

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

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

Материалы XXX Международной конференции

**Краснодар
2024**

УДК 538.9
ББК 22.34
О627

Организационный комитет:

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

О627 Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы XXX Международной научной конференции/ под научной редакцией В.А. Исаева, С.А. Аванесова, А.В. Лебедева; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Кубанский государственный университет. – Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2024. – 198 с. – 500 экз.
ISBN 978-5-6052483-2-3

Предлагаемое издание содержит материалы XXX 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 978-5-6052483-2-3

©Кубанский государственный университет, 2024

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ БОРАТ-ТЕЛЛУРИТНЫХ СТЕКОЛ, ЛЕГИРОВАННЫХ ЭРБИЕМ

К.В. Токаев, Э.А. Оганесян, В.В. Бобровский, Алаа Хаммуд*

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

Аннотация: В этом исследовании изучаются фотолюминесцентные свойства борат-теллуритных стекол, легированных эрбием, с акцентом на влияние отжига на эти свойства. Образцы стекла с различной концентрацией Er_2O_3 (0,5; 1 и 2 мол. %) были получены методом закалки расплавом и отожжены при температуре 540 °С. Измерения фотолюминесценции показали значительное увеличение интенсивности свечения после термического воздействия, что объясняется уменьшением процессов безызлучательного затухания и улучшением однородности. Также были проанализированы спектры пропускания инфракрасного излучения (ИК), которые показали изменения в структуре стеклянной сетки. Эти результаты свидетельствуют о том, что отжиг оптимизирует оптические свойства исследуемых стекол, легированных Er^{3+} , что делает их перспективными для применения в фотонике.

Abstract: this study investigates the photoluminescence properties of Erbium-doped borate-tellurite glasses, emphasizing the effects of annealing on these properties. Glass samples with varying concentrations of Er_2O_3 (0.5; 1, and 2 mol %) were synthesized using the melt-quenching technique and annealed at 540 °C. Photoluminescence measurements revealed significant enhancement in luminescence intensity post-annealing, attributed to reduced non-radiative decay processes and improved homogeneity. Infrared (IR) transmission spectra were also analyzed, showing modifications in the glass network structure. These results indicate that annealing optimizes the optical properties of the studied glasses doped with Er^{3+} , which makes them promising for use in photonics.

Ключевые слова: borate-tellurite glasses, photoluminescence, annealing, melt-quenching technique, optical properties, glass network structure.

Keywords: борат-теллуритные стекла, фотолюминесценция, отжиг, технология закалки расплава, оптические свойства, сетчатая структура стекла.

Введение

Стекла, легированные эрбием, привлекли к себе значительное внимание в связи с их потенциальным применением в оптических усилителях, лазерах и других фотонных устройствах [1, с. 82. 2, с. 60]. В частности, боратные стекла обладают уникальными преимуществами, такими как высокий показатель преломления, низкая энергия фононов и хорошая химическая стойкость.

Включение ионов редкоземельных элементов, таких как Er^{3+} , в состав этих стекол может значительно улучшить их люминесцентные свойства, что делает их пригодными для различных оптических применений [3, с. 640].

Отжиг – это важнейший процесс, который может еще больше повысить эффективность люминесценции легированных стекол за счет снижения внутренних напряжений и создания более однородной стеклянной сетки [2, с. 59. 4, с. 5]. Это исследование посвящено синтезу и характеристике борат-теллуридных стекол, легированных эрбием, а также изучению влияния отжига на их фотолюминесцентные и ИК-пропускающие свойства.

1 Синтез и температурные воздействия

Высокочистые реагенты (H_3BO_3 , TeO_2 , Na_2O , BaCO_3 , PbO , Bi_2O_3 , TiO_2 и Er_2O_3) были использованы для синтеза стекол состава: (51-х) оксид бора – 20 оксид теллура – 5 оксид натрия – 15 оксид бария – 5 оксид свинца – 2 оксид висмута – 2 оксид титана – х оксид эрбия, где х представляет собой молярную концентрацию Er_2O_3 (0,5; 1, и 2 мол. %). Сырье сушили при температуре 350 °С в течение 4 часов (H_3BO_3 и другие оксиды), а оксид редкоземельного элемента при температуре 1000 °С в течение 6 часов (Er_2O_3). Восемь граммов однородной порошкообразной смеси расплавляли в платиновом тигле при температуре 850 °С. Расплавленное стекло заливали в предварительно нагретую до 300 °С платиновую форму, а затем охлаждали до комнатной температуры с контролируемой скоростью, чтобы предотвратить деформацию.

Образцы отжигали при температуре 540 °С в течение 24 часов, а затем медленно охлаждали до комнатной температуры.

Измерения фотолюминесценции проводились с помощью возбуждения полупроводниковым лазером на длине волны 976 нм [5, с. 2] с германиевым датчиком.

Образцы были названы в соответствии с концентрацией ионов эрбия следующим образом: ETG-Er0.5, ETG-Er1 и ETG-Er2, соответственно.

2 Результаты и обсуждение

2.1 Физические свойства полученных материалов

Плотность образцов была рассчитана по методу Архимеда с погрешностью – 0,03 g/cm^3 по следующей формуле:

$$\rho = \frac{W_{air}}{(W_{air} - W_w)} \cdot \rho_w,$$

где ρ – плотность образца стекла в г/см³; W_{air} – масса образца в воздухе; W_w – масса стекла в дистиллированной воде; ρ_w – плотность воды в 1 г/см³.

Используя рассчитанное значение плотности, можно рассчитать молярный объем, а также найти концентрацию ионов активатора $N_{Er^{3+}}$ в стекле и некоторые физические параметры, такие как радиус полярона $r_p(A^\circ)$, и межъядерное расстояние $r_i(A^\circ)$ [6, с. 3556]:

$$V_m = \frac{\sum_{i=1}^N X_i M_i}{\rho},$$

$$N_{Er^{3+}} = \frac{2\rho \cdot N_a \cdot x_{Er^{3+}}}{M_m},$$

$$r_p(A^\circ) = \left(\frac{1}{2}\right) \left(\frac{\pi}{6N_{Er^{3+}}}\right)^{\frac{1}{3}},$$

$$r_i(A^\circ) = \left(\frac{1}{N_{Er^{3+}}}\right)^{\frac{1}{3}},$$

где X_i и M_i – молярная доля и молекулярная масса компонента стекла; N_a – число Авогадро; M_m – средняя молекулярная масса стекла; $x_{Er^{3+}}$ – молярная доля оксида редкоземельного элемента.

Все рассчитанные физические параметры занесены в таблицу для каждого образца соответственно.

Таблица 1 – Физические параметры многокомпонентных образцов, легированных Er^{3+}

Код стекла	ρ (г/см ³)	V_m (см ³ /моль)	$N_{Er^{3+}} \cdot 10^{20}$ (ионы/см ³)	r_p (A°)	r_i (A°)
ETG-Er0.5	3.93	29.814	2.019	6.869	17.046
ETG-Er1	4.02	29.535	4.076	5.435	13.487
ETG-Er2	4.21	28.946	8.319	4.284	10.632

Видно (табл. 1), что с увеличением концентрации ионов активатора в стекле плотность каждого образца и концентрация ионов на кубический сантиметр увеличиваются, а молярный объем, ионный радиус и радиус полярона уменьшаются. Изменения этих параметров связаны со структурными изменениями в стеклянной матрице, вызванными введением ионов эрбия [6, с. 3557].

2.2 ИК-пропускание

Спектры пропускания в ИК диапазоне были получены с помощью ИК-спектрометра Bruker Vertex 70. Эти данные позволяют получить представление о структурных изменениях сетки стекла, вызванных легированием ионами Er^{3+} .

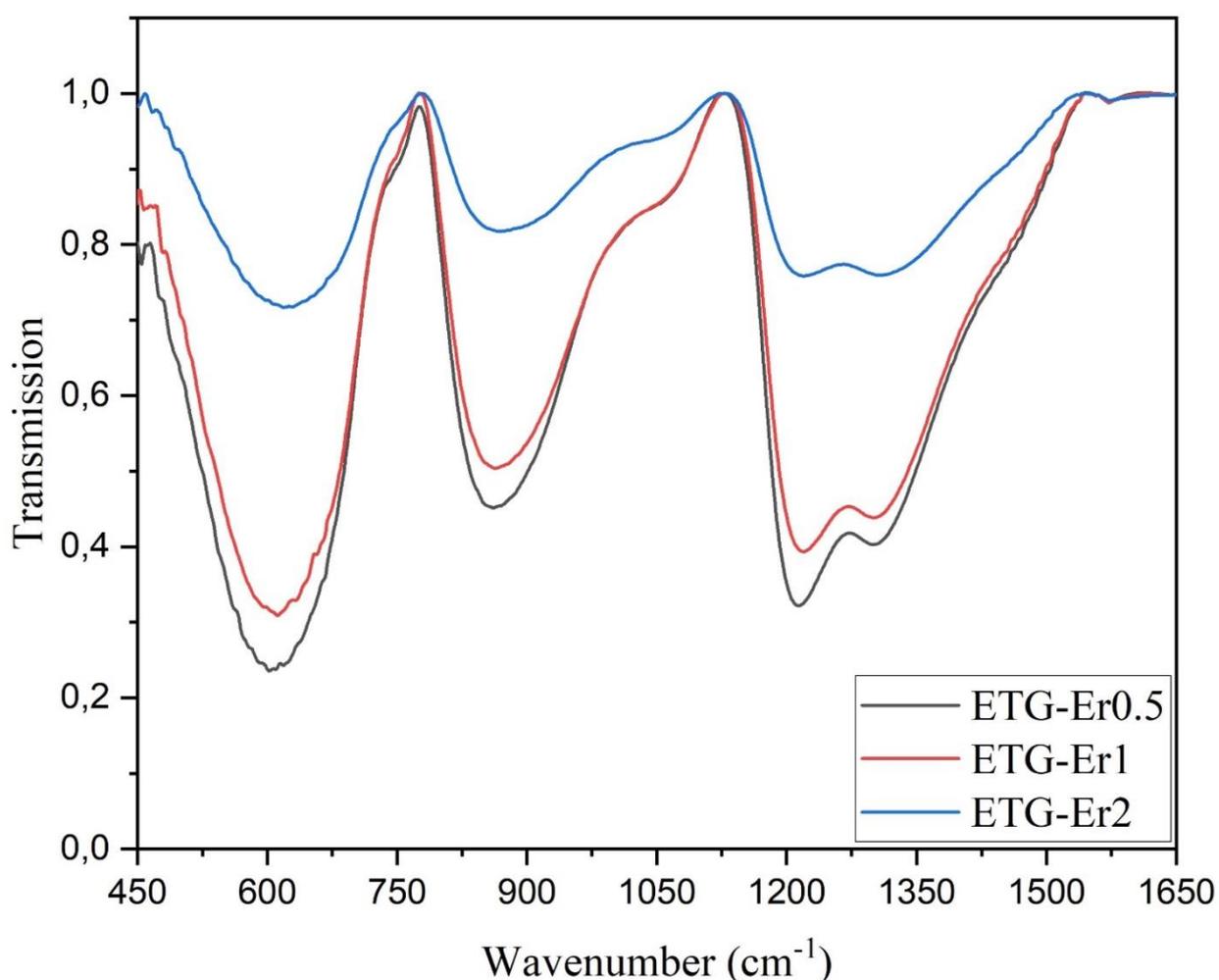


Рис. 1. Спектры ИК-пропускания

С повышением концентрации ионов Er^{3+} наблюдается увеличение пропускной способности ИК-излучения (рис. 1). Образец ETG-Er0.5 показал наименьшую пропускную способность среди всех образцов, с более выраженными пиками поглощения, что указывает

на более сильное поглощение ИК-излучения. ETG-Er2 показал наибольшую пропускную способность, с менее выраженными пиками поглощения, что указывает на более слабое поглощение ИК-излучения.

Спектры показывают, как инфракрасное излучение передается через стекла в диапазоне волновых чисел от 450 до 1650 см^{-1} . Основные особенности спектров включают пики около 750 см^{-1} [7, с. 326] и 1050 см^{-1} [8, с. 135], которые можно ассоциировать с колебаниями В-О (бората) и Те-О (теллурита) соответственно. Пики около 1250 см^{-1} и 1450 см^{-1} также присутствуют во всех образцах и могут быть связаны с различными колебательными модами сложных боратных и теллуритных группировок [9, с. 153. 10, с. 267].

Позиции основных пиков остаются стабильными, что свидетельствует о сохранении основных структурных характеристик стекла. Изменения в интенсивности пиков связаны с модификацией электронной структуры ионных окружений в стекле, вызванным различной концентрацией Er^{3+} . В целом, спектры ИК-пропускания показывают, что легирование боратного стекла ионами Er^{3+} приводит к изменению его оптических свойств, где более высокая концентрация (ETG-Er2) приводит к увеличению пропускания ИК-излучения.

2.3 Фотолюминесценция

Длина волны возбуждения была установлена равной 976 нм, чтобы соответствовать полосе поглощения ионов Er^{3+} [5, с. 2].

Спектры излучения были записаны до и после отжига образцов стекла, легированных различными концентрациями ионов эрбия (0,5; 1 и 2 мол. %).

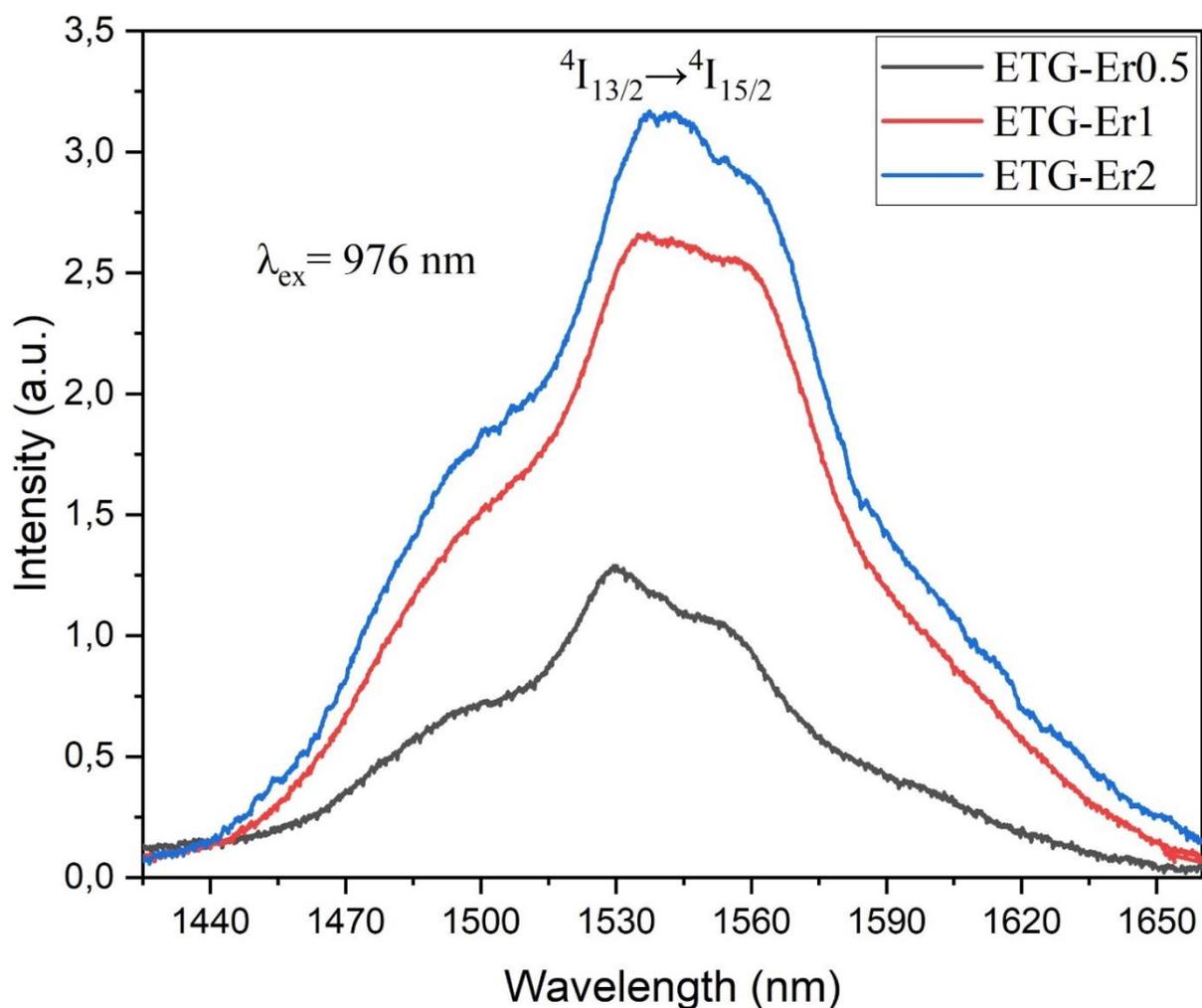


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции стеклообразных материалов

Спектры излучения стекол, легированных эрбием, демонстрируют характерные пики (рис. 2), соответствующие переходу ионов эрбия ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ [11, с. 2]. Перед отжигом интенсивность излучения увеличивается с повышением концентрации Er^{3+} , что указывает на эффективную передачу энергии и люминесценцию ионов эрбия.

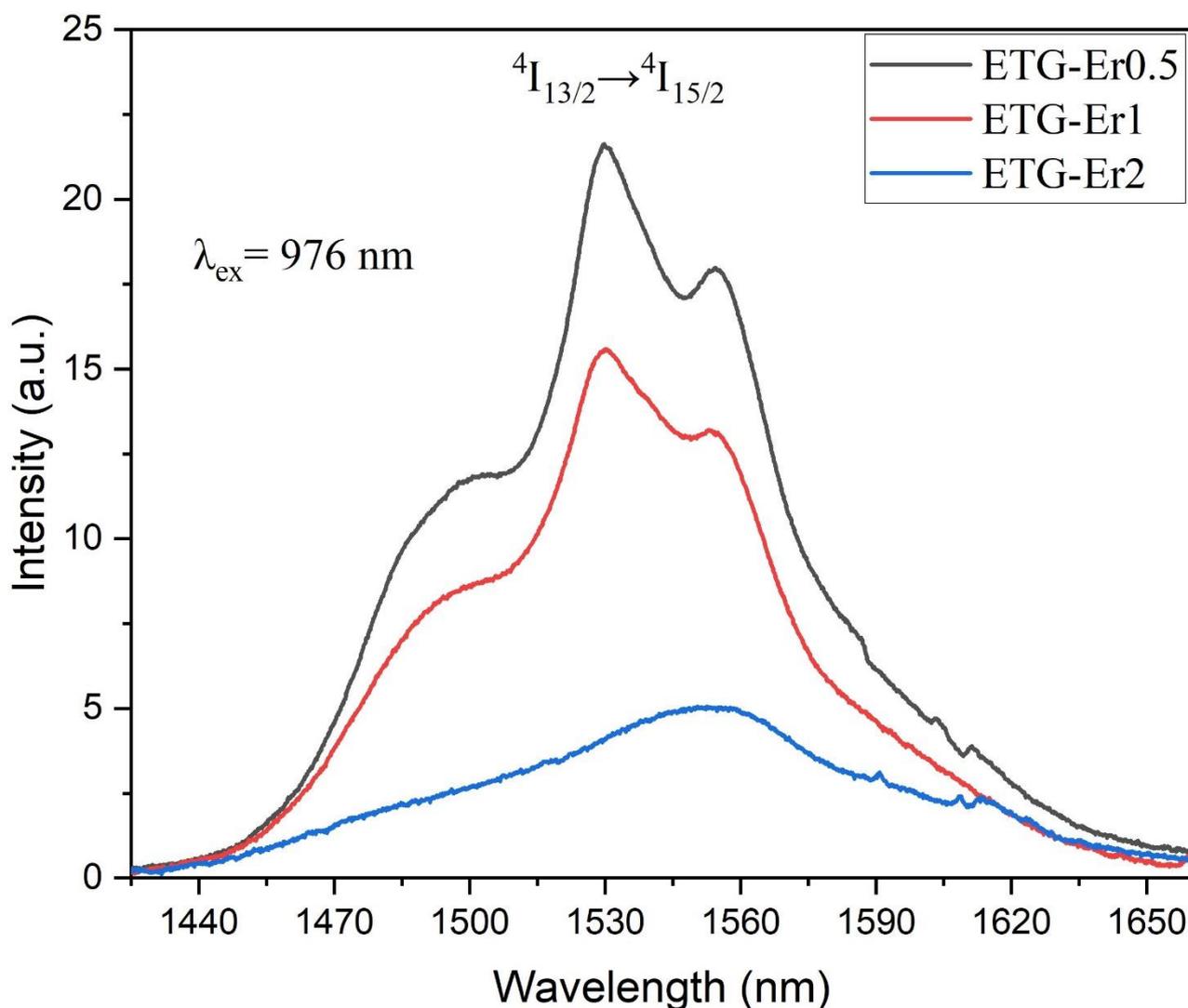


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции композитных материалов

После термических воздействий в оптимальных условиях наблюдается значительное увеличение интенсивности свечения (рис. 3). Это увеличение наиболее заметно при температуре отжига 540 °С, когда интенсивность пиков излучения достигает максимума. Это улучшение объясняется уменьшением процессов безызлучательного распада [12, с. 6] за счет ослабления внутренних напряжений и улучшения однородности стекляннй матрицы. Процесс кристаллизации также способствует созданию более упорядоченной локальной среды вокруг ионов Er^{3+} , способствуя более эффективной передаче энергии и повышению эффективности люминесценции.

Спектры излучения показывают пик около 1530 нм, который характерен для перехода ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$. Форма и полная ширина пиков излучения при половинном максимуме (FWHM) также изменяются при отжиге, что указывает на изменения в структуре сетки стекла [11,

с. 3]. Эти структурные изменения, наблюдаемые через вариации в спектрах излучения, свидетельствуют об изменениях в кристаллическом поле вокруг ионов Er^{3+} , влияющих на их люминесцентные свойства.

В композитных материалах кристаллизация уменьшается с увеличением концентрации активатора. Видно, что это приводит к увеличению интенсивности люминесценции. Это связано с тем, что образовавшиеся кристаллы приводят к более упорядоченной структуре атомов внутри матрицы, вследствие чего повышается теплопроводность и уменьшается количество безызлучательных переходов.

Результаты подтверждают, что отжиг существенно влияет на фотолюминесцентные свойства боратных стекол, легированных ионами эрбия. Оптимальная температура отжига в $540\text{ }^{\circ}\text{C}$ увеличивает интенсивность свечения и улучшает общие оптические характеристики стекол. Это усовершенствование делает эти материалы перспективными для применения в оптических усилителях или других устройствах, где требуется сильное и стабильное свечение.

Заключение

Изучение фотолюминесцентных свойств борат-теллуридных стекол, легированных эрбием, показало значительное увеличение интенсивности люминесценции в процессе отжига. Используя комбинацию высокочистых реагентов и точных методов синтеза, были получены и проанализированы образцы стекла с различной концентрацией ионов Er^{3+} (0,5; 1 и 2 мол.%).

Измерения фотолюминесценции, проведенные с помощью полупроводникового лазера, показали, что стекла, легированные эрбием, демонстрируют характерные пики излучения, соответствующие переходу ионов Er^{3+} в ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$. Эти пики наблюдались около 1530 нм, причем их интенсивность значительно возросла после отжига в оптимальных условиях.

Увеличение интенсивности свечения, особенно при температуре отжига $540\text{ }^{\circ}\text{C}$, может быть объяснено уменьшением процессов безызлучательного затухания, ослаблением внутренних напряжений и улучшением однородности и упорядоченности стеклянной матрицы. Эти структурные изменения способствуют более эффективной передаче энергии, что приводит к повышению эффективности люминесценции.

Исследование подтверждает, что отжиг является важнейшим процессом для оптимизации фотолюминесцентных свойств борат-теллуритных стекол, легированных Er^{3+} . Оптимальные условия отжига повышают интенсивность и стабильность свечения, что делает эти материалы очень подходящими для применения в оптических приложениях.

Список литературы:

1. Yamane M., Asahara Y., Glasses for Photonics // Cambridge University Press, 2000. 267 p.
2. Dejneka M. J., Transparent oxyfluoride glass ceramics // Cambridge University Press, 1998. P. 57–62.
3. Dantelle G., Mortier M., Vivien D., Influence of Ce^{3+} doping on the structure and luminescence of Er^{3+} -doped transparent glass-ceramics // Opt. Mater, 2006. P. 638–642.
4. Lopez-Iscoa P., Salminen T., Hakkarainen T., Effect of partial crystallization on the structural and luminescence properties of Er^{3+} -doped phosphate glasses // Materials 10, 2017. 11 p.
5. Joshi P., Shen S., Jha A., Er^{3+} -doped boro-tellurite glass for optical amplification in the 1530–1580 nm // Journal of applied physics, 2008. 7 p.
6. Hussain N. S., Cardoso P. J., Hungerford G., Physical and Optical Characterization of Er^{3+} Doped Lead-Zinc-Borate Glass // Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2009. P. 3555-3561.
7. Konijnendijk W.L., Stevels J.M., The structure of borate glasses studied by Raman scattering // Journal of Non-Crystalline Solids, 1975. P. 307-331.
8. Sekiya T., Mochida N., Ohtsuka A., Tonokawa M., Raman spectra of $\text{MO}_{1/z}\text{-TeO}_2$ ($M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$ and Tl) glasses // Journal Non-Cryst. Solids, 1992. P. 128-144.
9. Stefanovskii S. V., Aleksandrov A. I., EPR spectra and structure of sodium sulfate borate glasses // Journal of Applied Spectroscopy, 1991. P. 150-154.
10. Edwards J. O., Morrisson G. C., Virginia F. R., Schultz J. W., The Structure of the Aqueous Borate Ion // Contributions from The Metcalf Chemical Laboratories of Browns University, 1954. P. 266-268.
11. Mariyappan M., Suthanthirakumar P., Arunkumar S., Marimuthu K., Luminescence properties of Er^{3+} ions doped bismuth borate glasses for 1.53 μm broadband optical amplifiers // Dae Solid State Physics Symposium, 2017. 3 p.
12. Pugliese D., Veber A., Lemiere A., Boetti N. G., Petit L., Effect of post-heat-treatment on the structural, spectroscopic and dissolution properties of a highly stable Er^{3+} -doped multi-component phosphate glass // Journal of Alloys and Compounds, 2021. 7 p.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГАММА ЗАТУХАЮЩИХ СВОЙСТВ БОРАТНОГО СТЕКЛА, ЛЕГИРОВАННОГО ИОНАМИ Eu^{3+}

М.А. Марков, А.С. Котляров, Алаа Хаммуд*

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

Аннотация: В данной работе изучаются гамма-экранирующие свойства боратных стекол состава $50\text{B}_2\text{O}_3 - 15\text{Na}_2\text{O} - 15\text{ZnO} - (20-x)\text{PbO} - x\text{Eu}_2\text{O}_3$, где x варьируется от 0 до 3 мол.%. Стекла были закодированы в соответствии с концентрацией x следующим образом: ВРЕ-0; ВРЕ-2; ВРЕ-3 соответственно. В этой работе исследуются, гамма затухающие свойства боратного стекла, легированного ионами европия. Боратные стекла, легированные Eu^{3+} , были синтезированы методом закалки в расплаве, а их гамма-ослабляющие свойства были оценены с помощью программ FLUKA и XCOM. Были рассчитаны массовые коэффициенты ослабления излучения стекол, которые оказались выше, чем у обычных материалов для защиты от радиации, таких как свинец и бетон. Также были рассчитаны параметры, позволяющие оценить экранирующие способности образцов. Образцы обладают маленькой длиной свободного пробега и низким эффективным атомным номером, также значения мощности дозы поглощения гамма излучения стекла толщиной 10 мм для фотонов с энергией 15 КэВ составляет около 43,5 мкР/ч, 43,7 мкР/ч и 43,8 мкР/ч для ВРЕ-1, ВРЕ-2 и ВРЕ-3 соответственно. Результаты этого исследования демонстрируют потенциал боратных стекол, легированных Eu^{3+} , в качестве новых радиационно-защитных материалов для различных применений.

Abstract: In this work, the gamma-shielding properties of borate glasses of the composition $50\text{B}_2\text{O}_3 - 15\text{Na}_2\text{O} - 15\text{ZnO} - (20-x)\text{PbO} - x\text{Eu}_2\text{O}_3$ are studied, where x varies from 0 to 3 mol.%. The glasses were encoded according to the concentration of x as follows: ВРЕ-0; ВРЕ-2; ВРЕ-3, respectively. In this work, the gamma damping properties of borate glass doped with europium ions are investigated. Borate glasses doped with Eu^{3+} were synthesized by quenching in a melt, and their gamma-attenuating properties were evaluated using FLUKA and XCOM programs. The mass emission attenuation coefficients of the glasses were calculated, which turned out to be higher than those of conventional radiation protection materials such as lead and concrete. Parameters were also calculated to evaluate the shielding abilities of the samples. The samples have a small free path and a low effective atomic number, and the values of the gamma radiation absorption dose rate of 10 mm thick glass for photons with an energy of 15 keV are about 43.5 $\mu\text{R/h}$, 43.7 $\mu\text{R/h}$ and 43.8 $\mu\text{R/h}$ for ВРЕ-1, ВРЕ-2 and ВРЕ-3, respectively. The results of this study demonstrate the potential of borate glasses doped with Eu^{3+} as new radiation protection materials for various applications.

Ключевые слова: синтез стекла, боратное стекло, европий, гамма экранирование, длина свободного пробега, эффективный атомный номер, электронная плотность, массовый коэффициент ослабления.

Keywords: synthesis of glass, borate glass, europium, gamma shielding, free path length, effective atomic number, electron density, mass attenuation coefficient.

Введение

В последние годы наблюдается растущий интерес к разработке новых материалов для защиты от радиации, которые могут преодолеть ограничения традиционных материалов. Одним из перспективных подходов является использование стеклянных материалов, которые обладают рядом преимуществ, включая низкую стоимость, низкую токсичность и высокую гибкость в отношении состава и формы. Среди различных видов стекла боратное стекло стало многообещающим кандидатом для защиты от радиации благодаря своей высокой плотности, высокому атомному номеру и низкой стоимости. Основными факторами, определяющими гамма затухающие свойства боратных стекол, являются высокое содержание бора, высокая плотность и химическая устойчивость [1, с. 2]. Высокое содержание бора в боратных стеклах обусловлено химической формулой B_2O_3 , которая обеспечивает наличие большого количества атомов бора в структуре стекла. Атомы бора имеют высокое сечение захвата тепловых нейтронов, что делает боратные стекла эффективными в поглощении нейтронного излучения [2, с.143-144]. Высокая плотность боратных стекол, особенно с добавлением тяжелых металлов, таких как свинец (Pb), увеличивает их способность поглощать гамма-излучение.

Боратные стекла находят широкое применение в качестве защитных экранов для персонала, работающего с радиоактивными материалами, а также для защиты оборудования [3, с.22]. Они используются в ядерных реакторах для поглощения нейтронного излучения и в качестве экранирующих материалов для защиты от радиации. Боратные стекла применяются в медицинских рентгеновских аппаратах, томографах и других устройствах, где требуется защита от излучения [4, с.749]. Прозрачность боратных стекол позволяет визуально контролировать процесс. Устойчивость боратных стекол к воздействию радиации делает их долговечными и надежными.

Свойства боратного стекла по ослаблению гамма-излучения могут быть дополнительно улучшены путем легирования его ионами редкоземельных элементов, такими как европий (Eu^{3+}). Европий имеет высокий атомный номер (63) и высокую плотность ($5,24 \text{ г/см}^3$), что делает его эффективным поглотителем гамма-излучения [5, с. 342].

В этом исследовании исследуются свойства ослабления гамма-излучения боратного стекла, легированного Eu^{3+} , используя комбинацию экспериментальных и теоретических подходов. Результаты этого исследования могут дать ценную информацию о потенциале боратного стекла, легированного Eu^{3+} , в качестве нового радиационно-защитного материала для различных применений.

1 Эксперимент

1.1 Синтез боратного стекла

Образцы стекла были приготовлены в соответствии со следующим химическим уравнением:



где $x = 0; 2; 3$ мол. %. Образцы были закодированы в соответствии с концентрацией x следующим образом: ВРЕ-0; ВРЕ-2; ВРЕ-3 соответственно. Сырье, используемое для приготовления химической смеси, имеет высокую степень чистоты 99,99 % H_3BO_3 ; Na_2CO_3 ; ZnO ; PbO ; Eu_2O_3 .

Боратные стекла, легированные Eu^{3+} , были изготовлены методом закалки расплава. Стадии приготовления стекольной шихты выполняются в следующем порядке. Сначала образцы высушивали от любой потенциальной влаги в электропечи при $300 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 12 часов, кроме Eu_2O_3 при $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Все виды помещали с помощью платиновых тиглей в электрическую печь и смесь плавил при температуре $950 \text{ }^\circ\text{C}$ (ориентировочно, температура плавления зависит от концентрации примесей), затем быстро охлаждали до $400 \text{ }^\circ\text{C}$, после чего выдерживали образцы, сформированные при этой температуре в течение примерно 3 часов для удаления любых напряжений внутри стекла, затем медленно охлаждали до комнатной температуры.

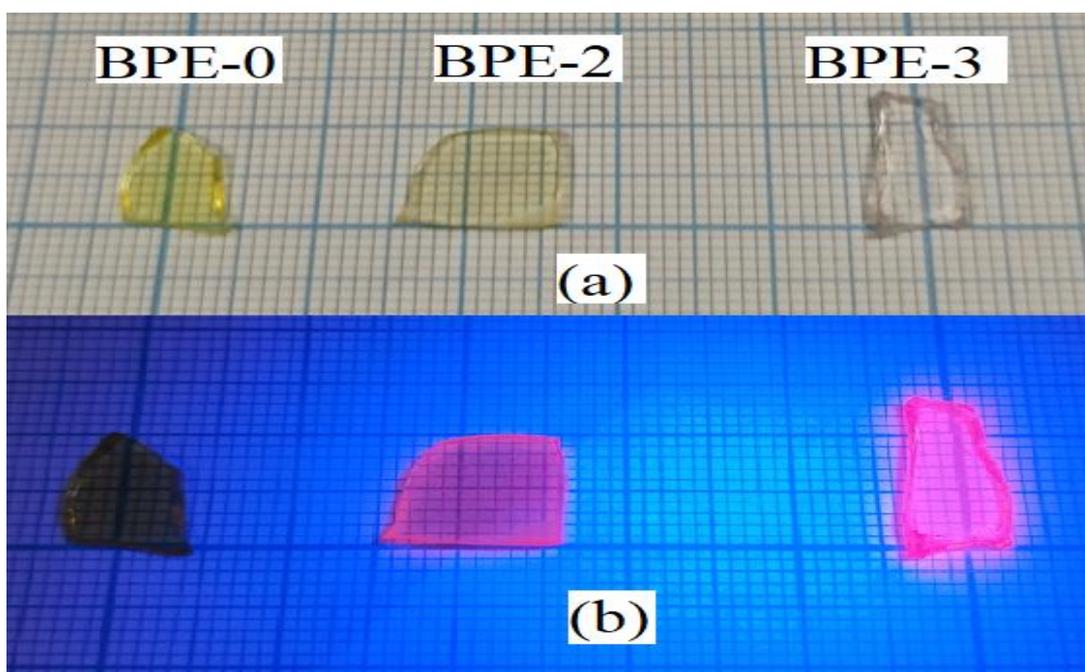


Рис. 1. (а) Синтезированные образцы боратного стекла; (б) Полученное стекло при УФ-возбуждении

1.2 Измерения и результаты

Чтобы оценить защитные свойства материала, необходимо получить параметры взаимодействия фотонов со средой, через которую они проходят. Фотоны могут взаимодействовать с веществом посредством различных процессов, приводящих к потере энергии. Параметр $\frac{\mu}{\rho}$ может быть использован для получения информации об экранирующих и дозиметрических характеристиках материалов.

Значения $\frac{\mu}{\rho}$ для трех стеклообразных образцов были рассчитаны с использованием специального метода. Было проведено моделирование методом Монте-Карло монохроматических и узких пучков фотонов, проходящих через тонкий стеклообразный образец. Моделирование проводилось с использованием программного обеспечения FLUKA, и образцы стекла были определены в карточке материалов на основе их элементного состава и измеренной плотности.

Моделирование было проведено для диапазона стандартных энергий от 15 КэВ до 15 МэВ. Кроме того, массовый коэффициент ослабления стекол матрицы был рассчитан непосредственно с использованием программного обеспечения XCOM для тех же значений энергии.

Другие параметры гамма-излучения, имеющие значение для экранирования и измерений, были рассчитаны с использованием соответствующих формул и программного обеспечения, аналогично предыдущим исследованиям.

$\frac{\mu}{\rho}$ представляет собой сумму вероятностей всех возможных взаимодействий гамма-излучения со средой. Для диапазона энергий, рассматриваемого в этой работе, фотоэлектрическое ($\frac{\sigma}{\rho}$), комптоновское рассеяние ($\frac{k}{\rho}$) и массовым коэффициентом поглощения ($\frac{\tau}{\rho}$) вносят значительный вклад в $\frac{\mu}{\rho}$ полученная из формулы (1):

$$\frac{\mu}{\rho} = \frac{\sigma}{\rho} + \frac{k}{\rho} + \frac{\tau}{\rho} \quad (1)$$

Следовательно, реакция $\frac{\mu}{\rho}$ стекол на энергию фотонов и химический состав зависит от этих коэффициентов частичного затухания. Значения массового коэффициента ослабления, полученные с помощью XCOM и FLUKA, согласуются в пределах 1,07%. Идеальное соответствие между обоими методами показывает, что геометрия FLUKA представляет собой схему передачи узкого луча. Таким образом, значения $\frac{\mu}{\rho}$, полученные с помощью FLUKA, были использованы для оценки других параметров экранирования, которые можно было вывести из них.

Значения $\frac{\mu}{\rho}$ колебались между 0,0329 и 54,1851 см²/г; 0,0329 и 53,7354 см²/г; 0,0328 и 53,6232 см²/г для концентраций Eu₂O₃ 0, 2 и 3 моль. % соответственно. Максимальные и минимальные результаты были отмечены при 15 кэВ, что является наименьшей рассматриваемой энергией, и 8 МэВ соответственно. Между точками максимума и минимума значение массового коэффициента ослабления последовательно уменьшается, за исключением значения 100 кэВ, где наблюдалось небольшое увеличение из-за К – линии поглощения атома Рb [6, с. 3]. На рисунке 2 и на рисунке 3 показана энергетическая зависимость линейного (μ) и массового ($\frac{\mu}{\rho}$) коэффициентов поглощения.

