спектроскопия высокого разрешения» (УНУ МШСВР ИСАН). <http://www.ckp-rf.ru/usu/508571/> при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (госзадание № 0039-2019-0004).

### **Литература**

1. Yinghao Zhu, Junchao Xia, Si Wu, Kaitong Sun, Yuewen Yang, Yanling Zhao, Hei Wun Kan, Yang Zhang, Ling Wang, Hui Wang, Jinghong Fang, Chaoyue Wang, Tong Wu, Yun Shi, Jianding Yu, Ruiqin Zhang, and Hai-Feng Li // *iScience*, 2022, V. 25, P. 104111.
2. L.H. Yin, J. Yang, P. Tong, X. Luo, C.B. Park, K.W. Shin, W.H. Song, J.M. Dai, K.H. Kim, X.B. Zhu, and Y.P. Sun // *J. Mater. Chem. C.*, 2016, V. 4, P. 11198.
3. A. Hasson, R.M. Hornreich, Y. Komet, B.M. Wanklyn, I. Jaeger // *Phys. Rev. B*, 1975, V. 12, P. 5051.
4. J.R. Sahu, C.R. Serrao, N. Ray, U.V. Waghmare and C.N.R. Rao // *J. Mater. Chem.*, 2007, V. 17, P. 42.
5. В.А. Санина, Б.Х. Ханнанов, Е.И. Головенчиц, М.П. Щеглов // *Физика твердого тела*, 2019, том 61, вып. 1, с.95.

# ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ИОНОВ $Gd^{3+}$ В МОНОКРИСТАЛЛЕ $Y_2SiO_5$

А.В. Фокин<sup>1</sup>, В.А. Важенин<sup>1</sup>, А.П. Потапов<sup>1</sup>, М.Ю. Артёмов<sup>1</sup>,  
К.А. Субботин<sup>2,3</sup>, А.И. Титов<sup>2,3</sup>

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

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

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

**Abstract.** The analysis of the orientation behavior of previously unstudied weak EPR signals observed in the  $^{53}Cr:Y_2SiO_5$  single crystal grown by Czochralski method in addition to the EPR signals of the already known chromium centers have been performed. These weak signals were assigned to two  $Gd^{3+}$  centers replacing yttrium ions in two nonequivalent triclinic sites. The parameters of the triclinic spin Hamiltonian of the two gadolinium centers have been determined.

Ортосиликат иттрия  $Y_2SiO_5$  (YSO), легированный ионами хрома, ранее исследовался в качестве среды твердотельных лазеров, генерирующих излучение в ближней инфракрасной области [1-2], а также в качестве пассивного лазерного затвора [3]. YSO с примесями редкоземельных ионов  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$  изучаются как возможные кандидаты для квантовой обработки информации.

Кристалл YSO имеет моноклинную структуру (C2/c). Все катионы в структуре занимают позиции с локальной симметрией 1 ( $C_1$ ), Si находится в искаженном кислородном тетраэдре, ионы иттрия занимают две неэквивалентные позиции с координационными числами 6 и 7 (Y1 и Y2). Каждая атомная позиция размножается элементами симметрии ячейки (инверсия и ось  $C_2||b$ ) до четырех. В ЭПР наблюдаются два магнитно-неэквивалентных спектра, переходящие друг в друга при повороте на  $180^\circ$  вокруг кристаллографической оси b. Если магнитное поле находится в плоскости **ac** или при **V||b** (**V** – индукция магнитного поля) эти два спектра становятся эквивалентными.

В данной работе исследовались монокристаллы  $\text{YSO}:\text{}^{53}\text{Cr}$ , выращенные методом Чохральского с использованием реактива  $\text{}^{53}\text{Cr}_2\text{O}_3$  с изотопным составом  $\text{}^{53}\text{Cr}$  (97.5%) и  $\text{}^{52}\text{Cr}$  (2.5%). Фактическая концентрация хрома и других примесей проанализирована с помощью искровой масс-спектрометрии (спектрометр JMS-01-VM2). Фактическая валовая (суммарная по всем возможным валентным состояниям и структурным локализациям) концентрация хрома в выращенном образце составила 100 ppm, или 0.01 wt%, или  $5.3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Также обнаружены парамагнитные неконтролируемые примеси железа (40 ppm), никеля (2 ppm) и меди (3 ppm).

В ЭПР спектрах, записанных при комнатной температуре, помимо исследованных в [5-7] интенсивных сигналов двух парамагнитных центров, относящихся к ионам  $\text{Cr}^{3+}$  (конфигурация  $3d^3$ ,  $S=3/2$ ), локализованным в двух (Y1 и Y2) позициях ионов  $\text{Y}^{3+}$ , зарегистрировано также большое количество слабых узких сигналов (рис. 1).

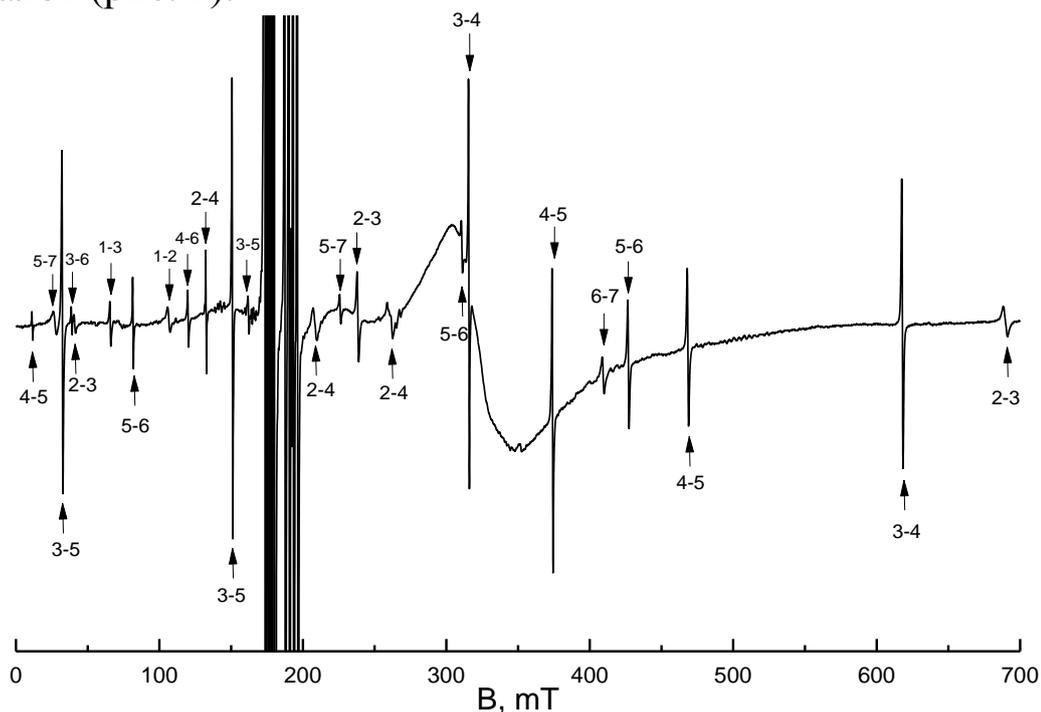


Рис. 1. Спектр ЭПР (производная сигналов поглощения)  $^{53}\text{Cr}:\text{YSO}$  при  $B\parallel b$  и 300 К на частоте 9869 МГц. Два интенсивных сигнала принадлежат переходам I центра  $^{53}\text{Cr}^{3+}$  [6]. Сигналы центра Gd1 помечены верхними стрелками с указанием номеров уровней энергии, Gd2 – нижними. Широкий сигнал в поле  $\sim 320$  мТ обусловлен держателем образца.

Табл. 1. Параметры тонкой структуры двух триклинных центров  $Gd^{3+}$  в YSO при 300 К в системе координат  $\mathbf{x}yz$  ( $\mathbf{z}||b$ ), в MHz. Двойные знаки параметров соответствуют двум магнитно-неэквивалентным центрам. F - среднеквадратичное отклонение расчетных положений сигналов от экспериментальных, N – количество использованных в процедуре оптимизации экспериментальных резонансных полей

Parameters	Gd 1, MHz	Gd 2, MHz
$b_{20}$	-588	2550
$b_{21}$	$\pm 3628$	$\mp 1619$
$b_{22}$	2122	-639
$c_{21}$	$\mp 3328$	$\mp 5514$
$c_{22}$	-540	-1765
$b_{40}$	24	-3
$b_{41}$	$\mp 55$	$\pm 33$
$b_{42}$	43	-54
$b_{43}$	$\pm 21$	$\pm 80$
$b_{44}$	-5	-14
$c_{41}$	$\mp 40$	$\mp 45$
$c_{42}$	22	27
$c_{43}$	$\pm 560$	$\mp 14$
$c_{44}$	62	12
F(N)	19(500)	21(276)

Детальный анализ угловых зависимостей неизвестных сигналов в плоскости  $ac$  кристалла, а также в перпендикулярной ей плоскости, содержащей ось  $b$ , позволил выделить переходы двух парамагнитных центров со спином  $S = 7/2$ . Это позволяет предположить, что исследуемые ЭПР сигналы с высокой вероятностью относятся к двум центрам, обусловленным ионами  $Gd^{3+}$ , замещающими ионы иттрия в обеих позициях Y1 и Y2. Известно, что ЭПР сигналы гадолиния можно наблюдать при комнатной температуре даже при очень низкой концентрации примеси. В пользу версии о центрах гадолиния, присутствующего в кристалле в качестве неконтролируемой примеси, говорит также наличие у самых узких ЭПР сигналов сверхтонкой структуры, характерной для  $Gd^{3+}$  (изотопы  $^{155}Gd$  и  $^{157}Gd$  с ядерным спином  $I=3/2$ ).

В прямоугольной системе координат  $xuz$ , в которой  $z \parallel b$ , а оси  $x$  и  $y$  лежат в плоскости  $ac$  и угол между  $x$  и  $a^*$  (проекция оси  $a$  на плоскость ортогональную оси  $c$ ) составляет  $\sim 6.5^\circ$ , для параметров триклинного спинового гамильтониана [7] для двух центров Gd1 и Gd2 получены значения приведенные в Табл. 1.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования РФ (FEUZ-2020-0054 и FSSM-2020-0005). Измерения проведены на спектрометре X диапазона Bruker EMX Plus Центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии» УрФУ.

### Литература

1. J. Koetke, S. Kück, K. Petermann, G. Huber, G. Cerullo, M. Danailov, V. Magni, L.F. Qian and O. Svelto. *Opt. Commun.* **101**, 195 (1993).
2. B.H.T. Chai, Y. Simony, C. Deka, X.X. Zhang, E. Munin, M. Bass. *OSA Proc. ASSL* **13**, 28 (1992).
3. Chih-Kang Chang, Jih-Yuan Chang, Yen-Kuang Kuo. *Proceedings of SPIE* 4914, 498 (2002).
4. В.А. Важенин, А.П. Потапов, Г.С. Шакуров, А.В. Фокин, М.Ю. Артёмов, В.А. Исаев. *ФТТ* **60**, 2003 (2018).
5. V.F. Tarasov, I.V. Yatsyk, R.F. Likerov, A.V. Shestakov, R.M. Eremina, Yu.D. Zavartsev, S.A. Kutovoi. *Opt. Mat.* **105**, 109913 (2020).
6. V.A. Vazhenin, A.P. Potapov, K.A. Subbotin, D. Lis, M.Yu. Artyomov, V. Sanina, E.V. Chernova, A.V. Fokin, *Opt. Mat.* **117**, 111107 (2021)
7. С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. *Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп*. М., Наука, 1972, С. 121.

# ОКСОХЛОРИДНЫЕ СВИНЦОВЫЕ СТЕКЛА И СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, ЛЕГИРОВАННЫЕ НЕОДИМОМ

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

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д.9.  
E-mail: dabutenkov@gmail.com, тел.: 8(977) 966-84-34*

**Abstract.** The crystallization of  $\text{PbCl}_2\text{-PbO-SiO}_2$  glasses, including those Nd-doped, has been studied under various temperature conditions. The crystalline phases after crystallization were determined. The effect of crystallization and formation of chloride or oxochloride phases on the spectral properties of  $\text{Nd}^{3+}$  in glasses and glass-ceramics has been studied.

Развитие науки и техники обуславливает необходимость поиска новых лазерных и люминесцентных материалов. Большое внимание исследователей сосредоточено на создании эффективных источников излучения в инфракрасном (ИК) диапазоне спектра. Интерес исследователей к ИК-диапазону обусловлен рядом важных практических применений – спектроскопия, хирургические лазеры, системы наведения вооружения, обработка материалов, зондирование окружающей среды [1].

При разработке таких устройств важно использовать матрицы с низкой энергией фононов ( $<350 \text{ см}^{-1}$ ), потому что излучение редкоземельных ионов (РЗИ) в ИК-диапазоне сильно потушено безызлучательной многофононной релаксацией в обычных оксидных и фторидных матрицах. Среди перспективных материалов привлекательными для исследований являются различные хлориды тяжёлых металлов, в частности кристаллы  $\text{PbCl}_2$ . Кристаллический хлорид свинца обладает широким спектральным диапазоном прозрачности 0,3 – 20 мкм и максимумом энергии фононов  $230 \text{ см}^{-1}$  [2]. Легирование  $\text{PbCl}_2$  ионами неодима позволило получить эффективную люминесценцию на переходах  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$  (максимум длины волны 2,6 мкм) и  ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$  (максимум длины волны 5,19 мкм) [3]. Однако кристаллический хлорид свинца обладает рядом недостатков – гигроскопичность, посредственные механические

свойства и недостаточная ёмкость для РЗИ [4]. Этим недостаткам лишены оксогалогенидные стёкла и ситаллы с галогенидной кристаллической фазой [5].

В представленной части работы мы исследовали кристаллизацию оксохлоридных свинцовосиликатных стёкол и влияние кристаллизации на люминесцентные свойства неодима. Стеклокристаллические материалы (СКМ) получали с помощью термообработки стёкол-прекурсоров. Предварительно исходные стёкла были исследованы методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Термообработки проводили при температурах начала и максимума кристаллизации, а так же при температуре 500 °С (температура кристаллизации хлорида свинца [2]). В табл. 1 показаны составы стёкол-прекурсоров и условия термообработки.

Таблица 1. Номинальные составы исходных стёкол и условия термообработок

Номинальный состав, %	Условия термообработок		
	Т.О. №1, 2 ч.	Т.О. №2, 2 ч.	Т.О. №3, 2 ч.
10PbCl <sub>2</sub> -40PbO-49SiO <sub>2</sub> -1NdF <sub>3</sub>	–	–	500 °С
20PbCl <sub>2</sub> -40PbO-39SiO <sub>2</sub> -1NdF <sub>3</sub>	449 °С	466 °С	500 °С
33PbCl <sub>2</sub> -33PbO-33SiO <sub>2</sub> -1NdF <sub>3</sub>	388 °С	422 °С	500 °С
50PbCl <sub>2</sub> -25PbO-24SiO <sub>2</sub> -1NdF <sub>3</sub>	406 °С	427 °С	500 °С
55PbCl <sub>2</sub> -22PbO-22SiO <sub>2</sub> -1NdF <sub>3</sub>	411 °С	429 °С	500 °С
60PbCl <sub>2</sub> -20PbO-19SiO <sub>2</sub> -1NdF <sub>3</sub>	398 °С	411 °С	500 °С

В результате контролируемой кристаллизации были получены прозрачные и частично закристаллизованные образцы. При термообработках на 500 °С образцы менее прозрачные, чем при ТО соответствующих температурам кристаллизации стёкол по данным ДСК.

Рентгенофазовые исследования закристаллизованных образцов (рис. 1) показали, что в оксохлоридных системах при термообработках при температурах, выбранных по результатам ДСК, кристаллизуется PbCl<sub>2</sub> а так же различные оксохлориды свинца, чаще всего Pb<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Термообработки при 500 °С приводят к выпадению кристаллических фаз только оксохлоридов. В

образцах с номинальным содержанием хлорида свинца более 40 мол. % удалось получить образцы содержащие только кристаллиты  $\text{PbCl}_2$ .

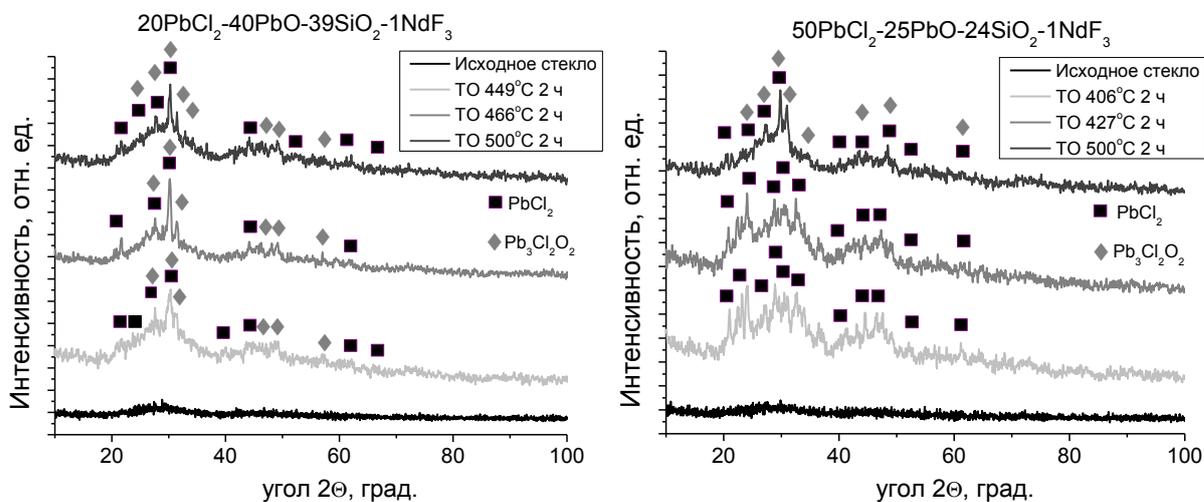


Рис. 1. Рентгенограммы СКМ и исходных стёкол: слева –  $20\text{PbCl}_2\text{-}40\text{PbO}\text{-}39\text{SiO}_2\text{-}1\text{NdF}_3$ , справа –  $50\text{PbCl}_2\text{-}25\text{PbO}\text{-}24\text{SiO}_2\text{-}1\text{NdF}_3$ .

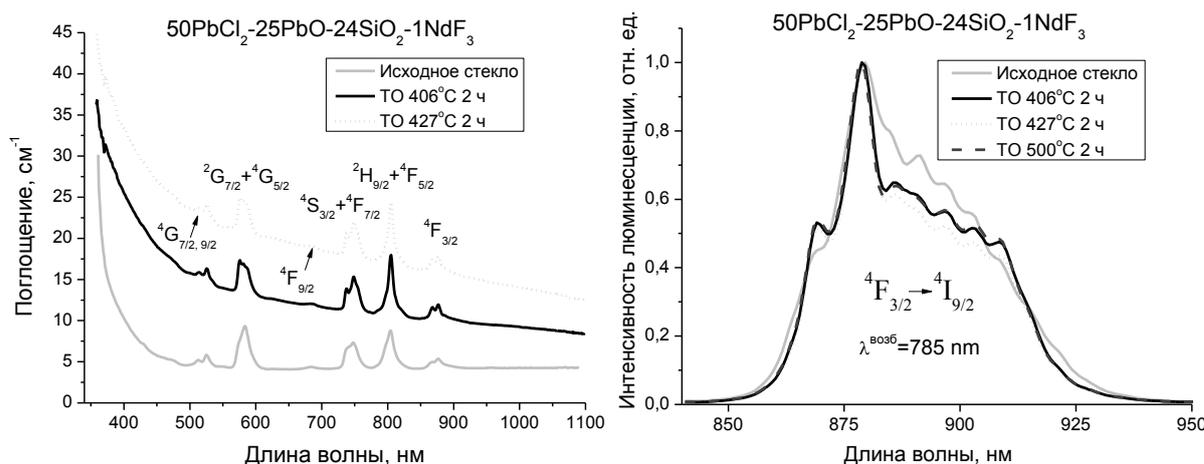


Рис. 2. Спектральные характеристики стекла  $50\text{PbCl}_2\text{-}25\text{PbO}\text{-}24\text{SiO}_2\text{-}1\text{NdF}_3$  и СКМ на его основе: слева – спектры поглощения, справа – спектры люминесценции  $\text{Nd}^{3+}$  на переходе  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ .

Спектры поглощения СКМ существенно отличаются от спектров исходных стёкол (рис. 2, слева). Экстинкция в СКМ заметно возрастает из-за рассеивания света на образовавшихся кристаллитах. Полосы поглощения ионов неодима также претерпевают изменения: возрастает их интенсивность, проявляется расщепление, характерное для хлоридных кристаллов [3]. Наблюдаемые изменения предположительно связаны со сменой окружения ионов неодима с аморфного на кристаллическое, в частности  $\text{PbCl}_2$ .

Спектры люминесценции СКМ также существенно изменились по сравнению с исходными стёклами (рис. 2, справа). На сверхчувствительном переходе  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  штарковское расщепление линии на отдельные компоненты усилилось, а также наблюдалось сужение спектральных линий. Наблюдаемые изменения свидетельствуют об эффективном вхождении ионов  $Nd^{3+}$  в кристаллические фазы, в том числе фазу  $PbCl_2$  с низкой энергией фононов.

Работа выполнена с использованием научного оборудования ЦКП НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА.

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

### Список литературы

1. Bowman S. R., Shaw L. B., Feldman B. J., Ganem J. A 7- $\mu$ m praseodymium-based solid-state laser // IEEE J. Quantum Electronics (1996) V. 32. P. 646 - 649.
2. Jones I. K., Hömmerich U., Brown, E., Trivedi, S. B. Spectroscopic Properties of Pr-doped  $PbCl_2$  for Eye-Safe 1.6  $\mu$ m Laser Applications // Proceedings of SPIE - The Intern. Soc. for Opt. Engi. (2014) V. 8959. P. 1 - 6.
3. Brown E., Hömmerich U., Bluiett A. G., Trivedi S. B., Zavada J. M. Synthesis and spectroscopic properties of neodymium doped lead chloride // J. of App. Phys. (2007) V. 101, N 11, P. 1–7.
4. Kaminskii A. A., Eichler H. J., Findeisen J., Barta Ch. Room-Temperature High-Order Stimulated Raman Scattering and Stimulated Emission in Ultra-Low-Phonon Energy Orthorhombic  $PbCl_2:Nd^{3+}$  Crystal // Phys. Stat. Sol. (1998) V. 206, P. 3–4.
5. Kiprianov A.A., Karpukhina N.G. Oxyhalide silicate glasses // Glass Phys. and Chem. (2006) V. 32, P. 1–27.

# ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМОННЫХ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КВАНТОВЫХ ТОЧЕК СУЛЬФИДА СЕРЕБРА

**И.Г. Гревцева, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, А.С. Перепелица,  
В.Н. Дерепко, М.С. Асташкина, Е.А. Возгорькова, Л.Ю. Леонова**

*ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,  
394018, г. Воронеж, Университетская пл. 1. [grevtseva\\_ig@inbox.ru](mailto:grevtseva_ig@inbox.ru)*

Гибридные наноструктуры на основе полупроводниковых коллоидных квантовых точек (КТ), обладающие уникальными фотолюминесцентными свойствами, являются актуальными материалами для современных приложений нанофотоники (оптоэлектроника, фотовольтаика, маркирование в биомедицине, люминесцентная сенсорика) [1,2]. При этом высокий квантовый выход люминесценции и ее фотостабильность являются ключевыми параметрами, определяющими перспективу и возможность их практического применения в указанных выше приложениях нанофотоники [1,2].

В последние годы активно развиваются приемы управления люминесцентными свойствами КТ за счет плазмон-экситонного взаимодействия [3,4]. В результате плазмон-экситонного взаимодействия возникают условия для изменения вероятностей излучательных и безызлучательных переходов в КТ, за счет эффекта Перселла, для трансформации контура спектров экстинкции и люминесценции КТ в результате расщепления Раби, квантовой интерференции Фано [3-4]. Наиболее ярко указанные эффекты продемонстрированы в рамках техники «single molecule luminescence» преимущественно для КТ с экситонным механизмом люминесценции. Однако использование эффектов плазмон-экситонного взаимодействия в люминесцентной сенсорике требует понимания условий их проявления в люминесценции ансамблей КТ. Поскольку дисперсия КТ по размерам в ансамбле, расстояние между компонентами, концентрация, близость спектральных резонансов предполагают наличие «паразитных» процессов в значительной степени влияющих на проявление эффектов плазмон-экситонного взаимодействия в спектрально-люминесцентных свойствах ансамблей коллоидных КТ. Более того для коллоидных большинства составов коллоидных КТ установлены признаки

рекомбинационной люминесценции. При этом участие локализованных состояний, обусловленных наличием структурно-примесных дефектов КТ, во взаимодействии с плазмонными НЧ и их вклад в формирование «гибридных» люминесцентных свойств плазмон-экситонных наноструктур до сих пор остается не изученным.

В данной работе представлены результаты спектрально-люминесцентных свойств гибридных наноструктур на основе ансамбля коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , обладающих рекомбинационной люминесценцией при 900 нм, и плазмонных наностержней (НСт) Au.

Коллоидные КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  ( $2.8 \pm 0.5$  нм), пассивированные молекулами тиогликолевой кислоты (TGA), были получены в рамках водной методики синтеза [5]. Формирование НСт Au со средним соотношением длины к диаметру  $40 \pm 5$  на  $9 \pm 2$  нм, также осуществляли в рамках коллоидного синтеза в присутствии поверхностно активного вещества цетилтриметиламмония бромида (СТАВ) [6]. Геометрия и размеры НСт Au обеспечили значительное перекрытие пика продольного плазмонного резонанса со спектром люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  (рис. 1). Формирование гибридных структур осуществляли путем смешивания коллоидных растворов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  и НСт Au в молярном соотношении  $[v(\text{НСт})]:[v(\text{КТ})] \sim 10^{-4}$  м.д., обеспечивающим концентрационное соотношение НСт Au к КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  в пределах  $1:10^4$  шт, соответственно.

Обнаружено, что непосредственное взаимодействие компонентов плазмон-экситонных наноструктур приводит к значительному тушению интенсивности свечения КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  при неизменном времени жизни люминесценции, что вероятно может быть обусловлено фотоиндуцированным переносом заряда (PET) (рис. 1 (а), кривая 3 и 4). Взаимное расположение уровней размерного квантования КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  и уровня Ферми золота предполагает возможность реализации PET в данной гибридной системе (рис. 1 (б)). Реализации PET также может способствовать сложное химическое взаимодействие активных карбоксильных групп лиганда TGA, пассивирующего интерфейсы КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , с нитрогруппами в составе СТАВ, координирующего морфологию НСт Au, которое предполагает непосредственный контакт КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  и НСт Au. Отсутствие полной потери интенсивности свечения КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  и сохранение времени жизни люминесценции в данном случае, может быть обусловлено наличием в смеси КТ не

участвующих в процессах переноса заряда к НСт Au.

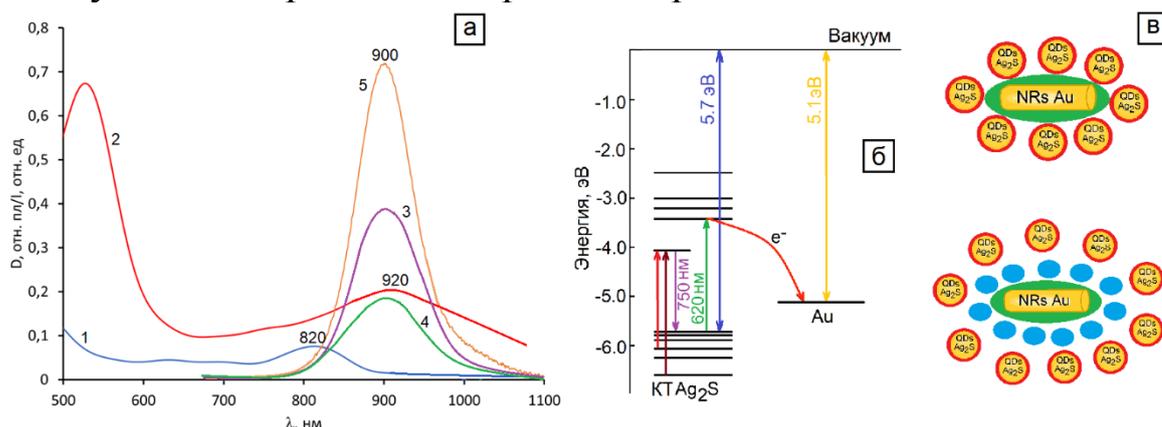


Рис. 1. (а) Спектр оптического поглощения КТ Ag<sub>2</sub>S (1) спектр экстинкции НСт Au (2). Спектры люминесценции КТ Ag<sub>2</sub>S (3) и их смесей с НСт Au в отсутствии (4) и в присутствии полимера (5). (б) Эмпирическая схема обмена электронным возбуждением между компонентами плазмон-экситонной смеси. (в) Схематическое представление гибридных ассоциатов на основе КТ Ag<sub>2</sub>S и НСт Au.

Пространственное разделение компонентов плазмон-экситонных наноструктур за счет дополнительного внесения в коллоидную смесь 40 мкл 10% раствора полимера (инертная фотографическая желатина) приводит к двукратному увеличению интенсивности рекомбинационной люминесценции КТ Ag<sub>2</sub>S (рис. 1 (а), кривая 3 и 5). Однако при этом наблюдается стремительная фотодеградация люминесценции КТ Ag<sub>2</sub>S. Незначительный рост интенсивности люминесценции может быть обусловлен высоким концентрационным соотношением НСт Au к КТ Ag<sub>2</sub>S (1:10<sup>4</sup> шт), что в свою очередь предполагает наличие КТ, свободных от взаимодействия с НСт Au, свечение которых также будет давать свой вклад в результирующие люминесцентные свойства плазмон-экситонных наноструктур. Последующее увеличение концентрации полимера в плазмон-экситонной смеси не оказывает заметного влияния на интенсивность люминесценции КТ Ag<sub>2</sub>S (рис. 1 (а), кривая 5). Такое поведение люминесцентных свойств КТ Ag<sub>2</sub>S свидетельствует о сложной картине проявления плазмон-экситонного взаимодействия в исследуемых смесях, ввиду одновременного проявления нескольких эффектов, например, таких как эффект Парселла, экситон-фононное взаимодействие, обмен электронными возбуждениями. Полученные данные, безусловно, требуют подробного экспериментального рассмотрения, включая теоретическое описание для каждого конкретного случая, что позволит оценить вклад плазмон-экситонных эффектов в общую картину излучательных свойств КТ Ag<sub>2</sub>S.

Работа поддержана грантом Президента РФ № МК-3746.2022.1.2

### **Литература**

1. M.A. Cotta. ACS Appl. Nano Mater. **3**(6), 4920–4924 (2020).
2. P.B. Milan, et al. Biotechnol J. **15** (12), 2000117 (2020).
3. R. Guo, et al. Opt. Express. **23**, 28206-28215 (2015).
4. S.N.Gupta, et al. Nat Commun. **12**, 1310 (2021).
5. O.V. Ovchinnikov, et. al. Optical and Quantum Electronics. **52**(4), 198 (2020).
6. I. Grevtseva, et al. Opt. Express. **30**, 4668-4679 (2022).

# ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КВАНТОВЫХ ТОЧЕК $\text{Ag}_2\text{S}$

В.С. Гурченко, А.И. Шевченко, А.И. Дмитриев, А.С. Мазин

*Физико-технический институт Крымского федерального университета  
им. В.И. Вернадского, Россия, 295007, Симферополь, просп. Ак.  
Вернадского, 4*

*Тел. (3652)608260, e-mail: mazinovas@cfuv.ru*

**Abstract.** The paper considers the optical and electrical properties of silver sulfide quantum dots. The procedure for obtaining, synthesis, and also the results of optical and IR spectroscopy of quantum dots of silver sulfide ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) are described. An analysis of the electrical properties of thin films of quantum dots in the ITO- $\text{Ag}_2\text{S}$ -Al sandwich structure has been carried out. The resulting structures have rectifying light-voltage characteristics.

**Аннотация.** В работе рассмотрены оптические и электрические свойства квантовых точек сульфида серебра. Описана методика получения, синтез, а также результаты оптической и ИК-спектроскопии квантовых точек сульфида серебра ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ). Проведён анализ электрофизических свойств тонких пленок квантовых точек в сэндвич-структуре ITO- $\text{Ag}_2\text{S}$ -Al. Полученные структуры имеют выпрямляющие световые вольт-амперные характеристики.

На сегодняшний день квантовые точки (КТ) вызывают большой интерес благодаря их новым структурным, оптическим и электрическим свойствам. Квантовые точки реализованные на основе Cd и Pb обладающие исключительными свойствами, в том числе излучающими в видимом и ближнем ИК-диапазоне являются наиболее широко изученными, однако такого рода квантовые точки обладают высокой токсичностью, присущей кадмию и свинцу [1]. Использование квантовых точек на основе сульфида серебра позволяет сочетать в себе преимущества и высокую эффективность КТ, а также малую токсичность. На сегодняшний день применение  $\text{Ag}_2\text{S}$  актуально, благодаря его химическим и электрофизическим характеристикам, таким как химическая стабильность, высокий коэффициент поглощения [2, 3], фотолюминесценция [4], а также

фотокаталитические свойства [5]. В частности КТ на основе сульфида серебра находят применение в солнечных элементах [2, 6, 7], детекторах и сенсорах инфракрасного излучения [8, 9], диодах с барьером Шоттки [10, 11]. Формирование гибридных наноструктур на основе полупроводниковых коллоидных квантовых точек и наночастиц благородных металлов позволяет управлять люминесцентными свойствами КТ, изменять квантовый выход и время жизни люминесценции [12]. Целью данной работы является исследование спектральных и электрических свойств тонких пленок квантовых точек  $\text{Ag}_2\text{S}$  покрытых молекулами (3-меркаптопропил)-триметоксисилан (МРТМС) и декорированных наночастицами Au.

Квантовые точки  $\text{Ag}_2\text{S}$ , были приготовлены методом водного синтеза [13]. Осуществлялось смешивание водных растворов  $\text{AgNO}_3$  и МРТМС в молярных соотношениях 1:2 при pH 10. Далее в реакцию смесь вносили водный раствор  $\text{Na}_2\text{S}$  в молярном соотношении к  $\text{AgNO}_3$  - 0.6:1, соответственно. Отдельно синтезировали плазмонные наночастицы Au средним размером  $\sim 2 - 3$  нм [13, 14]. Далее осуществляли смешивание коллоидных растворов Au и  $\text{Ag}_2\text{S}$  в соотношении  $\sim 6 : 1$  ( $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/\text{Au}$ ) [13, 14]. Формирование тонких пленок осуществлялось методом полива [15]. Последующий анализ поверхности осуществлялся при помощи микроинтерферометра ЛОМО Мии-4М (вставка рис. 1а).

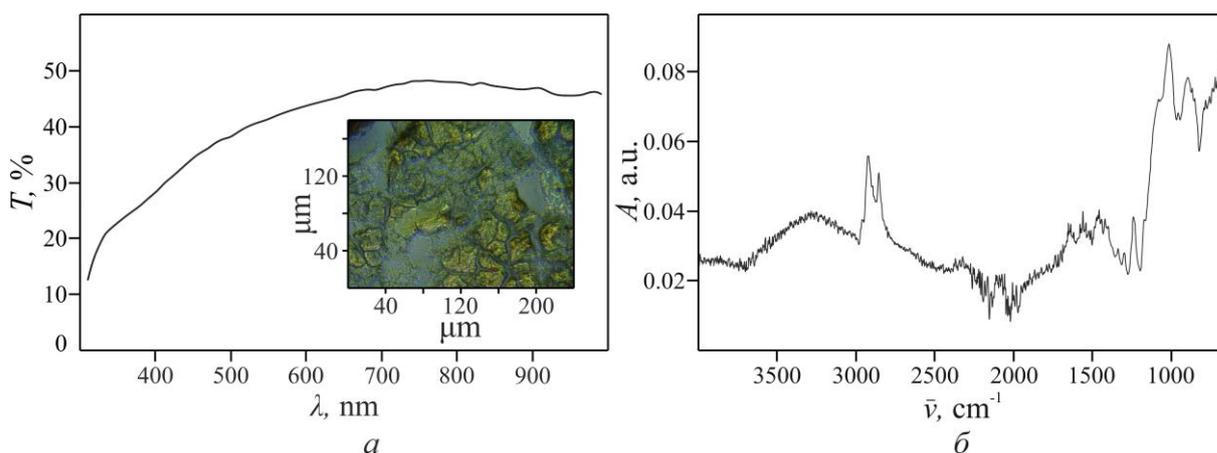


Рис.1. Спектры пропускания (а) и ИК-спектроскопия (б) тонких пленок  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

Исследование спектров пропускания пленок сульфида серебра осуществлялось с использованием фотометра КФК-3, в диапазоне длин волн от 315 до 990 нм (рис. 1а). Прослеживается плавное

увеличение коэффициента пропускания до 48% с максимумом при 760 нм.

Исследование ИК-спектров тонких пленок  $\text{Ag}_2\text{S}$  осуществлялось на ИК-фурье-спектрометре Agilent Cary 630 в диапазоне пространственных частот  $650\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ . Отметим значительное количество пиков, обусловленное сложностью формирования плекситонных наноструктур (рис. 1б).

Формирование оболочки  $\text{SiO}_2$  на поверхности КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  подтверждено пиками поглощения колебаний силоксановых ( $1103\text{ см}^{-1}$  ( $\nu(\text{Si-O-Si})$ ),  $1023\text{ см}^{-1}$  ( $\nu(\text{Si-O-Si})$ ) и  $800\text{ см}^{-1}$  ( $\delta(\text{Si-O-Si})$ ) и силанольных групп  $3260\text{ см}^{-1}$  ( $\nu(\text{SiOH})$ ) и  $928\text{ см}^{-1}$  ( $\delta(\text{SiOH})$ ). Формирование АРТМС подтверждается появлением в ИК спектре характеристичных колебаний групп  $\text{NH}_3^+$  ( $3140\text{ см}^{-1}$  и  $3049\text{ см}^{-1}$   $\nu(\text{NH}_3^+)$ ,  $1485\text{ см}^{-1}$ ,  $1450\text{ см}^{-1}$  и  $1408\text{ см}^{-1}$   $\delta(\text{NH}_3^+)$ ) и  $\text{NH}_2$  ( $3401\text{ см}^{-1}$  и  $3233\text{ см}^{-1}$   $\nu(\text{NH})$ ,  $1658\text{ см}^{-1}$   $\delta(\text{NH})$ ). Адсорбция наночастиц Au на поверхности КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  осуществляется за счет взаимодействия аминогрупп АРТМС с металлом.

Проводящие свойства в режиме постоянного тока исследовались при помощи анализатора полупроводников Keysight B1500A с использованием экранирующей камеры. В качестве контактной группы были выбраны наиболее распространенные материалы: алюминий и оксид индия-олова (ИТО). В качестве источника освещения использовалась светодиодная матрица, спектр излучения которой соответствовал 400-950 нм.

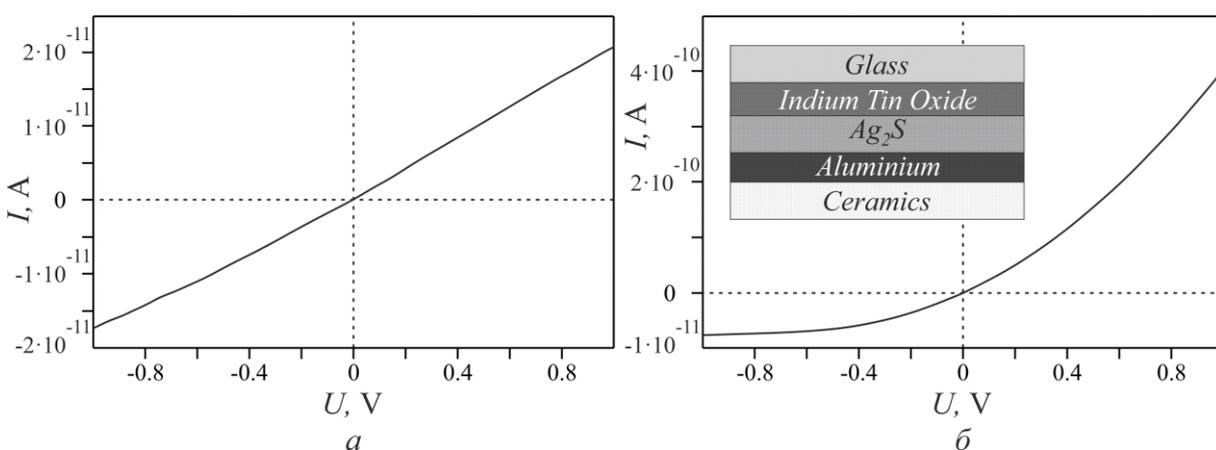


Рис. 2. Темновые (а) и световые (б) вольтамперные характеристики сэндвич-структуры ИТО- $\text{Ag}_2\text{S}$ -Al.

Темновые измерения ВАХ тонких пленок  $\text{Ag}_2\text{S}$  показали линейную, симметричную характеристику относительно нулевых напряжений и токов, при обратных токах 18 пА и прямых 20 пА

(рис. 2а). Световое воздействие на структуру ИТО-Ag<sub>2</sub>S-Al привело к увеличению силы тока при прямом напряжении в 20 раз: значения обратных токов составили 70 пА, а прямых — 0.4 нА (рис. 2б). Общий вид зависимостей тока от напряжения – нелинейный, ВАХ проявляет экспоненциальный характер. Таким образом, наше исследование показывает, что КТ Ag<sub>2</sub>S покрытые молекулами (3-меркаптопропил)-триметоксисилан (МРТМС) и декорированные наночастицами Au имеют хороший потенциал для применения в органической оптоэлектронике.

### Литература

1. Tsoi K.M., Dai Q., Alman B.A., Chan W.C.W. // *Accounts of Chemical Research*. (2012) V.46. №3. pp.662-671.
2. Jadhav U.M., Patel S.N., Patil R.S. // *Res. J. Chem. Sci.* (2013) V.3. №7. pp.69-74.
3. Ruiz D., del Rosal B., Acebron M., Palencia C., Sun C., Cabanillas-Gonzalez J., Lopez-Haro M., Hungria A.B., Jaque D., Juarez B.H. // *Adv. Funct. Mater.* (2016) V.27. pp.1604629.
4. Smirnov M.S., Ovchinnikov O.V. // *Journal of Luminescence*. (2020) V.227. pp.117526.
5. Gao H., Wang F., Wang S., Wang X., Yi Z., Yang H. // *Materials Research Bulletin*. (2019) V.115. pp.140-149.
6. Mir W.J., Swarnkar A., Sharma R., Katti A., Adarsh K.V., Nag A. // *J. Phys. Chem. Lett.* (2015) V.6. pp.3915–3922.
7. Chand S., Sharma E., Sharma P. // *Journal of Alloys and Compounds*. (2019) V.770. pp.1173-1180.
8. Tretyakov I., Svyatodukh S., Perepelitsa A., Ryabchun S., Kaurova N., Shurakov A., Smirnov M., Ovchinnikov O., Goltsman G. // *Nanomaterials*. (2020) V.10. №5. pp.861.
9. Zamiri R., Abbastabar Ahangar H., Zakaria A., Zamiri G., Shabani M., Singh B., Ferreira J.M.F. // *Chemistry Central Journal*. (2015) V.9. №1.
10. Wang L., Lu M., Wang X., Yu Y., Zhao X., Lv P., Song H., Zhang X., Luo L., Wu C., Zhang Y., Jie J. // *J. Mater. Chem. A*. (2013) V.1. pp.1148.
11. Badali Y., Azizian-Kalandaragh Y., Akhlaghi E.A., Altindal S. // *Journal of Electronic Materials*. (2020) Vol.49. №1. pp.444–453.

12. Grevtseva I.G., Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S., Perepelitsa A.S., Chevychelova T.A., Derepko V.N., Osadchenko A.V., Selyukov A.S. // RSC Adv. (2022) V.12. pp.6525.

13. Grevtseva I.G., Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S., Kondratenko T.S., Perepelitsa A.S., Hussein A.M.H. // Optics and spectroscopy. (2022) V.130. №3.

14. Grevtseva I.G., Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S., Tikhomirov S.A., Ponyavina A.N., Binh N.Th., Minh Ph.H., Turishchev S.U., Chuvenkova O.A. // Bulletin RAS. Physics. (2022) V.86. №6. pp.823-827.

15. Гусев А.Н., Мазинов А.С., Шевченко А.И., Тютюник А.С., Гурченко В.С., Брага Е.В. // Прикладная физика (2019) №6. С.48-53.

# ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ИОНОВ ВАНАДИЯ И ЖЕЛЕЗА В $\text{Na}_5\text{AlF}_2(\text{PO}_4)_2$

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

*Уральский федеральный университет, Институт естественных наук и математики, Россия, 620000, Екатеринбург, пр. Ленина, 51  
e-mail: [vladimir.vazhenin@urfu.ru](mailto:vladimir.vazhenin@urfu.ru) тел.(343)3899723*

**Abstract.** In a trigonal  $\text{Na}_5\text{AlF}_2(\text{PO}_4)_2$  crystal, uncontrolled  $\text{V}^{4+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  impurity centers of triclinic symmetry were studied. The parameters of the spin Hamiltonians are determined both in the laboratory and in the local coordinate systems. The localization of the studied centers is discussed.

В работах [1-2] сообщалось о исследовании методом ЭПР монокристалла  $\text{Na}_5\text{AlF}_2(\text{PO}_4)_2$  (NAPF), легированного хромом. Авторами были исследованы интенсивные спектры трехзарядных ионов хрома, локализованных в триклинных позициях  $\text{Al}^{3+}$ , а также были детектированы переходы ионов ванадия и сигналы не идентифицированных центров. Данная работа посвящена исследованию центров  $\text{V}^{4+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , обнаруженных ранее в NAPF.

Монокристаллы  $\text{Na}_5\text{AlF}_2(\text{PO}_4)_2$ , легированные хромом, были выращены в Институте кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН методом кристаллизации из раствора-расплава. Измерения проводились при комнатной температуре на спектрометре ЭПР X-диапазона EMX Plus Bruker.

Исследования кристаллической структуры  $\text{Na}_5\text{AlF}_2(\text{PO}_4)_2$  проведены авторами [3-4] в процессе поиска новых суперионных материалов с проводимостью за счет переноса ионов натрия. Структура кристалла (пространственная группа  $(P\bar{3}(C_{3i}^1))$ ) содержит шесть независимых позиций ионов натрия, имеющих координационное число шесть. Ионы алюминия имеют одну позицию с симметрией  $\bar{1}(C_i)$  и окружены четырьмя кислородами и двумя фторами [3-4], фосфор также имеет одну позицию в кислородном тетраэдре с локальной симметрией  $1(C_1)$ .

На рис. 1 приведено ориентационное поведение положений переходов центров ванадия в NAPF. Отсутствие других

электронных переходов и слабая анизотропия g-фактора позволяют считать

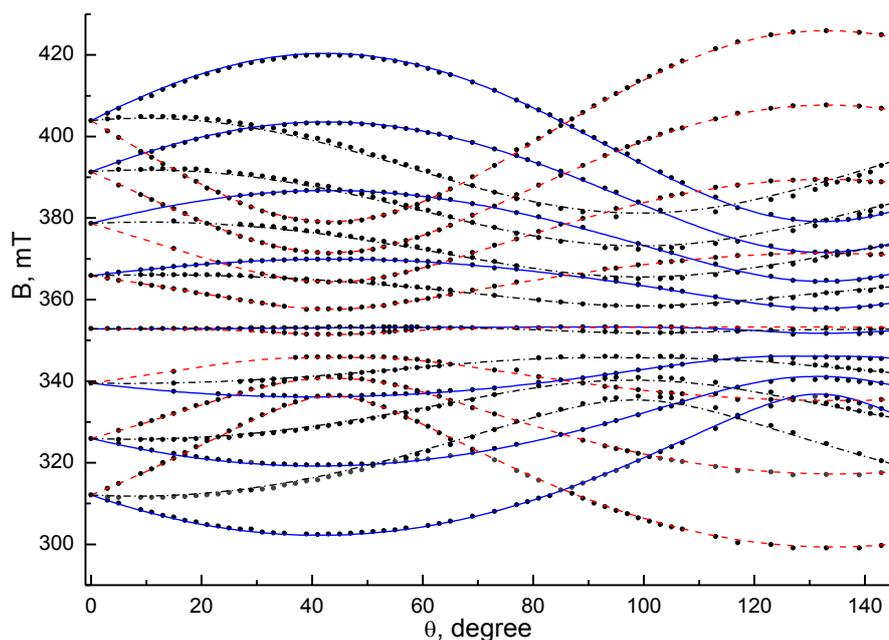


Рис. 1. Угловая зависимость в плоскости ZX положений компонент сверхтонкой структуры переходов трех центров  $V^{4+}$ , связанных операциями  $C_3$ . Ось  $Z \parallel c \parallel C_3$ , ось  $Y$  отстоит от кристаллографической оси  $b$  на угол  $\Delta\varphi = +12.5^\circ$ . Сплошные синие кривые -  $\varphi=0^\circ$ , штриховые красные -  $\varphi=120^\circ$ , пунктирные черные -  $\varphi=240^\circ$ .

этот центр обусловленным ионом  $V^{4+}$  с электронным спином  $S=1/2$  и ядерным  $I=7/2$ . Ориентационное поведение спектра  $V^{4+}$  описывалось спиновым гамильтонианом триклинной симметрии

$$H_{sp} = \beta(\mathbf{B}g\mathbf{S}) + \mathbf{SAI} + g_N\beta_N\mathbf{BI} \quad (1)$$

Только при учете всех компонент тензоров  $\mathbf{g}$  и  $\mathbf{A}$  удалось описать экспериментальную зависимость со среднеквадратичным отклонением 4.6 МГц. Путем диагонализации тензоров  $\mathbf{g}^2$  и  $\mathbf{A}^2$  в локальной системе координат (в главных осях) получены следующие величины тензоров:

$$g_{xx} = 1.936, g_{yy} = 1.958, g_{zz} = 1.962, A_{xx} = 165.2, A_{yy} = 174.5, A_{zz} = 510.2 \text{ МГц.}$$

В работах [1-2], рассматривалась возможность замещения ионом  $V^{4+}$  позиций алюминия и натрия. Однако авторами [5] в системах  $MZr_2(VO_4)_x(PO_4)_{3-x}$ , (где  $M$  – щелочной металл) были обнаружены смешанные ванадат-фосфаты, каркас которых построен из статистически заселенных атомами ванадия и фосфора кислородных тетраэдров. В связи с этим в NAF наиболее вероятно замещение ионом примесного ванадия позиции фосфора.

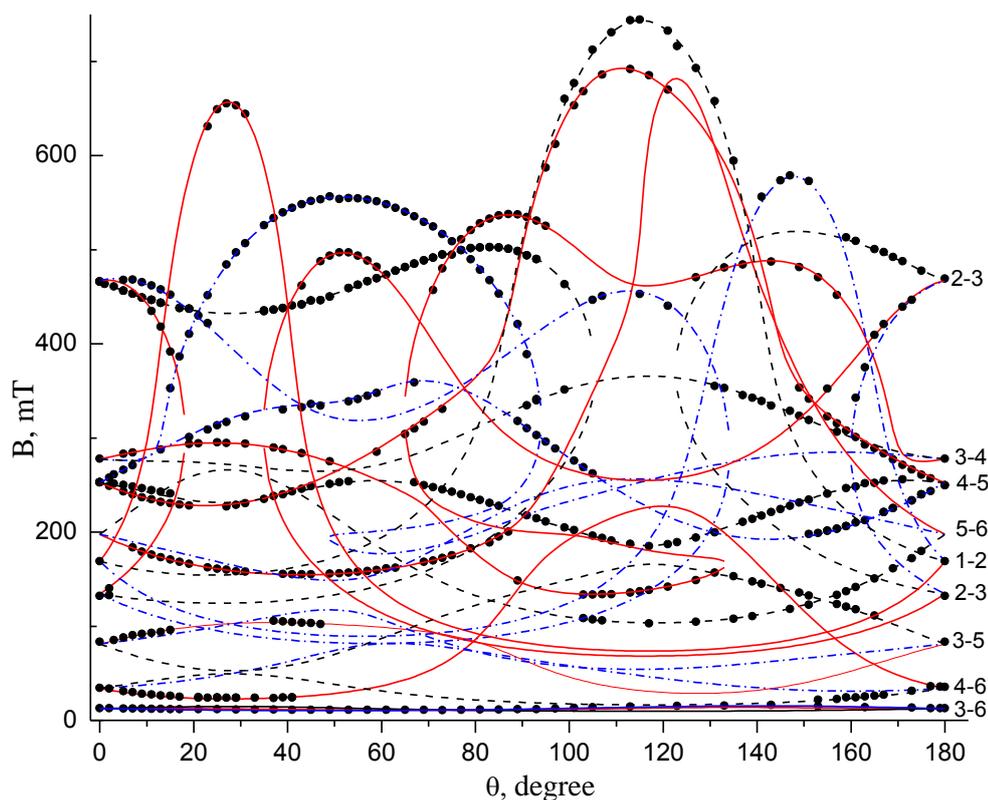


Рис.2. Ориентационное поведение в плоскости ZX положений переходов трех центров  $Fe^{3+}$ , точки – эксперимент, кривые – расчет, красные сплошные -  $\varphi=0^\circ$ , синие штриховые -  $\varphi=120^\circ$ , черные штрихпунктирные -  $\varphi=240^\circ$ .

Среди не идентифицированных ЭПР сигналов (рис. 2 в [2]) нам удалось выделить группу переходов (рис. 2) и описать ее поведение спиновым гамильтонианом триклинной симметрии [6] с электронным спином  $S=5/2$ :

$$H_{sp} = \beta(\mathbf{B}g\mathbf{S}) + \frac{1}{3} \cdot \sum_m (b_{2m} O_{2m} + c_{2m} \Omega_{2m}) + \frac{1}{60} \cdot \sum_m (b_{4m} O_{4m} + c_{4m} \Omega_{4m}) \quad (2)$$

Параметры, в МГц	Z  c	В главных осях тензора второго ранга
$b_{20}$	680	-4283*
$b_{21}$	9715	0
$b_{22}$	-4299	1330
$c_{21}$	858	0
$c_{22}$	-3627	0

\*Знак  $b_{20}$  не определялся.

Учитывая величину спина этого центра, отсутствие сверхтонкой структуры и факт наблюдения его при комнатной температуре можно утверждать, что указанный центр является ионом  $Fe^{3+}$ , заместившим позицию алюминия.

Параметры тонкой структуры центров  $\text{Fe}^{3+}$  второго ранга, полученные в результате процедуры fitting с учетом 431 положения переходов трех центров, связанных операцией  $C_3$ , приведены в таблице, там же представлены значения этих параметров в главных осях, где тензор становится диагональным.

В работе обсуждается соотношение главных осей тензоров второго и четвертого рангов (2) с элементами псевдосимметрии кислородных октаэдров.

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

### Литература

1. В.А. Важенин, А.П. Потапов, А.В. Фокин, М.Ю. Артёмов. ФТТ **63**, 1915 (2021).
2. В.А. Важенин, А.П. Потапов, А.В. Фокин, М.Ю. Артёмов. Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы XXVII Международ. науч. конф. – Краснодар: Кубанский госуниверситет, 2021, с. 45-48.
3. J. Arlt, M. Jansen, H. Klassen, G. Schimmel, G. Heymer. Z. anorg. allg. Chem. **547**, 179 (1987).
4. D.M. Poojary, A. Clearfield, V.A. Timofeeva, S.E. Sigaryov. Solid State Ionics **73**, 75 (1994).
5. В. И. Петьков, М. В. Суханов, А. С. Шипилов, В. С. Куражковская, Е. Ю. Боровикова, Н. В. Сахаров, М. М. Ермилова, Н. В. Орехова. Журнал неорганической химии. **58**, 1139 (2013).
6. С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М., Наука, 1972, С. 121.

# ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО ОКРУЖЕНИЯ НА ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННУЮ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК PbS

А.С. Перепелица, К.С. Чирков, С.В. Асланов

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Россия, 39406, г. Воронеж, Университетская площадь, 1. [a-perpelitsa@yandex.ru](mailto:a-perpelitsa@yandex.ru)

В настоящее время в научной и технической литературе большое внимание уделяется исследованиям в области разработки активных соединений для фотокатализа на основе наночастиц широкозонных полупроводников ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  и др.), обеспечивающие эффективное фотоиндуцированное разделение носителей заряда и генерацию активных форм кислорода [1]. Большинство используемых в качестве фотокатализаторов соединений, в том числе наиболее часто используемые наночастицы (НЧ)  $\text{TiO}_2$ , обладают оптическим поглощением, ограниченным УФ-областью, что делает актуальным разработку методик их фотосенсибилизации в видимом диапазоне [1].