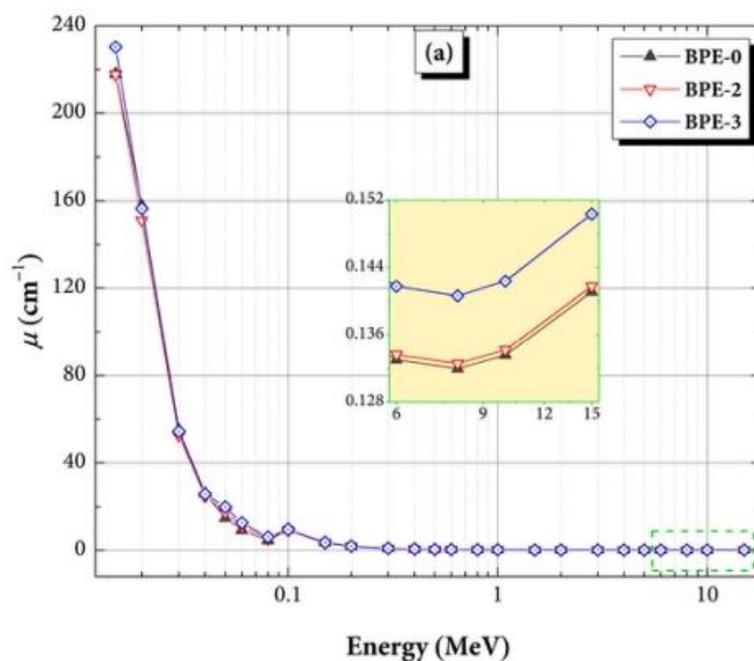


Рис. 2. Зависимость линейного коэффициента поглощения образцов ВРЕ-Х от энергии

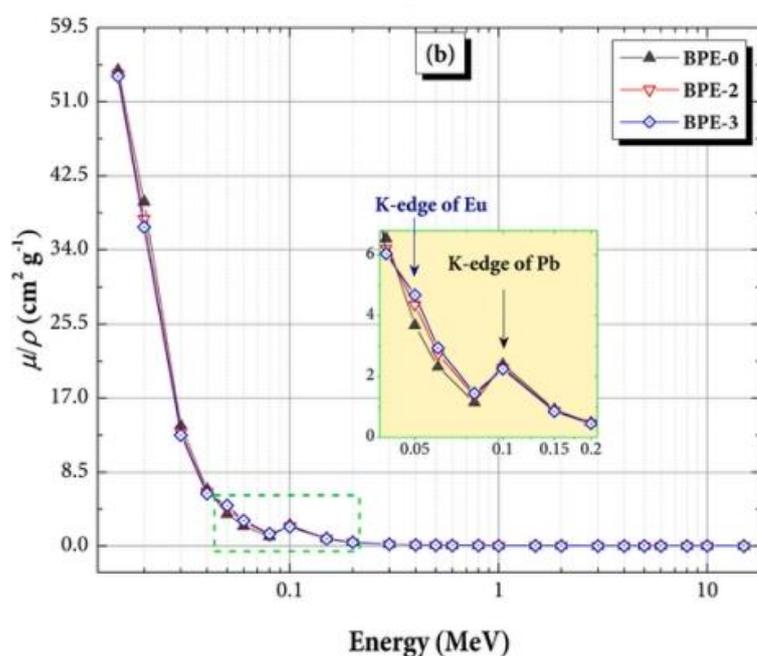


Рис. 3. Зависимость массового коэффициента поглощения образцов ВРЕ-Х от энергии

Изменения энергии этих двух величин аналогичны из-за линейной зависимости между ними. Тенденции изменения значений коэффициентов ослабления (КО) варьируются в зависимости от стекла. Стекла, содержащие Eu_2O_3 , имеют более высокое значение μ ,

тогда как для $\frac{\mu}{\rho}$ наблюдается обратная ситуация. Разница в тенденциях может быть объяснена плотностью стекла. Массовое значение (КО) нормализовано для плотности, в то время как значение μ – нет. Кроме того, более высокое массовое значение (КО) для РЬ по сравнению с Еи также повлияло на динамику $\frac{\mu}{\rho}$. Тенденция к уменьшению массы КО до 8 МэВ и небольшое увеличение для энергий выше 8 МэВ являются результатом значимости $\frac{\sigma}{\rho}$, $\frac{k}{\rho}$ и $\frac{\tau}{\rho}$ для каждой энергии. Ясно, что $\frac{\sigma}{\rho}$ и $\frac{k}{\rho}$ вносят значительный вклад в массу (КО) стекол при энергиях в пределах 8 МэВ, отсюда и тенденция к уменьшению $\frac{\mu}{\rho}$. $\frac{\tau}{\rho}$, с другой стороны, отвечает за незначительное увеличение массы (КО) для энергий выше 8 МэВ.

Помимо (КО), существуют и другие параметры, которые могут быть использованы для определения возможностей материалов по ослаблению и поглощению гамма излучения. Некоторыми из этих параметров являются слой половинного ослабления (СПО), λ , Z_{eff} и электронная плотность N_{eff} . (СПО) стекол по отношению к Eu_2O_3 и энергии гамма-излучения представлено на рисунке 4.

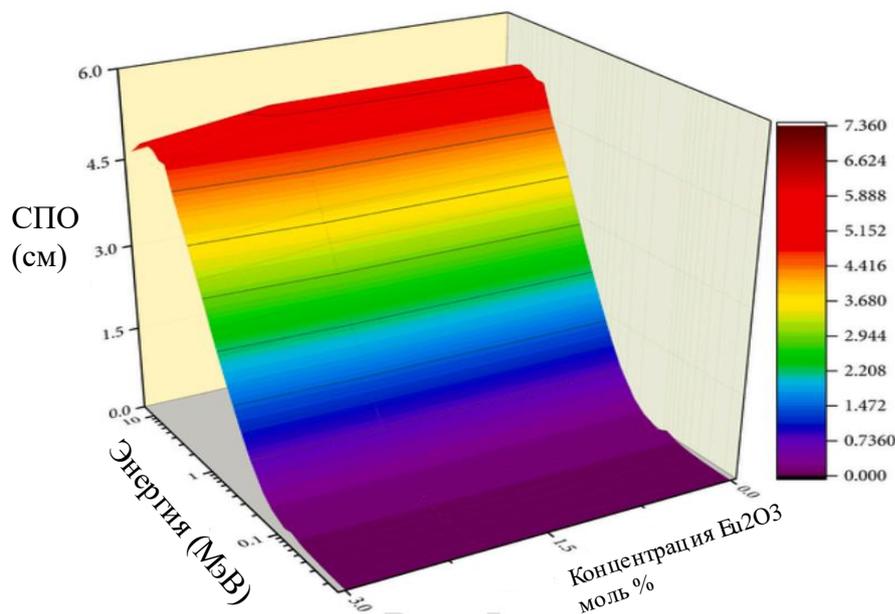


Рис. 4. Слой половинного ослабления (СПО) в зависимости от концентрации Еи и функции энергии фотонов в полученных стеклах ВРЕ-Х

(СПО) увеличивается с увеличением энергии гамма-излучения. Это показывает, что потенциал ослабления стекол уменьшается по мере того, как фотоны становятся более энергичными. Это связано с тем, что уменьшается вероятность взаимодействия ($\frac{\sigma}{\rho}$, $\frac{k}{\rho}$ и $\frac{\tau}{\rho}$) в стеклах.

Следовательно, для рассеивания фотонов с большей энергией требуются стекла большей толщины. Кроме того, с увеличением содержания Eu уменьшается (СПО). Это означает, что стекла становятся более эффективными в поглощении фотонов при увеличении содержания Eu_2O_3 . Кроме того, среднее расстояние, пройденное фотонами гамма-излучения между столкновениями, также называемое средней длиной свободного пробега λ , является величиной, которая часто используется для определения способности материалов поглощать фотоны [7, с.173-175]. Подобно (СПО), он также обратно пропорционален (КО).

Это означает, что более эффективный поглотитель гамма-фотонов имеет более короткий свободный пробег. Диаметр стекол варьируется от 0,00046 до 7,5771 см для ВРЕ-0, от 0,00046 до 7,5426 см для ВРЕ-2 и от 0,00045 до 7,111 см для ВРЕ-3. Очевидно, что благодаря меньшей длине свободного пробега при каждой энергии гамма-излучения образец ВРЕ-3 поглощает фотоны лучше, чем два других стекла ВРЕ-Х. Таким образом, добавление Eu_2O_3 в стеклянную систему повышает эффективность защиты боратного стекла от гамма-излучения.

Благодаря своему превосходному экранирующему потенциалу среди стекол ВРЕ-Х, ВРЕ-3 был сравнен с различными классами других известных материалов по значениям λ при различных энергиях гамма-излучения, как показано на рисунке 5.

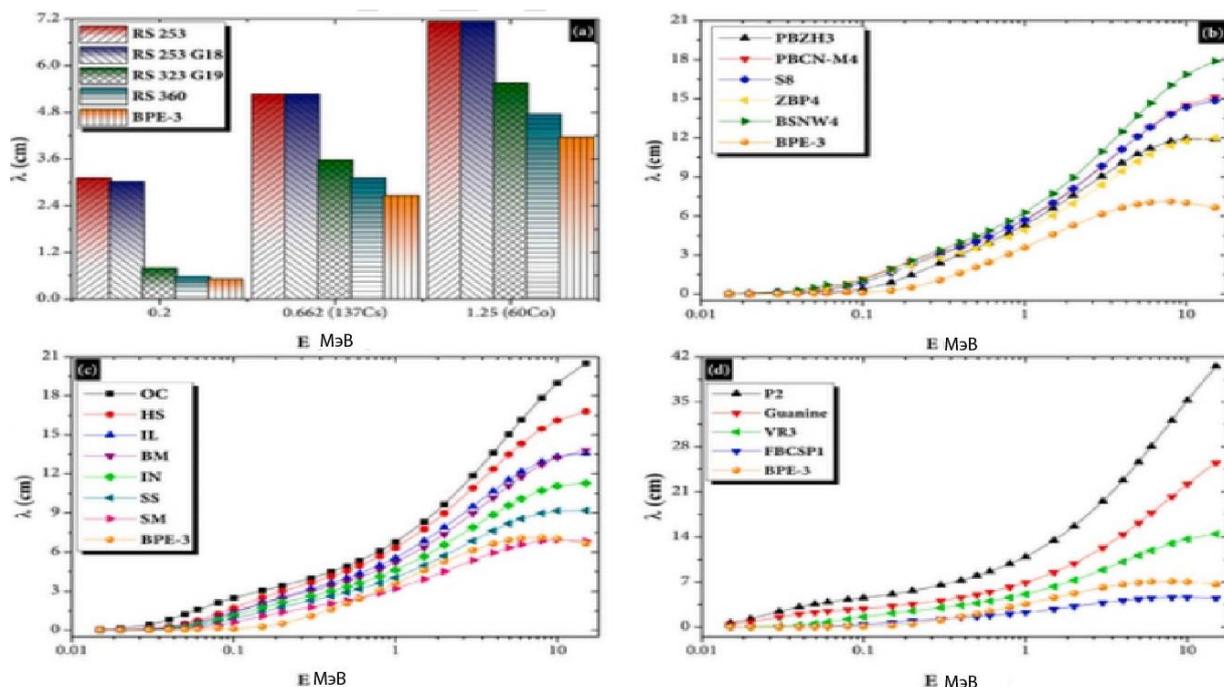


Рис. 5. Сравнение параметра средней длины свободного пробега (λ) полученного образца ВРЕ-3 с параметрами: (а)-коммерческих радиационно-защитных стекол SCHOTT[8, с.516], (b) некоторых стеклянных систем[9, с.124], (с) стандартного защитного бетона[10, с.414] и (d) полимерных и композиционных материалов[11, с. 776]

На рисунке 5 (а) экранирующий потенциал ВРЕ-3 сравнивается с потенциалом коммерческих экранирующих стекол SCHOTT (а именно, RS-253, RS-253-G18, RS-323-G19 и RS-360) при трех дискретных энергиях (0,2, 0,662, и 1,25 МэВ). На рисунке показано, что ВРЕ-3 имеет более короткую длину свободного пробега при трех энергиях, что указывает на то, что стекло ВРЕ-3 обладает лучшей эффективностью поглощения фотонов и может использоваться вместо обычных стекол в качестве прозрачного стеклянного экрана или для хранения лабораторных гамма источников. На рисунке 5 (b) показано, что значения λ для ВРЕ-3 меньше по сравнению с некоторыми известными стеклянными экранами, такими как PBZH3 [8, с.516-517], PBCN-M4 [9, с. 124], S8 [10, с. 414], ZBP4 [11, с.776] и BSNW4 [12, с. 111].

Очевидно, что стекло ВРЕ-3 поглощает гамма-излучение лучше, чем эти стандартные стеклянные экраны. По сравнению с различными образцами легких и тяжелых бетонов (обычный (OC), гематит-серпентиновый (HS), ильменит-лимонитовый (IL), базальт-магнетитовый (BM), ильменитовый (IN), металлоломный (SS) и сталемагнетитовый (SM) бетон более в широком диапазоне энергий

(15 КэВ–15 МэВ), показанном на рисунке 5 (с), экранирующая способность выше, чем у всех образцов бетона, за исключением тяжелого бетона SM, который имеет сравнимую длину свободного пробега как у ВРЕ-3, особенно при энергиях выше 1 МэВ.

Оптическая прозрачность ВРЕ-3, а также его превосходный коэффициент поглощения делают его более подходящим для защиты от радиации, чем бетон.

На рисунке 5 (d) приведены зависимости значений λ полимера Р2, гуанинового нуклеотида, породы VR3, сплава FBCSP1 и ВРЕ-3 от энергии фотонов. На рисунке показано, что только сплав FBCSP1 имеет сопоставимые поперечные сечения поглощения фотонов при энергиях ниже 1 МэВ. При более высоких энергиях эффективность экранирования сплава FBCSP1, по-видимому, выше, чем у ВРЕ-3. Однако непрозрачность сплава может быть ограничением, которое делает ВРЕ-3 предпочтительным в определенных областях применения.

Стекло ВРЕ-3 является предпочтительным защитным материалом по сравнению с широким спектром защитных материалов с точки зрения его экранирующей способности и оптической прозрачности. Чтобы понять и проанализировать влияние химического состава на поперечное сечение взаимодействия фотонов в композитном материале, пригодятся эффективный атомный номер Z_{eff} и электронная плотность N_{eff} .

Значения Z_{eff} и N_{eff} , рассчитанные с использованием (КО) массы в соответствующих уравнениях, находятся в диапазоне 13,42–65,17 и $2,92 \times 10^{23}$ – $14,19 \times 10^{23}$ электрон/г для ВРЕ-1, 13,49–63,76 и $2,91 \times 10^{23}$ – $13,76 \times 10^{23}$ электрон/г для ВРЕ-2, и 13,52–63,04 и $2,91 \times 10^{23}$ – $13,55 \times 10^{23}$ электрон/г для ВРЕ-3.

Диапазон является показателем разнообразия различных атомов, представленных в стеклах. Кроме того, нижняя и верхняя границы этих диапазонов определяются атомным номером и электронной плотностью атомов, присутствующих в образцах. Изменения двух величин в зависимости от энергии показаны на рисунке 6 (а) и (b) для Z_{eff} и N_{eff} соответственно.

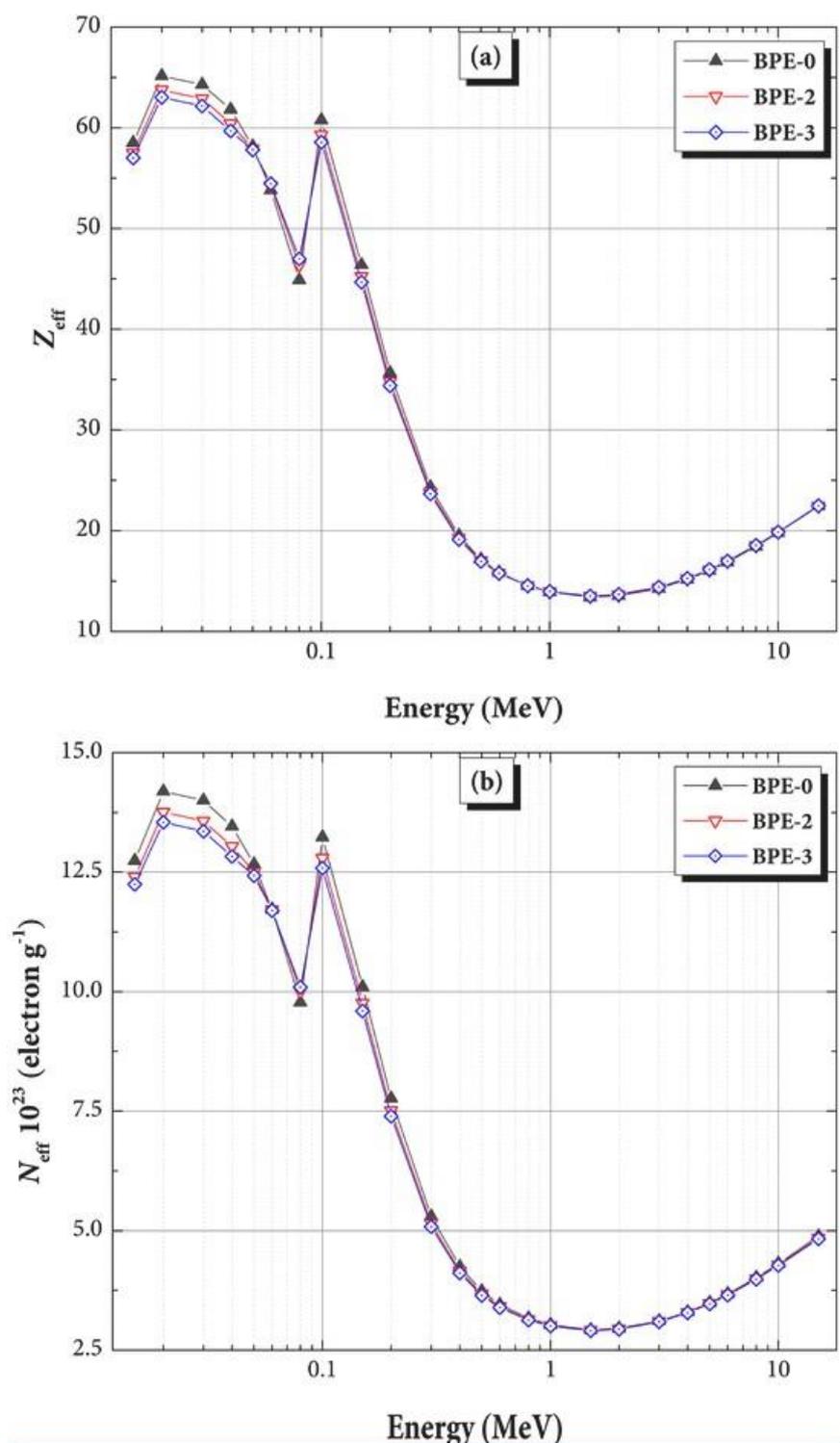


Рис. 6. (а) Эффективный атомный номер и (б) эффективная электронная плотность полученных стекол ВРЕ-Х с различными энергиями фотонов

Минимальные значения этих двух величин были получены при 1,5 МэВ для всех стекол из-за поперечного сечения комптоновского рассеяния, которые изменяются менее существенно в зависимости от изменения химического состава. Самые высокие значения были

получены на низкоэнергетическом конце энергетического диапазона из-за взаимодействия с фотоэлектрическим эффектом. Более поздний подъем в верхней части энергетического спектра может быть объяснен увеличением вероятности образования пар. Зависимости поперечных сечений трех фундаментальных процессов взаимодействия, упомянутых в уравнении (1) от энергии и атомного номера, выглядят следующим образом в формулы (2), (3), (4):

$$\sigma \propto Z^5 E_\gamma^{-3.5} \quad (2);$$

$$\tau \propto Z E_\gamma^{-1} \quad (3);$$

$$k \propto Z^2 (\ln E_\gamma)^{0.5} \quad (4);$$

Эти уравнения объясняют тенденцию изменения значений Z_{eff} и N_{eff} среди образцов, а также изменения их значений в зависимости от энергии фотонов. Более высокий атомный номер Z у Pb, в отличие от Eu, гарантирует, что тонкие линии, существующие между значениями Z_{eff} и N_{eff} , следуют порядку ВРЕ-1 > ВРЕ-2 > ВРЕ-3.

Когда фотоны попадают на материал, часть фотонов полностью поглощается средой, в то время как некоторые из них создают вторичные фотоны, которые проходят через материал. При оценке дозы гамма-излучения необходимо иметь представление о доле поглощенных фотонов в среде. Массовый коэффициент поглощения энергии ($\frac{\mu_{en}}{\rho}$) является важным параметром, который отражает количество поглощенных средой фотонов и помогает рассчитать дозу гамма-излучения.

Расчетные значения $\frac{\mu_{en}}{\rho}$, полученные с использованием правила суммирования, находятся в диапазоне 0,021–44,092 см²/г, 0,021–44,267 см²/г и 0,020–44,351 см²/г для ВРЕ-1, ВРЕ-2 и ВРЕ-3 соответственно. Изменения массового коэффициента поглощения при увеличении энергии показаны на рисунке 7 (а).

Изменения $\frac{\mu_{en}}{\rho}$ аналогичны изменениям массы (КО), основанным на соотношении между ними, как показано в уравнении (5):

$$\frac{\mu_{en}}{\rho} = \frac{\mu}{\rho} \times \frac{E_{ab}}{E_\gamma} \quad , \quad (5)$$

где E_{ab} и E_{γ} – средняя поглощенная энергия фотона и энергия падающего гамма-излучения соответственно.

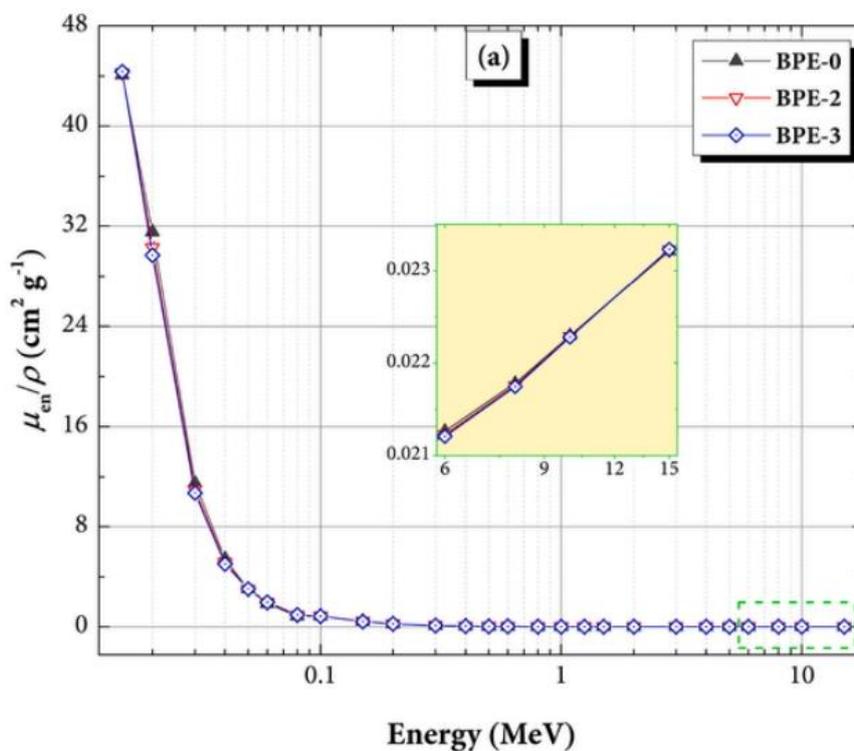


Рис. 7. (а) массовый коэффициент поглощения энергии произведенных стекол с различными энергиями фотонов

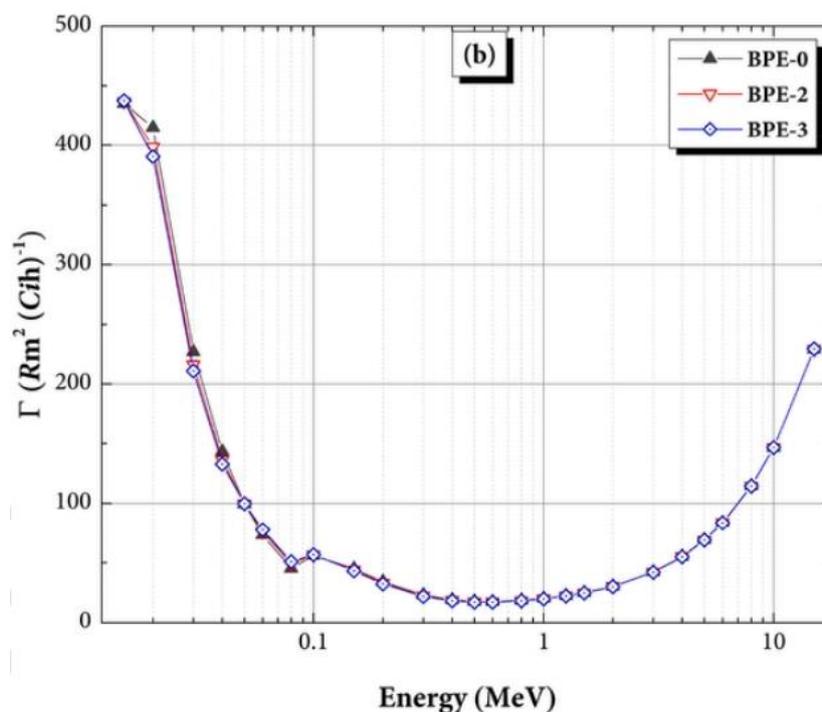


Рис. 7. (б) удельная постоянная гамма-излучения произведенных стекол с различными энергиями фотонов

Отношение $\frac{\mu_{en}}{\rho}$ к $\frac{\mu}{\rho}$ дает представление о доле поглощенной энергии. Удельная постоянная гамма-излучения Γ является еще одним параметром, полезным для измерения поглощенной дозы гамма-излучения. Изменения величины Γ показаны на рисунке 7(б). Минимальное и максимальное значения были получены при 600 КэВ и 15 КэВ соответственно. Соответствующие минимальное и максимальное значения постоянной гамма-излучения для ВРЕ-1, ВРЕ-2 и ВРЕ-3 составляют 17,76 Rm^2/Cihr и 424,98 Rm^2/Cihr , 17,35 Rm^2/Cihr и 436,70 Rm^2/Cihr и 17,15 Rm^2/Cihr и 437,53 Rm^2/Cihr соответственно.

Размеры стекол не сильно отличаются друг от друга. Следовательно, диапазон концентраций Eu_2O_3 в стеклах не оказал существенного влияния на их удельную гамма-постоянную. Мощность поглощенной дозы D_r , обусловленная поглощением гамма-излучения тремя стеклами толщиной 1 мм, 5 мм, 10 мм и 15 мм, показана как функция энергии фотонов на рисунке 8.

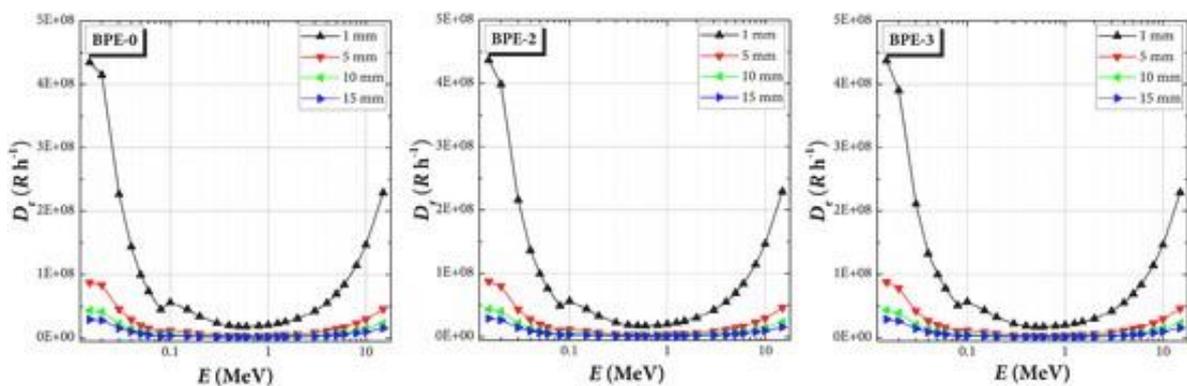


Рис. 8. Мощность дозы гамма-излучения (D_r) при различных уровнях энергии фотонов для подготовленных стекол ВРЕ-Х

Экспоненциальное и геометрическое ослабление фотонов обеспечивает меньшую дозу излучения в более толстых стеклах. Для стекла толщиной 10 мм мощность дозы для фотонов с энергией 15 КэВ составляет около 43,5 мкР/ч, 43,7 мкР/ч и 43,8 мкР/ч для ВРЕ-1, ВРЕ-2 и ВРЕ-3 соответственно. То изменение мощности дозы по энергии обусловлено изменением значений Γ и $\frac{\mu_{en}}{\rho}$, следовательно, при одинаковых энергиях в стеклах наблюдаются незначительные различия в мощности поглощенной дозы.

До сих пор параметры взаимодействия фотонов, которые мы обсуждали, предполагали передачу узкого пучка. В некоторых

ситуациях используется режим передачи широким лучом. Чтобы учесть рассеяние фотонов в режиме передачи узким лучом, рассчитываются коэффициенты накопления фотонов (КНФ). Коэффициенты НФ позволяют использовать величины, рассчитанные в режиме передачи узкого луча, в случаях с широким лучом. Поглощение энергии и экспозиция НФ были оценены с помощью известного метода геометрической подгонки.

Эквивалентный атомный номер (Z_{eq}) был вычислен до поглощения и экспозиции. Значения Z_{eq} для ВРЕ-1, ВРЕ-2 и ВРЕ-3 при различных энергиях показаны на рисунке 9.

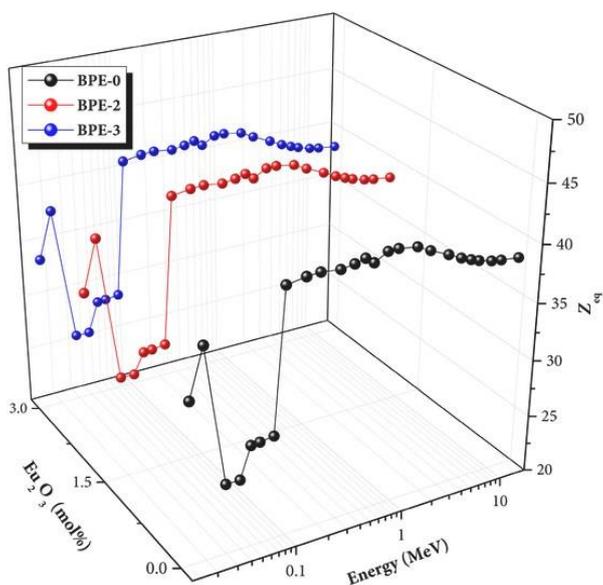


Рис.9. Эффективный атомный номер (Z_{eq}) полученных образцов ВРЕ-Х от значений энергии

Значения находятся в диапазоне 26,06 – 41,67, 26,62 – 41,87 и 26,06 – 41,68 для ВРЕ-1, ВРЕ2 и ВРЕ-3 соответственно. Этот диапазон представляет собой диапазон атомных номеров элементов, которые имеют эффективное рассеяние фотонов к поглощению. КУЭ и КНПЭ стекол показаны на рисунках 10 и 11, с учетом энергии и концентрации Eu_2O_3 , соответственно, для стекол толщиной от 1 до 40 мкм.

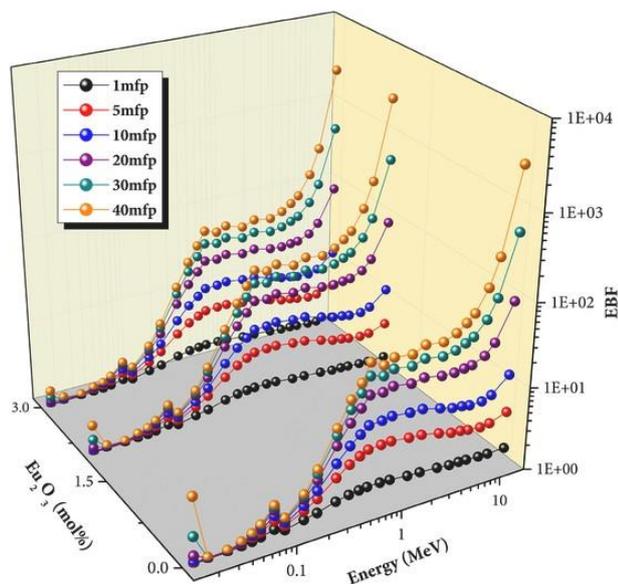


Рис.10. Зависимость коэффициентов усиления экспозиции (КУЭ) от энергии фотонов для стекол ВРЕ-Х

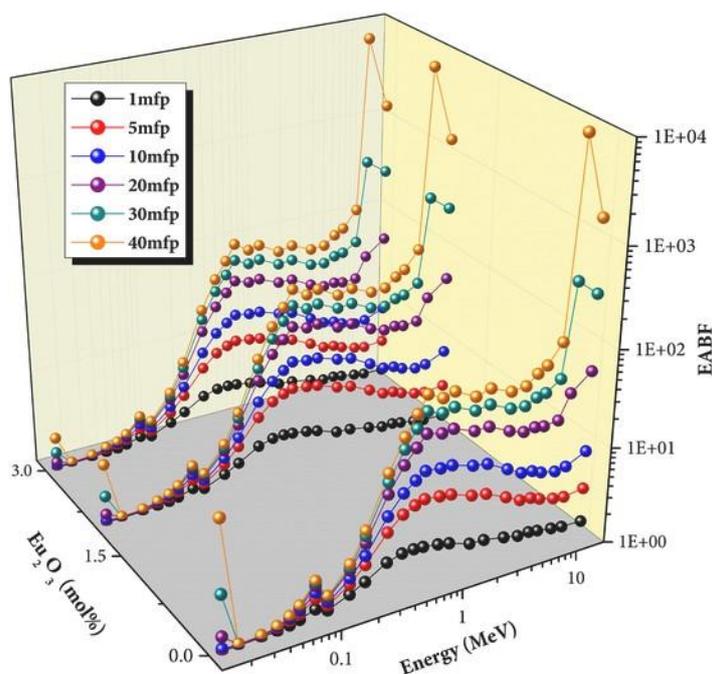


Рис.11. Зависимость коэффициента нарастания поглощения энергии (КНПЭ) от энергии фотонов для готовых стекол ВРЕ-Х

Значения НФ выше для стекол с более толстой поверхностью из-за повышенного или многократного рассеяния фотонов. Кроме того, НФ, как правило, выше в области энергий, где значительное некогерентное рассеяние, и близко к краям К-линии атомов, присутствующих в стеклах. Увеличение НФ в области высоких энергий связано с рассеянием фотонов, выделяющихся при аннигиляции электрон-позитронных пар друг с другом, особенно в

более толстых стеклах. Для сравнения, стекла, богатые Eu_2O_3 , имели несколько меньшие значения НФ.

Введение Eu_2O_3 в структуру боратного стекла подавляло рассеяние фотонов и, следовательно, улучшало защитные свойства стекол ВРЕ-Х от излучения. Наконец, исследование влияния Eu_2O_3 на боратное стекло позволяет получить представление о фундаментальной материаловедческой науке, в частности о взаимодействиях между различными компонентами и их влиянии как на оптические свойства, так и на свойства ослабления излучения.

Заключение

В данной работе были синтезированы и исследованы образцы боратного стекла, легированного европием в различных концентрациях, в соответствии с химическим уравнением:



где $x = 0; 2; 3$ мол. %. В этой работе исследовались свойства ослабления гамма-излучения боратного стекла, легированного ионами европия (Eu^{3+}). Результаты исследования показывают, что боратное стекло, легированное Eu^{3+} , обладает превосходными свойствами ослабления гамма-излучения, при этом наблюдается значительное снижение интенсивности гамма-излучения в диапазоне энергий от 100 КэВ до 1 МэВ. Были рассчитаны массовые коэффициенты ослабления излучения стекол, которые оказались выше, чем у обычных материалов для защиты от радиации, таких как свинец и бетон или полимерные материалы.

Было обнаружено, что свойства гамма затухания боратных стекол, легированных Eu^{3+} , зависят от концентрации ионов европия, причем более высокие концентрации приводят к более высоким массовым коэффициентам ослабления.

Значения массового коэффициента ослабления, полученные с помощью XCOM и FLUKA согласовывались в пределах 1,07%. Значения $\frac{\mu}{\rho}$ колебались между 0,0329 $\text{см}^2/\text{г}$ и 54,1851 $\text{см}^2/\text{г}$, 0,0329 $\text{см}^2/\text{г}$ и 53,7354 $\text{см}^2/\text{г}$ и 0,0328 $\text{см}^2/\text{г}$ и 53,6232 $\text{см}^2/\text{г}$ для концентраций Eu_2O_3 0,2,3 моль% соответственно. СПО уменьшался с увеличением содержания Eu, что означало, что стекла более эффективно поглощали фотоны при увеличении содержания Eu_2O_3 .

Диаметр стекол варьировался от 0,00046 до 7,5771 см для ВРЕ-0, от 0,00046 до 7,5426 см для ВРЕ-2, и 0,00045 – 7,111 см для ВРЕ-3. Расчетные значения $\frac{\mu_{en}}{\rho}$ находились в диапазоне 0,021–44,092 см²/г, 0,021–44,267 см²/г и 0,020–44,351 см²/г для ВРЕ-1, ВРЕ-2 и ВРЕ-3 соответственно. Для стекла толщиной 10 мм мощность дозы для фотонов с энергией 15 кэВ составляет около 43,5 мкР/ч, 43,7 мкР/ч и 43,8 мкР/ч для ВРЕ-1, ВРЕ-2 и ВРЕ-3 соответственно.

Введение Eu₂O₃ в структуру боратного стекла уменьшало рассеивание фотонов и, следовательно, улучшало защитные свойства стёкол ВРЕ-Х от гамма-излучения. Стекло ВРЕ-3 является предпочтительным экранирующим элементом по сравнению с широким спектром защитных материалов с точки зрения его экранирующей способности и оптической прозрачности.