Перспективным способом сенсибилизации НЧ-фотокатализаторов является создание ассоциатов с полупроводниковыми коллоидными квантовыми точками (КТ) различного состава [1]. В ряде работ [2] было показано, что эффективность сенсибилизации при этом в значительной степени зависит от поверхностного окружения КТ (тип молекул пассиватора, наличие полупроводниковых или диэлектрических оболочек и др.), в свою очередь влияющего на структуру локализованных состояний в КТ. Это делает актуальными исследования структуры локализованных состояний в КТ, предназначенных для сопряжения с НЧ  $\text{TiO}_2$ .

В данной работе исследовано влияние поверхностного окружения на структуру мелких локализованных состояний в коллоидных КТ PbS методом термостимулированной люминесценции (ТСЛ). Объектами исследования служили коллоидные КТ PbS, приготовленные в водных растворах меркаптокислот (тиогликолевая (PbS/TGA), 2-меркаптопропионовая (PbS/2-MPA) и 3-меркаптопропионовая (PbS/3-MPA)).

Согласно данным структурных исследований, выполненных с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Libra 120 Plus (Carl Zeiss, Германия) средний размер частиц составлял для КТ PbS/TGA –  $2.9 \pm 0.5$  нм, для КТ PbS/2-MPA –  $3.1 \pm 0.7$  нм и для КТ PbS/3-MPA –  $2.7 \pm 0.4$  нм (рис. 1а).

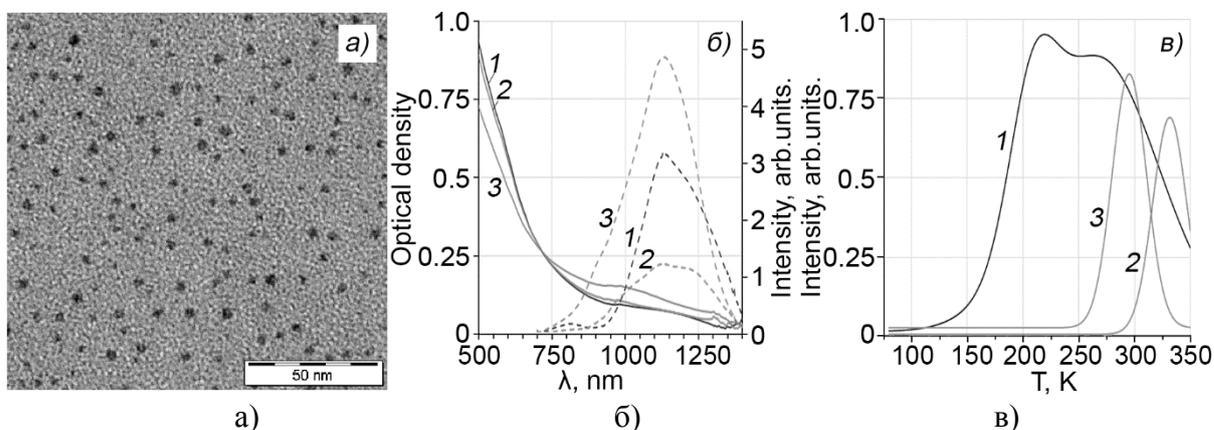


Рис. 1. ПЭМ-изображение (а), спектры оптического поглощения (сплошные кривые) и фотолюминесценции (пунктирные кривые) (б) и кривые термовысвечивания (в) коллоидных КТ: 1 – PbS/TGA; 2 – PbS/2-MPA; 3 – PbS/3-MPA

Спектры оптического поглощения всех приготовленных образцов представляют собой широкие бесструктурные полосы со слабыми особенностями в районе 1000 нм, соответствующих экситонному переходу (рис. 1б, сплошные кривые). Для исследованных образцов зарегистрирована фотолюминесценция с максимумом в районе 1140 нм (рис. 1б, пунктирные кривые). В случае КТ PbS/2-MPA и PbS/TGA спектры люминесценции имеют явную асимметрию с длинноволновой стороны. Полуширина полос в зависимости от типа пассиватора составляла 275 нм (0.25 эВ) для КТ PbS/TGA, 345 нм (0.33 эВ) для КТ PbS/2-MPA и 270 нм (0.27 эВ) для КТ PbS/3-MPA. Стоксов сдвиг максимума люминесценции относительно особенности в оптическом поглощении составлял 140 нм ( $\sim 0.15$  эВ). Согласно литературным данным [3, 4], люминесценция в КТ PbS происходит в результате излучательной рекомбинации электрона, локализованного на мелкой ловушке, со свободной дыркой.

Структура мелких локализованных состояний исследована методом ТСЛ [5]. Для КТ PbS в водных растворах пассиваторов установлено наличие полос термовысвечивания в области температур 150-350К (рис. 1в), полученные как разница между температурной зависимостью интенсивности люминесценции при плавном

отогреве образца и его охлаждении. Характерной особенностью зарегистрированных кривых термовысвечивания является зависимость их структуры от типа молекул пассиватора.

Так для КТ PbS/TGA наблюдается широкая полоса термовысвечивания, качественно аппроксимируемая двумя гауссовыми пиками с максимумами в районе 220 К и 270 К. В случае КТ PbS/2-МРА и КТ PbS/3-МРА наблюдаются узкие пики с максимумами 330 К и 295 К соответственно. Наблюдаемое термовысвечивание обусловлено освобождением носителей заряда с мелких локализованных состояний, напрямую не участвующих в формировании излучательной рекомбинации в КТ PbS. Опираясь на данные о природе люминесценции в КТ PbS [3, 4] было сделано предположение о том, что обнаруженные методом ТСЛ локализованные состояния являются дырочными ловушками. На основе данного предположения построена кинетическая модель, аналогичная модели для КТ Ag<sub>2</sub>S [5], с помощью которой выполнена оценка глубин данных состояний (таб. 1).

Таблица 1. Параметры КТ PbS в различных пассиваторах.

Тип образца	$\langle d \rangle$ , нм	$E_g^{eff}$ , эВ	$E_{lum}^{max}$ , эВ	Глубина уровня	
				$E_3$ , нм	$E_4$ , нм
КТ PbS/TGA	2.9±0.5	1.25±0.01	1.09±0.01	0.125	0.135
КТ PbS/2-МРА	3.1±0.7	1.25±0.01	1.09±0.01	-	0.145
КТ PbS/3-МРА	2.7±0.4	1.25±0.01	1.09±0.01	-	0.140

Таким образом, в ходе проведенных экспериментов для КТ PbS, синтезированных в водных растворах TGA, 2-МРА и 3-МРА и обладающих люминесценцией с максимумом в районе 1140 нм, в диапазоне температур 80-350 К было обнаружено наличие пиков термовысвечивания, положение максимумов и структура которых зависит от типа пассивирующих молекул. Существование данных пиков обусловлено наличием локализованных состояний, не участвующих в формировании излучательной рекомбинации. С помощью кинетической модели была проведена оценка глубин локализованных состояний, ответственных за формирование данных пиков термовысвечивания. Полученные данные будут использованы при разработке методик сопряжения КТ PbS с НЧ TiO<sub>2</sub>.

Исследование поддержано Грантом Президента РФ МК-4406.2022.1.2.

## Литература

1. In Micro and Nano Technologies, Nanotechnology and Photocatalysis for Environ-mental Applications / ed. M. Tahir, M. Rafique, M. Rafique. Amsterdam: Elsevier Inc., 244 p., 2020.
2. Овчинников О.В. и др. ФТТ. **63**, С. 1766 (2021).
3. Xiong Y. et al. Opt. express, **25**, P. 6875 (2017).
4. Kim D.G. et al. J. Lumin. **119-120**, P. 214 (2006).
5. Perepelitsa A.S. et. al. J. Lumin. **198**, P. 357 (2018).

# КВАНТОВЫЙ КОМПЬЮТЕР НА БАЗЕ ИМПЛАНТИРОВАННЫХ В НЕОРГАНИЧЕСКИЙ КРИСТАЛЛ ИОНОВ ЛАНТАНИДОВ И ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

К.К. Пухов<sup>1</sup>, S.K. Sekatskii<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,  
Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова д. 38, корп. 4,  
тел.: +7(499)5038777(доб.273), факс: (499)1350267, e-мейл: [pukhov@lst.gpi.ru](mailto:pukhov@lst.gpi.ru)*

<sup>2</sup> *Laboratory of Biological Electron Microscopy (LBEM), IPHYS, Swiss  
Federal Institute of Technology (EPFL), and Dept. of Fundamental Biology,  
Faculty of Biology and Medicine, University of Lausanne, BSP-419, CH-1015  
Lausanne, Switzerland. e-mail: [serguei.sekatski@epfl.ch](mailto:serguei.sekatski@epfl.ch)*

**Abstract.** Here we consider the quantum computer hardware based on lanthanide and transition metal ions implanted in inorganic crystals. In a two-level approximation, ions are considered as qubits occupying the state  $|0\rangle$  if unexcited and  $|1\rangle$  if excited. A distinctive feature of the device is the use of the Stark effect to control qubits.

Здесь мы рассматриваем квантовый компьютер на основе ионов лантанидов (Ln) и переходных металлов, имплантированных в неорганические кристаллы. В двухуровневом приближении ионы рассматриваются как кубиты, находящиеся в состоянии  $|0\rangle$ , если не возбуждены, и  $|1\rangle$ , если возбуждены. Для изменения энергии состояний  $|0\rangle$  и  $|1\rangle$  используется эффекта Штарка [1]. Внешнее электрическое поле создается электродами, расположенными над ионами Ln. Отличительной особенностью устройства, является расположение электродов перпендикулярно проводящей заземлённой пластине. Это позволяет применить метод изображений [1-2] для расчёта характеристик электрода, требуемых для создания должного (необходимого) энергетического зазора между основным ( $|0\rangle$ ) и возбужденным ( $|1\rangle$ ) состояниями.

Люминесцентные свойства неорганических кристаллов, активированных ионами лантанидов ( $\text{Ln}^{3+}$ ) и ионами переходных металлов в течение многих десятилетий привлекают внимание исследователей. Особенно большое внимание уделяется неорганическим кристаллом, активированных ионами лантанидов, активированным ионами  $\text{Ln}^{3+}$ , что обусловлено их уникальными люминесцентными свойствами: узкие спектральные линии,

относительно большие времена жизни (в диапазоне 1-100 миллисекунд), большие стоксовый и антистоксовый сдвиги, высокий квантовый выход, высокая стойкость к фотообесцвечиванию и низкая токсичность [3-7].

Эти свойства делают их привлекательными для множества разнообразных применений: от биосенсоров до однофотонных источников для квантовой информатики.

### Принцип работы

Принцип действия предложенного устройства иллюстрируется рисунком ниже.

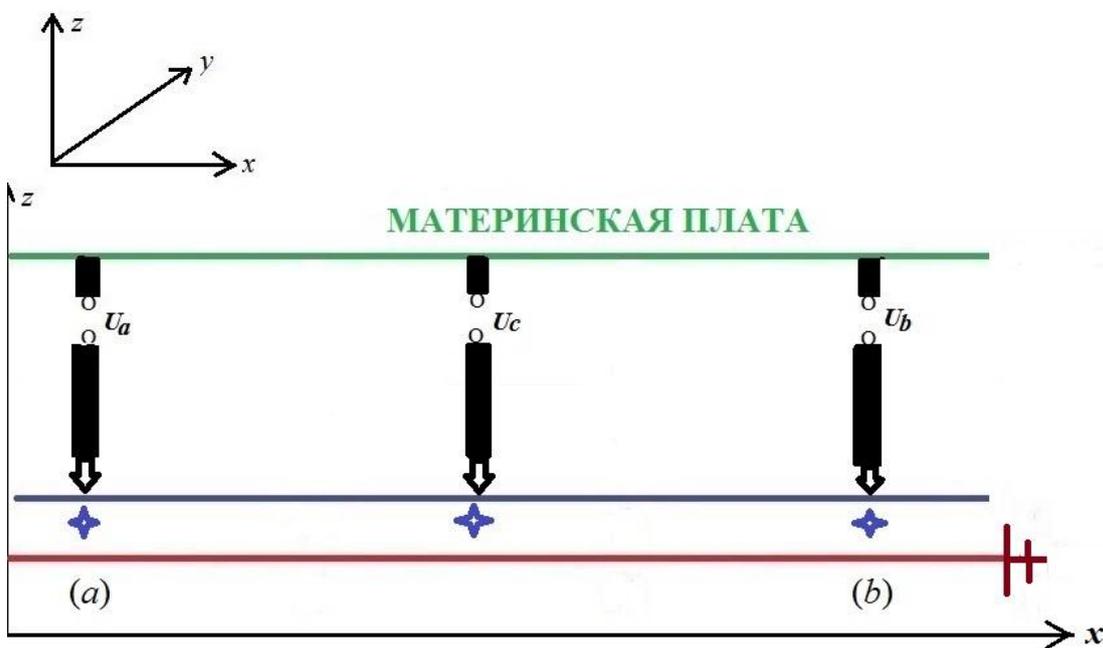


Рис.1. Планарная технология. Базовый элемент (Строительный блок квантового компьютера - кубиты).

Верхняя горизонтальная линия (зелёная полоска на Рис.1.) - поперечный срез диэлектрической пластины (материнской платы) с нанесёнными на ней соединительными проводниками, образующими логические элементы квантовой логической сети (КЛС). К материнской плате присоединены (механически и электрически) электроды с наконечниками (обозначены чёрным цветом на Рис.1.).

Основной задачей данной статьи является определение параметров электрода и его наконечника, требуемых для контроля

энергетического зазора между основным ( $|0\rangle$ ) и возбужденным ( $|1\rangle$ ).

Чтоб организовать КЛС сети на каждый электрод подаётся по заданной программе с классического компьютера своё индивидуальное электрическое напряжение. (Отметим, что значения  $U_a$ ,  $U_b$ ,  $U_c$  могут быть положительными, нулевыми и отрицательными). Красная полоска на **Рис.1.** представляет вертикальный срез плоскостью  $(z, x)$  проводящей заземленной пластины, расположенной в плоскости  $(x, y)$ . На эту, механически твердую и жёсткую заземлённую пластину, настиляется кристаллический диэлектрик с имплантированными в соседние кристаллические ячейки ионы  $\text{Ln}^{3+}$  (синие четырёхугольные звезды). Это для того, чтобы ослабить межцентровое взаимодействие ионов. Учитывается при этом, что длина волны управляющего лазера много больше размеров кристаллической ячейки. В этом случае можно использовать дипольное приближение.

Наконечник электрода представляет собой острие с большим радиусом кривизны  $R$ . Это остриё располагается в непосредственной близости (порядка десяти боровских радиусов) к ядру иона  $\text{Ln}^{3+}$ .

Поверх этой заземлённой пластины настиляется диэлектрик с высоким напряжением пробоя и с тем же  $\epsilon$ , что и кристаллическая плёнка с ионами  $\text{Ln}^{3+}$ . Этим избегается преломление силовых линий на границе из раздела (синяя полоска на **Рис.1.**). На проводящую пластину нанесена диэлектрическая плёнка (не показана на **Рис.1.**) для предотвращения помех от отражений лазерных импульсов на рабочей частоте лазера.

### Обсуждение и заключение

Для вычисления напряженности статического электрического мы воспользовались моделью прямого длинного цилиндрического проводника радиуса  $D_1/2$  и длиной  $\ell$  ( $\ell/2/D_1 \gg 1$ ). Наконечник цилиндра моделировался круговым усечённым конусом ( $D_1$  - верхний диаметр,  $D_2$  - нижний), сопряжённого с полусферой радиуса  $R$  (см. **Рис.2.**).

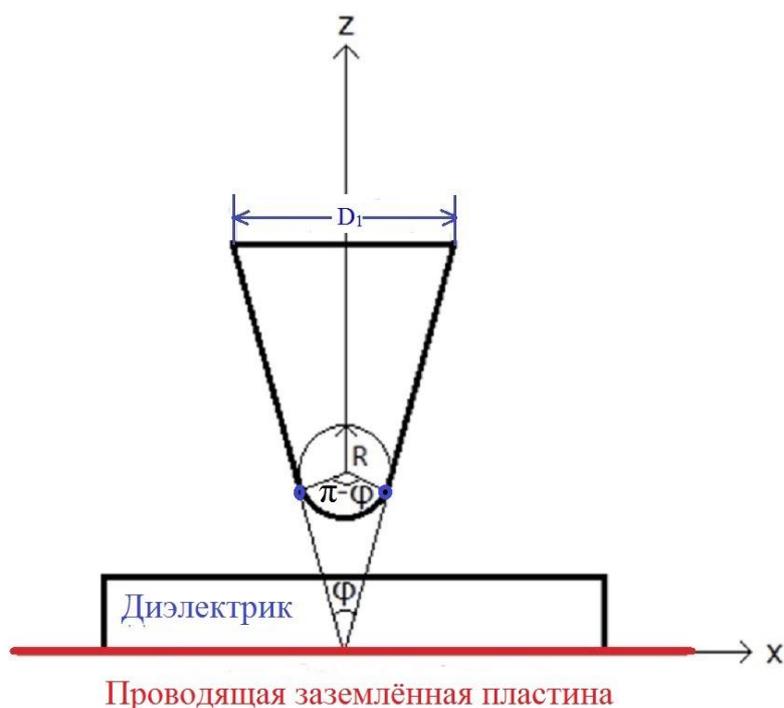


Рис.2. Модель наконечника электрода: круговой усечённый конус, сопряжённый с полусферой радиуса  $R$ .  $D_1$  - верхний диаметр конуса. Нижний диаметр  $D_2$  равен расстоянию между точками сопряжения конуса с полусферой (точки сопряжения отмечены синим цветом).

Найдено, что в этой модели выражение для электрической ёмкости  $C$  даётся выражением

$$C = \ell / \ln(4\ell / D_1) . \quad (1)$$

Фактически это уравнение (4.18) из книги [1], записанное в форме, удобной для дальнейших расчетов характеристик предлагаемого устройства.

### **Напряженность статического электрического поля, действующего на ионы $\text{Ln}^{3+}$ . Расчёт.**

Для расчётов воспользуемся электростатической теоремой Гаусса и следствиями из неё. Ниже дана её интегральная форма [1-2]:

$$\Phi \equiv \iint_s \mathbf{E} ds = 4\pi Q . \quad (2)$$

Здесь  $\Phi$  – поток вектора напряженности электрического поля  $\mathbf{E}$  через поверхность проводника  $S$ ;  $Q$  – заряд проводника;  $ds = n ds$ ,

где  $\mathbf{n}$  – внешняя нормаль к поверхности проводника. Электрическое поле в электростатике всегда перпендикулярно к поверхности проводника. Т.о., (2) представимо в форме

$$\oint_s E_n ds = 4\pi Q, \quad (3)$$

где  $E_n$  – нормальная компонента вектора  $\mathbf{E}$ .

Для наших расчётов особенно важна формула для распределения зарядов по поверхности проводника, являющейся следствием теоремы Гаусса [1, см. Гл. I, § 11, стр. 15, формула (1,9)]

$$E_n = 4\pi\sigma. \quad (4)$$

В данной работе выбраны следующие параметры электрода и его наконечника:  $D_1 = 40$  нм,  $D_2 = 20$  нм, радиус  $R = 10$  нм (см. **Рис.2.**)

Как было сказано выше в подписи к **Рис.1.**, наконечник электрода представляет собой острие с большим радиусом кривизны  $R$ . Нижней точкой наконечника электрода является нижняя точка полусферы радиуса  $R = 10$  нм. Она располагается в непосредственной близости к ядру иона  $\text{Ln}^{3+}$  на расстоянии порядка десяти боровских радиусов. (Десять боровских радиусов  $\approx 0.529$  нм). Т.е., напряжённость поля  $\approx E_n$ . Как известно [2, Гл. IX, §119, стр.531] самая высокая напряжённость поля вблизи электрода возникает у его острия, обладающего большой кривизной. На таком острие (в соответствии с формулой (4)) и самая большая плотность поверхностных зарядов.

Отметим, также, что между зарядом проводника  $q$  и его потенциалом  $U$ , существует прямая пропорциональность [2]:

$$q = CU, \quad (5)$$

где  $C$  – ёмкость электрода.

Это обстоятельство является крайне существенным для предлагаемого устройства. Желательно, естественно, чтобы электрические напряжения  $U_a, U_b, U_c$  имели умеренные значения ( $\sim 10$  В), а не значения порядка 100 КВ/см, применяемых в традиционных методах исследования эффекта Штарка [9-10].

С помощью уравнений (2)-(5) в работе найдено, что приложением к электродам электрического напряжения  $U \sim 10$  В, можно создавать статические электрические поля  $\sim 100$  КВ/см в непосредственной близости над ионом  $\text{Ln}^{3+}$ .

В рассмотренном случае силовая линия, на которой лежит нижняя точка полусферы наконечника электрода и место расположения иона  $\text{Ln}^{3+}$ , перпендикулярна проводящей заземлённой пластине (см. **Рис.2.** и подпись к нему). (О силовых линиях см. ниже раздел **Метод изображений**.) Использование теоремы Гаусса также является успешным способом исследования силовых линий тонкого прямого цилиндра, перпендикулярных его образующим и, соответственно, параллельных проводящей заземлённой пластине.

Между этими двумя крайними конфигурациями силовых линий лежит обширная область применения **Метода изображений**.

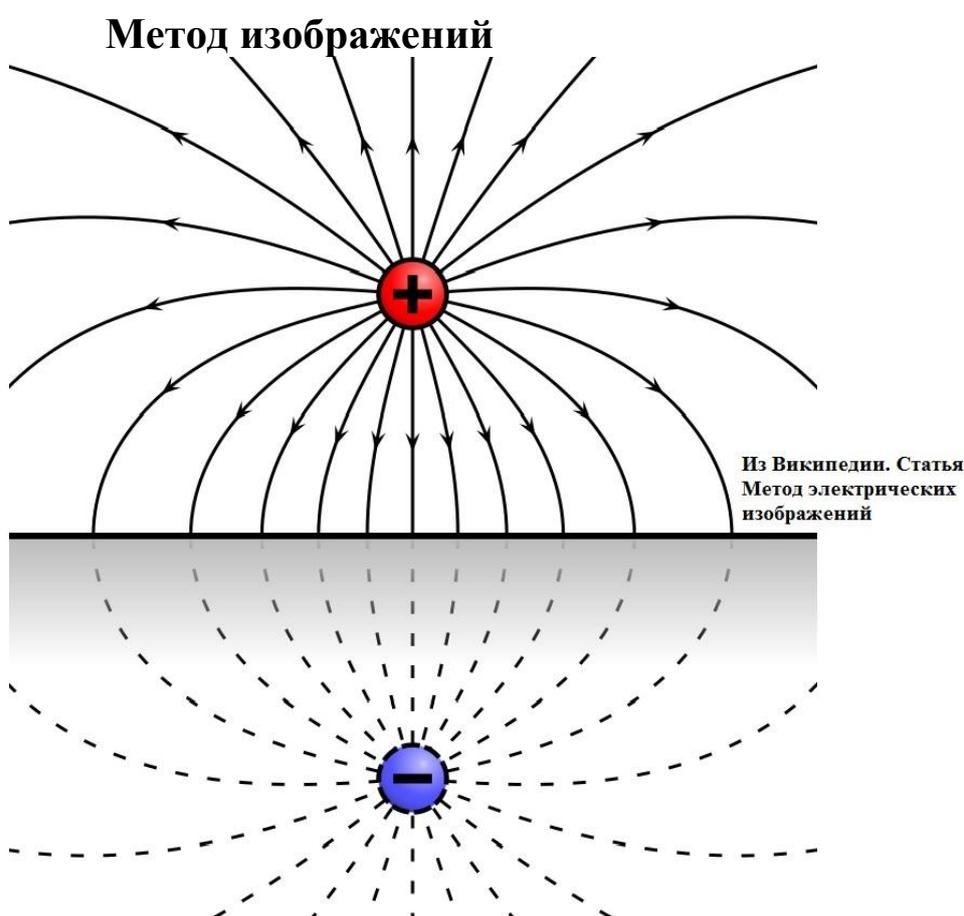


Рис.3. Положительный заряд над проводящей плоскостью и его отображение. Сплошные линии – силовые линии положительного заряда, штрих-пунктирные – линии его отображения.

Метод изображений [1-2] является эффективным методом расчёта характеристик силовых линий электростатического поля. Метод позволяет не только определить величину электростатического поля, создаваемого наконечником электрода в

непосредственной близости над ионом  $\text{Ln}^{3+}$  (см. уравнение (2)), но и оценить степень влияния на это поле других электродов.

### **Заключение**

В работе найдено, что приложением к электродам электрического напряжения  $U \sim 10$  В, можно создавать статические электрические поля  $\sim 100$  КВ/см в непосредственной близости над ионом  $\text{Ln}^{3+}$ .

### **Литература**

- [1] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Электродинамика сплошных сред. – М.: Наука, 1982
- [2] Д.В. Сивухин. Общий курс физики. Учеб. пособие: Для вузов. Т. III. Электричество. 4-е изд.. Изд-во МФТИ, 2004.
- [3] Rui Shi and Anja-Verena Mudring // *ACS Materials Lett.* 2022, 4, 1882–1903
- [4] Xueyuan Chen, Yongsheng Liu, and Datao Tu, Lanthanide-doped luminescent nano-materials. From fundamentals to bioapplications (Springer-Verlag, Berlin, 2014).
- [5] Tanner P.A., in Lanthanide Luminescence Photophysical, Analytical and Biological Aspects, Eds. P. Hänninen and H. Härmä (Springer, Heidelberg, New York 2011), p. 183.
- [6] Dolgaleva K. and Boyd R.W., *Adv. Opt. Photonics* 4 (1) 1 (2012).
- [7] H. Song and P.A. Tanner. Luminescence properties of rare earth doped nanophosphors, in doped nanomaterials and nanodevices. In *Doped Nanomaterials and Nanodevices* (Ed. W. Chen) (American Scientific Publishers: California, USA, 2010)
- [8] Стрелков С.П., Сивухин Д.В., Хайкин С.Э., Эльцин И.А., Яковлев И.А.// Сборник задач по общему курсу физики. В 5 т. Книга III. Электричество и магнетизм. 5-е изд., стер. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. — 232 с.
- [9] А. А. Kaplyanskii, *J. Lumin.* 100, 21 (2002)
- [10] А.А. Kaplyanskii, *Journal de physique. Colloque C* 4, suppliment au no 8-9, Tome 28, AoGt-Septembre 1967, page C 4-39

# НОВЫЙ ПЛЕНОЧНЫЙ СЦИНТИЛЛЯТОР НА ОСНОВЕ (8-ОКСИХИНОЛЯТА) ЛИТИЯ

К.И. Рунина<sup>1</sup>, С.С. Зыкова<sup>1</sup>, П.В. Стрекалов<sup>1</sup>, Л.В. Попкова<sup>1</sup>,  
О.Б. Петрова<sup>1</sup>, А.С. Чепурнов<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцына Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова (НИИЯФ МГУ), Россия, 119234, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.2.  
E-mail: [runinakristina@mail.ru](mailto:runinakristina@mail.ru), тел.: (495) 496-92-69

**Abstract** — Thin luminescent films of the organometallic complex of lithium 8-hydroxyquinolate (Liq) on glass substrates were fabricated by capillary deposition and photolithography. A study of the spectral-luminescent properties of the obtained film structures was carried out. The analysis of the surface of the films was carried out. The light yield and the kinetics of scintillation emission of the obtained film structures are estimated.

Регистрация нейтронов является важной составной частью дозиметрии и радиометрии ионизирующих излучений. Измерение фонов нейтронов и потоков нейтронов находит применение в атомной промышленности, ядерной медицине, в геофизических исследованиях, в промышленных установках для стерилизации продукции и при реализации мероприятий по нераспространению делящихся ядерных материалов. В связи с этим, конструирование новых детекторов для регистрации нейтронов является актуальной проблемой.

Органические сцинтилляторы обладают сверхбыстрой (менее 1 нс) кинетикой высвечивания, но их световыход существенно снижается за счет необходимости использовать дополнительные люминофоры («шифтеры») для перевода первичной сцинтилляции (380-440 нм) в диапазон на котором эффективно работают ФЭУ и кремниевые полупроводниковые фотоприемники (480-550 нм). Повышение световыхода возможно путем создания органического сцинтиллятора, который мог бы генерировать кванты видимого

диапазона (460-520 нм) непосредственно при воздействии ионизирующего излучения.

Комплексы 8-оксихинолина практически со всеми металлами в виде порошков проявляют эффективную фотолюминесценцию [1]. Благодаря их широкой цветовой гамме и люминесцентным свойствам, которые превосходят многие другие люминесцентные материалы, их часто используют в качестве светоизлучающих материалов для изготовления ОСИД устройств [2]. 8-оксихинолят лития (Liq) потенциально может проявлять люминесценцию при ионизирующих излучениях.

Люминесцентные пленки были получены на основе 8-оксихинолинового комплекса Li. Порошки с различным содержанием Liq диспергировали в водном растворе изопропилового спирта и тщательно перемешивали с помощью УЗ-ванны. Пленки наносились на предметные стекла с помощью капиллярного фломастера (диаметр капилляров 10 мкм). Известно, что исследуемые органические люминофоры нестабильны во влажной атмосфере. Уже опробованным решением данной проблемы является покрытие пленок тонким слоем цианоакрилатного клея [3-4].

По данным рентгеновской дифракции полученная пленочная структура соответствует 8-оксихиноляту лития (Liq). При длине волны возбуждения равной 370 нм пленочная структура обладает неоднородной люминесценцией синего цвета, характерной для Liq. В последующих экспериментах с целью достижения однородности пленочной структуры был выбран метод фотолитографии, поскольку он позволяет увеличивать толщину пленки, наслаивая слой за слоем. Фотолитографическая маска служит «каркасом» для атомов, с последующим процессом вторичного зародышеобразования на подложке. Маска представляет собой лавсановую сетку с размером ячеек ~460 мкм.

Сильное натяжение фотолитографической маски и отсутствие зазора между ней и покровным стеклом приводило к неоднородной и неравномерной структуре, имеющей отдельные устойчивые островки (рис.1а). Между ними наблюдается слабое взаимодействие. Можно предположить, что первичная кристаллизация происходит на элементах маски, а только затем взаимодействует с аморфной подложкой. Таким образом, преобладает взаимодействие между ближайшими атомами над

взаимодействием этих атомов с подложкой. Меньшее натяжение фотолитографической маски и небольшой зазор позволяют решить описанную проблему.

С окончанием коалесценции островков происходит формирование сетчатой структуры – островки, разделённые узкими каналами (рис.1в). С целью создания непрерывной плёнки последующие нанесения суспензии происходит в отсутствие фотолитографической маски, что способствует вторичному зародышеобразованию, возникновению мостиков и затягиванию каналов (рис. 1б,г).

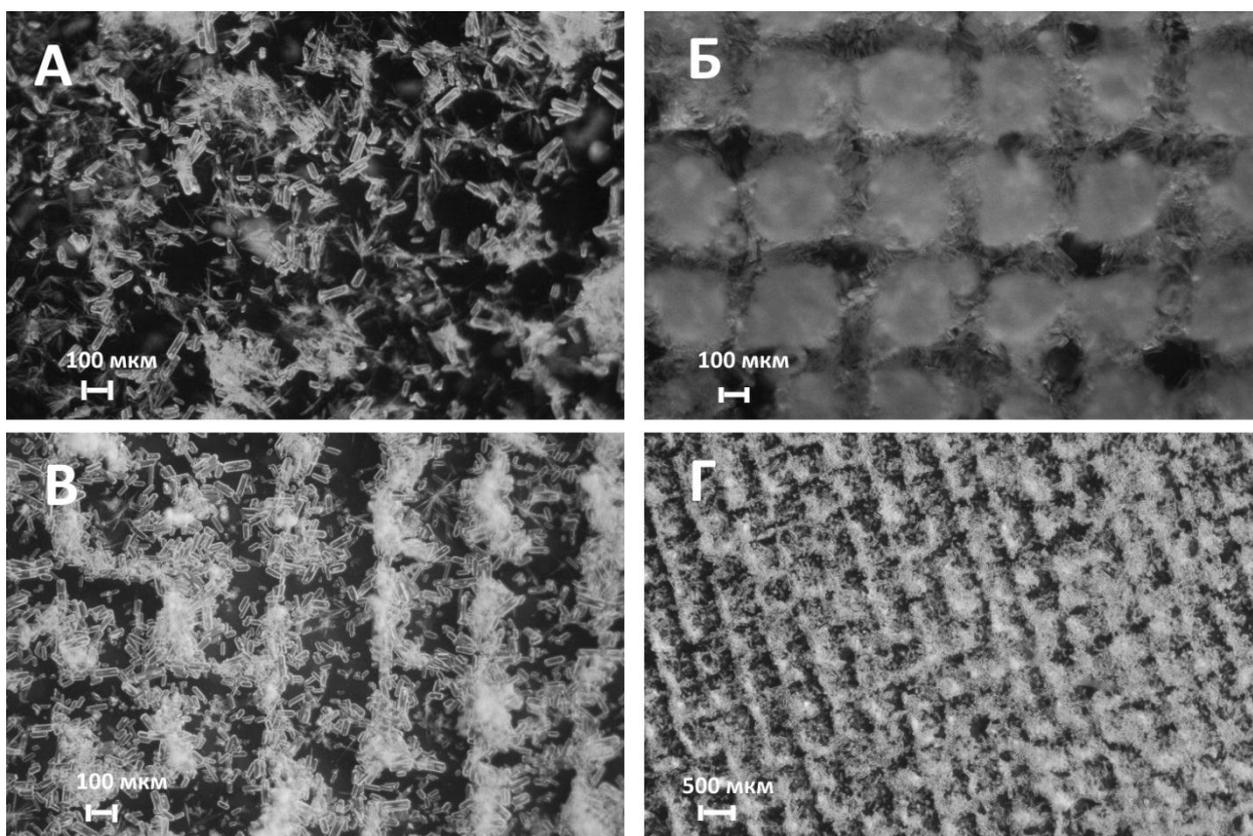


Рис.1. Микрофотография люминесцентных пленок, нанесённых на предметное стекло при различном увеличении (а - пленка, полученная методом капиллярного нанесения, б – метод фотолитографии сразу после снятия сетки, в – пленка, полученная методом фотолитографии с последующим нанесением суспензии без сетки, покрытая цианоакрилатным клеем, г – пленка, полученная методом фотолитографии с последующим нанесением суспензии без сетки, покрытая цианоакрилатным клеем)

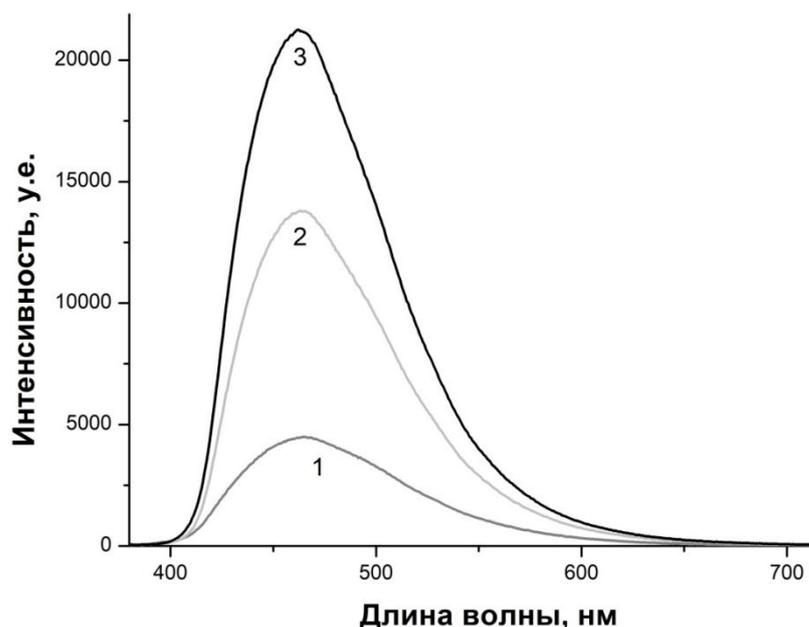


Рис.2. Спектры ФЛ пленок на стекле, полученных методом фотолитографии 1 – без зазора между стеклом и маской, 2 – с зазором между стеклом и маской без клея, 3 – с зазором между стеклом и маской, покрытая цианоакрилатным клеем,  $\lambda^{\text{возб}} = 370$  нм.

На спектрах ФЛ (рис. 2) видно, что интенсивность зависит от однородности пленочных структур и наличия цианоакрилата. Таким образом, образец, полученный методом фотолитографии, покрытый цианоакрилатным клеем обладает наиболее интенсивной люминесценцией, что связано с окончательной полимеризацией клея, приводящей к улучшению передачи света через поверхность раздела.

Сцинтилляционные свойства пленок на стекле исследовали при облучении источником  $\alpha$ -частиц  $^{238}\text{Pu}$ . Для  $\beta$  и  $\gamma$ -лучей пленки оказались слишком тонкими. Наилучшие интенсивность сцинтилляции показали образцы, полученные методом фотолитографии с последующим нанесением суспензии без сетки, покрытые цианоакрилатным клеем.

Работа выполнена в рамках финансирования прикладного научно-исследовательского проекта РХТУ им. Д.И. Менделеева №ВИГ 2022-062.

### Список литературы

1. Franky So. Organic Electronics. Materials, Processing, Devices and Applications – New York: CRC Press, 2010.
2. Singh D., Nishal V., Bhagwan S., Kumar K., Singh I. Electroluminescent materials: Metal complexes of 8-hydroxyquinoline - A review // Materials & Design. **(2018)** V.156. P. 215-228.
3. Рунина К.И., Попкова Л.В., Аветисов Р.И., Петрова О.Б., Аветисов И.Х. Капиллярный метод получения люминесцентных гибридных пленок // Оптика и спектроскопия конденсированных сред. **(2021)**. P. 179-183.
4. Zyкова М., Runina K., Popkova L., Petrova O., Barkanov A., Do D. T., Ta T. T., Nguyen V. L., Khomyakov A., Avetissov I., Avetisov R. Luminescent properties of organic–inorganic hybrid films fabricated by capillary coating technique // Applied Physics A. **(2022)** V. 128, № 3. P. 240.

# ОСОБЕННОСТИ ИК ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КОЛЛОИДНЫХ КТ PbS, ПОКРЫТЫХ МОЛЕКУЛАМИ ТИОГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

М.С. Смирнов, И.Г. Гревцева, О.В. Овчинников, М.С. Асташкина

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,  
394018, г. Воронеж, Университетская пл. 1. [Smirnov\\_M\\_S@mail.ru](mailto:Smirnov_M_S@mail.ru)

Научный и прикладной интерес к полупроводниковым коллоидным квантовым точкам (КТ) определяется широким кругом их потенциальных приложений, благодаря размерно-зависимым абсорбционным и люминесцентным свойствам. Среди них: электролюминесцентные и лазерные излучатели; люминесцентные сенсоры; люминесцентные индикаторы температуры, показателя pH; системы управления интенсивностью, фазой излучения и т.д [1-2].

Широта реализуемых различных люминесцентных приложений для КТ требует установления закономерностей механизмов возникновения размерно-зависимой люминесценции, особенно в случае нестехиометрических КТ, обладающих заметной концентрацией локализованных состояний [3]. Для таких объектов отсутствует единая точка зрения о причинах отсутствия экситонной структуры в спектрах поглощения. Кроме того, в некоторых случаях разделение свечения на основании только стоксова сдвига не позволяет разделить наблюдающееся свечение на дефектную и экситонную люминесценцию.

Данная работа посвящена установлению закономерностей ИК люминесценции коллоидных КТ PbS, покрытых молекулами тиогликолевой кислоты.

Образцы коллоидных КТ PbS получены в воде с использованием в качестве пассиватора – тиогликолевой кислоты (КТ PbS/TGA). Средний размер синтезированных КТ PbS/TGA установленный просвечивающей электронной микроскопией оказался в пределах 2.5-5.0 нм. Рентгеновская дифрактометрия доказала, что сформированные наночастицы имеют кубическую кристаллическую решётку.

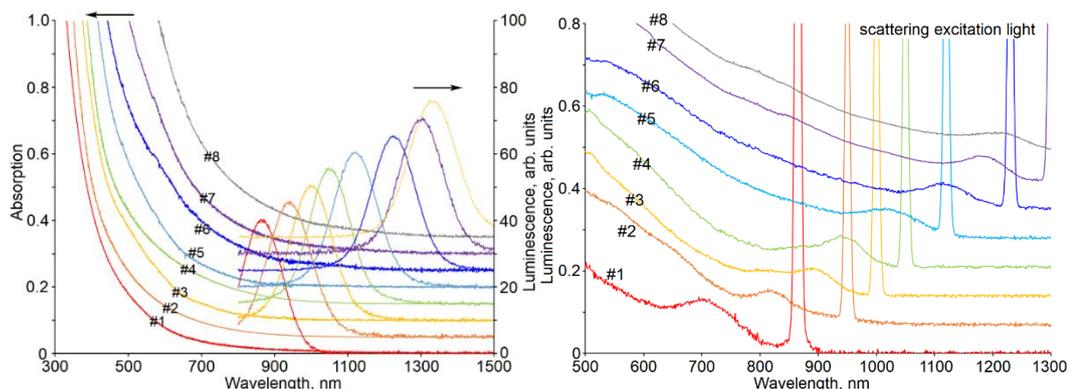


Рис. 1. Спектры поглощения, люминесценции и возбуждения люминесценции образцов коллоидных КТ PbS/TGA

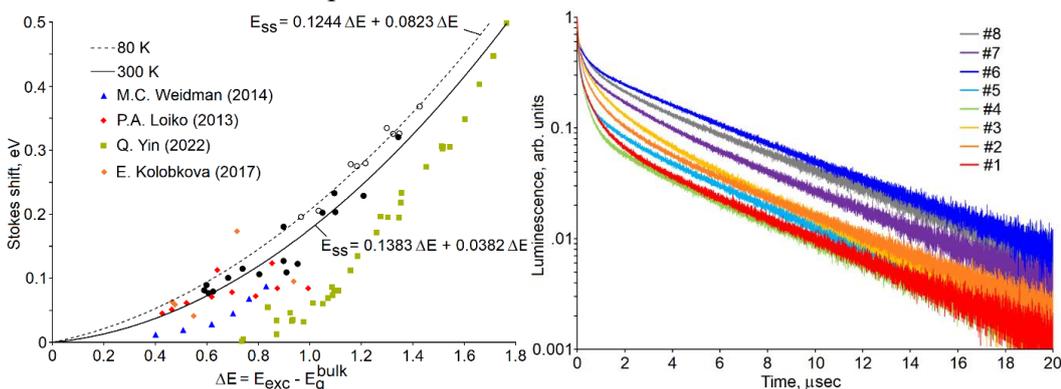


Рис. 2. Зависимость величины стоксова сдвига от разности энергии экситона в поглощении КТ PbS/TGA и шириной запрещённой зоны массивного кристалла и кривые затухания люминесценции в максимуме полосы свечения

В рамках проведенных исследований абсорбционных и люминесцентных свойств КТ PbS/TGA установлены следующие закономерности:

1. Спектры поглощения (рис. 1) не имеют экситонной структуры и для всех образцов, а заметное поглощение начинается в области длин волн менее 1300 нм (0.95 eV), что указывает на квантово-размерный эффект, поскольку край поглощения массивного PbS, расположен при ~ 3000 нм. Бесструктурный край поглощения определяется двумя причинами: i - высокой концентрацией дефектов и примесным поглощением; ii - дисперсией по размеру КТ в образце.

2. Пики люминесценции (рис. 1), расположенные в области от 700 до 1240 нм, претерпевают по мере роста среднего размера КТ длинноволновое смещение, эта закономерность – квантово-размерный эффект, но уже в люминесценции.

3. В спектрах возбуждения люминесценции для каждого образца наблюдается разрешённый пик, расположенный с коротковолновой стороны относительно области регистрации

свечения (рис. 1). Он обусловлен поглощением в основное состояние экситона.

4. Величина стоксова сдвига пика люминесценции относительно пика в спектре возбуждения растёт от 0.085 эВ до 0.32 эВ при уменьшении среднего размера КТ в образце от 5 до 2.5 нм (рис. 2).

5. Величина стоксова сдвига пика люминесценции относительно пика в спектре возбуждения практически не изменяется при понижении температуры до 80 К, т.е. люминесценция как при 300 К так и при 80 К определяется единым механизмом свечения (рис. 2).

6. Кривые затухания люминесценции неэкспоненциальны (рис. 2). При этом явно можно выделить медленную компоненту на временном отрезке 3-20 мкс и быструю – на временном отрезке до 3 мкс. Постоянная времени медленной компоненты для всех образцов КТ PbS/TGA заключена в пределах 4.4-5.5 мкс и слабо зависит от среднего размера КТ в образце. При этом амплитуда медленной компоненты произвольно изменяется от образца к образцу. На основании анализа кривых затухания люминесценции с использованием выражения

$$I(t, m) = I^*(0) \cdot \exp[-k_0 t - m_{t1} \cdot (1 - \exp[-k_{qt1} \cdot t]) - m_{t2} \cdot (1 - \exp[-k_{qt2} \cdot t])],$$

где  $k_0$  константа излучательной рекомбинации КТ без учёта безызлучательных процессов,  $k_{qti}$  ( $i = 1, 2$ ) константы тушения дефектами КТ и  $m_{ti}$  среднее число дефектов в КТ по образцу, сделан вывод – медленная компонента обусловлена излучательной рекомбинацией КТ PbS/TGA без дефектов.

Таким образом, совокупность полученных экспериментальных данных для образцов коллоидных КТ PbS/TGA позволяет заключить, что наблюдаемая размерно-зависимая люминесценция определяется излучательной рекомбинацией экситона.

Работа поддержана грантом РФФИ № 22-12-00232

### Список литературы

1. Q. Yin, et al. J. of Luminescence. **250**, 119065 (2022).
2. G.-L. Wang, et. al. Biosens. Bioelectron. **69**, 106-112 (2015).
3. S.I. Sadovnikov, et. al. Semicond. **44**(10), 1349-1356 (2010)

# СИНТЕЗ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМАХ $\text{PbF}_2\text{-La}(\text{Y}, \text{Yb})\text{F}_3\text{-(8-ОКСИХИНОЛЯТ)}$ ЛИТИЯМЕТОДОМ СООСАЖДЕНИЯ

П.В. Стрекалов<sup>1</sup>, К.И.Рунина<sup>1</sup>, М.Ю. Андреева, М.Н.Маякова<sup>1,2</sup>,  
О.Б.Петрова<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Федеральный исследовательский центр «Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук», Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова, д. 38, E-mail: [strekalov\\_pavel@mail.ru](mailto:strekalov_pavel@mail.ru), тел.: (495) 496-92-69

**Abstract.** Organic-inorganic luminescent hybrid materials with an inorganic matrix based on mixed lead and rare-earth fluorides and (8-hydroxyquinolate) lithium as an organic phosphor by co-precipitation from aqueous solutions have been synthesized. Their phase compositions and spectral characteristics have been investigated. The synthesized hybrid materials showed efficient broadband photoluminescence in the 390-700 nm region.

Исследование органо-неорганических гибридных материалов (ГМ) активно развивается в течение последних двадцати лет, и в настоящее время данная область исследований занимает значительное место среди материаловедческих работ. Люминесцентные органо-неорганические гибридные материалы объединяют в своем составе органические и неорганические компоненты на молекулярном уровне, которые представляют собой нанокластеры высокоэффективного органического люминофора в стабильной неорганической матрице [1]. Основными методами получения ГМ являются: золь-гель метод, вакуумное осаждение, атомно-послойное осаждение, твердофазный и жидкофазный синтез [2]. Также на основе  $\text{PbF}_2$ -содержащих матриц могут быть синтезированы гибридные материалы расплавным методом в легкоплавких стеклах [3], твердофазным синтезом [4], методом соосаждения [5].

Исследование фазообразования в системах с  $\text{PbF}_2$  осложнено наличием у него полиморфизма (низкотемпературная ромбическая фаза  $\alpha\text{-PbF}_2$  и высокотемпературная кубическая  $\beta\text{-PbF}_2$ ). В системах

$PbF_2-REF_3$  (RE = редкоземельный элемент) могут образовываться кубические твердые растворы на основе  $\beta-PbF_2$  с общей формулой  $Pb_{1-x}RE_xF_{2+x}$  и решеткой типа флюорита *Fm3m*. В данной работе получены ГМ на основе  $Pb_{1-x}RE_xF_{2+x}$ , где RE = La, Y или Yb, и эффективного металлоорганического люминофора 8-оксихинолята лития (Liq).

При получении гибридного материала на основе твёрдого раствора  $Pb_{1-x}RE_xF_{2+x}$  на первой стадии синтеза проведено смешение исходных водных растворов нитратов свинца и РЗЭ (с номинальным относительным содержанием редкоземельного элемента от 15 до 25 мол.%) и раствора Liq в этаноле. Концентрация раствора нитрата свинца составила  $C = 1,43M$  и  $C = 0,8M$ . На второй стадии синтеза проведено осаждение конечного продукта, в качестве фторирующего агента был использован водный раствор фторида аммония.

Осаждению фторидов было проведено по одной из следующих методик:

- «прямой синтез» – покапельное добавление раствора фторида аммония к раствору, полученному на первой стадии синтеза при постоянном перемешивании;
- «обратный синтез» – покапельное добавление раствора, полученного на первой стадии синтеза к раствору фторида аммония при постоянном перемешивании.

Затем образовавшийся в результате синтеза осадок был отделён от жидкой фазы и промыт водным раствором фторида аммония (3 об.%), до отрицательной реакции на нитрат ионы с дифениламином. После чего в некоторых случаях осадок был отделен от жидкой фазы методом центрифугирования, а в других свободно осаждался. Последующая сушка продукта была проведена при  $40^\circ C$  до состояния сухого порошка.

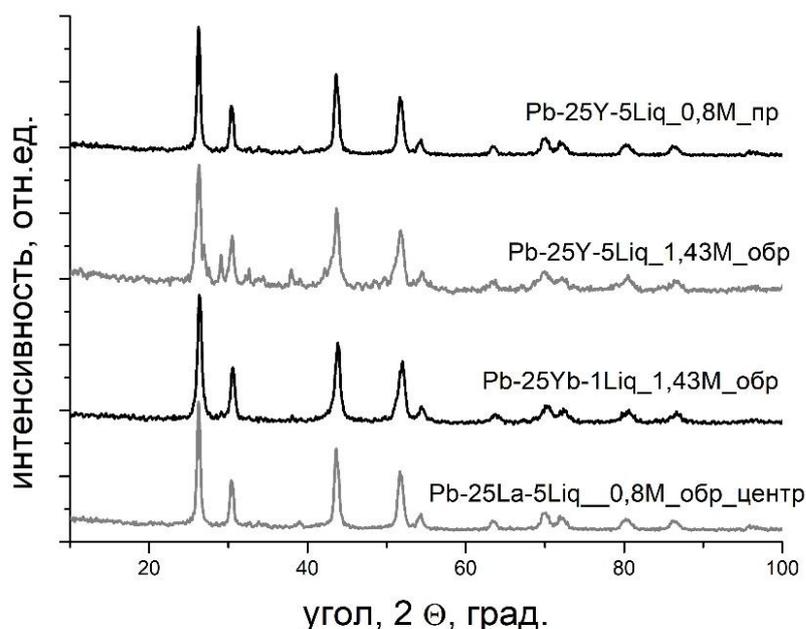


Рис. 1. Рентгенограммы ГМ с содержанием Liq 1 и 5 мас.%.

На рентгенограмме (рис.1) во всех порошках при таких номинальных концентрациях фторидов РЗЭ (25 мол.%) основной фазой является кубический твердый раствор. Однако, многие порошки, особенно полученные обратным синтезом, содержат еще и орторомбическую фазу. Сравнение систем между собой показало, что примесь лантана наиболее эффективно стабилизирует кубическую фазу.

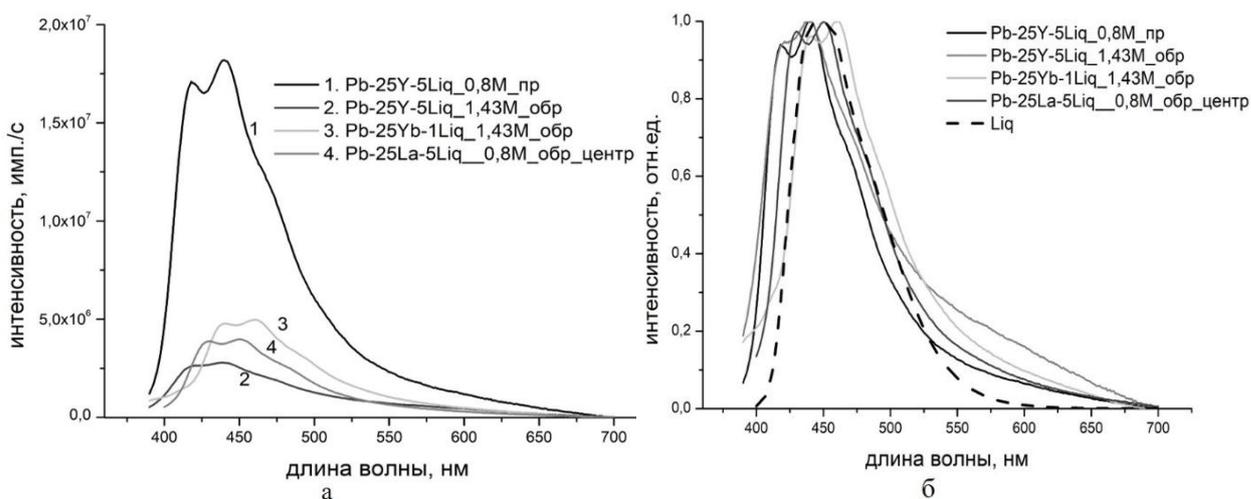


Рис.2. Спектры люминесценции ГМ (а), Нормированные спектры люминесценции ГМ (б), ( $\lambda^{возб} = 377 \text{ нм}$ ).

Согласно полученным данным спектрально-люминесцентного анализа (рис.2. (а)), можно сделать вывод о том, что наиболее

удачными образцами являются два ГМ, полученных при прямом методе соосаждения с номинальным содержанием нитрата свинца (II) 0,8М и концентрацией РЗЭ равной 25%. Худшими образцами из этой серии являются образцы с номинальным содержанием редкоземельного элемента 25%, полученный обратным методом. Так же стоит отметить, что образцы, отделенные методом центрифугирования, люминесцируют намного интенсивнее образцов отделенных свободным осаждением, при прочих одинаковых условиях.

Максимумы фотолюминесценции ГМ лежат в области 420-440 нм и находятся в более коротковолновой области, в сравнении с максимумом полосы ФЛ исходного порошкового Liq (рис. 2(б)).

Коротковолновая компонента не связана с центрами металорганических комплексов  $Yq_3$ ,  $Ybq_3$ ,  $Laq_3$ ,  $Pbq_2$  и  $[PbqF]_2$ , которые люминесцируют в более длинноволновой области, чем Liq.

Можно предположить, что происходит формирование новых высокоэффективных излучающих центров на основе 8-оксихинолина и специфических связей в кубических твердых растворах  $Pb_{1-x}RE_xF_{2+x}$  (RE=Y, La, Yb). Таким образом, ГМ, полученные в тройной системе, очень перспективны из-за очень коротковолновой и интенсивной ФЛ.

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

#### Список литературы

1. Avnir D., Levy D., Reisfeld R. The nature of silica cage as reflected by spectral changes and enhanced photostability of trapped rhodamine 6G // *The Journal of Physical Chemistry* (1984) V. 88. P. 5956–5959.
2. Стрекалов П. В., Маякова М. Н., Рунина К.И., Петрова О. Б. Люминесцентные гибридные материалы на основе органических люминофоров и фторида свинца // *Цветные металлы* (2021) № 10. С .25-31
3. Anurova M.O., Runina K.I., Khomyakov A.V., Taydakov I.V., Avetissov I.Ch. The effect of borate glass matrix on the luminescence properties of organic-inorganic hybrid materials // *Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B* (2019) V. 60, № 4. P. 140-145.

4. 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. Luminescent hybrid materials based on (8-hydroxyquinoline)-substituted metal-organic complexes and lead-borate glasses // *Optic. Mat.* (2017) V. 69. P. 141-147.

5. Petrova O.B., Runina K.I., Mayakova M.N., Taydakov I.V., Khomyakov A.V., Avetisov R.I., Avetissov I.Ch. Luminescent hybrid materials based on metal-organic phosphors in PbF<sub>2</sub> powder and PbF<sub>2</sub>-containing glass matrix // *Optic. Mat.* (2019) V. 88. P. 378-384.

# ОБЛАСТЬ, ОБЕДНЕННАЯ НОСИТЕЛЯМИ ЗАРЯДА В РАВНОВЕСНОМ НЕСИММЕТРИЧНОМ $n$ - $p$ -ПЕРЕХОДЕ

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

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

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

## Введение

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

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

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

Правильное описание  $n$ - $p$ -перехода необходимо для решения прикладных задач и определения параметров ОПЗ реальных полупроводниковых структур.

Цель работы – определить положение ООЗ в ОПЗ.