Список литературы:

1. M.A. Alothman, Z.A. Alrowaili, A.M. Al-Baradi, O. Kilicoglu, C. Mutuwong, M.S. Al-Buriah, Elastic properties and radiation shielding ability of ZnO–P2O5/B2O3 glass system, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2021, с. 2 – 4
2. J. Singh, P. Kaur, P. Kaur, V. Kumar, M.S. Al-Buriah, N. Alfryyan, T. Singh, Optical and radiation shielding features for some phospho-silicate glasses, *Optik* 2022, с.140-169
3. Fedorov P. P., Luginina A. A., Popov A. I. *J. Fluor. Chem.*, 2015, vol. 172, с. 22—50. doi:10.1016/j.jfluchem.2015.01.009
4. J. Tauc., A. Menth and D. L. Wood. Optical and Magnetic Investigations of the Localized States in Semiconducting Glasses *Physical Review Letters*, 1970, с.749-752
5. X. Li., H. Zhu., J. Wei., K. Wang., E. Xu., Z. Li and D. Wu. Determination of band gaps of self-assembled carbon nanotube films using Tauc/Davis–Mott model. *Appl. Phys. A*, 2009, с. 341-344. doi.org/10.1007/s00339-009-5330-z
6. V. Dimitrov, S. Sakka. Electronic oxide polarizability and optical basicity of simple oxides. I, *Journal of Applied Physics*.1996, с. 3-4. doi.org/10.1063/1.360962
7. Huang X., Han S., Huang W., Liu X. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, vol. 42, pp. 173—201. doi: 10.1039/c2cs35288
8. Jin Y., Qin W., Zhang J. *J. Fluor. Chem.*, 2008, vol. 129, no. 6, pp. 515—518. doi:10.1016/j.jfluchem.2008.03.010
9. Lin, H, Yang, D, Liu, G, Ma, T, Zhai, B, An, Q, Yu, J, Wang, X, Liu, X and Pun, E.Y.B., 2005. Optical absorption and photoluminescence in Sm³⁺ and Eu³⁺ doped rare-earth borate glasses, *Journal of Luminescence*. 2005, с.121-128

10. Zhangdi Xu, Yujin Chen, Yanfu Lin, Xiaghong Gong, Effect of concentration on the spectral properties of Tm^{3+} ions in bismuth borate glasses, *J. Alloys Compd.* 481 2009 c. 411–416
11. M.S. Al-Buriahi, C. Sriwunkum, I. Boukhris, X-and gamma-rays attenuation properties of DNA nucleobases by using FLUKA simulation code, *Eur. Phys. J. Plus* 2021, c. 776
12. S. Arunkumar, K.A. Naseer, M. Yoosuf Ameen, K.A. Mahmoud, M.I. Sayyed, K. Marimuthu, D. James Silvia, R. Divina, Mohammed S. Alqahtani, Physical, structural, optical, and radiation screening studies on Dysprosium ions doped Niobium Bariumtelluroborate glasses, *Radiat. Phys. Chem.* 204. 2023, c. 110-112

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ БОРАТНОГО СТЕКЛА, ЛЕГИРОВАННОГО Eu^{3+} ИОНОВ

М.А. Марков, А. А. Николаев, В. В. Бобровский, Алаа Хаммуд*

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

Аннотация: В данной работе изучаются оптические и фотолюминесцентные свойства боратных стекол состава $50\text{B}_2\text{O}_3 - 15\text{Na}_2\text{O} - 15\text{ZnO} - (20-x)\text{PbO} - x\text{Eu}_2\text{O}_3$, где x варьируется от 0 до 3 мол. %. Стекла были закодированы в соответствии с концентрацией x следующим образом: ВРЕ-0; ВРЕ-2; ВРЕ-3 соответственно. Сырье, используемое для приготовления химической смеси, имеет высокую степень чистоты 99,99 %. Сначала была исследована прозрачность в диапазоне от 350 нм до 1100 нм. При введении Eu_2O_3 в химический состав стекла появляются полосы поглощения Eu^{3+} в ультрафиолетовый видимом диапазоне и уменьшается поглощение матрицы стекла. Образцы, легированные Eu^{3+} , демонстрируют яркую эмиссионную фотолюминесценцию в основном красного цвета. При возбуждении на 392 нм, фотолюминесценция, зарегистрированная в видимом спектре, показывает квантовые электронные переходы с возбужденных энергетических уровней в основное состояние. Уровень $\text{Eu}^{3+} \ ^5\text{D}_0 \rightarrow \ ^7\text{F}_0$ (при 578 нм); $\ ^5\text{D}_0 \rightarrow \ ^7\text{F}_1$ (при 590 нм) и $\ ^5\text{D}_0 \rightarrow \ ^7\text{F}_2$ (при 612 нм). Также было установлено время жизни флуоресценции, для трех образцов оно было практически одинаковое и составляло примерно 1.8 мс. По теоретическим расчетам, было выявлено, что с увеличением концентрации Eu энергия оптической запрещенной зоны увеличивалась, и ее значение находилось в пределах от 3 до 3,5 эВ.

Abstract: In this work, the optical and photo luminescent properties of borate glasses of the composition $50\text{B}_2\text{O}_3 - 15\text{Na}_2\text{O} - 15\text{ZnO} - (20-x)\text{PbO} - x\text{Eu}_2\text{O}_3$ are studied, where x varies from 0 to 3 mol.%. The glasses were encoded according to the concentration of x as follows: ВРЕ-0; ВРЕ-2; ВРЕ-3, respectively. The raw materials used to prepare the chemical mixture have a high purity of 99.99%. First, transparency was investigated in the range from 350 nm to 1100 nm. When Eu_2O_3 is introduced into the chemical composition of glass, absorption bands of Eu^{3+} appear in the ultraviolet visible range and the absorption of the glass matrix decreases. Samples doped with Eu^{3+} exhibit bright emission photoluminescence, mainly red in color. When excited at 392 nm, photoluminescence recorded in the visible spectrum shows quantum electronic transitions from excited energy levels to the ground state. The level of $\text{Eu}^{3+} \ ^5\text{D}_0 \rightarrow \ ^7\text{F}_0$ (at 578 nm); $\ ^5\text{D}_0 \rightarrow \ ^7\text{F}_1$ (at 590 nm) and $\ ^5\text{D}_0 \rightarrow \ ^7\text{F}_2$ (at 612 nm). The fluorescence lifetime was also determined, for three samples it was almost the same and was about 1.8 ms. According to theoretical calculations, it was found that

with an increase in the concentration of Eu, the energy of the optical band gap increased, and its value ranged from 3 to 3.5 eV.

Ключевые слова: синтез стекла, боратное стекло, фотолюминесценция, кинетика затухания, европий, запрещённая зона, прозрачность.

Keywords: synthesis of glass, borate glass, photoluminescence, attenuation kinetics, europium, band gap, transparency.

Введение

Ионы редкоземельных элементов (РЗЭ), такие как европий (Eu^{3+}), широко используются в качестве люминесцентных центров в различных материалах, включая стекло, керамику и полимеры, благодаря своим уникальным оптическим свойствам. Легирование РЗЭ позволяет улучшить механические свойства материалов, повысить их твердость, прочность и износостойкость. Это особенно актуально для металлов, где РЗЭ, как правило, образуют твердые растворы, укрепляющие материал и повышающие его устойчивость к разрушению [1, с.187]. Среди этих материалов боратные стекла привлекли значительное внимание в последние годы как многообещающая матрица-носитель для ионов РЗЭ благодаря их превосходной термостойкости, высокой прозрачности и простоте изготовления [2, с. 697]. В частности, боратные стекла, легированные Eu^{3+} , широко изучались на предмет их потенциального применения в оптоэлектронных устройствах, лазерах и оптических усилителях [3].

Боратные стекла, основанные на оксиде бора (B_2O_3), представляют собой класс аморфных материалов, обладающих уникальными физическими свойствами, которые делают их ценными для различных применений. Оксид бора обладает относительно низкой температурой плавления, что облегчает его обработку и синтез. Одним из ключевых преимуществ боратных стекол является их низкий коэффициент теплового расширения по сравнению с другими типами стекол, что повышает их устойчивость к температурным перепадам [4, с.3].

Несмотря на растущий интерес к боратым стеклам, легированным европием, по-прежнему существует потребность во всестороннем понимании их фотолюминесцентных и оптических свойств, включая влияние концентрации Eu^{3+} , состава стекла и термической обработки на их люминесцентные характеристики. Кроме того, разработка высокоэффективных боратных стекол, легированных Eu^{3+} , с улучшенной эффективностью люминесценции,

стабильностью и чистотой цвета имеет важное значение для их практического применения [5, с. 35].

В этом исследовании исследуются фотолюминесцентные и оптические свойства боратных стекол, легированных Eu^{3+} . Изучается влияние концентрации европия на характеристики люминесценции, спектры поглощения и энергию оптической запрещенной зоны стекол. Также изучается кинетика затухания фотолюминесценции, чтобы понять механизмы затухания свечения. Результаты этого исследования дают новое представление о фотолюминесцентных и оптических свойствах боратных стекол, легированных Eu^{3+} , и демонстрируют их потенциал для использования в различных оптоэлектронных устройствах.

1. Эксперимент

1.1 Синтез боратного стекла

Образцы стекла были приготовлены в соответствии со следующим химическим уравнением:



где $x = 0; 2; 3$ мол.%. Образцы были закодированы в соответствии с концентрацией x следующим образом: ВРЕ-0; ВРЕ-2; ВРЕ-3 соответственно. Сырье, используемое для приготовления химической смеси, имеет высокую степень чистоты 99,99% H_3BO_3 ; Na_2CO_3 ; ZnO ; PbO ; Eu_2O_3 .

Боратные стекла, легированные Eu^{3+} , были изготовлены методом закалки расплава. Стадии приготовления стекольной шихты выполняются в следующем порядке. Сначала образцы высушивали от любой потенциальной влаги в электропечи при 300°C в течение 12 часов, кроме Eu_2O_3 при 1000°C . Все виды помещали с помощью платиновых тиглей в электрическую печь и смесь плавил при температуре 950°C (ориентировочно, температура плавления зависит от концентрации примесей), затем быстро охлаждали до 400°C , после чего выдерживали образцы, сформированные при этой температуре в течение примерно 3 часов для удаления любых напряжений внутри стекла, затем медленно охлаждали до комнатной температуры.

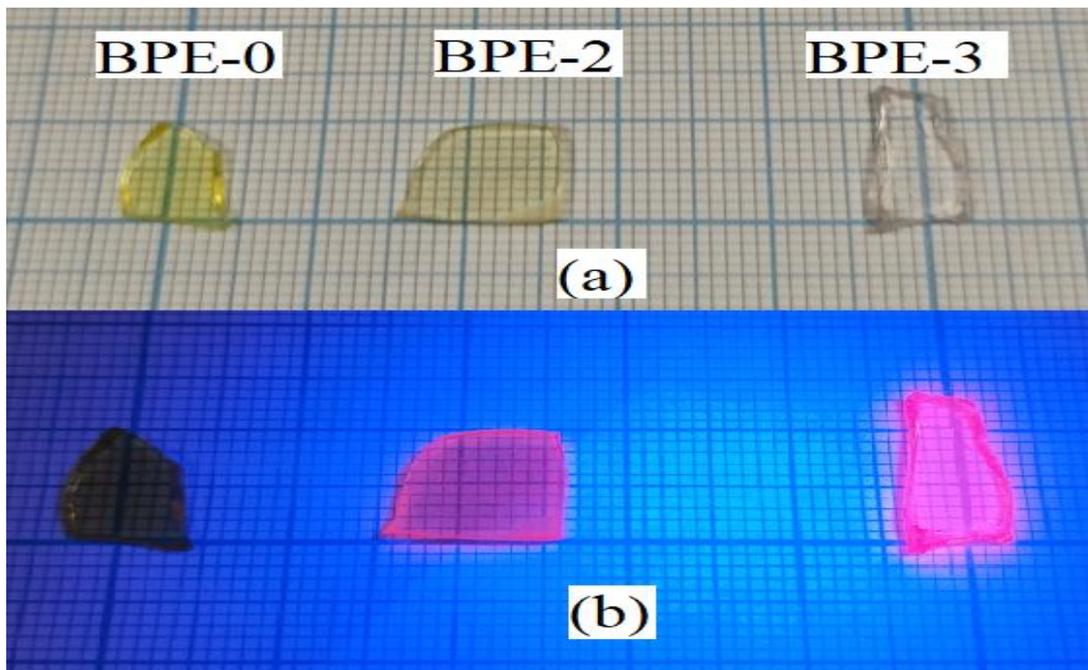


Рис. 1. (а) Синтезированные образцы боратного стекла; (б) Полученное стекло при УФ-возбуждении

1.2 Измерения и результаты

Сначала была исследована прозрачность полученных материалов с помощью прибора (Hitachi U-3900) в диапазоне от 350 нм до 1100 нм. Из рисунков 2 и 3 было установлено, что с уменьшением концентрации свинца в образцах стекла уменьшается поглощение стеклянной матрицей для (УФ-видимых) лучей, для образца ВРЕ-0 показано, что стеклянная матрица поглощает до 475 нм, в остальной части зарегистрированного спектра показывает полную прозрачность. При введении Eu_2O_3 в химический состав стекла появляются полосы поглощения Eu^{3+} в ультрафиолетовый видимом диапазоне и уменьшается поглощение матрицы стекла для длин волн, а для образца ВРЕ-3 – линии поглощения элемента проявляются отчетливо и независимо от поля поглощения стеклянной матрицы, в то время как для образца ВРЕ-2 происходит перемешивание между областями поглощения как матрицы, так и ионов элементов, поэтому с увеличением концентрации Eu^{3+} эти полосы поглощения увеличиваются. Квантово-электронные переходы происходят с уровня основного состояния ионов Eu^{3+} ($7F_0$) на следующие энергетические уровни: $7F_0 \rightarrow 5D_4$ (при 360 нм); $7F_0 \rightarrow 5G_2$ (при 378 нм); $7F_0 \rightarrow 5L_6$ (при 392 нм); $7F_0 \rightarrow 5D_3$ (при 413 нм); $7F_0 \rightarrow 5D_2$ (при 465 нм); $7F_0 \rightarrow 5D_1$ (при 530 нм) и $7F_0 \rightarrow 5D_0$ (при 580 нм), как показано на рисунке 3.

При возбуждении на 392 нм, в соответствии рисунком 4, фотолюминесценция, зарегистрированная в видимом спектре, показывает квантовые электронные переходы с возбужденных энергетических уровней в основное состояние. Уровень $\text{Eu}^{3+} \ ^5\text{D}_0 \rightarrow \ ^7\text{F}_0$ (при 578 нм); $\ ^5\text{D}_0 \rightarrow \ ^7\text{F}_1$ (при 590 нм) и $\ ^5\text{D}_0 \rightarrow \ ^7\text{F}_2$ (при 612 нм).

Образцы, легированные Eu^{3+} , демонстрируют яркую эмиссионную фотолюминесценцию в основном красного цвета, как показано на рисунке 1 (б) при УФ-возбуждении. Особенно образец ВРЕ-3, и это связано с интенсивностью линий поглощения из-за высокой концентрации Eu^{3+} . Ионы с эффективной передачей энергии без тепловыделения, а с другой стороны, независимость этих абсорбционных активных центров от площади поглощения стеклянной матрицы.

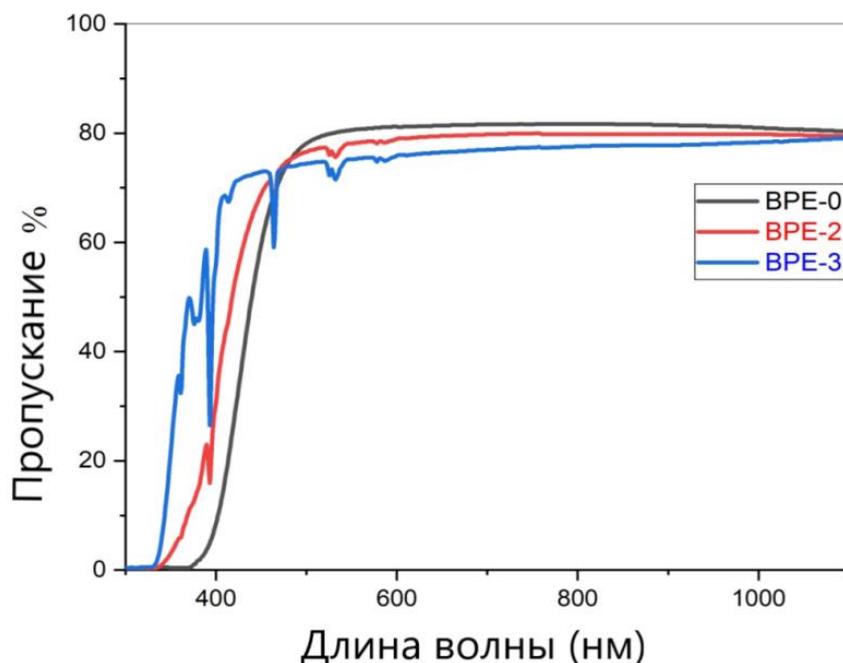


Рис. 2. Спектры оптического пропускания образцов стекла с различной концентрацией Eu_2O_3 в УФ-видимой-ближней ИК области

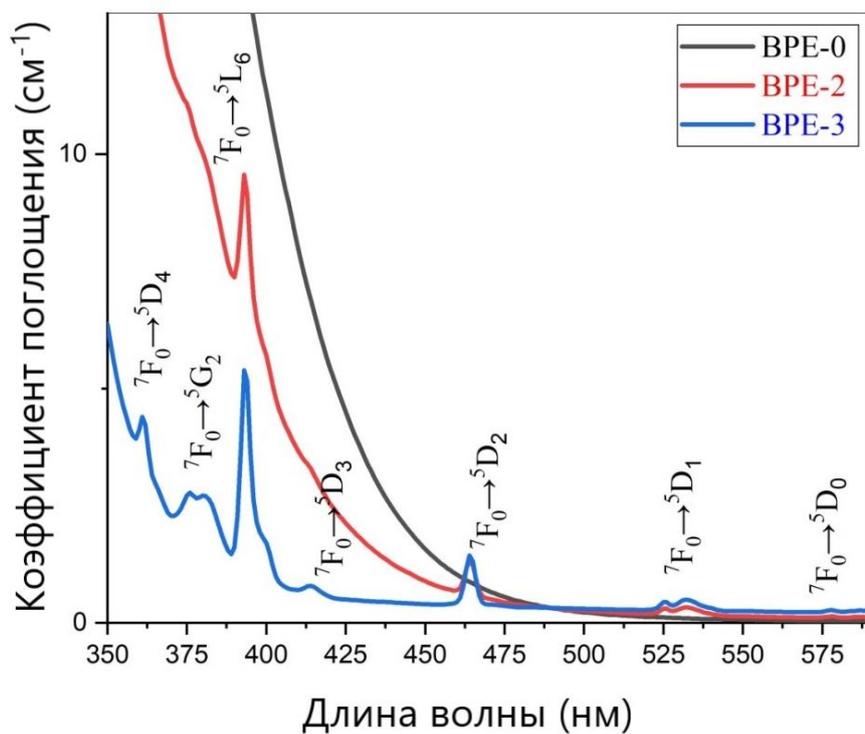


Рис. 3. Коэффициент поглощения УФ-видимого света образцами боратного стекла при изменении концентрации Eu_2O_3

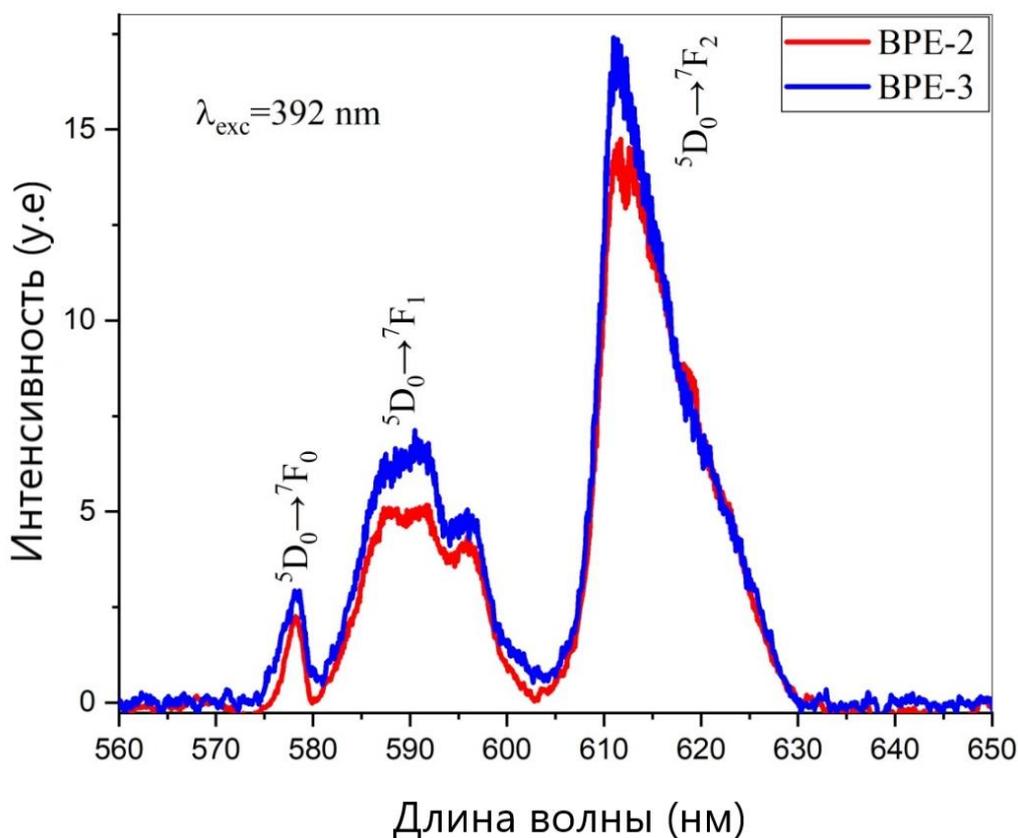


Рис. 4. Спектры видимой фотолюминесценции боратного стекла, легированного ионами Eu^{3+}

Кинетические спектры возбуждения и затухания снимали на спектрофлуориметре ФЛЮОРАТ-02-Панорамный спектрофлуориметр. На рисунке 5 показан спектр возбуждения стекол, легированных ионами Eu^{3+} , с эмиссионной фотолюминесценцией на длине волны 612 нм. Указаны возбужденные переходы для Eu^{3+} , кроме того, видно, что внутри стеклянной матрицы имеется широкая возбужденная полоса при 280 нм, соответствующая полосам переноса заряда Eu^{3+} и O^{2-} .

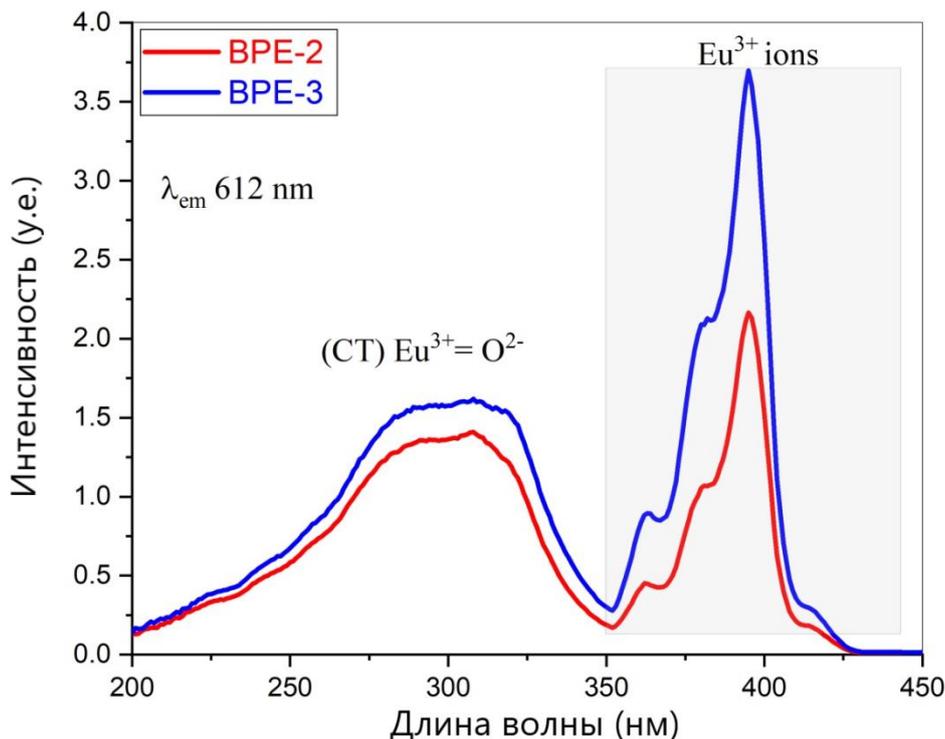


Рис. 5. Спектры возбуждения стекол ВРЕ, легированных ионами Eu^{3+}

Кинетику затухания фотолюминесценции стекла исследовали при 300К при различном возбуждении с регистрацией люминесценции при 612 нм. При возбуждении в стеклянной матрице на 280 нм, а также при возбуждении непосредственно ионами Eu^{3+} на 392 нм (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$) было установлено, что время жизни флуоресценции практически одинаково и составляет около 1,8 мс, в соответствии рисунком 16, который подтверждает, что существует несколько вариантов возбуждения для получения излучения красного света. Кроме того, передача энергии фотонов из стеклянной матрицы (280 нм) на энергетические уровни ионов Eu^{3+} (начиная с 365 нм в УФ-диапазоне) осуществляется с высокой квантовой эффективностью и без термического преобразования. В целом, поглощение стекла,

легированным Eu, высокоэнергетического ионизированного ультрафиолетового излучения и его эффективное преобразование в красное излучение является важным источником радиационной защиты.

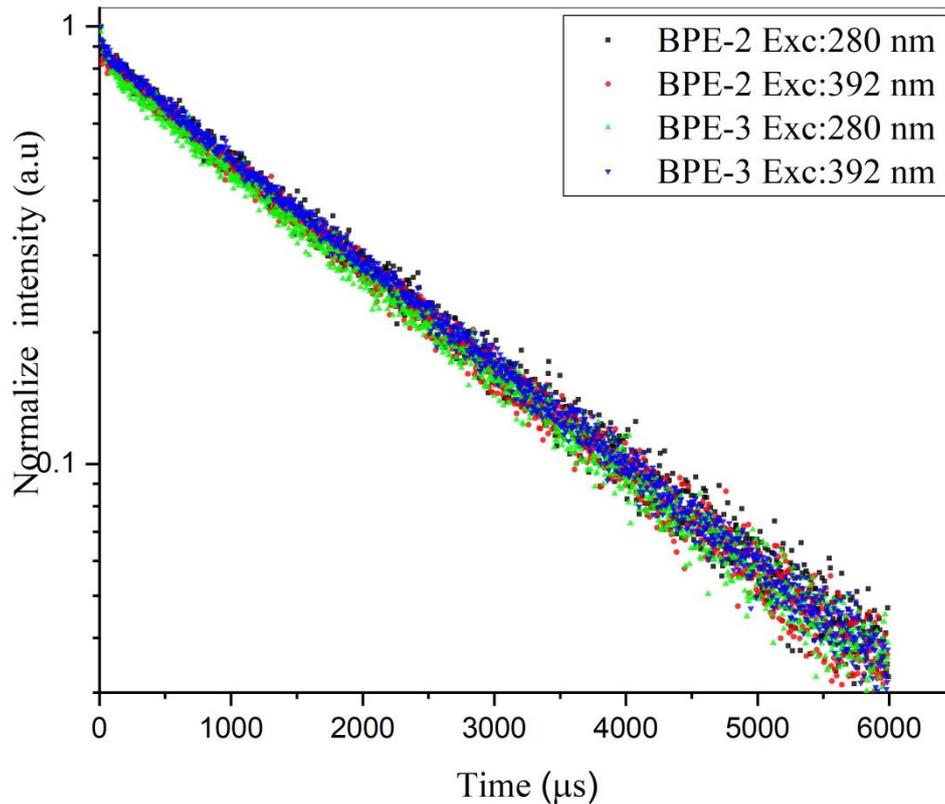


Рис. 6. Кинетика затухания люминесценции на длине волны 612 нм при различном возбуждении $\lambda_{\text{возб}}$

Для определения оптической ширины запрещенной зоны, а также оптического показателя преломления используются следующие формулы (1) и (2):

$$(ah\nu)^\gamma = \beta(h\nu - E_g) \quad (1)$$

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

где

$\gamma = 2$ для разрешенных прямых переходов; например, оптическая запрещенная зона;

β — константа пропорциональности, для стекла равна единице;

ν — частота;

α — коэффициент поглощения;
 h — коэффициент Планка;
 n — оптический показатель преломления.

На рисунке 7 видно, что с увеличением концентрации Eu^{3+} энергия оптической запрещенной зоны увеличивалась, так как ее значение находилось в пределах от 3 до 3,5 электрон-вольт (эВ), по формуле 2 наблюдалось уменьшение показателя преломления при увеличении концентрации Eu^{3+} , и это можно объяснить уменьшением оксида свинца, из-за его высокого показателя преломления. Оптические параметры стекла, извлеченного из предыдущих анализов, представлены в таблице 1.

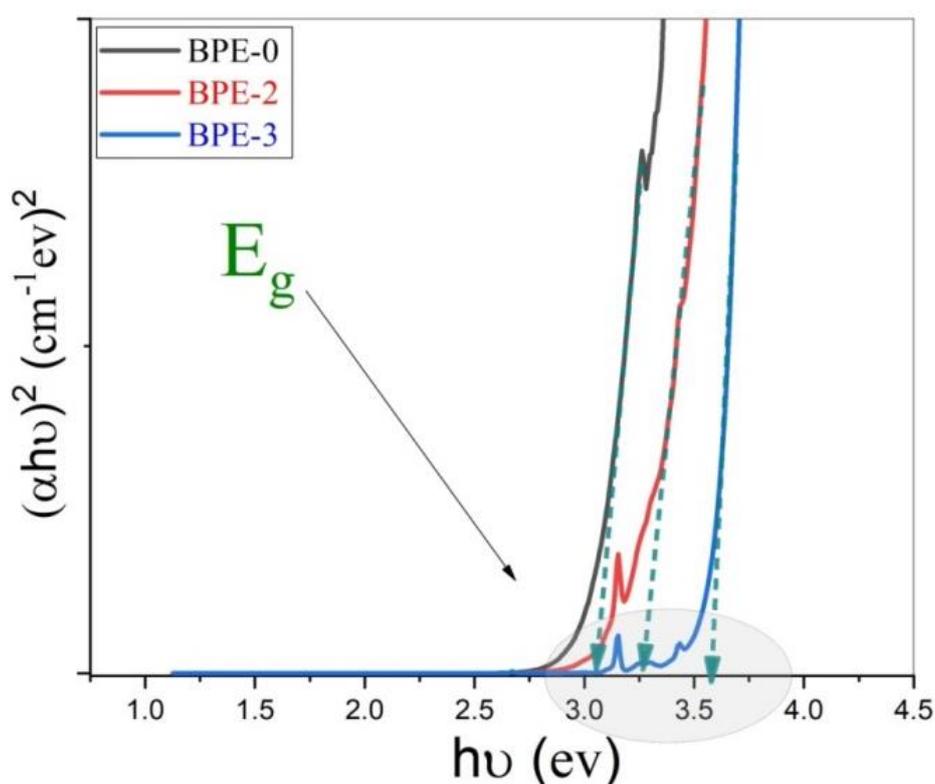


Рис. 7. График зависимости ширины запрещенной зоны от концентрации Eu^{3+}

Таблица 1. Оптические свойства боратного стекла, легированного Eu^{3+}

Код стекла	E_g (эВ)	n	τ_f (мс)
ВРЕ-0	3.044	2.385	—
ВРЕ-2	3.267	2.328	1.77 для λ_{exc} то 280 nm 1.78 для λ_{exc} то 392 nm
ВРЕ-3	3.578	2.256	1.76 для λ_{exc} то 280 nm 1.79 для λ_{exc} то 392 nm

Заключение

В данной работе были синтезированы и исследованы образцы боратного стекла, легированного европием в различных концентрациях, в соответствии с химическим уравнением:



где $x = 0; 2; 3$ мол.%. Стекла демонстрируют сильное красное излучение при длине волны 612 нм, соответствующее переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ионов Eu^{3+} , с высокой интенсивностью люминесценции и длительным временем затухания - 1,8 мс. Спектры поглощения показывают, что при увеличении концентрации европия в образцах, увеличивается и поглощение в ультрафиолетовом-видимом диапазоне. Было установлено, что энергия оптической запрещенной зоны очков увеличивалась с увеличением концентрации европия и составляла от 3 до 3.5 эВ. Результаты этого исследования показывают, что фотолюминесцентные и оптические свойства стекол сильно зависят от концентрации Eu^{3+} . Результаты этого исследования демонстрируют потенциал боратных стекол, легированных Eu^{3+} , для использования в различных областях применения, включая квантовую электронику, оптоэлектронные устройства и биомедицинскую визуализацию.

Список литературы

1 Massari Stefania. Rare earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies. // Blockchain and Central and Eastern Europe Forum: BPM 2012 Blockchain and CEE Forum, Vienna, Austria, September 1–6, 2012. с.180 – 195.

2 Осипов А.А, Осипова Л.М. // Низкочастотное рассеяние света и надструктурные группировки в щелочноборатных стеклах // Физика и химия стекла, 2022, т.48, с. 695-699.

3 Раков Э. Г. Редкоземельные элементы // Большая российская энциклопедия: научно-образовательный портал – URL: <https://bigenc.ru/c/redkozemel-nye-elementy-a898d8/?v=7992166>. – Дата обращения: 17.05.2024.

4 G. Lakshminarayana, Ashok Kumar, H.O. Tekin, Shams Am Issa, M.S. Al-Buriah, Dong-Eun Lee, Jonghun Yoon, Taejoon Park, Binary B₂O₃–Bi₂O₃ glasses: scrutinization of directly and indirectly ionizing radiations shielding abilities, J. Mater. Res. Technol.2020, с. 3-6.

5 Ивановских К.В. Люминесцентная спектроскопия кристаллов, легированных редкоземельными ионами. Учебное пособие. 2007, с. 35.

Работа выполнена на оборудовании НОЦ "Диагностика структуры и свойств наноматериалов" ЦКП ФГБОУ ВО "Кубанский государственный университет".

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ И МЕХАНИЗМА ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ В ОБРАЗЦАХ БОРАТНЫХ СТЕКОЛ, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ ТЕРБИЯ И ИТТЕРБИЯ

Э. А. Оганесян, В. В. Бобровский, А.С. Котляров, С.А. Аванесов, Алаа Хаммуд*

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

Аннотация: В данной работе были синтезированы четыре образца боратного стекла следующего состава: 75 моль процент оксида бора, 10 моль процент оксида лития, (15-х-у) моль процент оксида свинца, х моль процент оксида иттербия и у моль процент оксида тербия, где х принимает значения 1 и 2, а $y = 0, 1, 2$. Образцы, получившие обозначения LPB10, LPB11, LPB12 и LPB21, были изготовлены с использованием оксидов высокой чистоты (99,9%) методом закалки из расплава. В ходе работы были исследованы их фотолюминесцентные свойства путем анализа спектров возбуждения и излучения, кинетики затухания, а также был изучен механизм передачи энергии между ионами редкоземельных активаторов. Спектры возбуждения демонстрировали специфические полосы поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях, которые относятся к ионам тербия (Tb^{3+}). В спектрах фотолюминесценции наблюдались характерные пики излучения, соответствующие переходам ионов тербия (Tb^{3+}) и иттербия (Yb^{3+}). Интенсивность фотолюминесценции образцов зависела как от концентрации легирующих материалов, так и от процессов переноса энергии. Данные о кинетике затухания позволили получить представление о времени жизни люминесценции и эффективности передачи энергии между ионами активаторов. Результаты исследований подчеркивают потенциал данных образцов боратных стекол для применения в фотонике и оптоэлектронике.

Abstract: In this study, four borate glass samples with the following composition were synthesized: 75 mol% boron oxide, 10 mol% lithium oxide, (15-x-y) mol% lead oxide, x mol% ytterbium oxide, and y mol% terbium oxide, where x takes values of 1 and 2, and $y = 0, 1, 2$. The samples, named as LPB10, LPB11, LPB12, and LPB21, were prepared using high-purity oxides (99.9%) through the melt quenching technique. The photoluminescent properties of these samples were investigated by analyzing excitation and emission spectra, time decay curves, and the energy transfer mechanism between rare earth activator ions. The excitation spectra demonstrated specific absorption bands in the ultraviolet and visible regions, corresponding to terbium (Tb^{3+}) ions. The photoluminescence spectra revealed characteristic emission peaks associated with the transitions of terbium (Tb^{3+}) and ytterbium (Yb^{3+}) ions. The photoluminescence intensity of the samples was

influenced by both the concentration of the doping materials and the energy transfer processes. Time decay data provided insights into the luminescence lifetimes and the efficiency of energy transfer between the activator ions. The results underscore the potential of these borate glass samples for applications in photonics and optoelectronics.

Ключевые слова: синтез стекла, боратное стекло, фотолюминесценция, спектры возбуждения, спектры излучения, кинетика затухания, редкоземельные элементы, перенос энергии, активаторы.

Keywords: glass synthesis, borate glass, photoluminescence, excitation spectra, emission spectra, time decay curves, rare earth elements, energy transfer, activators.

Введение

Боратные стекла, легированные редкоземельными элементами, являются предметом интенсивных исследований в последние десятилетия благодаря своим уникальным физико-химическим и оптическим свойствам [1, с. 189]. Их высокая прозрачность в видимом и инфракрасном диапазонах, наряду с высокой термической и механической стабильностью, а также низкой температурой плавления [2, с. 197] делает их весьма привлекательными и перспективными материалами в области создания матриц активных сред лазеров, оптических усилителей, а также солнечных элементов и фотодетекторов [3, с. 671]. Одной из потенциальных областей применения данных стекол является улучшение эффективности солнечных батарей с помощью процессов переноса энергии, в которых боратные стекла, легированные несколькими активаторами, демонстрируют высокую эффективность [4, с. 81].

Современные исследования в области фотолюминесцентных свойств боратных стекол показывают, что легирование их ионами редкоземельных элементов открывает новые возможности для создания высокоэффективных оптических устройств. Особенно перспективными являются ионы тербия Tb^{3+} [5, с. 1202] и иттербия Yb^{3+} [6, с. 16072], которые позволяют достигать высокой эффективности переноса энергии и, соответственно, улучшать фотолюминесцентные характеристики материалов.