### Постановка задачи

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

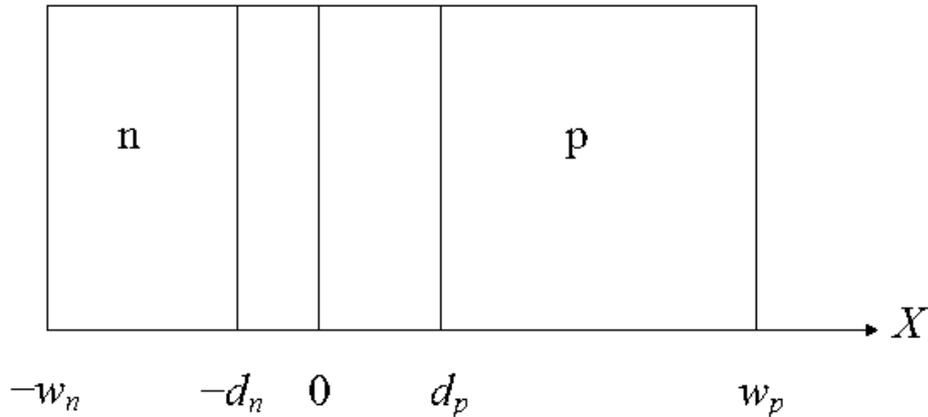


Рис. 1. Схема  $n$ - $p$ -перехода

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

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

где концентрация акцепторов  $N_A = 10^{21} \text{ м}^{-3}$ , поверхностная концентрация доноров  $N_D = 10^{26} \text{ м}^{-3}$ ,  $w_n = 3 \cdot 10^{-7} \text{ м}$ ,  $w_p = 2 \cdot 10^{-4} \text{ м}$ . Значение  $d_0$  выбирается так, что металлургическая граница  $n$ - $p$ -перехода расположена при  $x = 0$ .

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

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

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

Потенциал внутреннего электрического поля является решением уравнения Пуассона.

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

где  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость вещества,  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая постоянная.

Дополнительным условием для уравнения (3) является условие общей электронейтральности.

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

Потенциал внутреннего электрического поля  $\varphi(x)$  при заданных  $N_c$ ,  $N_v$ ,  $E_g$ ,  $q$ ,  $k$ ,  $T$ ,  $\varepsilon$ ,  $\varepsilon_0$ ,  $N_D$ ,  $N_A$ ,  $w_n$ ,  $w_p$ , находим как численное решение уравнения (3) при  $-w_n \leq x \leq w_p$  с граничными условиями  $d\varphi(x)/dx|_{-w_n} = 0$ , и  $\varphi(w_p) = 0$ .

### Результаты моделирования и их обсуждение

Рассчитанные зависимости концентраций  $|N(x)|$ ,  $n(x)$ ,  $p(x)$  показаны на рис. 2. Результаты расчетов позволяют найти границы ОПЗ:  $d_n \approx 2 \cdot 10^{-7}$  м,  $d_p \approx 10^{-6}$  м. ООЗ, в которой  $|N(x)| \gg n(x), p(x)$ , расположена при  $1,2 \cdot 10^{-8}$  м  $< x < 10^{-6}$  м.

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

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

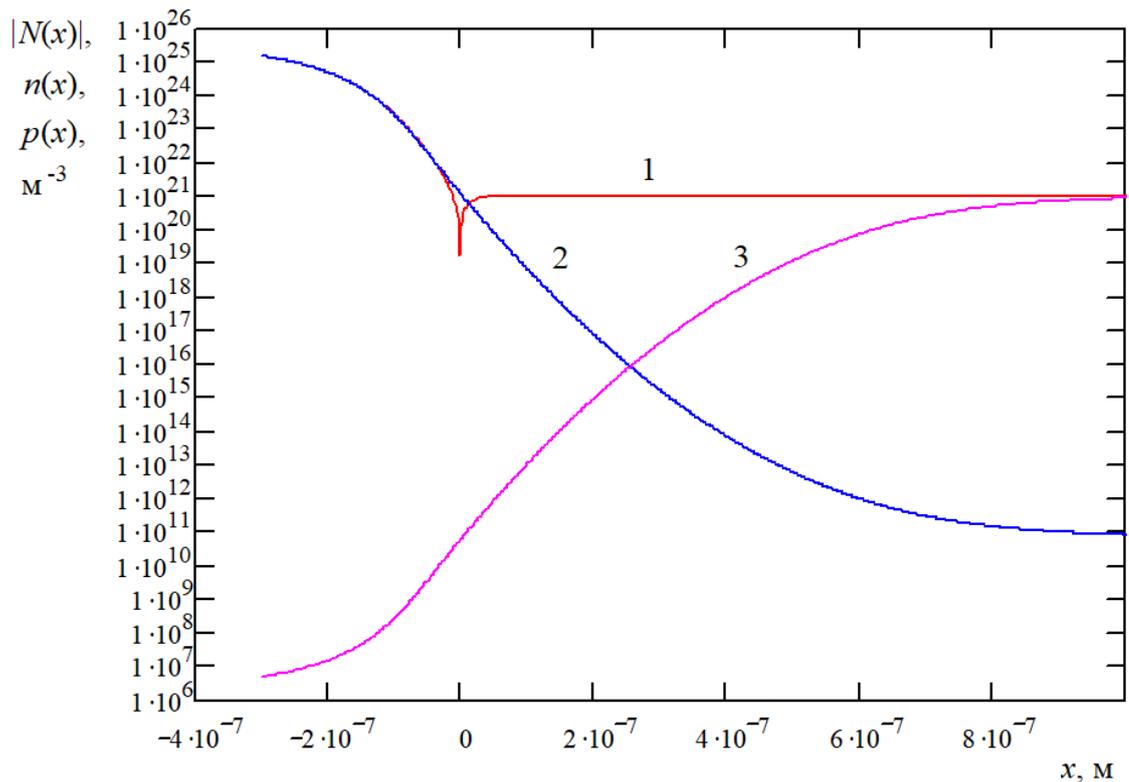


Рис. 2. Распределение концентраций примесей, электронов и дырок в  $n$ - $p$ -переходе: 1 –  $|N(x)|$ , 2 –  $n(x)$ , 3 –  $p(x)$

### Литература

1. Shockley W. The theory of p-n junctions in semiconductors and p-n junction transistors // Bell Syst. Tech. J. 1949. V.28, N.7, P. 435–439.
2. Зи С. Физика полупроводниковых приборов. Кн. 1. - М.: Мир. 1984. 456 с.
3. Pulfrey D.L. Understanding Modern Transistors and Diodes. - Cambridge University Press, 2010. 335 p.
4. Богатов Н.М. Распределение заряда в резком несимметричном равновесном  $n$ - $p$ -переходе // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. 2016. №3. С. 12-17.
5. Богатов Н.М. Плотность заряда в равновесном несимметричном  $n$ - $p$ -переходе // Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы XXII Международной научной конференции. Краснодар, 18-24 сентября 2016 г. -Краснодар: КубГУ, 2016. С. 135-140.

# ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ СИСТЕМЫ $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - x\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$

**Е.В. Глазунова, Л.А. Шилкина, И.А. Вербенко, Л.А. Резниченко**

*Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, 344090, Ростов-на-Дону, Россия-e-mail: [kate93g@mail.ru](mailto:kate93g@mail.ru)*

**Annotation.** The solid solutions of the  $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - x\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  system were produced by the method of two-stage solid-phase synthesis. It is shown that a few of morphotropic phase transitions occur in the system  $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - x\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ . The addition of up to 50 mol. %  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  leads to a decrease in the Curie temperature. When  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  is added above 50 mol.%, the Curie temperature increases.

## **Введение**

Пьезоэлектрическая керамика на основе системы  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  (ЦТС) благодаря своим превосходным электрическим свойствам широко применяется в пьезоэлектрической промышленности в качестве различных датчиков, актюаторов и т.д. [1]. Однако, известно, что токсичность оксида свинца представляет серьезную угрозу как для окружающей среды, так и для человека [2]. Поэтому в последние несколько десятилетий исследования по бессвинцовым материалам являются все более актуальными и востребованными. Керамика на основе  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  считается одной из наиболее перспективных бессвинцовых систем способных заменить материалы на основе системы ЦТС [3].  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  обладает высокой температурой Кюри ( $T_C \approx 420^\circ\text{C}$ ), относительно высоким пьезоэлектрическим модулем ( $d_{33} \approx 200\text{-}300$  пКл/Н) и высоким коэффициентом электромеханической связи ( $K_p \approx 45\%$ ), которых удастся добиться либо применением сложных методов получения, либо путем модифицирования системы  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  [4-6]. Еще одним бессвинцовым сегнетоэлектриком с относительно высокой температурой Кюри ( $320^\circ\text{C}$ ) является  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ . Некоторые составы бинарной системы  $(1-x)\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3 - x(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3)$  показали достаточно высокие пьезоэлектрические свойства ( $d_{33} = 195$  пКл/Н,  $k_p = 43\%$ ) [7, 8].

В связи с этим в настоящей работе в качестве объектов были выбраны твердые растворы (ТР) системы  $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 -$

$x\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  из разных частей фазовой диаграммы (с  $x=0.1$ ,  $x=0.5$ ,  $x=0.9$ ).

ТР изготавливали методом двухстадийного твердофазного синтеза и спекали по обычной керамической технологии:  $T_1, T_2 = 850^\circ\text{C}-970^\circ\text{C}$  (в зависимости от состава);  $\tau_1 = \tau_2 = 4$  часа,  $T_{\text{сп.}} = 1125^\circ\text{C}-1150^\circ\text{C}$  (в зависимости от состава)  $\tau_{\text{сп.}} = 2$  часа.

### **Методы исследования**

Рентгенографические исследования проводились с использованием дифрактометра ДРОН-3 (отфильтрованное  $\text{Co}_{K\alpha}$ -излучение, схема фокусировки по Брэггу-Брентано).

Зависимости действительной ( $\epsilon'/\epsilon_0$ ) и мнимой ( $\epsilon''/\epsilon_0$ ) частей относительной комплексной диэлектрической проницаемости от температуры были получены с помощью LCR-метра Agilent E4980A на специально сконструированном в НИИ физики автоматическом стенде с программным комплексом «Kalipso» в интервале температур (25–500) °С и частот 1кГц-1МГц.

### **Обсуждение результатов**

Рентгенографический анализ ТР системы  $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - x\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  показал, что между  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$  и  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  образуется непрерывный ряд твердых растворов во всем концентрационном интервале. Об этом свидетельствует отсутствие на рентгенограммах следов примесных фаз. Относительная плотность твердых растворов системы  $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - x\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  повысилась от 75% ( $x=0.1$ ) до 97% ( $x=0.9$ ) при увеличении количества  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ .

Диэлектрические спектры ТР системы  $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - x\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  в зависимости от температуры и в интервале частот 1 кГц-1МГц представлены на рис. 1. Как известно, чистая керамика  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$  имеет два фазовых перехода при 420 °С, соответствующий переходу из кубической фазы в тетрагональную и 200 °С, соответствующий переходу из тетрагональной в орторомбическую [3-6].

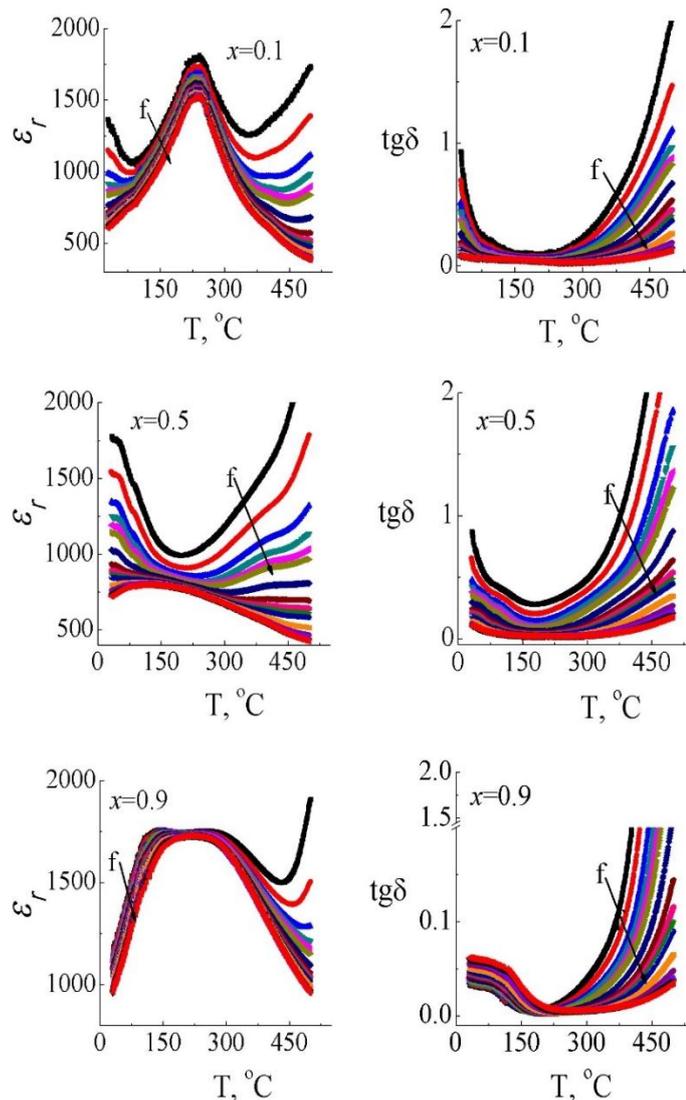


Рисунок 1– Зависимости  $\varepsilon'/\varepsilon_0$  и  $\text{tg}\delta$  от температуры в ТР системы  $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - x\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ .

На рис.1 видно, что добавление в систему  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  приводит к смещению обоих переходов в область более низких температур. Для образцов с  $x = 0.1$  наблюдается только один частотно-зависимый максимум на диэлектрических спектрах, который соответствует фазовому переходу из кубической в тетрагональную фазу при  $T_C = 230^\circ\text{C}$ . Глубина частотной дисперсии ТР с  $x = 0.1$  равна  $\Delta\varepsilon'_m = 18\%$ , что близко к значениям диэлектрической дисперсии классических сегнетоэлектрических керамик [8]. Согласно температурной зависимости  $\varepsilon'/\varepsilon_0$  в керамике с  $x = 0.5$  фазовый переход в указанном интервале температур не наблюдается, а, судя по поведению диэлектрических спектров, происходит ниже комнатной температуры, при этом увеличивается дисперсия по частоте, что может быть признаком релаксорного поведения [8]. На диэлектрических спектрах ТР с  $x = 0.9$

формируется широкий максимум в интервале температур 150 °С - 300 °С, что может свидетельствовать о сосуществовании здесь двух фазовых переходов из кубической в тетрагональную и из тетрагональной в ромбоэдрическую [9]. Рис.1 также показывает, что керамика, модифицированная  $\text{Vi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ , имеет низкий уровень  $\text{tg}\delta$  от комнатной температуры до  $\sim 300^\circ\text{C}$ , что является благоприятным условием для применения керамик системы  $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - x\text{Vi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ .

### **Выводы**

Получены ТР системы  $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - x\text{Vi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  методом двухстадийного твердофазного синтеза и спекания по обычной керамической технологии. Выявлено, что в системе происходит ряд морфотропных фазовых переходов. Показано, что добавка  $\text{Vi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  приводит к снижению температуры Кюри, вплоть до температуры ниже комнатной при паритетном количестве крайних компонентов системы ( $x=0.5$ ). При приближении к чистому  $\text{Vi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  температура Кюри вновь возрастает до 300 °С.

### **Заключение**

Полученные результаты свидетельствуют о том, что система  $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3 - x\text{Vi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  является перспективным кандидатом, для замены свинецсодержащих керамик в пьезоэлектрической промышленности.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности научный проект № 0852-2020-0032)/(БА30110/20-3-07ИФ), ЦКП НИИ физики ЮФУ.

### **Литература**

1. Б. Яффе, У. Кук, Г. Яффе Пьезоэлектрическая керамика, - М.: "Мир", (1974), 288 с.
2. Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment // Official Journal of the European Union. L 174. 54, (2011), pp. 88-110.
3. Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Nomma, T. Nagaya, and M. Nakamura, Nature, **432**, 84–7 (2004).

4. P. Zhao, B. P. Zhang, R. Tu, and T. Goto, *J. Am. Ceram. Soc.*, **91** (9), (2008), pp. 3078–3081.
5. Z. Y. Shen, Y. H. Zhen, K. Wang, and J. F. Li, *J. Am. Ceram. Soc.*, **92** (8), (2009), pp. 1748–1752.
6. H. L. Du, W. C. Zhou, F. Luo, D. M. Zhu, S. B. Qu, Y. Li, and Z. B. Pei, *J. Appl. Phys.*, **104**, (2008), Art№. 034104.
7. J. Suchanicz, K. Roleder, A. Kania, and J. Handerek, *Ferroelectrics*, **77**, (1988), p.107.
8. Г.А. Смоленский и др. *Физика сегнетоэлектрических явлений*, – Л.: Наука, (1985), 396 с.
9. R. Zuo, X. Fang, and C. Ye, *Appl. Phys. Lett.* **90**, (2007), Art. № 092904.

# РАЗМЕРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ НЕЛИНЕЙНОЙ РЕФРАКЦИИ В КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ НА ДЛИНЕ ВОЛНЫ 355 НМ

А.И. Звягин, Т.А. Чевычелова, К.С. Чирков, М.С. Смирнов,  
О.В. Овчинников

ФГБОУ ВО Воронежский государственный университет, 394018,  
Россия, г. Воронеж, Университетская площадь, 1, телефон +7 (473) 220-75-  
21, email andzv92@yandex.ru, tamarachevychelova@yandex.ru,  
kirill200598@mail.ru, smirnov\_m\_s@mail.ru, ovchinnikov\_o\_v@rambler.ru

**Abstract.** In this work, we investigated the nonlinear optical properties of  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  colloidal quantum dots (QDs), whose absorption feature was near the wavelength of the probing laser pulses (355 nm). With an increase in the size of  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  QDs, an increase in nonlinear refraction (defocusing) was observed. An increase in the average QD size from 2.0 nm to 2.4 nm led to an increase in the nonlinear refractive index from  $-7.0 \times 10^{-16}$  cm<sup>2</sup>/W to  $-1.0 \times 10^{-15}$  cm<sup>2</sup>/W.

В работе исследовали нелинейно - оптические свойства коллоидных квантовых точек (КТ)  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  особенность в поглощении у которых находилась вблизи длины волны зондирующих лазерных импульсов (355 нм). С увеличением размера КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  наблюдали увеличение нелинейной рефракции (дефокусировка). Увеличение среднего размера КТ от 2.0 нм до 2.4 нм приводило к увеличению нелинейного показателя преломления с  $-7.0 \times 10^{-16}$  см<sup>2</sup>/Вт до  $-1.0 \times 10^{-15}$  см<sup>2</sup>/Вт.

КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  синтезировали в рамках водного синтеза. Источниками кадмия и цинка являлись нитраты данных металлов. Источником серы служил раствор  $Na_2S$ , пассиватором являлась тиогликолевая кислота (TGA). Варьируя количество вносимого прекурсора серы добивались различных размеров КТ. Средний размер КТ по ансамблю оценивался цифровым анализом ПЭМ изображений, дисперсия по размеру составляла 10-15 %. Методика приготовления КТ и исследование структурных свойств подробно описаны в [1].

Синтезированные КТ  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$  имели максимум в поглощении вблизи 3.5 эВ и средний размер порядка от 2.0 нм до 2.4 нм (рис. 1(а)). Так для КТ средним размером 2.0 нм

характерный пик в поглощении находился на длине волны 330 нм, для размера 2.1 нм 338 нм, для 2.3 нм 344 нм и для 2.4 нм 350 нм. При возбуждении излучением с длиной волны 313 нм установлена люминесценция КТ с максимумом от 450 нм до 480 нм (рис. 1 (b)) возникающая в результате донорно-акцепторной рекомбинации.

Исследование нелинейно-оптических свойств проводили с использованием стандартной методики Z сканирования. Использовали третью гармонику Nd<sup>3+</sup>:YAG лазера (LS-2132UTF, LOTIS ТП) с  $\lambda = 355$  нм, полученную в кристалле DKDP. Импульсы имели длительность 10 нс при частоте повторения 1 Гц. Излучение лазера фокусировали линзой с фокусным расстоянием 30 см. Диаметр перетяжки пучка составлял 60 мкм. Z сканирование проводилось при одной энергии зондирующих импульсов 1.33 мДж. Коллоидные растворы КТ исследовались в 5 мм кварцевой кювете.

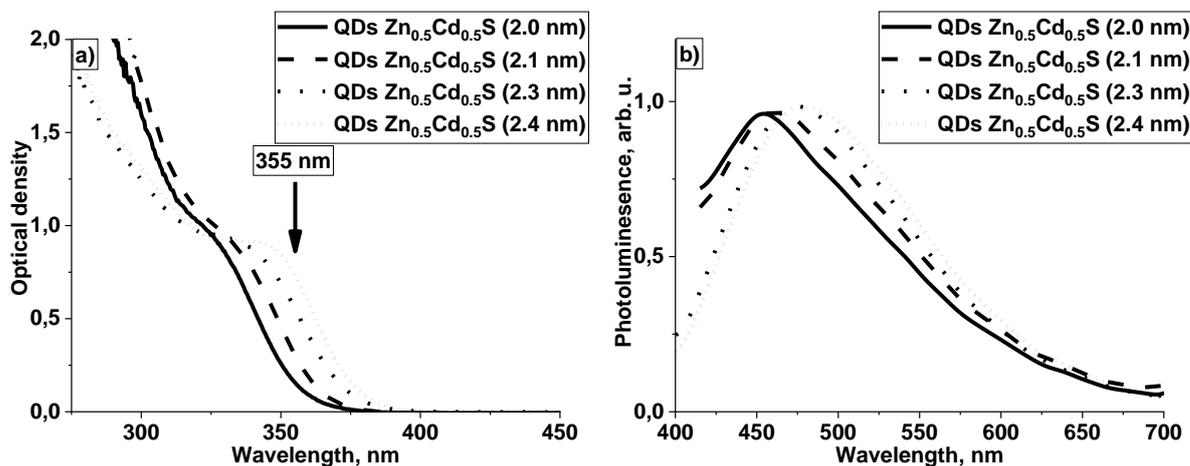


Рис. 1. Спектры оптического поглощения (a) и нормированной люминесценции (b) КТ Zn<sub>0.5</sub>Cd<sub>0.5</sub>S.

Все образцы КТ Zn<sub>0.5</sub>Cd<sub>0.5</sub>S не продемонстрировали нелинейного абсорбционного отклика в наших экспериментах, при исследовании в геометрии с открытой апертурой. В геометрии с закрытой апертурой наблюдалась возрастание нормализованного пропускания при приближении к фокальной плоскости собирающей линзы, затем минуя фокус наблюдалось уменьшение нормализованного пропускания (рис. 2). Такая картина характерна для дефокусировки зондирующего лазерного излучения. Полученные Z – сканы имели отличие в амплитуде пика и провала в нормализованном пропускании. Так для КТ Zn<sub>0.5</sub>Cd<sub>0.5</sub>S средним размером 2.0 нм наблюдали T<sub>P-V</sub>=0.90, для размера 2.1 нм T<sub>P-V</sub>=1.05, для размера 2.3 нм T<sub>P-V</sub>=1.14, для размера 2.4 нм T<sub>P-V</sub>=1.26.

Данная зависимость свидетельствует о увеличении коэффициента нелинейной рефракции  $\gamma$  при увеличении размера КТ  $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ .

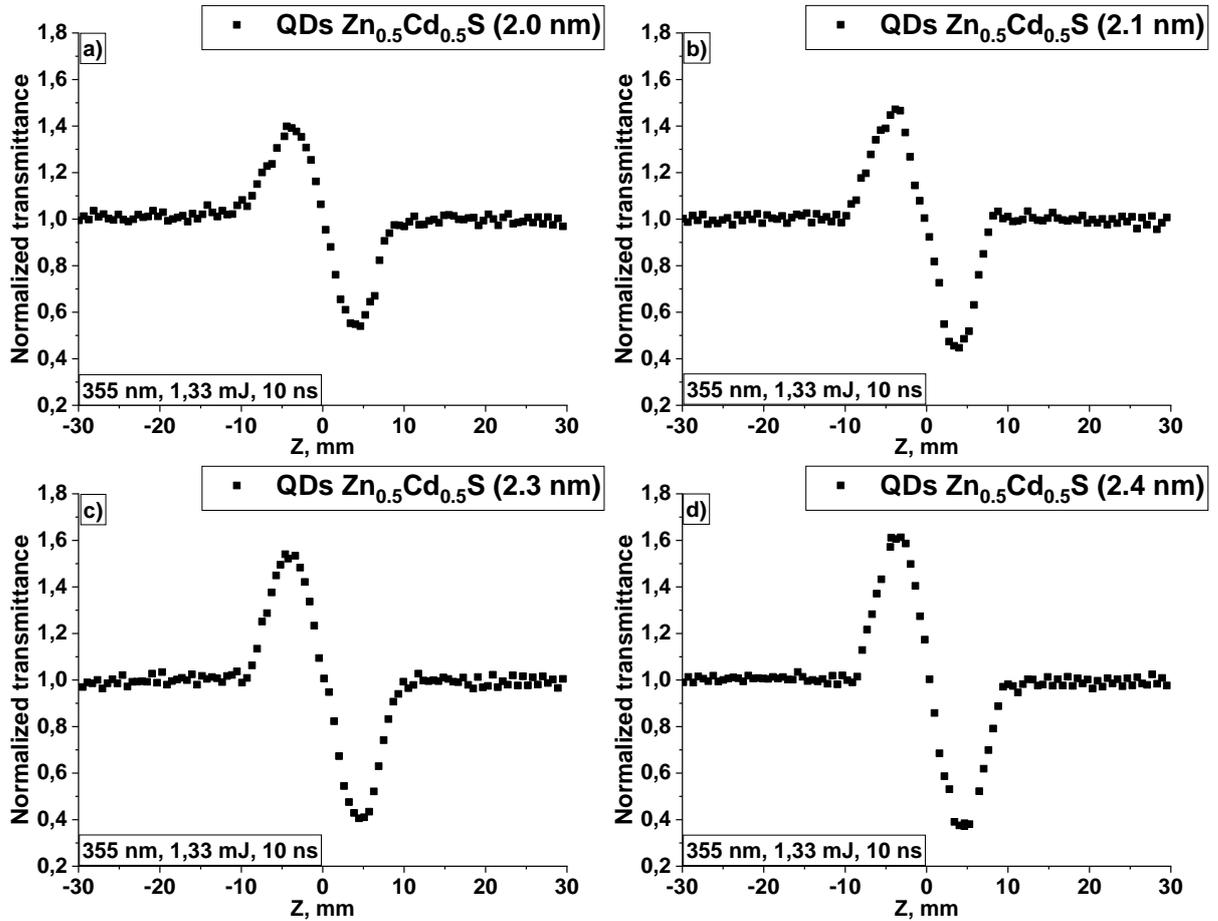


Рис. 2. Z сканы КТ  $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$  разного среднего размера: 2.0 нм (а), 2.1 нм (б), 2.3 нм (в) и 2.4 нм (г).

Оценка  $\gamma$  производилась аппроксимацией экспериментальных кривых  $Z$  – сканирования с использованием выражения, предложенного в работе [2]:  $T(z) = 1 + \frac{4x}{(x^2+9)(x^2+1)} \Delta\Phi - \frac{2(x^2+3)}{(x^2+9)(x^2+1)} \Delta\Psi$ , где  $x = z/z_0$ ,  $z_0 = 0,5k(w_0)^2$ ,  $k = 2\pi/\lambda$ ,  $w_0$  – радиус пучка в фокальной плоскости,  $\lambda$  – длина волны излучения,  $\Delta\Phi = k\gamma I_0 L_{\text{eff}}$  и  $\Delta\Psi = \beta I_0 L_{\text{eff}}/2$  – параметры, описывающие фазовый сдвиг вблизи фокальной точки,  $\gamma$  – нелинейный показатель преломления,  $\beta$  – коэффициент нелинейного поглощения,  $I_0$  – интенсивность лазерного излучения в перетяжке,  $L_{\text{eff}} = (1 - \exp(-\alpha L))/\alpha$  – эффективная толщина образца,  $\alpha$  – коэффициент линейного поглощения,  $L$  – толщина образца.

Коэффициенты нелинейной рефракции ( $\gamma$ ) в зависимости от размера КТ  $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$  оказались равными: для 2.0 нм  $\gamma = -7.0 \times 10^{-16}$   $\text{см}^2/\text{Вт}$ , для 2.1 нм  $\gamma = -7.6 \times 10^{-16}$   $\text{см}^2/\text{Вт}$ , для 2.3 нм  $\gamma = -8.5 \times 10^{-16}$   $\text{см}^2/\text{Вт}$ .

см<sup>2</sup>/Вт, для 2.4 нм  $\gamma = -1.0 \times 10^{-15}$  см<sup>2</sup>/Вт. Таким образом при приближении резонанса в поглощении КТ Zn<sub>0.5</sub>Cd<sub>0.5</sub>S к зондирующему излучению с  $\lambda = 355$  нм наблюдается увеличение дефокусировки излучения. Предположительным механизмом формирования нелинейного рефракционного отклика в исследуемых образцах КТ Zn<sub>0.5</sub>Cd<sub>0.5</sub>S является эффект заполнения состояний (“band filling”) [3].

Полученные экспериментальные данные позволяют прогнозировать нелинейно-оптические свойства синтезируемых КТ системы Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>S. Изучение закономерностей формирования нелинейно-оптических свойств открывают новые возможности для разработки оригинальных систем управления интенсивностью лазерного излучения наносекундной длительности.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ № МК-4408.2022.1.2

### **Литература**

1. Т.С. Кондратенко, И.Г. Гревцева, А.И. Звягин, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов // Оптика и спектроскопия (2018) Т. 124, № 5, С. 640-647.
2. X. Liu, S. Guo, H. Wang, L. Hou // Optics Communications (2001) V.197, P. 431-437.
3. J. Puthussery, A. Lan, T.H. Kosel, M. Kuno // ACS Nano (2008) V. 2, No. 2, P. 357-367.

# ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РОЗЫ БЕНГАЛЬСКОЙ В ПРИСУТСТВИИ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

Т.С. Кондратенко<sup>1</sup>, Т.А. Чевычелова<sup>1</sup>, А.И. Звягин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Воронежский государственный университет, Россия, 394018 г. Воронеж, Университетская пл., 1., 473-2208-780, [optichka@yandex.ru](mailto:optichka@yandex.ru)*

Сегодня заметное внимание уделяется созданию эффективных ограничителей оптической мощности, необходимых для защиты глаз, приборов и устройств (фотоэлектронные умножители, фотодиоды и др.) от мощных лазерных потоков, выравнивания интенсивности световых потоков в волоконно-оптических системах передачи и обработки информации и т.п. [1]. Обнаружено, что объединение различных по природе компонентов в одну структуру является оригинальным способом создания новых материалов с уникальными оптическими свойствами, основанными на взаимодействии между компонентами различных классов (например, металл-полупроводник, металл-молекула красителя и т.д.). Гибридные плазмон-экситонные наноструктуры обладают значительно большей нелинейной эффективностью за счет эффектов антенного усиления [2]. Однако на пути успешного прикладного применения подобного рода систем имеется фундаментальная проблема прогнозирования конечных оптических свойств многокомпонентной гибридной наноструктуры и управления ими в условиях плазмон-экситонного взаимодействия. Взаимодействие наночастиц благородных металлов с флуоресцентными красителями - важная область исследований, поскольку они могут изменять оптические свойства последних. В работе рассмотрены спектрально-люминесцентные и нелинейно-оптические свойства ксантенового красителя Роза Бенгальская (RB) в присутствии наночастиц серебра (Ag NPs) с плазмонным пиком 570 нм, приходящимся на максимум свечения красителя.

Методика синтеза Ag NPs пирамидальной геометрии основана на комбинированном методе восстановления Ag цитратом натрия ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) и боргидридом натрия ( $\text{NaBH}_4$ ). Для этого при комнатной температуре и постоянном перемешивании, в водный раствор  $\text{AgNO}_3$  (50 мл, 0.02 моль/л) поочередно вливали 0.5 мл PVP

(0.003 моль/л), 3 мл  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  (0.03 моль/л) 0.2 мл  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 %) и 0.5 мл  $\text{NaBH}_4$  (0.05 моль). Размер получаемых наночастиц позволяет контролировать варьируемый объем бромида калия  $10^{-3}$  моль/л от 15 мкл до 25 мкл, добавляемого в раствор на завершающем этапе синтеза. Полученные коллоидные растворы наночастиц Ag освобождали от продуктов реакции путем многократного центрифугирования и повторного диспергирования осадка в дистиллированной воде при контроле pH получаемого раствора.

Смеси молекул органического красителя RB с Ag NPs получали путем внесения в этанольный раствор RB ( $10^{-4}$  моль/л) коллоидного раствора соответствующих наночастиц в соотношении  $[n(\text{Кр})]:[n(\text{NPs})] = 1:50, 1:100, 1:500, 1:1000, 1:1500$ .

Рассмотрим влияние присутствия плазмонных наночастиц на спектральные свойства молекул красителей. На рис. 1 представлены спектры экстинкции и люминесценции этанольного раствора RB ( $10^{-5}$  моль/л) и смеси с Ag NPs, максимум экстинкции которых лежит в области свечения красителя. Присутствие плазмонных наночастиц в растворе приводит к тушению свечения мономера RB в полосе 570 нм. На врезке к рис. 1б показано, что увеличение количества наночастиц в растворе ведет к линейному спаду интенсивности свечения мономера. Для максимальной из использованных концентраций Ag NPs интенсивность люминесценции RB падает в 2.5 раза.

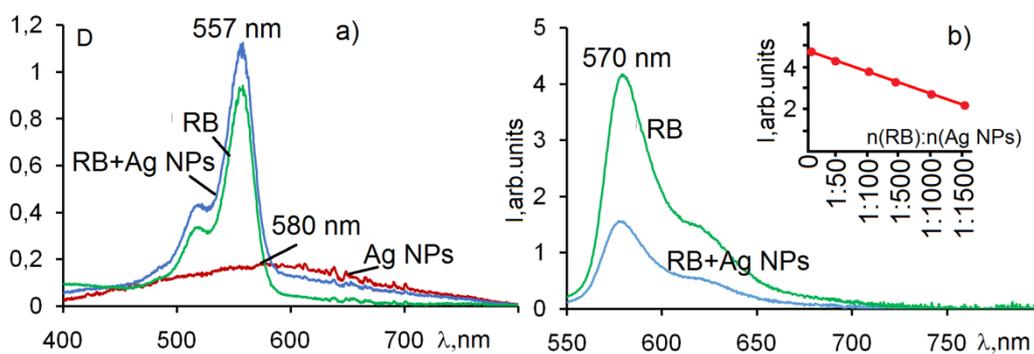


Рис.1. Спектры поглощения (а) и люминесценции (б) смесей RB и Ag NPs и исходных компонентов. На врезке: зависимость интенсивности люминесценции от соотношения числа молекул красителя к числу наночастиц в растворе.

Отстройка максимума экстинкции Ag NPs (850 нм) с длиной ребра порядка 85 нм от резонанса с люминесценцией RB также приводит к тушению люминесценции последнего, но для максимальной из использованных концентраций наночастиц

интенсивность люминесценции уменьшается всего в 1.5 раза.

Для этанольных растворов RB в Z-сканах наблюдали интересную картину. При малых концентрация ( $10^{-5}$  моль/л), когда в растворе преобладают мономеры красителя, наблюдали незначительное просветление в Z-сканах с ОА для широкого диапазона энергий лазерного импульса (от 0.005 мДж до 0.32 мДж). С повышением концентрации до  $10^{-4}$  моль/л нормализованное пропускание в области  $z=0$  существенно увеличивается, при этом для больших энергий лазерного излучения (порядка 0.32 мДж) в схеме с СА наблюдается нелинейная рефракция отрицательного знака (Рис. 2). Оценка нелинейного показателя преломления, используя выражение (1) дает значение  $\gamma = -3.0 \cdot 10^{-14}$  см<sup>2</sup>/Вт, что почти на три порядка выше, чем для рефракции тепловой природы ( $\gamma \sim 10^{-17}$  см<sup>2</sup>/Вт).

$$T = 1 + \frac{2(-\rho x + 2x - 3\rho)}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} \Delta\Phi_0 \quad (1)$$

здесь  $\rho = \beta/2k\gamma$ ,  $x = z/z_0$ ,  $\Delta\Phi_0 = k\gamma I_0 L_{eff}$  – сдвиг фаз в фокусе за счет нелинейной рефракции и поглощения,  $I_0$  – интенсивность лазерного излучения в фокусе,  $L_{eff} = [1 - \exp(-\alpha L)]/\alpha$  – эффективная длина образца,  $\alpha$  – линейный коэффициент поглощения,  $\gamma$  – нелинейный показатель преломления,  $\beta$  – коэффициент нелинейного поглощения материалов.

Z-сканы исследуемых образцов Ag NPs в геометрии с открытой апертурой представляли собой широкий контур просветления ( $T \approx 1.09$ ) (Рис.2). Просветление связано с разрушением наночастиц под действием света и трансформацией в сферы меньшего размера порядка 6 нм.

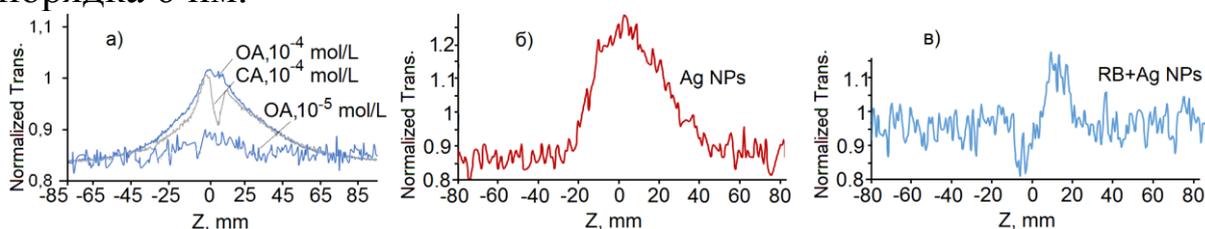


Рис. 2. Z-сканы этанольного раствора RB с концентрациями  $10^{-5}$  моль/л (а) и  $10^{-4}$  моль/л (б), записанные с использованием 10 нс лазерных импульсов (532 нм) с разными энергиями возбуждающего излучения в схемах с ОА и СА.

Наличие в системе Ag NPs приводит не только к тушению люминесценции RB, но и существенному изменению нелинейно-оптических свойств (появление самофокусировки при сопряжении). Наблюдаемые явления могут быть объяснены как формированием

комплексов между молекулами RB и Ag NPs, характерных для ксантеновых красителей [3], так и влиянием поля металлических наночастиц на свойства RB.

Работа поддержана грантом Президента РФ № МК-3411.2021.1.2.

### **Литература**

1. S. Yan, et.al. Scientific Reports. 4, 6676 (2014).
2. О.П. Михеева, А.И. Сидоров. Оптический журнал. 69, 15-20 (2002).
3. D. Burget, et. al. J. Chem. Soc., Faraday T rans., 94(13), 1849-1854 (1998).

# РАЗРАБОТКА ВОЛОКОННО-ОПТИЧЕСКИХ 3D РАЗВЕТВИТЕЛЕЙ ОПТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ЭФФЕКТА МЕЖМОДОВОЙ ИНТЕРФЕРЕНЦИИ

М.М. Векшин, Н.А. Яковенко

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

The design of 3D multimode interference fiber-optic splitters/combiners of optical radiation has been made. Splitters are based on commercially available special multimode fibers with square core.

Волоконно- и интегрально-оптические одно- и многомодовые разветвители используются в системах оптической связи, в лазерной технике, в волоконно-оптических системах сбора и обработки информации, в квантовой фотонике, астрофотонике и т.д.

Цель работы – разработка 3D волоконно-оптических одномодовых разветвителей оптического излучения. Разветвители используют в основе своего функционирования интерференцию собственных направленных мод в специальном волоконном многомодовом световоде с квадратной формой поперечного сечения. Разветвители позволяют получить на своем выходе набор  $N \times N$  световых пучков гауссовой формы поперечного сечения из единого входного светового пучка той же формы. Соответственно, такой разветвитель можно обозначить как  $1-(N \times N)$ .

Волоконные световоды с квадратной формой сердцевин в настоящее время производятся серийно для различных устройств и систем фотоники и лазерной техники. Как один из вариантов использования таких разветвителей, к выходному торцу многомодового световода может быть подсоединен световод с набором одномодовых сердцевин в одной оболочке. Такие световоды в настоящее время также выпускаются серийно. Также возможно торцевая стыковка 3D разветвителя с 3D интегрально-оптическими многослойными схемами, в частности AWG-мультиплексорами для спектрального анализа сигналов по большому числу параллельных каналов.

Волоконно-оптический 3D MMI-разветвитель состоит из входного одномодового волоконного световода, пристыкованному соосно к многомодовому световоду с квадратной формой сердцевины и строго определенной длины, в котором происходит разделение мощности оптического излучения на части.

Физический принцип разделения мощности оптического излучения основан на отображении оптического излучения, входного для многомодового волоконного световода, на набор его идентичных образов, формирующихся на определенной длине световода за счет интерференции его распространяющихся собственных мод.

На рис.1(a) приведена схема 3D разветвителя оптического излучения, а на рис.1(b) показано поперечное сечение его волоконных световодов. Базовые геометрические параметры разветвителя – ширина и высота многомодового канала,  $W_{MM}$  и  $H_{MM}$ , соответственно,  $D$  – диаметр сердцевины одномодового световода.

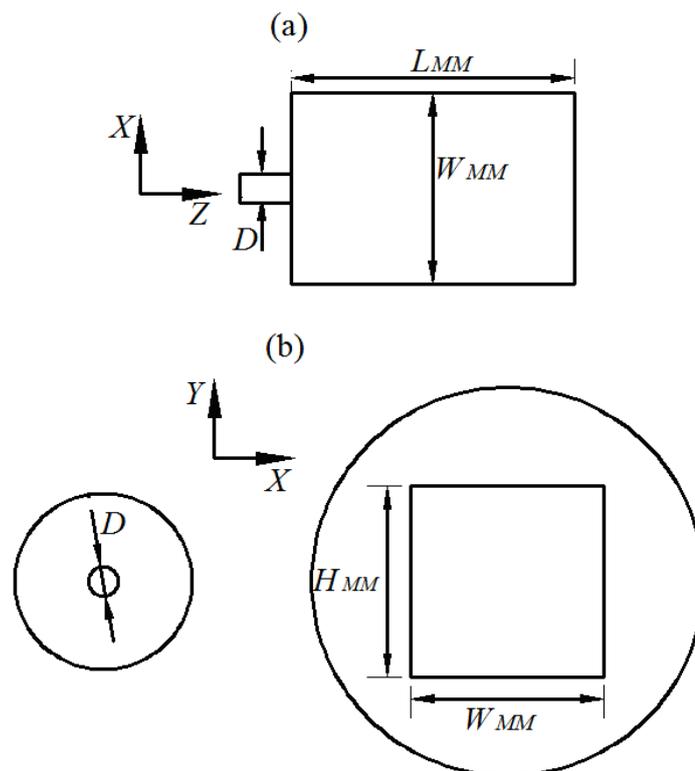


Рис.1 Схема волоконно-оптического 3D MMI-разветвителя излучения – (a) и поперечное сечение его волоконных световодов – (b)

Расчетные параметры многомодового волоконного световода с квадратной формой сердцевины: ширина канала  $W_{MM}=150$  мкм,

высота канала  $H_{MM}=150$  мкм, показатель преломления сердцевинны световода  $n_{co}^{MM}=1,457$ , показатель преломления оболочки световода  $n_{cl}^{MM}=1,404$ , рабочая длина волны 1550 нм. Длина многомодового световода  $L_{MM}$  является предметом расчета и оптимизации. В качестве источника входного излучения для многомодового световода использовалась мода стандартного одномодового телекоммуникационного волоконного световода SMF-28, который имеет диаметр сердцевинны  $D=8$  мкм, показатель преломления сердцевинны  $n_{co}=1,456$ , показатель преломления оболочки  $n_{cl}=1,445$ .

Для расчета параметров мод волоконных световодов был использован метод конечных разностей, посредством которого решалось волновое уравнение. На рис.2 представлено распределение электрического поля моды  $HE_{11}$  одномодового волновода, используемого в разветвителе – (a) и распределение электрического пол фундаментальной моды  $TE_0$  многомодового световода с квадратной сердцевинной – (b). Эффективный диаметр моды одномодового световода составляет по его гауссовой аппроксимации на указанной длине волны 10,1 мкм.

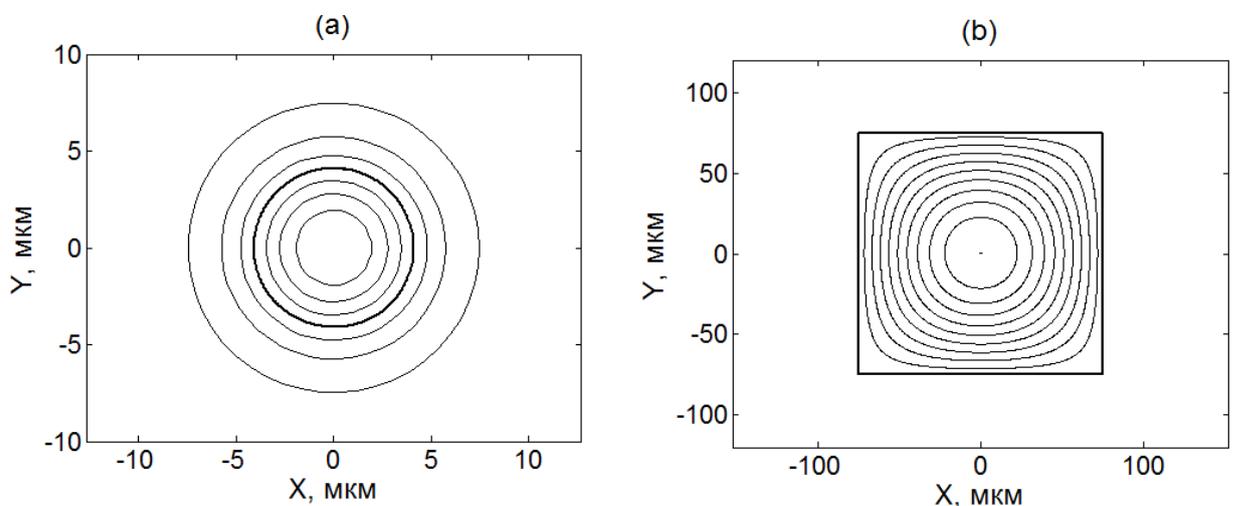


Рис.2 Распределение электрического поля моды  $HE_{11}$  одномодового волоконного световода – (a) и фундаментальной моды квази- $TE_0$  многомодового волоконного световода с квадратной формой сердцевинны – (b)

Расчет параметров 3D MMI-разветвителя оптического излучения был произведен с помощью конечно-разностного метода распространяющегося пучка. Были рассмотрены разветвители  $1-(3 \times 3)$  и  $1-(5 \times 5)$ , но при необходимости указанная методика позволяет провести разработку разветвителей с другим числом выходных портов.

Выполнен расчет длины разветвителя 1-(3×3). Как показали расчеты, необходимое для такого разделения оптического излучения значение длины многомодового волоконного световода  $L_{MM}$  составляет 7200 мкм. На рис.3 показано пространственное распределение напряженности электрического поля ТЕ-поляризованного излучения на выходном торце многомодового световода.

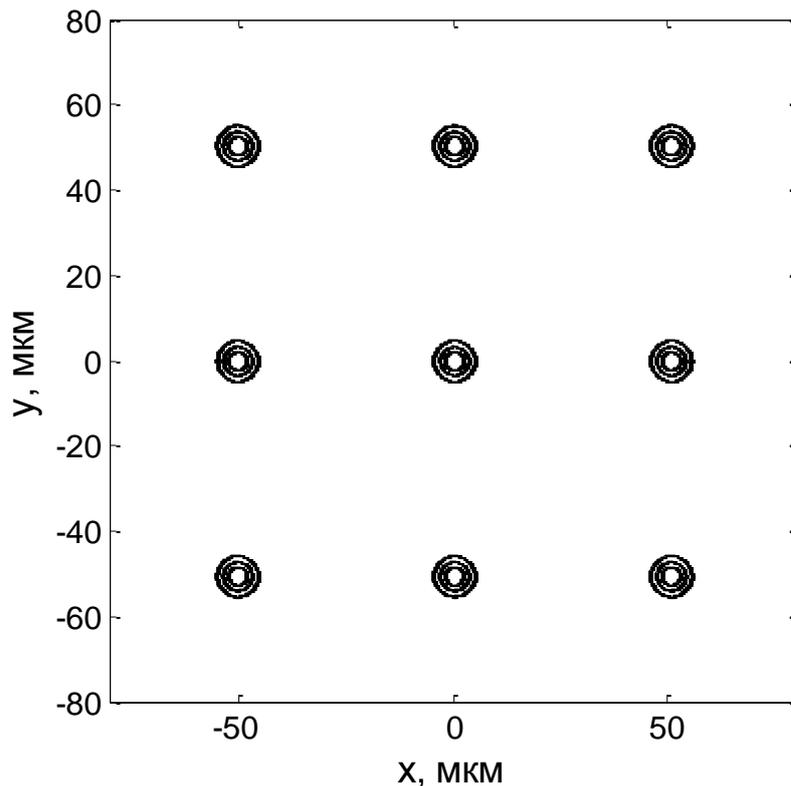


Рис.3 Распределение напряженности электрического поля на выходном торце волоконно-оптического 3D разветвителя 1-(3×3)

Эффективный диаметр каждого выходного светового пучка гауссовой формы составляет 8,2 мкм. Следует отметить, что представленная картина межмодовой интерференции имеет некоторый период вдоль оси распространения (оси Z), то есть разделение излучения на части периодически повторяется при различных значениях величины  $L_{MM}$  с некоторым ее периодом, что упрощает практическое создание такого разветвителя.

Произведен расчет параметров разветвителя 1-(5×5). Длина многомодового волоконного световода  $L_{MM}$  составляет 4300 мкм. На рис.4 показано распределение напряженности электрического поля ТЕ-поляризованного оптического излучения по поперечным пространственным координатам.

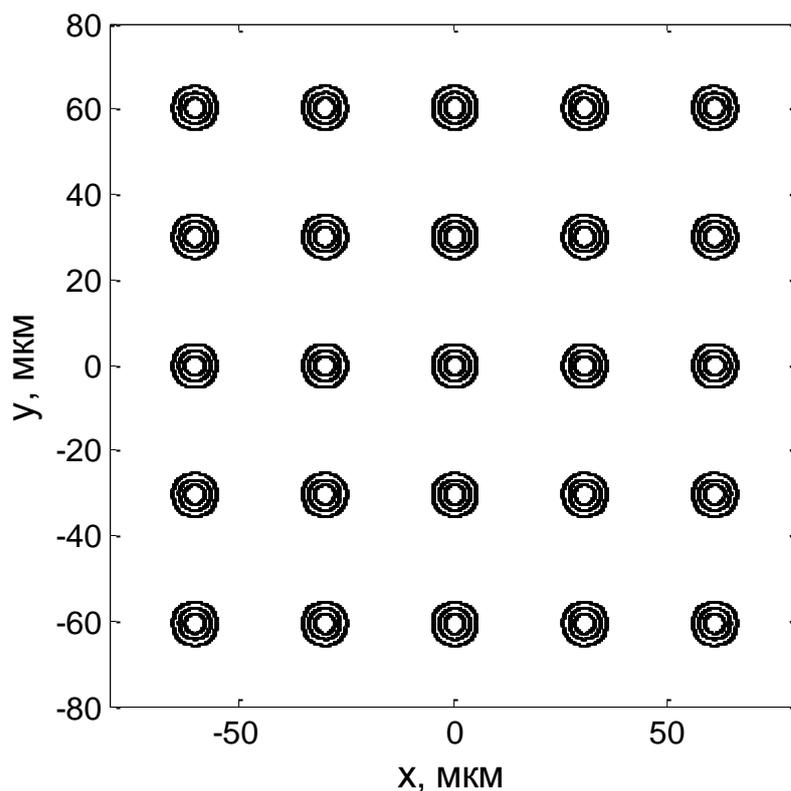


Рис.4 Распределение напряженности электрического поля на выходном торце волоконно-оптического 3D разветвителя 1–(5×5)

Эффективный диаметр каждого выходного светового пучка гауссовой формы для этого разветвителя составляет 8,6 мкм.

Таким образом, проведена разработка 3D разветвителей оптического излучения на основе эффекта межмодовой интерференции в волоконном многомодовом световоде с квадратной формой сердцевины. К основным достоинствам таких разветвителей следует отнести в первую очередь их 3D свойства, то есть способность мультиплицировать входное оптическое излучение в набор его изображений, образующих двумерную матрицу.

# МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ЛАЗЕРНЫХ ПУЧКОВ В ОПТИЧЕСКИ НЕОДНОРОДНЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

И.Л. Расковская<sup>1</sup>, И.Н. Павлов<sup>1</sup>, А.В. Ведяшкина<sup>2</sup>, Г.М. Янина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ»

<sup>2</sup>АО «Особое конструкторское бюро Московского энергетического института», Москва; Россия, 111250, Москва, ул. Красноказарменная, 14 e-mail: [raskovskail@mail.ru](mailto:raskovskail@mail.ru)

**Abstract.** The relevance of the study is substantiated and the problems arising in the development of mathematical models for the propagation of wave beams at strong refraction conditions are formulated. The models of beams formed on the basis of diffractive optical elements are proposed. The results of modeling the change of the cross-section of a plane beam during its propagation in a stratified medium in the absence and presence of caustics are presented.

С целью диагностики оптически неоднородных конденсированных сред разработаны аналитические модели распространения волновых пучков при наличии сильной рефракции, применимые как к узким, так и к широким, в том числе структурированным лазерным пучкам, используемым для зондирования неоднородностей с существенными градиентами показателя преломления [1,2].

В условиях сильной рефракции при численном моделировании рефрактограмм (прямотеневых изображений неоднородности в прошедшем структурированном излучении) возникают проблемы, связанные с требованием значительных вычислительных ресурсов из-за наличия быстро осциллирующих функций под знаком интеграла Кирхгофа и существенного расширения пространственного спектра пучка. Физически это обусловлено быстрым изменением фазы волнового поля в сечении пучка и нарушением его параксиальности из-за сложной лучевой картины, что требует модификации традиционно применяемых асимптотических методов нахождения поля волнового пучка. Указанные проблемы возникают не только для структурированных, но, вообще говоря, для любых широких пучков, характерный

размер сечения которых сравним с размером неоднородности среды или превышает его.

На основе спектрального подхода получено аналитическое представление для волнового поля лазерного пучка с заданным исходным распределением интенсивности в сечении, распространяющегося в оптически неоднородной протяженной среде. На примере астигматического лазерного пучка в приближении метода возмущений эйконала и амплитуды выполнено моделирование рефракционных изображений (сечения пучка) внутри плоско- и сферически слоистых неоднородностей (рис.1).

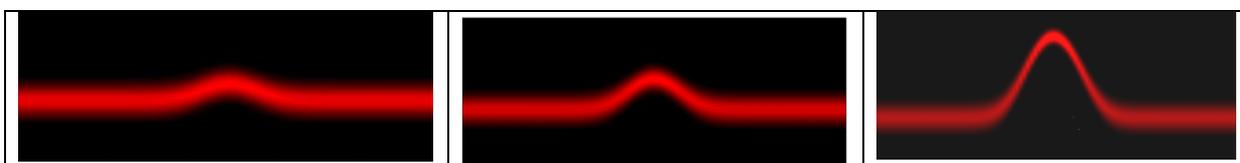


Рисунок 1 – Расчетные рефрактограммы внутри сферического слоя при изменении дистанции  $z$  от 2 до 12 мм

Для описания рефракции лазерных пучков, формируемых на основе дифракционных оптических элементов, предложена модель пучка с дискретным изменением интенсивности в сечении [3], например для кольцевого (цилиндрического) пучка:

$$I(r) = \sum_{j=0}^J I_j e^{-\frac{(r-j\Delta W)^2}{w_j^2}},$$

где  $r$  – расстояние от центра пучка,  $j$  – номер элемента структуры пучка, в данном случае номер кольца,  $w_j$ ,  $I_j$  – характерный размер (ширина) и интенсивность кольца с номером  $j$ ,  $\Delta W$  – шаг между элементами структуры, который в общем случае может быть переменным. Характерным размером сечения пучка будем считать величину  $W=J\Delta W$ , т. е. радиус последнего кольца. Пусть для всех  $j$  выполняется  $\Delta W \gg w_j$ . Тогда с незначительной погрешностью можно положить, что интенсивность равна нулю всюду за исключением областей, определяемых соотношением

$$j\Delta W - \delta_j \ll r \ll j\Delta W + \delta_j,$$

т. е. в пределах каждого элемента с эффективной шириной  $2\delta_j$ , которая в данном случае может быть положена равной  $2w_j$ .

С использованием метода стационарной фазы получено асимптотическое представление для волнового поля таких пучков, прошедших через оптически неоднородную среду, справедливое в

области каустик [4] и в областях многолучевости. Расчет волнового поля элемента структурированного пучка (рис. 2а - моделирование изображения) в области каустики на основе полученного асимптотического представления демонстрирует хорошее совпадение с результатами, полученными на основе интеграла Кирхгофа (рис. 2 б).

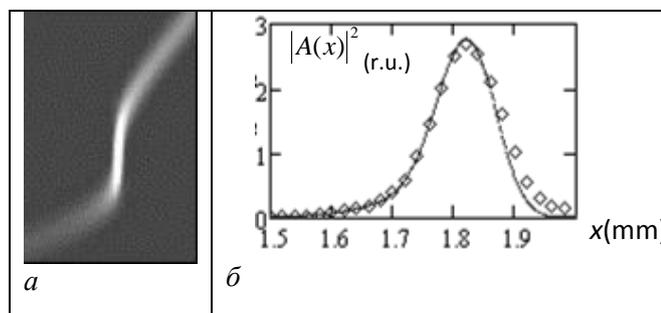


Рисунок 2 – Сравнение зависимостей интенсивности в окрестности каустики (а), рассчитанных на основе асимптотического решения и интеграла Кирхгофа (б)

На основе экспериментальных рефракционных изображений и разработанных волновых моделей осуществлена реконструкция пространственных и временных характеристик теплофизических и волновых процессов в жидкости, сопровождающихся скачкообразным возмущением ее параметров. Использование волновых моделей в данном случае принципиально для описания положения каустик и существенного «расплывания» структурных элементов пучка.

### Литература

1. Расковская И.Л., Ринкевичюс Б.С., Толкачев А.В. Диагностика конвективных процессов в пограничном слое жидкости методом лазерной рефрактографии // Инженерно-физический журнал, 2010, т. 83, № 6, с. 1149-1156.
2. Rinkevichyus B.S., Evtikhieva O.A., Raskovskaya I.L. Laser Refractography. Springer, New York, 2011, 189 p.
3. Расковская И.Л. Лазерная диагностика неоднородных жидких сред в условиях существенной рефракции. Автореферат дис. на соискание ученой степени д.т.н. М.: 2022, 44 с.
4. Vedyashkina A.V., Raskovskaya I.L., Pavlov I. N. Formation of Caustics by Refraction of Structured Laser Radiation in the Diffusive Layer of Liquid // PIERS Proceedings, 884 - 887, Prague, Czech Republic, July 6-9, Prague, 2015.

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАНОСЕКУНДНЫХ УФ ЛАЗЕРНЫХ  
ИМПУЛЬСОВ С БЕЗДИСЛОКАЦИОННЫМИ  
МОНОКРИСТАЛЛАМИ ГЕРМАНИЯ РАЗЛИЧНОЙ  
КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ОРИЕНТАЦИИ  
INTERACTION OF NANOSECOND UV LASER PULSES WITH  
DISLOCATION-FREE GERMANIUM SINGLE CRYSTALS OF  
DIFFERENT CRYSTALLOGRAPHIC ORIENTATIONS**

**В.Ю. Железнов<sup>1</sup>, Т.В. Малинский<sup>1</sup>, В.Е. Рогалин<sup>1</sup>, Ю.В. Хомич<sup>1</sup>,  
И.А. Каплунов<sup>2</sup>, А.И. Иванова<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт электрофизики и электроэнергетики РАН, г. Санкт-Петербург,  
Россия,

<sup>2</sup> Тверской государственный университет, Россия.  
E-mail: v-rogalin@mail.ru

**Abstract.** Впервые был исследован процесс травления излучением УФ лазера (при плотности энергии  $E \sim 0.1 - 1.0$  Дж/см<sup>2</sup>) бездислокационного германия поверхностей трех основных кристаллографических плоскостей – {111}, {110}, {100}. При отсутствии дислокаций на всех образцах не удалось получить регулярную картину травления, которую можно было бы связать с кристаллографической структурой Ge.

**Abstract.** The process of etching by UV laser radiation (at an energy density  $E \sim 0.1 - 1.0$  J/cm<sup>2</sup>) of dislocation-free germanium surfaces of three main crystallographic planes - {111}, {110}, {100}, was studied for the first time. In the absence of dislocations on all samples, it was not possible to obtain a regular etching pattern that could be associated with the crystallographic structure of Ge.

### **Введение**

Германий является одним из основных полупроводниковых материалов. Кроме того, монокристаллы германия активно применяются в инфракрасной (ИК) оптике [1]. Ранее [2, 3], сообщалось об исследовании особенностей взаимодействия ультрафиолетовых (УФ) наносекундных импульсов твердотельного Nd:YAG лазера (третья гармоника, длина волны  $\lambda = 355$  нм) с поверхностью {111} монокристаллов германия в допороговом

режиме при плотности энергии  $E \sim 0.1 - 1.0 \text{ Дж/см}^2$  (в данном случае, порог возникновения плазменного факела вблизи поверхности образца, с образованием кратера на поверхности, составлял примерно  $1.0 \text{ Дж/см}^2$ ). Было обнаружено селективное травление поверхности, схожее с дислокационными ямками травления. Следует отметить, что воздействие на германий сверхпороговым излучением, исследованное в работе [4], кардинально отличается от рассматриваемого режима.

В данной работе процесс лазерного травления был исследован на поверхностях не только  $\{111\}$ , но и  $\{100\}$ ,  $\{110\}$  бездислокационного монокристаллического германия.

### **Материал и методика эксперимента**

Оптически обработанные образцы были приготовлены из одного бездислокационного монокристалла. Он имел электронный тип проводимости, удельное электрическое сопротивление  $\sim 5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$  (легирующая примесь – сурьма, концентрация  $\sim 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ). Отклонение поверхности образцов от ориентации соответствующих кристаллографических плоскостей составляло менее 10 минут.

Для воздействия использовался твердотельный импульсно-периодический NdYAG лазер (третья гармоника с длиной волны  $\lambda = 355 \text{ нм}$ , длительность импульса -  $\tau = 10 \text{ нс}$ , а энергия до  $8 \text{ Дж}$ , частота следования импульсов –  $100 \text{ Гц}$ ). Эксперимент производился при плотности энергии  $E < 1.0 \text{ Дж/см}^2$ , то есть до возникновения оптического пробоя. Воздействие производилось в сканирующем режиме по растровой траектории ("змейка") так, что соседние пятна перекрывались с коэффициентом перекрытия  $\geq 99 \%$  (коэффициент перекрытия - это отношение площади, обработанной одним импульсом излучения к площади пятна, обработанного двумя импульсами). При фиксированной интенсивности обрабатывалась зона размером  $\sim 1 \times 4 \text{ мм}^2$ . Затем, плотность энергии изменялась, и обрабатывался другой участок.

Морфология поверхности образца исследовалась на оптическом трёхмерном профилометре - Zygo NewView 7300 и растровом электронном микроскопе (РЭМ) JEOL JSM 6610LV.

## Экспериментальные результаты и обсуждение

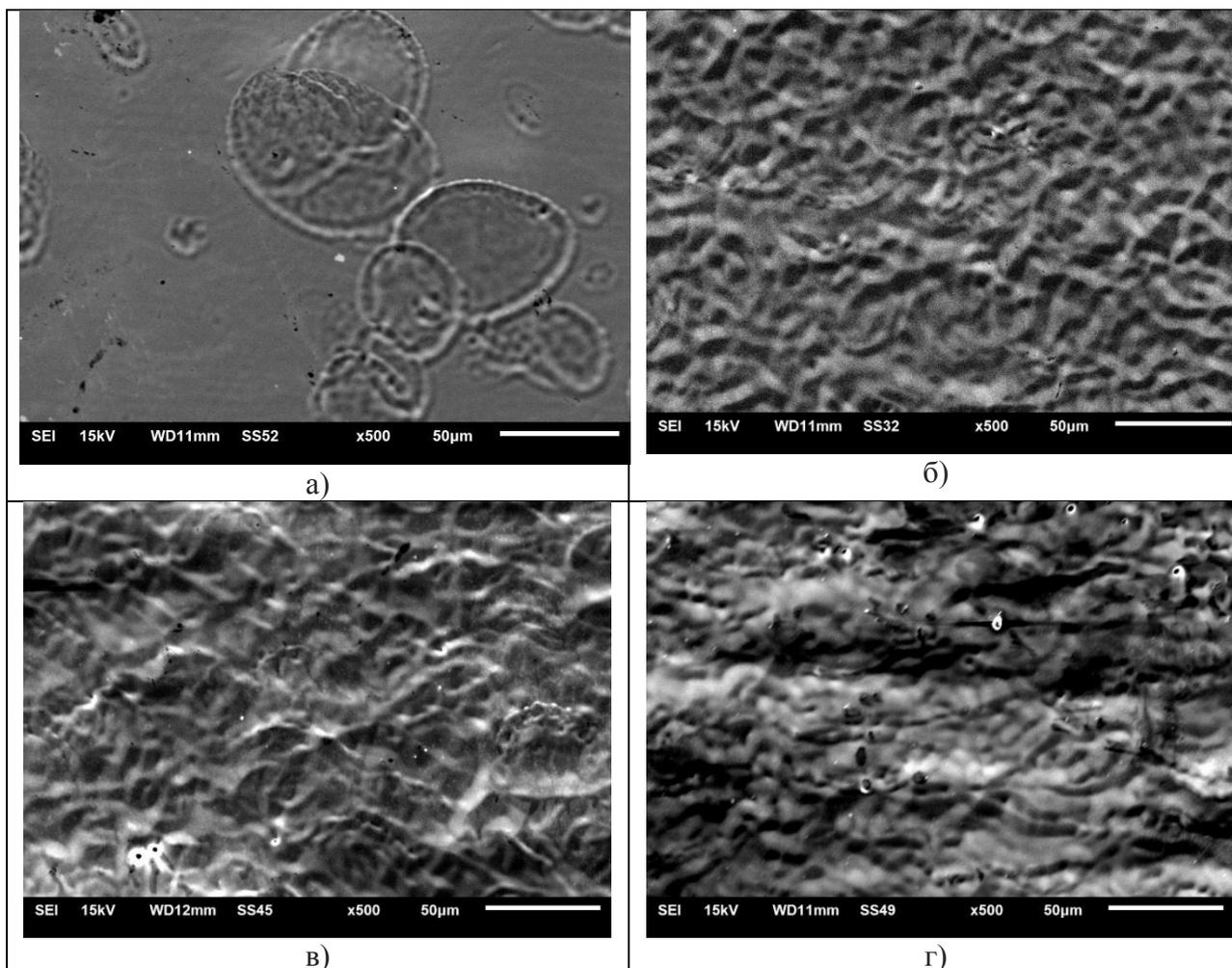


Рис. 1 - РЭМ изображение структуры поверхности  $\{111\}$  бездислокационного Ge после воздействия, (увеличение  $\times 500$ ), а)  $E = 0,4 \text{ Дж/см}^2$ ; б)  $E = 0,85 \text{ Дж/см}^2$ ; в)  $E = 0,95 \text{ Дж/см}^2$ ; г)  $E = 1,23 \text{ Дж/см}^2$

При плотности энергии воздействующего излучения  $E \sim 0.4 \text{ Дж/см}^2$  на всех поверхностях германия, соответствующих исследованным плоскостям, появлялись отдельные пятна размером  $\sim 50 \text{ мкм}$ , а также отдельные микрократеры размером  $\sim 0.1 - 1 \text{ мкм}$  (рис. 1а). На рис. 1, на примере образца с ориентацией  $\{111\}$ , показана динамика развития зоны повреждений при увеличении плотности энергии излучения.

При анализе профилограмм пятен (рис. 1а), полученных в результате воздействия наносекундными импульсами УФ лазера с  $E \sim 0,4 \text{ Дж/см}^2$  обнаружено, что внешний ободок пятна несколько выше, чем окружающая поверхность, а центральная зона чуть ниже.

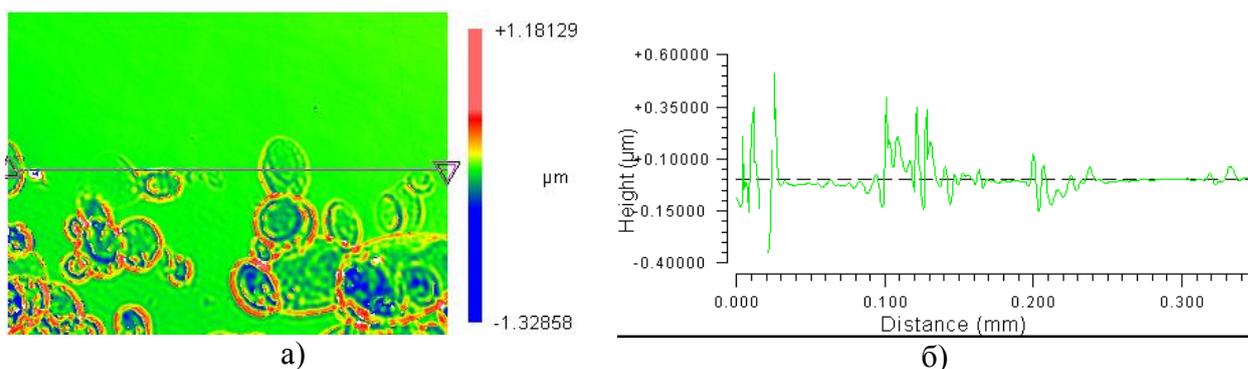


Рис. 2 – Профилограмма пятен на поверхности  $\{111\}$  бездислокационного Ge на границе зон  $0,29 \text{ Дж/см}^2$  и  $0,46 \text{ Дж/см}^2$  (а – общий вид, стрелкой показано 2D сечение (рис. 2б))

Воздействие на поверхность монокристалла германия импульсами наносекундного УФ лазера предпороговой мощности приводило к его локальной абляции. Эффект, прежде всего, начинал проявляться при  $E \sim 0.4 \text{ Дж/см}^2$  на активно поглощающих энергию лазерного излучения дефектах структуры кристалла. В отсутствие дислокаций, это могли быть дефекты приповерхностного слоя поверхности – структуры, возникшие в результате механической обработки. Германий в зоне такого дефекта локально испарялся и осаждался вблизи, образуя небольшой бруствер, высотой до  $\sim 0.5 \text{ мкм}$ . Последующие импульсы интенсифицировали процесс, увеличивая зону абляции. С ростом  $E$  вся облученная поверхность приобретала однородный характер (рис. 1).

В данной работе впервые был исследован процесс лазерного травления бездислокационного германия трех основных кристаллографических плоскостей –  $\{111\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{100\}$ . Обнаружено заметное различие в результатах повреждения дислокационных и бездислокационных кристаллов германия импульсами наносекундного УФ лазера при плотности энергии  $0.4 - 1.0 \text{ Дж/см}^2$ . В бездислокационных кристаллах, в отличие от дислокационных, при использованных режимах лазерного воздействия, не обнаружено влияние кристаллографической ориентации образцов. Это подтверждает, что лазерное травление [1] выявляет именно дислокационную структуру германия.

Работа выполнена в рамках государственного задания по научной деятельности № 75-03-2022-056 и № 0817-2020-0007 с использованием ресурсов Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

## Литература

1. И.А. Каплунов, В.Е. Рогалин // Фотоника. 2019. Т. 13. № 1. С. 88-106. <https://doi.org/10.22184/FRos.2019.13.1.88.106>
2. Железнов В.Ю., Малинский Т.В., Миколуцкий С.И., Рогалин В.Е., Филин С.А., Хомич Ю.В., Ямщиков В.А., Каплунов И.А., Иванова А.И. // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2020. 23(3). С. 203-212. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2020-3-203-212>
3. Железнов В.Ю., Малинский Т.В., Миколуцкий С.И., Рогалин В.Е., Филин С.А., Хомич Ю.В., Ямщиков В.А., Каплунов И.А., Иванова А.И. // Письма в ЖТФ. 2021. 47. № 14. С. 18-20. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2021.14.51181.18724>
4. Mikolutskiy S.I., Khasaya R.R., Khomich Yu.V., Yamshchikov V.A. // J.Phys.: Conference Series. 2018. V. 987. P. 012007.

# О ПРОЗРАЧНОСТИ КРИСТАЛЛОВ ПАРАТЕЛЛУРИТА В ТЕРАГЕРЦОВОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА ON THE TRANSPARENCY OF PARATELLURITE CRYSTALS IN THE TERAHERTZ REGION OF THE SPECTRUM

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

<sup>1</sup>Тверской государственной университет, Россия,

<sup>2</sup>ООО «Тидекс», г. Санкт-Петербург, Россия,

<sup>3</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт электрофизики и электроэнергетики РАН, г. Санкт-Петербург,  
Россия. E-mail: v-rogalin@mail.ru

**Abstract.** Проведены измерения спектральных зависимостей коэффициента пропускания монокристаллов парателлурифта в ИК и ТГц диапазонах. Впервые обнаружено, что в спектральном диапазоне 600 – 3000 мкм наблюдается пропускание до 30 – 35 % излучения.

**Abstract.** The spectral dependences of the transmission coefficient of paratellurite single crystals were measured in the IR and THz ranges. It was found for the first time that in the spectral range of 600 - 3000  $\mu\text{m}$ , transmission of up to 30 - 35% of radiation is observed.

## Введение

В оптическом и ИК диапазонах успешно реализовано множество технологий, без которых мы уже с трудом представляем современную оптику. Одно из таких направлений, это акустооптика [1]. В основе ее работы лежит дифракция света на фазовых решетках, создаваемых упругими волнами в материале благодаря модуляции показателя преломления. Она применяется для управления лазерным излучением или спектрального анализа изображений. Лучшим материалом для акустооптики является монокристалл парателлурифта ( $\text{TeO}_2$ ), широко применяемый в диапазоне 0.35 – 5.5 мкм. Обычно его выращивают способом Чохральского, размером до 100 мм в диаметре и весом до 3 кг.

В последние десятилетия возник значительный интерес к исследованию терагерцового (ТГц) диапазона электромагнитного излучения, занимающего промежуточное положение между инфракрасным (ИК) излучением и радиодиапазоном. Это область

(30 – 3000  $\mu\text{m}$ ; 0.1 – 10 терагерц). Развитие этого диапазона во многом тормозится значительным дефицитом прозрачных оптических материалов, в частности, пригодных для использования в акустооптике [2]. Проблема быстрого пространственного наведения ТГц излучения является одной из основных задач терагерцевой спектроскопии. Частично, для области 120 - 300 мкм, она решается с помощью акустооптических устройств на основе германия [3]. Проводились и исследования парателлуриата [4].

Данная работа посвящена исследованию спектральных зависимостей коэффициента пропускания монокристаллов парателлуриата в диапазоне 0.185 – 3000 мкм, причем основное внимание уделено ТГц области.

### **Методика эксперимента**

Монокристаллы парателлуриата ( $\alpha\text{-TeO}_2$ ) были выращены методом Чохральского в воздушной среде при нормальном давлении.

Для исследований спектральных характеристик оптического пропускания монокристаллов были подготовлены образцы от разных производителей монокристаллов и использовалось исходное сырье с разной степенью чистоты.

В Тверском государственном университете (ТвГУ; <https://tversu.ru/>) и на предприятии «Элент А» (г. Днепропетровск; [www.elent-a.net](http://www.elent-a.net)) кристаллы выращивали в кристаллографическом направлении  $\langle 001 \rangle$  (оптическая ось); диаметр монокристаллов составлял 60-80 мм. В ТвГУ монокристаллы были выращены из исходной шихты марки ОСЧ 7-4 (массовая доля примесей менее 0.0001%) и из шихты марки ХЧ (чистота основного вещества 99.5%). Кристаллы предприятия «Элент А» выращивались из исходной шихты с чистотой не хуже 99,9995% основного вещества. Для сравнения были подготовлены образцы из кристаллов парателлуриата, серийно выпускаемых в КНР.

Для исследования пропускания каждого типа кристаллов, отличающихся производителем и чистотой, было изготовлено по 3 образца, отличающихся кристаллографическими направлениями:  $\langle 110 \rangle$ ;  $\langle 100 \rangle$  и  $\langle 001 \rangle$ . Всего 12 образцов, толщина которых составляла  $5,21 \pm 0,01$  мм.

Образцы имели следующие характеристики полированных оптических поверхностей: плоскостность:  $N < 0.3$ ,  $\Delta N < 0.1$ ; клиновидность:  $\Theta \sim 20^\circ$ ; чистота:  $P = III$ .

Для исследования отражения были подготовлены 3 клиновидных образца с индексами плоскости поверхностей, соответствующими кристаллографическому направлению исследуемых на оптическое пропускание образцов:  $\langle 110 \rangle$ ;  $\langle 100 \rangle$  и  $\langle 001 \rangle$ . Полированная плоскость соответствовала характеристикам обработанных поверхностей, представленным выше. Остальные плоскости на образцах имели матовую структуру. Угол между поверхностями клиновидных образцов обеспечивал отсутствие возможных отражений от второй матовой поверхности при измерениях с использованием соответствующей приставки.

Спектральное пропускание образцов регистрировалось с помощью спектрофотометра Photon RT (Essent Optics), Фурье-спектрометра Vertex 70 (Bruker) в спектральном диапазоне 0.185 – 670  $\mu\text{m}$ . Для Photon RT в диапазоне 185 – 1700 нм абсолютная погрешность шкалы длин волн составляла 1 nm, для Vertex 70 точность определения волнового числа составляла 0.3 – 0.5  $\text{cm}^{-1}$ . В диапазоне 150 – 3000  $\mu\text{m}$  измерения осуществлялись на приборе TeraK8 (Menlo Systems). Погрешность в измерении коэффициентов пропускания и отражения на приборах составляла  $\sim 0,5\%$ .

### **Экспериментальные результаты и обсуждение**

Хорошо известно [1], область пропускания парателлурита в ИК диапазоне ограничена зоной 5 – 6 мкм. В области прозрачности исследованные образцы пропускали до 75 % излучения (рис. 1) (монокристаллы ТвГУ, сырье ОСЧ). Далее, простирается область фоновонного поглощения 6 – 300 мкм, в которой пропускание полностью отсутствует. Однако, начиная с области  $\sim 300$  мкм, появляются следы уменьшения фоновонного поглощения. Пропускание монотонно растет, достигая максимума в области 2000 мкм, после чего наблюдается незначительное снижение. К сожалению, даже в области 2000 мкм, пропускание образцов не превышало 20 – 35 %.

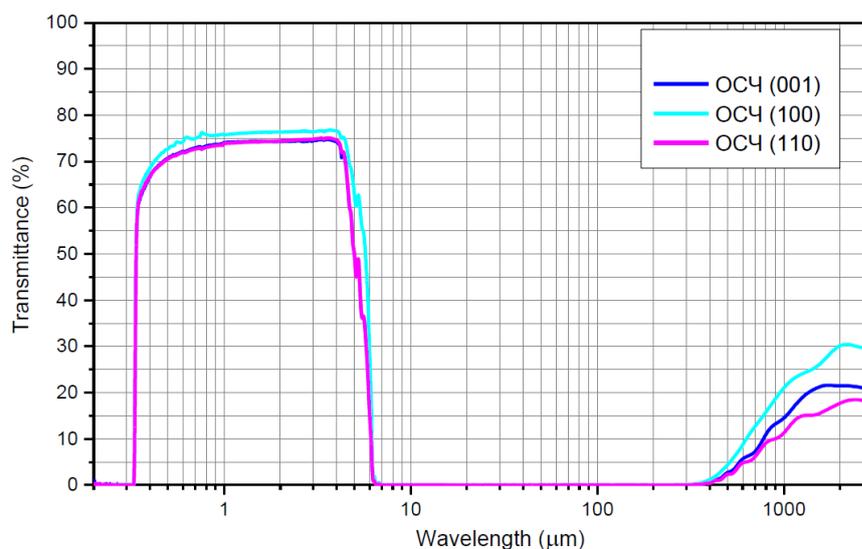


Рис. 1 Спектры пропускания образцов парателлурифта (ОСЧ, ТьГУ) различной ориентации

Столь заметный разброс в пропускании образцов, возможно, обусловлен анизотропией показателя преломления, проявившейся при измерении спектра отражения (рис. 2). Спектр отражения монокристалла парателлурифта с кристаллографической ориентацией  $\langle 001 \rangle$  существенно отличается для направлений  $\langle 110 \rangle$  и  $\langle 100 \rangle$ .

Результаты исследований показывают, что парателлурифт пропускает излучение в ТГц спектральном диапазоне и акустооптические элементы из монокристаллического парателлурифта могут быть использованы в области длин волн 700 - 3000 мкм.

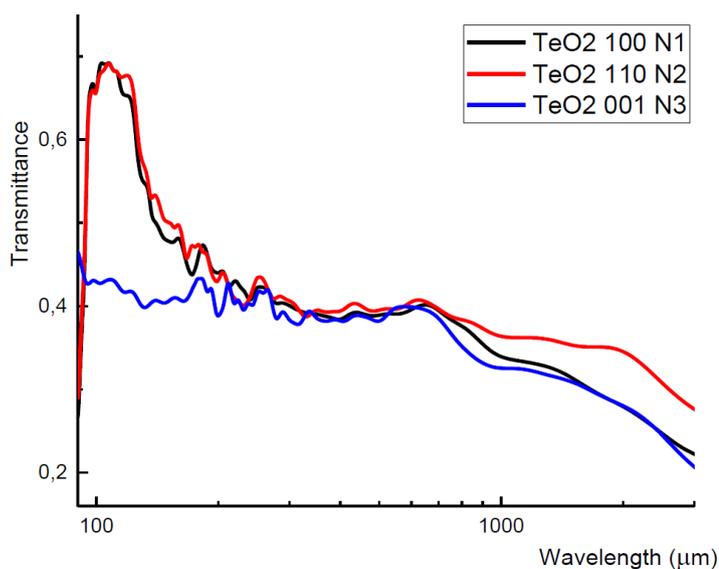


Рис. 2 Спектры отражения парателлурифта в области 100 – 3000 мкм для ориентаций образца  $\langle 001 \rangle$ ,  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$

Работа выполнена в рамках государственного задания по научной деятельности № 75-03-2022-056 и № 0817-2020-0007 с использованием ресурсов Центра коллективного пользования Тверского государственного университета и ООО «Тидекс».

### **Литература**

1. Молчанов В.Я., Китаев Ю.И., Колесников А.И., Нарвер В.Н., Розенштейн А.З., Солодовников Н.П., Шаповаленко К.Г. Теория и практика современной акустооптики. М.: МИСиС, 2015. 459 с.
2. Рогалин В.Е., Каплунов И.А., Кропотов Г.И. // Опт. и спектр. 2018. 125. № 6. С. 851-863. doi 10.21883/OS.2018.12.46951.190-18.
3. Каплунов И.А., Колесников А.И., Кропотов Г.И., Рогалин В.Е.// Оптика и спектроскопия, 2019. 126. № 3. С. 271-274. DOI: 10.21883/OS.2019.03.47365.194-18.
4. Komandin G., Nozdrin V., Chuchupal S., Lomonov V., Pisarevskii Yu., Porodinkov O. and Spektor I. J. Phys. D: Appl. Phys. 2020. 53. 495102.

# ИЗОТОПИЧЕСКИЙ СДВИГ В ИК СПЕКТРАХ МОНОКРИСТАЛЛОВ ГЕРМАНИЯ

## Isotopic Shift in the IR Spectra of Germanium Single Crystals

И.А.Каплунов<sup>1</sup>, Г.И. Кропотов<sup>2</sup>, В.Е. Роголин<sup>3</sup>, А.А. Шахмин<sup>2</sup>,  
С.А. Филин<sup>4</sup>, А.Д. Буланов<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Тверской государственный университет, 170100 Тверь, Россия,

<sup>2</sup>ООО «Тидекс», 194292 Санкт-Петербург, Россия,

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

<sup>4</sup>Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Россия,  
117997, Москва, Стремянный пер., 36,

<sup>5</sup>Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых  
Российской академии наук, ул. Тropicина, 49, Нижний Новгород, 603951  
Россия

e-mail: [grigorykropotov@tydexru](mailto:grigorykropotov@tydexru); e-mail: [kaplunov.ia@tversu.ru](mailto:kaplunov.ia@tversu.ru);  
e-mail: [v-rogalin@mail.ru](mailto:v-rogalin@mail.ru)

**Аннотация.** Обнаружено четкое соответствие между положением пика в ИК спектре поглощения изотопически чистых монокристаллов германия и массовым числом изотопа. Полученная зависимость может быть использована для экспресс-анализа массового состава изотопически чистых монокристаллов германия.

**Abstract.** A clear correspondence between the position of the peak in the IR absorption spectrum of isotopically pure germanium single crystals and the mass number of the isotope was found. The dependence obtained can be used for express analysis of the mass composition of isotopically pure germanium single crystals.

### Введение

Монокристаллический германий является наиболее исследованным полупроводниковым материалом [1]. Кроме того, он крайне востребован в качестве базового материала ИК оптики [2]. Его применение растет по мере улучшения технологии очистки кристалла от примесей и других структурных дефектов. Для использования германия в качестве детекторов ионизирующих излучений, высокочувствительных низкофоновых приемников инфракрасного излучения (ИК) необходимо обеспечить

концентрацию электрически активных примесей в материале на уровне  $10^9$ – $10^{10}$  см<sup>-3</sup>. Хотя это крайне непростая технологическая проблема, но и она, в принципе, решена. Разработана также технология получения бездислокационных кристаллов.

Электрически нейтральные примеси, например кислород, на которые ранее обращалось меньше внимания, также оказывают влияние на свойства материала, в частности, на параметры фононного поглощения [1]. С совершенствованием технологии получения выяснилось влияние изотопической чистоты материала. Германий в природе (атомный номер 32, атомная масса 72.59) является смесью стабильных изотопов с массовыми числами 70, 72, 73, 74, 76. (<sup>70</sup>Ge — 20.57%, <sup>72</sup>Ge — 27.45%, <sup>73</sup>Ge — 7.75%, <sup>74</sup>Ge — 36.50%, <sup>76</sup>Ge — 7.73%) [3].

Кристаллическая решетка воспринимает другой изотоп, как некий структурный дефект. Этот дефект, конечно, оказывает меньшее влияние на физические свойства кристалла, чем другие дефекты структуры. Тем не менее, И.Я. Померанчуком теоретически была предсказана [4], и впоследствии обнаружена [5] значительная аномалия в температурных зависимостях теплопроводности для изотопически чистых и структурно совершенных монокристаллов германия. Аналогичные результаты получены для монокристаллов кремния и алмаза.

Ранее [6], при исследовании спектров поглощения в ИК области изотопически чистых монокристаллов <sup>70</sup>Ge и <sup>74</sup>Ge был обнаружен сдвиг полос фононного поглощения при изменении массового состава.

Обобщенно этот сдвиг был аппроксимирован выражением

$$\nu = 1,6 \nu_0 e^{-kM}, \quad (1)$$

где  $\nu_0$  — частота максимума соответствующей полосы фононного поглощения при массовом числе  $M = 70$ ,  $k$  — степенной коэффициент, находящийся в диапазоне 0,0062–0,0072.

Сдвиг был, хотя и незначительный, но он заметно превышал погрешность прибора.

В данной работе это исследование было продолжено на образцах всех пяти изотопов германия.

## Методика эксперимента

Эксперименты проводили на образцах изотопически чистых монокристаллов германия <sup>70</sup>Ge, <sup>72</sup>Ge, <sup>73</sup>Ge, <sup>74</sup>Ge, <sup>76</sup>Ge. Из них были

изготовлены и отполированы плоскопараллельные пластины с кристаллографической ориентацией  $\langle 111 \rangle$  и  $\langle 100 \rangle$  и диаметром до 30-45 мм. Измерения спектров пропускания проводили на Фурье-спектрометрах Bruker Vertex 70 и Bruker IFS 66v/s в спектральном диапазоне 1,3-670 мкм. Погрешность измерения величины волнового числа  $\nu \sim 1 \text{ см}^{-1}$ , а коэффициента пропускания составляла 0,5 %.

В качестве образцов сравнения использованы оптически обработанные пластины из монокристаллов германия природного изотопического состава, выращенные на Запорожском титано-магниеком комбинате и в Тверском государственном университете из заведомо разных партий исходного сырья и полученные разными методами: Чохральского и Степанова.

### **Экспериментальные результаты и обсуждение**

На рис. 1 приведен пример различия в сдвигах полос поглощения в спектрах образцов природного ( $^{72,59}\text{Ge}$ ) и моноизотопных кристаллов германия ( $^{70}\text{Ge}$  - а,  $^{72}\text{Ge}$  - б,  $^{73}\text{Ge}$  - в,  $^{74}\text{Ge}$  - г,  $^{76}\text{Ge}$  - д) в частотной области спектра 407-438  $\text{см}^{-1}$  (соответствует длинам волн 23-24 мкм). Наглядно виден изотопический сдвиг полосы поглощения. На рис. 2 показаны зависимости частот  $\nu$  пиков фононного поглощения этих кристаллов от  $M$  – массового числа изотопа.

Зафиксированы сдвиги максимумов фононных полос поглощения при изменении массового состава изотопа германия (уравнение 1) от массового числа 76 до 70 (в пределах 25  $\text{см}^{-1}$  для первого пика, в пределах 20  $\text{см}^{-1}$  для второго и третьего пика). Они невелики, но точно определены, и заметно превышают погрешность прибора. Влияние изотопного состава на свойства кристаллов германия связано с тем, что изотопический беспорядок нарушает трансляционную инвариантность решетки. Это приводит к рассеянию фононов, отсюда и различие максимумов фононных полос поглощения при изменении массового состава изотопа германия.

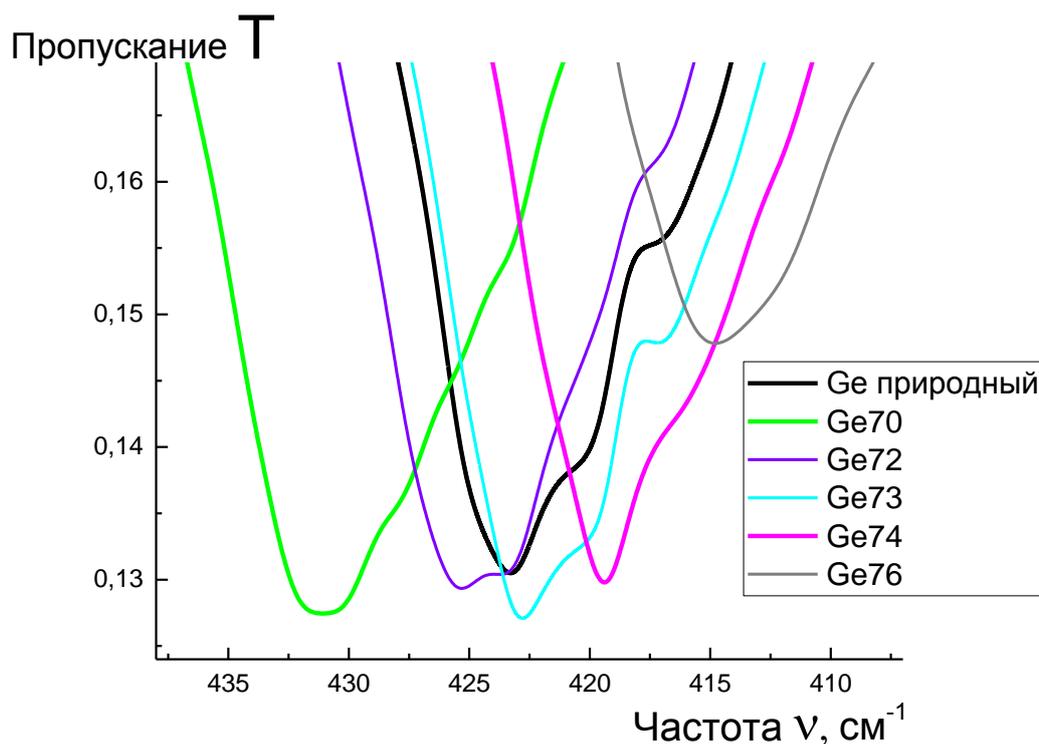


Рис. 1. Положение пиков поглощения в спектрах образцов природного и моноизотопных кристаллов германия ( $^{70}\text{Ge}$  - а,  $^{72}\text{Ge}$  - б,  $^{73}\text{Ge}$  - в,  $^{74}\text{Ge}$  - г,  $^{76}\text{Ge}$  - д) в частотной области спектра  $407\text{-}438\text{ см}^{-1}$  (соответствует длинам волн  $23\text{-}24\text{ мкм}$ ).

В результате данной работы было обнаружено четкое соответствие между положением пика в ИК спектре фононного поглощения и массовым числом изотопа Ge. Полученная зависимость может быть использована для экспресс-анализа массового состава изотопически чистых кристаллов германия.

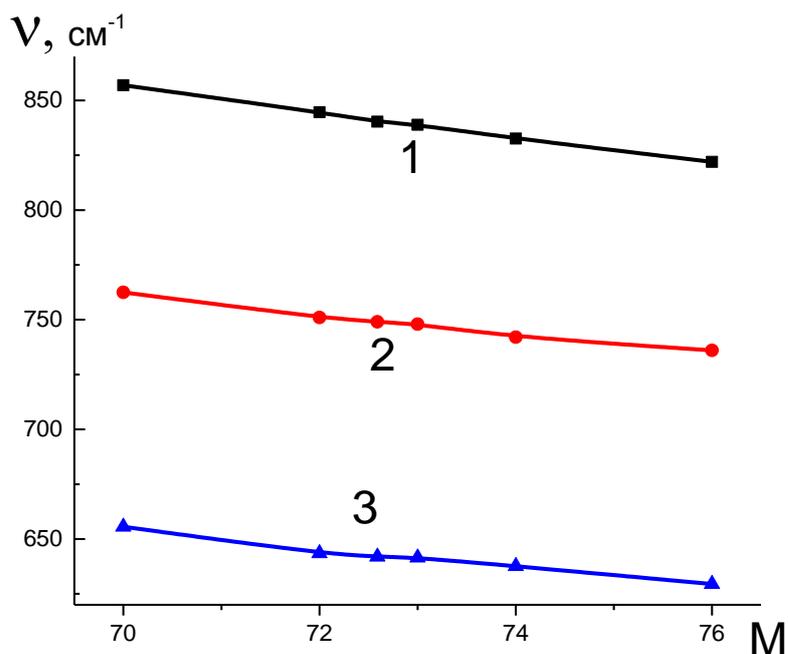


Рис. 2. Зависимости частот  $\nu$  пиков фонованного поглощения изотопически чистых монокристаллов германия от  $M$  – массового числа изотопа

### Литература

1. О.И. Подкопаев, А.Ф. Шиманский Выращивание монокристаллов германия с низким содержанием дислокаций и примесей. Красноярск: Сиб. федер. ун-т. 2013. 104 с.
2. И.А. Каплунов, В.Е. Рогалин // Фотоника. 2019. Т. 13. № 1. С. 88-106. Doi:10.22184/FRos.2019.13.1.88.106
3. А.В. Гусев, А.М. Гибин, И.А. Андрющенко, В.А. Гавва, Е.А. Козырев // Физика твердого тела, 2015, том 57, вып. 9, с. 1868-1870.
4. И.Я. Померанчук // ЖЭТФ. - 1942. - Т. 12. - С. 245 – 254.
5. В.И. Ожогин, А.В. Инюшин, А.Н. Талденков, А.В. Тихомиров, Г.Э. Попов, Ю. Халлер, К. Ито // Письма в ЖЭТФ. - 1996 - Т. 63. - В. 6. - С. 463 - 467.
6. В.Е. Рогалин, И.С. Ценина, И.А. Каплунов // Научно-техн. ведомости С-Пб. Гос. политех. ун-та. -2013. - № 4-1 (183). - С. 353 – 358.

# ИК-ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2 - \text{R}_2\text{O}$ , где $\text{R} = \text{Na}, \text{K}$

К.С. Серкина, А.А. Трофимова, И.В. Степанова

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Россия, 125047, г. Москва, Миусская пл., д.9, тел. 8(495)496-92-69, факс 8(495)496-67-81, e-mail: serkina24@gmail.com*

**Abstract.** Bismuth-germanate glasses with 1-5 mol.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  and 5 mol.%  $\text{Na}_2\text{O}$  or  $\text{K}_2\text{O}$  concentration were synthesized by melt-cooling technique and their spectral characteristics were investigated. It was shown that some glasses have an absorption in the region of 500 nm, which are associated with the presence of bismuth active centers in the glasses. The luminescence spectra of glasses in the IR-region showed the presence of bismuth ions in various oxidation states.

Висмутгерманатные стекла, люминесцирующие в ближней ИК-области, являются перспективным материалом для современной волоконной оптики: активных лазерных сред, усилителей оптического сигнала и т. д. Источником широкополосной люминесценции в области 1100–1500 нм в данных стеклах являются висмутовые активные центры (ВАЦ), которые чувствительны к составу стекла [1].

Для получения эффективной люминесценции требуется относительно небольшое количество ВАЦ и их равномерное распределение в объеме стекла. Высокие температуры синтеза стекол приводят к значительному увеличению числа висмутовых центров, что отрицательно сказывается на люминесценции вследствие концентрационного тушения [2].

Введение в состав висмутовых стекол щелочного модификатора значительно снижает температуру синтеза, но вместе с этим может существенно влиять на люминесцентные характеристики стекол [2]. Поэтому поиск оптимальных составов и условий синтеза висмутовых стекол, модифицированных щелочными катионами, является актуальной научной задачей.

Состав синтезированных образцов можно описать общей формулой  $x\text{Bi}_2\text{O}_3 - (95-x)\text{GeO}_2 - 5\text{R}_2\text{O}$ , где  $x = 1-5$  мол.%,  $\text{R} = \text{Na}, \text{K}$ . Образцы объединены в серии в зависимости от типа модификатора (натриевая и калиевая серии).

Синтез стекол проводили при температуре  $1100^\circ\text{C}$  в течение 30 минут, на воздухе, с последующим отливом расплава. Щелочные модификаторы вводили в систему в виде карбонатов соответствующих катионов. Образцы для спектральных исследований представляли собой стеклянные плоскопараллельные пластины толщиной  $\sim 1$  мм.

Спектры оптического поглощения снимали на спектрофотометре JASCO V-770 в диапазоне 300–2700 нм. Спектры люминесценции регистрировали при комнатной температуре (300 К) с помощью спектрометра NIR Quest 512 (Ocean Optics) с диапазоном съемки от 898 до 1731 нм. Источником возбуждения служил лазерный диод с длиной волны 785 нм.

Полученные стеклянные образцы имеют хорошее оптическое качество и прозрачны практически во всем исследуемом диапазоне. На спектрах поглощения (рис. 1) образцов с наибольшим содержанием  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  наблюдается выраженное плечо поглощения в области 500 нм, характерное для ВАЦ [1].

Для натриевой серии (рис. 1а) только образец, содержащий 5 мол.% оксида висмута, демонстрирует плечо поглощения в области 500 нм. В случае калиевой серии (рис. 1б) наибольшей интенсивностью плеча поглощения в области 500 нм обладают образцы с 4 и 5 мол.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

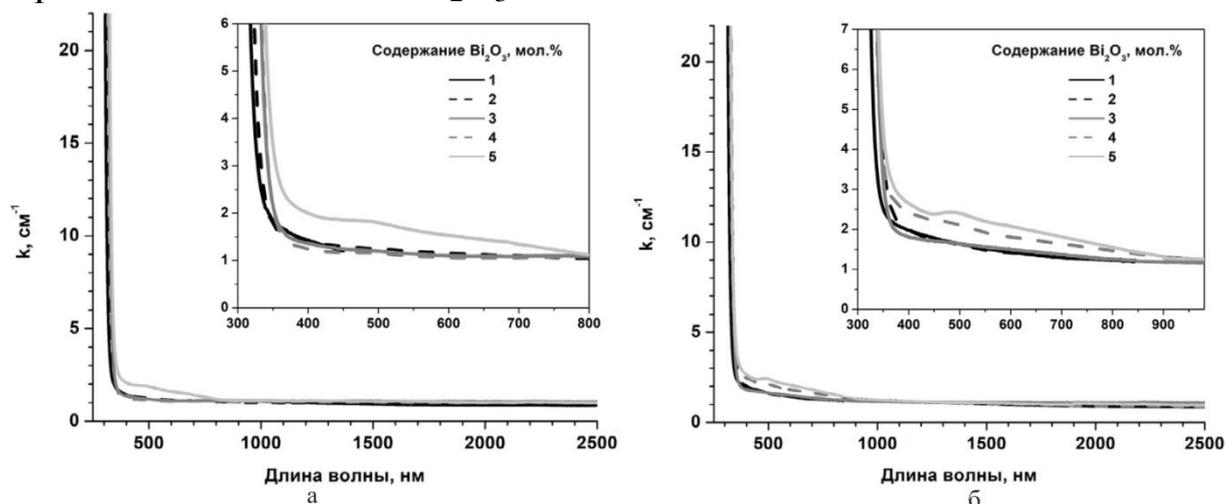


Рис. 1. Спектры поглощения: *а* – образцы натриевой серии, *б* – образцы калиевой серии

На спектрах фотолюминесценции образцов обеих серий при  $\lambda_{\text{возб}} = 785$  нм (рис. 2, а) наблюдается широкая полоса люминесценции в области 1000–1400 нм, связанная с висмутовыми активными центрами [1].

Контур полосы фотолюминесценции представлен двумя максимумами. Можно предположить, что люминесценция обусловлена двумя типами центров, в которых ионы висмута находятся в разных степенях окисления. В частности, для ВАЦ типа  $\text{Bi}^+$  характерен максимум люминесценции в области 1150 нм; для центров, содержащих ионы  $\text{Bi}^0$ , максимум люминесценции лежит в области 1300 нм [3]. Рост интенсивности ФЛ коррелирует с увеличением содержания  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , наиболее интенсивная люминесценция в обеих сериях образцов принадлежит стеклам с наибольшим содержанием оксида висмута.

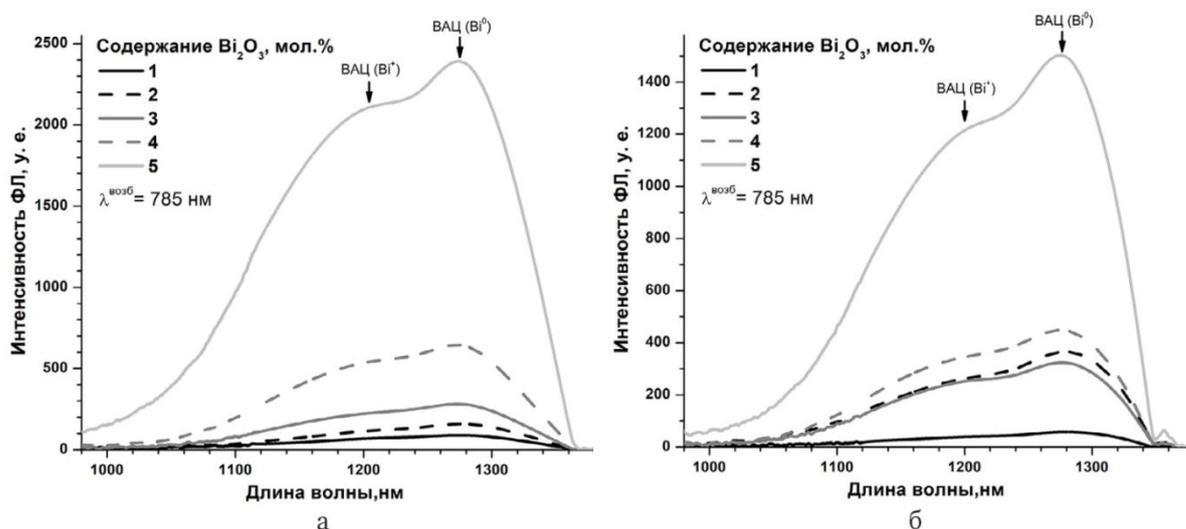


Рис. 2. Спектры ФЛ ( $\lambda_{\text{возб}} = 785$  нм): а – образцы натриевой серии, б - образцы калиевой серии

Таким образом, результаты приведенных исследований показывают, что добавление модификатора (Na или K) позволяет улучшить качество висмутгерманатных стекол с сохранением уникальной люминесценции в ближней ИК-области.

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

## Литература

1. Sokolov V. Origin of broadband near-infrared luminescence in bismuth-doped glasses/ Sokolov V., Plotnichenko V., Dianov E. // Journal Optical Letters. 2008. Vol. 33. Is. 13. P. 1488–1490.
2. Zhao Y. Homogeneity of bismuth-distribution in bismuth-doped alkali germanate laser glasses towards superbroad fiber amplifiers // Journal Optics Express. 2015. Vol. 23. No. 9. P. 12423–12433.
3. Chen F. Regulating the Bi NIR luminescence behaviours in fluorine and nitrogen co-doped germanate glasses / Chen F., Wang Y., Chen W., Xiong P., Jiang B., Zhou S., Ma Zh., Peng M. // Materials Advances. 2021. V. 2. P. 4743–4751.

# ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ОСОБЫМИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ ШЕСТИКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ ВИДА $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3 - (\text{Na}, \text{K}, \text{Li}, \text{Cd}_{0.5})\text{NbO}_3$

К.П. Андриюшин, С.И. Дудкина, С. Саху, И.Н. Андриюшина,  
И.А. Вербенко, Л.А. Резниченко

ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»,  
Научно-исследовательский институт физики; Россия, 344090,  
Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194 [kpandryushin@gmail.com](mailto:kpandryushin@gmail.com)

## Введение

Несмотря на то, что на современном этапе развития техники, связанном с переходом к четвертой промышленной революции («Индустрия 4.0»), акцентируются киберфизические производственные циклы, поиск, разработка, создание и диагностика «умных» (интеллектуальных) материалов, прежде всего, с особыми электрическими свойствами (сегнетопьезоэлектрики, СПМ) остаются важнейшими составляющими этих процессов. При этом в силу стремления к универсальности наукоёмкой продукции, а также исчерпанности возможностей эксплуатации монообъектов, атомно-молекулярный дизайн таких материалов основывается на сложных многокомпонентных системах (МС) с неизоструктурными базовыми соединениями и принципиально различающимися макрооткликами. Такие МС получают путем инкорпорирования допантов и/или сегнетоактивными соединениями. Это обеспечивает разнообразие опций таких СПМ, в том числе, за счет формирования синергетических эффектов и реализации стратегии адаптации интерфейса между составляющими МС матричными композициями.

Одним из примеров, основанных на представителях различных структурных семейств, с разным характером проявления электрофизических свойств, выступают твердые растворы (ТР) шестикомпонентной системы вида  $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3 - (\text{Na}, \text{K}, \text{Li}, \text{Cd}_{0.5})\text{NbO}_3$  с сегнетоэлектриками (СЭ)  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{CdNb}_2\text{O}_6$ , антисегнетоэлектриками (АСЭ)  $\text{PbZrO}_3$ ,  $\text{NaNbO}_3$  перовскитовых ( $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{PbZrO}_3$ ,  $\text{NaNbO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$ ),

псевдоильменитовой ( $\text{LiNbO}_3$ ) и колумбитовой ( $\text{CdNb}_2\text{O}_6$ ) структур. О кристаллической структуре, микроструктуре и макрооткликах ТР этой системы, полученной нами твердофазным синтезом с последующим спеканием по обычной керамической технологии, сообщалось в [1].

В настоящем исследовании рассматриваются вопросы их диэлектрической спектроскопии, что, кроме получения фундаментальных знаний о природе и механизмах происходящих в объектах физических явлений, позволит оценить перспективу применения таких СПМ в устройствах, подвергающихся воздействию температуры и переменных электрических полей.

### **Объекты, методы получения и исследования образцов**

Изучены ТР двух разрезов системы  $(1-y-a-z)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3) - y\text{LiNbO}_3 - a\text{CdNb}_2\text{O}_6 - z\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ : I разрез с  $y = 0.05$ ,  $a = 0.0125$ ,  $x = 0.475$ ,  $0.15 \leq z \leq 0.5$ ; II разрез – с  $y = 0.10$ ,  $a = 0.025$ ,  $x = 0.425$ ,  $0.15 \leq z \leq 0.5$ . На рис. 1 показан тетраэдр составов системы с выделенными (пунктир) разрезами и нанесенными на них экспериментальными точками. Образцы получены двукратным твердофазным синтезом при  $T_{\text{синт.1}} = 1220$  К,  $\tau_{\text{синт.1}} = 4$  час;  $T_{\text{синт.2}} = 1240$  К,  $\tau_{\text{синт.2}} = 4$  час; с последующим спеканием по обычной керамической технологии при  $T_{\text{спек.}} = (1410 \div 1470)$  К (в зависимости от состава),  $\tau_{\text{спек.}} = 2$  час.

Экспериментальные образцы  $\text{Ø}10$  мм×1 мм изготовлены традиционным способом путем механической обработки спеченных заготовок и металлизации (нанесения электродов из серебрясодержащей пасты) плоских поверхностей.

Зависимости от температуры действительной ( $\epsilon'/\epsilon_0$ ) и мнимой ( $\epsilon''/\epsilon_0$ ) частей относительной комплексной диэлектрической проницаемости в интервале температур (300÷900) К и частот ( $20 \div 2 \cdot 10^6$ ) Гц исследовали с помощью специально сконструированного стенда, включающего LCR-meter Agilent 4980A, а также разработанной одним из авторов (Андрюшиным К.П.) программы для ЭВМ.

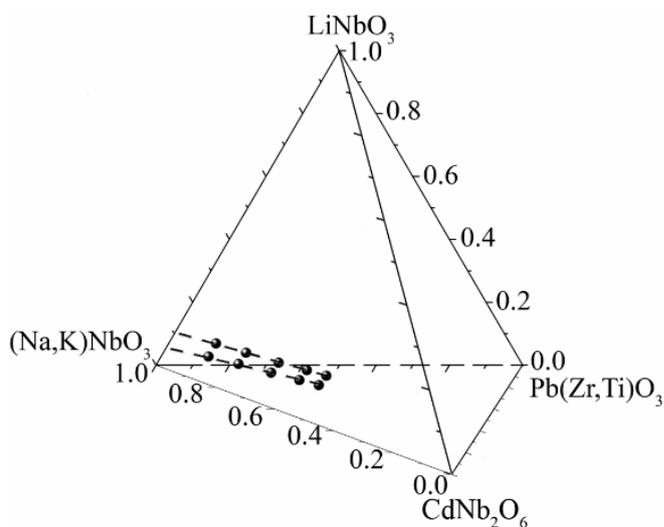


Рис. 1. Тетраэдр составов системы  $(1-y-a-z)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3)-y\text{LiNbO}_3-a\text{CdNb}_2\text{O}_6-z\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$  с выделенными разрезами (пунктирные линии) и нанесенными на них экспериментальными точками.

### Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 2, 3 в качестве иллюстрации представлены температурные зависимости действительной и мнимой частей относительных диэлектрических проницаемостей некоторых ТР двух разрезов системы вида  $(1-y-a-z)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3)-y\text{LiNbO}_3-a\text{Cd}_{0.5}\text{NbO}_3-z\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$  (I разрез с  $y=0.05$ ,  $a=0.025$ ,  $x=0.475$ ,  $z=0.25$ ; II разрез с  $y=0.10$ ,  $a=0.050$ ,  $x=0.425$ ,  $z=0.15$ ), измеренных при  $f=(20\div 2\cdot 10^6)$  Гц.

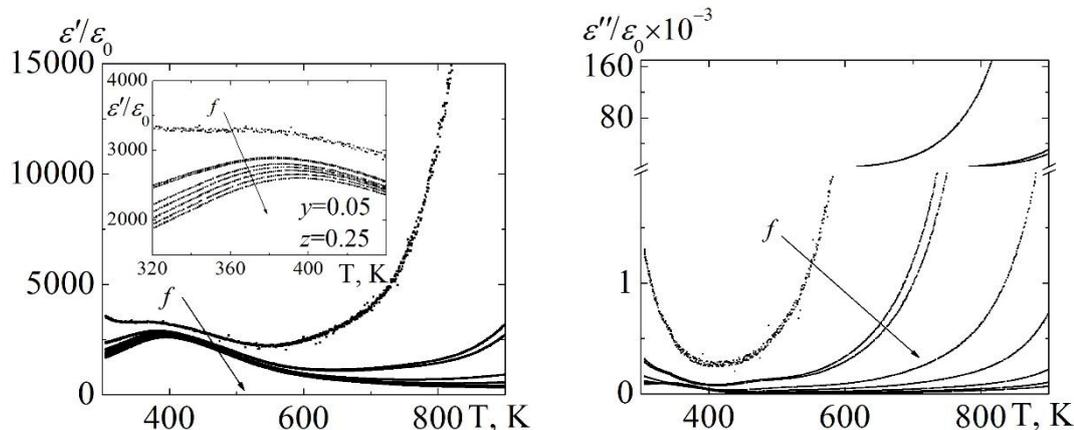


Рис. 2. Температурные зависимости действительной и мнимой частей относительных диэлектрических проницаемостей ТР системы  $((\text{Na}_{1-x-y}\text{K}_x\text{Li}_y)_{1-2a}\text{Cd})_{1-z}\text{Pb}_z(\text{Nb}_{1-z}\text{Ti}_{z/2}\text{Zr}_{z/2})\text{O}_3$  ( $y=0.05$ ,  $a=0.025$ ,  $x=0.475$ ,  $z=0.25$ ) измеренных при  $f=(20\div 2\cdot 10^6)$  Гц.