1 Эксперимент

Образцы стекол в количестве 4 штук были синтезированы согласно следующему химическому составу: 75 моль процент оксида бора, 10 моль процент оксида лития, (15-х-у) моль процент оксида

свинца, x моль процент оксида иттербия и y моль процент оксида тербия, где $x = 1, 2$; $y = 0, 1, 2$.

Составы были легированы тербием и иттербием и закодированы в соответствии с присутствующими в составе химическими реагентами и концентрацией легирования редкоземельными элементами: LPB10, LPB11, LPB12 и LPB21, где буквами обозначены оксиды, входящие в состав матрицы, а цифрами – концентрация легирования ионами иттербия и тербия соответственно.

Для синтеза боратных стекол использовались реагенты высокой химической чистоты 99,9%: H_3BO_3 ; Li_2O ; PbO ; Yb_2O_3 и Tb_4O_7 , которые были тщательно смешаны в пропорциях с химической формулой и помещены в корундовый тигель. Полученная смесь была подвергнута плавке методом закалки в расплаве при температуре в 1050–1100 °С на протяжении получаса, после чего полученный расплав был вылит в предварительно подготовленную и нагретую до 400–450 °С форму и оставлен там на 2 часа с последующим постепенным снижением температуры до комнатной во избежание термических и механических напряжений и получения структурной стабильности образцов.

Извлеченные из формы образцы стекла были в последствии подвергнуты шлифовке и полировке с обеих сторон для получения плоскопараллельности сторон и достижения пригодного для дальнейших спектроскопических исследований состояния.

2 Результаты и обсуждение

2.1 Спектры возбуждения фотолюминесценции

Спектры возбуждения фотолюминесценции образцов боратного стекла изображены на рисунке 1.

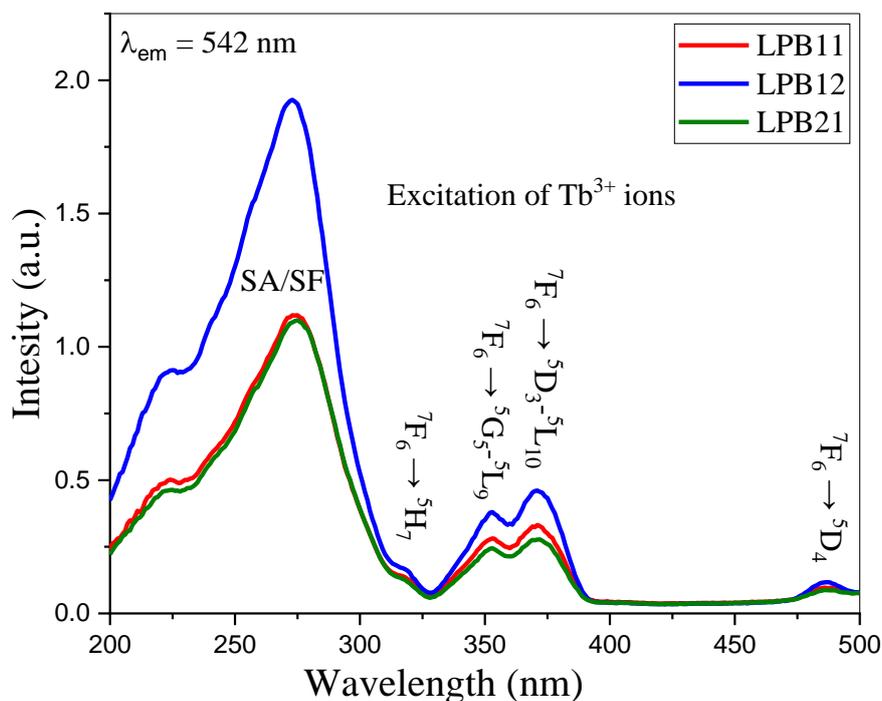


Рис. 1. Спектры возбуждения фотолюминесценции боратных стекол (контроль излучения при 542 нм)

Как видно из рисунка 1, спектры возбуждения фотолюминесценции на длине волны $\lambda = 542$ нм демонстрируют широкую полосу возбуждения в ультрафиолетовой области с максимальной интенсивностью, приходящейся на длину волны $\lambda = 274$ нм, а также характерные для иона тербия Tb^{3+} пики возбуждения в ближней ультрафиолетовой и синей областях. Данные полосы возбуждения для ионов тербия наблюдаются на длинах волн $\lambda_1 = 318$ нм, $\lambda_2 = 352$ нм и $\lambda_3 = 372$ нм. Стоит заметить, что помимо данных пиков ионы тербия обладают полосой возбуждения в средней части видимого спектра, которой соответствует длина волны $\lambda = 484$ нм с квантовым переходом с основного уровня 7F_6 на возбужденный уровень 5D_4 . Величина перечисленных пиков возбуждения увеличивалась с концентрацией иона активатора.

Широкая полоса возбуждения в стеклянной матрице, наблюдающаяся в диапазоне длин волн от 200 нм до 320 нм, вызвана квантовыми переходами $4f^n \rightarrow 4f^{n-1} 5d$ ($4f-5d$) ионов Tb^{3+} , которые описывают спин-орбитальное взаимодействие электронов на уровнях $4f-5d$ в лантаноидах, где (SF) означает запрещенный спин с полосами с высоким спином ($4f-5d$), а (SA) – разрешенный спин для переходов с низким спином ($4f-5d$) [7, с. 109]. На интенсивность и поведение этого квантового перехода влияет природа взаимодействия между

ионами активатора и окружающей их средой. Наблюдающиеся широкие полосы возбуждения (4f–5d) указывают на возможность возбуждения ионов тербия через матрицу с высокой эффективностью. Интенсивность возбуждения для переходов (4f–5d) возрастает с увеличением концентрации ионов тербия.

2.2 Спектры фотолюминесценции образцов в видимом диапазоне

Спектры фотолюминесценции образцов были записаны при возбуждении их на длине волны $\lambda = 274$ нм и представлены на рисунке 2.

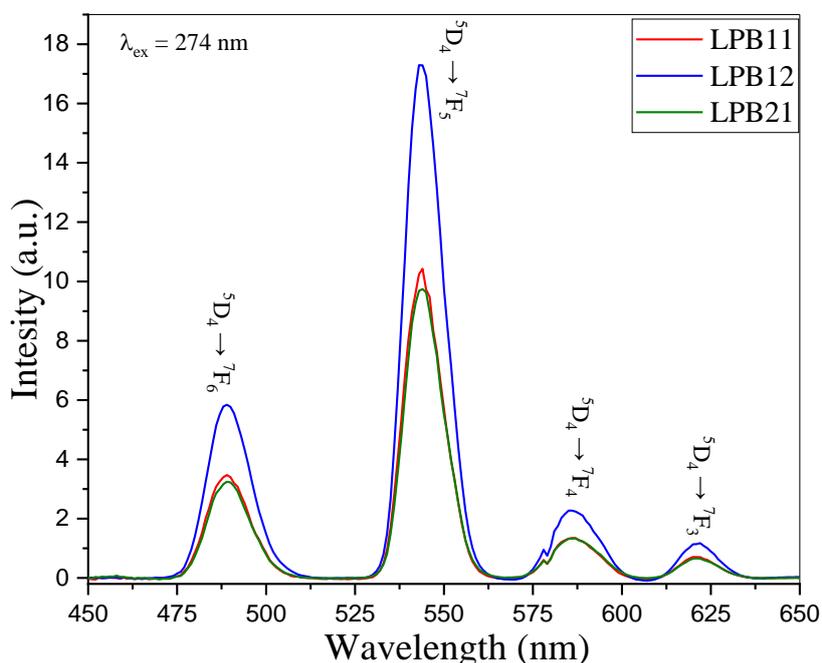


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции образцов боратных стекол при возбуждении на длине волны $\lambda = 274$ нм

На рисунке 2 можно заметить, что образцы содержат присущие ионам тербия узкие пики люминесценции, которым соответствуют излучательные переходы с основного возбужденного состояния 5D_4 на уровни 7F_6 , 7F_5 , 7F_4 и 7F_3 . К данным пикам излучения относятся длины волн, равные 488 нм, 542 нм, 584 нм и 622 нм. На спектрах видно, что интенсивность фотолюминесценции зависит от ряда факторов, которые в конечном счете сводятся к двум причинам. Одной из них является концентрация активированных ионов, при возрастании которой интенсивность излучения возрастает, что никак не противоречит теории. Концентрационное тушение ионов тербия

Tb³⁺ в спектре излучения также не наблюдалось, поэтому с увеличением концентрации ионов тербия интенсивность радиационных переходов увеличивались для всех образцов. Однако, несмотря на это, интенсивность излучения зависела не только от концентрации ионов тербия, как в этом можно убедиться, рассматривая спектры образцов LPB11 и LPB21, у которых при одинаковой концентрации второго активатора величина излучения разнятся. Данный эффект можно объяснить с помощью явления переноса энергии между двумя активаторами. Для образца LPB21, который по сравнению с образцом LPB11 обладает вдвое большей концентрацией ионов иттербия, можно утверждать, что часть энергии более эффективно переносится с ионов тербия на первый активатор. Это подтверждается заметным снижением интенсивности пиков излучения по сравнению с образцом LPB11. Увеличенное количество ионов иттербия вокруг одного иона тербия приводит к сокращению расстояния между активаторами и увеличению вероятности релаксационных процессов между ними, что способствует улучшенной передаче энергии.

2.3 Спектры фотолюминесценции образцов в ИК-диапазоне

Для рассмотрения обратного процесса переноса энергии между активаторами и понимания зависимости интенсивности излучения образцов от их концентрации в инфракрасном диапазоне, были зарегистрированы спектры фотолюминесценции образцов, представленные на рисунке 3. Как можно наблюдать на рисунке, полоса люминесценции образцов лежит в диапазоне длин волн от 985 нм до 1080 нм, что относится к полосе эмиссии иона иттербия. При этом стоит заметить, что пик излучения приходится на длину волны $\lambda = 1024$ нм, которому соответствует квантовый переход ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$.

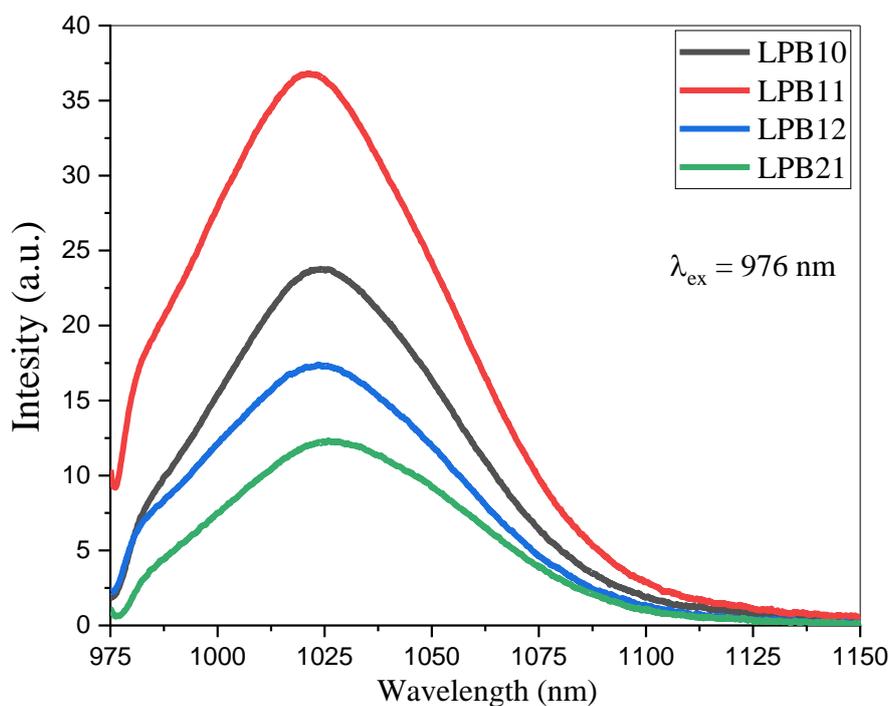


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции образцов боратных стекол при возбуждении на длине волны $\lambda = 976$ нм

Рассматривая излучение образцов в инфракрасном диапазоне, можно сказать, что тенденция по увеличению интенсивности с повышением концентрации иона активатора, представленного в данном случае иттербием, отсутствует, как это наблюдалось в спектрах фотолюминесценции ионов тербия. Очевидно, что в данном случае это связано с концентрационным тушением ионов иттербия Yb^{3+} , которое не наблюдалось в видимом спектре. Это происходит вследствие того, что ионы иттербия, как это уже отмечалось ранее, обладают высокой величиной сечения поглощения, из-за чего большие концентрации данного активатора ведут к увеличению количества безызлучательных переходов и снижению интенсивности люминесценции, как это можно видеть в случае с образцом LPB21, у которого интенсивность самая низкая из всех образцов.

Несмотря на наличие концентрационного тушения, интенсивность люминесценции у образцов с одинаковой концентрацией иттербия отличается, что в свою очередь говорит об обратном процессе переноса энергии. Данная особенность наиболее явно заметна при сравнении образцов LPB10 и LPB12. Видно, что добавление ионов тербия ведет к существенному снижению

интенсивности излучения образца LPB12 на фоне состава LPB10, что свидетельствует о переносе энергии между активаторами.

2.4 Кинетики затухания образцов

Кинетики затухания образцов при возбуждении импульсными лазерами с длинами волн $\lambda = 274$ нм и $\lambda = 976$ нм представлены на рисунках 4 и 5.

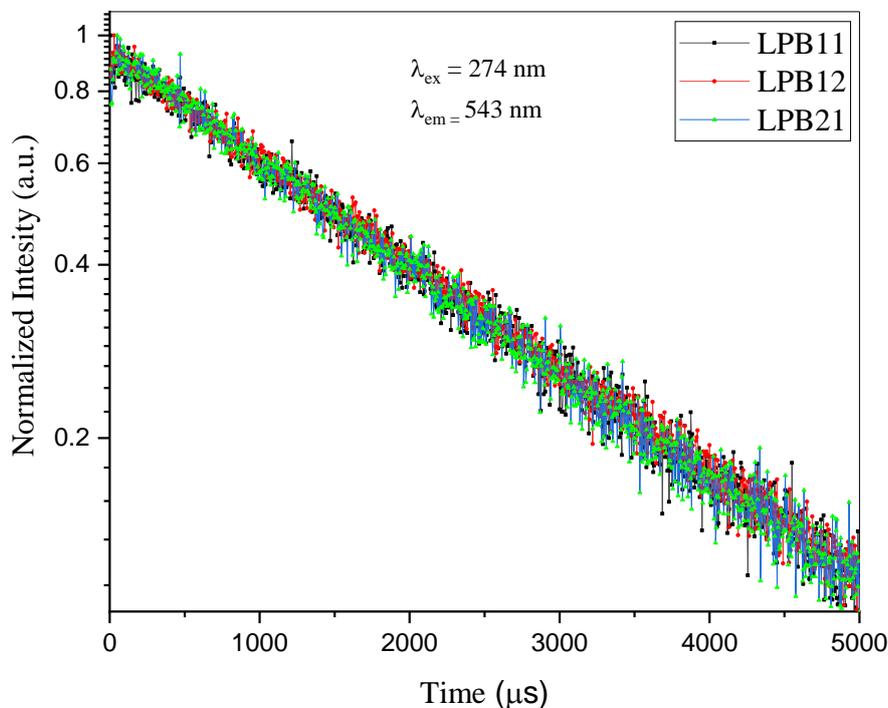


Рис. 4. Кинетика затухания образцов боратного стекла при возбуждении на длине волны $\lambda = 274$ нм

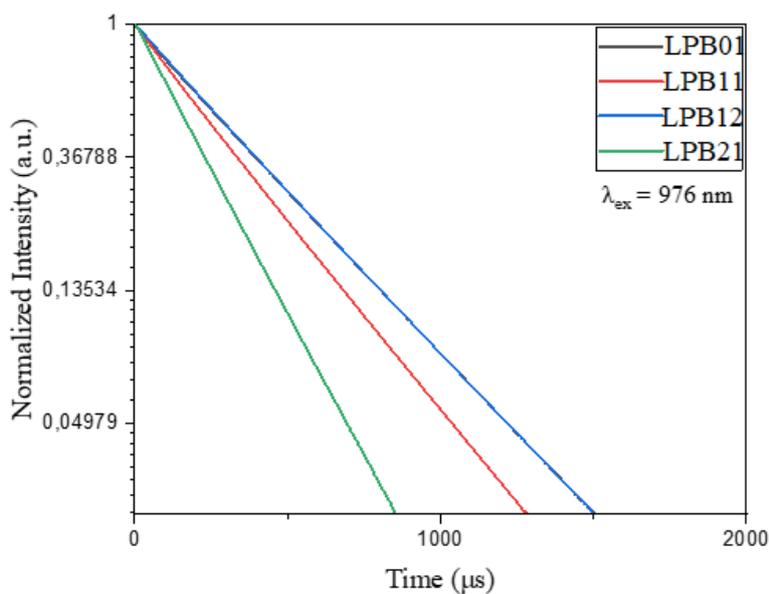


Рис. 5. Кинетика затухания образцов боратного стекла при возбуждении на длине волны $\lambda = 976$ нм

Кинетики затухания люминесценции, представленные на рисунках 4 и 5, являются моноэкспоненциальными для всех образцов, что указывает на эквивалентность всех центров люминесценции в них. Время жизни люминесценции, определяемое как время, за которое произойдет уменьшение интенсивности излучения в e раз, было рассчитано на основе кинетики затуханий для одного и другого активатора и занесено в таблицу 5.

Таблица 1 – Времена жизни возбужденных состояний в образцах

Время жизни	Код стекла			
	LPB10	LPB11	LPB12	LPB21
τ_f ($\lambda = 543$ нм), мкс	–	2311	2351	2288
τ_f ($\lambda = 1030$ нм), мкс	402	340	400	228

Как видно из таблицы 1, наибольшим временем жизни на длине волны $\lambda = 543$ нм обладает образец LPB12, в то время как время жизни состава LPB21 меньше времени жизни образца LPB11, что полностью совпадает с выводами, сделанными к спектру фотолюминесценции в видимом диапазоне, и подтверждает наличие переноса энергии.

Говоря о времени жизни, записанном на длине волны $\lambda = 1030$ нм, можно заметить, что образец LPB10 обладает наибольшим значением времени в сравнении с остальными. При добавлении второго активатора время жизни у оставшихся трех составов начинает уменьшаться, что в свою очередь также свидетельствует о передаче энергии между ионами иттербия и тербия. Низкое значение времени жизни для образца LPB21 обуславливается явлением концентрационного тушения.

Таким образом, можно сказать, что результаты расчетов времени жизни образцов совпадают с выводами, сделанными на основе спектров фотолюминесценции, представленных на рисунках 2 и 3, и подтверждают наличие переноса энергии между двумя активаторами.

Заключение

В данной работе нами были успешно синтезированы с помощью метода закалки из расплава и охарактеризованы четыре образца боратного стекла, легированных ионами тербия и иттербия. Наше

всестороннее исследование полученных стекол включало анализ спектров возбуждения и излучения, которые показали характерные полосы поглощения и пики люминесценции, соответствующие ионам тербия Tb^{3+} и иттербия Yb^{3+} . Измерения кинетики затухания люминесценции предоставили ценную информацию о времени жизни люминесценции, демонстрируя влияние концентрации легирующих элементов на кинетику затухания. Кроме того, мы исследовали механизмы передачи энергии между ионами редкоземельных элементов посредством изучения зависимости времени жизни возбужденных состояний от концентраций редкоземельных активаторов, в ходе чего наблюдались эффективные процессы передачи энергии, которые значительно влияли на фотолюминесцентные свойства стекол.

Таким образом, полученные результаты подчеркивают потенциал данных образцов боратного стекла для применения в фотонике и оптоэлектронике. Усиленные люминесцентные свойства и эффективные механизмы передачи энергии делают эти материалы перспективными кандидатами для разработки передовых оптических устройств, включая лазеры, оптические усилители и сенсоры. Это исследование вносит значительный вклад в растущий объем знаний о боратных стеклах, легированных редкоземельными элементами, и их потенциальных технологических применениях.

Список литературы

- 1 S.M. Kaczmarek. $Li_2B_4O_7$ glasses doped with Cr, Co, Eu and Dy / S.M. Kaczmarek // *Optical Materials* 19. – 2002. – P. 189-194.
- 2 Intense visible fluorescence and energy transfer in Dy^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} and Eu^{3+} doped rare-earth borate glasses / Hai Lina, Edwin Yue-Bun Pun, Xiaojun Wang, Xingren Liu // *Journal of Alloys and Compounds* 390. – 2005. – P. 197-201. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2004.07.068.
- 3 Energy transfer in Sm^{3+} : Eu^{3+} system in zinc sodium phosphate glasses / P.R. Biju, G. Jose, V. Thomas, V.P.N. Nampoory, N.V. Unnikrishnan // *Optical Materials* 24. – 2004. – P. 671-677. – DOI: 10.1016/S0925-3467(03)00183-6.
- 4 Multimodal emissions from Tb^{3+}/Yb^{3+} co-doped lithium borate glass: Upconversion, downshifting and quantum cutting / A. Bahadur, R.S. Yadav, R.V. Yadav, S.B. Rai // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2017. – P. 81-86.
- 5 An investigation of the optical properties of Tb^{3+} -doped phosphate glasses for green fiber laser / Liaolin Zhang, Mingying Peng, Guoping Dong, Jianrong Qiu // *Optical Materials* 34. – 2012. – P. 1202-1207.
- 6 Structural models for yttrium aluminium borate laser glasses: NMR and EPR studies of the system $(Y_2O_3)_{0.2}-(Al_2O_3)_x-(B_2O_3)_{0.8-x}$ / Heinz Deters, Jose' F. de Lima,

Claudio J. Magon, Andrea S. S. de Camargo, Hellmut Eckert // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2011. – P. 16071-16083.

7 $4f^n \rightarrow 4f^{n-1} 5d$ transitions of the heavy lanthanides: Experiment and theory / L. van Pieterse, M. F. Reid, G. W. Burdick, and A. Meijerink // PHYSICAL REVIEW B. – 2002. – P. 108-115. – DOI: 10.1103/PhysRevB.65.045114.

Работа выполнена на оборудовании НОЦ "Диагностика структуры и свойств наноматериалов" ЦКП ФГБОУ ВО "Кубанский государственный университет".

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ BiGdO₃, АКТИВИРОВАННОГО ИОНАМИ Cr³⁺ и Yb³⁺

Я.А. Уткина, А. М. Михайлов, Е.Е. Михайлова, Алаа Хаммуд *

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

Аннотация. В статье рассматривается синтез и исследование полученной структуры трёх образцов BiGdO₃, активированного ионами иттербия и хрома в различных соотношениях. Наночастицы BiGdO₃ были получены методом твердофазной реакции. Для всех образцов был получен рентгеноструктурный анализ, анализ ИК Фурье и снимки на микроскопе. Результаты показали, что BiGdO₃ имеет кубическую кристаллическую решетку и пространственную группу Fm3m, 225. Полученные данные говорят о том, что синтез и легирование прошли успешно, что указывает на перспективность дальнейших исследований полученного материала.

Abstract. The article discusses the synthesis and investigation of the resulting structure of three samples of BiGdO₃ activated by ytterbium and chromium ions in different ratios. The BiGdO₃ nanoparticles were obtained by the solid-phase reaction method. X-ray diffraction analysis, IR Fourier analysis and microscope images were obtained for all samples. The results showed that BiGdO₃ has a cubic crystal lattice and a spatial group Fm3m, 225. The obtained data indicate that the synthesis and alloying were successful, which indicates the prospects for further research of the obtained material.

Ключевые слова: BiGdO₃; твердофазные реакции; характеристика свойств; кубическая кристаллическая решетка; микроскоп; ИК Фурье.

Keywords: BiGdO₃; solid-phase reactions; characterization of properties; cubic crystal lattice; microscope; Fourier transform

Введение

Разработка новых материалов с уникальными оптическими свойствами является актуальной задачей современной науки. Среди перспективных материалов для различных оптических применений, таких как лазеры, люминесцентные сенсоры и светодиоды, выделяются оксиды редкоземельных элементов.

Синтетические перовскиты являются возможными материалами для высокоэффективной фотоэлектрики [1], [2] – они показали эффективность преобразования до 26,3% [2], [3], [4] и могут быть изготовлены с использованием тех же технологий тонкопленочного производства, что и для тонкопленочных кремниевых солнечных

элементов [5]. Теоретический максимальный КПД некоторых перовскитных фотоэлементов достигает 31% [6].

В данной статье мы представляем результаты синтеза и исследования структуры соединения BiGdO_3 , активированного ионами хрома и иттербия. BiGdO_3 является перспективным материалом для люминесценции, благодаря своей высокой химической стабильности, низкой токсичности и способности к эффективной люминесценции. Активация ионами хрома, известными своими яркими и узкими спектрами излучения, открывает новые возможности для управления люминесцентными свойствами материала.

Легирование элементами также может уменьшить ширину запрещенной зоны материалов, расширив область их чувствительности до видимой области спектра, и в некоторой степени повысить квантовую эффективность света [7].

В некоторых отчетах было показано, что ион редкоземельных элементов Gd^{3+} , легированный в фотокатализаторах, может значительно усиливать фотокаталитическую активность при облучении видимым светом. Основное влияние легирования редкоземельными ионами Gd^{3+} на фотокаталитическую активность фотокатализаторов заключалось в том, что Gd^{3+} мог улавливать фотоэлектроны в качестве эффективных поглотителей, что снижало вероятность рекомбинации электронно-дырочных пар [7].

В работе представлен синтез $\text{BiGdO}_3:\text{Cr}^{+3}$, Yb^{+3} методом высокотемпературного твердофазного синтеза и подробно изучена его структура. Результаты показали, что BiGdO_3 имеет кубическую кристаллическую решетку и пространственную группу $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, 225. Полученные результаты имеют важное значение для разработки новых оптических материалов на основе $\text{BiGdO}_3:\text{Cr}^{+3}$, Yb^{+3} с широким спектром применений.

1 Синтез образцов

Поликристаллические соединения BiGdO_3 (далее – BiGd), $\text{BiGd}_{0,97}\text{Yb}_{0,03}\text{O}_3$ (далее – BiGd-Yb), $\text{BiGd}_{0,9695}\text{Yb}_{0,03}\text{Cr}_{0,0005}\text{O}_6$ (далее – BiGd-Yb/Cr) (общая формула: $\text{BiGd}_{1-x-y}\text{Yb}_y\text{Cr}_x\text{O}_3$) были синтезированы путем получения стехиометрических количеств соответствующих оксидов с использованием твердофазной реакции на воздухе [8].

Взятые оксиды были взвешены с точностью до четвертого знака после запятой. Затем их смешали и тщательно перетирали в ступке в течении 30 минут для каждого состава.

Синтез происходил в печи при температуре 980 °С в течении 20 часов. Далее образцы перетёрли для рентгеноструктурного анализа, по результатам которого было принято решение синтезировать образцы повторно, но при температуре 1000 °С в течение 40 часов.

2 Кристаллографический анализ

Морфология и размер частиц образцов, подготовленных для сравнения их спектров излучения, были исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа (модель JSM-7500F).

На снимке (рисунок 1) мы видим грани кубической кристаллической решетки. Все полученные образцы имеют идентичную структуру.

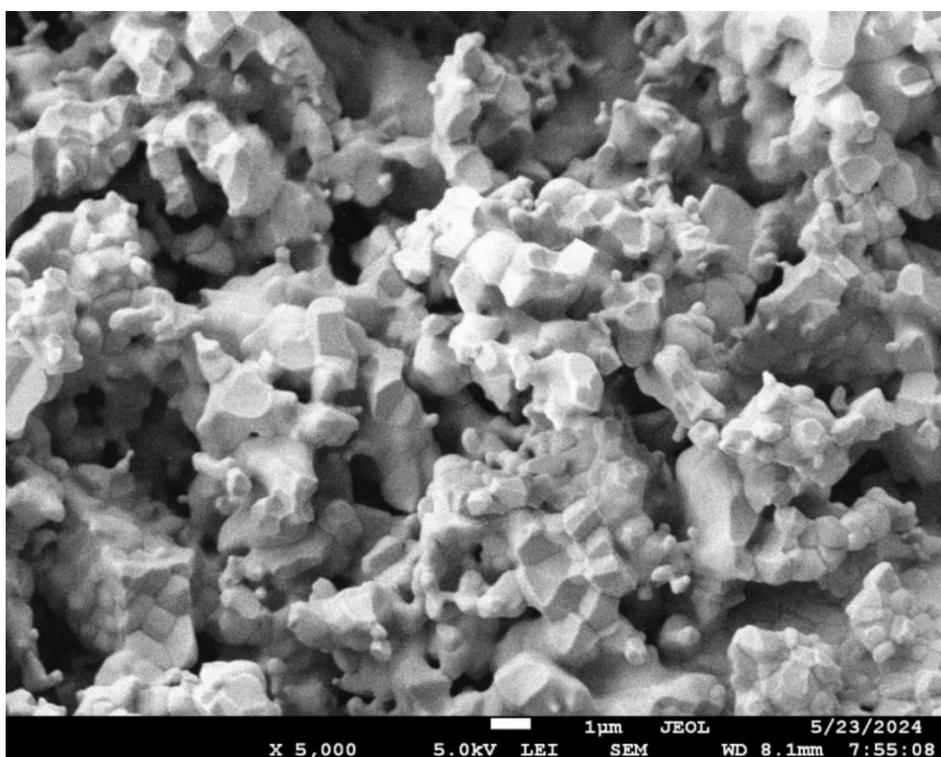


Рис. 1. Снимок полученного образца под микроскопом

Рентгеноструктурный анализ (далее – РСА) показал, что полученные образцы обладают кубической кристаллической системой (рисунок 2). Пространственная группа: $Fm\bar{3}m$, номер пространственной группы: 225. Идентификационный код: 96-153-48 ($Bi_{2.92}Y_{1.08}O_{6.00}$).

По данным рентгенографии размер кристаллитов (D) может быть рассчитан с использованием формулы Шеррера (1) и уравнения Уильямсона-Холла (W - H) (2), график функции (рисунок 3) которого

имеет вид $y = ax + b$, где ее наклон ($a = \varepsilon$) описывает графики деформации (ε) и у-образного блока ($b = \lambda/D$) для размера частиц (D),

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \#(1)$$

$$\beta \cos\theta = \frac{K\lambda}{D} + \varepsilon \sin\theta \#(2)$$

где λ - длина волны рентгеновского излучения, β - полная ширина на половине высоты (FWHM), θ - угол дифракции, (ε) также может быть получено из выражения (3), а плотность дислокаций δ для образцов может быть рассчитана с использованием уравнения (4). Результаты представлены в таблице 1.

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos\theta}{4} \#(3)$$

$$\delta = \frac{1}{D^2} \#(4)$$

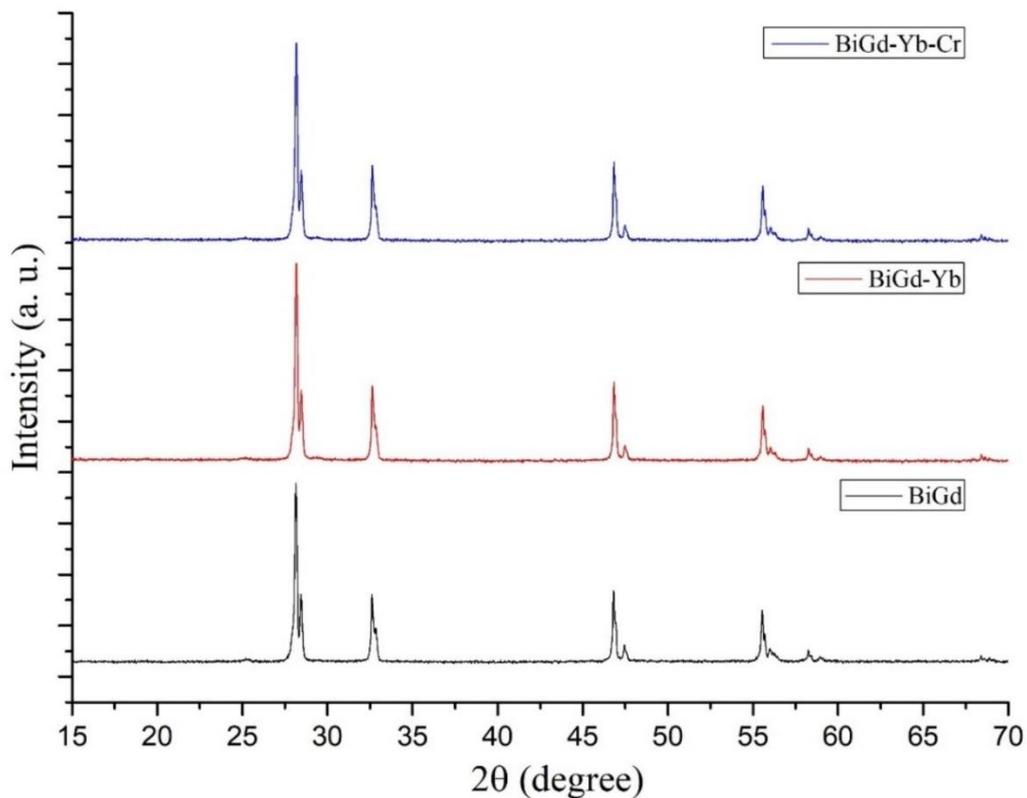


Рис. 2. РСА образцов BiGd-Yb/Cr, BiGd-Yb и BiGd, синтезированных при температуре 980 °С в течение 24 часов и 1000 °С в течении 50 часов

Таблица 1 – Результаты анализа РСА

Соединение	Размер частиц D (нм)		Плотность дислокаций δ (10^{14}m^{-2})	Микронапряжение ε	
	Шеррер	W–H		Вычисленный	W–H (коэффициент наклона)
BiGd	63,4	69,3	2,1	0,0005	0,0003
BiGd-Yb	63,7	77,0	1,7	0,0005	0,0003
BiGd-Yb/Cr	63,7	77,0	1,7	0,0005	0,0003

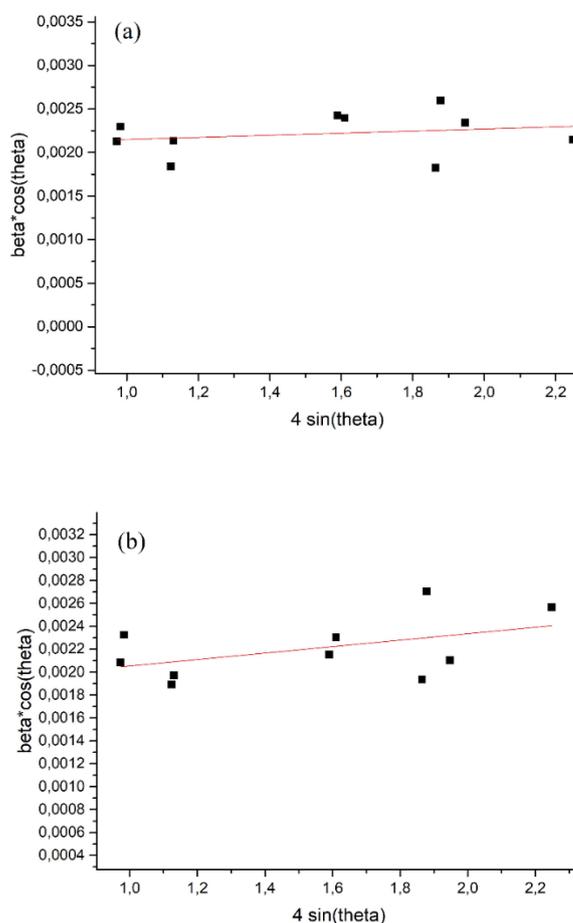


Рис. 3. График функции Уильямсона – Холла; а) образец 1 - BiGd (b), образец 2 - BiGd-Yb/Cr

3 Спектр ИК-Фурье

На рисунке 4 представлены ИК–спектры BiGd-Yb/Cr, BiGd-Yb и BiGd. Полоса основного поглощения для них была обнаружена в

диапазоне $400-800\text{ см}^{-1}$. Это соответствует колебаниям связей Gd–O и Bi–O. Кроме того, изгибные и растягивающие колебания Gd–O в структуре перовскита, которые предполагают образование BiGd, наблюдались при 460 см^{-1} из-за внутренней вибрации октаэдров GdO_6 . Более того, полоса поглощения, которая варьировалась от 500 до 650 см^{-1} на рисунке 8, была отнесена к колебаниям растяжения Bi–O в сильно искаженных октаэдрических единицах BiO_6 . Кроме того, при 880 см^{-1} полоса поглощения возникла из-за симметричных растягивающих колебаний O–Bi–O в пирамидальных единицах BiO_3 [9].

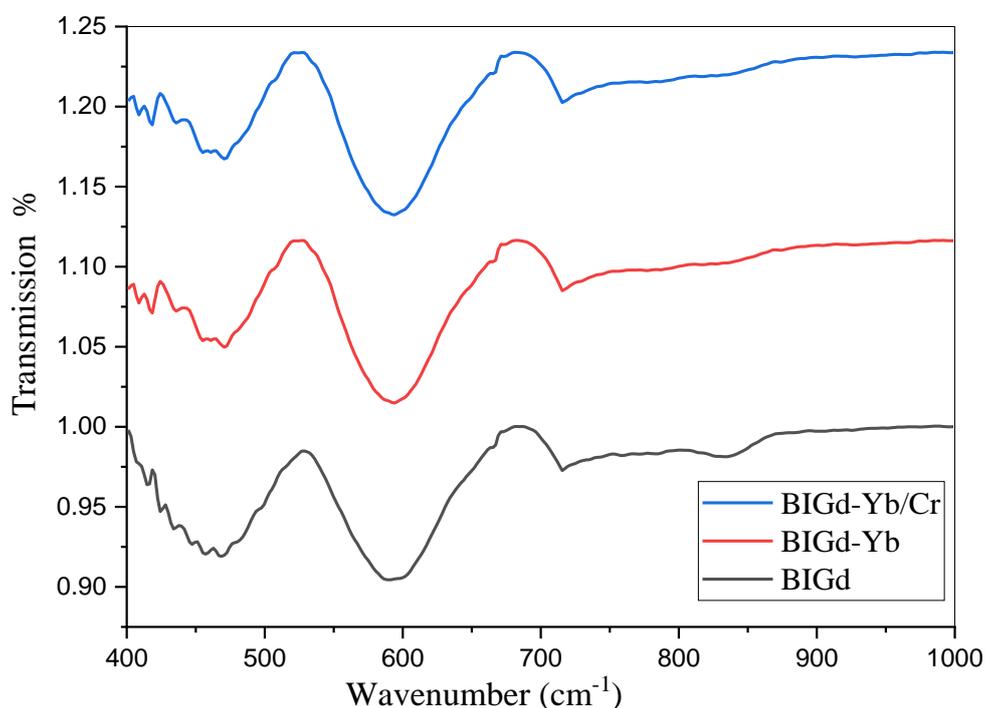


Рис. 4. Спектр ИК Фурье образцов BiGd-Yb/Cr, BiGd-Yb и BiGd

Заключение

В данной статье был проведен синтез и охарактеризована кристаллическая структура соединения BiGdO_3 , активированного ионами хрома и иттербия. Методом высокотемпературного твердофазного синтеза из оксидных прекурсоров было получено три соединения BiGd-Yb/Cr, BiGd-Yb и BiGd. Структура соединения была исследована методом рентгеновской дифракции на порошках.

Полученные результаты подтвердили, что синтезированное соединение кристаллизуется в структуре перовскита, с пространственной группой $Fm\bar{3}m$, 225. Анализ параметров

элементарной ячейки показал, что введение ионов хрома и иттербия в структуру BiGdO_3 не приводит к существенным изменениям в параметрах решетки.

Дальнейшие исследования будут направлены на оптимизацию синтеза, а также изучение влияния концентрации хрома и других примесей на оптические свойства полученного материала.

Список литературы:

1. Bullis, Kevin (8 August 2013). "A Material That Could Make Solar Power "Dirt Cheap"". MIT Technology Review. Retrieved 9 May 2023.
2. Jump up to:a b Li, Hangqian. (2016). "A modified sequential deposition method for fabrication of perovskite solar cells". *Solar Energy*. 126: 243–251. Bibcode:2016SoEn..126..243L. doi:10.1016/j.solener.2015.12.045.
3. "Research Cell Efficiency Records" (PDF). Office of Energy Efficiency & Renewable Energy. 2020.
4. Zhu, Rui (2020-02-10). "Inverted devices are catching up". *Nature Energy*. 5 (2): 123–124. doi:10.1038/s41560-020-0559-z. ISSN 20587546. S2CID 213535738.
5. Liu, Mingzhen; Johnston, Michael B.; Snaith, Henry J. (2013). "Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition". *Nature*. 501 (7467): 395–398. Bibcode:2013Natur501..395L. doi:10.1038/nature12509. PMID 24025775. S2CID 205235359.
6. Service, R. (2013). "Turning Up the Light". *Science*. 342 (6160): 794–797. Code:2013Sci...342..794S. doi:10.1126/science.342.6160.794. PMID 24233703.
7. Jingfei Luan, Yue Shen, Lingyan Zhang, Ningbin Guo Property Characterization and Photocatalytic Activity Evaluation of BiGdO_3 Nanoparticles under Visible Light Irradiation / Jingfei Luan, Yue Shen, Lingyan Zhang, Ningbin Guo // *International Journal of Molecular Sciences*. — 2016
8. Luan, J., Shen, Y., Zhang, L., & Guo, N. (2016). Property Characterization and Photocatalytic Activity Evaluation of BiGdO_3 Nanoparticles under Visible Light Irradiation. *International Journal of Molecular Sciences*, 17(9), 1441. doi:10.3390/ijms17091441
9. Abdul Satar, N. S., Adnan, R., Lee, H. L., Hall, S. R., Kobayashi, T., Mohamad Kassim, M. H., & Mohd Kaus, N. H. (2019). Facile green synthesis of yttrium-doped BiFeO_3 with highly efficient photocatalytic degradation towards methylene blue. *Ceramics International*. doi:10.1016/j.ceramint.2019.05.105

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО ЗАРЯДА НА ИЗМЕНЕНИЕ НАПРЯЖЕННОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ В ПОВЕРХНОСТНОЙ ОБЛАСТИ ДИФФУЗИОННОГО *N-P*-ПЕРЕХОДА

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

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

Abstract: Surface states create a surface electric field such that the vector of this field strength is opposite to the direction of the vector of the electric field strength of the *n-p* junction. The modulus of the maximum of the surface field strength is 30 times greater than the maximum of the electric field strength of the *n-p* junction.

Введение

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

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

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

В работе [6] показано, что ООНЗ меньше размера ОПЗ. Границы ОПЗ расположены по обе стороны металлургической границы $x = 0$

(рис. 1), а границы ООЗ только с одной при $x > 0$. Потенциальный барьер n - p -перехода $V_0 \approx 0,6$ В и равен изменению электрического потенциала в ООЗ, а не во всей ОПЗ [7].

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

Цель работы – рассчитать напряженность электрического поля, созданного зарядом на поверхности диффузионного n - p -перехода.

Постановка задачи

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

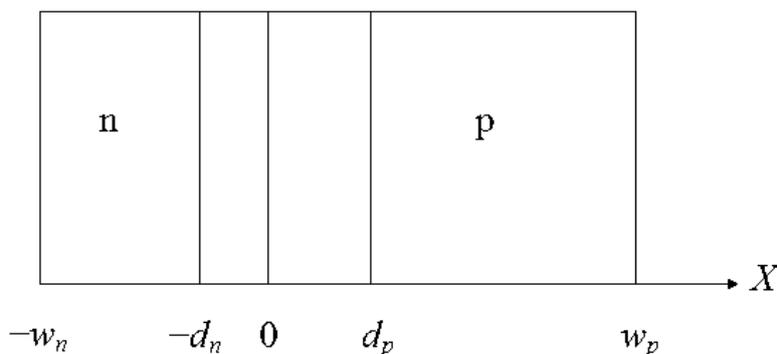


Рис. 1. Схема n - p -перехода

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 ионизованных акцепторов $N_A = 10^{21} \text{ м}^{-3}$, поверхностная концентрация ионизованных доноров $N_D = 10^{26} \text{ м}^{-3}$, $w_n = 4,5 \cdot 10^{-7} \text{ м}$, $w_p = 2 \cdot 10^{-4} \text{ м}$. Значение d_0 выбирается так, что металлургическая граница n - p -перехода расположена при $x = 0$. Глубина залегания n - p -перехода w_n достаточно велика, чтобы уменьшить эффект образования области, обогащенной электронами, в ОПЗ.

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

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

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.

В эмиттере n -типа поверхностные состояния в запрещенной зоне, расположенные ниже уровня Ферми, заряжены отрицательно $N_{surf} < 0$. В эмиттере p -типа $N_{surf} > 0$. Концентрацию заряженных состояний в поверхностной области зададим в виде функции

$$N_s(x) = \begin{cases} N_{surf} \frac{w_{surf} - w_n - x}{w_{surf}}, & \text{при } -w_n \leq x < (w_{surf} - w_n), \\ 0, & \text{при } (w_{surf} - w_n) \leq x \leq w_p \end{cases}, \quad (3)$$

где w_{surf} – толщина поверхностного слоя. В расчетах использованы следующие значения параметров формулы (3) $|N_{surf}| = 10^{26} \text{ м}^{-3}$, $w_{surf} = 2 \cdot 10^{-9} \text{ м}$, так что плотность поверхностных состояний $|N_{ss}| = 10^{17} \text{ м}^{-2}$,

$$N_{ss} = \int_{-w_n}^0 N_s(x) dx = \frac{1}{2} N_{surf} w_{surf}.$$

Потенциал внутреннего электрического поля является решением уравнения Пуассона.

$$\frac{d^2}{dx^2} \varphi(x) = -\frac{q}{\varepsilon \varepsilon_0} (p(x) - n(x) + N_D(x) - N_A(x) + N_s(x)), \quad (4)$$

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

Дополнительным условием для уравнения (4) является условие общей электронейтральности.

$$\int_{-w_n}^{w_p} (p(x) - n(x) + N_D(x) - N_A(x) + N_s(x)) dx = 0. \quad (5)$$

Потенциал внутреннего электрического поля $\varphi(x)$ при заданных N_c , N_v , E_g , q , k , T , ε , ε_0 , N_D , N_A , w_n , w_p , находим как численное решение уравнения (4) при $-w_n \leq x \leq w_p$ с граничными условиями

$d\varphi(x)/dx|_{-w_n} = 0$, и $\varphi(w_p) = 0$. Напряженность электрического поля $E(x) = -d\varphi(x)/dx$.

Результаты моделирования и их обсуждение

Рассчитанные без учета поверхностных состояний ($N_{ss} = 0$) концентрации $|N(x)|$, $n(x)$, $p(x)$ показаны на рис. 2, напряженность электрического поля – на рис. 3. На рис. 4 показано изменение $E(x)$ в поверхностной области эмиттера при $N_{ss} = -10^{17} \text{ м}^{-2}$.

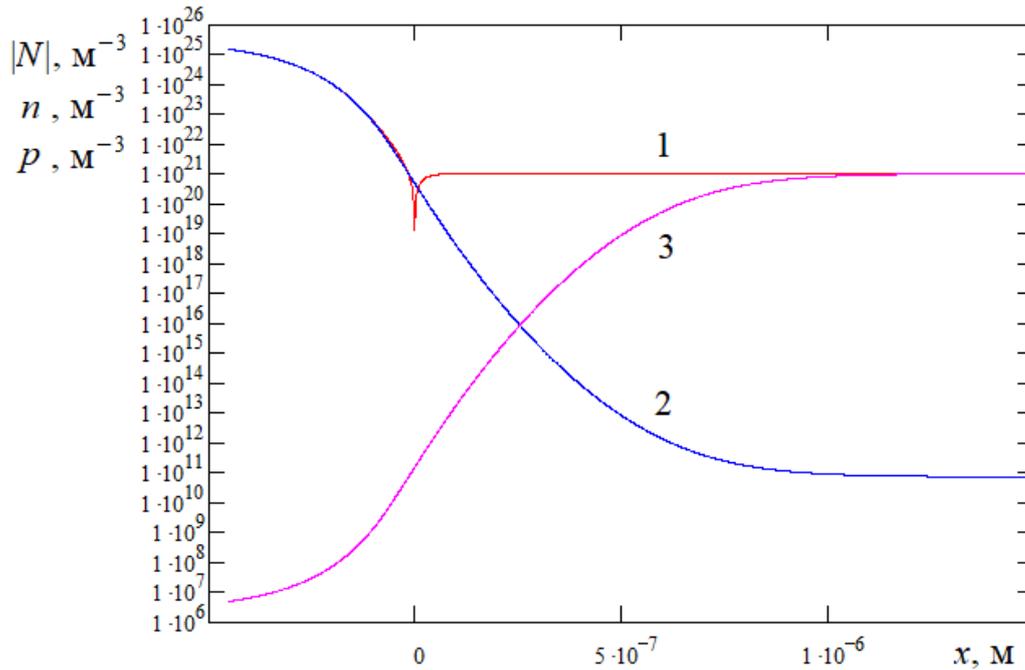


Рис. 2. Распределение концентраций примесей, электронов и дырок в n - p -переходе: 1 – $|N(x)|$, 2 – $n(x)$, 3 – $p(x)$

На рис. 2 границы ОПЗ $d_n \approx w_n$, $d_p \approx 10^{-6} \text{ м}$, $n(x) < N_D(x)$ при $-w_n \leq x < 0$. ООЗ расположена при $0 < x < 0,75 \cdot 10^{-6} \text{ м}$.

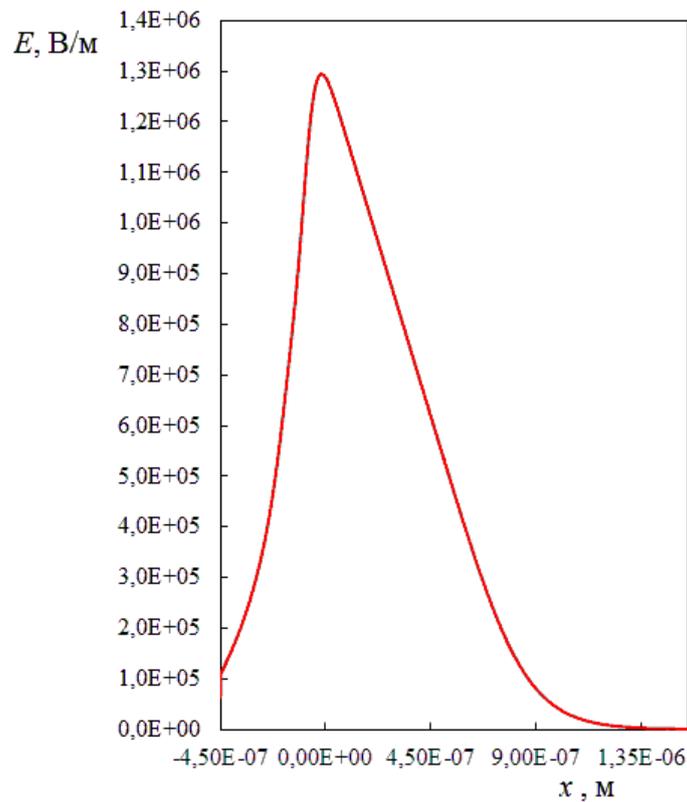
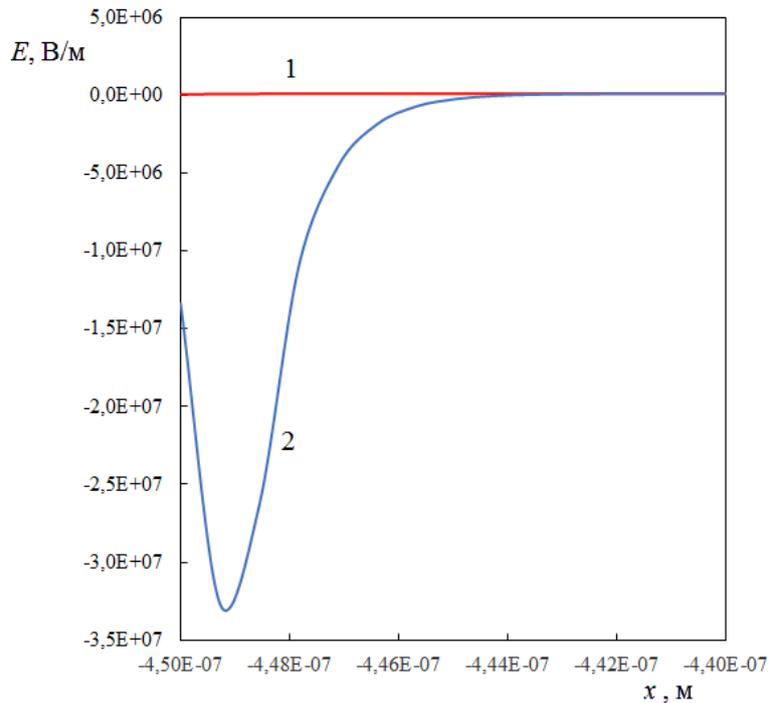


Рис. 3. Напряженность электрического поля *n-p*-перехода



**Рис. 4. Напряженность электрического поля:
 1 – $N_{ss} = 0$, 2 – $N_{ss} = -10^{17} \text{ м}^{-2}$**

Таким образом, поверхностные состояния создают поверхностное электрическое поле, вектор напряженности которого противоположен направлению вектора напряженности электрического поля *n-p*-перехода. Максимальное значение модуля

напряженности поверхностного электрического поля приблизительно в 30 раз больше максимального значения напряженности электрического поля n - p -перехода. Отрицательный заряд поверхностных состояний экранируется положительным зарядом ионизованных доноров, так как в эмиттере $n(x) < N_D(x)$.

Список литературы:

1. Shockley W. The theory of p-n junctions in semiconductors and p-n junction transistors // Bell Syst. Tech. J. 1949. V.28, N.7, P. 435–439.
2. Зи С. Физика полупроводниковых приборов. Кн. 1. - М.: Мир. 1984. 456 с.
3. Pulfrey D.L. Understanding Modern Transistors and Diodes. - Cambridge University Press, 2010. 335 p.
4. Богатов Н.М. Распределение заряда в резком несимметричном равновесном n - p -переходе // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. 2016. №3. С. 12-17.
5. Богатов Н.М. Плотность заряда в равновесном несимметричном n - p -переходе // Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы XXII Международной научной конференции. Краснодар, 18-24 сентября 2016 г. - Краснодар: КубГУ, 2016. С. 135-140.
6. Богатов Н.М., Володин В.С., Григорьян Л.Р., Коваленко М.С. Область, обедненная носителями заряда в равновесном несимметричном n - p -переходе // Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы XXVIII Международной научной конференции. Краснодар, 25 сентября – 1 октября 2022 г. Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2022. С. 57 – 60.
7. Богатов Н.М., Григорьян Л.Р., Володин В.С., Коваленко М.С., Лунин Л.С. Вклад области, обедненной носителями заряда, в вольт-амперную характеристику фотопреобразователей // Письма в ЖТФ. 2024. Т. 50. В. 16. С. 11 – 13.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БОРАТНОГО СТЕКЛА, ЛЕГИРОВАННОГО ИОНАМИ ХРОМА

А. М. Михайлов, Е.Е. Михайлова, Я.А. Уткина, С.А. Аванесов, Алаа Хаммуд*,
Ю.А. Половодов

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

Аннотация. В статье рассматривается синтез и исследование полученной структуры двух образцов боратных стекол, легированных ионами хрома в различных соотношениях. Образцы были получены методом закалки, при температуре 800°C. Для двух стекол были изучены оптические параметры, получен анализ ИК Фурье и изучена ширина запрещенной зоны. Результаты показали, Рассчитав оптические параметры полученных образцов, можно сделать вывод о том, что с уменьшением концентрации хрома растет ширина прямой и неперямой запрещенной зоны. Также можно наблюдать, что с увеличением концентрации хрома уменьшается межъядерное расстояние. Это говорит о том, что чем больше ионов хрома находится в образце, тем крепче связь между ними. Полученные данные говорят о том, что хром успешно легировал в матрицу образцов, что указывает на перспективность дальнейших исследований полученного материала.

Abstract. The article discusses the synthesis and investigation of the resulting structure of two samples of borate glasses doped with chromium ions in various ratios. The samples were obtained by quenching at a temperature of 800 ° C. Optical parameters were studied for two glasses, an IR Fourier analysis was obtained and the band gap was studied. The results showed that by calculating the optical parameters of the obtained samples, it can be concluded that with a decrease in chromium concentration, the width of the direct and indirect band gap increases. It can also be observed that with increasing chromium concentration, the internuclear distance decreases. This suggests that the more chromium ions there are in the sample, the stronger the bond between them. The data obtained indicate that chromium was successfully alloyed into the sample matrix, which indicates the prospects for further research of the obtained material.

Ключевые слова: боратные стекла, оксид бора, стекла с добавлением хрома, ИК-Фурье, запрещенная зона.

Keywords: borate glasses, boron oxide, glasses with chromium addition, IR Fourier, forbidden zone.

Введение

Боратные стекла состоят из планарных треугольников (BO_3) или тетраэдров (BO_4), соединенных через атомы кислорода в трехмерную

сеть. Результаты исследования стекол структурно-чувствительными методами (ЯМР – ядерный магнитный резонанс, ЭПР – электронный парамагнитный резонанс, инфракрасная спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния света и др.) хорошо интерпретируются в предположении существования в стеклах структурных группировок, аналогичных, но несколько искаженных по отношению к имеющимся в соответствующих кристаллах [1].

В структурах боратных кристаллов и стекол с содержанием B_2O_3 более 50 моль % одновременно встречаются два типа жестких координационных полиэдров: треугольные BO_3 и тетраэдрические BO_4 комплексы. Другая отличительная особенность боратов состоит в том, что такие треугольники и тетраэдры объединяются в более крупные группировки, которые также могут рассматриваться как жесткие фрагменты структуры, поскольку они встречаются практически в неизменном виде в различных кристаллических структурах боратов и слабо изменяются от температуры и давления. Распространены несколько типов таких борокислородных группировок, причем количество координационных полиэдров в каждой из них редко превышает пять. Безводные бораты характеризуются каркасным, в редких случаях слоистым строением, среди водных боратов часто встречаются цепочечные и ленточные структуры [2].

Кроме основных группировок в стеклах: боратных треугольников и тетраэдров, могут формироваться другие "сверхструктурные единицы": бороксолевые и метаборатные кольца, метаборатные цепи, пентаборатные, триборатные, диборатные и пироборатные группы [3].

Свойства боратных стекол зависят от катиона модификатора и сильно отличаются от свойств чистого стеклообразного оксида бора [4].

Наиболее устойчивы боратные стекла, которые содержат в своем составе оксиды металлов в количестве, необходимом для связывания всего B_2O_3 в метабораты. Наиболее эффективно повышают устойчивость боратных стекол La_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , Nb_2O_5 , Y_2O_5 [5].

Хром вводится для придания стеклу определенных оптических, механических и химических свойств в зависимости от конечного применения изделий из такого стекла [6]. Стекла, легированные

ионами хрома, находят широкое применение в различных отраслях из-за своих уникальных свойств [7], [8].

В данном исследовании представлены оптические и физические исследования новых образцов стекла на основе оксида бора со следующим химическим составом в молярном выражении %:

65% оксида бора, 4.5% оксида натрия, 15% оксида бария, 3% оксида стронция, 3% оксида цинка, 5% оксида ниобия, 2.5% оксида титана, (2-x)% оксида лантана и x% оксида хрома, где $x = 0.075$ и 0.15 моль %. Стекла были названы в соответствии с концентрацией хрома следующим образом: В-0.075Cr и В-0.15Cr.

Исходными химическими веществами, которые используются для производства стекла, являются следующие B_2O_3 ; $BaCO_3$; Na_2CO_3 ; $SrCO_3$; ZnO ; Nb_2O_5 ; TiO_2 ; La_2O_3 ; и Cr_2O_3 с чистотой 99.99%.

1. Синтез образцов

Для получения стекла сначала сырье сушили в электропечи при температуре $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 4 часов, а La_2O_3 сушили при температуре $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 6 часов. В соответствии с химическими формулами, которые были указаны выше, оксиды были смешаны и измельчены в соответствии с требуемыми пропорциями. Далее, используя технологию плавления-закалки, образцы были расплавлены при температуре около $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Третий этап (фаза охлаждения) начинался с быстрого снижения температуры от 800 до $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течении минуты, чтобы предотвратить любое возможное кристаллическое состояние в матричных материалах, после чего стекло охлаждалось на $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ в минуту до достижения комнатной температуры. Медленное охлаждение при низкой температуре стеклования использовалось для уменьшения механических нагрузок, так как образование дефектов внутри матрицы происходит с минуты на минуту, пока оно не достигнет комнатной температуры. Последним этапом является подготовка стекол для спектроскопического анализа путем шлифовки, полировки и резки. На рисунке 1 представлены образцы в их окончательном виде. Процесс производства стекла осуществлялся с использованием платинового тигля и электрической печи.

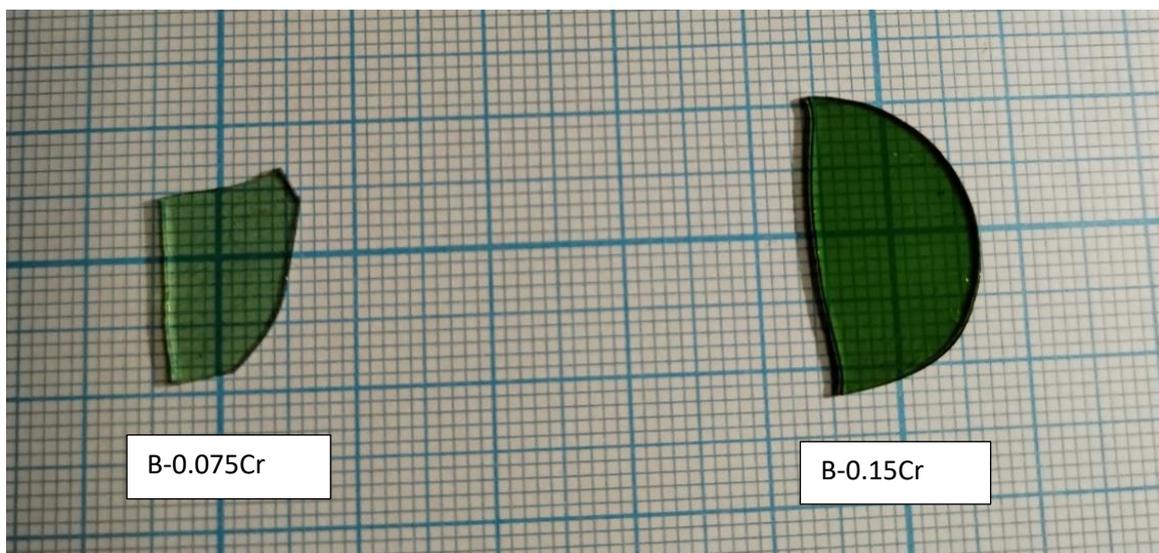


Рис. 1. – Боратные стекла с разной концентрацией ионов хрома

На рисунке видно, что образцы имеют хорошую прозрачность в видимом диапазоне. Также можно отметить, что с повышением концентрации хрома образец приобрёл более тёмный зелёный окрас.

Для расчета плотности получаемого стекла был использован метод Архимеда:

$$\rho = \frac{W_{\text{air}}}{(W_{\text{air}} - W_{\text{w}})} \cdot \rho_{\text{w}}, \quad (1)$$

где ρ – это плотность стеклянного образца в g/cm^3 ; W_{air} – масса образца в воздухе; W_{w} – масса стекла в дистиллированной воде; ρ_{w} – это плотность воды = 1 g/cm^3 . Погрешность в расчете плотности составляет приблизительно 0.01 %.

Используя рассчитанное значение плотности, можно рассчитать молярный объем V_{m} , концентрацию ионов-активаторов $N_{\text{Cr}^{3+}}$ в стекле и некоторые физические параметры, такие как полярный радиус $r_{\text{p}}(\text{Å})$ и межъядерное расстояние $r_{\text{i}}(\text{Å})$:

$$V_{\text{m}} = \frac{\sum_{i=1}^N X_i M_i}{\rho} \quad (2)$$

$$N_{\text{Cr}^{3+}} = \frac{2\rho \cdot N_{\text{a}} \cdot x_{\text{Cr}^{3+}}}{M_{\text{m}}} \quad (3)$$

X_i и M_i : – молярная доля и молекулярная масса стеклянного компонента; N_{a} – число Авогадро; M_{m} – средняя молекулярная масса стекла; $x_{\text{Cr}^{3+}}$ – молярная доля оксида редкоземельного элемента.

$$r_{\text{p}}(\text{Å}) = \left(\frac{1}{2}\right) \left(\frac{\pi}{6N}\right)^{1/3} \quad (4)$$

$$r_i(\text{Å}) = \left(\frac{1}{N}\right)^{1/3} \quad (5)$$

Таблица 1 – Физические параметры многокомпонентного стекла на основе оксида бора, легированного Cr^{3+}

Код стекла	ρ (g/cm ³)	V_m (cm ³ /mol)	$N_{\text{Cr}^{3+}}$ (ions/cm ³)	r_p (Å)	r_i (Å)
B-0.075Cr	3.25	30.23	$2.98 \cdot 10^{19}$	2.80	6.95
B-0.15Cr	3.24	30.28	$5.94 \cdot 10^{19}$	2.23	5.52

2. ИК-Фурье спектры

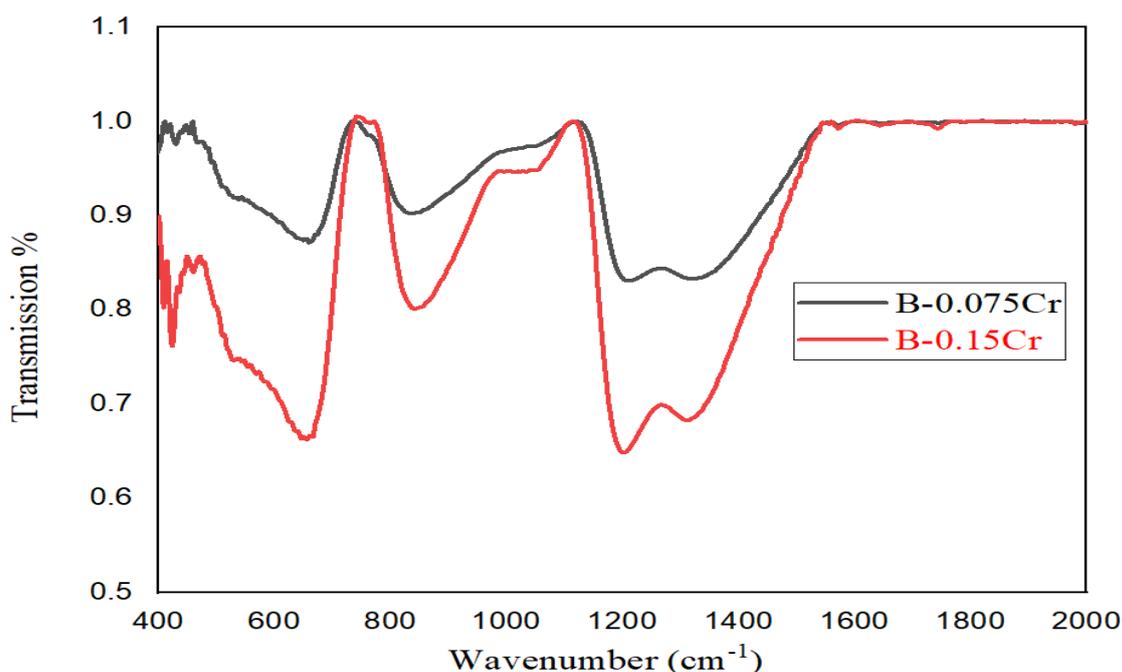


Рис. 2. ИК-Фурье спектры

Для изучения потенциального влияния различных оксидов на структурные изменения боратного стекла была использована ИК-спектроскопия.

На рисунке 2 представлены основные полосы поглощения, характеризующие стекло с боратной сеткой, которые вызваны: асимметричным растягиванием колебаний В-О в треугольных узлах

VO_3 при $\sim 1350\text{-}1200\text{ см}^{-1}$, растяжением связи В-О в тетраэдрических узлах VO_4 при $\sim 1040\text{ см}^{-1}$ и изгибными колебаниями В-О-В в различных суперструктурных боратных сегментах на высоте - 850 ; 759 ; 660 см^{-1} .

3. Запрещенные зоны

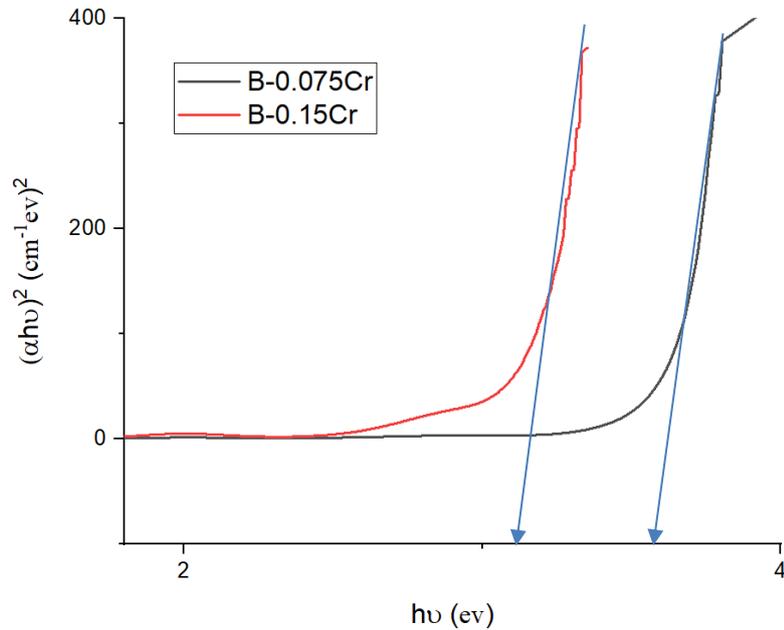


Рис. 3. Прямая запрещенная зона

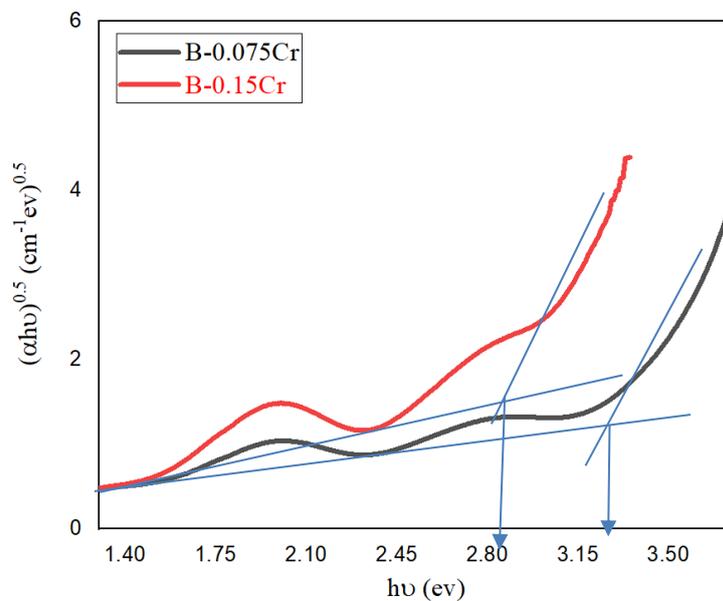


Рис. 4. Непрямая ширина запрещенной зоны

На рисунках 3 и 4 представлены графики, по которым можно определить ширину прямой и непрямой запрещенной зоны в образцах. Ширина прямой запрещенной зоны образца В-0.15Cr равна 3.10 eV, а В-0.075Cr $E_g = 3.60$ eV. Ширина непрямой запрещенной зоны образца В-0.15Cr равна 2.97 eV, а В-0.075Cr $E_g = 3.30$ eV. Из графиков видно, что ширина и прямой, и непрямой запрещенной зоны у образца с меньшей концентрацией хрома больше.

3.1 Определение оптических параметров

Некоторые оптические параметры: диэлектрическая проницаемость ε , потеря рефлексии R_L и молярная рефракция R_M , можно рассчитать по следующим уравнениям:

$$\varepsilon = n^2 \quad (8)$$

$$R_L = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2 \quad (9)$$

$$R_M = \left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right) \cdot V_m \quad (10)$$

Таблица 2 – Оптические параметры многокомпонентного стекла на основе оксида бора, легированного Cr^{3+}

Код стекла	E_g direct (eV)	E_g indirect (eV)	n	ε	R_L %	R_M
В-0.075Cr	3.60	3.30	2.32	5.38	0.16	24.66
В-0.15Cr	3.10	2.93	2.42	5.86	0.17	25.09

Заключение

Основные результаты научного исследования состоят в следующем:

Методом закалки, при температуре 800 °С, были получены высококачественные и прозрачные стекла на основе оксида бора, легированные ионами хрома.

Хром успешно легировал в матрицу образцов. Это можно наблюдать из полученных спектров.

Смотря на спектр пропускания, можно сделать вывод, что с увеличением концентрации хрома, увеличивается интенсивность пиков поглощения Cr^{3+} .

Рассчитав оптические параметры полученных образцов, можно сделать вывод о том, что с уменьшением концентрации хрома растет ширина прямой и непрямой запрещенной зоны. Также можно наблюдать, что с увеличением концентрации хрома уменьшается межъядерное расстояние. Это говорит о том, что чем больше ионов хрома находится в образце, тем крепче связь между ними

Список литературы:

1. C. Joo, U. Werner-Zwanziger, J.W. Zwanziger. The ring structure of boron trioxide glass. // *Journal of Non-Crystalline Solids* 261 (2000) 282-286.
2. Мазелев Л.Я. Боратные стекла. Издательство Академии наук БССР. Минск, 1958, 172 стр.
3. U. Umamaheswari, B.C. Jamalalah, T. Sasikala, T. Chengaiah, Il-Gon Kim, L.Rama Moorthy Photoluminescence and decay behavior of Tb ions in sodium fluoro-borate glasses for display devices// *Journal of luminescence* 132 (2012) 1166-1170.
4. Liu L.C., Risbud S.H. Quantum-Dot Size-Distribution Analysis and Precipitation Stages in Semiconductor Doped Glasses // *Journal of Applied Physics*. 1990. Vol. 68. № 1. P. 28-32.
5. R. M. Swanson, "A Vision for Crystalline Silicon Photovoltaics," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 14, pp. 443-453, August 2006.
6. Ивановских К.В., Пустоваров В.А. Люминесцентная спектроскопия кристаллов, легированных редкоземельными ионами. Учебное пособие. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2007. 35 с.
7. О.В. Мазурин, Г.П. Роскова, В.И.Аверьянов, Т.В.Антропова, Двухфазные стёкла: структура, свойства, применение. Ред. Б.Г. Варшал. Л. Наука, 1991.
8. Marciniak L., Bednarkiewicz A., Strek W. // *Sens. Actuators, B: Chem.* 2017. V. 238. P. – URL: 381. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.07.080>.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЕЛЛУРИТНОГО СТЕКЛА, ЛЕГИРОВАННОГО ИОНАМИ ХРОМА

Е.Е. Михайлова, Я.А. Уткина, А. М. Михайлов, Алаа Хаммуд *

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

Аннотация. В статье рассматривается синтез и исследование полученной структуры двух образцов теллуритных стекол, легированных ионами хрома в различных соотношениях. Образцы были получены технологией плавления-закалки, при температуре 600°C. Для двух стекол был получен анализ ИК Фурье и изучена ширина прямой и непрямо́й запрещенной зоны и оптические параметры. Результаты показали, что с уменьшением концентрации хрома растет ширина прямой и непрямо́й запрещенной зоны. Также можно наблюдать, что с увеличением концентрации Cr^{3+} уменьшается межъядерное расстояние. Это говорит о том, что чем больше ионов хрома находится в образце, тем крепче связь между ними. Полученные данные говорят о том, что хром успешно легировал в матрицу образцов, что указывает на перспективность дальнейших исследований полученного материала.

Abstract. The article discusses the synthesis and investigation of the resulting structure of two samples of tellurite glasses doped with chromium ions in various ratios. The samples were obtained by melting-quenching technology at a temperature of 600 ° C. An IR Fourier analysis was obtained for two glasses and the width of the direct and indirect band gap and optical parameters were studied. The results showed that with a decrease in chromium concentration, the width of the direct and indirect band gap increases. It can also be observed that with an increase in the concentration of Cr^{3+} , the internuclear distance decreases. This suggests that the more chromium ions there are in the sample, the stronger the bond between them. The data obtained indicate that chromium was successfully alloyed into the sample matrix, which indicates the prospects for further research of the obtained material.