Установлено, что во всех исследованных ТР, принадлежащих I разрезу, в области перехода в неполярную фазу наблюдаются размытые максимумы относительной диэлектрической проницаемости,  $\epsilon'/\epsilon_0$ , которые снижаются, размываются и сдвигаются в область более высоких температур по мере возрастания частоты, что свойственно сегнетоэлектрикам-

релаксорам. Аналогичное “поведение”  $\varepsilon'/\varepsilon_0$  наблюдается и в ТР II разреза с  $z > 0.25$ .

В ТР, принадлежащих II разрезу с  $z = 0.15$ , выявлено формирование двух максимумов  $\varepsilon'/\varepsilon_0$  при  $T \sim 300$  К и 525 К. Первый имеет вид, характерный для классических сегнетоэлектриков, второй сдвигается в область более низких температур по мере роста частоты, что, вероятно, обусловлено влиянием электропроводности. В ТР с  $z = 0.25$  выявлено наличие сильно размытого в широком температурном диапазоне максимума  $\varepsilon'/\varepsilon_0$ , не сдвигающегося по температуре при изменении  $f$ .

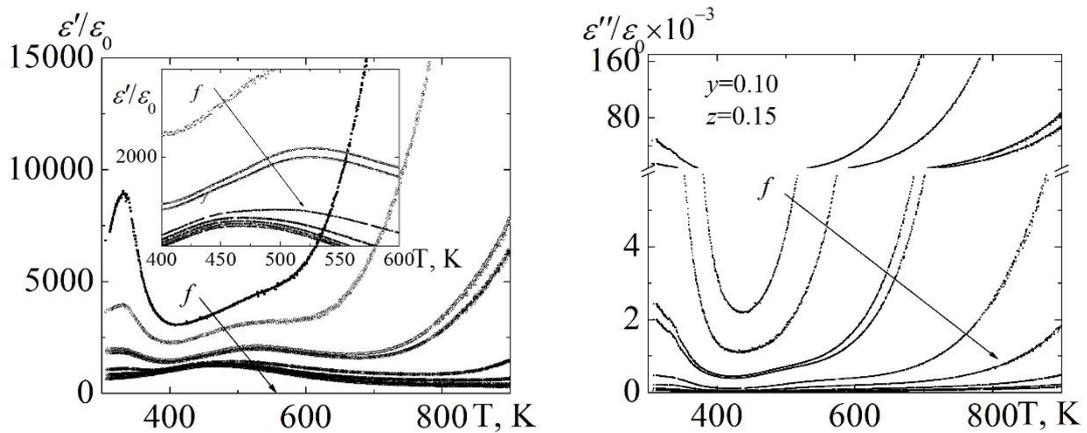


Рис. 3. Температурные зависимости действительной и мнимой частей относительных диэлектрических проницаемостей ТР системы  $(\text{Na}_{1-x-y}\text{K}_x\text{Li}_y)_{1-2a}\text{Cd}_{1-z}\text{Pbz}(\text{Nb}_{1-z}\text{Ti}_{z/2}\text{Zr}_{z/2})\text{O}_3$  ( $y=0.10$ ,  $a=0.05$ ,  $x=0.425$ ,  $z = 0.15$ ) измеренных при  $f=(20 \div 2 \cdot 10^6)$  Гц.

Обнаружена также критическая зависимость диэлектрических свойств ТР от элементного состава. Так, в ТР из I разреза температуры Кюри,  $T_c$ , сдвигаются по мере увеличения содержания  $z$  от 0.15 до 0.35 в область более низких температур с  $\sim 470$  К до 330 К. После достижения указанного значения  $z=0.35$   $T_c$  возрастает на  $(5 \div 15)$  К. Во II разрезе имеют место аналогичные явления при  $z$ , равном  $(0.15 \div 0.35)$ .

В параэлектрической области при  $T > 600$  К во всех исследованных ТР наблюдается стремительный рост  $\varepsilon'/\varepsilon_0$ , что может быть следствием окислительно-восстановительных процессов, связанных с переменными валентностями  $\text{Nb}^{(5+ \leftrightarrow 4+)}$  и  $\text{Ti}^{(4+ \leftrightarrow 3+)}$ , способствующих возникновению кислородных вакансий и формирующих аниондефицитную нестехиометричность. Слабосвязанные со структурой материала эти вакансии являются источниками электропроводности и вносят дополнительный вклад в формирование диэлектрических свойств ТР.

## **Заключение**

Полученные результаты целесообразно использовать при разработке подобных материалов и устройств на их основе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности научный проект № (0852-2020-0032)/(БА30110/20-3-07ИФ)), тема НИР «Экологически чистые материалы для инновационных мультифункциональных систем: от цифрового дизайна к производственным технологиям». Использовано оборудование Центра коллективного пользования НИИ физики Южного федерального университета «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел».

## **Литература**

1. Андрюшин К.П., Дудкина С.И., Саху С., Шилкина Л.А., Андрюшина И.Н., Вербенко И.А., Резниченко Л.А. Кристаллическая структура, микроструктура и макроотклики твердых растворов шестикомпонентной системы на основе  $(\text{Na},\text{K})\text{NbO}_3$  и ЦТС // Сб-к материалов VII Международной научной конференции «Донецкие чтения 2022: образование, наука, инновации, культура и вызовы современности». Донецк. 2022 г. (в печати).

# ТЕРМООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕРРОМАГНИТНЫХ ПЛАЗМОННЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ДЛЯ ЛАЗЕРНОЙ ГИПЕРТЕРМИИ БИОТКАНЕЙ

А.Н. Якунин<sup>1</sup>, С.В. Зарьков<sup>1</sup>, Ю.А. Аветисян<sup>1</sup>, Г.Г. Акчурин<sup>1,2</sup>,  
В.К. Беляев<sup>3</sup>, В.В. Родионова<sup>3</sup>, В.В. Тучин<sup>1,2,4,5</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем точной механики и управления, Саратовский научный центр РАН, Россия, 410028 Саратов, ул. Рабочая 24, телефон +7(8452)222376, Email anyakunin@mail.ru, szarcov@gmail.com, yuaavetisyan@mail.ru, tuchinvv@mail.ru

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

<sup>3</sup>Балтийский федеральный университет им. Иммануила Канта Россия, 236041, Калининград, ул. Александра Невского, 14, телефон +7 (4012) 59-55-95, E-mail v.k.belyaev@gmail.com, valeriarodionova@gmail.com

<sup>4</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет, Россия, 634050 Томск, пр. Ленина 36, телефон +7(904)2419710, Email tuchinvv@mail.ru

<sup>5</sup>Институт биохимии имени А.Н. Баха, Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологии» РАН, Россия, 119071 Москва, Ленинский проспект 33-2, телефон +7(904)2419710, Email tuchinvv@mail.ru

**Abstract.** A theoretical study was made of the influence of the structure and optical properties of the components of ferromagnetic nanocomposites based on gold and cobalt ferrite nanospheres on the absorption spectrum upon irradiation with laser light. The application of such composites for local laser hyperthermia of biological tissues, including cancerous tumors, has been shown to be promising. Additional advantages are provided by the possibilities of implementing technologies for the targeted delivery of composites and the concentration of heat sources due to plasmonic field amplification.

Наноразмерные гетероструктуры, компоненты которых состоят из металлических и магнетитовых материалов, привлекают повышенное внимание и находят в последние годы достаточно широкое распространение в различных биомедицинских приложениях [1]: биосенсорах, системах целевой доставки лекарств, устройствах визуализации биотканей при рентгеновском

и оптическом облучении, актуаторах систем прецизионного механического воздействия на молекулярном уровне. Особый интерес представляют проблемы создания плазмонных наноструктур с эффективным преобразованием оптического излучения в тепловое для реализации локальной гипертермии [2].

Настоящая работа посвящена изучению закономерностей спектрального поглощения оптического излучения линейно поляризованного пучка композитной структурой, построенной на основе золотых наносфер (Gold Nanospheres – GNS) с оболочкой из наночастиц ферритов кобальта  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (CFO) [3]. Численное моделирование термооптических свойств структур проводилось с использованием описанных в работах [4, 5] методов. В качестве инструментальной среды использовался программный комплекс COMSOL Multiphysics. Данные для оцифровки спектральной зависимости диэлектрической функции золота и CFO заимствованы из [6, 7].

При выборе вариантов для проведения вычислительных экспериментов (перечислены в Табл. 1) мы руководствовались логикой постепенного усложнения структуры исследуемых объектов. Сначала определялись спектры поглощения уединенных наночастиц CFO и GNS (варианты 1 и 2, соответственно), затем были рассмотрены композиты GNS-CFO с малым числом наночастиц CFO (варианты 3 и 4), в пятом варианте рассматривалось приближение с заменой слоя магнетитовых наночастиц (число  $N=78$ ) сплошным слоем CFO той же толщины.

Таблица 1. Характеристики вариантов моделируемых структур

Обозначение расчетного варианта	Структура	Размеры (диаметр/толщина), нм	Объем, нм <sup>3</sup>	Число наночастиц CFO на GNS
1	Наночастица CFO 	5	65	---
2	GNS 	20	4190	---
3	Композит GNS-CFO 	20/5	4190/65	N=1
4	Композит GNS- CFO 	20/5	4190/130	N=2
5	Композит GNS-слой CFO 	20/5	4190/9950	N=78

Результаты численных расчетов спектров интегрального поглощения GNS, CFO и композитных наноструктур приведены на

Рис. 1(а). Также для удобства анализа перераспределения мощности поглощения оптического поля по мере усложнения структуры композита приведены аналогичные спектры, построенные отдельно для GNS в составе композита – Рис. 1(б) и отдельно для CFO в составе композита – Рис. 1(в). Сравнительный анализ полученных данных позволяет сделать следующие выводы:

1. Суспензия из наночастиц CFO не имеет признаков существования плазмонного резонанса в исследуемом диапазоне облучения  $\lambda=400-700$  нм. В пересчете на единицу объема поглощение CFO приблизительно 15 раз ниже по сравнению с поглощением плазмонной GNS в точке резонанса  $\lambda=526$  нм.

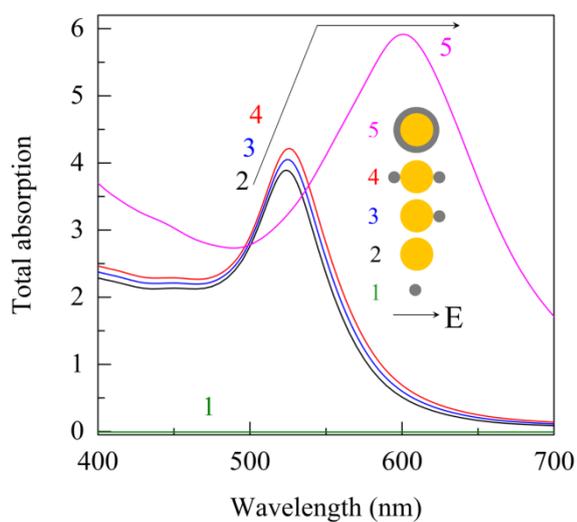
2. Сопряжение GNS с отдельными наночастицами CFO приводит к 3% повышению термооптического преобразования композитом оптического излучения на резонансной длине волны в пересчете на каждую наночастицу CFO. При этом прирост поглощения определяется ростом потерь как в наночастице CFO, так и в GNS. Также наблюдается незначительное «красное» смещение резонансной длины волны.

3. Сплошной слой CFO приводит к полуторакратному повышению поглощенной мощности композита и одновременному смещению резонанса в точку  $\lambda=600$  нм. Вид полученной спектральной кривой, в целом, соответствует экспериментальным результатам измерения экстинкции суспензии, приведенным в работе [3]. Также особенностью данной структуры является нетривиальный эффект перераспределения поглощенной мощности, который заключается в том, что величина её уменьшилась в GNS и значительно увеличилась в CFO. Поглощение в CFO стало доминирующим. Данный вывод подтверждается результатами расчета распределения поля удельной мощности поглощения в нанокompозитах (варианты 4 и 5), приведенными на Рис. 2(а) и Рис. 2(б), соответственно.

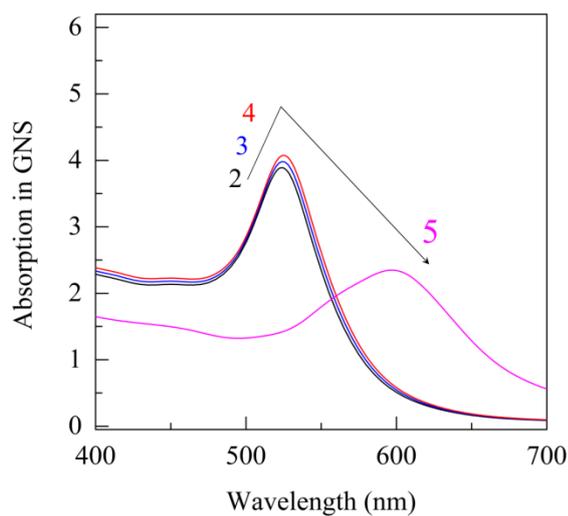
4. Поиск оптимального концентрационного соотношения наночастиц GNS и CFO, зависящего от размерных факторов и обеспечивающего максимальную эффективность термооптического преобразования является актуальной задачей для дальнейшего развития технологии лазерной гипертермии с использованием магнитоуправляемой целевой доставки композитов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-72-20158. В части построения и верификации моделей,

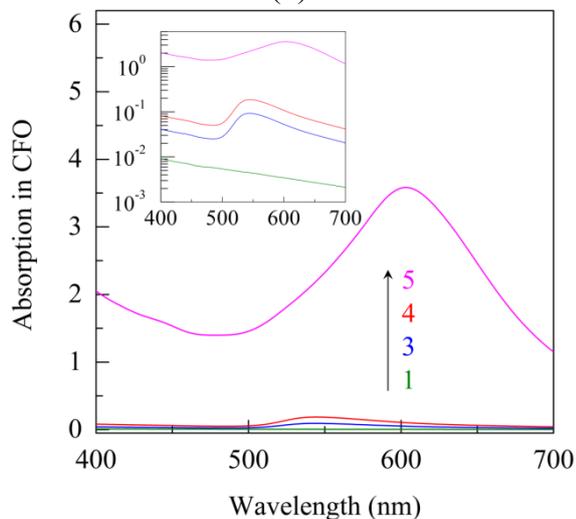
результаты исследований получены в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема № FFNM-2021-0002).



(a)



(б)



(в)

Рис. 1. Сечение поглощения композитных наноструктур (а), золотых наночастиц в составе композита (б), ферритовых наночастиц и слоя в составе композита (в) ( $\text{нм}^2$ ).

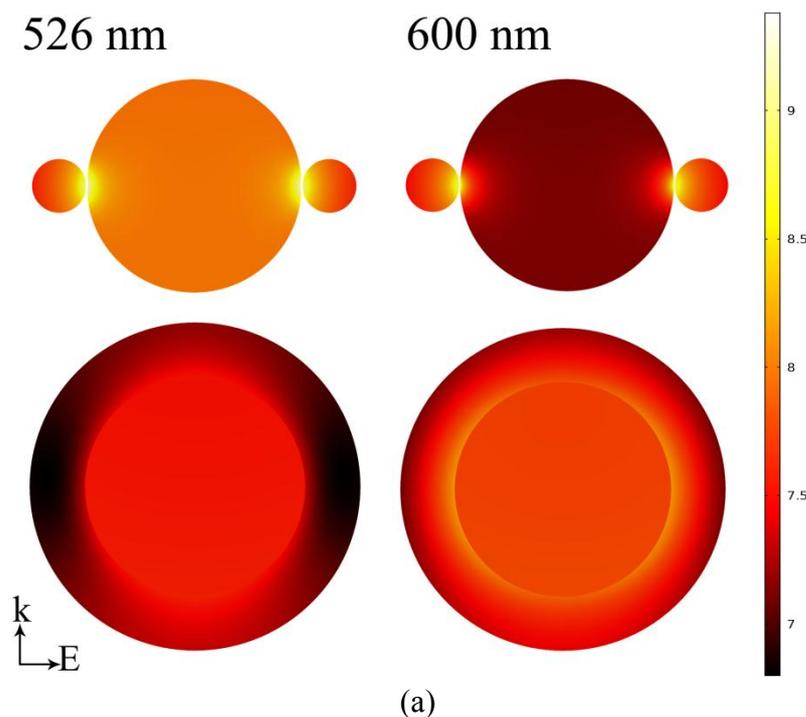


Рис.2. Топограмма распределения удельной объемной мощности поглощения излучения в композитах на длинах волн  $\lambda=526$  нм (левый столбец) и  $\lambda=600$  нм (правый столбец): вариант 4 – верхний ряд; вариант 5 – нижний ряд;  $\mathbf{k}$  – волновой вектор;  $\mathbf{E}$  – вектор напряженности электрического поля.

### Литература

1. Dudchenko N., Pawar S., Perelshtein I., Fixler D. Magnetite Nanoparticles: Synthesis and Applications in Optics and Nanophotonics. *Materials* **2022**, *15*, 2601. <https://doi.org/10.3390/ma15072601>.
2. Kim M., Lee J.-H., Nam J.-M. Plasmonic Photothermal Nanoparticles for Biomedical Applications. *Advanced Science* **2019**, *6*. DOI: 10.1002/advs.201900471.
3. Motorzhina A., Jovanovi'c S., Belyaev V.K., Murzin D., Pshenichnikov S., Kolesnikova V.G., Omelyanchik A.S., Gazvoda L., Spreitzer M.; Panina L., et al. Innovative Gold/Cobalt Ferrite Nanocomposite: Physicochemical and Cytotoxicity Properties. *Processes* **2021**, *9*, 2264. <https://doi.org/10.3390/pr9122264>.
4. Yakunin A.N., Zarkov S.V., Avetisyan Y.A., Akchurin G.G., Aban'shin N.P., Tuchin V.V. Modeling of Laser-Induced Plasmon Effects in GNS-DLC-Based Material for Application in X-ray Source Array Sensors. *Sensors* **2021**, *21*, 1248. <https://doi.org/10.3390/s21041248>.
5. Yakunin A.N., Avetisyan Y.A., Akchurin G.G., Zarkov S.V.,

- Aban'shin N.P., Khanadeev V.A., Tuchin V.V. Photoemission of Plasmonic Gold Nanostars in Laser-Controlled Electron Current Devices for Technical and Biomedical Applications. *Sensors* **2022**, 22, 4127. <https://doi.org/10.3390/s22114127>.
6. Krinchik G.S., Mukimov K.M., Sharipov Sh.M, Khrebtov A.P., Speranskaya E.M. The permittivity tensor and increase in the transmittance of the spinel ferrites upon their conversion into singlesublattice structures. *Sov. Phys. JETP* **1979**, 49, 6, 1074-1079.
  7. Johnson P.B., Christy R.W. Optical Constants of the Noble Metals. *Phys. Rev. B* **1972**, 6, 4370. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.6.4370>.

# ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ПЬЕЗОКРИСТАЛЛОВ СЕМЕЙСТВА ЛАНГАСИТОВ

В.А. Исаев, А.В. Скачедуб, К.С. Александров

*ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет», Россия,  
350040, г. Краснодар, Ставропольская 149, vlisaev.v@yandex.ru*

The analysis of known data on the structure of langasites has been carried out, a preliminary idea of the interdependencies between the structure of piezocrystals and their physical properties has been compiled.

Связь пьезоэлектричества с атомной структурой кристаллов установлена лишь в общих чертах. Теория, могущая предсказать величину пьезоэлектрических констант и связать эти константы с химическим строением кристаллов, находится еще в зачаточном состоянии. Целью данной работы является проведение анализа известных данных о структуре лангаситов, составление представления о выявленных взаимозависимостях между строением пьезокристаллов и их физическими свойствами.

Пьезоэлектрическими свойствами обладают кристаллы 20 классов из 32 классов симметрии кристаллов, существующих в природе. Общим признаком, объединяющим все известные до сих пор пьезокристаллы, является наличие у них одной или нескольких полярных осей (направлений) и отсутствие центра симметрии.

При сжатии кристалла возникает прямой пьезоэлектрический эффект с образованием электрического поля  $E_i$  вдоль направления приложения нагрузки. Прямой пьезоэлектрический эффект описывают уравнением:

$$P_i = d_{ijk} t_{jk}, \quad (i, j, k = 1, 2, 3), \quad (1.1)$$

где  $P_i$  – компоненты вектора электрической поляризации;  $d_{ijk}$  – пьезоэлектрические коэффициенты;  $t_{jk}$  – компоненты тензора механических напряжений.

Пьезоэлектрические свойства кристаллов описываются тензором третьего ранга (пьезоэлектрические модули  $d_{ijk}$ ). Для упрощения расчетов используется матрица пьезоэлектрических модулей, в которой пять ненулевых и две независимых компоненты.

Рассмотрим пьезоэффект на примере семейства лангасита. Оно содержит около 100 кристаллов, принадлежащих к тому же классу симметрии (классу 32), что и кварц [1-4]. В частности, лангасит (ЛГС –  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ) и два его изоформа – лангатат (ЛГТ –  $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ ), катангасит (КТГС –  $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ ).

Так как кварц и кристаллы семейства лангасита относятся к классу симметрии 32, то матрица пьезомодулей будет иметь одинаковый вид

$$d_y = \begin{pmatrix} d_{11} & -d_{11} & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{14} & -2d_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} .$$

Значение пьезоэлектрических модулей кристаллов семейства лангасита по сравнению с кристаллом кварца представлены в таблице 1. У кристаллов семейства лангасита величина пьезомодулей вдоль X в три – четыре раза больше, чем у кристалла кварца.

Таблица 1 – Пьезоэлектрические модули кристаллов кварца и семейства лангасита

Свойство	Символ	Кварц	Лангасит	Лангатат	Катангасит
Пьезомодули, $10^{-12}$ Кл/Н	$-d_{11}$	2,3	6,1	6,5	4,03
	$d_{14}$	0,9	5,4	4,7	4,8
Объем ячейки, $\text{Å}^3$		112	295,708	300,03	283,81

Результаты, приведенные в таблице 1, показывают, что для семейства лангасита пьезомодули  $d_{11}$  увеличиваются с увеличением объема элементарной ячейки, а для пьезомодулей  $d_{14}$  такой закономерности не просматривается.

Механизм возникновения пьезоэлектрического заряда в кристаллах лангасита описывается в литературе несколькими авторами. Показано, что пьезоэлектрическая активность многокомпонентных кристаллов зависит от их структуры. Структура определяется составом кристаллов, чистотой исходных компонентов, условиями выращивания и послеростовой обработкой. В структуре лангасита имеется три позиции для атомов галлия (Ga(1) – октаэдрическая, Ga(2) – тетраэдрическая и Ga(3) – тригонально-пирамидальная) и одна, додекаэдрическая, для атомов

La. В структуре LGS атомы Ga и Si совместно занимают тригонально-пирамидальные позиции Ga(3), а в структурах LGT и LGN в октаэдрических позициях Ga(1) галлий и тантал (ниобий) находятся вместе. Анализ роли отдельных катионов в формировании пьезосвойств кристаллов семейства лангасита показал, что существует зависимость пьезоэлектричества от положения катионов в додекаэдрической позиции структуры кристаллов.

Структура кальций-галлогерманата в общем виде описывается формулой  $A_3BC_3D_2O_{14}$ . Расположение кислорода в структуре позволяет выделить четыре различных положения катионов. Позицию катиона А в центре составленного из восьми ионов кислорода куба Томсона ( $AO_8$ ) занимают большие катионы, такие как  $Ca^{3+}$  или  $La^{3+}$ . В октаэдрической позиции В ( $BO_6$ ) располагаются катионы, степень окисления которых составляет от  $2^+$  до  $6^+$ . Позиции С и D окружены кислородными тетраэдрами  $CO_4$  и  $DO_4$ , причем позицию С занимают катионы с радиусом большим, чем катионы, занимающие позицию D.

Анализ структуры семейства лангаситов с помощью программного комплекса TOPOS показал, что на их физические свойства существенную роль оказывают структурные параметры  $G_3$ , расстояния Me-O, а также тип химической связи  $\Pi_i$ , где  $i$  принимает значение от 0 до 4.

Таблица 2 – Структурные параметры кристаллов семейства лангасита

Свойство	Символ	Лангасит	Лангатат	Катангасит
Пьезомодули, $10^{-12}$ Кл/Н	$-d_{11}$	6,1	6,5	4,03
	$d_{14}$	5,4	4,7	4,8
Объем ячейки, $\text{Å}^3$		295,708	300,03	283,81
$G_3$		Si 0,10121	Ga 0,08762	Si 0,1026
расстояние Me- O, $\text{Å}$		1,719	1,809	1,594
		1,748	1,836	1,637
$\Pi_i$		$\Pi_3$	$\Pi_4$	$\Pi_4$

Действительно, чем больше отклонение от сферичности полиэдра Вороного-Дирихле (параметр  $G_3$ ), тем меньше значение пьезомодуля  $d_{11}$ . Тип химической связи  $\Pi_i$ , влияет на значение

пъезомодуля  $d_{14}$ . Переход типа связи с  $P_3$  на  $P_4$  снижает абсолютное значение пъезомодуля  $d_{14}$ .

Итак, проведен анализ известных данных о структуре лангаситов, составлено предварительное представление о взаимозависимостях между строением пъезокристаллов и их физическими свойствами.

### Литература

1. Mechanism of Piezoelectricity for Langasite Based on the Framework Crystal Structure / Hitoshi Ohsato, Tsuyoshi Iwataki, Hiroki Morikoshi // Transactions on electrical and electronic materials. Vol. 13, No. 2, pp. 51-59, April 25, 2012

2. Кристаллическая структура  $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$  /А.А. Клименкова// Кристаллография. – 2007., - Т. 52 - №2, с 238-242

3. Дудка А.П. Разработка и экспериментальная реализация метода получения точных и воспроизводимых структурных параметров из дифракционных данных: автореферат доктора физико-математических наук: 01.04.18/ Дудка Александр Петрович; - М., 2012. – 290 с.

4. Юнин В.В. Уточнение структуры кристаллов  $\text{Sr}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$  и  $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$  семейства лангасита / В.В. Юнин, Т.И. Овсецина, Е.В. Чупрунов и др. // [http://www.unn.ru/pages/e-library/vestnik/99990192\\_West\\_fisika\\_2004\\_1\(7\)/B\\_1-8.pdf](http://www.unn.ru/pages/e-library/vestnik/99990192_West_fisika_2004_1(7)/B_1-8.pdf)

# СПЕКТРАЛЬНО-УГЛОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИЗЛУЧЕНИЯ РЕЛЯТИВИСТСКОЙ ЧАСТИЦЫ В ПОЛЕ ЧАСТОТНО-МОДУЛИРОВАННОЙ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ВОЛНЫ

Д. И. Кудрявцев

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» Россия,  
350040, г. Краснодар, Ставропольская 149, dmitriy-kudryavtsev-2016@mail.ru

**Abstract:** Chirped Pulse Amplification (CPA) is one of the most advanced technologies for increasing the intensity of laser radiation. The essence of the method is to stretch the pulse in time and spectrum, followed by its amplification and compression. Installations with this technology have practical applications in medicine, namely in the diagnosis and therapy of oncological diseases, the production of radioactive isotopes, and the acceleration of charged particles. Since in the CPA method, at the initial stage, the pulse is subjected to frequency modulation, it is possible to study the spectral and angular characteristics of the radiation of a charged particle in the field of a frequency-modulated electromagnetic wave, which will be of interest from the point of view of problems related to the adjustment of the operation of installations. We are talking about such characteristics as the intensity and power of charge radiation in the wave field, their phase and phase-angular distribution.

**Keywords:** chirped pulse, spectral-angular characteristics, charged particle, plane electromagnetic wave, high-power laser radiation.

## Постановка проблемы

Выберем направление электромагнитной волны вдоль оси  $z$ , таком случае компоненты векторов электрического и магнитного поля определяются системой [1]:

$$\begin{cases} E_x = H_y = b_x \sum_{n=0}^N J_n(\delta_{\text{ЧМ}}) \cos \Phi_n, \\ E_y = -H_x = fb_y \sum_{n=0}^N J_n(\delta_{\text{ЧМ}}) \sin \Phi_n, \\ E_z = H_z = 0, \end{cases} \quad (1)$$

где оси  $x$  и  $y$  совпадают с направлением полуосей волнового поляризационного эллипса  $b_x$  и  $b_y$ , а  $b_x \geq b_y \geq 0$ ;  $\Phi_n = (\omega + n\omega')\xi + \varphi_0 + n\alpha_0$ ;  $\xi = t - z/c$ ;  $\omega$  - несущая частота;  $\omega'$  - частота модуляции;  $\varphi_0$  и  $\alpha_0$  - начальные фазы;  $J_n(\delta_{\text{ЧМ}})$ -функция Бесселя  $n$ -порядка;  $\delta_{\text{ЧМ}}$ -коэффициент частотной модуляции;  $f = \pm 1$  — параметр поляризации, с верхним знаком для  $E_y$  правой поляризации и нижним знаком для левой поляризации.

Из системы (1) можно вычислить среднюю интенсивность заряженной частицы в поле ЧМ волны.

$$\langle I_{\text{rad}} \rangle = \frac{I_{\text{lin}}}{2} \sum_{n=0}^N J_n^2(\delta_{\text{ЧМ}}) \left( 2 - \frac{\mu \sum_{n=0}^N \frac{J_n^2(\delta_{\text{ЧМ}})}{(1+n\eta)^2}}{\sqrt{\sum_{n=0}^N \frac{J_n^2(\delta_{\text{ЧМ}})}{(1+n\eta)^2} \mu + 4}} \sqrt{3 \sum_{n=0}^N \frac{J_n^2(\delta_{\text{ЧМ}})}{(1+n\eta)^2} \mu + 4}} \right), \quad (2)$$

где  $\eta = \omega' / \omega$ ,  $\mu = q^2 b^2 / \gamma^2 \omega^2$ ,  $\gamma = mc(1 - v_{z0}) / \sqrt{1 - v_0^2 / c^2}$ .

Оценим влияние коэффициента частотной модуляции на среднюю интенсивность излучения заряженной частицы в поле линейно поляризованной частотно-модулированной волны интенсивностью  $I_{\text{lin}} = 10^{19} \text{ W/cm}^2$ .

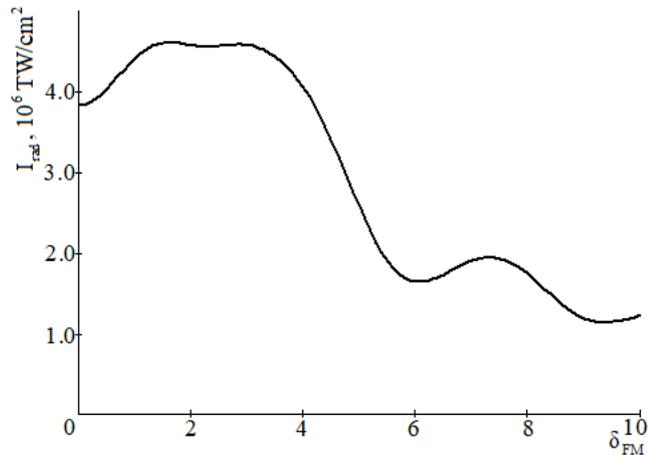


Рис.1 - Зависимость средней интенсивности излучения заряда при интенсивности волны  $10^6 \text{ TW/cm}^2$  от коэффициента частотной модуляции.

Используя выражение (2) можно получить фазовое и фазово-угловое распределение интенсивности излучения частицы при разных коэффициентах частотной модуляции.

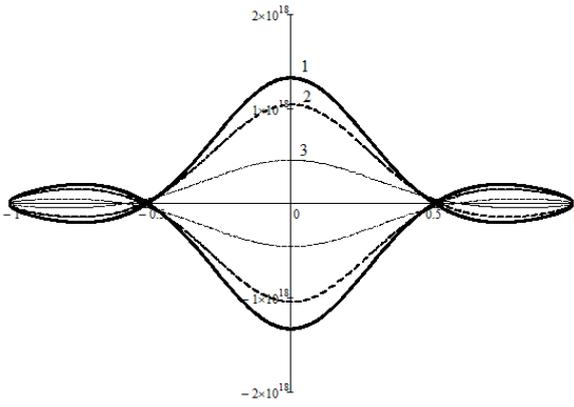
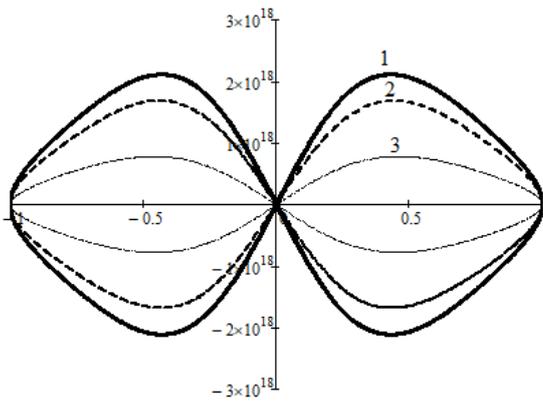


Рис.2. Фазовое (слева) и фазово-угловое (справа) распределения интенсивности излучения частицы в поле ЧМ волны интенсивностью  $I_{lin} = 10^7 \text{ TW/cm}^2$  при разных коэффициентах модуляции (1 –  $\delta_{FM} = 0$ , 2 –  $\delta_{FM} = 0.5$ , 3 –  $\delta_{FM} = 1$ ).

Полная мощность излучения заряженной частицы в поле линейно-поляризованной ЧМ-волны будет равна следующему выражению:

$$\begin{aligned}
 P = & \frac{q^2}{\pi m^2 c^5} I_{lin}^2 \sum_{n=0}^N J_n^2(\delta_{ЧМ}) \left\{ \frac{14}{9} \sum_{n=0}^N \frac{J_n^2(\delta_{ЧМ})}{(1+n\eta)^2} \left( \frac{\mu}{16} \sum_{n=-N}^N \frac{J_n^2(\delta_{ЧМ})}{(1+n\eta)^2} (2\sin^2 \Phi_{0n} + 1)^2 + \sin^2 \Phi_{0n} \right) + \right. \\
 & + \frac{3\pi}{4} \sum_{n=0}^N \frac{J_n^2(\delta_{ЧМ})}{(1+n\eta)^4} \left( \frac{\mu}{4} \sum_{n=-N}^N \frac{J_n^2(\delta_{ЧМ})}{(1+n\eta)^2} (2\sin^2 \Phi_{0n} + 1) + 1 \right) \sin \Phi_{0n} - \\
 & \left. - \frac{3}{4} \sum_{n=0}^N \frac{J_n^2(\delta_{ЧМ})}{(1+n\eta)^4} (\Phi_{0n} \sin \Phi_{0n} + \cos \Phi_{0n}) + \frac{\mu}{40} \sum_{n=-N}^N \frac{J_n^2(\delta_{ЧМ})}{(1+n\eta)^2} (2\sin^2 \Phi_{0n} + 1) \right\}, \quad (3)
 \end{aligned}$$

Используя выражение (3) можно получить фазовое распределение мощности излучения частицы при разных коэффициентах частотной модуляции.

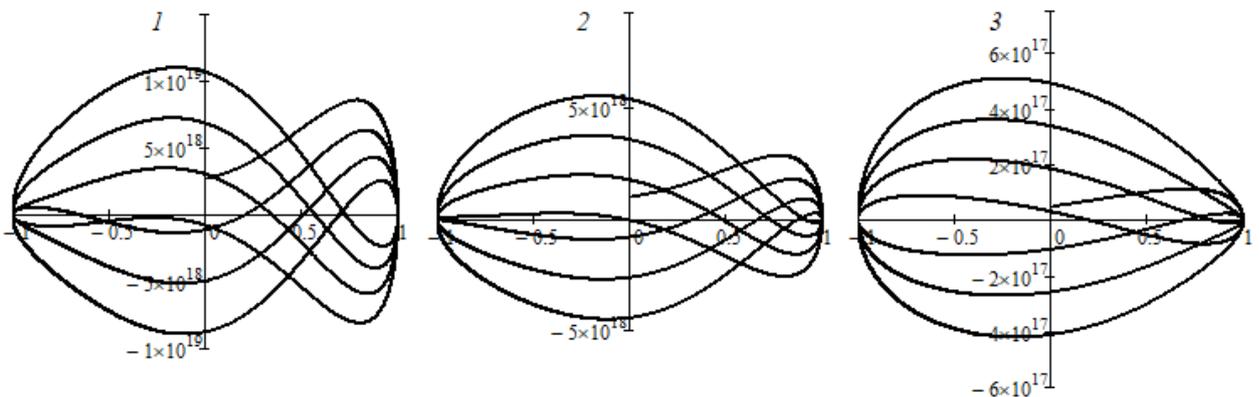


Рис.3 - Фазовое распределение мощности излучения частицы в поле ЧМ волны интенсивностью  $I_{lin} = 10^7 \text{ TW/cm}^2$  при разных коэффициентах модуляции (1 –  $\delta_{FM} = 0$ , 2 –  $\delta_{FM} = 1$ , 3 –  $\delta_{FM} = 3$ ).

### Литература:

1. Копытов, Г. Ф. Влияние модуляции электромагнитной волны на движение и излучение релятивистской заряженной частицы / Г. Ф. Копытов, Д. И. Кудрявцев, С. Н. Чеботарев. — Москва : Физматлит, 2022. — 128 с. : ил. ; 23 см.

# ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИЗЛУЧЕНИЯ РЕЛЯТИВИСТСКОЙ ЧАСТИЦЫ В ПОЛЕ МОНОХРОМАТИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ВОЛНЫ

Д. И. Кудрявцев

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» Россия,  
350040, г. Краснодар, Ставропольская 149, dmitriy-kudryavtsev-2016@mail.ru

**Abstract:** The spectral-angular characteristics of the radiation of a charged particle accelerated in the field of a plane monochromatic electromagnetic wave are of interest for the problems of establishing the operation of accelerator technology. Compact laser systems are already available that emit radiation with an intensity of  $10^{19}$  W/cm<sup>2</sup> in the form of ultrashort pulses. However, as is known from the Lawson-Woodward theorem, a particle in an unlimited vacuum space without the presence of a static component of an electric or magnetic field cannot take energy from a laser pulse. In this regard, it is important to evaluate the influence of an external physical field on the spectral characteristics of a particle accelerated in a combination of fields of an electromagnetic wave and a constant magnetic field, the so-called Redmond field. The results of the work can be useful for optimizing experiments on the interaction of high-intensity laser radiation with magnetoplasma.

**Keywords:** Redmond field, spectral-angular characteristics, charged particle, Lawson-Woodward theorem, superpower laser radiation.

## Постановка проблемы

Классическое уравнение движения частицы с зарядом  $q$  и массой  $m$  имеет вид:

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = q\mathbf{E} + \frac{q}{c}[\mathbf{v} \times \mathbf{H}_\Sigma],$$

где  $\mathbf{H}_\Sigma = \mathbf{H} + \mathbf{H}_0$ ;  $\mathbf{H}_0 = \mathbf{k}H_0$ ;  $\mathbf{H}$  - вектор напряженности магнитного поля электромагнитной волны,  $\mathbf{H}_0$  - вектор напряженности внешнего магнитного поля.

Выберем направление электромагнитной волны вдоль оси  $z$ , таком случае компоненты векторов электрического и магнитного поля определяются системой:

$$\begin{cases} E_x = H_y = b_x \cos \Phi, \\ E_y = -H_x = f b_y \sin \Phi, \\ E_z = H_z = 0, \end{cases}$$

где оси  $x$  и  $y$  совпадают с направлением полуосей волнового поляризованного эллипса  $b_x$  и  $b_y$ , а  $b_x \geq b_y \geq 0$ ;  $\Phi = \omega \xi + \varphi_0$ ;  $\xi = t - z/c$ ;  $\omega$  - несущая частота;  $f = \pm 1$  — параметр поляризации, с верхним знаком для  $E_y$  правой поляризации и нижним знаком для левой поляризации.

Если оценить влияние постоянного магнитного поля на среднюю интенсивность излучения заряженной частицы в поле плоской монохроматической волны интенсивностью  $10^{19} \text{ W/cm}^2$ , можно получить следующий график для случая круговой и линейной поляризаций.

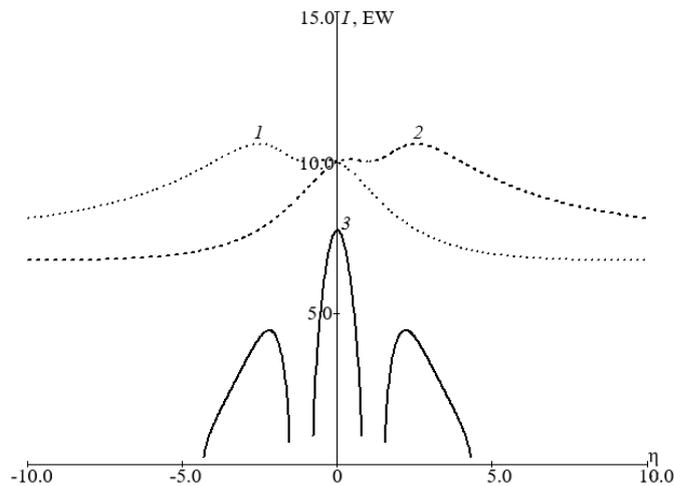


Рис.1 - Зависимость интенсивности излучения частицы от величины магнитного поля (1 - круговая правая, 2 - круговая левая, 3 - линейная)

Из рисунка видно, что до отметки  $\eta = 2.5$  постоянное магнитное поле ненамного увеличивает интенсивность излучения частицы, если электромагнитная волна поляризована по кругу, когда для линейной поляризации волны интенсивность падает.

Далее оценим влияние постоянного магнитного поля на фазовый портрет интенсивности излучения частицы в поле

Редмонда [1], когда электромагнитная волна имеет линейную поляризацию и интенсивность  $10^{19} \text{ W/cm}^2$ .

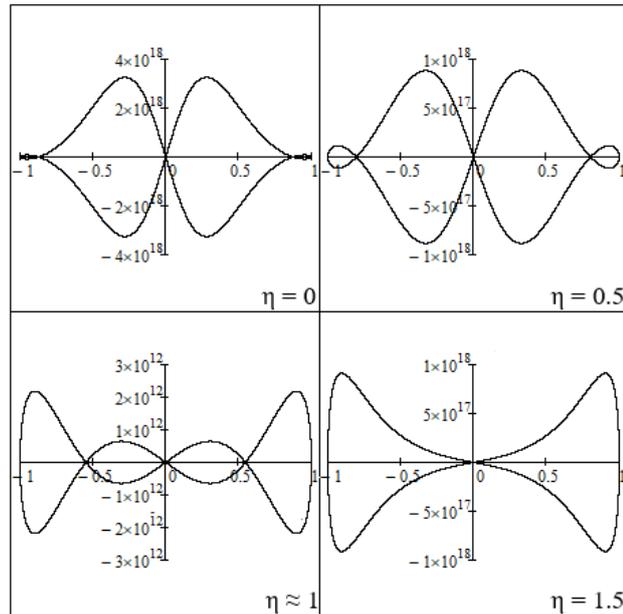


Рис.2 – Фазовое распределение интенсивности излучения частиц при различных магнитных полях

Фазово-угловое распределение спектральной плотности излучения заряженной частицы в поле Редмонда будет определяться данной формулой:

$$\frac{d^2S(\omega)}{d\Phi_0 d\Omega} = \frac{b^2}{\pi} \sum_{\omega=-\infty}^{\omega=\infty} \left\{ \left[ \left( \frac{1}{A} - 2\frac{1}{B} \right) \frac{\mu}{1-\eta^2} \cos^2 \Phi_0 - 1 \right] \times \right. \\ \left. \times \left[ 1 + \left( \frac{1}{A} - 2\frac{1}{B} \right) \frac{\mu}{1-\eta^2} \sin^2 \Phi_0 \right] - \right. \\ \left. - \frac{2\mu}{1-\eta^2} \left[ 1 + \left( \frac{1}{2A} + \frac{1}{B} \right) \frac{\mu}{1-\eta^2} \cos^2 \Phi_0 \right] \times \right. \\ \left. \times \left( \frac{1}{A} - 2\frac{1}{B} \right) \sin^2 \Phi_0 \right\} \frac{A^2}{B^2} \cos \Phi_0.$$

где

$$A = 1 + \frac{\mu}{8} \left\{ \frac{1+3\eta^2}{(1-\eta^2)^2} + 4 \left[ \frac{\sin^2 \Phi_0}{1-\eta^2} + \frac{\eta^2}{(1-\eta^2)^2} \right] \right\}, \\ B = 2 + \frac{\mu}{2} \left\{ \frac{1+\eta^2}{(1-\eta^2)^2} + 2 \left[ \frac{\sin^2 \Phi_0}{1-\eta^2} + \frac{\eta^2}{(1-\eta^2)^2} \right] \right\}.$$

где  $\eta = \omega_c / \omega$ ,  $\omega_c = qH_0 / \gamma$  - циклотронная частота,  $\mu = q^2 b^2 / \gamma^2 \omega^2$ ,  
 $\gamma = mc(1 - v_{z0}) / \sqrt{1 - v_0^2 / c^2}$

Оценим влияние постоянного магнитного поля на фазово-угловое распределение спектральной плотности излучения частицы для значения  $I_{\text{lin}} = 10^{19} \text{ W/cm}^2$  на фазовой плоскости (вдоль оси абсциссы  $\sin\Phi_0$ , и вдоль оси ординаты  $d^2S(\omega) / d\Phi_0 d\Omega$ ) для различных значений магнитного поля (рис. 3).

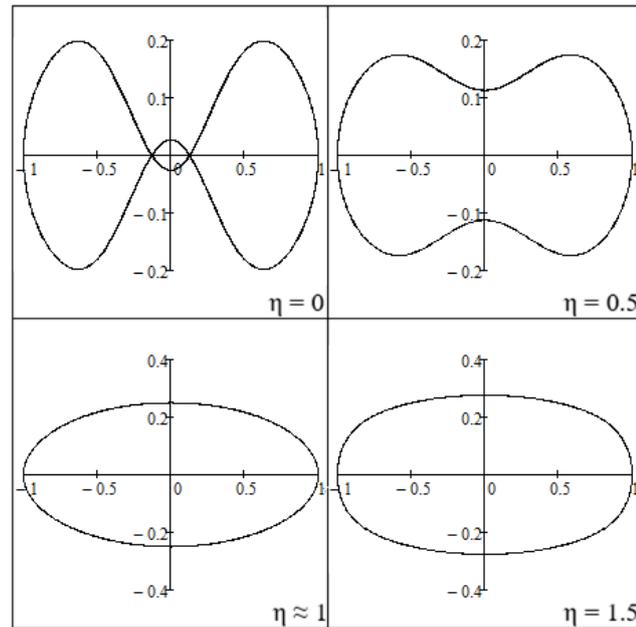


Рис. 3 - Фазово-угловое распределение спектральной плотности при различных магнитных полях

### Литература

1. Копытов, Г. Ф. Влияние модуляции электромагнитной волны на движение и излучение релятивистской заряженной частицы / Г. Ф. Копытов, Д. И. Кудрявцев, С. Н. Чеботарев. — Москва : Физматлит, 2022. — 128 с. : ил. ; 23 см.

# ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕЛЯТИВИСТСКОЙ ЧАСТИЦЫ В ПОЛЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ВОЛНЫ СО СЛОЖНЫМ СПЕКТРАЛЬНЫМ СОСТАВОМ

Д. И. Кудрявцев

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» Россия, 350040, г. Краснодар, Ставропольская 149, dmitriy-kudryavtsev-2016@mail.ru

**Abstract:** within the framework of the methods of classical electrodynamics, the question of the influence of an external constant and uniform magnetic field on the energy characteristics of a charged particle in the field of an amplitude-modulated electromagnetic wave with a complex spectral composition, the so-called multi-tone amplitude-modulated electromagnetic wave, was considered. It is this type of wave that occurs in applied problems, which emphasizes the practical value of the proposed study. The solution of problems on the motion and radiation of a relativistic charged particle in modulated electromagnetic waves in the presence of an external physical field is of interest in the creation of real technical systems. Light flux modulation is useful in that it leads to an increase in such parameters as power, efficiency and operating frequency in laser technology devices and relativistic high-frequency electronics.

**Keywords:** multitoned amplitude-modulated wave, charged particle, equation of motion, energy characteristics

## Постановка задачи

Предполагается, что амплитуда  $\mathbf{b}$  электромагнитной волны изменяется по следующему гармоническому закону:

$$\mathbf{b}(\xi) = \mathbf{b}_{0\perp} \left( \sigma + \sum_{i=1}^I \delta_{\text{AM}} \cos \tilde{\Phi}_i \right),$$

где  $\xi$  – пространственно-временная переменная,  $\xi = t - z/c$  ( $c$  – скорость света);  $\mathbf{b}_{\perp} = \sqrt{b_x^2 + b_y^2}$ ;  $\sigma$  – параметр несущей частоты ЭМ;  $\delta_{\text{AM}}$  – глубина амплитудной модуляции;  $i, I$  – номер монохроматической волны и их количество;  $\Phi$  – полная фаза

модулированной ЭМ,  $\tilde{\Phi}_i = \omega_i \xi + i\zeta_0$  ( $\omega_i, c^{-1}$ , – частота модуляции,  $\zeta_0$  – начальная фаза амплитудно-модулированной ЭМ).

Величина  $\delta_{AM}$  характеризует степень изменения амплитуды электромагнитной волны при условии отсутствия перемодуляции,  $\delta_{AM} \in [0,1]$ .

При условии, что ось  $z$  направлена вдоль распространения волны, математическое представление составляющих волны можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} E_x = H_y = b_x \left( \sigma + \sum_{\substack{i=-I \\ i \neq 0}}^I \delta_{AM} \cos \tilde{\Phi}_i \right) \cos \Phi, \\ E_y = -H_x = f b_y \left( \sigma + \sum_{\substack{i=-I \\ i \neq 0}}^I \delta_{AM} \cos \tilde{\Phi}_i \right) \sin \Phi, \\ E_z = H_z = 0, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $b_x, b_y$  – полуоси эллипса поляризации волны, которые совпадают с осями  $x$  и  $y$ , причем  $b_x \geq b_y \geq 0$ ;  $\omega$  – частота несущей ЭМ волны;  $f$  – параметр поляризации,  $f = \pm 1$ ; верхний знак соответствует величине  $E_y$  правой поляризации, нижний – левой.

Рассмотрим два частных случая поляризации волны: круговой и линейной. Полагаем, что частица в начальный момент времени покоилась тогда имеем:

$$\mathbf{v}_0 = 0, \quad \Phi(0) = \Phi_0 = -\frac{\omega}{c} z_0, \quad \dot{\tilde{\Phi}}_i(0) = \dot{\tilde{\Phi}}_{0i} = -\frac{\omega}{c} (1 + \alpha_i) z_0.$$

В таком случае формула будет равна:

$$h = \frac{R^2 \omega_c^2}{c^2} + \frac{\mu}{4} \left\{ \left( \frac{1 + \eta}{1 - \eta^2} \right)^2 \sigma^2 + \sum_{\substack{i=-I \\ i \neq 0}}^I \frac{(1 + \alpha_i)^2 [(1 + \alpha_i) \mp \eta]^2}{[(1 + \alpha_i)^2 - \eta^2]^2} \eta_i^2 \right\},$$

где  $\mu = \frac{q^2 b^2}{\gamma^2 \omega^2} = \frac{2q^2}{\pi m^2 c^5} I \lambda^2$ ;  $\eta = \omega_c / \omega$ ;  $\omega_c = qH_0 / \gamma$  – циклотронная частота,  $\gamma = mc$ ,  $R$  – некоторая постоянная, определяемая начальными условиями.

$$\frac{R^2\omega_c^2}{c^2} = \frac{\mu}{4} \left\langle \left( \sigma^2 + \sum_{\substack{i=-I \\ i \neq 0}}^I \eta_i^2 \right) + \eta^2 \left\{ \frac{1+\eta^2}{(1-\eta^2)^2} \sigma^2 + \sum_{\substack{i=-I \\ i \neq 0}}^I \frac{(1+\alpha_i)^2 + \eta^2}{[(1+\alpha_i)^2 - \eta^2]^2} \eta_i^2 \right\} \right\rangle \pm$$

$$\pm 4\eta^3 \frac{b_x b_y}{b_x^2 + b_y^2} \left\langle \left\{ \frac{1}{(1-\eta^2)^2} \sigma^2 + \sum_{\substack{i=-I \\ i \neq 0}}^I \frac{1+\alpha_i}{[(1+\alpha_i)^2 - \eta^2]^2} \eta_i^2 \right\} \right\rangle.$$

Круговая поляризация:  $b_x = b_y = b/\sqrt{2}$ :

$$\Psi = mc^2 \left\langle h + \frac{\mu^2 \sigma^2}{8(1+h)(1-\eta^2)^2} \sum_{\substack{i=-I \\ i \neq 0}}^I \frac{(1+\alpha_i)^2}{[(1+\alpha_i)^2 - \eta^2]^2} \eta_i^2 \times \right.$$

$$\left. \times \left\{ [(1+\alpha_i + \eta^2) - f\eta(2+\alpha_i)]^2 \right\} + \right.$$

$$\left. + \frac{\mu\sigma^2}{8(1+h)(1-\eta^2)^2} \frac{R^2\omega_c^2}{c^2} \left[ (1+\eta)^2 (1-f)^2 + (1-\eta)^2 (1+f)^2 \right] + \right.$$

$$\left. + \frac{\mu\sigma^2}{8(1+h)} \frac{R^2\omega_c^2}{c^2} \sum_{\substack{i=-I \\ i \neq 0}}^I \frac{(1+\alpha_i)^2}{[(1+\alpha_i)^2 - \eta^2]^2} \eta_i^2 \times \right.$$

$$\left. \times \left\{ [(1+\alpha_i) + \eta]^2 (1-f)^2 + [(1+\alpha_i) - \eta]^2 (1+f)^2 \right\} \right\rangle,$$

где  $\Psi = \bar{\epsilon} - mc^2$  – энергия частицы без учета ее энергии покоя.

Теперь предположим, что многотональная АМ-волна обладает линейной поляризацией, тогда  $b_x = b$ ;  $b_y = 0$ :

$$\Psi = mc^2 \left\langle h + \frac{\mu^2}{32(1+h)} \left\{ \frac{1}{(1-\eta^2)^2} \sigma^4 + \sum_{\substack{i=-I \\ i \neq 0}}^I \frac{(1+\alpha_i)^4}{[(1+\alpha_i)^2 - \eta^2]^2} \eta_i^4 \right\} + \right.$$

$$\left. + \frac{\mu\sigma^2}{2(1+h)} \frac{R^2\omega_c^2}{c^2} \frac{1+\eta^2}{(1-\eta^2)^2} + \frac{\mu\sigma^2}{2(1+h)} \frac{R^2\omega_c^2}{c^2} \sum_{\substack{i=-I \\ i \neq 0}}^I \frac{[(1+\alpha_i)^2 + \eta^2]}{[(1+\alpha_i)^2 - \eta^2]^2} (1+\alpha_i)^2 \eta_i^2 + \right.$$

$$\left. + \frac{\mu^2 \sigma^2}{4(1+h)(1-\eta^2)^2} \sum_{\substack{i=-I \\ i \neq 0}}^I \frac{(1+\alpha_i)^4 + (1+\alpha_i)^2 \eta^4}{[(1+\alpha_i)^2 - \eta^2]^2} \eta_i^2 \right\rangle.$$

Получив выражения энергетических характеристик частицы в поле волны со сложным спектральным составом можно приступить к оценке влияния однородного постоянного магнитного поля (рис. 1).

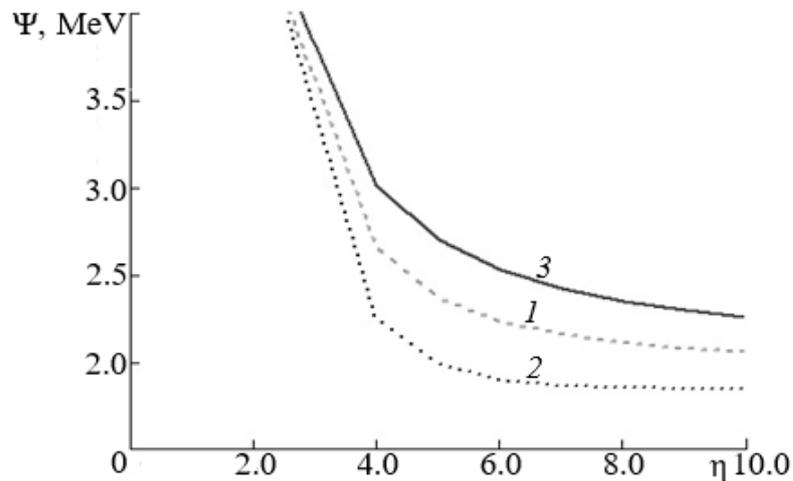


Рис. 1. Зависимости разности  $\Psi$  от величины магнитного поля многотональной АМ-электромагнитной волны линейной (1), а также правой (2) и левой (3) круговой поляризации;

Из рисунка видно, что энергетические характеристики частицы, движущейся в модулируемом поле волны правой и левой круговой поляризации существенно различаются. Согласно результатам, представленным в работе [1], в отсутствие постоянного магнитного поля ( $\eta = 0$ ) такой разницы не наблюдается.