Ключевые слова: теллуритные стекла, TeO_2 , диоксид теллура, стекла с добавлением хрома, ИК-Фурье, запрещенная зона.

Keywords: tellurite glasses, TeO_2 , tellurium dioxide, glasses with chromium addition, IR Fourier, forbidden zone.

Введение

Теллуритные стекла – это стекла, содержащие значительное количество двуокиси теллура TeO_2 ($M = 159.61$). Теллур принадлежит VI группе таблицы Менделеева [1].

В данном исследовании представлены оптические и физические исследования новых образцов стекла на основе диоксида теллура со следующим химическим составом в молярном выражении %:

65% Диоксида теллура, 4.5% оксида натрия, 15% оксида бария, 3% оксида стронция, 3% оксида цинка, 5% оксида ниобия, 2.5% оксида титана, (2-х) % оксида лантана и х% оксида хрома, где $x = 0.075$ и 0.03 моль %. Стекла были названы в соответствии с концентрацией хрома следующим образом: Te-0.075Cr и Te-0.03Cr

Исходными химическими веществами, которые используются для производства стекла, являются следующие TeO_2 ; BaCO_3 ; Na_2CO_3 ; SrCO_3 ; ZnO ; Nb_2O_5 ; TiO_2 ; La_2O_3 ; и Cr_2O_3 с чистотой 99.99%.

Теллуритные стекла известны с 30-х годов 19 века (работы шведского химика Пенса Якоба Берцелиуса (1779-1848), академика Российской академии наук). Его структура не эквивалентна структуре других стеклообразователей подобной стехиометрии. Чистый TeO_2 (Температура плавления = 733°C) стекла не образует [2].

TeO_2 кристаллизуется в трех модификациях, из которых две (структуры рутила и брукита) близки. В них существуют октаэдры TeO_6 , связь между которыми осуществляется рёбрами. Мостиковых атомов кислорода там нет, поскольку координационное число кислорода равно 3, а теллура 6. Введение щелочных оксидов переводит соединения через ребра в соединения через мостиковые связи, что благоприятствует образованию стекол. Поэтому области стеклообразования в теллуритных системах начинаются не от чистого TeO_2 . Эти стекла примечательны прежде всего своим экстремально высоким показателем преломления ($n_0 > 2.1$), рекордным для оксидных стекол, высоким пропусканием в ПК области (зависит от системы и технологии), магнитооптическими свойствами (высокая постоянная Верде в красной области спектра) и др. [3].

В технологическом отношении стекла трудны. В прежние годы их варили только в тиглях из чистого золота, так как платина к расплавам неустойчива. В настоящее время их варят в специальных огнеупорах. Расплавы имеют очень малую вязкость. Кроме того, из-за высокого показателя преломления (и высокой диэлектрической постоянной) даже совершенно «безобидные» для других оксидных

стекло примеси оксидов железа вызывают 10 в них сильное потемнение (зеленовато- желтая окраска). Поэтому требования к чистоте реактивов особенно высоки [4].

Хром вводится для придания стеклу определенных оптических, механических и химических свойств в зависимости от конечного применения изделий из такого стекла [5].

Стекла, легированные ионами хрома, находят широкое применение в различных отраслях из-за своих уникальных свойств [6] [7].

2 Синтез образцов

Ряд методик получения теллуридных стекол предусматривает предварительную термическую обработку смеси оксидов, которая осуществляется при температуре 200 °С в течение 6 часов или при температуре 400 °С в течение 1 часа. Условия (температуру и продолжительность) гомогенизирующего плавления шихты выбирают таким образом, чтобы все компоненты системы образовали однородный расплав. Традиционно она составляет 600 – 850 °С, реже применяется более высокая температура 900 – 1000 °С. Продолжительность гомогенизирующего плавления составляет 15 минут, 30 минут или 1 час. Методика получения стекла иногда дополняется 11 перемешиванием стеклообразующего расплава. Окружающей расплав газовой средой обычно является воздух [8].

Для получения стекла, во-первых, сырье сушили в электропечи при температуре 350 °С в течение 4 часов, а La_2O_3 сушили при температуре 1000 °С в течение 6 часов. В соответствии с химическими формулами, которые были указаны выше, оксиды были смешаны и измельчены в соответствии с требуемыми пропорциями. Во-вторых, используя технологию плавления-закалки, образцы были расплавлены при температуре около 600 °С. В-третьих, фаза охлаждения, которая начиналась с быстрого снижения температуры с 600 до 250 °С в течение минуты, чтобы предотвратить любое возможное кристаллическое состояние в матричных материалах, после чего стекло охлаждалось на 1 °С в минуту до достижения комнатной температуры. Медленное охлаждение при низкой температуре стеклования использовалось для уменьшения механических нагрузок, так как образование дефектов внутри матрицы происходит с минуты на минуту, пока оно не достигнет комнатной температуры. Последним этапом является подготовка

стекло для спектроскопического анализа путем шлифовки, полировки и резки, на рисунке 1 представлены образцы в их окончательном виде. Процесс производства стекла осуществлялся с использованием платинового тигля и электрической печи.

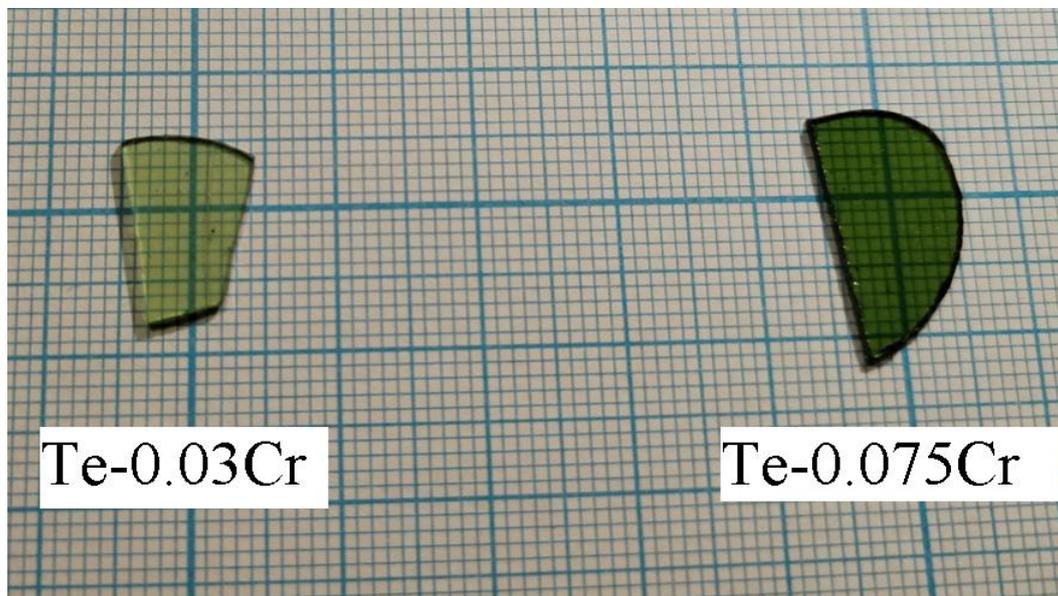


Рис. 1. Теллуридные стекла с разной концентрацией ионов хрома

На рисунке 1 видно, что стекла имеют хорошую прозрачность в видимом диапазоне. Также можно отметить, что с повышением концентрации хрома образец приобрёл более тёмный зелёный окрас.

Для расчета плотности получаемого стекла был использован метод Архимеда:

$$\rho = \frac{W_{\text{air}}}{(W_{\text{air}} - W_{\text{w}})} \cdot \rho_{\text{w}} , \quad (1)$$

Где ρ – это плотность стеклянного образца в g/cm^3 ; W_{air} – масса образца в воздухе; W_{w} – масса стекла в дистиллированной воде; ρ_{w} – это плотность воды 1 g/cm^3 . Погрешность в расчете плотности составляет приблизительно 0.01 %.

Используя рассчитанное значение плотности, можно рассчитать молярный объем V_{m} , концентрацию ионов-активаторов $N_{\text{Cr}^{3+}}$ в стекле и некоторых физических параметров, таких как полярный радиус $r_{\text{p}}(\text{Å})$ и межъядерное расстояние $r_{\text{i}}(\text{Å})$:

$$V_{\text{m}} = \frac{\sum_{i=1}^N X_i M_i}{\rho} , \quad (2)$$

$$N_{Cr^{3+}} = \frac{2\rho \cdot N_a \cdot x_{Cr^{3+}}}{M_m} \quad , \quad (3)$$

X_i и M_i : – молярная доля и молекулярная масса стекляннного компонента; N_a – число Авогадро; M_m – средняя молекулярная масса стекла; $x_{Cr^{3+}}$ – молярная доля оксида редкоземельного элемента.

$$r_p(A^\circ) = \left(\frac{1}{2}\right)\left(\frac{\pi}{6N}\right)^{1/3} \quad (4)$$

$$r_i(A^\circ) = \left(\frac{1}{N}\right)^{1/3} \quad (5)$$

Таблица 1 – Физические параметры многокомпонентного стекла на основе диоксида теллура, легированного Cr^{3+}

Код стекла	ρ (g/c m ³)	V_m (cm ³ /m ol)	$N_{Cr^{3+}}$ (ions/cm ³)	r_p (A ^o)	r_i (A ^o)
Te-0.075Cr	5.25	48.38	$3.01 \cdot 10^{19}$	2.79	6.93
Te-0.03Cr	5.24	48.40	$1.20 \cdot 10^{19}$	3.79	9.41

3. ИК-Фурье спектры

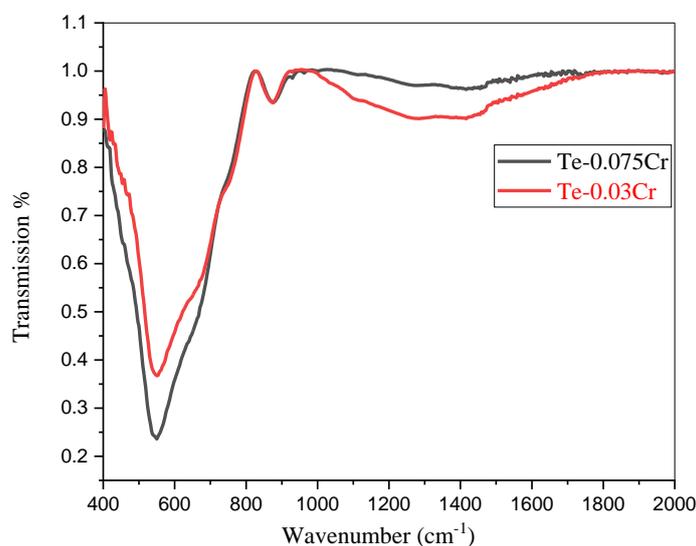


Рис. 2. ИК-Фурье спектры

В ИК-спектре стекла, на рисунке 2, заметная полоса поглощения сосредоточена на частоте 560 см^{-1} . Эта полоса связана с растягивающими колебаниями треугольной бипирамидной структуры

TeO₄. Полоса около 665 см⁻¹ обусловлена треугольными пирамидами TeO₃ и деформированными группами TeO₄.

4. Запрещенные зоны

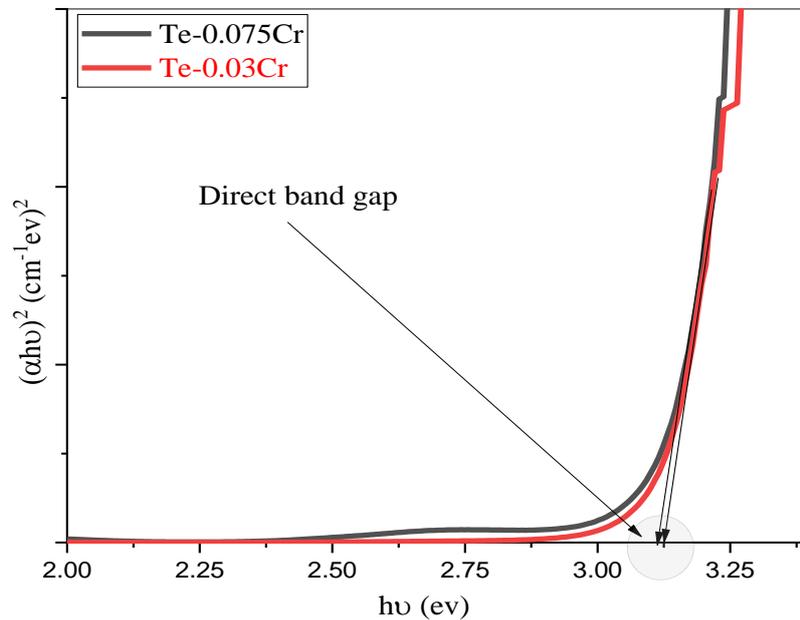


Рис. 3. Прямая запрещенная зона

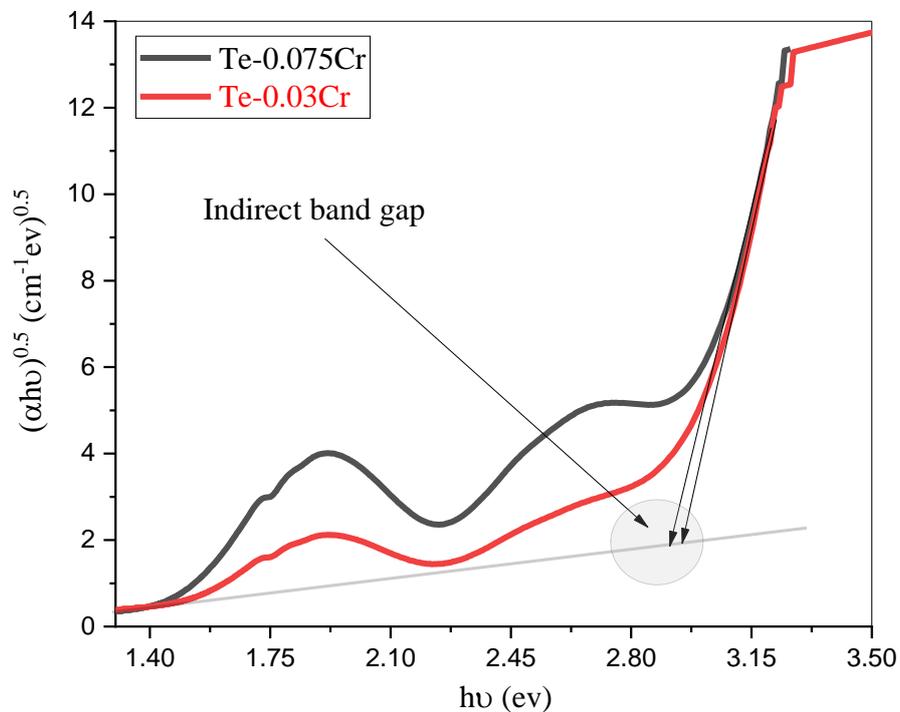


Рис. 4. Непрямая ширина запрещенной зоны

На рисунках 3 и 4 представлены графики, по которым можно определить ширину прямой и непрямой запрещенной зоны в

образцах. Ширина прямой запрещенной зоны образца Te-0.075Cr равна 3.11 eV, а Te-0.03Cr $E_g = 3.13$ eV. Ширина не прямой запрещенной зоны образца Te-0.075Cr равна 2.94 eV, а Te-0.03Cr $E_g = 2.97$ eV. Из графиков видно, что ширина и прямой, и не прямой запрещенной зоны у образца с меньшей концентрацией хрома больше.

4.1 Определение оптических параметров

Некоторые оптические параметры: диэлектрическая проницаемость ϵ , потеря рефлексии R_L и молярная рефракция R_M , можно рассчитать по следующим уравнениям:

$$\epsilon = n^2 \quad (8)$$

$$R_L = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2 \quad (9)$$

$$R_M = \left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right) \cdot V_m \quad (10)$$

Таблица 2 – Оптические параметры многокомпонентного стекла на основе диоксида теллура, легированного Cr^{3+}

Код стекла	E_g direct (ev)	E_g indirect (ev)	n	ϵ	$R_L\%$	R_M
Te-0.075Cr	3.11	2.94	2.41	5.81	0.17	40.09
Te-0.03Cr	3.13	2.97	2.40	5.76	0.17	40.04

Заключение

Основные результаты научного исследования состоят в следующем:

Технологией плавления-закалки, при температуре 600°C, были получены высокопрозрачные и качественные образцы стекол на основе диоксида теллура, легированные ионами хрома.

Полученные графики дают понять, что хром успешно легировал в матрицу образцов.

Рассчитав оптические параметры полученных образцов, можно сделать вывод о том, что с уменьшением концентрации хрома растет ширина прямой и непрямой запрещенной зоны. Также можно наблюдать, что с увеличением концентрации Cr^{3+} уменьшается межъядерное расстояние. Это говорит о том, что чем больше ионов хрома находится в образце, тем крепче связь между ними.

Список литературы:

1. Yakhkind, A.K. Tellurite Glasses / A.K.Yakhkind // Journal of the American Ceramic Society. – 1966. – V. 49, No. 12. – P. 670 – 675.
2. Berzelius, J.J. Untersuchung uber die Eigenschaften des Tellurs / J.J.Berzelius // Annalen der Physik und Chemie. – 1834. – Bd. 32. – S. 577 – 627.
3. Imaoka, M. Studies of the Glass-formation Range of Tellurite Systems. Investigations of the Glass-Formation Range 4 / M.Imaoka, T.Yamazaki // Journal of the Ceramic Association, Japan. – 1968. – V. 76, No. 5.– P. 160 – 172.
4. Mochida, N. Properties and Structure of the Binary Tellurite Glasses Containing Mono- and Di-valent Cations / N.Mochida, K.Takahashi, K.Nakata, S.Shibusawa // Journal of the Ceramic Association, Japan. – 1978. – V. 86, No. 7. – P. 316 – 326.
5. Ивановских К.В., Пустоваров В.А. Люминесцентная спектроскопия кристаллов, легированных редкоземельными ионами. Учебное пособие. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2007. 35 с.
6. О.В. Мазурин, Г.П. Роскова, В.И.Аверьянов, Т.В.Антропова, Двухфазные стёкла: структура, свойства, применение. Ред. Б.Г. Варшал. Л. Наука, 1991.
7. Marciniak L., Bednarkiewicz A., Strek W. // Sens. Actuators, B: Chem. 2017. V. 238. P. – URL: 381. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.07.080>.
8. Химическая технология стекла и ситаллов / Под ред. Н.М.Павлушкина. – М.: Стройиздат, 1983. – 432 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЛЮМИНИСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ БОРАТНОГО СТЕКЛА, ЛЕГИРОВАННОГО ИОНАМИ Eu^{3+} И Yb^{3+}

Э. А. Оганесян, В. В. Бобровский, А. А. Николаев, Алаа Хаммуд*

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

allahammsss@gmail.com

Аннотация. В данной статье представлено исследование фотолюминесцентных свойств боратных стекол, легированных ионами европия Eu^{3+} и иттербия Yb^{3+} . Стекла состава 75 оксид бора – 5 оксид цинка – 5 оксид ниобия – 10 оксид бария – (5-х-у) оксид свинца – х[оксид европия] + у[оксид иттербия] мол. %. где $x = 0; 1; 2$. $y = 2; 3$ мол. %. Образцы стекла были названы в зависимости от концентрации активаторов как Pb3-Yb2-Eu0; Pb2-Yb2-Eu1; Pb1-Yb2-Eu2 и Pb0-Yb3-Eu2 соответственно. Результаты показывают, что ионы Eu^{3+} и Yb^{3+} демонстрируют интенсивное красное и ближнее инфракрасное излучение соответственно при ультрафиолетовом возбуждении. Спектры фотолюминесценции показывают сильную зависимость от концентрации ионов легирующей примеси, при этом оптимальные интенсивности излучения наблюдаются при определенных соотношениях $\text{Eu}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. В работе была экспериментально зафиксирована кинетика затухания люминесценции ионов Eu^{3+} и Yb^{3+} . Результаты дают новое представление о фотолюминесцентных механизмах боратных стекол, легированных редкоземельными элементами, и демонстрируют их потенциал для использования в передовых оптических устройствах, таких как лазеры, усилители и датчики. Полученные данные могут быть использованы для оптимизации конструкции этих устройств.

Abstract: This article presents a study of the photoluminescent properties of borate glasses doped with europium Eu^{3+} and ytterbium Yb^{3+} ions. Glass composition 75 boron oxide – 5 zinc oxide – 5 niobium oxide – 10 barium oxide – (5-x-y) lead oxide – x[europium oxide] + y[ytterbium oxide] mol. %. where $x = 0; 1; 2$. $y = 2; 3$ mol. % The glass samples were named depending on the concentration of activators as Pb3-Yb2-Eu0; Pb2-Yb2-Eu1; Pb1-Yb2-Eu2 and Pb0-Yb3-Eu2, respectively. The results show that Eu^{3+} and Yb^{3+} ions exhibit intense red and near-infrared radiation, respectively, under ultraviolet excitation. Photoluminescence spectra show a strong dependence on the concentration of dopant ions, while optimal radiation intensities are observed at certain $\text{Eu}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ratios. The kinetics of luminescence attenuation of Eu^{3+} and Yb^{3+} ions was experimentally recorded. The results provide new insight into the photoluminescent mechanisms of borate glasses doped with rare earth elements and demonstrate their potential for use in advanced optical devices such as lasers, amplifiers and sensors. The data obtained can be used to optimize the design of these devices.

Ключевые слова: Боратные стекла, европий (Eu^{3+}), иттербий (Yb^{3+}), легирование примесями, фотолюминесценция, кинетика затухания люминесценции, редкоземельные ионы, оптические свойства, спектроскопия.

Key words: Borate glasses, europium (Eu^{3+}), ytterbium (Yb^{3+}), doping with impurities, photoluminescence, kinetics of luminescence attenuation, rare earth ions, optical properties, spectroscopy.

Введение

Широкий спектр полезных физико-химических свойств боратных стекол, легированных ионами редкоземельных элементов делает лазерную технику на их основе весьма функциональной и востребованной во многих областях. Благодаря их уникальным свойствам: прозрачности в видимой части спектра, способности преобразовывать ионизирующее излучение различного типа, стойкости против воздействия окружающей среды, достаточной прочности, позволяющей изготавливать изделия различной формы и размеров [1, с. 76].

Ионы европия (Eu) и иттербия (Yb), в частности, были тщательно изучены на предмет их способности проявлять интенсивную люминесценцию в видимой и ближней инфракрасной областях соответственно. При включении в стеклянные матрицы эти ионы могут вызывать эффективные механизмы передачи энергии, что приводит к улучшенным фотолюминесцентным свойствам. В этом исследовании мы изучаем фотолюминесцентные свойства стекол, легированных ионами Eu и Yb , уделяя особое внимание влиянию концентрации ионов, состава стекла и длины волны возбуждения на поведение люминесценции.

1. Эксперимент

1.1. Синтез

Многокомпонентные боратные стекла, активированные ионами редкоземельных элементов Eu^{3+} и Yb^{3+} , были получены методом плавления и закалки. Молярный состав стекла:

75 оксид бора – 5 оксид цинка – 5 оксид ниобия – 10 оксид бария – (5-х-у) оксид свинца – х[оксид европия] + у[оксид иттербия] мол.%. где х = 0; 1; 2.
у = 2; 3 мол.%.

Образцы стекла были названы в зависимости от концентрации активаторов как Pb3-Yb2-Eu0; Pb2-Yb2-Eu1; Pb1-Yb2-Eu2 и Pb0-Yb3-Eu2 соответственно.

Сырье, используемое для приготовления химической смеси, имеет высокую степень чистоты 99,99% H_3BO_3 ; ZnO ; Nb_2O_5 ; Ba_2CO_3 ; PbO ; Yb_2O_3 ; Eu_2O_3 .

Сначала все компоненты состава были высушены от любой потенциальной влаги в электропечи при $300\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 12 часов, кроме Eu_2O_3 и Yb_2O_3 они сушились при температуре $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Температура плавления образцов составила примерно $1100\text{ }^\circ\text{C}$.

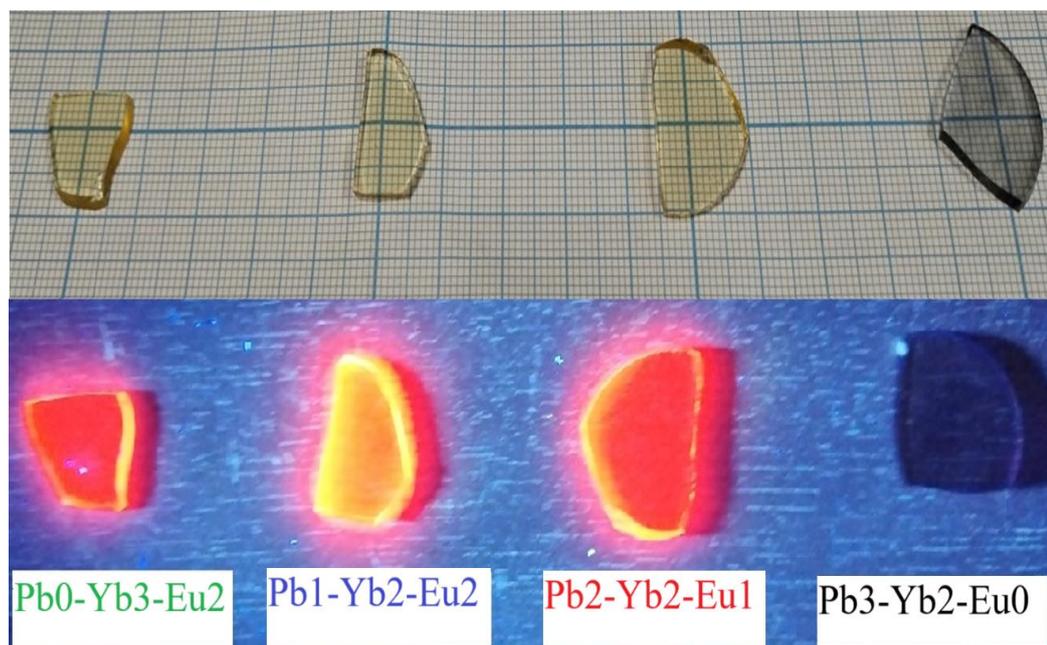


Рис. 1. (А) Полученные образцы боратного стекла, обработанные и подготовленные к оптическим измерениям; (Б) Полученные образцы при УФ-возбуждении

Измерения и результаты

Кинетические спектры возбуждения и затухания были сняты на спектрофлуориметре ФЛУОРАТ-02-Панорамный спектрофлуориметр.

Образцы, содержащие ионы Eu^{3+} , демонстрируют яркую эмиссионную фотолюминесценцию в основном красного цвета при УФ-возбуждении, как показано на рисунке 1 (б). Особенно образец Pb1-Yb2-Eu2 , и это связано с интенсивностью линий поглощения из-за высокой концентрации Eu^{3+} . Образцы показывают эффективную передачу энергии без тепловыделения и независимость абсорбционных активных центров от площади поглощения стеклянной матрицы [2, с. 242].

На рисунке 2 показан спектр возбуждения стекол, легированных ионами Eu^{3+} и Yb^{3+} , с эмиссионной фотолюминесценцией на длине волны 615 нм. Указаны возбужденные переходы для Eu^{3+} , кроме того, видно, что внутри стеклянной матрицы имеется широкая возбужденная полоса при примерно 280 нм, соответствующая полосам переноса заряда $\text{Eu}^{3+} - \text{O}^{2-}$ [3, с. 239].

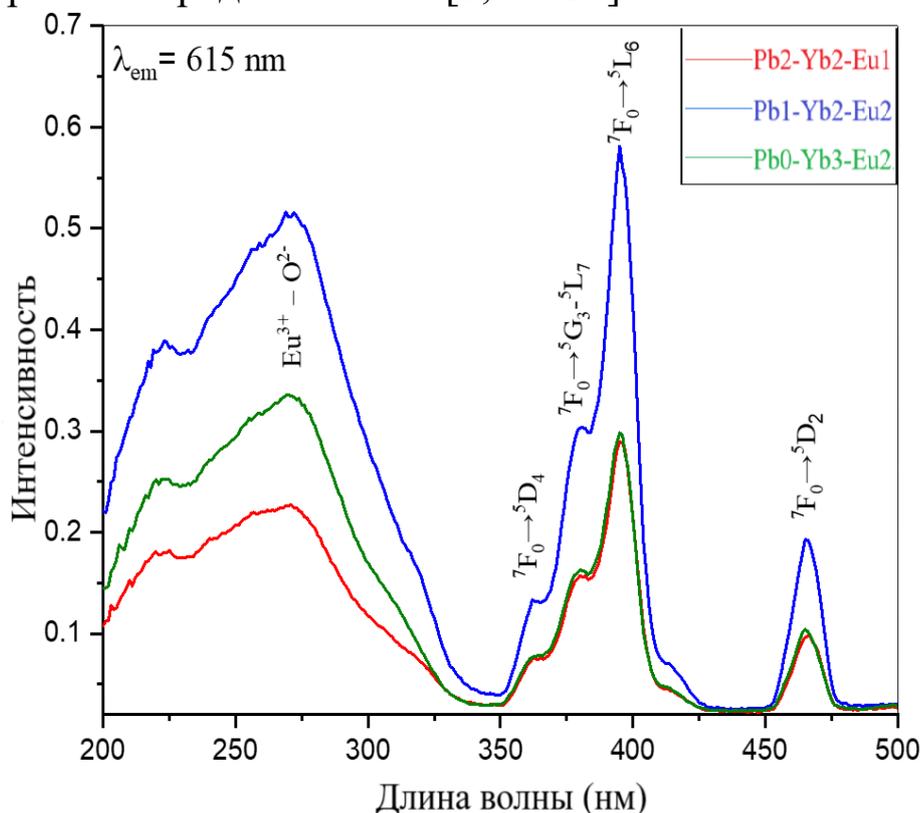


Рис. 2. Спектры возбуждения образцов боратного стекла, содержащих ионы Eu^{3+}

На рисунке 3 показаны спектры видимой фотолюминесценции образцов боратного стекла, содержащих ионы Eu^{3+} . Можно заметить, что интенсивность фотолюминесценции образцов Pb2-Yb2-Eu1 и Pb0-Yb3-Eu2 практически идентична, в то время как интенсивность образца Pb1-Yb2-Eu2 превышает их люминесценцию почти в два раза, благодаря активной миграции энергии от ионов Yb к Eu. Самые сильные пики наблюдаются на переходах европия ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ и ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ на длинах волн примерно 620 нм и 585 нм соответственно. Снижение интенсивности излучения образца Pb0-Yb3-Eu2 по сравнению с образцом Pb1-Yb2-Eu2 может быть связано с избыточным содержанием ионов иттербия в окружении ионов европия в стеклянной матрице, что приводит к тому, что большее количество активных центров, содержащих ионы иттербия вступает во

взаимодействие и снижают интенсивность излучения видимого диапазона за счет переноса энергии [4, с. 107].

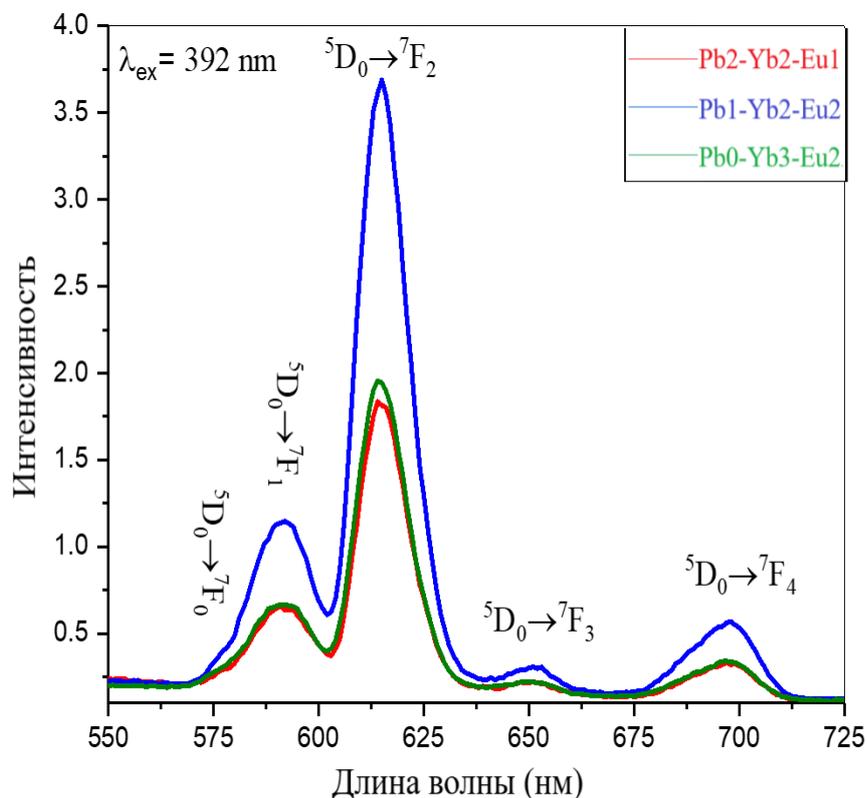


Рис. 3. Спектры видимой фотолюминесценции образцов боратного стекла, содержащих ионы Eu^{3+}

Полоса излучения Eu^{3+} ионов перехода $5D-4F$ может варьироваться от длинноволнового УФ до желтого путем адаптации стеклянной матрицы. Влияние решетки-хозяина на цвет излучения Eu^{3+} ионов в основном определяется несколькими факторами, такими как ковалентность, эффект кристаллического поля и оптическая основность.

Влияние окружения на Eu^{3+} ион может быть довольно большим. $4F$ -электроны Eu^{3+} хорошо защищены от окружающей среды полностью заполненными $5S$ - и $5P$ -орбитами, однако $5D$ -электроны Eu^{3+} подвергаются воздействию окружения и это влияние довольно велико.

Если кристаллическое поле сильное и ковалентность преобладает, низший компонент конфигурации $4f65d$ может перейти на более низкий энергетический уровень, при этом спектр поглощения красного света смещается в область синего света. Следовательно, стекло легированное совместно ионами $\text{Eu}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$

имеет потенциальные преимущества в процессах даун-конверсии [5, с. 463].

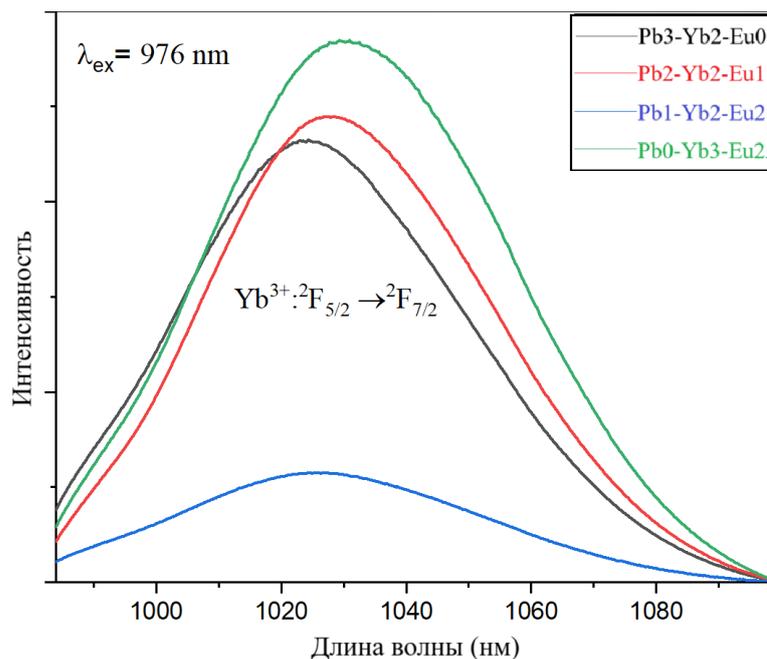


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции образцов боратного стекла в ближнем ИК диапазоне

Люминесценция образцов в ближней инфракрасной области (представлена на рисунке 4) очевидно связана с переходом между энергетическими уровнями иттербия ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$. Пик люминесценции образца Pb3-Yb2-Eu0 зарегистрирован на длине волны 1029 нм, далее можно заметить закономерность, что с увеличением концентрации ионов активатора пик люминесценции постепенно смещается в сторону более длинноволновой области, на это также может влиять изменение матрицы стекла. Самую высокую интенсивность излучения демонстрирует образец Pb0-Yb3-Eu2, имеющий в своем составе самую большую концентрацию ионов Yb^{3+} и не имеющий в составе оксида свинца. Можно заметить, что интенсивность люминесценции образца Pb1-Yb2-Eu2 значительно ниже остальных, это может быть связано с эффектом тушения люминесценции, так как при повышении концентрации люминесцентных ионов вероятность взаимодействия между ними увеличивается. Это может приводить к безызлучательной передаче энергии от одних атомов к другим, что снижает интенсивность люминесценции. В добавок к этому в матрице образца Pb1-Yb2-Eu2 наблюдается самый сильный перенос энергии в область излучения люминесценции ионов Eu^{3+} [6, с. 117].

Кинетика затухания люминесценции описывает скорость спада интенсивности свечения после прекращения возбуждения. Измерение кинетики затухания позволяет определить время жизни (τ) возбужденного состояния ионов. Это дает сведения о процессах, происходящих после поглощения энергии и о конкурентных путях излучательного и безызлучательного затухания. Для ее определения использовался метод измерения временного спада люминесценции после импульсного возбуждения [7, с. 281].

Для начала кинетика затухания фотолюминесценции стекла была исследована при 300К при возбуждении на длине волны 272 нм с регистрацией люминесценции при 615 нм (Рисунок 5). При возбуждении в стеклянной матрице на длине волны 272 нм, было установлено, что время жизни флуоресценции для образцов Pb3-Yb2-Eu0, Pb1-Yb2-Eu2 и Pb0-Yb3-Eu2 составляет 1122 мкс, 1116 мкс, 923 мкс соответственно. Можно заметить, что передача энергии фотонов из стеклянной матрицы при возбуждении на 272 нм осуществляется с высокой квантовой эффективностью и без термического преобразования.

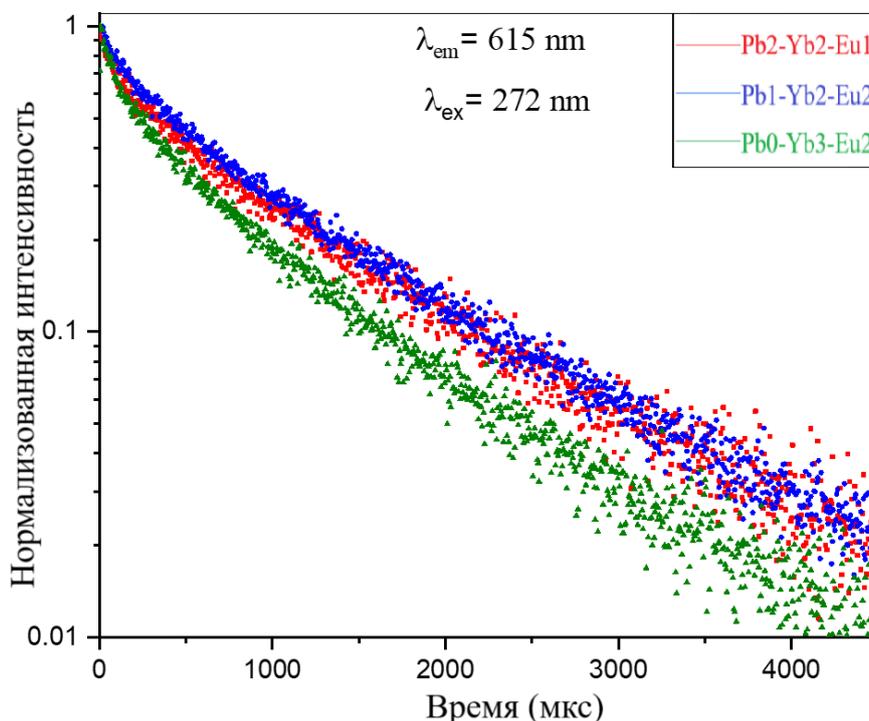


Рис. 5. Кинетика затухания флуоресценции образцов боратного стекла, содержащих ионы Eu^{3+} . На длине волны 615 нм

Следующим шагом была измерена кинетика затухания фотолюминесценции стекла при 300 К и при возбуждении на длине

волны 976 нм с регистрацией люминесценции при 1030 нм (рисунок б), что является характерными длинами волн для перехода ионов иттербия ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$. Было установлено что время жизни возбужденного состояния в этом случае для образцов Pb3-Yb2-Eu0; Pb2-Yb2-Eu1; Pb1-Yb2-Eu2 и Pb0-Yb3-Eu2 составляет 244 мкс, 334 мкс, 335 мкс и 214 мкс соответственно.

Можно заметить, что образец Pb1-Yb2-Eu2, имеющий самую малоинтенсивную люминесценции в ближнем ИК диапазоне, демонстрирует самое большое время жизни на длине волне 1030 нм. Это может сигнализировать о его устойчивой матрице и процессах передачи энергии между ионами активаторов. Далее с увеличением концентрации ионов активаторов время жизни возбужденного состояния уменьшается, это может быть связано с тем, что в матрице появляется слишком много активных центров и их взаимодействие между собой увеличивается [8, с. 243].

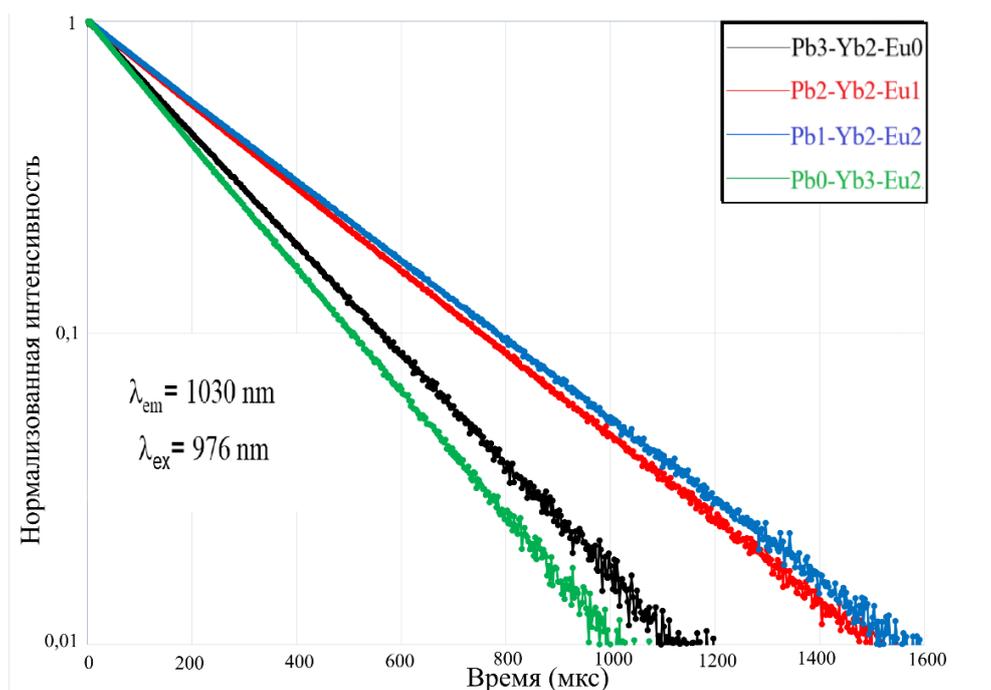


Рис. 6. Кинетика затухания флуоресценции образцов боратного стекла в ближнем ИК диапазоне. На длине волны 1030 нм

Заключение

В ходе выполнения работы методом закалки расплава были успешно синтезированы боратные стекла, содержащие ионы Eu^{3+} и Yb^{3+} в различных концентрациях.

Проведённое исследование фотолюминесцентных свойств боратного стекла, легированного ионами Eu^{3+} и Yb^{3+} , позволило получить новые данные о влиянии легирующих ионов на фотолюминесцентные свойства материала. Результаты исследования свидетельствуют о том, что легирование боратного стекла ионами Eu^{3+} и Yb^{3+} может быть эффективным способом создания материалов с улучшенными фотолюминесцентными свойствами. Были получены спектры возбуждения и люминесценции образцов в видимой и БИК областях и рассчитано время жизни возбужденного состояния, изменяющееся от 923 мкс до 1122 мкс на длине волны регистрации 615 нм и от 214 мкс до 335 мкс на длине волны регистрации 1030 нм. Обнаруженные зависимости между концентрацией легирующих ионов и фотолюминесцентными свойствами материала, которые могут быть использованы для разработки новых материалов с заданными свойствами.

Список литературы

1. Motke, S. G., Yawale, S. P., & Yawale, S. S. (2002). Infrared spectra of zinc doped lead borate glasses. *Bulletin of Materials Science*, 25(1), 75–78. doi:10.1007/bf02704599.
2. Liu, Y., et al. " Eu^{3+} doped borate glass: A promising material for red emission." *Journal of Luminescence* 197 (2018): 241-246.
3. Zhang, X., et al. "Spectroscopic properties of Eu^{3+} doped borate glass for red emission." *Optical Materials* 85 (2019): 238-243.
4. Zhang, J., et al. " $\text{Eu}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped borate glass: Synthesis, structure, and optical properties." *Materials Research Express* 6.10 (2019): 105-122.
5. Energy transfer between Eu^{3+} and Yb^{3+} ions in borate glasses by J. L. Ferrari et al., *Journal of Physics: Condensed Matter* 24 (2012) 455-501
6. Zhang, Y., et al. " Yb^{3+} doped borate glass: Synthesis, structure, and near-infrared emission properties." *Journal of Non-Crystalline Solids* 476 (2017): 115-120.
7. Kinetics of luminescence decay in Eu^{3+} -doped borate glasses by Y. Dwivedi et al., *Journal of Luminescence* 132 (2012) 279-285
8. Chen, Y., et al. "Spectroscopic properties of Yb^{3+} doped borate glass for near-infrared emission." *Journal of Non-Crystalline Solids* 511 (2019): 241-246.

Работа выполнена на оборудовании НОЦ "Диагностика структуры и свойств наноматериалов" ЦКП ФГБОУ ВО "Кубанский государственный университет".

ЗАВИСИМОСТЬ ПАРАМЕТРОВ ДЖАДДА–ОФЕЛЬТА ОТ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В РАСЧЕТАХ ЛИНИЙ НА ПРИМЕРЕ КРИСТАЛЛОВ, АКТИВИРОВАННЫХ ЭРБИЕМ

В.А. Клименко, В.А. Исаев, Н.С. Корепин, А.В. Скачедуб

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

Abstract. Updated variant of Judd – Ofelt parameters as the sum of products of line strengths and U_{ij} – based coefficients is introduced. An empirical research of the dependence of intensity parameters on the number of lines is performed. The obtained results are explained as consequence of the dependence of parameters Z on the number of lines used in calculations.

При расчете параметров интенсивности возникают ситуации, когда не для всех линий есть возможность получить интегральный коэффициент поглощения, например, при наличии поглощения лазерной средой вплоть до 400 нм или соактивации эрбия иттербием, когда пересекаются линии на 950 нм. С другой стороны, при расчете параметров интенсивности в случае с эрбием практически не используются линии в диапазоне 250 – 350 нм, даже если есть возможность снять спектр поглощения для указанной области, поэтому фактически параметры рассчитываются не на полном наборе линий.

Если в расчетах отсутствуют некоторые линии или наоборот имеются дополнительные, это ведет к изменению рассчитываемых параметров интенсивности и получаемых на их основе вероятностей переходов и сечений испускания.

Параметры Джадда – Офельта [1,2] можно представить в следующем виде:

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

$$\Omega_4 = \left[\sum_{j=0}^N (SL_j \cdot Z4_j) \right] \quad (2)$$

$$\Omega_6 = \left[\sum_{j=0}^N (SL_j \cdot Z6_j) \right] \quad (3)$$

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

Сила линии определяется по формуле [3]:

$$S_{meas}(J \rightarrow J') = \frac{3ch(2J+1)}{8\pi^3\lambda e^2 N_0} \frac{9n}{(n^2+2)^2} \int k(\lambda) d\lambda - \frac{9n^2}{(n^2+2)^2} S_{md} \quad (4)$$

Получается, параметры Ω_t можно представить в виде суммы произведения сил линий, рассчитываемых на основе экспериментальных данных, и параметров Z , рассчитываемых на основе матричных элементов.

Назовем стандартным набором линий, используемым для расчета параметров Джадда-Офельта, следующие переходы: ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4G_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4G_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.

В случае стандартного набора используемых для расчетов линий, параметры Z принимают следующие значения (таблица 1).

Таблица 1– Значения параметра Z для эрбия

	λ	$Z2$	$Z4$	$Z6$
${}^4I_{13/2}$	1539	0,215	-0,499	0,549
${}^4I_{11/2}$	990	0,156	-0,282	0,177
${}^4I_{9/2}$	816	-0,306	0,555	-0,098
${}^4F_{9/2}$	660	-0,828	1,46	-0,118
${}^4S_{3/2}$	545	0,06	-0,13	0,095
${}^2H_{11/2}$	522	0,522	0,01	-0,009
${}^4F_{7/2}$	492	-0,091	0,106	0,182
${}^4F_{5/2}$	455	0,096	-0,207	0,15
${}^2H_{9/2}$	410	0,028	-0,072	0,085
${}^4G_{11/2}$	378	0,682	-0,003	-0,01
${}^4G_{9/2}$	365	-0,345	0,626	-0,014

При работе со спектроскопическими данными соединений, активированных эрбием, чаще всего будет отсутствовать информация по следующим переходам:

${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ и ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ одновременно,
 ${}^4G_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4G_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ и ${}^4G_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ одновременно, ${}^4G_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$,
 ${}^4G_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ и ${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ одновременно.

Допустим, у нас имеются рассчитанные параметры Джадда – Офельта для неполного набора линий (например, отсутствует информация о коэффициенте поглощения перехода ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$). Далее из имеющихся данных на основе теории Джадда – Офельта необходимо рассчитать значение силы линии для отсутствующего перехода по формуле:

$$S_j^{calc} = \sum_{i=1}^3 U_{ij} \Omega_i. \quad (5)$$

Теперь можно провести перерасчет параметров Джадда – Офельта с учетом рассчитанной силы линии. Но в итоге получатся совершенно идентичные (в пределах погрешности округления) значения Ω_i , так как для «отсутствующей» линии будут одинаковы силы линий экспериментальная и теоретическая. Поэтому использование данного метода с применением рекурсии результатов не принесло.

Поэтому эксперимент будет проводиться следующим образом: берутся соединения, для которых расчеты проведены на «полном» наборе линий, и из расчетов будут постепенно убираться переходы согласно приложенной выше схеме. Далее можно произвести сравнение значений новых параметров интенсивности с их первоначальными значениями, а также значений сил линий.

Для проведения исследования взяли соединения, относящиеся к одинарным и двойным тетрагональным вольфраматам и гранатам. Будем последовательно убирать из расчета параметров Ω_i линии согласно приведенной выше схеме. Получим следующий набор данных (таблицы 2 и 3).

Таблица 2– Исходные и модифицированные значения параметров Джадда – Офельта без учёта уровней $^4I_{13/2}$, $^4I_{11/2}$

Соединение	at, %	исходный набор			без $^4I_{13/2}$			без $^4I_{11/2}$			только без $^4I_{11/2}$		
		Ω_2	Ω_4	Ω_6	Ω_2	Ω_4	Ω_6	Ω_2	Ω_4	Ω_6	Ω_2	Ω_4	Ω_6
CaWO ₄	0,3%	13,9 8	2,8 6	1,4 6	13,8 1	3,3 0	0,9 8	13,8 3	3,3 1	0,9 8	14,0 3	2,8 1	1,4 9
PbWO ₄	0,31 %	6,78	0,7 4	0,3 9	6,72	0,8 8	0,2 4	6,71	0,9 0	0,2 2	6,79	0,7 3	0,4 0
PbWO ₄	0,37 %	7,45	0,8 6	0,5 1	7,36	1,0 6	0,2 9	7,34	1,11	0,2 5	7,46	0,8 5	0,5 2
PbWO ₄	0,45 %	7,80	0,8 9	0,6 7	7,65	1,2 3	0,3 0	7,66	1,2 2	0,3 1	7,83	0,8 3	0,7 1
SrMoO ₄	0,4%	19,0 3	2,3 7	0,8 8	19,0 3	2,4 3	0,8 2	19,1 5	2,2 7	0,9 7	18,9 0	2,7 4	0,4 8
SrWO ₄	0,62 %	2,43	0,3 9	0,1 6	2,42	0,4 2	0,1 3	2,42	0,4 1	0,1 4	2,43	0,3 8	0,1 6
NaY(WO ₄) ₂	1%	23,4 5	0,5 0	2,9 9	22,6 1	2,4 1	1,0 0	22,6 1	2,4 2	0,9 8	23,5 8	0,2 6	3,1 4
NaBi(WO ₄) ₂	0,5%	2,09	1,2 9	0,5 0	2,14	1,1 7	0,7 1	2,12	1,2 2	0,6 7	2,07	1,3 3	0,4 8
NaBi(WO ₄) ₂	0,1%	9,91	0,7 6	1,5 0	9,54	1,6 1	0,6 3	9,54	1,6 4	0,6 1	9,97	0,6 7	1,5 6
NaGd(WO ₄) ₂	0,75 %	14,2 4	1,4 7	2,0 3	14,3 7	1,1 2	2,6 1	14,6 5	0,5 5	3,1 6	14,3 1	1,3 5	2,11
NaGd(WO ₄) ₂	0,75 %	13,0 9	1,3 0	1,5 0	12,7 8	2,1 7	0,8 1	12,7 9	2,1 4	0,8 4	13,1 5	1,3 7	1,5 6
NaLa(WO ₄) ₂	0,4%	22,8 6	4,7 1	2,4 0	22,4 9	5,5 6	1,6 8	22,5 3	5,5 7	1,6 7	22,9 3	4,6 3	2,4 5
Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂	1,2%	2,30	1,4 5	1,5 2	2,38	1,2 6	1,7 4	2,55	0,9 2	2,0 5	2,35	1,3 7	1,5 7
Y ₃ Sc ₂ Ga ₃ O ₁₂	1,2%	2,84	1,3 3	1,0 2	2,80	1,4 2	0,9 2	2,83	1,3 7	0,9 7	2,86	1,3 0	1,0 4
Y ₃ Sc ₂ Ga ₃ O ₁₂	30%	0,72	0,3 4	0,9 3	0,54	0,7 8	0,4 4	0,50	0,8 5	0,3 8	0,75	0,3 0	0,9 5
Gd ₃ Sc ₂ Ga ₃ O ₁₂	30,7 %	2,51	3,3 2	3,6 7	2,24	3,9 6	2,9 7	2,23	3,9 6	2,9 7	2,56	3,2 4	3,7 2
Y ₃ Sc ₂ Ga ₃ O ₁₂	30%	0,45	0,3 3	0,8 3	0,27	0,7 6	0,3 7	0,25	0,8 1	0,3 2	0,48	0,2 9	0,8 6
Y ₃ Al ₅ O ₁₂	2%	1,01	1,5 3	1,8 3	0,81	1,9 7	1,3 4	0,85	1,9 1	1,4 0	1,05	1,4 5	1,8 8

Таблица 3 – Исходные и модифицированные значения параметров Джадда – Офельтабез учёта уровней ${}^4G_{11/2}$, ${}^4G_{11/2}$, ${}^2H_{9/2}$

Соединение	at, %	исходный набор			без ${}^4G_{9/2}$			без ${}^4G_{11/2}$			без ${}^2H_{9/2}$		
		Ω_2	Ω_4	Ω_6	Ω_2	Ω_4	Ω_6	Ω_2	Ω_4	Ω_6	Ω_2	Ω_4	Ω_6
CaWO ₄	0,3%	13,9 8	2,8 6	1,4 6	13,8 5	3,0 9	1,4 5	13,2 1	3,0 9	1,4 6	13,2 1	3,0 9	1,4 6
PbWO ₄	0,31 %	6,78	0,7 4	0,3 9	6,64	0,9 9	0,3 9	6,11	0,9 9	0,4 0	6,11	0,9 9	0,3 9
PbWO ₄	0,37 %	7,45	0,8 6	0,5 1	7,32	1,1 0	0,5 0	7,21	1,1 0	0,5 0	7,21	1,1 0	0,5 0
PbWO ₄	0,45 %	7,80	0,8 9	0,6 7	7,62	1,2 2	0,6 7	7,23	1,2 1	0,6 7	7,23	1,2 1	0,6 8
SrMoO ₄	0,4%	19,0 3	2,3 7	0,8 8	19,2 1	2,0 4	0,8 9	15,7 4	2,0 1	0,9 4	15,5 9	2,3 7	0,5 2
SrWO ₄	0,62 %	2,43	0,3 9	0,1 6	2,45	0,3 5	0,1 6	2,17	0,3 4	0,1 6	2,17	0,3 4	0,1 6
NaY(WO ₄) ₂	1%	23,4 5	0,5 0	2,9 9	23,3 6	0,6 6	2,9 8	19,3 8	0,6 4	3,0 4	19,3 9	0,6 2	3,0 7
NaBi(WO ₄) ₂	0,5%	2,09	1,2 9	0,5 0	2,06	1,3 4	0,5 0	2,86	1,3 5	0,4 9	2,86	1,3 5	0,4 9
NaBi(WO ₄) ₂	0,1%	9,91	0,7 6	1,5 0	9,88	0,8 2	1,5 0	10,1 2	0,8 2	1,4 9	10,1 2	0,8 1	1,5 1
NaGd(WO ₄) ₂	0,75 %	14,2 4	1,4 7	2,0 3	14,6 0	0,8 2	2,0 5	13,2 4	0,8 1	2,0 7	13,4 0	0,4 3	2,3 5
NaGd(WO ₄) ₂	0,75 %	13,0 9	1,3 0	1,5 0	13,0 9	1,4 7	1,5 0	13,4 1	1,4 7	1,5 0	13,4 1	1,4 6	1,5 1
NaLa(WO ₄) ₂	0,4%	22,8 6	4,7 1	2,4 0	22,6 4	5,1 0	2,3 9	21,7 1	5,0 9	2,4 0	21,7 1	5,0 9	2,4 0
Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂	1,2%	2,30	1,4 5	1,5 2	2,21	1,6 1	1,5 2	3,90	1,6 2	1,4 9	3,90	1,6 2	1,4 9
Y ₃ Sc ₂ Ga ₃ O ₁₂	1,2%	2,84	1,3 3	1,0 2	2,76	1,4 7	1,0 2	2,33	1,4 7	1,0 2	2,33	1,4 8	1,0 1
Y ₃ Sc ₂ Ga ₃ O ₁₂	30%	0,72	0,3 4	0,9 3	0,72	0,3 5	0,9 3	0,51	0,3 4	0,9 3	0,51	0,3 4	0,9 4
Gd ₃ Sc ₂ Ga ₃ O ₁₂	30,7 %	2,51	3,3 2	3,6 7	2,46	3,4 2	3,6 7	2,52	3,4 2	3,6 7	2,51	3,4 6	3,6 2
Y ₃ Sc ₂ Ga ₃ O ₁₂	30%	0,45	0,3 3	0,8 3	0,40	0,4 3	0,8 3	0,49	0,4 3	0,8 3	0,49	0,4 3	0,8 4
Y ₃ Al ₅ O ₁₂	2%	1,01	1,5 3	1,8 3	0,94	1,6 4	1,8 3	1,30	1,6 4	1,8 2	1,31	1,6 4	1,8 2

Теперь можно рассчитать абсолютные и на их основе относительные разности для параметров Ω_i (таблицы 4 и 5). В случае расчета относительных значений будет уместно убирать сильно выбивающиеся значения (например, 100-300 %) для меньшего искажения итогового результата. Очевидно, что данный метод будет работать точнее при большем количестве материала и однотипных лазерных средах, но даже в данном случае получается получить

некоторые тенденции в изменении значений параметров, что можно использовать для уточнения расчетов.

Таблица 4 – Относительные разности параметров Ω_i при удалении из расчета линий поглощения

Относительная разница	Ω_2	Ω_4	Ω_6
без ${}^4I_{13/2}$	-4,731%	46,007%	-22,468%
без ${}^4I_{11/2}$	-5,853%	31,468%	-21,320%
только без ${}^4I_{11/2}$	1,165%	-3,790%	2,234%

Линии ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ соответствуют большие значения параметров $Z_4 = -0,499$ и $Z_6 = 0,549$. Соответственно, если убрать ее из расчетов, то мы должны наблюдать значительное увеличение значений параметра Ω_4 и уменьшение параметра Ω_6 . Большая величина интегрального коэффициента поглощения линии ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ усиливает данный эффект, в итоге мы в среднем получаем уменьшение параметра Ω_2 на 4%, увеличение Ω_4 на 46% и уменьшение Ω_6 на 22%. Удаление из расчетов линии ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ оказывает значительно меньший эффект, Ω_2 увеличивается на 1%, Ω_4 снижается на 3%, Ω_6 увеличивается на 2%.

Таблица 5 – Относительные разности параметров Ω_i при удалении из расчета линий поглощения

Относительная разница	Ω_2	Ω_4	Ω_6
без ${}^4G_{9/2}$	-1,681%	16,053%	-0,319%
без ${}^4G_{11/2}$	5,009%	14,342%	-0,379%
без ${}^2H_{9/2}$	3,530%	14,342%	-0,128%

В данных случаях параметр Ω_6 практически не зависит от использованных в расчетах линий, а параметр Ω_2 изменяется в пределах 5%. Но параметр Ω_4 увеличивается на 14%, что связано со следующим: соответствующий переходу ${}^4G_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ параметр Z_4 равен 0,626, при этом значения интегральных коэффициентов

поглощения малы. При изменении количества используемых в расчетах спектральных линий происходит корректировка соответствующих параметров Z_2 , Z_4 , Z_6 у оставшихся линий в сторону компенсации параметра отсутствующей линии. В данном случае множитель $Z_4 = 0,626$ «перераспределится» в сторону увеличения Z_4 для линий ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ и ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. С учетом того, что коэффициенты поглощения переходов ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ и ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ примерно втрое больше, чем у ${}^4G_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, это и приводит к увеличению значения параметра Ω_4 .

Список литературы:

1. Judd B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions / B. R. Judd // Phys. Rev. – 1961. – Vol. 127. – P. 750-762.
2. Ofelt G. S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions / G. S. Ofelt // J. Chem. Phys. – 1962. – Vol. 37. – P. 511-519.
3. Walsh B. M. Judd-Ofelt theory: principles and practices / B. M. Walsh // Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing. – 2006. – Vol. 231. – P. 403-433.

ДИНАМИКА РЕШЕТКИ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОНКИХ ПЛЕНОК НИБАТА БАРИЯ-СТРОНЦИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ НА РАЗЛИЧНЫХ ПОДЛОЖКАХ

Я.Ю. Матяш, А.В. Павленко, А.С. Анохин, Д.В. Стрюков

*ФГБУН «Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук», 344006, пр. Чехова 41, г. Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: matyash.ya.yu@gmail.com*

The lattice dynamics and dielectric properties of $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ films grown by RF cathode sputtering on Si and Al_2O_3 substrates were studied. Raman spectroscopy data showed features in the temperature dependences of the $A_1(\text{TO})$ phonon mode frequency $\sim 640 \text{ cm}^{-1}$ associated with the ferroelectric phase transition. From the temperature dependences of ϵ/ϵ_0 and $\text{tg}\delta$ it was found that the ferroelectric-paraelectric phase transition in the samples is strongly diffused.

В настоящее время большое количество научных работ посвящено исследованиям как однослойных, так и многослойных тонкопленочных структур функциональных материалов таких как сегнетоэлектрики. Эти материалы характеризуются высокими пьезо- и пироэлектрическим откликами, большими значениями спонтанной поляризации и линейных электрооптических коэффициентов [1, 2], что важно для их применения в микроэлектронике и оптоэлектронике. Одним из наиболее интересных представителей сегнетоэлектриков является ниобат бария-стронция $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN50), обладающий структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы (ТВБ). Несмотря на тот факт, что данный материал известен уже несколько десятилетий, некоторые вопросы фундаментального характера все еще остаются без точных ответов. Например, относительно типа фазового перехода (ФП), механизма возникновения и изменения поляризации, реализуемых в процессе ФП фаз. В настоящей работе представлены результаты исследования динамики решетки пленок ниобата бария-стронция, полученных методом ВЧ-катодного распыления керамических мишеней SBN50 на подложках Si, Al_2O_3 .

Динамика решетки полученных объектов исследовалась методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) с помощью микро-КРС спектрометра «Renishaw inVia Reflex» в поляризованном излучении аргонового лазера ($\lambda=514.5 \text{ nm}$). Для

проведения температурных измерений использовались криостат/печь Linkam THMS600/TS1500 (термостабильность $\sim 0.01^\circ\text{K}$). Полученные спектры КРС корректировались на температурный фактор Бозе – Эйнштейна. Зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0$ и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) от температуры получали на измерительном стенде на базе LCR-метра Agilent 4980A в температурной камере Linkam THMS600 stage.

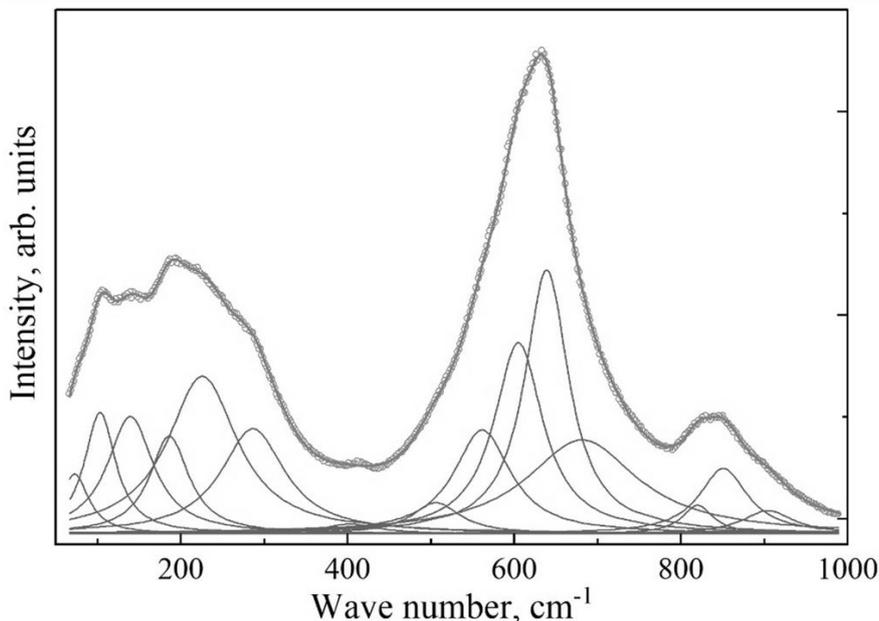


Рис. 1. Деполяризованный спектр КРС гетероструктуры $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6/\text{Pt}/\text{Si}$

На рис. 1 и 2 приведены спектры КРС для пленок $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6/\text{Pt}/\text{Si}$ и $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6/\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Наибольший вклад в интенсивность обоих спектров вносят линии на ~ 100 , 250 , 640 и 850 cm^{-1} . Линия $\sim 640 \text{ cm}^{-1}$ представляет собой $A_1(\text{TO})$ фононную моду, соответствующую смещениям ионов вдоль оси z октаэдра NbO_6 в процессе ФП. Из температурной зависимости частоты указанной моды на рис. 3 видно, что при температуре $\sim 210 \text{ K}$ возникает небольшое изменение наклона, которое подобно керамике соответствующего состава [3], может быть связано с появлением несоразмерной структуры. Однако, в случае пленки температура появления данной особенности сдвинута в область больших температур (для объемной керамики особенность проявляется при $\sim 190 \text{ K}$), что, вероятнее всего, связано с возникающей пленке деформацией элементарной ячейки.

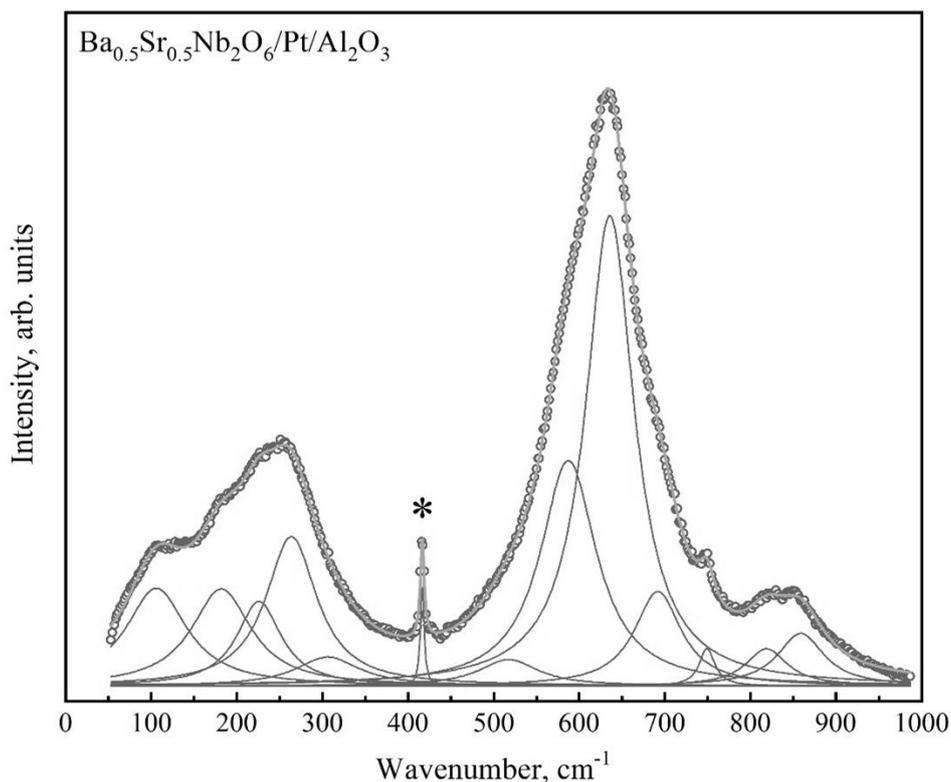


Рис. 2. Деполяризованный спектр КРС гетероструктуры $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6/\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Звездочкой отмечена линия от подложки Al_2O_3

Ранее [4] были получены спектры КРС пленки $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6/\text{Pt}/\text{Si}$ при высоких температурах. Было установлено, что изменение в температурной зависимости частоты $A_1(\text{TO})$ фоновой моды происходит при температурах 334 К – 427 К, т.е. имеет место размытый ФП, что подтверждается данными диэлектрической спектроскопии [5].

Подобные исследования были выполнены для пленки $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6/\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, температурная зависимость $A_1(\text{TO})$ фоновой моды которой приведена на рис. 4. Из рисунка видно, что по мере увеличения температуры от 300 К до 550 К частота $A_1(\text{TO})$ фоновой моды уменьшается. При этом наблюдается изменение наклона кривой при температуре порядка 430 К, что указывает на ФП. Таким образом, температура ФП в пленке оказывается выше, чем в монокристалле или керамике аналогичного состава.

Из зависимостей $\epsilon'/\epsilon_0(T, f)$ и $\epsilon''/\epsilon_0(T, f)$ пленок $\text{SBN50}/\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{SBN50}/\text{Pt}/\text{Si}$, установлено, что в исследуемых образцах наблюдается характерное для сегнетоэлектриков-релаксоров поведение.

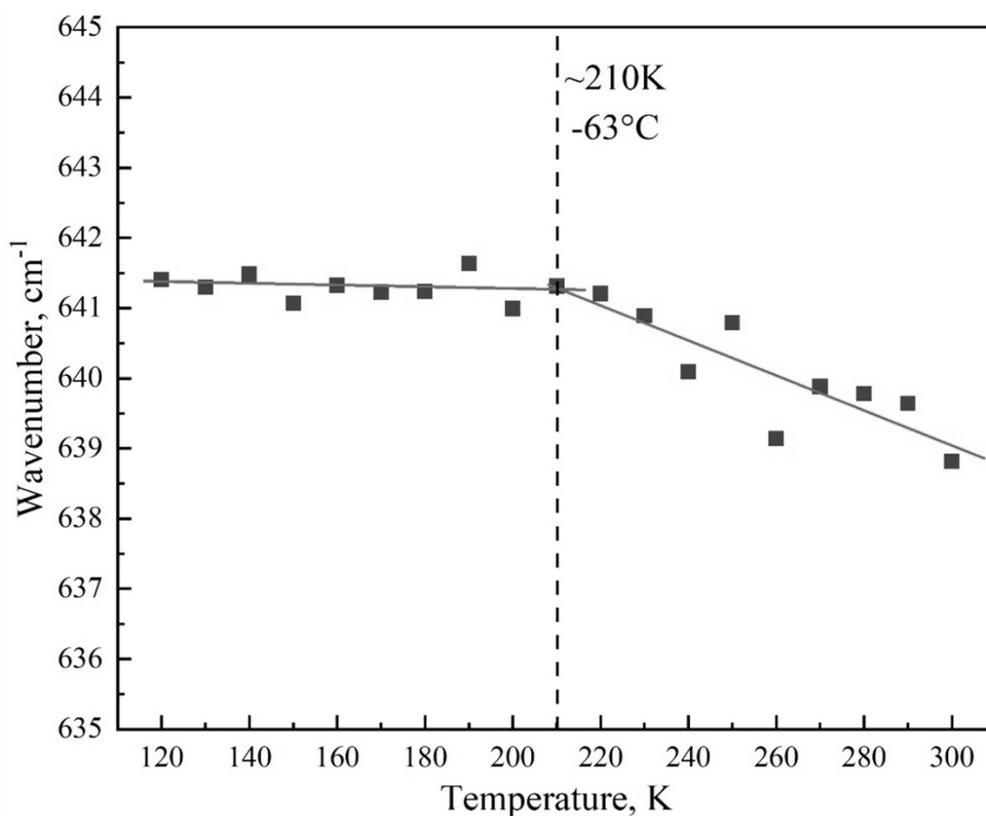


Рис. 3. Температурная зависимость частоты $A_1(TO)$ фононной моды в гетероструктуре $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_2O_6/Pt/Si$ при низких температурах

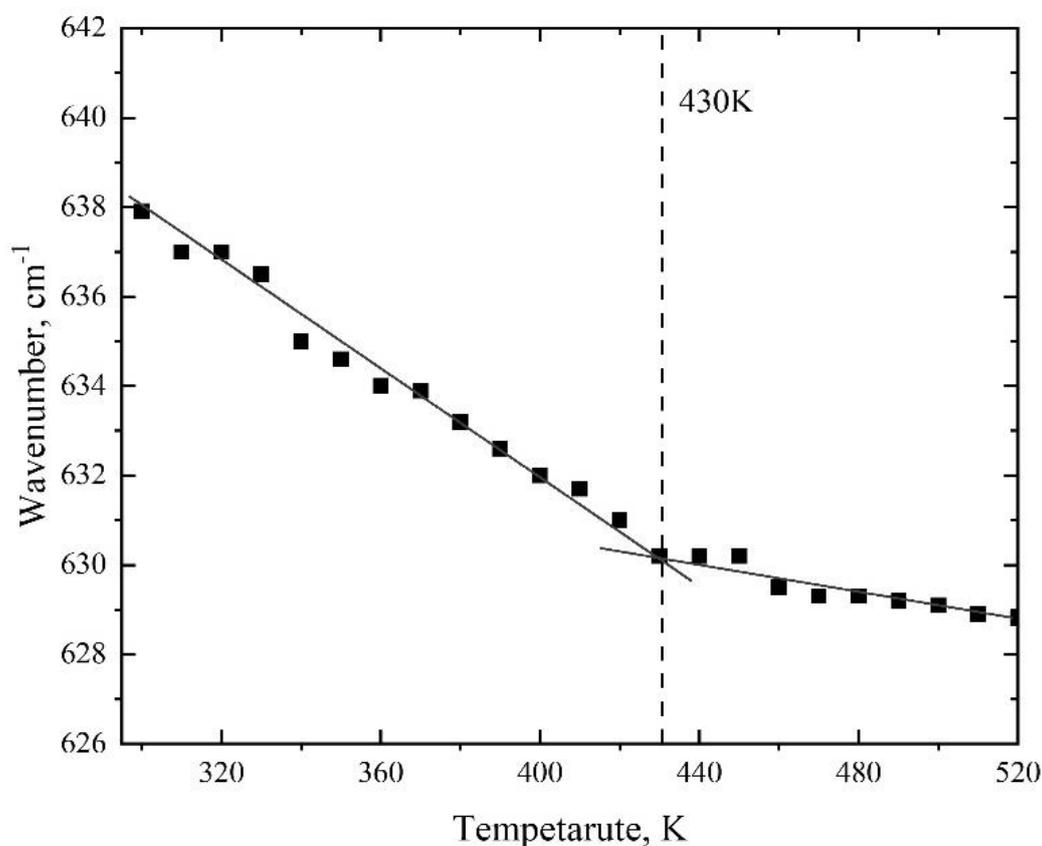


Рис. 4. Температурная зависимость частоты $A_1(TO)$ фононной моды в гетероструктуре $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_2O_6/Pt/Al_2O_3$ при высоких температурах

Работа выполнена в рамках реализации государственного задания ЮНЦ РАН по проекту № 122020100294-9.