### Литература

1. Копытов Г. Ф., Кудрявцев Д. И. Движение заряженной частицы в электромагнитном поле многотональной амплитудно-модулированной волны и постоянном магнитном поле // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2022. Т. 15. № 1. С 98–112. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.15109>

# СВЯЗЬ РЕАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ НИОБАТА ЛИТИЯ С ОПТИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ИНТЕГРАЛЬНО-ОПТИЧЕСКИХ СХЕМ

А.В. Сосунов, О.Р. Семенова, Р.С. Пономарев

*Пермский государственный национальный исследовательский университет, Россия, 614990, г. Пермь, ул. Букирева 15, e-mail: alexeisosunov@gmail.com*

**Abstract.** A relationship is shown between the dislocation density of lithium niobate and DC-drift of the operating point of integrated optical circuits based on annealed proton-exchange waveguides.

Интегрально-оптические схемы, в частности модуляторы интенсивности излучения на основе интерферометра Маха-Цендера на ниобате лития (НЛ) с низкими оптическими потерями, широкой полосой пропускания и малым полуволновым напряжением, являются важными устройствами для волоконных телекоммуникационных сетей связи.

Основным недостатком таких устройств является дрейф рабочей точки [1]. Известно, что для большинства режимов работы модулятора необходимо устанавливать рабочую точку в определенное положение на передаточной функции и стабилизировать это положение при работе модулятора. Это достигается путем подачи постоянного напряжения на электроды модулятора. Однако рабочая точка может произвольно менять свое положение на передаточной функции в течение времени, что приводит к ухудшению рабочих параметров линии передачи. Это явление называется дрейфом рабочей точки и обусловлено, в первую очередь, перераспределением заряженных дефектов в области волноводных (светопроводящих) каналов [2].

Одним из наиболее распространенных способов создания волноводных структур является протонный обмен из жидкого расплава с последующим постобменным отжигом [3]. Свойства таких волноводных структур зависят от температуры и времени формирования, состава источника протонов, структуры приповерхностного слоя НЛ.

При изготовлении модулятора Маха-Цендера особое внимание следует уделять состоянию поверхности, на которую

наносят электроды, и приповерхностного слоя пластины НЛ, где формируются оптические волноводы. От структуры и свойств поверхности и приповерхностного слоя зависят оптические свойства волноводов. В данной работе мы проанализировали влияние отжига пластин ниобата лития («Фомос-Материалы», Россия) на плотность дислокаций в приповерхностном слое и дрейф рабочей точки модуляторов.

Термическую обработку пластин НЛ X-среза проводили при температуре 500 °С в течение 4 часов на воздухе. Определение плотности дислокаций в приповерхностном слое выполнено путем подсчета ямок травления после влажного химического травления поверхности НЛ в расплаве КОН и NaOH.

Дрейф рабочей точки измеряли на модуляторах Маха-Цендера производства ПАО ПНППК (Россия) при приложении постоянного напряжения в диапазоне  $\pm 8$  В. В процессе исследований определяли время кратковременного дрейфа рабочей точки после изменения полярности напряжения на электродах модулятора, т.е. оценивали время стабилизации рабочей точки на передаточной функции при заданном постоянном напряжении. Оценка времени кратковременного дрейфа рабочей точки проводилась для модуляторов, изготовленных по улучшенной технологии, т.е. с дополнительным отжигом при 500 °С и без него.

На рис. 1 представлены изображения ямок травления, полученных на исследуемых пластинах НЛ X-среза.

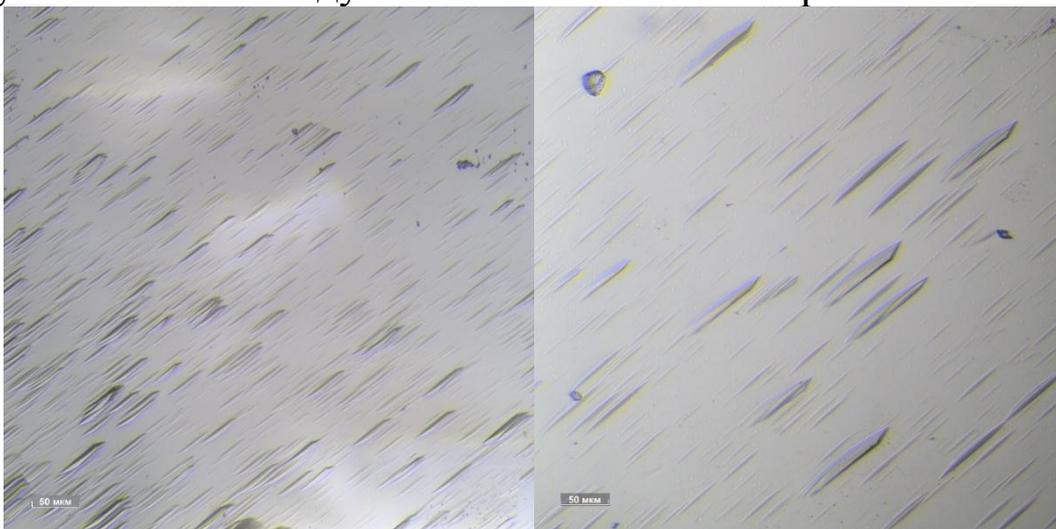


Рис. 1. Плотность ямок травления до (слева) и после (справа) отжига при 500 °С.

Экспериментально определено, что плотность дислокаций отвечает высококачественным монокристаллическим образцам, а ее

значение после термической обработки уменьшается в среднем с  $7 \cdot 10^4$  до  $6 \cdot 10^4$  см<sup>-2</sup>. Так как в процессе отжига дислокации стремятся выйти из приповерхностного слоя на поверхность, то это сказывается на итоговом значении плотности дислокаций. Тем не менее, важную роль играет плотность дислокаций именно в приповерхностном слое (область формирования отожденных протонообменных волноводов), оценка которой затруднена.

На рис. 2 представлены результаты исследования кратковременного дрейфа рабочей точки модуляторов интенсивности излучения. Из рис. 2 видно, что после переключения с +3 В на -3 В рабочая точка возвращается в исходное положение в 2.5 раза быстрее для модуляторов с предварительной термической обработкой пластин НЛ (за 100 с). Это означает, что при смене полярности напряжения, заряженные дефекты в решетке перемещаются существенно медленнее в области волноводов, что вероятно обусловлено меньшей концентрацией дислокаций.

Таким образом, показана связь между реальной структурой ниобата лития и дрейфовыми характеристиками модуляторов. Успешно апробирована методика снижения дрейфа рабочей точки, влияющая на структуру пластин ниобата лития, а не на внешнюю схему.

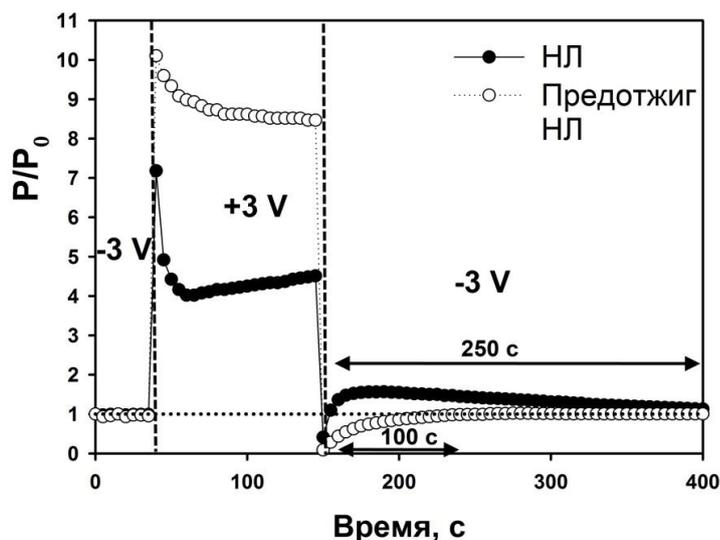


Рис. 2. Дрейф рабочей точки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ №20-42-596001.

### Литература

1. Sosunov A., Ponomarev R., Zhuravlev A., Mushinsky S., Kuneva M. Reduction in DC-drift in LiNbO<sub>3</sub>-based electro-optical modulators. Photonics. 2021. Vol. 8(12). P. 571.

2. Salvestrini J.P. et al. Analysis and Control of the DC Drift in LiNbO<sub>3</sub>-Based Mach–Zehnder Modulators. J. Light. Technol. 2011. Vol. 29. № 10. P. 1522-1534.

3. Mushinsky S.S., Petukhov I.V., Permyakova M.A., Kichigin V.I., Malinina L.N., Volyntsev A.B. Structural phase transitions during annealing of proton-exchanged layers in X-cut and Z-cut lithium niobate. Ferroelectrics. 2019. Vol. 541:1. P. 105-114.

# ГИСТЕРЕЗИС ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ СМЕЩЕНИЯ ПИКОВ В СПЕКТРАХ ПОГЛОЩЕНИЯ ГИБРИДНЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОВСКИТОВ

В.Е. Аникеева<sup>1,2</sup>, К.Н. Болдырев<sup>2</sup>, М.Н. Попова<sup>2</sup>, О.И. Семенова<sup>3</sup>

*1 ФГАОУВО «Национальный исследовательский университет  
«Высшая школа экономики»,*

*101000, г. Москва, ул. Мясницкая, д.20*

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

*3 ФГБУН Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова  
Сибирского отделения Российской академии наук*

*630090 Новосибирск, пр. Ак.Лаврентьева, д.13 [vanikeeva@hse.ru](mailto:vanikeeva@hse.ru)*

**Abstract.** A wide-range spectroscopy of hybrid halide single crystals in the mid- and near-infrared range in a wide temperature range is presented. The temperature dependences of the positions of the peaks seem to be hysteretic, which indicates structural phase transitions of the first order. Features of the hysteresis of the shift of the edge of the fundamental absorption zone are associated with the coexistence of two structural phases in the transition region.

Гибридные металлоорганические перовскиты  $ABX_3$  (A – катион метиламмония (МА) или формадиния (ФА), В – катион свинца, олова или германия, X – анион йода, свинца или брома) представляют большой интерес в качестве фотоактивного слоя для применения в устройствах фотовольтаики [1]. Особенности структуры данных соединений обеспечивают как уникальные оптические свойства, позволяющие использовать этот материал в лазерах, солнечных элементах и светодиодах, так и эффекты, наблюдаемые в спектрах при температурах структурных фазовых переходов. Из литературы известно, что в самом общем виде структура перовскита представляет собой идеальную кубическую решетку, где катион А находится в каждом углу, катион В расположен в центре куба, а анион X находится на каждой грани. Три перпендикулярные оси кристалла (a, b, c) эквиваленты. Несмотря на то, что некоторые перовскиты имеют идеальную описанную выше структуру, во многих из них присутствуют искажения, связанные с наклоном октаэдров или смещением

центрального катиона А. Если рассматривать только наклоны октаэдров, во многих перовскитах существует общая фазовая прогрессия, как показано на Рисунке 1 для  $\text{MAPbX}_3$ . При высоких температурах гибридные перовскиты находятся в идеальной, полностью симметричной кубической фазе. При понижении температуры структура перестраивается в тетрагональную фазу, в которой одна ось октаэдров одновременно фиксируется в наклонах, меняющих направления от соседа к соседу, удлиняя эту ось и понижая симметрию структуры ( $a = b \neq c$ ). Даже при более низких температурах октаэдры Pb-X испытывают когерентные наклоны друг относительно друга, и все три оси фиксируются на месте, что еще больше снижает симметрию ( $a \neq b \neq c$ ) в ромбической фазе. В обеих этих фазах с более низкой симметрией оси кристаллов остаются перпендикулярными друг другу [2].

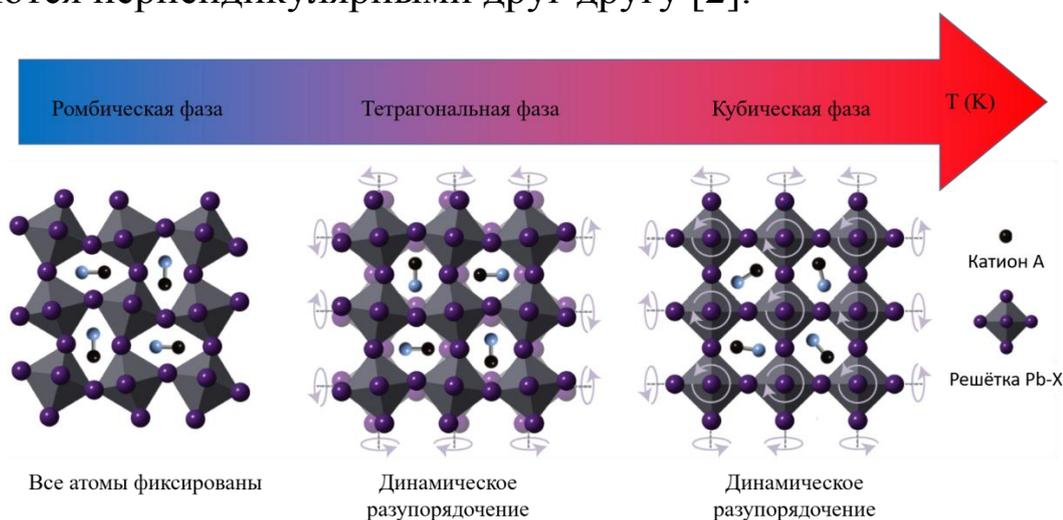


Рис.1. Общие фазовые изменения в  $\text{MAPbX}_3$ , отражающие разницу в наклонах октаэдра Pb-X [2].

В частности, в наиболее исследованном перовските  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  фазовый переход из кубической в тетрагональную структуру происходит при температуре 330 К, а при температуре около 160 К структура перестраивается в ромбическую фазу.  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  переходит из кубической фазы в тетрагональную при температуре 236 К. Известно, что дальнейший переход из тетрагональной фазы в ромбическую в диапазоне температур 155 К – 149 К сопровождается переходом в несоразмерно модулированную структуру [2, 3], однако имеющиеся в литературе данные по исследованию этого фазового перехода различными методами не позволяют прийти к единому выводу о типе этой фазы, положении и ориентации органического катиона, типе пространственной группы и типе симметрии [4]. В связи с этим

подробное исследование оптических спектров в указанном температурном диапазоне представляется актуальным.

В данной работе представлены спектроскопические исследования монокристаллов метиламмония йодида и бромида свинца в широком температурном (5 – 330 К) и спектральном (1800 – 20000  $\text{cm}^{-1}$ ) диапазонах. По спектральным данным были построены температурные зависимости смещения положения пиков, соответствующих обертонам колебаний катиона метиламмония в среднем инфракрасном диапазоне, и пика, соответствующего краю фундаментального поглощения в ближнем инфракрасном и видимом диапазонах.

Анализ спектров пропускания  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  в диапазоне 1800 – 10000  $\text{cm}^{-1}$  показывает резкое изменение спектров при температуре 160 К, что свидетельствует о структурном фазовом переходе из тетрагональной фазы в ромбическую. Поведение температурных зависимостей смещения пиков было исследовано на частоте около 3921  $\text{cm}^{-1}$  (Рисунок 2, а). Характер данных зависимостей имеет вид гистерезиса ( $\Delta T=2,5$  К), таким образом, можно говорить, что этот фазовый переход является фазовым переходом первого рода. Кроме того, подобная зависимость была построена для энергетического диапазона 12260 – 13230  $\text{cm}^{-1}$ , включающего энергию края зоны фундаментального поглощения  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  (Рисунок 2, б). Сложная форма зависимости связана с тем, что спектры имеют сложную структуру из-за сосуществования двух структурных фаз в области перехода.

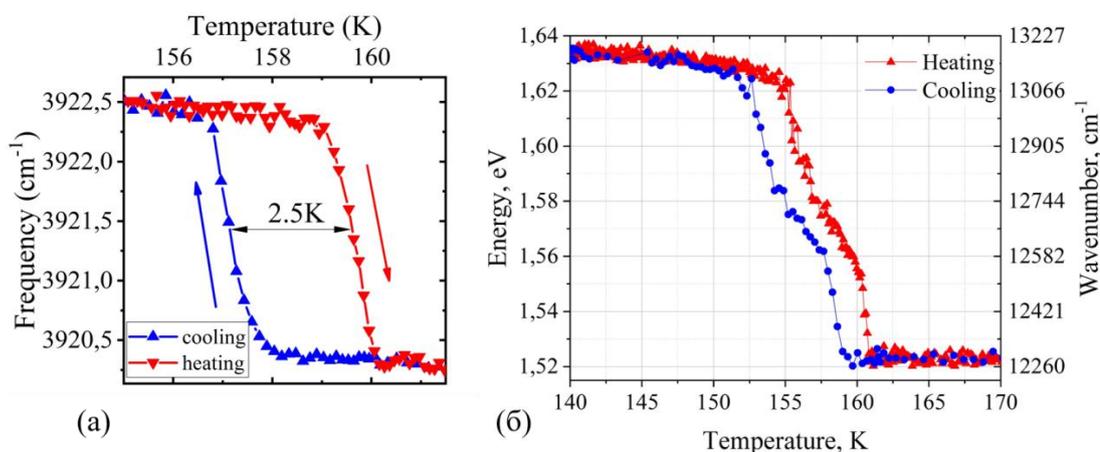


Рис.2. Температурные зависимости положения линии поглощения для монокристалла  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , полученные при охлаждении (синий) и нагреве (красный) (а) в среднем инфракрасном диапазоне; (б) в области края фундаментального поглощения.

Аналогичные зависимости были получены и для монокристалла  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  (Рисунок 3). Наличие двойного

гистерезиса (при  $T=149$  К и при  $T=155$  К) говорит о чувствительности колебания катиона метиламмония к переходу в несоразмерную модулированную фазу.

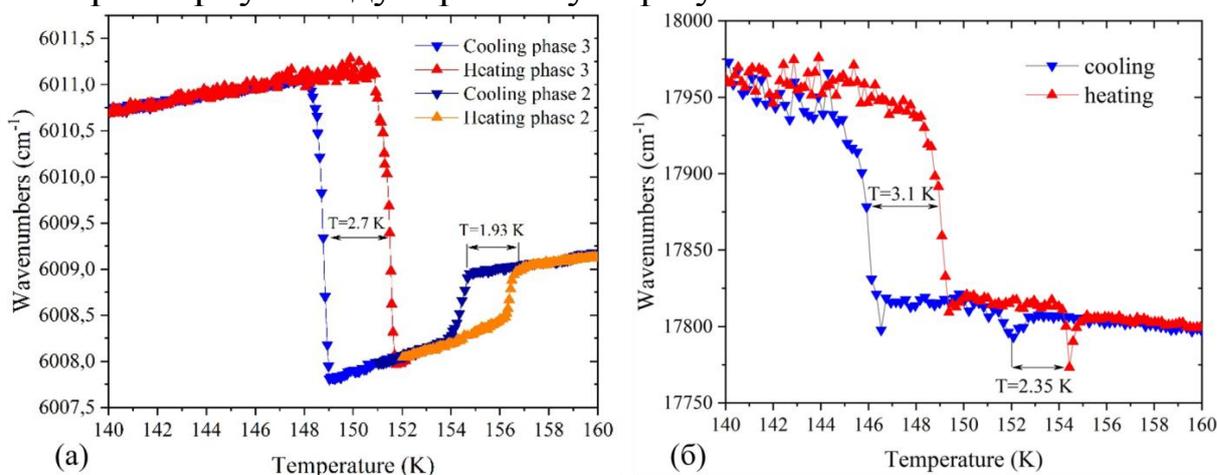


Рис. 3. Температурные зависимости положения линии поглощения для монокристалла  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ , полученные при охлаждении и нагреве (а) в среднем инфракрасном диапазоне; (б) в области края фундаментального поглощения.

В.Е. Аникеева и К.Н. Болдырев входят в состав ведущей научной школы РФ «Опτικο-спектральная наноскопия квантовых объектов и диагностика перспективных материалов» (проект НШ-776.2022.1.2). Работа выполнена при поддержке проекта РФФ (№ 19-72-10132).

### Литература:

1. Yang G., [et al]. Defect engineering in wide-bandgap perovskites for efficient perovskite–silicon tandem solar cells // *Nat. Photon.* 2022. V. **16**. P. 588.
2. Elbaz G. Transport Phenomena in Lead Halide Perovskites and Layered Materials, Ph.D. Thesis, Columbia University, 2017.
3. Kawachi S., [et al]. Structural and Thermal Properties in Formamidinium and Cs-Mixed Lead Halides // *J. Phys. Chem. Lett.* 2019. V. **10**. P. 6967.
4. Wiedemann D., [et al]. Hybrid Perovskite at Full Tilt: Structure and Symmetry Relations of the Incommensurately Modulated Phase of Methylammonium Lead Bromide,  $\text{MAPbBr}_3$  // *J. Phys. Chem. Lett.* 2021. V. **12**. P. 2358.

# Эллипсометрические исследования поликристаллического ZnSe: Cr

И.И. Аббасов<sup>1</sup>, М.А. Мусаев<sup>1</sup>, Дж.И. Гусейнов<sup>2</sup>

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

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

**Abstract.** The imaginary and real parts of the dielectric function of polycrystalline ZnSe:Cr were measured by the ellipsometric method in the photon energy range from 0.7 to 6.5 eV and it was shown that the maximum absorption corresponds to an energy of 4.8 eV for all crystals. The refractive indices (n) and extinction indices (k) of single crystals are calculated.

В последнее время возрос интерес к изучению влияния переходных металлов, в том числе ионов Cr<sup>2+</sup> и Fe<sup>2+</sup>, на электронную структуру халькогенидов цинка, так как интерес к этим примесям был связан, прежде всего, с возможностью их использования для снижения выхода люминесценции в видимая область спектра и улучшить использование этих материалов в качестве рабочей среды для широкополосных ИК-лазеров [1-3]. Поэтому изучение оптических свойств поликристаллического ZnSe:Cr имеет большое практическое значение, и в данной работе были изучены оптические характеристики двух образцов ZnSe:Cr с разным содержанием Cr, для чего были проведены спектрально-эллипсометрические исследования на основе определения изменения состояния поляризации света в результате его взаимодействия с поверхностью кристалла при отражении. Максимальная концентрация примеси хрома, определенная по сдвигу края поглощения в образцах ZnSe:Cr, соответственно равна:  $6.1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  (ZnSe:Cr31) и  $4.65 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  (ZnSe:Cr32).

Измерения проводились на эллипсометре оптического диапазона M-2000 DI (J.A. Woollam Co, Inc.).

На рис.1 показаны действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости, полученные из эксперимента, в зависимости от длины волны: а) для ZnSe, б) для ZnSe:Cr31, с) для ZnSe:Cr32, а на рис.2 показаны показатель преломления n и коэффициент

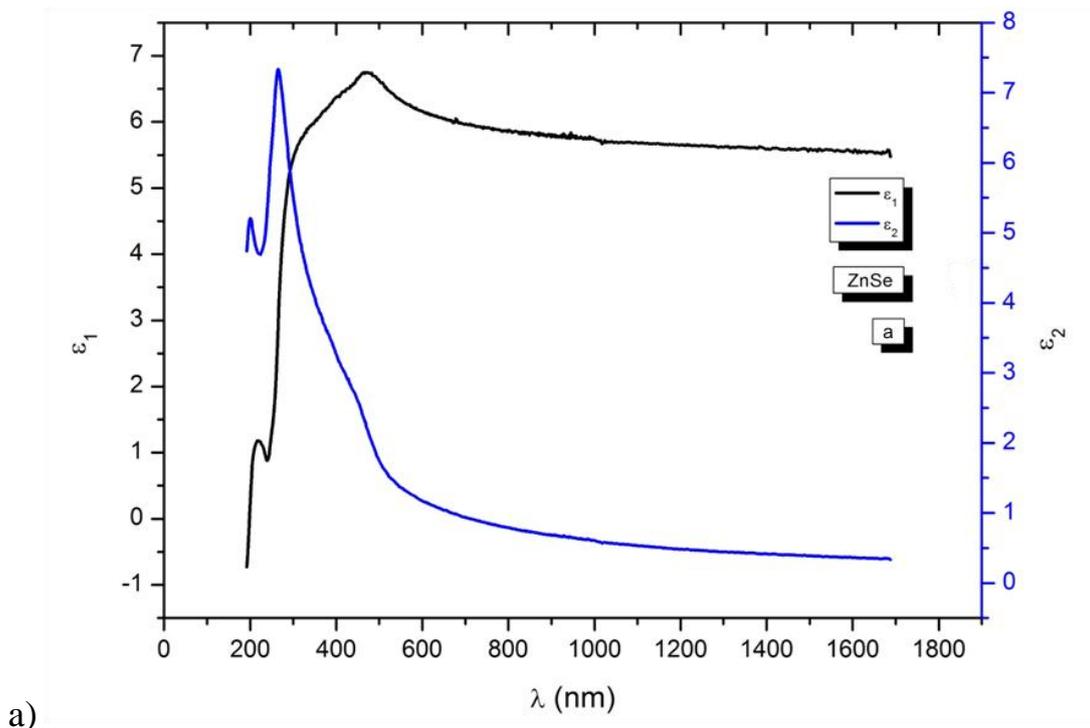
экстинкции  $k$  в диапазоне энергий 0,7–6,5 эВ : а) для ZnSe, б) для ZnSe :Cr31, с) для ZnSe :Cr32.

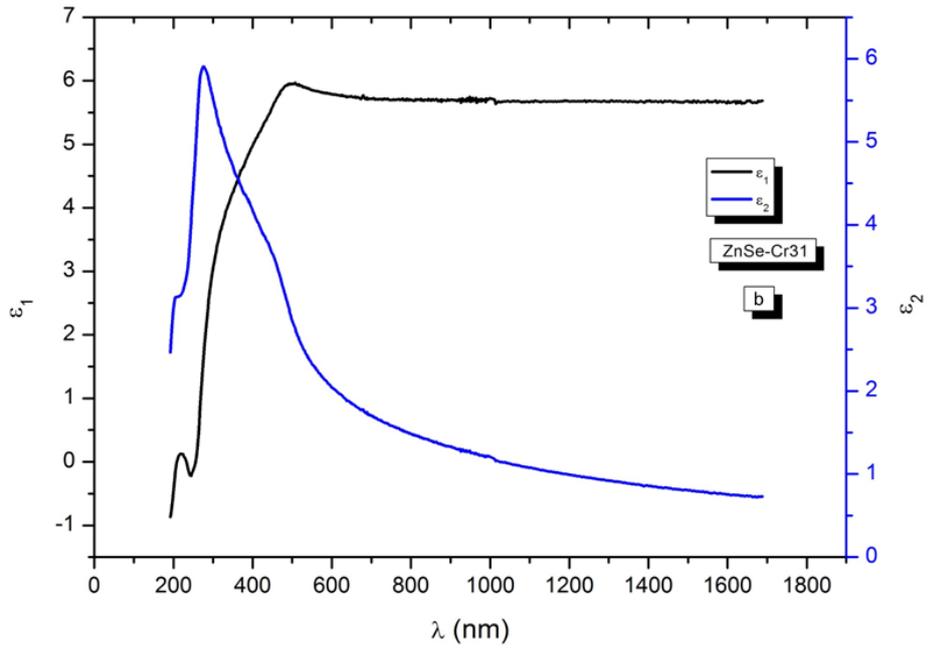
Используя известные значения действительной,  $\varepsilon_1$ , и мнимой,  $\varepsilon_2$ , частей диэлектрической функции для кристаллов, мы рассчитали показатели преломления ( $n$ ) и экстинкции ( $k$ ) с помощью следующих формул[4]:

$$n = \sqrt{\frac{\varepsilon_1 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}}{2}}$$

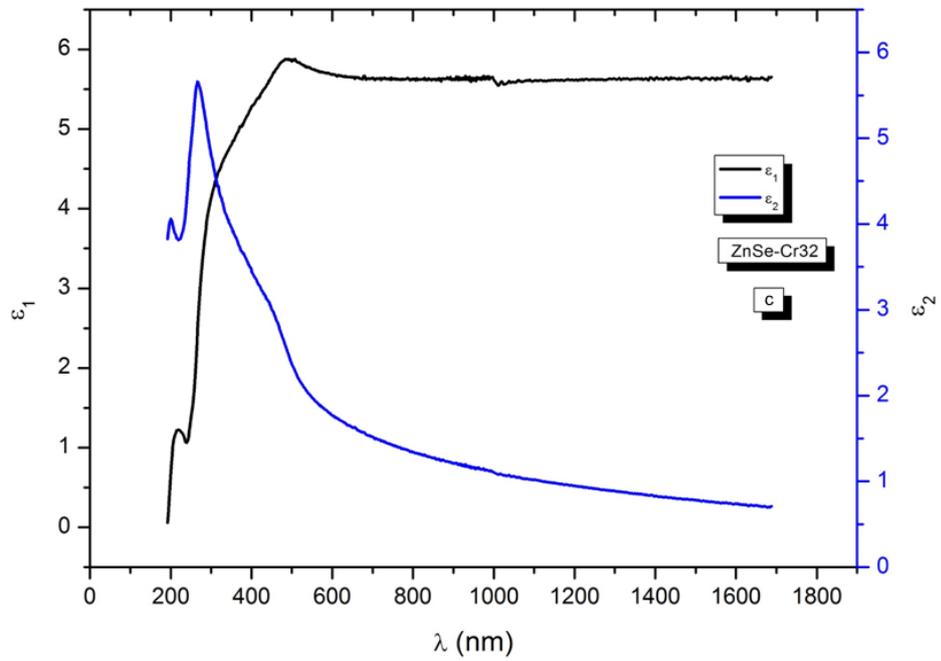
$$k = \frac{\varepsilon_2}{\sqrt{2(\varepsilon_1 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2})}}$$

Полученные данные для действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости, показателя преломления  $n$  и коэффициента экстинкции  $k$  в диапазоне энергий 0,7–6,5 эВ для поликристаллического ZnSe соответствуют ранее известным результатам [5]. Установлено, что максимальное поглощение соответствует энергии 4,8 эВ для всех кристаллов. Внедрение хрома не приводит к смещению критических точек в сторону коротких волн.



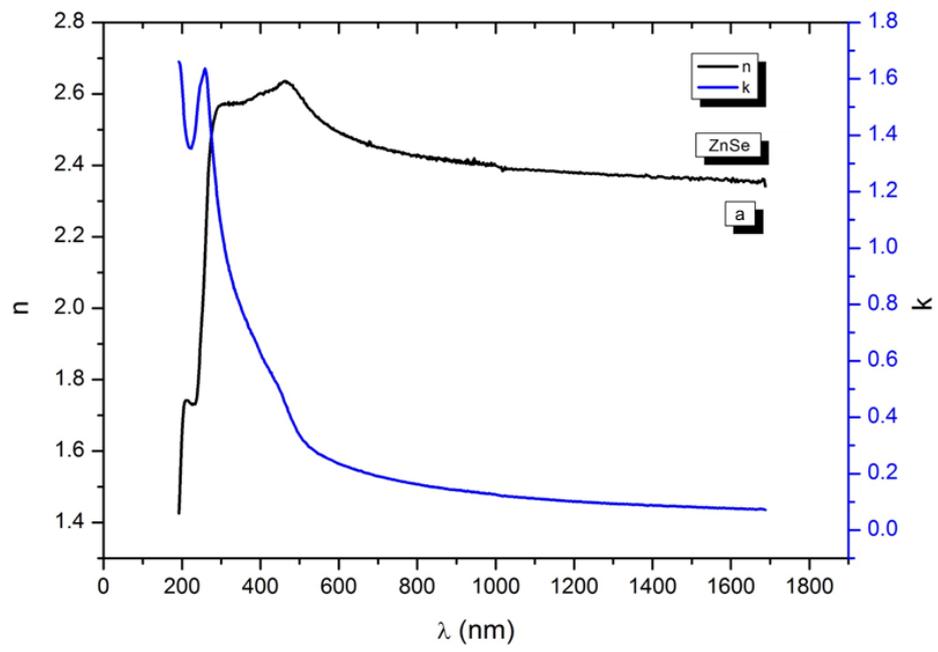


b)

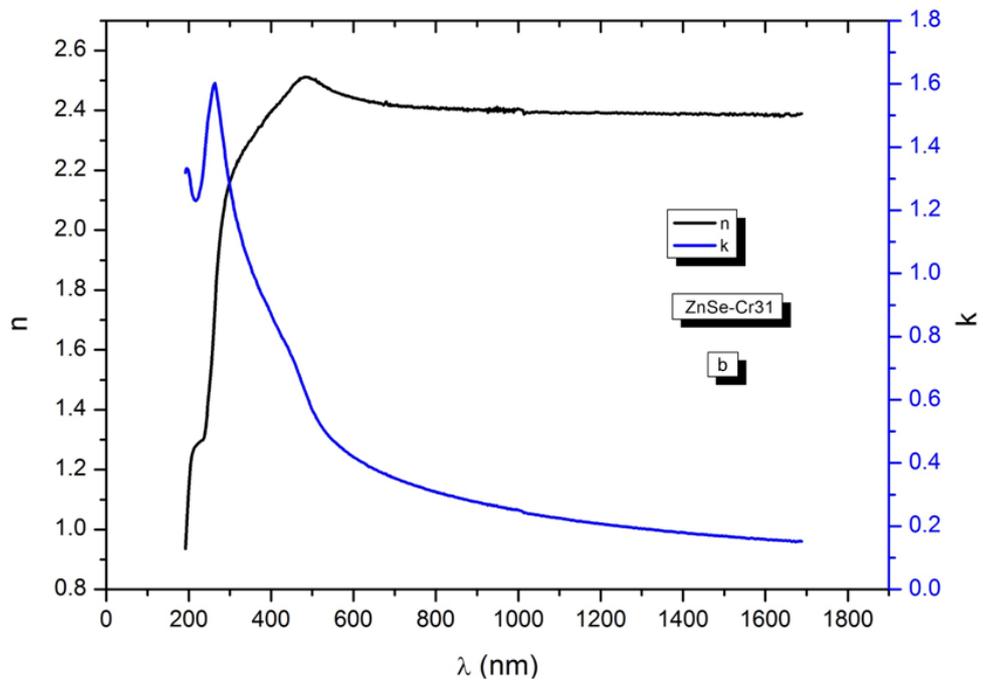


c)

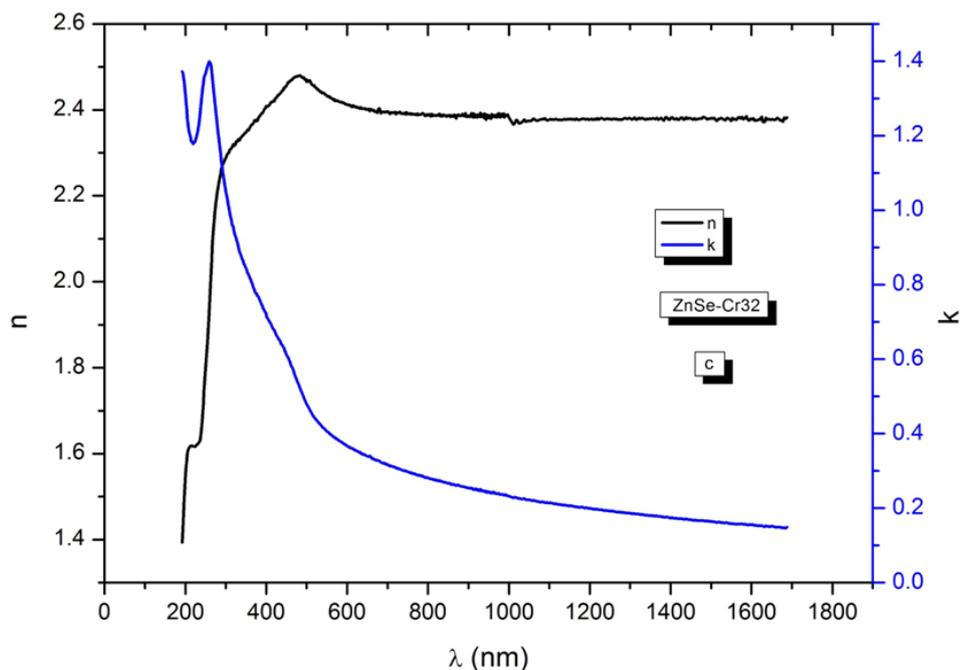
Рис. 1. В зависимости от длины волны действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости: а) ZnSe, б) ZnSe (Cr31), в) ZnSe (Cr32)



a)



b)



с)

Рис. 2. В зависимости от длины волны показатель преломления  $n$  и коэффициент экстинкции  $k$  в диапазоне энергий 0,7–6,5 эВ : а) ZnSe, б) ZnSe (Cr31), в) ZnSe (Cr32)

## Литература

1. Влияние формы концентрационного профиля ионов  $\text{Cr}^{2+}$  на лазерные характеристики образцов  $\text{Cr}:\text{ZnSe}$  / С. А. Родин, О. Н. Еремейкин, П. С. Горюнов // 2-ая Международная конф. «Высококачественные материалы: получение, применение, свойства». Харьков, 17 – 20 сентября 2013. – С. 69.

2. Sorokina, I. T.  $\text{Cr}^{2+}$ -doped II–VI materials for lasers and nonlinear optics / I. T. Sorokina // Optical Materials. – 2004. – Vol. 26. – P. 395–412

3. Komar, V. K.  $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$  laser crystals grown by Bridgman method / V. K. Komar // Functional materials. – 2009. – Vol. 16, № 2. – P. 192–196.

4. Peter Y. Yu. and Kardona M. Fundamentals of semiconductors. Moscow: Fizmatlit (2002). p.560.

5. Д.Д. Недеогло, А.В. Симашкевич. Электрические и люминесцентные свойства селенида цинка. Кишинёв, Штиинца, 1984, 152 с.

## Эллипсометрические исследования поликристаллического ZnSe:Fe

И.И. Аббасов<sup>1</sup>, М.А. Мусаев<sup>1</sup>, Дж.И. Гусейнов<sup>2</sup>

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

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

**Abstract.** The imaginary and real parts of the dielectric function of polycrystalline ZnSe:Fe were measured by the ellipsometric method in the photon energy range from 0.7 to 6.5 eV and it was shown that the maximum absorption corresponds to an energy of 4.8 eV for all crystals. The refractive indices (n) and extinction indices (k) of single crystals are calculated.

В последнее время возрос интерес к широкозонным полупроводниковым структурам, легированным переходными металлами, в качестве активной среды для лазеров среднего ИК-диапазона [1-6]. Так как в этом диапазоне много практических применений, таких как газоанализаторы, медицина, оптическая связь и т.д. Поэтому изучение оптических свойств поликристаллического ZnSe:Fe имеет большое практическое значение, и в данной работе были изучены оптические характеристики двух образцов ZnSe: Fe с разным содержанием Fe, для чего были проведены спектрально-эллипсометрические исследования на основе определения изменения состояния поляризации света в результате его взаимодействия с поверхностью кристалла при отражении. Максимальная концентрация примеси хрома, определенная по сдвигу края поглощения в образцах ZnSe: Fe, соответственно равна:  $7.27 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  (ZnSe:Fe11) и  $9.83 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  (ZnSe:Fe12).

Измерения проводились на эллипсометре оптического диапазона M-2000 DI (J.A. Woollam Co, Inc.).

На рис.1 показаны действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости, полученные из эксперимента, в зависимости от длины волны: а) для ZnSe, б) для ZnSe: Fe11, в) для ZnSe: Fe12, а на рис.2 показаны показатель преломления n и коэффициент

экстинкции  $k$  в диапазоне энергий 0,7–6,5 эВ : а) для ZnSe, б) для ZnSe (Fe11), с) для ZnSe (Fe12).

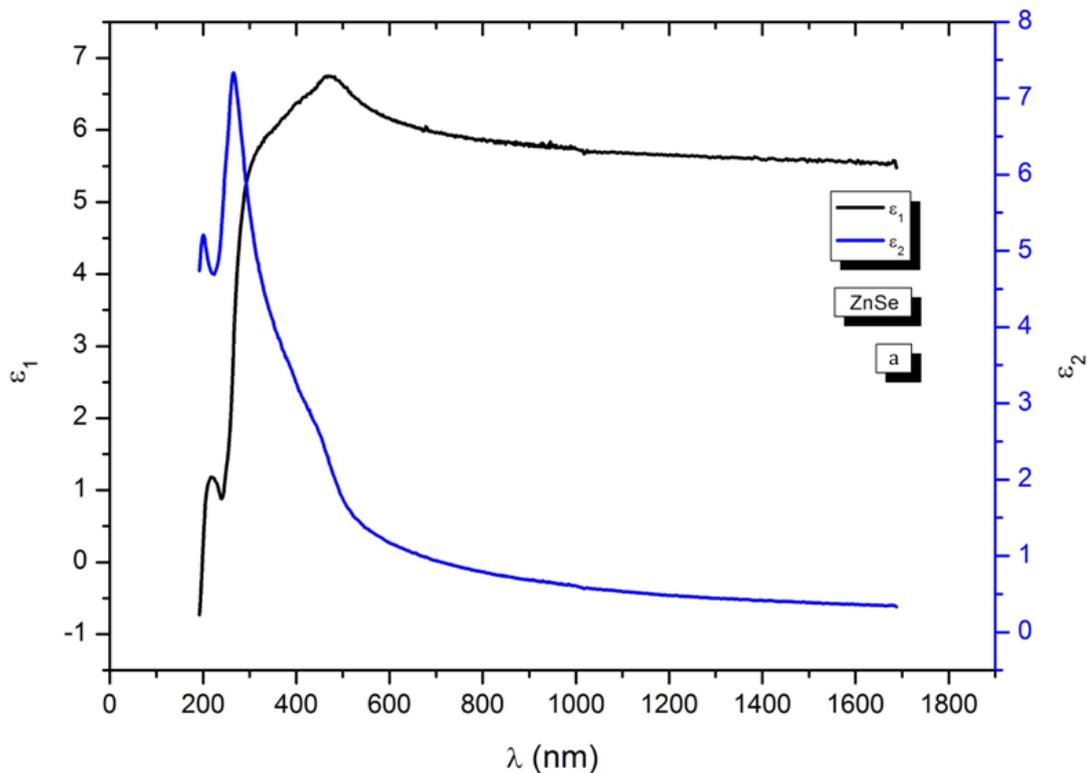
Используя известные значения действительной,  $\varepsilon_1$ , и мнимой,  $\varepsilon_2$ , частей диэлектрической функции для кристаллов, мы рассчитали показатели преломления ( $n$ ) и экстинкции ( $k$ ) с помощью следующих формул[7]:

$$n = \sqrt{\frac{\varepsilon_1^2 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}}{2}}$$

$$k = \frac{\varepsilon_2}{\sqrt{2(\varepsilon_1 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2})}}$$

Полученные данные для действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости, показателя преломления  $n$  и коэффициента экстинкции  $k$  в диапазоне энергий 0,7–6,5 эВ для поликристаллического ZnSe соответствуют ранее известным результатам [8]. Установлено, что максимальное поглощение соответствует энергии 4,8 эВ для всех кристаллов. Внедрение Fe не приводит к смещению критических точек в сторону коротких волн.

а)



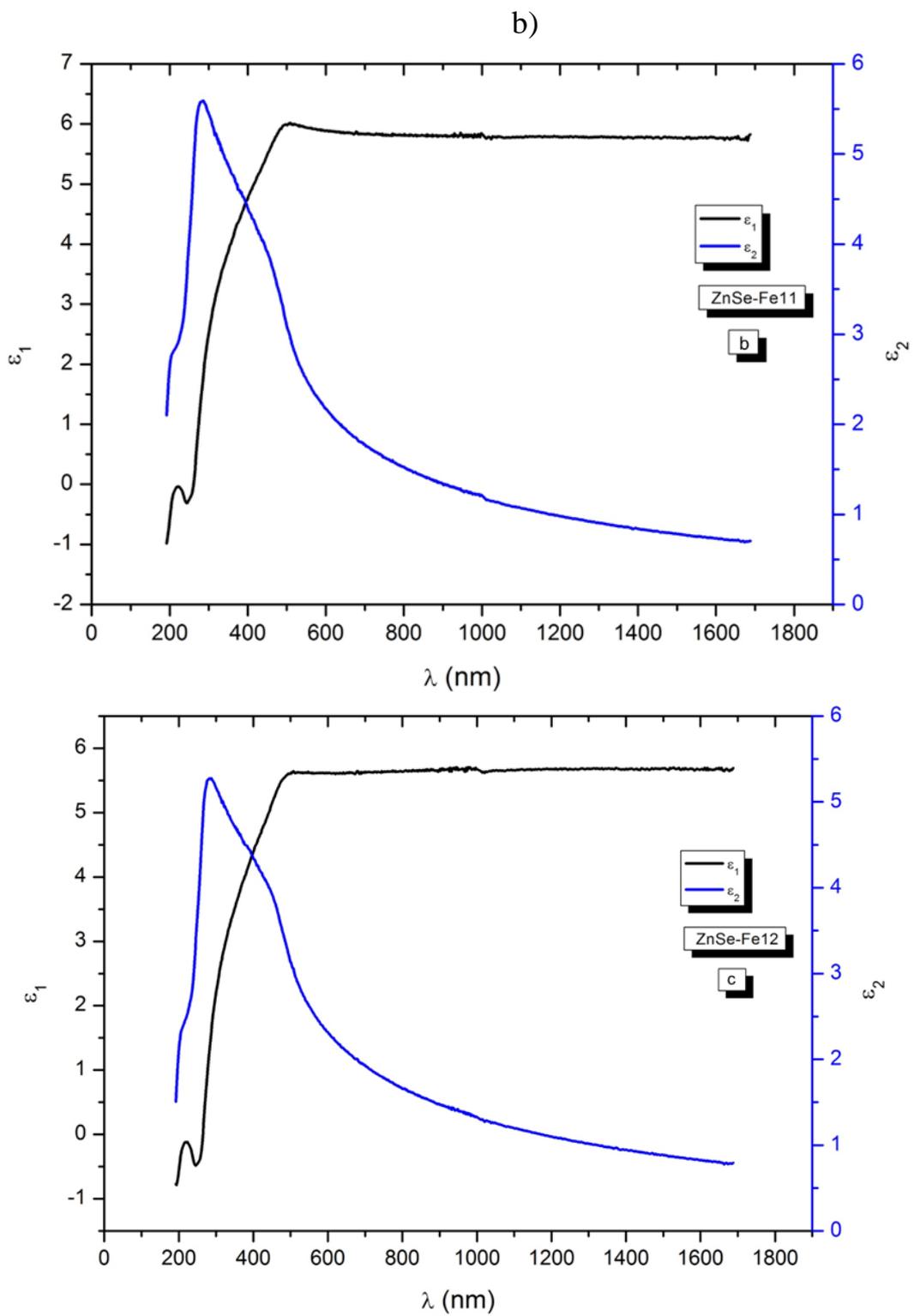
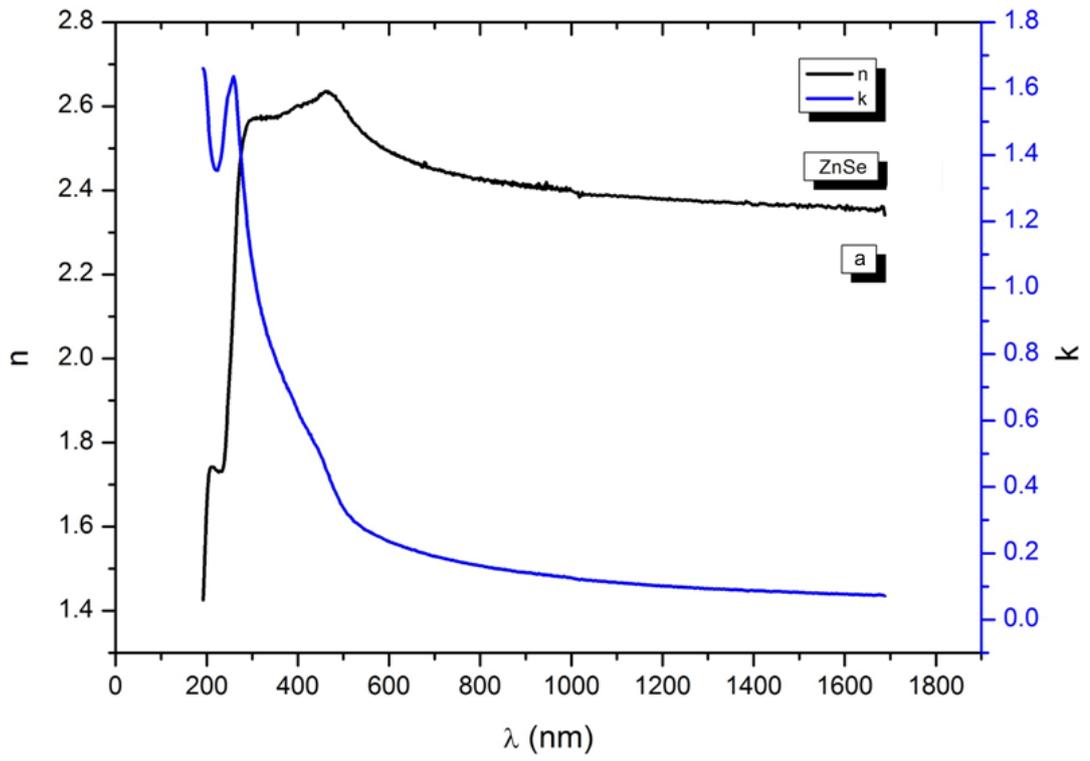
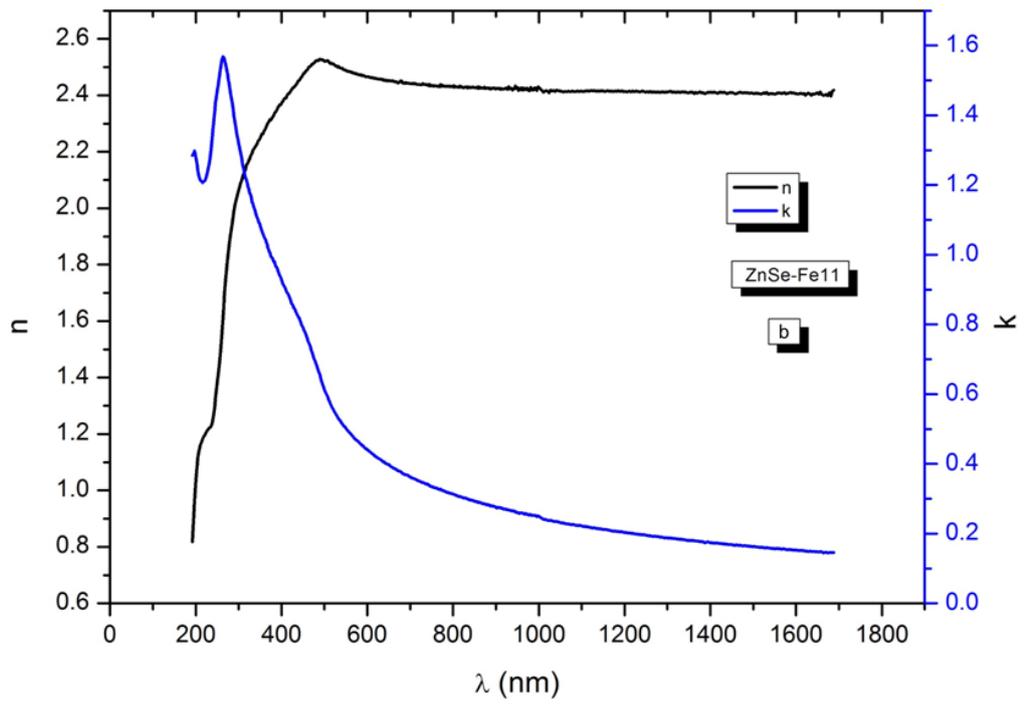


Рис. 1. В зависимости от длины волны действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости: а) ZnSe, б) ZnSe (Fe11), в) ZnSe (Fe12)



a)



b)

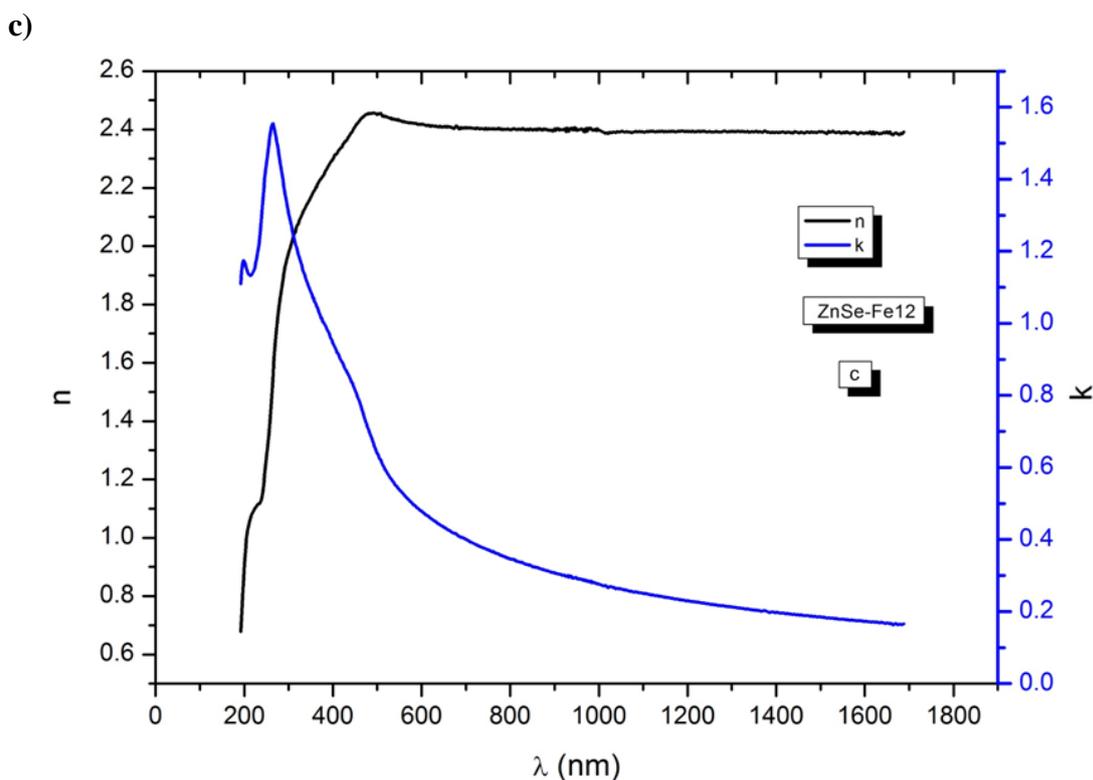


Рис. 2. В зависимости от длины волны показатель преломления  $n$  и коэффициент экстинкции  $k$  в диапазоне энергий 0,7–6,5 эВ : а) ZnSe, б) ZnSe (Fe11), в) ZnSe (Fe12)

## Литература

- [1] S. Mirov, V. Fedorov, D. Martyshkin, I. Moskalev, M. Mirov, S. Vasilyev. IEEE J. Select. Top. Quant. Electron., 21 (1), 1 (2015).
- [2] K.N. Firsov, E.M. Gavrishchuk, S.U. Kazantsev, I.G. Kononov, S.A. Rodin. Laser Phys. Lett., 11 (8), 085001 (2014).
- [3] D.V. Martyshkin, D.V. Fedorov, M. Mirov, I. Moskalev, S. Vasilyev, S.V. Mirov. In: CLEO: OSA Technical Digest (2015) paper SF1F. 2.
- [4] Е.М. Гаврищук, В.Б. Иконников, С.Ю. Казанцев, И.Г. Кононов, С.А. Родин, Д.В. Савин, Н.А. Тимофеева, К.Н. Фирсов. Квант. электроника, 45 (9), 823 (2015).
- [5] Д.В. Савин, Е.М. Гаврищук, В.Б. Иконников, О.Н. Еремейкин, А.С. Егоров. Квант. электрон., 45 (1), 8 (2015).
- [6]. Gladilin A A , Il'ichev N N, Kalinushkin V P, Studenikin M I, Uvarov O V, Chapnin V A, Tumorin V V i Novikov G G. 2019. Study of the Effect of Doping with Iron on the Luminescence of Zinc-Selenide Single Crystals. Semiconductors. **53**: 1-8.
- [7 ].Peter Y.Yu. and Kardona M. Fundamentals of semiconductors. Moscow: Fizmatlit (2002). p.560.

[8].Д.Д.Недеогло, А.В.Симашкевич. Электрические и люминесцентные свойства селенида цинка. Кишинёв, Штиинца, 1984, 152 с.

# ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ОКСИДОМ ГЕРМАНИЯ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ 0.3ВFO-0.5PFN-0.2РТ

К.М. Жидель<sup>1</sup>, Е.И. Ситало<sup>1</sup>, П.А. Астафьев<sup>1</sup>, Н.А. Болдырев<sup>1</sup>,  
А.В. Павленко<sup>1,2</sup>, Л.А. Резниченко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, 344090, Россия, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194

<sup>2</sup>Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук, Россия, 344006, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41  
[karinagidele@gmail.com](mailto:karinagidele@gmail.com)

**Abstract.** The modified by  $\text{GeO}_2$  ceramics samples of the  $0.3\text{BiFeO}_3\text{-}0.5\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3\text{-}0.2\text{PbTiO}_3$  ternary solid solution system were obtained by solid-phase synthesis with following sintering using conventional ceramic technology. The regularities of the formation of their dielectric and relaxation characteristics have been studied in a wide range of temperatures and frequencies. An explanation for the observed effects is proposed.

В настоящее время мультиферроики с сосуществующими электрическим, магнитным или упругим упорядочениями являются одними из наиболее интенсивно изучаемых объектов материаловедения в связи с широким спектром их возможного применения, включая создание датчиков переменных и постоянных магнитных полей, элементов памяти и устройств спинтроники [1–4].

Основой для большинства магнитоэлектрических структур являются как феррит висмута  $\text{BiFeO}_3$  (ВFO), так и феррониобат свинца  $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  (PFN). Модифицирование или создание твердых растворов (ТР) на их базе позволяет стабилизировать структуру полученной керамики и улучшить электрофизические характеристики [5–6]. Как известно, стабилизации перовскитовой фазы и образования морфотропной границы раздела удавалось добиться введением титаната свинца  $\text{PbTiO}_3$  (РТ). Так, бинарные системы на основе  $(1-x)\text{ВFO-xРТ}$  демонстрировали достаточно высокие пьезоэлектрические характеристики, сохраняя высокую электропроводность [7]. В связи с этим внимание исследователей уделяется получению новых мультиферроидных материалов путем

создания, в том числе, ТР тройных систем, включающих ВFO и РТ [8–9]. Одной из наиболее перспективных систем является тройная система  $(1-x-y)\text{ВFO}-x\text{PFN}-y\text{РТ}$ , модифицирование которой оксидом германия  $\text{GeO}_2$  в рамках данной работы проводилось с целью существенного улучшения электрофизических характеристик.

В связи с этим важно установить закономерности влияния модификатора оксида германия на диэлектрические характеристики образцов тройной системы  $(1-x-y)\text{ВFO}-x\text{PFN}-y\text{РТ}$ .

Объектами исследования явились твердые растворы тройной системы  $(0.5-y)\text{BiFeO}_3-0.5\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3-y\text{PbTiO}_3$  (ВFO–PFN–РТ) с  $y = 0.2$ , модифицированные сверхстехиометрически  $\text{GeO}_2$  в количествах  $(0.5 \div 1.0)$  мас. %, который вводился на стадии смешивания исходных реагентов. Все исследуемые твердые растворы получены одно- или двукратным твердофазным синтезом с последующим спеканием по обычной керамической технологии. Плотность полученной керамики составляла 92-95% от теоретической. После шлифовки на образцы наносились электроды вжиганием серебряной пасты.

На первом этапе для аттестации электрофизических свойств исследуемых твердых растворов измеряли их диэлектрические свойства. При этом определяли действительную и мнимую части комплексной диэлектрической проницаемости, тангенс угла диэлектрических потерь керамических образцов как функцию температуры.

Диэлектрические исследования проводились в диапазоне частот  $10^2-10^6$  Гц как в процессе нагрева, так и в режиме охлаждения со скоростью  $2-3^\circ\text{C}/\text{мин}$  с помощью высокопроизводительного анализатора импеданса Novocontrol Alpha-A. Расчет диэлектрической проницаемости проводился по значениям емкости плоского конденсатора.

Анализ диэлектрических спектров приводит к выводу о том, что модифицированные составы демонстрируют температурные области с релаксорным состоянием. Показано, что эти материалы могут быть отнесены к классу сегнетоэлектриков-релаксоров.

Дополнительные исследования, направленные на анализ спектров диэлектрической спектроскопии и выяснение природы диэлектрического отклика в объектах, проводятся в настоящее время.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности научный проект № (0852-2020-0032)/(БА30110/20-3-07ИФ)).

### Литература

- [1] A.P. Pyatakov, A.K. Zvezdin // *Phys.-Uspekhi* 55(6), 557 (2012).
- [2] J. Zhai, Z. Xing, S. Dong, J. Li, D. Viehland // *Appl. Phys. Lett.* 88, 062510 (2006).
- [3] S. Tehrani, J.M. Slaughter, M. Deherrera, B.N. Engel, N.D. Rizzo, J. John Salter, M. Durlam, R.W. Dave, J. Janesky, B. Butcher, K. Smith, G. Grynkewich // *Proc. IEEE* 91(5), 703 (2003).
- [4] W.A. Borders, H. Akima, S. Fukami, S. Moriya, S. Kurihara, Y. Horio, S. Sato, H. Ohno // *Appl. Phys. Express* 10(1), 013007 (2008).
- [5] N.A. Boldyrev, A.V. Pavlenko, L.A. Reznichenko, I.A. Verbenko, G.M. Konstantinov, L.A. Shilkina // *Inorg. Mater.* 52(1), 76 (2016).
- [6] J. Zhuang, L.-W. Su, H. Wu, A.A. Bokov, M. Liu, W. Ren, Z.-G. Ye // *Appl. Phys. Lett.* 107(18), 182906 (2015).
- [7] J. Zhuang, J. Zhao, L.-W. Su, H. Wu, A.A. Bokov, W. Ren, Z.-G. Ye // *J. Mater. Chem. C* 3(48), 12450 (2015).
- [8] D. Pang, C. He, S. Han, S. Pan, X. Long, H. Tailor // *J. Eur. Ceram. Soc.* 35, 2033 (2015).
- [9] N.A. Boldyrev, A.V. Pavlenko, L.A. Shilkina, A.V. Nazarenko, A.A. Bokov, L.A. Reznichenko, A.G. Rudskaya, E.I. Panchenko // *Ceram. Int.* 45(12), 14768 (2019).

# ИЗУЧЕНИЕ СПЕКТРОВ ПРОПУСКАНИЯ ПЛЕНОК BNFNO В ВИДИМОМ ДИАПАЗОНЕ

К.М. Жидель<sup>1,2</sup>, А.В. Павленко<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, 344090, Россия, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194

<sup>2</sup>Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук, Россия, 344006, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41  
[karinagidele@gmail.com](mailto:karinagidele@gmail.com)

**Abstract.** Using the method of spectrophotometry, the transmission spectra of Ba<sub>2</sub>NdFeNb<sub>4</sub>O<sub>15</sub> barium neodymium ferroniobate thin films grown on a MgO(001) substrate were obtained and studied. The results obtained testify to the high structural perfection of the films. Pronounced oscillations in the transmission spectrum indicate a flat surface and good film uniformity. The optical characteristics and thickness of thin films were determined by the envelope method.

Материалы, кристаллизующиеся в структуре вольфрамовой бронзы, представляют большой интерес для оптических и диэлектрических приложений [1-3]. Одним из таких материалов являются содержащие редкоземельный элемент соединения на основе феррониобата бария со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы. В современной электронике наиболее востребованными являются гетероструктуры на основе пленок, поэтому исследования мультиферроидных структур на основе данного материала являются актуальными [4-5].

В данной работе нами представлены результаты изучения спектров оптического пропускания тонких пленок феррониобата бария-неодима (Ba<sub>2</sub>NdFeNb<sub>4</sub>O<sub>15</sub>, BNFNO), выращенных на монокристаллической подложке MgO(001). Анализ литературных источников показал, что сведений об оптических параметрах материала данного состава не представлено.

Измерения спектров оптического пропускания тонких пленок BNFNO/MgO проводились с помощью спектрального эллипсометра-спектрофотометра «ЭЛЛИПС-1991» в диапазоне длин волн 350-1000 нм с шагом 2 нм при комнатной температуре и нормальном падении зондирующего луча. Для определения

оптических констант материала исследуемых пленок использовался конвертный метод [6–7].

На рисунке 1 приведен спектр оптического пропускания пленок BNFNO на подложке MgO в видимом диапазоне длин волн. На спектре пропускания видны периодические пики и впадины, которые обусловлены интерференционными явлениями, что свидетельствует о высоком структурном совершенстве тонких пленок.

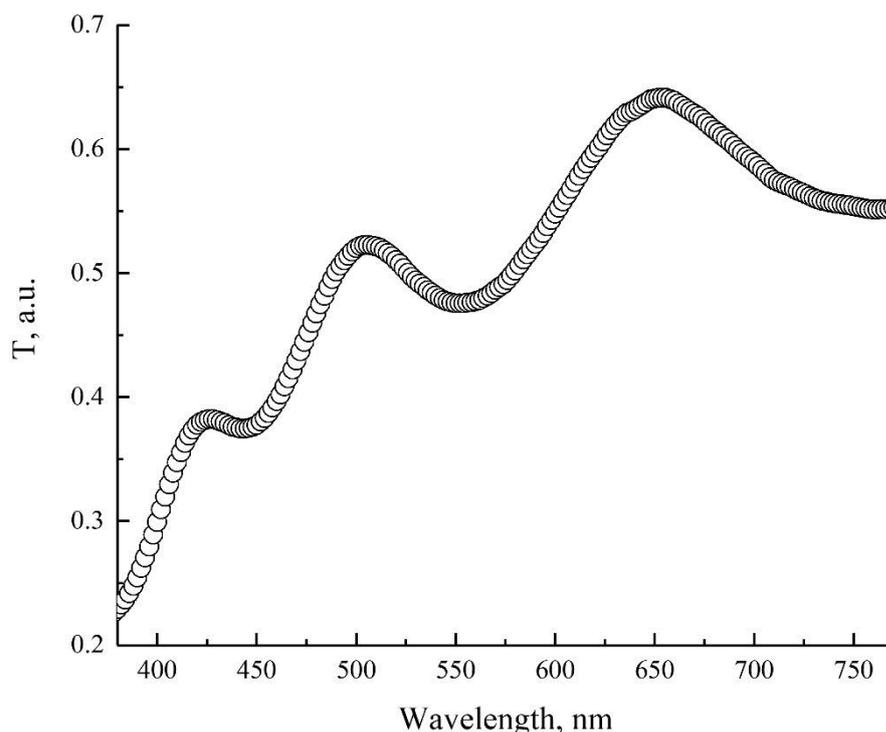


Рис. 1. Спектр пропускания системы «тонкая пленка-подложка» BNFNO/MgO.

Кроме того, выраженные осцилляции в спектре пропускания указывают на то, что тонкая пленка BNFNO имеет плоскую поверхность и хорошую однородность. Конвертный метод можно использовать при условии слабого поглощения тонкой пленкой и полной прозрачности подложки, толщина которой намного больше толщины пленки. Такие условия соблюдаются в настоящей работе.

Таким образом, в данной работе впервые были проанализированы спектры оптического пропускания тонких пленок феррониобата бария-неодима с целью определения толщины пленок, показателя преломления, коэффициента поглощения и экстинкции.

Полученные результаты целесообразно учитывать при исследовании и разработке функциональных элементов на основе наноразмерных пленок мультиферроика BNFNO.

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

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда (проект № 21-72-10180).

### **Литература**

[1] Кузьминов Ю.С. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением / Ю.С. Кузьминов. — М.: Наука, 1982. 400 с.

[2] Hajlaoui T., Harnagea C., Pignolet A. // *Mater. Lett.* 2017. V. 198. P. 136.

[3] Bodeux R., Michau D., Josse M., Maglione M. // *Solid State Sci.* 2014. V. 38. P. 112.

[4] Josse M., Bidault O., Roulland F., Castel E., Simon A., Michau D., Von der Muhl R., Nguyen O., Maglione M. // *Solid State Sci.* 2009. V. 11. No. 6. P. 1118.

[5] Wu H., Tatarenko A., Bichurin M.I., Wang Y. // *Nano Energy.* 2021. V. 83. P. 105777.

[6] Swanepoel R. // *J. Phys. E.* 1983. V. 16. P. 1214.

[7] Sanchez-Gonzalez J., Diaz-Parralejo A., Ortiz A.L., Guiberteau F. // *Appl. Surf. Sci.* 2006. V. 252. P. 6013.

# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ, МАГНИТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КРИСТАЛЛОВ $DyCr_3(BO_3)_4$

Н.Н. Кузьмин<sup>1,2,3,\*</sup>, К.Н. Болдырев<sup>1,3</sup>, В.В. Мальцев<sup>2</sup>, Е.П. Микляева<sup>4</sup>

<sup>1</sup> *Институт спектроскопии Российской академии наук, 108840, г. Москва, г. Троицк, Россия*

<sup>2</sup> *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991, г. Москва, Россия*

<sup>3</sup> *Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), 141701, г. Долгопрудный, Московская область, Россия*

<sup>4</sup> *Апрелевское отделение ФГБУ ВНИГНИ, 143363, г. Апрелевка, Московская область, Россия*

\**e-mail: [nik.nik.kuzmin@yandex.ru](mailto:nik.nik.kuzmin@yandex.ru)*

**Abstract.** The work presents the results of an experimental study of the subsolidus region of the ternary system  $Dy_2O_3 - Cr_2O_3 - B_2O_3$ . High-quality single crystals of dysprosium-chromium orthoborate were obtained in the  $DyCr_3(BO_3)_4 - K_2Mo_3O_{10} - B_2O_3$  system by the flux growth method. The grown crystals were used to study the dependence of the spectral properties on the flux concentration in the system. The scheme of the energy levels of the  $Dy^{3+}$  ion in the paramagnetic state was also determined.

**Аннотация.** В работе представлены результаты экспериментального изучения субсолидусной области тройной системы  $Dy_2O_3 - Cr_2O_3 - B_2O_3$ . Раствор-расплавным методом в системе  $DyCr_3(BO_3)_4 - K_2Mo_3O_{10} - B_2O_3$  получены качественные монокристаллы диспрозий-хромового ортобората. На выращенных кристаллах проведено исследование зависимости спектральных свойств от концентрации растворителя в системе, а также определена схема энергетических уровней иона  $Dy^{3+}$  в парамагнитном состоянии.

## Введение

Двойные бораты с общей формулой  $LnM_3(BO_3)_4$ , где  $Ln = Y, La - Nd, Sm - Lu$ ;  $M = Sc, Al, Ga, Fe, Cr$  образуют обширное семейство хантитоподобных соединений [1]. Характерной особенностью этого семейства является политипия. Бораты кристаллизуются в моноклинных (пр. гр.  $C2/c, C2, Cc$ ) и

тригональных структурах (пр. гр.  $R32$ ,  $P321$ ,  $P3_12$ ) [2]. Наиболее изученными соединениями этого семейства являются редкоземельные алюминиды бораты. Их кристаллы с ромбоэдрической структурой представляют собой перспективные объекты для лазерных систем, а также могут применяться в нелинейно-оптических устройствах [3].

Одним из подсемейств хантитоподобных соединений являются редкоземельные хромовые бораты, наименее изученные на сегодняшний день. Имеются лишь единичные работы по их исследованию [4,5]. Поскольку их кристаллическая решетка имеет две подсистемы магнитных ионов, то они могут обладать перспективными магнитными свойствами, подобно редкоземельным железистым боратам этого семейства [6]. Однако характерная для них политипия сильно осложняет интерпретацию экспериментальных данных. Поэтому для дальнейших исследований их физических свойств актуальна задача выращивания качественных монокристаллов редкоземельных хромовых боратов с минимальным вхождением разных политипов.

Данная работа посвящена исследованию синтеза и условий роста диспрозий-хромового бората, а также магнитных и оптических свойств этого соединения.

### **Методики экспериментов**

Изучение субсолидусной области тройной системы  $Dy_2O_3 - Cr_2O_3 - B_2O_3$  проводилось методом твердофазного синтеза. Исходные реагенты  $Dy_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $H_3BO_3$  прессовались в таблетки, согласно стехиометрии. Синтез производился при фиксированных температурах 900, 1000 и 1100 °С. Полноту прохождения реакции контролировали методом РФА.

Кристаллы  $DyCr_3(BO_3)_4$  получены из высокотемпературного раствора-расплава с применением комплексного растворителя на основе  $K_2Mo_3O_{10}$  (ТМК) по аналогичной методике, описанной в работе [7]. Шихта нагревалась до 1130 °С, выдерживалась в течение суток, после чего охлаждалась до 900 °С со скоростью 1 °С/ч, дальше до 300 °С по 10 °С/ч. Полученные кристаллы освобождались от остатков растворителя в концентрированной соляной кислоте.

Измерение спектральных характеристик проводилось на Фурье-спектрометре Bruker IFS 125 HR в спектральном диапазоне

50 – 20000  $\text{cm}^{-1}$ . Низкотемпературные измерения проводились с использованием криостата замкнутого цикла Sumitomo SRP-082.

### Результаты и выводы

Изучение тройной системы  $\text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_3$  при 900, 1000 и 1100 °С показало, что при указанных условиях в субсолидусной области характерно формирование пять различных фаз, а именно  $\text{DyVO}_3$ ,  $\text{Dy}_3\text{VO}_6$ ,  $\text{DyCrO}_3$ ,  $\text{CrVO}_3$  и  $\text{DyCr}_3(\text{VO}_3)_4$ . При выращивании кристаллов в тройной системе  $\text{DyCr}_3(\text{VO}_3)_4 - \text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} - \text{V}_2\text{O}_3$  были определены зоны монофазной кристаллизации  $\text{DyCr}_3(\text{VO}_3)_4$ ,  $\text{CrVO}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , а также область их сокристаллизации. Исследование спектров поглощения кристаллов диспрозий-хромового бората в дальнем ИК диапазоне показало, что с увеличением доли ТМК в исходной шихте увеличивается доля ромбоэдрической фазы в получаемых кристаллах, что позволило уточнить область преимущественной кристаллизации ромбоэдрической модификации. В этой области были получены наиболее качественные кристаллы для определения схемы энергетических уровней иона  $\text{Dy}^{3+}$  в парамагнитном состоянии  $\text{DyCr}_3(\text{VO}_3)_4$  и температуры антиферромагнитного упорядочения этого соединения, которая составила 7,5 К.

### Благодарности

Кузьмин Н.Н. и Болдырев К.Н. входят в состав ведущей научной школы РФ «Опτικο-спектральная наноскопия квантовых объектов и диагностика перспективных материалов» (проект НШ-776.2022.1.2).

### Литература

1. Leonyuk N.I., Leonyuk L.I. Growth and characterization of  $\text{RM}_3(\text{VO}_3)_4$  crystals. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. 1995. V. 31(3-4). P. 179-278. doi: 10.1016/0960-8974(96)83730-2
2. Kuz'micheva G.M., Kaurova I.A., Rybakov V. B., Podbel'skiy V.V. Crystallochemical design of huntite-family compounds. *Crystals*. 2019. V. 9(2). P. 100. doi: 10.3390/cryst9020100
3. Leonyuk N.I., Maltsev V.V., Volkova E.A., Pilipenko O.V., Koporulina E.V., Kisel V.E., Tolstik N.A., Kurilchik S.V., Kuleshov N.V. Crystal growth and laser properties of new  $\text{RAl}_3(\text{VO}_3)_4$  ( $R = \text{Yb}$ ,

Er) crystals. *Optical Materials*. 2007. V. 30. P. 161-163. doi: 10.1016/j.optmat.2006.11.017

4. Borovikova E.Y., Dobretsova E.A., Boldyrev K.N., Kurazhkovskaya V.S., Maltsev V.V., Leonyuk N.I. Vibrational spectra and factor group analysis of rare-earth chromium borates,  $R\text{Cr}_3(\text{BO}_3)_4$ , with  $R = \text{La} - \text{Ho}$ . *Vibrational Spectroscopy*. 2013. V. 68. P. 82-90. doi: 10.1016/j.vibspec.2013.05.004

5. Boldyrev K.N., Kuz'min N.N., Mukhin A.A., Ivanov V.Y., Dobretsova E.A., Popova E.A., Gavrilkin S.Yu., Leonyuk N.I., Maltsev V.V., Malkin B.Z., Popova M.N. Thermal and magnetic properties and optical spectroscopy of  $\text{SmCr}_3(\text{BO}_3)_4$ . *Physical Review Materials*. 2021. V. 5(10). P. 104413. doi: 10.1103/PhysRevMaterials.5.104413

6. Звездин А.К., Воробьев Г.П., Кадомцева А.М., Попов Ю.Ф., Пятаков А.П., Безматерных Л.Н., Кувардин А.В., Попова Е.А. Магнитоэлектрические и магнитоупругие взаимодействия в мультиферроиках  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ . *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2006. Т. 83(11). С. 600-605.

7. Кузьмин Н.Н., Мальцев В.В., Волкова Е.А., Леонюк Н.И., Болдырев К.Н., Блудов А.Н. Синтез, спектроскопические и магнитные свойства кристаллов  $\text{TbCr}_3(\text{BO}_3)_4$ . *Неорганические материалы*. 2020. Т. 56(8). С. 873-881. doi: 10.31857/S0002337X20080084

# ПОЛУЧЕНИЕ, ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТРУКТУРЫ МУЛЬТИФЕРРОКИ/СЕГНЕТОЭЛЕКТРИК (ВFO/SBN)

А.В. Павленко<sup>1,2</sup>, Д.В. Стрюков<sup>1</sup>, Я.Ю. Матяш<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук, г. Ростов-на-Дону, Россия

<sup>2</sup>Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия

Сегнетоэлектрические материалы в виде наноразмерных пленок (монокристаллических, поликристаллических, аморфных) привлекают к себе значительное внимание в физическом материаловедении из-за перспектив применения в современной технике. Для изменения свойств в таких материалах помимо изменения химического состава используют осаждение переходных или буферных слоев, формирование многослойных гетероструктур, при этом электростатическая связь на границах раздела начинает играть важную роль. Перспективный набор свойств может быть реализован в многослойных структурах на основе высокотемпературных мультиферроиков и сегнетоэлектриков, у которых, с одной стороны, близкие кристаллические структуры, а с другой – значительно отличающиеся свойства. В частности это может быть реализовано на основе феррита висмута ( $\text{BiFeO}_3$ , ВFO) и ниобата бария-стронция  $(\text{Ba,Sr})\text{Nb}_2\text{O}_6$ , SBN). В данной работе нами представлены приведены исследования структуры и диэлектрических свойств двухслойной гетероструктуры ВFO/SBN, выращенной на подложке Pt(001)/MgO(001) с толщинами слоёв  $\sim 1000$  нм.

Гетероструктуры ВFO/SBN/Pt/MgO были получены методом ВЧ катодного распыления в рамках ГП МД-483.2022.1.2. Для диэлектрических измерений были сформированы конденсаторные структуры: в качестве нижнего электрода выступал слой платины, а в качестве верхнего – Ag/Pd, осажденный методом магнетронного распыления в атмосфере аргона на установке Emitech SC7620.

Измерение относительной диэлектрической проницаемости ( $\epsilon/\epsilon_0$ ) и тангенса угла диэлектрических потерь ( $\text{tg } \delta$ ) на частоте измерительного электрического поля  $f = 10^5$  Гц с амплитудой 40 мВ в диапазоне 25-250 °С получали с помощью LCR-метра Agilent

4980A и Linkam THMS600 stage.

При рентгендифракционных исследованиях гетероструктуры установлено, что слой SBN получен с формированием 2 типов ориентационных доменов с поворотом на  $\pm 18.4^\circ$ , а слой ВFO – в соотношении полной параллельной ориентации с подложкой. Следов примесных фаз не выявлено.

На рисунке 1 приведены зависимости от температуры значений  $\varepsilon/\varepsilon_0$  структур Ag/BFO/SBN/Pt/MgO и взятых для сравнения – Ag/SBN/Pt/MgO и Ag/BFO/Pt/MgO.

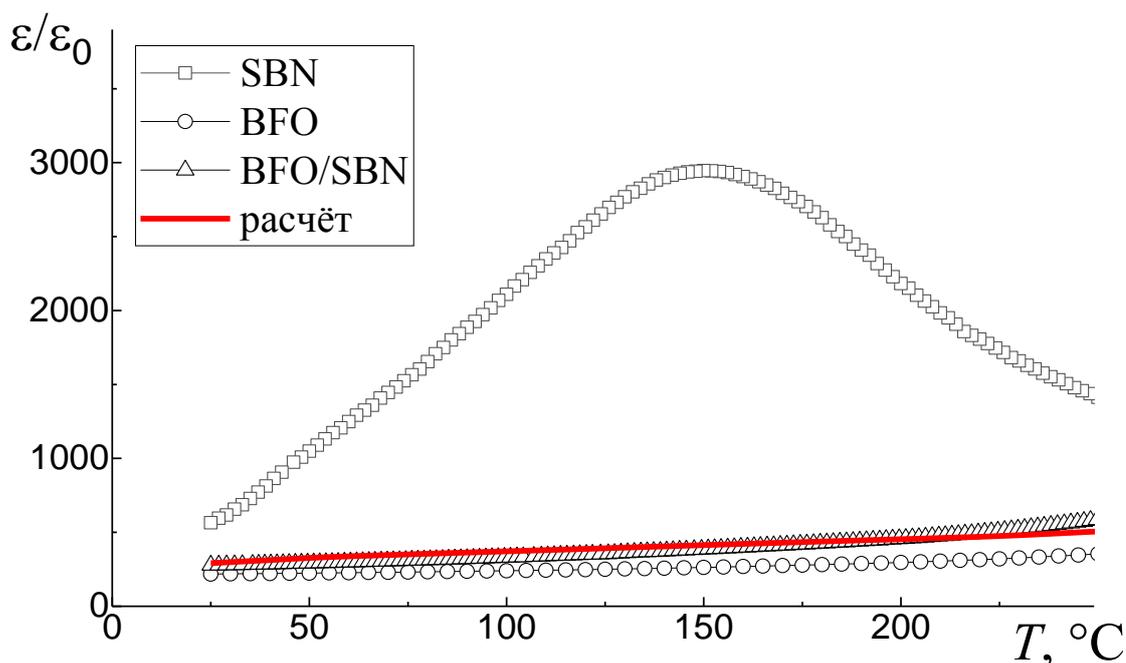


Рисунок 1 – зависимости  $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$  для пленок SBN, BFO и BFO/SBN на частоте 100 кГц.

При  $T = 25-250^\circ\text{C}$  как значения  $\varepsilon/\varepsilon_0$ , так и характер изменения  $\varepsilon/\varepsilon_0$  от  $T$  для однослойных пленок SBN и BFO значительно отличаются. Если в BFO по мере роста температуры  $\varepsilon/\varepsilon_0$  возрастает, то в SBN на  $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$  формируется максимум при  $T_m = 150^\circ\text{C}$ , связанный с фазовым переходом из СЭ в параэлектрическую (ПЭ) фазу, минимальное значение  $\varepsilon/\varepsilon_0$  составляет 620 (при  $T = 25^\circ\text{C}$ ), а максимальное – 2945 (при  $T=T_m$ ). Для двухслойной структуры наблюдается монотонный рост  $\varepsilon/\varepsilon_0$  с 280 до 588, а в окрестности фазового перехода в слое SBN лишь угадывается слабая аномалия, что может быть обусловлено следующим. При измерении в слабых полях исследуемый образец необходимо рассматривать как двухслойный конденсатор с

$$\varepsilon_{\text{расчёт}} = \frac{\varepsilon_{\text{SBN}} \varepsilon_{\text{BFO}}}{\theta_{\text{SBN}} \varepsilon_{\text{BFO}} + \theta_{\text{BFO}} \varepsilon_{\text{SBN}}} \quad (1)$$

где  $\varepsilon_{\text{SBN}}$ ,  $\varepsilon_{\text{BFO}}$ ,  $\theta_{\text{SBN}}$ ,  $\theta_{\text{BFO}}$  – проницаемости и объемные концентрации SBN и BFO, соответственно.  $\theta_{\text{SBN}} + \theta_{\text{BFO}} = 1$

Удовлетворительная аппроксимация получается при  $\theta_{\text{BFO}} \sim 0.5$ , что соответствует соотношению между толщинами BFO и SBN, соответственно. По мере повышения температуры при  $T > 220$  °C наблюдается увеличение расхождения между экспериментальными и теоретическими данными, что вероятнее всего обусловлено проявлением поляризации Максвелла-Вагнера. Как известно, в сегнетоэлектриках и мультиферроиках носители заряда участвуют в экранировке поляризации. При переходе материала в неполярную фазу (в нашем случае - SBN) исчезают барьеры, связанные с доменной структурой, и как следствие – может увеличиться электропроводность материала и происходить накопление зарядов на границах раздела. Это мы, видимо, и фиксируем, что подтверждается ростом тангенса угла диэлектрических потерь в объекте при этих температурах.

Полученные результаты целесообразно использовать при разработке функциональных материалов на основе тонких пленок SBN и BFO, выращенных на подложке MgO(001).

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности научный проект No (0852-2020-0032)/(БА30110/20-3-07ИФ)).

# НЕЛИНЕЙНЫЕ ЭФФЕКТЫ И ФУНКЦИОНАЛЬНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ОПТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Ф.Н. Игнатьев

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

**Abstract.** The subject of the article is nonlinear properties of optical systems. The nature and conditions of manifestation are discussed. Image degradation is a multifactorial phenomenon: it depends on the power of the operating radiation, the laser generation mode, mechanisms and relaxation time of primary structural excitations, etc.

Развитие фотолитографии предполагает работу современных оптических систем с лазерным излучением относительно большой мощности. В присутствии поглощения излучения в полосе рабочих частот оптических систем и сопровождающего его дефектообразования<sup>1</sup>, материальные параметры оптических систем могут испытывать возмущения, способные привести к временной/нестационарной деградации качества формируемого изображения. Последний тезис обусловлен хорошо известным фактом, что большинство первичных дефектов, инициируемых в процессах ионизации и возбуждения атомов в твердых телах нестабильно и в результате процессов перезарядки и реакций дефектов лишь часть из них переходит в метастабильные состояния, другая, их большая часть, полностью отжигается в течение относительно «малых» временных промежутков, но сопоставимых с временами регистрации информационных полей. Время релаксации первичных дефектов в оптических материалах варьируется в очень широких пределах, перекрывающих величины временных разрешений, предъявляемых к различным информационным оптическим системам.

В условиях дефектообразования функциональные свойства ОС могут ухудшаться вследствие изменений диэлектрических характеристик, возмущения преломляющих и отражающих

---

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

поверхностей элементов и т.д. Ограничиваясь влиянием дефектообразования лишь на диэлектрические параметры элементов ОС, проанализируем условия нарушения требуемого качества формируемого изображения.

Учитывая, что возмущения диэлектрических параметров могут быть описаны некими функциями энергии, переданной в элементарный объем элементов ОС, обсудим вкратце вопрос оценки пороговых значений приводящих к значимой деградации качества изображения: передаваемой энергии  $D^* \equiv D(\vec{r}, t)$ , интенсивности излучения, времени деградации изображения до порогового значения.

Для получения первичных/качественных представлений о природе и свойствах нелинейных эффектов в ОС естественно обратиться к теории формирования изображения. Действие дифракционно ограниченной оптической системы на поле когерентного рабочего излучения при его прохождении через ОС в общем случае сводится к:

- преобразование расходящегося волнового фронта в сходящийся;
- ограничение пространственных размеров поля рабочего излучения, или волнового фронта;
- ослабление интенсивности (энергии) поля рабочего излучения,
- нарушение сферичности волнового фронта, то есть изменение фазы проходящего излучения.

Перечисленные действия можно описать зрачковой функцией [1]

$$f(\rho_x, \rho_y) = \begin{cases} \tau(\rho_x, \rho_y) \cdot \exp\left[2\pi W(\rho_x, \rho_y)\right], & \rho_x^2 + \rho_y^2 \leq 1 \\ 0, & \rho_x^2 + \rho_y^2 > 1 \end{cases} \quad (1)$$

где  $\tau(\dots)$ - амплитудный коэффициент пропускания оптической системы,  $W(\dots)$ - функция волновых aberrаций, инициируемых полем рабочего излучения,  $\rho_x, \rho_y$  - канонические координаты.

Поглощение лазерного излучения интенсивности  $I(\rho_x, \rho_y; t)$  в течение времени  $t$  (например, отсчитываемого от начала сеанса записи изображения) приводит к зависимости величин  $\tau(\dots)$  и  $W(\dots)$  от

времени. Таким образом, можно записать  $W(\rho_x, \rho_y) \equiv W(\rho_x, \rho_y; t)$  и  $\tau(\rho_x, \rho_y) \equiv \tau(\rho_x, \rho_y; t)$ .

Изменения диэлектрических параметров и геометрии элементов ОС, как отмечалось, естественно связать с энергией излучения переданной этим элементам. Далее полагаем  $\tau(\dots) = 1$ , т.е. ограничиваемся лишь анализом волновых aberrаций и их влиянием на структуру формируемого ОС изображения.

Для определения условий приборного проявления нелинейных эффектов и изучения особенностей деградации структуры формируемого ОС изображения можно воспользоваться функцией рассеяния точки (ФРТ), одной из наиболее общих характеристик качества формируемого изображения и ОС [1].

ФРТ может быть вычислена возведением в квадрат фурье-образа комплексной функции зрачка (1). При вычислении ФРТ можно воспользоваться рядом естественных предположений. Во-первых, учитывая аддитивный характер обсуждаемых эффектов, ряд полезных результатов можно получить из анализа деградации изображения бесконечно удаленного точечного источника, формируемого простейшей ОС – диафрагмированной тонкой линзой. Для упрощения приводимых ниже оценок ограничимся параксиальным приближением. Во-вторых, в силу малости коэффициента поглощения,  $\alpha(\omega)$ , в полосе рабочих частот ОС, можно считать, что передаваемая в элементарный объем элементов ОС энергия является постоянной величиной в объеме элемента.

Функция aberrаций оптической системы, при сделанных предположениях, может быть описана выражением

$$W(\rho, t) = \frac{f'}{n(\omega) - 1} \left( 1 - \frac{a^2 \rho^2}{2f'^2} \right) \cdot \int_0^t \alpha(\omega, \tau) \beta(\omega, \tau) I(\tau) d\tau \quad (2)$$

Здесь:  $f'$  – фокусное расстояние ОС в пространстве изображений,  $n(\omega)$  – показатель преломления материала линзы,  $\rho$  – радиус вектор точки волнового фронта на выходе из линзы,  $a$  – световой радиус линзы,  $\alpha(\omega, \tau)$  – коэффициент поглощения, в общем случае нестационарный,  $\beta(\omega, \tau)$  – эмпирический параметр, определяемый изменением показателя преломления, при передаче в

единичный объем энергии 1 Дж,  $I(\tau)$  - интенсивность поля рабочего излучения.

Интегральный характер выражения (2) обусловлен накопительным характером обсуждаемых явлений.

Распределение интенсивности в искомом изображении в присутствие абберации (2) испытывает отклонения от безабберационного изображения. Величину дефокусировки выраженную в оптических координатах [1] можно оценить выражением

$$\Delta u = \frac{\omega}{c} \frac{a^2}{f(n-1)} \int_0^t \alpha(\omega, \tau) \beta(\omega, \tau) I(\tau) d\tau \quad (3)$$

Анализ выражения (3) позволяет выполнить оценки устойчивости функционального состояния ОС. В том числе: пороговых значений интенсивности излучения, при заданном времени записи изображения, порогового значения передаваемой энергии  $D^* \equiv D(\vec{r}, t)$ , приводящей к значимой деградации качества изображения например, по критерию Релея, времени деградации изображения до достижения порогового значения, например, при заданных требованиях к величине дефокусировки и пр.

Необходимо отметить, что накопительный характер обсуждаемых эффектов актуализирует проблему энергетической релаксации первичных возбуждений, изучение механизмов релаксации.

### Литература

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

# СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Nd}^{3+}:\text{Li}_{1.5x}\text{BaGd}_{2-0.5x}(\text{MoO}_4)_4$

А.В. Лебедев<sup>1</sup>, С.А. Аванесов<sup>1</sup>, В.А. Клименко<sup>1</sup>, А. Хаммуд<sup>1</sup>,  
Д.Г. Лисиенко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Кубанский государственный университет, 350040, Россия,  
г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, avlbvd@gmail.com

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет, 620002, Россия,  
г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, d.g.lisienko@urfu.ru

**Abstract.** In this work, the spectroscopic characteristics of  $\text{Nd}^{3+}:\text{Li}_{1.5x}\text{BaGd}_{2-0.5x}(\text{MoO}_4)_4$  solid solution crystals were studied according to the Judd-Ofelt theory. The spectroscopic characteristics are typical of known laser crystals. Peak luminescence wavelength of the  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$  transition varies linearly with the composition of the solid solution as  $\lambda_{\text{em}} = 0.4935x + 1061.6$ .

В работе исследованы спектроскопические характеристики кристаллов твердых растворов  $\text{Nd}^{3+}:\text{Li}_{1.5x}\text{BaGd}_{2-0.5x}(\text{MoO}_4)_4$  с помощью теории Джадда-Офельта. Кристаллы были выращены методом Чохральского в лаборатории роста оптических сред Кубанского госуниверситета. Концентрация неодима в образцах определялась методом ИСП-ОЕ на спектрометре Optima 2100 DV. Спектры поглощения были получены на спектрофотометре ЛОМО 256-УВИ. Спектры люминесценции и кинетики затухания получены при возбуждении полупроводниковым лазером с длиной волны 808 нм на монохроматоре МДР-23, фотоприемником служил германиевый фотодиод.

Концентрация неодима в полученных образцах варьировалась в пределах  $1.04 \times 10^{20} - 1.49 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . С учетом этого, на рис. 1 представлены спектры сечений поглощения некоторых составов. Можно заметить незначительное уширение полос при росте концентрации лития, что говорит об увеличении разупорядоченности, а также некоторое перераспределение интенсивностей как линий отдельных мультиплетов, так и Штарковских компонент внутри переходов.

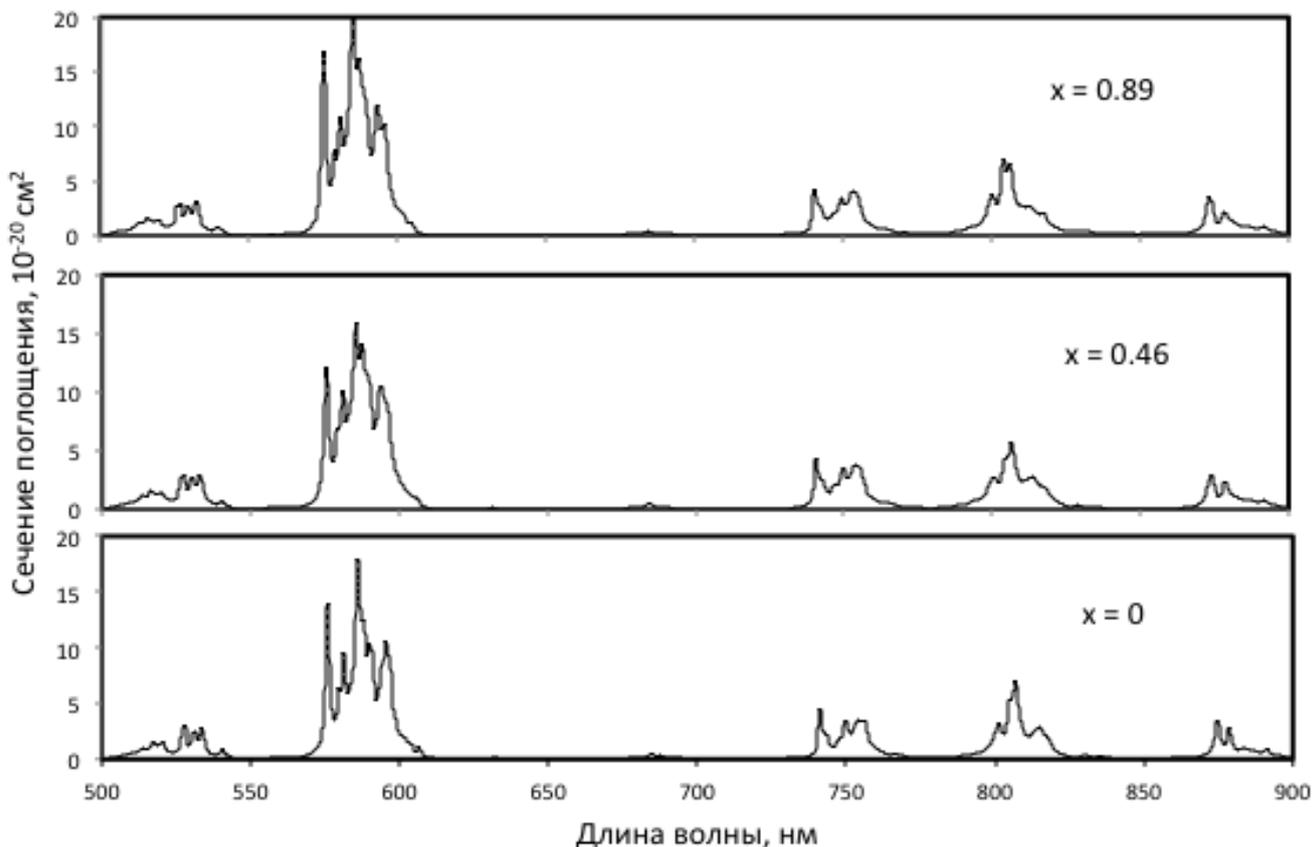


Рис. 1. Спектры сечений поглощения твердых растворов  $\text{Nd}^{3+}:\text{Li}_{1.5x}\text{BaGd}_{2.5x}(\text{MoO}_4)_4$

В таблице 1 приведены пиковые сечения поглощения на длине волны 807 нм, и параметры интенсивности, рассчитанные согласно теории Джадда-Офельта по методике, изложенной в [1]. В пределах ошибки теории, заметных различий в параметрах в зависимости от содержания лития  $x$  не наблюдается, однако видна тенденция к незначительному росту величин параметров с увеличением  $x$ .

В таблице 2 приведены вычисленное излучательное время жизни и сечение вынужденного испускания основного лазерного канала излучения  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ , полученное согласно выражению

$$\sigma_p = \frac{\lambda^4 \beta}{8\pi n^2 c \tau_r \Delta\lambda}, \quad (1)$$

где  $\lambda$  – длина волны лазерного перехода,  $\beta$  – соответствующий коэффициент ветвления люминесценции,  $n$  – показатель преломления среды,  $c$  – скорость света,  $\tau_r$  – излучательное время жизни уровня,  $\Delta\lambda$  – ширина линии испускания на половине ее максимума интенсивности. Ширина линии испускания была получена на основе спектров люминесценции как  $\Delta\lambda_{eff} = \frac{\int I d\lambda}{I_p}$ , где  $\int I d\lambda$  представляет собой площадь под линией испускания,  $I_p$  –

пиковая интенсивность люминесценции, соответствующая  $\lambda_p$ . Отметим, что времена жизни, полученные по измеренным кинетикам затухания люминесценции составили около 140 мкс для всех составов, таким образом вычисленное по теории Джадда-Офельта излучательное время жизни является существенно заниженным, а, соответственно, сечения люминесценции дают завышенные значения, согласно (1). Тем не менее, полученные величины порядка  $10^{-19}$  см<sup>2</sup> типичны для известных лазерных материалов [1], что говорит о возможности использования рассматриваемых твердых растворов в качестве эффективной лазерной активной среды.

Таблица 1. Спектроскопические параметры кристаллов  $\text{Nd}^{3+}:\text{Li}_{1.5x}\text{BaGd}_{2-0.5x}(\text{MoO}_4)_4$

Соединение	Концентрация Nd, $10^{20}$ см <sup>-3</sup>	Сечение поглощения на 807 нм, $10^{-20}$ см <sup>2</sup>	$\Omega_2$	$\Omega_4$	$\Omega_6$	$\Omega_6/\Omega_4$
x=0	1.38	7.07	15.36±3.31	8.255±1.58	5.228±0.8711	1.579
x=0.13	1.16	7.47	16.87±3.567	8.283±1.618	5.464±0.9058	1.516
x=0.23	1.42	6.73	16.76±3.548	8.296±1.615	5.383±0.8973	1.541
x=0.36	1.39	6.19	16.12±3.444	8.317±1.614	5.346±0.8957	1.556
x=0.46	1.49	5.83	16.82±3.566	8.389±1.644	5.382±0.9081	1.559
x=0.64	1.09	8.77	20.08±4.18	9.262±1.765	5.75±0.946	1.611
x=0.89	1.04	7.20	19.58±4.088	9.137±1.763	5.753±0.9556	1.588

На рис. 2 показана зависимость длины волны максимума люминесценции от состава твердого раствора. С ростом содержания лития длина волны пика усиления снижается линейно от 1061.55 нм при x=0 до 1061.15 нм при x=0.89. Таким образом, имеется возможность точной подстройки длины волны генерации лазера, путем подбора состава твердого раствора  $\text{Nd}^{3+}:\text{Li}_{1.5x}\text{BaGd}_{2-0.5x}(\text{MoO}_4)_4$ . Аппроксимация зависимости на рис. 2 дает выражение для длины волны в нм,  $\lambda_{em}=0.4935x + 1061.6$

Таблица 2. Излучательное время жизни и сечение вынужденного излучения кристаллов  $\text{Nd}^{3+}:\text{Li}_{1.5x}\text{BaGd}_{2-0.5x}(\text{MoO}_4)_4$

Соединение	$T_{\text{rad}}$ , мкс	Сечение испускания перехода ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ , $10^{-20} \text{ см}^2$
x=0	109.3	11.5
x=0.13	107	10.79
x=0.23	107.7	9.99
x=0.36	107.8	9.24
x=0.46	107	8.9
x=0.64	98.3	9.13
x=0.89	99.04	9.12

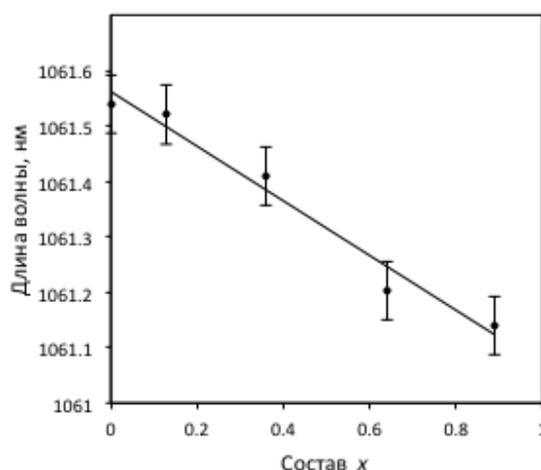


Рис. 2. Зависимость длины волны максимума люминесценции перехода  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$  от состава  $\text{Nd}^{3+}:\text{Li}_{1.5x}\text{BaGd}_{2-0.5x}(\text{MoO}_4)_4$

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

### Литература

1. A.V. Lebedev, S.A. Avanesov, V.A. Klimenko, L.V. Vasileva, A. Hammoud, Growth and spectroscopic studies of  $\text{Nd}^{3+}$ -doped  $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$  crystal, *Optical Materials* 103 (2020) 109901

# ВЛИЯНИЕ КЛАСТЕРИЗАЦИИ КОМПЛЕКСОВ «ЗОЛОТАЯ ПЛАЗМОННАЯ НАНОСФЕРА - ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ БЕЛОК TagRFP» НА УСИЛЕНИЕ ПОЛЯ И ПОГЛОЩЕНИЕ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Якунин А.Н.<sup>1</sup>, Зарьков С.В.<sup>1</sup>, Аветисян Ю.А.<sup>1</sup>,  
Меерович И.Г.<sup>2</sup>, Тучин В.В.<sup>1,2,3,4</sup>, Савицкий А.П.<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>*Институт биохимии имени А.Н. Баха, Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологии» РАН, Россия, 119071 Москва, Ленинский проспект 33-2, телефон +7(904)2419710, Email irina\_meer@mail.ru, apsavitsky@inbi.ras.ru*

<sup>3</sup>*Саратовский национальный исследовательский государственный университет, Россия, 410012 Саратов, ул. Астраханская 83, телефон (8452) 210722, Email tuchinvv@mail.ru*

<sup>4</sup>*Национальный исследовательский Томский государственный университет, Россия, 634050 Томск, пр. Ленина 36, телефон +7(904)2419710, Email tuchinvv@mail.ru*

**Abstract.** The effect of clustering of gold plasmonic nanoparticle–protein complexes as a factor in increasing the fluorescence intensity has been studied. It has been shown that a change in the structure of the near field in the vicinity of complexes in clusters of various types leads to an increase in the integral excitation power of the fluorescent TagRFP protein.

Настоящее время характеризуется интенсивным экспериментальным и теоретическим изучением оптических свойств плазмонно-резонансных золотых наночастиц (GNP) различной формы, а также имеющих различные покрытия. Результаты таких исследований актуальны для ряда приложений биологической и биомедицинской направленности. Например, наночастицы золота применимы в качестве контрастных средств в ряде оптических методов визуализации, а также могут использоваться для фототермического разрушения опухолевых

клеток и микроорганизмов (см., например, [1-3] и цитируемую там литературу).

Существенно, что довольно высокая прозрачность тканей в дальней красной и ближней инфракрасной областях спектра открывает перспективу широкого применения в биомедицинских исследованиях целого ряда флуоресцирующих белков [2]. Синтез композитных структур на их основе [3] обещает существенно повысить эффективность биомедицинских применений флуоресцирующих белков, что является следствием усиления поля лазерного излучения плазмонными наночастицами [4 – 6].

В наших работах [7, 8] было теоретически исследовано взаимодействие лазерного излучения с комплексами золотых плазмонно-резонансных наносфер (GNS) с белком TagRFP без учета взаимного ближнепольного взаимодействия таких комплексов. Цель настоящей работы состоит в оценке влияния этого взаимодействия на такие характеристики, как усиление поля и поглощение лазерного излучения кластерами GNS-TagRFP комплексов. Естественно, что эти характеристики фактически и определяют интенсивность флуоресцентного отклика объекта на фотовозбуждение.

Структура анализируемых нами комплексов GNS-TagRFP схематично изображена на Рис. 1. На основании численных расчетов, выполненных методом конечных элементов в среде COMSOL Multiphysics [9], нами анализировались распределения и усредненные по объему белкового слоя значения коэффициента усиления поля  $\xi_E^2 = |E|^2 / |E_0|^2$  и объемной плотности поглощения излучения  $Q = c(8\pi)^{-1} \text{Im}(\varepsilon) |E|^2$ , ( $E_0$  и  $E$  – комплексные амплитуды облучающего и индуцированного поля,  $\varepsilon$  – комплексная диэлектрическая функция).

Найденные спектральные зависимости значений пространственно усредненных коэффициента усиления поля  $\xi_{E^2\text{avg}}$  и удельной мощности поглощения излучения  $Q_{\text{avg}}$  в слое белка комплекса (кластер из двух комплексов), как следует из представленных на Рис. 2а и Рис. 2б данных, существенно различаются как по характеру, так и по положению максимумов. Причиной этого является влияние резонансного характера спектральной кривой возбуждения белка на спектр поглощенной мощности  $Q_{\text{avg}}$ . Поэтому для дальнейшей сравнительной оценки

эффективности плазмонных белковых комплексов GNS-TagRFP в кластерах важны результаты расчета распределения поля, проведенные для длины волны  $\lambda$  максимума фотовозбуждения белка, а именно  $\lambda=558$  нм.

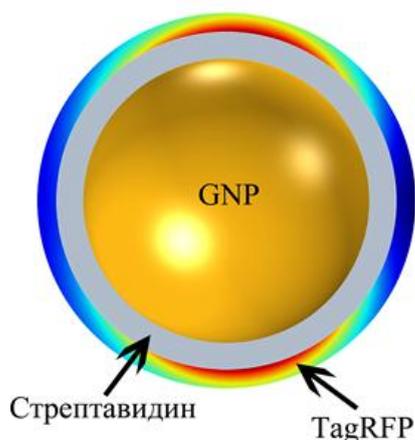


Рис. 1. Схематическое изображение центрального сечения анализируемых комплексов GNS-TagRFP.

Что касается экстремальных значений рассматриваемых среднеинтегральных характеристик, то из данных на Рис. 2 видно, что при уменьшении зазора  $S$  между комплексами в 333 раза максимум  $\xi_{E^2_{avg}}$  растет лишь на 14%, а  $Q_{avg}$  – приблизительно так же. Однако распределения полей  $\xi_{E^2}$  и  $Q$  демонстрируют их существенную пространственную неоднородность, что показано на рис. 3. Видно, что в каждом из рассмотренных кластеров зоны локализации поля перераспределяются: в области максимального сближения комплексов они характеризуются повышением максимума  $\xi_{E^2}$  по сравнению со случаем уединенного комплекса. В зависимости от типа и количества комплексов в кластере максимум  $\xi_{E^2}$  может повышаться до 2 раз. Соответственно неравномерность удельной мощности поглощения также растет, что должно учитываться при возможных применениях комплексов GNS-TagRFP.

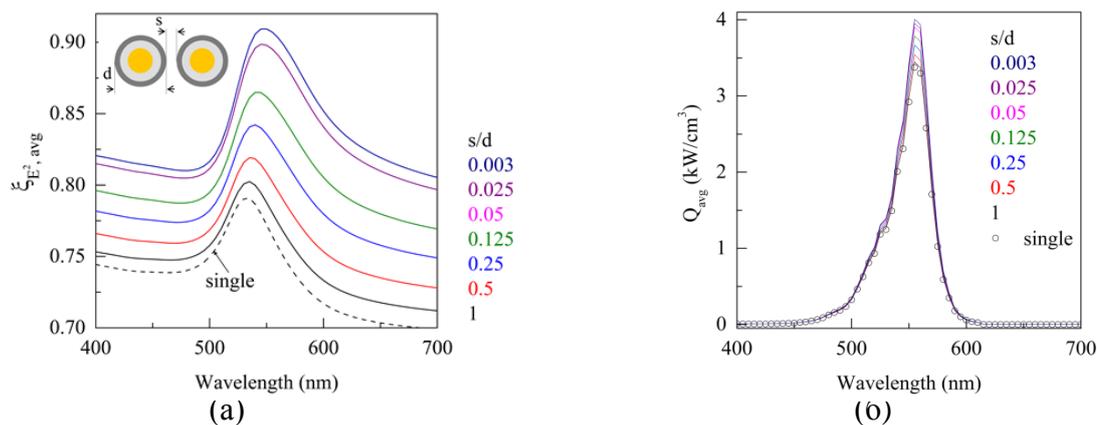


Рис. 2. Спектральные зависимости значений пространственно усредненных по объему слоя белка комплекса: (а) – коэффициента усиления поля  $\xi E^2_{avg}$ ; (б) – удельной мощности поглощения излучения  $Q_{avg}$ . Расстояние между комплексами  $s$  нормировано на диаметр комплекса  $d=32.2$  нм.

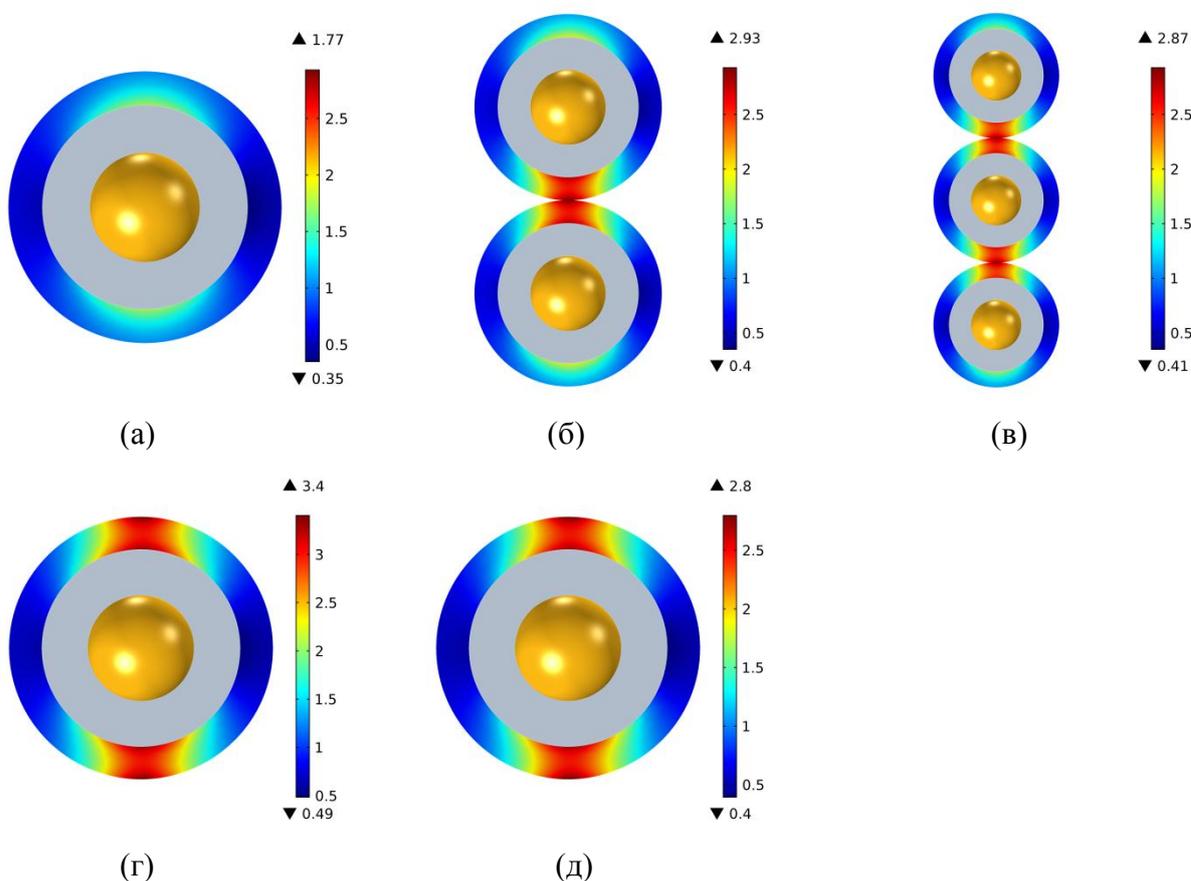


Рис. 3. Топограмма распределения  $\xi E^2$  при облучении кластера на длине волны  $\lambda=558$  нм: (а) – одиночной комплекса; (б) – цепочки из двух комплексов; (в) - цепочки из трех комплексов; (г) – бесконечной цепочки комплексов; (д) – двумерного массива комплексов.

Таким образом, результаты проведенных исследований позволяет сделать вывод о том, что кластеризация комплексов «золотая плазмонная наносфера - флуоресцентный белок TagRFP»

способствует повышению эффективности их применения в биомедицинских приложениях.

Результаты исследований получены в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема № FFNM-2021-0002), при частичной поддержке гранта РФФИ № 19-54-06008.

## Литература

- 1 Dykman L., Khlebtsov N. Gold Nanoparticles in Biomedical Applications (Boca Raton – London – New York: CRC Press, 2017, 332 p).
- 2 Deliolanis N.C., Kasmieh R., Wurdinger T., Tannous B.A., Shah K., Ntziachristos V., “Performance of the red-shifted fluorescent proteins in deep-tissue molecular imaging applications”, *J. Biomed. Opt.* 2008, **13**, 044008.
- 3 Liu J., Peng Q., “Protein-gold nanoparticle interactions and their possible impact on biomedical applications”, *Acta Biomaterialia* 2017, **55**, 13-27.
- 4 Bardhan R., Grady N.K., Cole J.R., Joshi A., Halas N.J., Fluorescence Enhancement by Au Nanostructures: Nanoshells and Nanorods, *ACS nano*, **3** (3) DOI:10.1021/nn900001q (2009).
- 5 Centeno A., Xie F., Alford N., Predicting the fluorescent enhancement rate by gold and silver nanospheres using finite-difference time-domain analysis, *IET Nanobiotechnol.*, **7**, (2), 50–58, doi: 10.1049/iet-nbt.2012.0016 (2013).
- 6 Shokova M.A. and Bochenkov V.E., Efficiency of Plasmon-Induced Dual-Mode Fluorescence Enhancement upon Two-Photon Excitation, *Nanomaterials* (2021), **11**, 3334. <https://doi.org/10.3390/nano11123334>.
- 7 Зарьков С.В., Аветисян Ю.А., Якунин А.Н., Меерович И.Г., Фикслер Д., Савицкий А.П., Тучин В.В., “Взаимодействие лазерного излучения и комплексов золотых плазмонных наночастиц с белками,” *Квантовая электроника* 2021, **51**, 52-63.
- 8 Зарьков С.В., Аветисян Ю.А., Якунин А.Н., Тучин В.В. “Теоретический анализ воздействия лазерного излучения на комплексы золотых плазмонных наночастиц с белками”,

В сб.: Оптика и спектроскопия конденсированных сред. Материалы XXVII Междунар. науч. конф. под науч. ред. В.А. Исаева, С.А. Аванесова, А.В. Лебедева. 2021. С. 14-21. <http://ockc.kubsu.ru/data/ockc-2021.pdf>.

- 9 Wave Optics Module User's Guide Available online: <https://doc.comsol.com/5.3/doc/com.comsol.help.woptics/WaveOpticsModuleUsersGuide.pdf>

# ПАРНЫЕ ЦЕНТРЫ $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Mo}^{5+}$ В КРИСТАЛЛЕ $\text{CaMoO}_4$

<sup>1</sup>Шакуров Г.С., <sup>1</sup>Зарипов Р.Б., <sup>2</sup>Исаев В.А., <sup>2</sup>Лебедев А.В.,  
<sup>2</sup>Аванесов С.А.

<sup>1</sup> Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ  
КазНЦ РАН, Россия, 420027, Казань, ул. Сибирский тракт 10/7

<sup>2</sup> Кубанский Государственный университет, Россия, 350040,  
Краснодар, ул. Ставропольская, 149 e-mail: [shakurov@kfti.knc.ru](mailto:shakurov@kfti.knc.ru)

**Abstract.** We undertook the study of  $\text{CaMoO}_4$  crystal doped with Er by high-frequency (37-850 GHz) and Q-band EPR spectroscopy method at the liquid helium temperature. Low symmetry pair centers of  $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Mo}^{5+}$  observed. The spectroscopic properties and problems in the theoretical description are discussed.

Кристаллы со структурой шеелита с примесью ионов редких земель известны как активные среды для ВКР лазеров. В последние годы интерес к этим соединениям возрос в связи с перспективой их использования для систем квантовой памяти. Спектроскопические свойства кристалла  $\text{CaMoO}_4:\text{Er}$  подробно изучались ранее методом ЭПР-спектроскопии [1, 2]. Были измерены величины g-факторов основного и первого возбужденного состояний, а также по температурной зависимости времени спин-решеточной релаксации (СРР) оценен интервал между основным и возбужденным дублетами. Необходимо отметить, что выращенные кристаллы имеют синеватую окраску, которую обычно связывают с восстановлением ионов молибдена до состояния  $\text{Mo}^{5+}$ . После отжига в воздушной атмосфере кристаллы становятся прозрачными. Нами проведены измерения кристаллов  $\text{CaMoO}_4:\text{Er}$  (0.005%), выращенных в Кубанском госуниверситете, до и после отжига на ЭПР спектрометре BRUKER Elexsys (Q-band) и широкополосном ( $1.2\text{-}28\text{ cm}^{-1}$ ) ЭПР спектрометре в магнитных поля до 1 Т, при температуре жидкого гелия.

В обоих образцах наблюдался интенсивный сигнал ионов эрбия с хорошо разрешенной сверхтонкой структурой (СТС) от изотопа  $^{167}\text{Er}$ . В результате измерений было подтверждено (в пределах погрешности) измеренные ранее величины g-факторов основного состояния. Штарковское расщепление между основным и первым возбужденным дублетом нами было измерено прямым

методом и составило величину 536 ГГц. Таким образом мы существенно уточнили результаты работы [2] (450 ГГц). При вращении кристалла в плоскости (ab), для некоторых ориентаций в спектрах ЭПР наблюдался изотопический эффект, вызванный отличием спектроскопических параметров четных изотопов эрбия. На рис.1 можно видеть, что центральная линия эрбия распадается на компоненты, интенсивности которых соответствуют естественной распространенности четных изотопов.

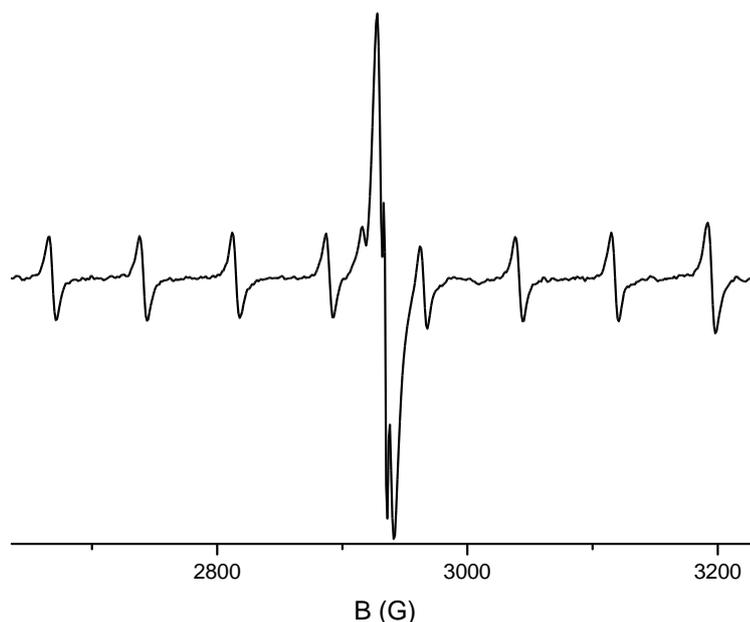


Рис.1. Спектр ЭПР иона  $\text{Er}^{3+}$  в кристалле  $\text{CaMoO}_4$ . Структура центральной линии обязана изотопическому эффекту. Частота 34 ГГц.

Для спектров ЭПР ранее наблюдался похожий изотопический эффект, но вызванный разницей в массах лигандов [3]. В кристаллах имеющих синеватую окраску ЭПР сигналы от центров изолированного  $\text{Mo}^{5+}$  обнаружены не были. Однако, наблюдался центр, который мы приписали димеру  $\text{Er}^{3+} - \text{Mo}^{5+}$ . Основанием для такой идентификации является вид спектра ЭПР этого центра (рис. 2), на котором присутствуют сразу две СТС от эрбия и молибдена. В отличие от иона эрбия, энергетическая структура которого представлена набором крамерсовых дублетов, димер имеет синглетные состояния. На рис.3 представлена частотно-полевая зависимость спектров ЭПР для ориентации, когда

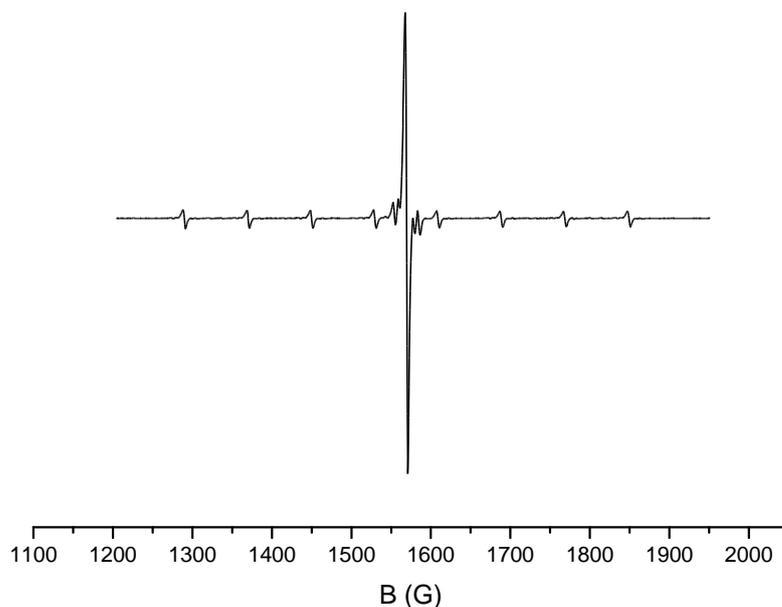


Рис.2. Спектр ЭПР димера  $\text{Er}^{3+}$  -  $\text{Mo}^{5+}$  в кристалле  $\text{CaMoO}_4:\text{Er}$ . Частота 34 ГГц.

магнитное поле перпендикулярно тетрагональной оси кристалла. На графике также (треугольники и кружки) представлены значения резонансных частот и магнитных полей, соответствующих дублет-дублетному переходу одиночного иона эрбия.

Из этой зависимости следует, что основное состояние димера квазидублет, а первый и второй возбужденный уровни — синглеты. Изучение угловых диаграмм спектров ЭПР показало, что имеется 4 магнитно-неэквивалентных спектра ЭПР, т.е. димеры имеют низкую симметрию, а их z-оси направлены под косыми углами к тетрагональной оси кристалла.

Оба иона  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Mo}^{5+}$  имеют эффективный спин  $S=1/2$ . Теория парных центров для разных ионов со спином  $S=1/2$  была рассмотрена ранее [4]. В этой работе были получены аналитические выражения для энергии на основе спин-гамильтониана, включающего обменное, диполь-дипольное и зеемановское взаимодействия. Используя формулы из [4] мы обнаружили, что величины параметров, при которых удается получить согласие теории с

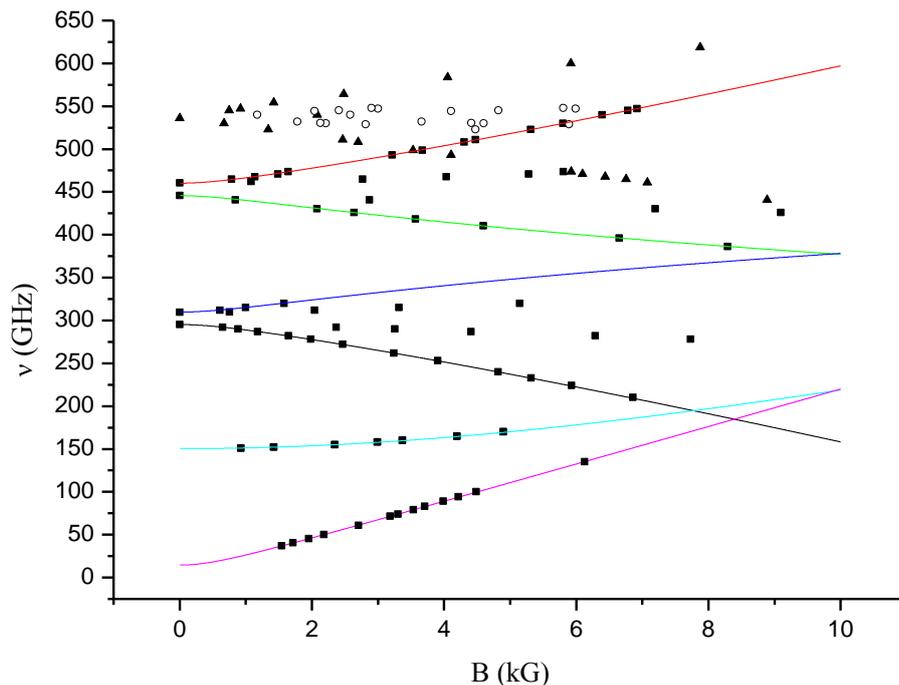


Рис.3. Частотно-полевая зависимость спектров ЭПР в кристалле  $\text{CaMoO}_4:\text{Er}$ . Квадратики-димер  $\text{Er}^{3+}-\text{Mo}^{5+}$ , треугольники и кружки - одиночный центр. Линии- расчет.

экспериментом (рис.3) не согласуются с литературными данными. В частности, расчетная величина g-фактора иона  $\text{Mo}^{5+}$  в несколько раз превышает известное значение. Таким образом, пока нет полной ясности с интерпретацией наблюдаемых спектров димера.

Работа Ш.Г.С. и З.Р.Б. проводилась в рамках Госзадания ФИЦ КазНЦ РАН.

### Литература

1. Г.М. Зверев, Л.В. Макаренко, А.И. Смирнов // ФТТ – 1967.– Т.9.– С.3651-3653
2. И.Н. Куркин, Е.А. Цветков // ФТТ– 1968.–Т.10. –Р. 3610-3613
3. G.S. Shakurov, M.V. Vanyunin, B.Z. Malkin, B. Barbara, R.Yu. Abdulsabirov, S.L. Korableva // Appl. Magn. Reson. – 2005.– V. 28,–P. 251-265
4. O. Guillot-Noel, Ph. Goldner, P. Higel, D. Gourier // J. Phys.: Condens. Matter– 2004 – V.16. – P.R1-R24

# ПАРАМАГНИТНЫЕ ЦЕНТРЫ ИОНОВ $Gd^{3+}$ В ОРТОСИЛИКАТЕ СКАНДИЯ

Потапов А.П.<sup>1</sup>, Важенин В.А.<sup>1</sup>, Артемов М.Ю.<sup>1</sup>, Фокин А.В.<sup>1</sup>,  
Субботин К.А.<sup>2</sup>, Титов А.И.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Россия, 620002 Екатеринбург, ул. Мира, 19

<sup>2</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Россия, 119991 ГСП-1 Москва, ул. Вавилова, 38

e-mail: [alexander.potapov@urfu.ru](mailto:alexander.potapov@urfu.ru)

В работе [1] были исследованы спектры ЭПР ортосиликатов скандия ( $Sc_2SiO_5$ ) и иттрия ( $Y_2SiO_5$ ), легированных хромом. В  $Sc_2SiO_5$  были обнаружены 2 интенсивных неэквивалентных триклинных центра  $Cr^{3+}$ , а в  $Y_2SiO_5$  - только один. Вторым центром  $Cr^{3+}$  в  $Y_2SiO_5$  был зарегистрирован в специально выращенном кристалле с изотопом  $^{53}Cr$  [2]. Кроме сигналов от центров  $Cr^{3+}$  в обоих кристаллах наблюдалось большое количество слабых, не идентифицированных сигналов. Соотношение интенсивностей этих сигналов с интенсивностями центров хрома показывает рис. 1.

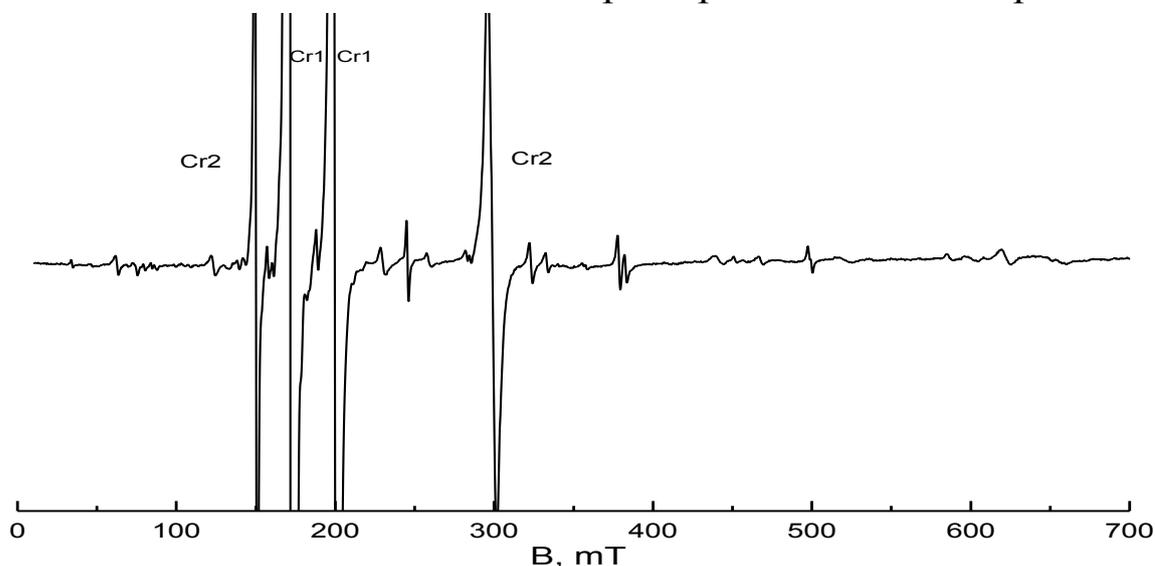


Рис. 1. Спектр ЭПР кристалла  $Sc_2SiO_5$  с примесью хрома при  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{b}$  на частоте 9700 МГц. 4 интенсивных сигнала принадлежат внутридублетным переходам двух (Cr1 и Cr2) триклинных центров  $Cr^{3+}$  (электронный спин  $S = 3/2$ ).

В работе [3] наличие большинства слабых ЭПР-сигналов в  $Y_2SiO_5$  было объяснено существованием в кристалле в качестве неконтролируемой примеси двух магнитно неэквивалентных центров  $Gd^{3+}$  с  $S=7/2$ , а описание их ориентационного поведения позволило определить параметры спинового гамильтониана этих

триклинных центров. В то же время в  $\text{Sc}_2\text{SiO}_5$  был обнаружен и описан всего один центр  $\text{Gd}^{3+}$ , а множество слабых сигналов осталось не идентифицировано [4].

Настоящая работа посвящена исследованию  $\text{Sc}_2\text{SiO}_5$ , специально легированного гадолинием с целью обнаружения в кристалле второго центра  $\text{Gd}^{3+}$ . Такое могло стать возможным как вследствие исчезновения широких интенсивных сигналов хрома, возможно перекрывающих часть сигналов 2-го центра  $\text{Gd}^{3+}$  [1], так и естественного увеличения интенсивностей обоих центров на фоне не идентифицированных слабых сигналов [4].

Все атомы в кристалле  $\text{Sc}_2\text{SiO}_5$  имеют симметрию 1 ( $C_1$ ). Каждая атомная позиция размножается элементами симметрии ячейки до четырех. В связи с этим при локализации парамагнитного иона в любой из трех катионных позиций в ЭПР будет наблюдаться два магнитно неэквивалентных спектра, которые становятся эквивалентными если магнитное поле находится в плоскости **ac** или при  **$\mathbf{V} \parallel \mathbf{b}$**  (**V** — индукция магнитного поля, **abc** — кристаллографические оси).

На рис.2 показан для сравнения спектр ЭПР кристалла  $\text{Sc}_2\text{SiO}_5:\text{Gd}$  в той же ориентации **V**, что и на рис.1 для  $\text{Sc}_2\text{SiO}_5:\text{Cr}$ ,

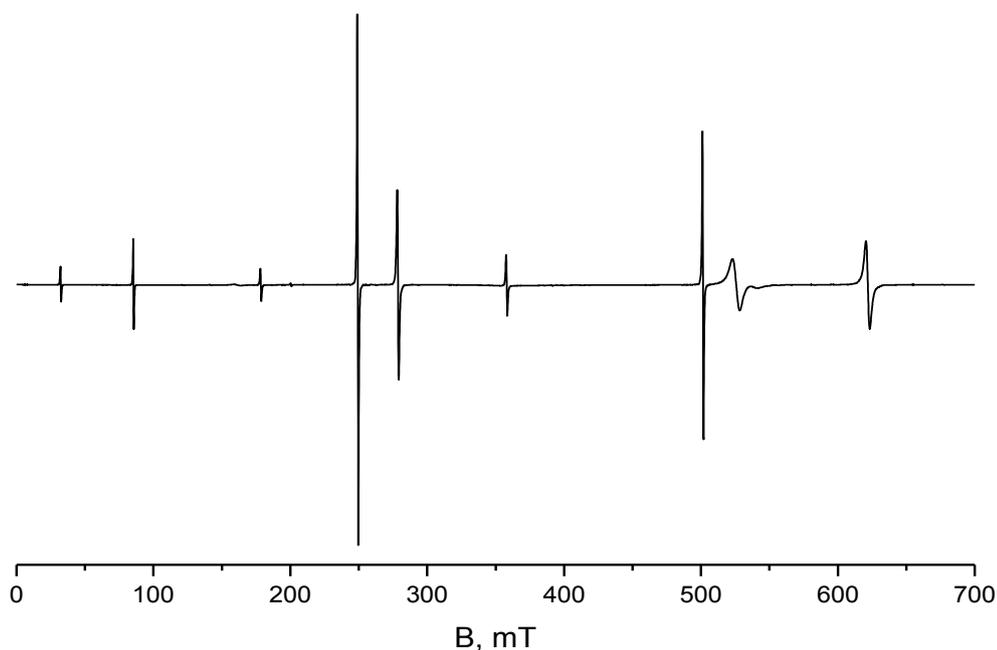


Рис. 2. Спектр ЭПР в  $\text{Sc}_2\text{SiO}_5$  с примесью гадолиния при  **$\mathbf{V} \parallel \mathbf{b}$**  на частоте 9836 МГц.

а на рис. 3-4 представлены результаты исследования ориентационного поведения сигналов ЭПР  $\text{Sc}_2\text{SiO}_5:\text{Gd}$  в двух перпендикулярных плоскостях.

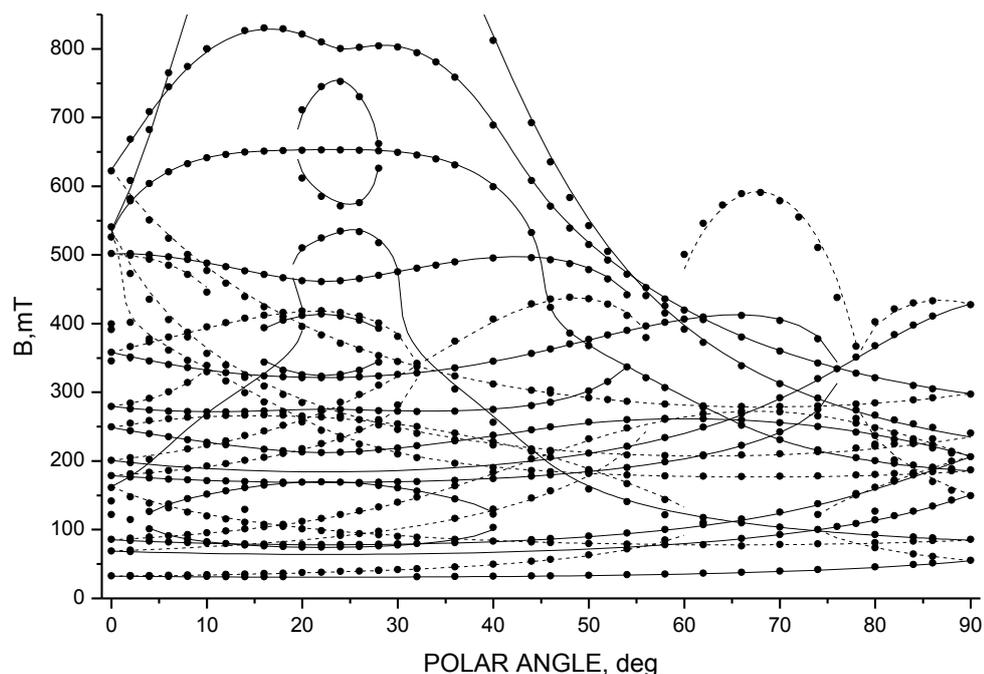


Рис. 3. Полярная (от **b** к плоскости **ac**) угловая зависимость резонансных положений переходов центра  $Gd^{3+}$ . Точки – эксперимент, кривые – результат расчета с параметрами таблицы. Два типа линий соответствуют магнитно неэквивалентным спектрам центра.

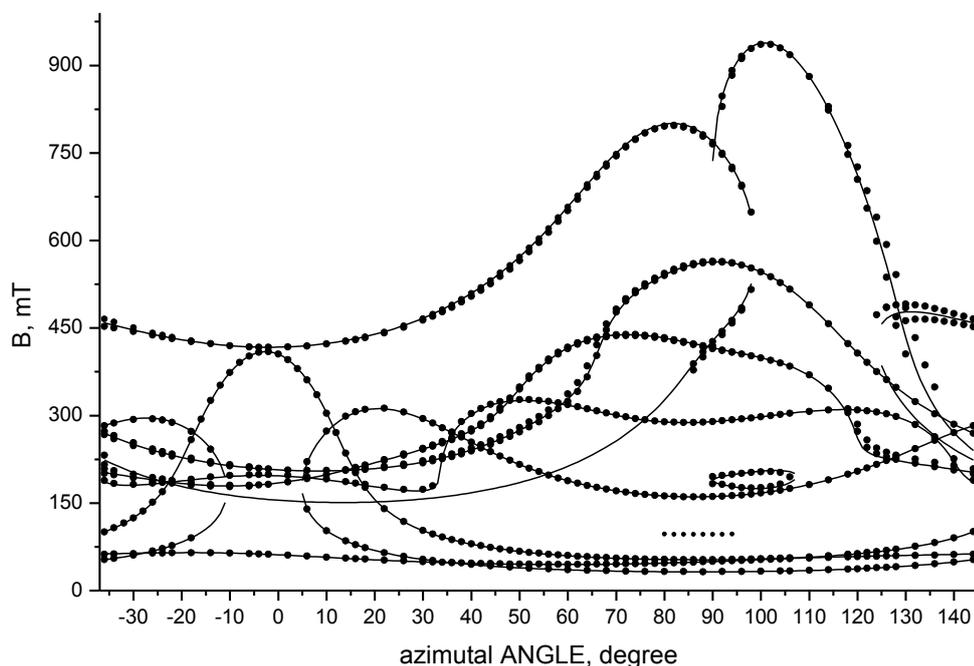


Рис. 4. Азимутальная (в плоскости **ac**) угловая зависимость резонансных положений переходов центра  $Gd^{3+}$ . Точки – эксперимент, кривые – результат расчета с параметрами таблицы.

Оказалось, что практически все ЭПР-сигналы в легированном гадолинием ортосиликате скандия принадлежат тому же единственному центру  $Gd^{3+}$ , что и в работе [4]. Минимизацией среднеквадратичного отклонения расчетных и измеренных

резонансных положений переходов в двух перпендикулярных плоскостях получены параметры спинового гамильтониана (СГ) для центра  $Gd^{3+}$  с  $S=7/2$  [5], приведенные в таблице. Точность описания полученными параметрами ориентационного поведения центров  $Gd^{3+}$  демонстрируют рис.3-4.

Таблица. Параметры СГ центра  $Gd^{3+}$  в  $Sc_2SiO_5$  при комнатной температуре в системе координат  $\mathbf{z}/\mathbf{b}$ .  $b_{nm}$ ,  $c_{nm}$  и среднеквадратичное отклонение  $F(N)$  - в МГц;  $N$  - число положений переходов, использованных в процедуре оптимизации. Двойные знаки параметров  $b_{nm}$  и  $c_{nm}$  с нечетными проекциями соответствуют магнитно неэквивалентным центрам.

параметры	$\mathbf{z}/\mathbf{b}$
$b_{20}$	2881
$b_{21}$	$\mp 5503$
$b_{22}$	2898
$c_{21}$	$\mp 2978$
$c_{22}$	97
$b_{40}$	10
$b_{41}$	$\mp 84$
$b_{42}$	43
$b_{43}$	$\pm 46$
$b_{44}$	- 14
$c_{41}$	$\pm 48$
$c_{42}$	-19
$c_{43}$	$\mp 5$
$c_{44}$	-60
F(N)	47(588)

Двойные точки на экспериментальной азимутальной зависимости (рис.4) обусловлены расщеплением сигналов за счет выхода магнитного поля из плоскости  $\mathbf{ac}$ , в процедуре оптимизации в этом случае использовались средние значения. Добавление к СГ параметров шестого ранга [5] практически не улучшало описания. Достаточно большая величина среднеквадратичного отклонения  $F$  (см. табл.) обусловлена в первую очередь ошибками измерения резонансных положений на переходах с сильной ориентационной зависимостью.

Таким образом, проведенные исследования показали, что в ортосиликате скандия реализуется только один центр  $Gd^{3+}$  или, в

отличии от ортосиликата иттрия, концентрация второго на несколько порядков меньше.

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

### Литература

1. В.А. Важенин, А.П. Потапов, Г.С. Шакуров, А.В. Фокин, М.Ю. Артёмов, В.А. Исаев. ФТТ **60**, 2003 (2018).
2. V.A. Vazhenin, A.P. Potapov, K.A. Subbotin, D.A. Lis, M.Yu. Artyomov, V.V. Sanina, E. V. Chernova, A.V. Fokin. Optical Materials **117**, 111107 (2021).
3. A.V. Fokin, V.A. Vazhenin, A.P. Potapov, M.Yu. Artyomov, K.A. Subbotin, A.I. Titov. Triclinic centers of  $Gd^{3+}$  in chromium doped yttrium orthosilicate. Optical Materials **132**, 112741 (2022).
4. В.А. Важенин, А.П. Потапов, А.В. Фокин, М.Ю. Артёмов, В.А. Исаев. ФТТ **64**, 967 (2022).
5. С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М., Наука, 1972, С. 121.

# МОРФОЛОГИЯ НАНОСТРУКТУР РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ИХ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ

С.С. Ануфрик<sup>1</sup>, С.Н.Анучин<sup>1</sup>., Н.Н. Курьян<sup>2</sup>, И.Г. Сергиенко<sup>3</sup>

Учреждение образования «Гродненский государственный университет имени Янки Купалы», <sup>1</sup>кафедра теоретической физики и теплотехники, <sup>2</sup>кафедра современных технологий программирования <sup>3</sup>кафедра машиноведения и технической эксплуатации автомобилей, Республика Беларусь

<sup>1</sup>230009, г. Гродно, БЛК 5, e-mail: [anufrick@grsu.by](mailto:anufrick@grsu.by), [fxmioos@mail.ru](mailto:fxmioos@mail.ru)

<sup>2</sup>230023, г. Гродно, Ожешко 22, e-mail: [kurian90@mail.ru](mailto:kurian90@mail.ru),

<sup>3</sup>230015, г. Гродно, Курчатова 1а, e-mail: [sergienko\\_ig@grsu.by](mailto:sergienko_ig@grsu.by)

**Abstract.** The process of formation of nanoparticles during ablation of REM: lanthanum (La), neodymium (Nd), praseodymium (Pr) and yttrium (Y) by pulsed radiation of a YAG:Nd<sup>3+</sup> 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 La, Nd, Pr & Y are characterized by plasmon resonance lying in the near UV and visible spectral range. The sizes of nanoparticles were determined by atomic force microscopy. The morphology of the surface is studied and the sizes of the investigated nanostructures are determined. It follows from the results obtained that REM nanoparticles obtained by laser ablation have mainly two sizes: small (up to 50 nm) and larger nanostructures (over 100 nm).

**Keywords:** laser ablation, water solutions, rare earth metals (REM), nanoparticles, atomic force microscopy, UV-VIS spectroscopy

В настоящее время наноструктурированные материалы широко используются в различных отраслях промышленности, микро-, оптоэлектронной технике, материаловедении, фотонике и др. Преобладающее наличие наночастиц в материалах придает им уникальные физико-химические свойства (оптическая прозрачность, механическая твердость, термостойкость, электрическая прочность, химическая устойчивость и др.) [1].

Среди различных способов получения наночастиц, широкое распространение получил метод лазерной абляции металлов и сплавов. Синтез частиц методом импульсной лазерной абляции весьма привлекателен тем, что позволяет без использования

прекурсоров получать чистые наноразмерные продукты из практически любых материалов. В литературе широко представлены результаты исследования процесса абляции различных цветных и благородных металлов, полимеров, композитов и других неметаллических материалов [2-5]. В зависимости от среды абляции, в которой происходит процесс наноструктурирования, возможно образование частиц по составу идентичных материалу мишени, или, что особенно характерно для металлов, получение их оксидов, карбидов, гидроксидов. Однако, при этом практически отсутствуют работы, посвященные наноструктурированию редкоземельных металлов методом лазерной абляции.

Целью работы являлось получение и исследование размерных параметров наночастиц редкоземельных металлов (РЗМ) в водной среде.

Объектами исследования являлись образцы РЗМ: лантан (La), неодим (Nd), празеодим (Pr) и иттрий (Y).

Степень чистоты металлов исследовалась на спектрометре энергий рентгеновского излучения СЕР-01 «ElvaX», согласно методике МВИ.МН 4092-2011 методом рентгеновской флуоресценции. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Концентрация и элементный состав примесей в образцах редкоземельных металлов

La			Nd			Pr			Y		
Ат. номер	Элемент	Концентрация, %									
57	La	99.998	60	Nd	100.0	59	Pr	100.0	34	Se	0.073
40	Zr	0.506							39	Y	97.006
									40	Zr	2.921

Как видно из таблицы, химическая чистота исследуемых РЗМ предельно высокая, наблюдаются незначительные примеси циркония (для La и Y) и селена (для Y).

Облучение поверхности исследуемых образцов РЗМ и получение наночастиц проводилось на экспериментальной установке, с использованием Nd<sup>3+</sup>:YAG-лазера (LS-2147), работающего в режиме модуляции добротности на длине волны 532 нм и частотой следования импульсов 10 Гц. Длительность импульса генерации составляла 16 нс при энергии – 280 мДж. Лазерный пучок фокусировался длиннофокусной линзой

( $F=614$  мм). Диаметр пятна на мишени составлял  $\sim 1$  см. Наночастицы РЗМ нарабатывались в кювете с дистиллированной водой, объёмом 20 мл в течение 20 мин. Для наилучшего распыления образец РЗМ располагали под углом  $45^\circ$  относительно подложки. Угол падения возбуждающего излучения равнялся  $45^\circ$ . Полученный коллоидный раствор наночастиц осаждался на поверхности подложки и далее высушивался при комнатной температуре.

Как известно из [6], для наночастиц существует зависимость оптической плотности раствора от размеров наночастиц. При наличии в растворе наиболее мелких (десятки нм) изолированных наночастиц, спектр поглощения характеризуется узкой и интенсивной полосой поглощения. Увеличение размеров наночастиц сопровождается длинноволновым сдвигом и расширением основной полосы поглощения.

Спектры поглощения полученных коллоидных растворов наночастиц РЗМ регистрировались на спектрометре Specord 200. Исследования морфологии поверхности и размерных параметров наночастиц РЗМ проводились на атомно-силовом микроскопе NT-206 методом зондовой микроскопии.

Спектр поглощения коллоидного раствора наночастиц лантана и АСМ-изображение осаждённых наночастиц представлены на рисунке 1.

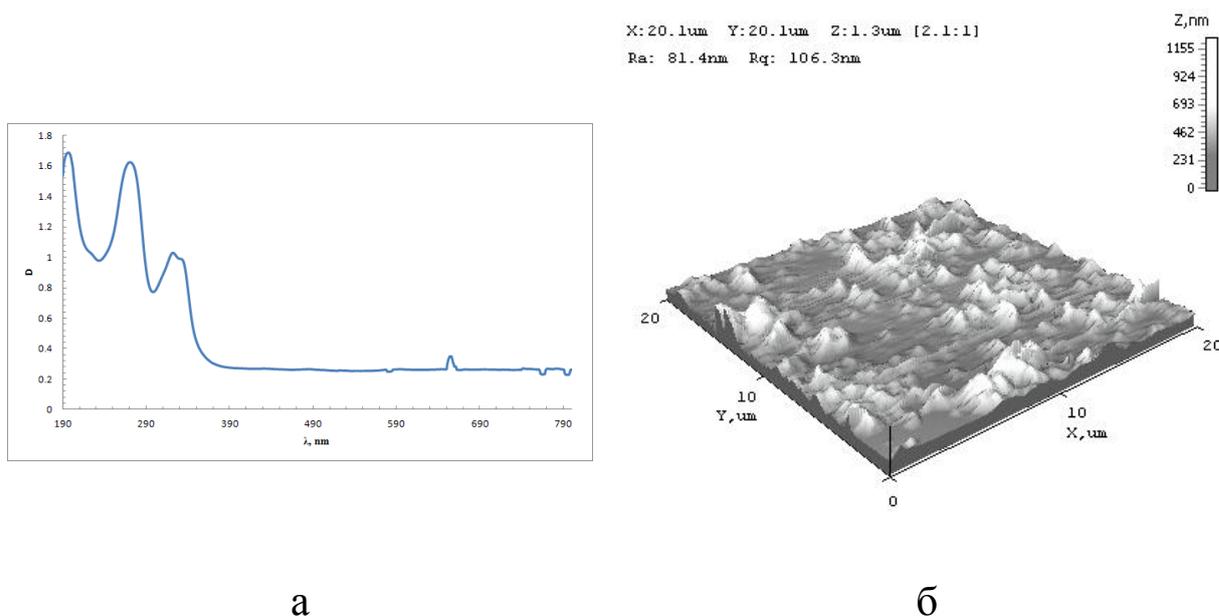


Рис. 1. Спектр поглощения коллоидного раствора лантана (а) и АСМ-изображение осаждённых наночастиц (б)

Из рисунка 1а видно, что спектр оптической плотности коллоидного раствора лантана содержит три характерных максимума в диапазоне – 190 нм, 270 нм и 320 нм. Первый максимум (190 нм) обусловлен собственным поглощением кварцевой кюветы. Второй максимум, относительно узкий и интенсивный (при  $\lambda=270$  нм), обусловлен поглощением более мелкими наночастицами лантана, и соответствует оптической плотности 1,6D, а побочный с  $\sim 1,05D$  ( $\lambda=320$  нм) – характеризует, по-видимому, наличие в растворе более крупных наночастиц лантана. Максимальная концентрация наночастиц соответствует  $\sim 1,6 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>.

Анализ АСМ-изображения (рисунок 1б) показывает, что наночастицы лантана на поверхности образуют неравномерное покрытие с предельными размерами частиц в диапазоне 10-400 нм. Более мелкие (~50%) наночастицы с размерами 30-80 нм имеют, преимущественно, овальную форму и, очевидно, соответствуют главному максимуму в спектре поглощения. Более крупные наночастицы (>100 нм), образующие конгломераты, имеют неправильную или близкую к пирамидальной форму и соответствуют побочному максимуму в спектре поглощения.

Спектр поглощения металлического неодима (фрагмент) (1), коллоидного раствора наночастиц неодима (2) и АСМ-изображение морфологии поверхности представлены на рисунке 2.

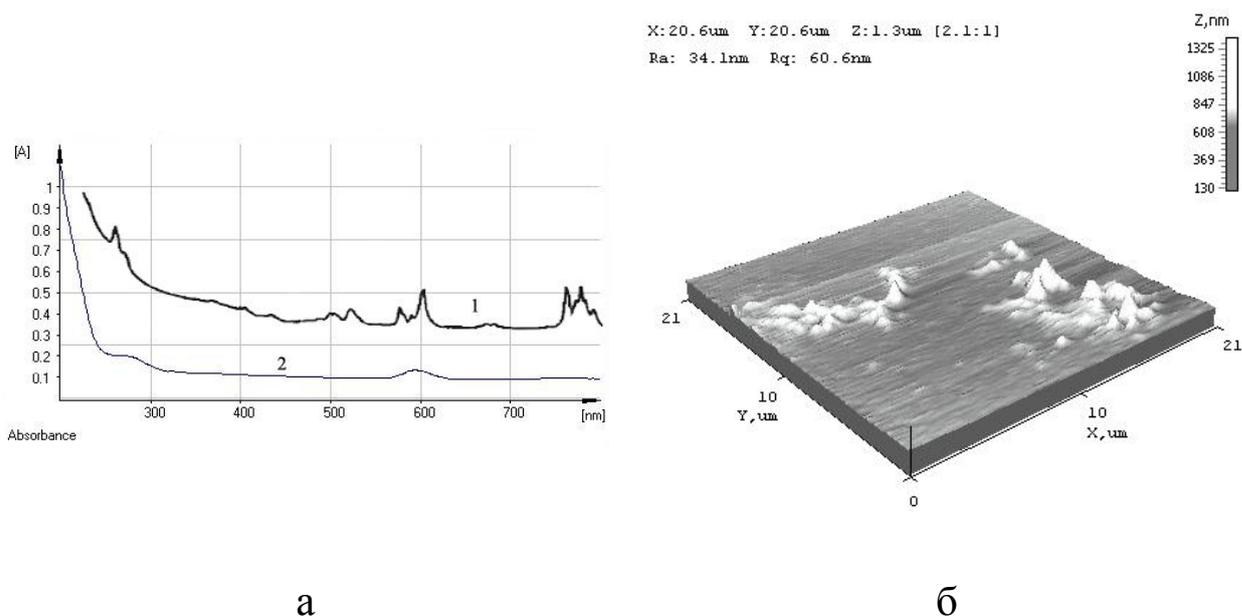


Рис.2. Спектры поглощения металлического неодима (1) [7] и коллоидного раствора неодима (2) (а) и АСМ-изображения осаждённых наночастиц (б)

Спектр поглощения наночастиц неодима (рисунок 2а) содержит два уширенных и слабовыраженных максимума в области 280 нм и 600 нм. Оптическая плотность раствора достаточно мала (0,25D), что обусловлено низкой концентрацией неодима ( $\sim 0,25 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>). Сравнение со спектром поглощения металлического неодима показывает, что максимумы спектра поглощения наночастиц, в целом, соответствует максимумам спектра поглощения металла на любой длине волны в исследуемом диапазоне. [7]

Морфология изображенного на рисунке 2б покрытия показывает, что оно содержит конгломераты крупных наночастиц с размерностью от 500 нм до 1 мкм, состоящие из более мелких частиц. Также наблюдается незначительное количество обособленных частиц с размерами 30-60 нм. Наличие разноразмерных наночастиц в растворе приводит к уширению основной полосы поглощения наночастиц неодима. [7]

Спектр поглощения коллоидного раствора наночастиц празеодима и АСМ-изображение его покрытия представлены на рисунке 3.

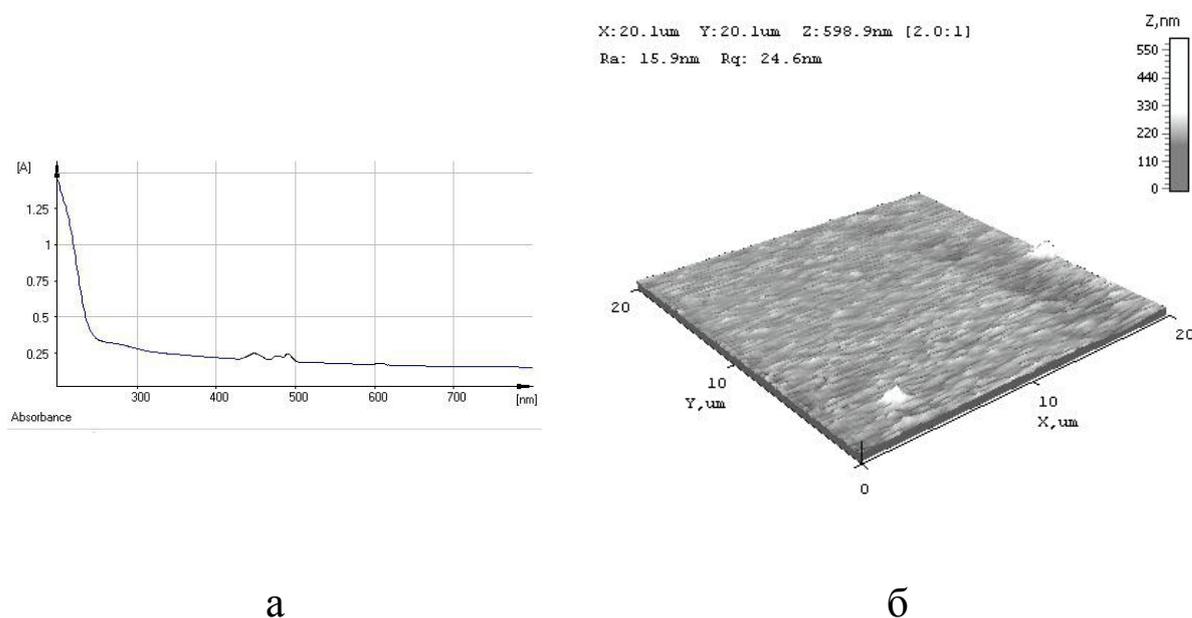


Рис.3. Спектр поглощения коллоидного раствора празеодима (а) и АСМ-изображение осаждённых наночастиц (б)

Из рисунка 3а видно, что спектр поглощения коллоидного раствора празеодима имеет уширенный вид со слабовыраженными максимумами в области – 440 нм и 490 нм. Оптическая плотность

раствора наночастиц составляет  $\approx 0,3D$ , что соответствует концентрации  $\sim 0,3 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>.

Морфология покрытия (рисунок 3б) достаточно равномерная и образована мелкими наночастицами (15-25 нм) сферической формы. Имеется незначительное количество частиц размерностью порядка 150 нм.

Спектр поглощения коллоидного раствора наночастиц иттрия и АСМ-изображение покрытия представлены на рисунке 4.

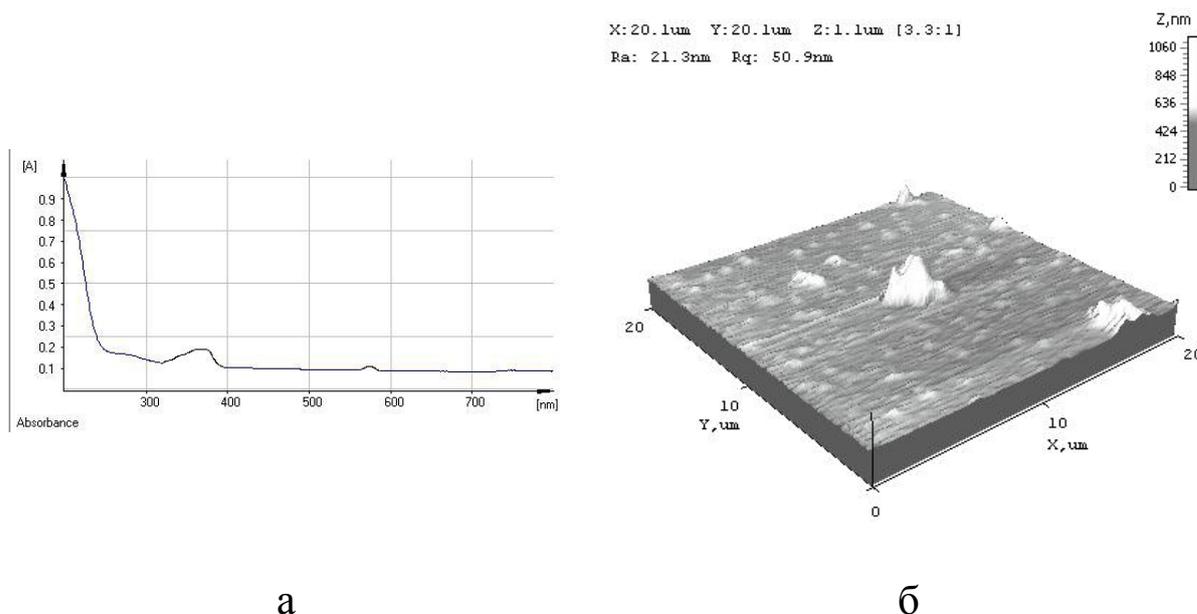


Рис. 4. Спектр поглощения коллоидного раствора иттрия (а) и АСМ-изображение осаждённых наночастиц (б)

Как видно из рисунка 4а, спектр поглощения имеет два максимума: первый, растянутый и пологий ( $\Delta\lambda = 320-380$  нм) и второй, узкий, слабоинтенсивный ( $\Delta\lambda = 580-590$  нм). Оптическая плотность раствора наночастиц иттрия составляет  $\sim 0,2D$ , что соответствует концентрации  $\sim 0,2 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>.

Из рисунка 4б видно, что большинство наночастиц иттрия ( $\sim 70\%$ ) являются достаточно мелкими, имеют преимущественно сферическую форму и размерность 20-50 нм. При этом выделяются и особенно крупные частицы размерностью  $\sim 700$  нм. Возможной причиной конгломерации наночастиц может являться отсутствие стабилизатора (ТЭА или других) в водном растворе.[8]

Из полученных результатов следует, что полученные методом лазерной абляции наночастицы РЗМ имеют преимущественно два

типоразмера: мелкие (до 50 нм) и более крупные наноструктуры (свыше 100 нм).

Наличие разноразмерных наночастиц РЗМ коррелирует со спектрами их оптической плотности, расположением и полушириной их максимумов поглощения в коллоидных растворах.

При одинаковой энергии абляции различие в структуре АСМ-покрытий обусловлено, вероятно, физико-химическими особенностями исследуемых редкоземельных металлов.

### Литература

1. Иванов, А.М. Получение наночастиц при лазерной абляции металлических поверхностей в жидкости и исследование полученных структур оптическими методами / А.М. Иванов, Н.А. Мыслицкая, М.С. Капелевич // Изв. КГТУ. - 2011. - № 23. - С. 18-24.
2. Лещик, С.Д. Получение наночастиц лазерной абляцией твердых тел в жидкости в режиме наносекундных импульсов / С.Д. Лещик, К.Ф. Зноско, И.Г. Сергиенко, М.Ю. Серенко // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения: материалы междунар. науч.-техн. конф. INTERMATIC - 2014, Москва, 1 – 5 декабря 2014 г. / Российская академия наук; ред. кол.: А.С. Сигов (отв. ред.) [и др.]. – Москва, МГТУ МИРЭА, 2014, часть 2. – С. 84-87.
3. Булгаков, А.В. Синтез наноразмерных материалов при воздействии мощных потоков энергии на вещество / А.В. Булгаков [и др.] // – Новосибирск: Институт теплофизики СО РАН, 2009. – 462 с.
4. Гусаров, А.В. Моделирование образования кластеров при наносекундной лазерной абляции графита / А.В. Гусаров // Физика и химия обработки материалов, №5, 2010. – с. 10-19.
5. Лещик, С.Д. Размерные и спектральные характеристики продуктов импульсной лазерной абляции магнетита / С.Д. Лещик, П.И. Шупан, Д.А. Линник // Веснік ГрДУ імя Янкі Купалы. Сер 6, Тэхніка.- 2018 .- Т.8. - № 2.- С. 69-77 .
6. Li, W. R. Antibacterial activity and mechanism of silver nanoparticles on Escherichia coli. / W.R. Li [et al.] // Appl Microbiol Biotechnol. – 2010 Jan; 85(4): 1115-22.
7. Радошкин, В.В. Оптическое поглощение ионами  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$  в эпитаксиальных плёнках, выращенных на подложках  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  из свинецсодержащего раствора-расплава / В.В.

Радощкин [и др.] // Физика твёрдого тела. 2004. – Т.46. – вып. 6, – С.1001-1007.

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

## Алфавитный указатель

Sekatskii S.K.	37	Исаев В.А.	112, 174
Аббасов И.И.	136, 141	Каплунов И.А.	82, 87, 92
Аванесов С.А.	164, 174	Клименко В.А.	164
Аветисян Ю.А.	3, 106, 168	Коваленко М.С.	57
Акчурин Г.Г.	106	Кондратенко Т.С.	70
Александров К.С.	112	Кропотов Г.И.	87, 92
Андреева М.Ю.	52	Кудрявцев Д.И.	116, 120, 124
Андрюшин К.П.	101	Кузьмин Н.Н.	153
Андрюшина И.Н.	101	Курьян Н.Н.	183
Аникеева В.Е.	132	Лебедев А.В.	164, 174
Ануфрик С.С.	183	Леонова Л.Ю.	20
Анучин С.Н.	183	Лисиенко Д.Г.	164
Артёмов М.Ю.	12, 29, 178	Мазинов А.С.	24
Асланов С.В.	33	Малинский Т.В.	82
Астафьев П.А.	147	Мальцев В.В.	153
Асташкина М.С.	20, 49	Матяш Я.Ю.	157
Беляев В.К.	106	Маякова М.Н.	52
Богатов Н.М.	57	Меерович И.Г.	168
Болдырев К.Н.	132, 147, 153	Микляева Е.П.	153
Буланов А.Д.	92	Молчанов С.В.	87
Бутенков Д.А.	16	Мусаев М.А.	136, 141
Важенин В.А.	12, 29, 178	Овчинников О.В.	20, 49, 66
Ведяшкина А.В.	79	Павленко А.В.	147, 150, 157
Векшин М.М.	74	Павлов И.Н.	79
Вербенко И.А.	61, 101	Перепелица А.С.	20, 33
Возгорькова Е.А.	20	Петрова О.Б.	16, 44, 52
Володин В.С.	57	Пономарев Р.С.	128
Глазунова Е.В.	61	Попкова Л.В.	44
Гревцева И.Г.	20, 49	Попова М.Н.	132
Григорьян Л.Р.	57	Потапов А.П.	12, 29, 178
Гурченко В.С.	24	Пухов К.К.	37
Гусейнов Дж.И.	136, 141	Расковская И.Л.	79
Дерепко В.Н.	20	Резниченко Л.А.	61, 101, 147
Дмитриев А.И.	24	Рогалин В.Е.	82, 87, 92
Дудкина С.И.	101	Родионова В.В.	106
Железнов В.Ю.	82	Рунина К.И.	16, 44, 52
Жидель К.М.	147, 150	Савицкий А.П.	168
Зарипов Р.Б.	174	Саху С.	101
Зарьков С.В.	106, 168	Семенова О.И.	132
Звягин А.И.	66, 70	Семенова О.Р.	128
Зыкова С.С.	44	Сергиенко И.Г.	183
Иванова А.И.	82	Серкина К.С.	97
Игнатьев Ф.Н.	160	Ситало Е.И.	147

Скачедуб А.В.	112	Хаммуд А.	164
Сластухина А.М.	16	Хомич Ю.В.	82
Смирнов М.С.	20, 49, 66	Чевычелова Т.А.	66, 70
Сосунов А.В.	128	Чепурнов А.С.	44
Степанова И.В.	97	Чирков К.С.	33, 66
Стрекалов П.В.	44, 52	Чукалина Е.П.	6
Стрюков Д.В.	157	Шакуров Г.С.	174
Субботин К.А.	12, 178	Шахмин А.А.	87, 92
Титов А.И.	12, 178	Шевченко А.И.	24
Третьяков С.А.	87	Шилкина Л.А.	61
Трифонов Е.Д.	3	Яблуновский А.	6
Трофимова А.А.	97	Яковенко Н.А.	74
Тучин В.В.	106, 168	Якунин А.Н.	106, 168
Филин С.А.	92	Янина Г.М.	79
Фокин А.В.	12, 29, 178		

*Научное издание*

**ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ  
КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД**

Материалы XXVIII Международной конференции

Публикуются в авторской редакции

---

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