Список литературы:

1. J.F. Scott. Applications of Modern Ferroelectrics, Science. 315 (2007) 954, DOI: 10.1126/science.1129564.

2. S. Li, Y. Wang, M. Yang, J. Miao, K. Lin, Q. Li, X. Chen, J. Deng, X. Xing. Ferroelectric thin films: performance modulation and application, Materials Advances. 3 (2022) 5735, DOI: 10.1039/d2ma00381c.

3. Я.Ю. Матяш, А.С. Анохин, А.В. Павленко. Фазовые превращения в ниобате бария-стронция SBN-50 в интервале температур от 80 до 700 К по данным спектроскопии КРС // Физика твердого тела. – 2022. – Т. 64. – № 11. – С. 1638-1642.

4. А.С. Анохин, Н.В. Лянгузов, А.В. Павленко. Динамика решетки в пленках ниобата бария-стронция при $T=300-700$ К // Наука Юга России. – 2017. – Т. 13. – №. 2. – С. 21-28.

5. Matyash Ya.Yu., Pavlenko A.V., Zinchenko S.P., Tolmachev G.N., Kiseleva L.I., Kovtun A.P., Stryukov D.V., Sevastyanov B.Ya. Ferroelectric properties of $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_2O_6$ thin films grown on a Si(001) substrate by RF cathode sputtering // Ferroelectrics. – 2023. – Vol. 604. – I. 1. – P. 135-141].

ЗАВИСИМОСТЬ ОПТИЧЕСКОЙ ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ ПЛЕНОК SBN-61 ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

К.М. Жидель¹, А.В. Павленко^{1,2}

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет», Россия, 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук», Россия, 344006, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41

karinagidele@gmail.com

Abstract. The optical absorption edge of $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ films grown on single crystal magnesium oxide substrates with (001) orientation has been studied. Based on the experimental results obtained using spectrophotometry, we found that the optical band gap of $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ films is sensitive to changes in temperature.

В последние годы совершенствование технологий напыления функциональных материалов позволило получать гетероструктуры на базе тонких пленок сегнетоэлектрика-релаксора ниобата бария-стронция $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN) высокого качества [1–2]. Наиболее изученными объектами являются монокристаллические образцы SBN [3–8]. С точки зрения практических приложений, тонкие пленки на основе сегнетоэлектриков чрезвычайно перспективны. SBN обладает высокими значениями электрооптического, пиро- и пьезокоэффициентов, а также высокими нелинейно-оптическими параметрами. Использование тонких пленок SBN для оптических приложений [9–10] является приоритетным в сравнении с их объемными аналогами ввиду перспектив реализации интегрированных устройств и управления свойствами тонких пленок в соответствии с конкретной задачей.

Одним из важнейших факторов, определяющих использование тонкопленочного материала в оптоэлектронных устройствах, является его оптический край поглощения и, следовательно, оптическая ширина запрещенной зоны. Поэтому возможность разработки новых материалов, а также выращивание существующих материалов с различными краями поглощения были в центре внимания исследований в течение ряда лет. Край поглощения ниобатов бария-стронция в частности был подробно изучен в

монокристаллической форме [11]. Однако данные о влиянии температуры на оптические свойства как монокристаллов SBN, так и тонких пленок далеко не полные.

В настоящей работе мы исследовали температурные зависимости края оптического поглощения и величины оптической ширины запрещенной зоны пленок $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ на монокристаллических подложках оксида магния среза (001).

Методика получения и структурные особенности пленок описаны в работе [1]. Спектры оптического пропускания пленок были измерены на спектрофотометре СФ-56 в диапазоне длин волн 250–400 нм. Сканирование спектров осуществлялось в автоматическом режиме с применением соответствующего программного обеспечения. Во время измерения образцы находились в вакууме в азотном криостате LN-121-Spectr. При изучении температурной зависимости спектров пропускания выбран режим нагрева образца (от комнатной температуры 26°C до 120°C) с выдержкой на каждой температурной точке. Температура образца контролировалась с помощью контроллера температуры «ОВЕН». По этим данным рассчитывались спектры поглощения образцов, соответствующие межзонным переходам [12], и методом Тауца [13] оценивались значения оптической ширины запрещенной зоны.

На рисунке 1 приведены зарегистрированные при нормальном падении излучения спектры пропускания системы «тонкая пленка–подложка» $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6/\text{MgO}$.

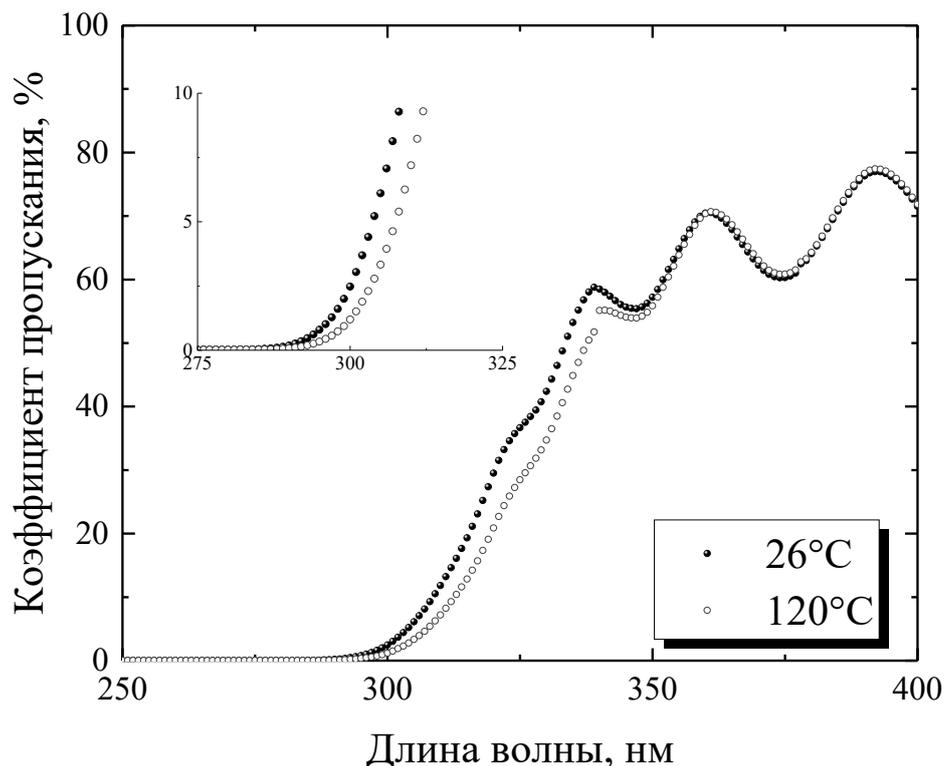


Рис. 1. Спектр пропускания системы «тонкая пленка-подложка» $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6/\text{MgO}$

Явно, что пропускание резко уменьшается до нуля примерно при 285 нм. Для света с длиной волны более 285 нм пленка $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ на подложке MgO прозрачна. К тому же, наблюдается смещение края оптического поглощения пленок при нагреве до 120°C на величину порядка 4 нм. Край фундаментального поглощения самой подложки MgO не оказывает влияния на результаты исследования коэффициента пропускания системы $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6/\text{MgO}$ в зависимости от длины волны падающего света и температуры.

На зависимости коэффициента пропускания на участке длин волн от 340 нм в спектре видно начало интерференционной картины. Как известно, интерференция наблюдается в пленках с плоскопараллельными поверхностями при малой степени шероховатости последних.

Результаты расчета оптической ширины запрещенной зоны тонкой пленки $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6/\text{MgO}$ в предположении прямого и непрямого разрешенного переходов в зависимости от температуры

представлены в таблице 1. Для сравнения в таблице приведены значения для монокристалла $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$, взятые из работы [4].

Таблица 1 – Значения оптической ширины запрещенной зоны пленки $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$

Температура, °С	$E_g^{\text{п}}$, эВ	$E_g^{\text{н}}$, эВ
22 [4]	4.28±0.02	3.67±0.02
26	4.121±0.004	3.628±0.003
120	4.066±0.005	3.573±0.003

Заметно, что при увеличении температуры величина оптической ширины запрещенной зоны незначительно изменяется. Величины энергии запрещенной зоны пленок $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ в предположении прямого и непрямого разрешенного переходов в целом сопоставимы с энергиями монокристаллов, определенных при комнатной температуре.

На основе данных о температурной зависимости края оптического поглощения в пленках $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ определена температурная зависимость оптической ширины запрещенной зоны. Из экспериментальных данных, представленных в настоящей работе, следует, что край оптического поглощения смещается в область больших длин волн при нагреве и величины оптической ширины запрещенной зоны уменьшаются соответственно.

Полученные результаты целесообразно учитывать при исследовании и разработке функциональных элементов на основе тонких пленок ниобатов бария-стронция.

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

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности. Проект № FENW-2023-0010/ГЗ0110/23-11-ИФ).

Список литературы:

1. Структурные характеристики выращенных методом RF-катодного напыления тонких пленок $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6/\text{MgO}(001)$ / А. В. Павленко, Д. В. Стрюков, Л. И. Ивлева [и др.] // Физика твердого тела. — 2021. — Т. 63. — № 2. — С. 250–254.
2. Стрюков, Д. В. Структура и диэлектрические свойства тонких пленок ниобата бария-стронция, выращенных на монокристаллических подложках

MgO(110) и MgO(001) / Д. В. Стрюков, Я. Ю. Матяш, А. В. Павленко // Физика твердого тела. — 2023. — Т. 65, № 11. — С. 1964–1970. — DOI 10.61011/FTT.2023.11.56551.194.

3. Кузьминов Ю. С. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением / Ю. С. Кузьминов. — М. : Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1982. — 400 с.

4. Ellipsometric study of near band gap optical properties of $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ crystals / K. Dorywalski, B. Andriyevsky, C. Cobet [et al.] // Optical Materials. — 2013. — Vol. 35. — № 5. — P. 887–892.

5. Photorefractive properties of strontium-barium niobate / M. D. Ewbank, R. R. Neurgaonkar, W. K. Cory, J. Feinberg // Journal of Applied Physics. — 1987. — Vol. 62. — № 2. — P. 374–380.

6. Lenzo P. V. Electro-optic coefficients of ferroelectric strontium barium niobate / P. V. Lenzo, E. G. Spencer, A. A. Ballman // Applied Physics Letters. — 1967. — Vol. 11. — № 1. — P. 23–24.

7. Strontium–barium niobate single crystals, growth and ferroelectric properties / T. Lukasiewicz, M. A. Swirkowicz, J. Dec [et al.] // Journal of Crystal Growth. — 2008. — Vol. 310. — № 7. — P. 1464–1469.

8. Refractive Indices of Strontium Barium Niobate / E. L. Venturini, E. G. Spencer, P. V. Lenzo, A. A. Ballman // Journal of Applied Physics. — 1968. — Vol. 39. — № 1. — P. 343–344.

9. Мухортов В. М. Гетероструктуры на основе наноразмерных сегнетоэлектрических пленок: получение, свойства и применение / В. М. Мухортов, Ю. И. Юзюк. — Ростов н/Д : Изд-во ЮНЦ РАН, 2008. — 224 с.

10. Ferroelectric $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ thin film based broadband waveguide coupled surface plasmon electro-optic modulator / S. Gupta, A. Paliwal, V. Gupta, M. Tomar // Optics & Laser Technology. — 2020. — Vol. 122. — P. 105880.

11. Compositional dependence of optical and vibrational properties of strontium barium niobate ($\text{SrBa}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$) / C. David, A. Tunyagi, K. Betzler, M. Wöhlecke // Physica Status Solidi (b). — 2007. — Vol. 244. — № 6. — P. 2127–2137.

12. Solé J. An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids / J. Solé, L. Bausa, D. Jaque. — John Wiley & Sons, 2005. — 304 p.

13. Tauc J. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium / J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu // Physica Status Solidi (b). — 1966. — Vol. 15. — № 2. — P. 627–637.

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ИОНА Eu^{3+} В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ОКСИДОМ СКАНДИЯ

Е.С. Борисова¹, В.П. Данилов¹, К.И. Рунина¹, В.Е. Шукшин², М.Н. Маякова^{1,2},
О.Б. Петрова¹

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

²*Федеральный исследовательский центр «Институт общей физики
им. А.М. Прохорова Российской академии наук», Россия,
119991, Москва, ул. Вавилова, д. 38.
E-mail: eks.borisova@yandex.ru*

Abstract. In the article, $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ powders containing 1–25 mol % Sc_2O_3 were synthesized by the coprecipitation method and heat-treated at 500, 750, and 1200 °C. The crystal structure of the synthesized samples was studied depending on the concentration of the stabilizing additive and the annealing temperature using Raman spectroscopy. The local structure of the samples was evaluated by the spectral luminescent properties of the Eu^{3+} ion.

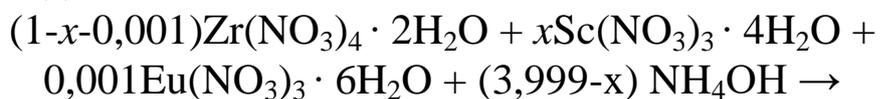
В настоящее время материалы на основе частично или полностью стабилизированного диоксида циркония (ZrO_2) нашли широкое применение в различных отраслях промышленности. Необходимость стабилизации диоксида циркония связана с тем, что номинально чистый ZrO_2 обладает полиморфизмом, и в процессе роста методом кристаллизации из расплава при снижении температуры диоксид циркония претерпевает фазовые переходы: в начале кубическая фаза переходит в тетрагональную, а при дальнейшем охлаждении тетрагональная фаза переходит моноклинную. При этом полиморфные переходы сопровождаются существенным изменением объема материала, что нередко приводит к его разрушению [1]. Стабилизация тетрагональной и кубической структур осуществляется замещением части ионов Zr^{4+} на катионы с бóльшим зарядом, образующими твердые растворы с диоксидом циркония. Наиболее часто применяемыми стабилизирующими примесями, которые соответствуют этим требованиям, в настоящее время являются оксиды РЗЭ, к примеру Y_2O_3 . Помимо стабилизации структуры легирование этими соединениями приводит к образованию в диоксиде циркония кислородных вакансий, способствующих

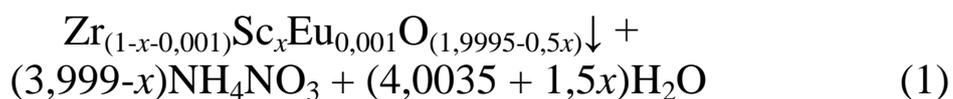
возникновению носителей тока O^{2-} и ионной проводимости [2], наибольшие значения которой наблюдаются в кубической фазе ZrO_2 . Благодаря этому керамические материалы на основе полностью стабилизированного диоксида применяются для изготовления твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) – одних из наиболее экологически чистых источников электроэнергии с высоким КПД преобразования, работающих на водороде или природном газе [3-4]. Среди всех прочих легирующих добавок для диоксида циркония наибольший интерес вызывает оксид скандия (Sc_2O_3). Применение Sc_2O_3 в качестве стабилизирующего компонента позволяет получать наиболее высокую ионную проводимость среди других оксидных добавок.

В настоящее время существуют работы по изучению фазового состава образцов диоксида циркония, стабилизированного скандием [5-7]. Однако, фазовые диаграммы, полученные в различных работах, имеют существенные отличия в определении границ существования тех или иных фаз. Это связано с наличием в системе $ZrO_2-Sc_2O_3$ метастабильных фаз, которые приводят к зависимости фазового состава от способа получения материала. Поэтому работа по исследованию фазовых равновесий в системе $ZrO_2-Sc_2O_3$ играет важную роль в создании экологически безопасных и эффективных энергетических источников.

Синтез образцов $Zr_{1-x-0,001}Sc_xEu_{0,001}O_{1,9995-0,5x}$, где $x = 1, 5, 15, 20$ и 25 мол.%, осуществлялся методом соосаждения из водных растворов. Ионы Eu^{3+} в концентрации 0,1 ат.% использовались в качестве спектроскопического зонда. В качестве исходных реактивов для маточного раствора использовались: $Zr(NO_3)_4 \cdot 2H_2O$ (ОС.Ч), $Sc(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$ (ОС.Ч.) и $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (ОС.Ч.), в качестве осадителя выступал раствор аммиака (ОС.Ч.).

Исходные реактивы предварительно растворяли в бидистиллированной воде. После этого растворы нитратов смешивали в общей емкости, и при постоянном перемешивании магнитной мешалкой постепенно приливали раствор аммиака. Процесс осаждения проводился с постоянным контролем pH, который по окончании процесса должен был быть больше 9, что подтверждало полное протекание химической реакции (1) между нитратами и осадителем.





Полученный белый осадок отстаивался, а после промывался бидистиллированной водой до отрицательной реакции на дифениламин. Промытый осадок высушивался и измельчался до порошкообразного состояния, а после подвергался термообработке (ТО) в течение 5 часов при 500, 750 и 1200 °С в муфельных печах.

В дальнейшем в работе будут применяться обозначения составов, принятые в литературе [8, 9], содержание Eu_2O_3 во всех составах составляло 0,1 ат. %, поэтому в обозначении мы его не указываем (табл. 1).

Таблица 1 – Составы и обозначения образцов

Номинальный состав, мол. %	Обозначение
$\text{Zr}_{0,989}\text{Sc}_{0,01}\text{Eu}_{0,001}\text{O}_{1,9945}$	1ScSZ
$\text{Zr}_{0,949}\text{Sc}_{0,05}\text{Eu}_{0,001}\text{O}_{1,9745}$	5ScSZ
$\text{Zr}_{0,849}\text{Sc}_{0,15}\text{Eu}_{0,001}\text{O}_{1,9245}$	15ScSZ
$\text{Zr}_{0,799}\text{Sc}_{0,20}\text{Eu}_{0,001}\text{O}_{1,8995}$	20ScSZ
$\text{Zr}_{0,749}\text{Sc}_{0,25}\text{Eu}_{0,001}\text{O}_{1,8745}$	25ScSZ

Для исследования фазовых равновесий в системе $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ были получены спектры комбинационного рассеяния света (КРС), для регистрации которых синтезированные порошковые образцы спрессовывались в форме цилиндра. Спектры КРС возбуждались излучением непрерывного лазера с длиной волны 532 нм и средней мощностью излучения 50 мВт. Регистрацию осуществляли с помощью фотоэлектронного умножителя (ФЭУ), охлаждаемого элементами Пельтье. Для устранения случайных шумов и повышения соотношения сигнал/шум проводили пятикратную регистрацию спектров от каждого образца.

Оценка центросимметричности окружения иона Eu^{3+} проводилась с помощью коэффициента асимметрии, который рассчитывался из спектров фотолюминесценции (ФЛ) порошков $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$. Спектры были получены на спектрофлуориметре Fluorolog 3D (Horiba Jobin Yvon). Измерение ФЛ порошков происходило в диапазоне длин волн от 375 до 725 нм с шагом 0,1 нм при возбуждении 370 нм ксеноновой лампой Ushio UXL-450S/O мощностью 450 Вт. Съёмку спектров КРС и ФЛ проводили при комнатной температуре, обработку проводили в программе OriginPro 8 SR4 (OriginLab Corp., США).

Спектры КРС образцов, не подвергшихся термообработке, демонстрируют прямые линии, что говорит об отсутствии колебаний, соответствующих какой-либо структуре, образцы аморфны (рис.1). При этом увеличение интенсивности в области больших сдвигов частот может быть связано с малым размером частиц порошка.

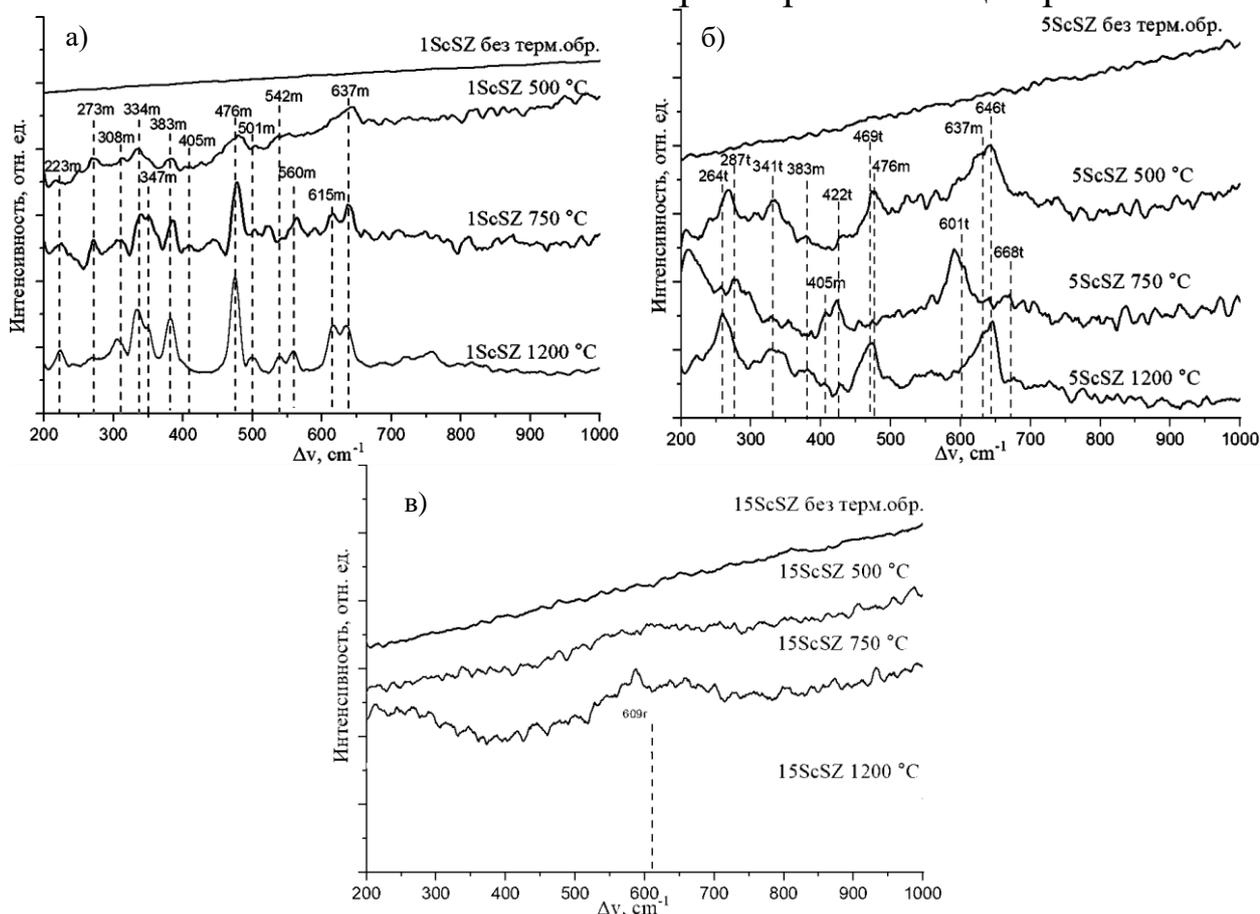


Рис.1. Спектры КРС образцов состава а)1ScSZ; б)5ScSZ; в)15ScSZ; без термообработки и после термообработки при 500°С, 750 °С и 1200 °С

Термообработка образцов 1ScSZ при 500–1200 °С приводит к появлению на спектрах КРС колебаний, соответствующих моноклинной структуре (рис.1а). В то же время, на спектрах КРС образцов 5ScSZ, термообработанных при 500–1200 °С, наблюдается смесь двух фаз: моноклинной и тетрагональной (рис.1б). При этом стоит отметить, что при обработке образцов при температуре 750°С происходит снижение интенсивности колебаний, соответствующих моноклинной фазе, и повышение интенсивности колебаний, соответствующих тетрагональной фазе.

В образцах 15ScSZ, подвергнутых термообработке при 500–750 °С, наблюдается тенденция к монотонному увеличению интенсивности спектра КРС с увеличением сдвига частот, что свидетельствует о наличии наноразмерных частиц и затрудняет

идентификацию структуры (рис.1в). Спектры КРС образца 15ScSZ термообработанного при 1200 °С демонстрируют колебание, соответствующее, ромбоэдрической фазе, также идентифицированной в работе [10].

Для подробного рассмотрения $f-f$ -переходов Eu^{3+} спектры ФЛ порошков, не термообработанных и термообработанных при 500, 750 и 1200 °С, были построены в более узком спектральном диапазоне 570–640 нм (рис.2).

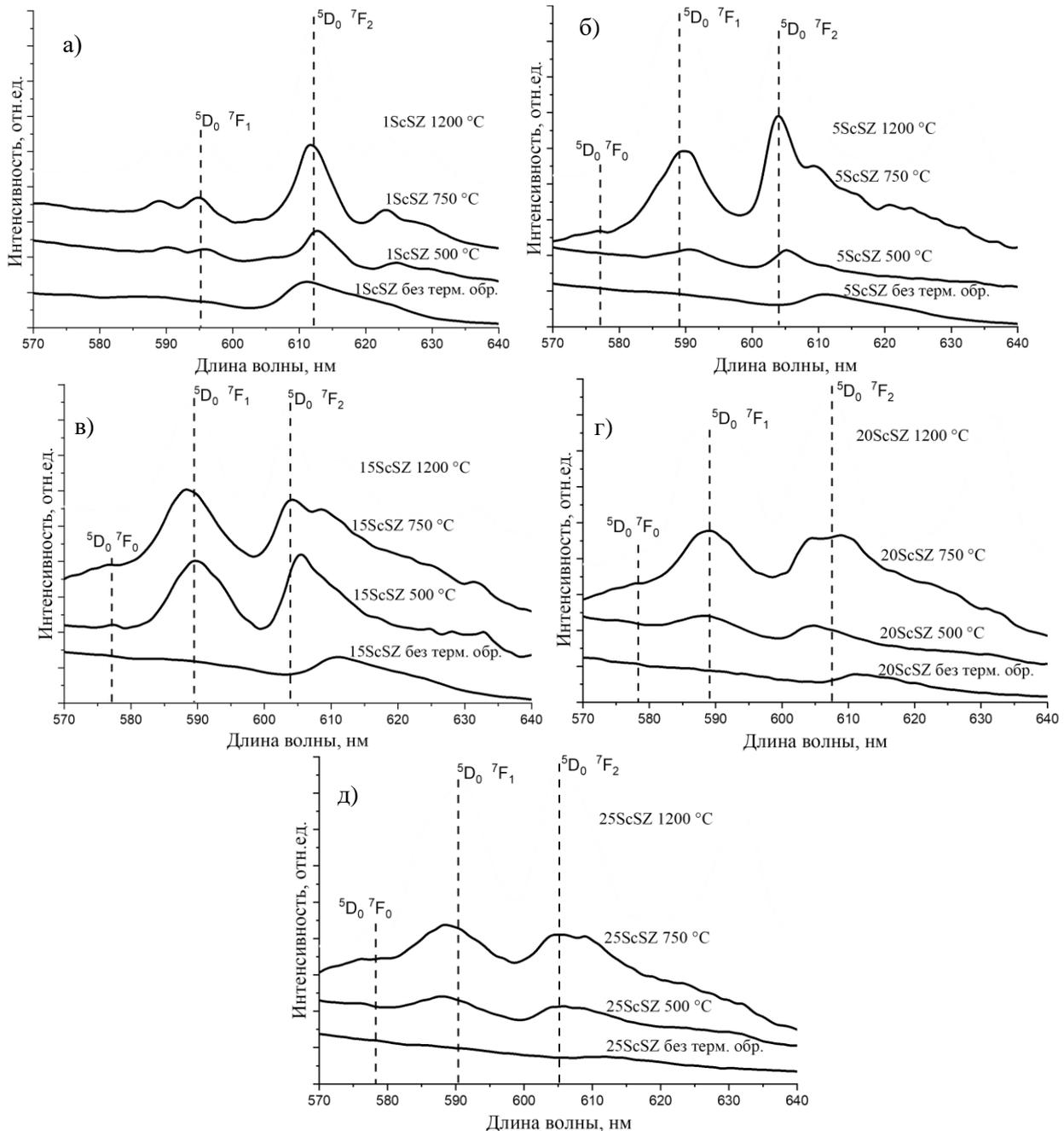


Рис.2. Спектры ФЛ образцов состава а)1ScSZ; б)5ScSZ; в)15ScSZ; г)20ScSZ; д)25ScSZ; без термообработки и после термообработки при 500°C, 750°C и 1200°C

Полоса ФЛ ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ после термообработки при 1200 °С в образце 1ScSZ расщеплена на две компоненты, тогда как в 5ScSZ и 15ScSZ она представлена одним максимумом, а в 20ScSZ и 25ScSZ снова расщеплена. Похожее расщепление наблюдали в ромбоэдрической фазе кристалла состава 10ScSZ [11]. Смещение максимума полосы ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ с 612 нм (для 1ScSZ) к 604-607 нм (для остальных образцов) характерно для формирования тетрагональной и кубической фаз. Также для этих фаз (и ромбоэдрической) характерно формирование компоненты данного перехода с максимумом в районе 630 нм, однако для ромбоэдрической фазы эта компонента наиболее интенсивна, что видно для образцов 20ScSZ и 25ScSZ (рис.2г-д).

Формирование спектра люминесценции ионов Eu^{3+} в кристаллах характеризуется особенностями возникновения оптических центров и разнообразием кислородных вершин, свойственных для кубической и ромбоэдрической фаз. Из чего следует, что спектр люминесценции должен демонстрировать суперпозицию оптических центров ионов Eu^{3+} , занимающие центры кислородных восьми-, семи- и шестивершинников [12]. Как можно заключить, спектрально-люминесцентный метод является более чувствительным к фазовому переходу между кубической и ромбоэдрической фазами (с \rightarrow г).

Центросимметричность кристаллического окружения иона Eu^{3+} оценивалась с помощью коэффициента асимметрии R_{21} [13]. Значение данного коэффициента определяется отношением интенсивностей спектрального перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, зависящего от симметричности окружения (I_{ED}), и спектрального перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, на который слабо влияет окружение иона Eu^{3+} (I_{MD}) (2). Таким образом, чем больше величина R_{21} , тем менее симметрично окружение Eu^{3+} в данной матрице.

$$R_{21} = \frac{I_{ED}({}^5D_0 \rightarrow {}^5F_2)}{I_{MD}({}^5D_0 \rightarrow {}^5F_1)} \quad (2)$$

По рассчитанным значениям коэффициента асимметрии можно сделать вывод, что повышение концентрации стабилизирующей добавки приводит к получению более симметричной структуры образцов (табл.2). Снижение симметричности в образце 1ScSZ при повышении температуры термообработки с 500 до 1200 °С связано с формированием более крупных и совершенных кристаллитов моноклинной фазы. В то же время, нелинейный характер изменения коэффициента R_{21} в образце 5ScSZ связан с образованием в образце

термообработанном при 750°C смеси двух фаз: тетрагональной и моноклинной.

Таблица 2 – Коэффициент асимметрии R_{21} образцов состава ZrO_2 – Sc_2O_3 – Eu_2O_3

Обозначение образца	Температура обработки, °C			
	без ТО	500	750	1200
1ScSZ	-	1,35	1,89	4,00
5ScSZ	-	1,00	1,26	0,90
15ScSZ	-	1,04	0,94	0,98
20ScSZ	-	0,90	0,97	1,15
25ScSZ	-	0,90	0,94	1,05

В случае образца 15ScSZ наибольшая centrosymmetry наблюдается после прокалики при 750 °C, что соответствует кубической фазе, а снижение centrosymmetry после прокалики при 1200 °C соответствует – появлению менее симметричной ромбической фазы. В образцах 20ScSZ и 25ScSZ увеличение коэффициента асимметрии с повышением температуры термообработки связано с ростом доли ромбоэдрической фазы.

Список литературы:

1. Федоров П. П., Яроцкая Е. Г. Диоксид циркония. Обзор // Конденсированные среды и межфазные границы. 2021. Т. 23, № 2. С. 169 – 187.
2. Ахунова Д.Р., Попова Н.А., Лукин Е.С., Пашков О.Д., Кучеряев К.А. Композиционная керамика на основе диоксида циркония для твердооксидных топливных элементов (обзор) // Успехи в химии и химической технологии. 2022. Т.36. № 3. С. 13–15.
3. Десятов А. В., Курбатов Ю. А., Аверина А. М. и др. Твердооксидные топливные элементы: энергия будущего // Журнал «Химическая промышленность сегодня». 2019. № 3. С. 20 – 24.
4. Choudhury A., Chandra H., Arora A. Application of solid oxide fuel cell technology for power generation – A review // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2013. V. 20. P. 430 – 442.
5. Sheu T.S., Xu J., Tien T.Y. Phase relationships in the ZrO_2 – Sc_2O_3 and ZrO_2 – In_2O_3 systems // Journal of the American Ceramic Society. 1993. V.76. № 8. P. 2027–2032.
6. Федоров П. П., Чернова Е. В. Фазовые диаграммы систем диоксида циркония с оксидами иттрия и скандия // Конденсированные среды и межфазные границы. 2023. Т.25. № 2. С. 257–267.

7. Ruh R., Garrett H.J., Domagala R.F., Palet V.A. The system Zirconia-Scandia // *Journal of The American Ceramic Society*. 2006. V.60. № 9-10. P. 399-403.
8. Agarkova D. A., Borik M. A., Bublik V. T., et al. Structure and transport properties of melt grown Sc_2O_3 and CeO_2 doped ZrO_2 crystals // *Journal of Solid State Ionics*. 2018. V. 322. P. 24 – 26.
9. Борик М. А., Волкова Т. В., Ломонова Е. Е. и др. Спектроскопия оптических центров ионов Eu в кристаллах частично стабилизированного и стабилизированного диоксида циркония // *Оптика и спектроскопия*. 2017. Т. 122, № 4. С. 599 – 606.
10. Ломонова Е. Е., Агарков Д. А., Борик М. А. и др. Твердые электролиты $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$, легированные оксидами Yb_2O_3 или Y_2O_3 // *Электрохимия*. 2020. Т. 56, № 2. С. 127 – 132.
11. Agarkov D., Borik M., Buzaeva E., Korableva G., Kulebyakin A., et al. Structure and Physical Properties of Ceramic Materials Based on $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ for SOFC Electrolytic Membranes Obtained from Powders of Melted Solid Solutions with a Similar Composition. *Membranes* 2023, 13, 717
12. Agarkov D. A., Borik M. A., Volkova T. V., et al. Phase composition and local structure of scandia and yttria stabilized zirconia solid solution // *Journal of Luminescence*. 2020. V. 222. P. 117170.
13. Колесников И.Е. Исследование люминесцентных свойств оксидных нанокристаллических порошков, легированных ионами европия [Текст] : дис. ... канд. физ.-мат. Наук : 01.04.05 / Колесников Илья Евгеньевич; СанктПетербургский Государственный Университет. – Санкт-Петербург, 2015. – 134 с.

СПЕКТРОСКОПИЯ ИОНОВ ЭРБИЯ, ТУЛИЯ И ГОЛЬМИЯ В СВИНЦОВО-ГАЛЛАТНЫХ СТЁКЛАХ

А.Б. Терехова¹, Д.А. Бутенков¹, К.И. Рунина¹,
О.Б. Петрова¹, К.Н. Болдырев²

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

2 – ФГБУН «Институт спектроскопии Российской академии наук», Россия, Москва, Троицк, 108840, Физическая ул., дом 5
nastt2001@mail.ru

Glasses in the $\text{PbO} - \text{Ga}_2\text{O}_3$ system are investigated. According to the absorption spectra, the glasses have a wide range of transparency (from 0.5 to 7.5 microns). The most successful composition in terms of the combination of physico-chemical properties was chosen for doping with Er^{3+} , Tm^{3+} and Ho^{3+} ions. The spectroscopy of these ions was studied in detail and luminescence in the spectral range of 2-3 microns was obtained for the first time.

Исследованы стёкла в системе $\text{PbO} - \text{Ga}_2\text{O}_3$. По данным спектров поглощения, стёкла обладают широким диапазоном прозрачности (от 0,5 до 7,5 мкм). Наиболее удачный по совокупности физико-химических свойств состав был выбран для легирования ионами Er^{3+} , Tm^{3+} и Ho^{3+} . В работе подробно изучена спектроскопия этих ионов и впервые получена люминесценция в спектральной области 2 – 3 мкм.

Стёкла на основе оксидов тяжёлых металлов, в частности свинцово-галлатные, обладают рядом уникальных свойств, среди которых наиболее востребованы хорошее пропускание в ближнем и среднем инфракрасных диапазонах (более 5 мкм) [1,2], большой показатель преломления [3], низкая энергия фононов, а также химическая стойкость и термическая стабильность [4]. Такие материалы востребованы в области микрохирургии, безопасного зондирования атмосферы, мониторинга загрязнения атмосферы, а также в системах ЛИДАР [5,6].

Стёкла с общей формулой $x\text{PbO} - (100-x)\text{Ga}_2\text{O}_3$ (где $x = 50 - 90$) были синтезированы по стандартной расплавной методике. В качестве исходных реактивов были использованы PbO и Ga_2O_3 чистотой не менее 99,9 мас.%. Навески массой 50 г выдерживали в печи при температуре 1100 °С в течение 30 - 60 минут. Затем расплав отливали в стальную форму. Далее проводился отжиг при температуре около T_g . Образец 50PbO-50Ga₂O₃ получился полностью

закристаллизованным. У образца $60\text{PbO}-40\text{Ga}_2\text{O}_3$ наблюдалась ликвация. Качественные стёкла были получены с номинальным содержанием оксида свинца 70, 80 и 90 мол. %.

Для удобства исследований проводилась механическая обработка: изготавливались плоскопараллельные полированные пластины.

Спектры поглощения стёкол в диапазоне 190-2700 нм снимали на спектрофотометре JASCO V-770. Спектры поглощения в диапазоне 1,25-27,00 мкм фиксировали на ИК-Фурье-спектрометре Bruker Tensor 27.

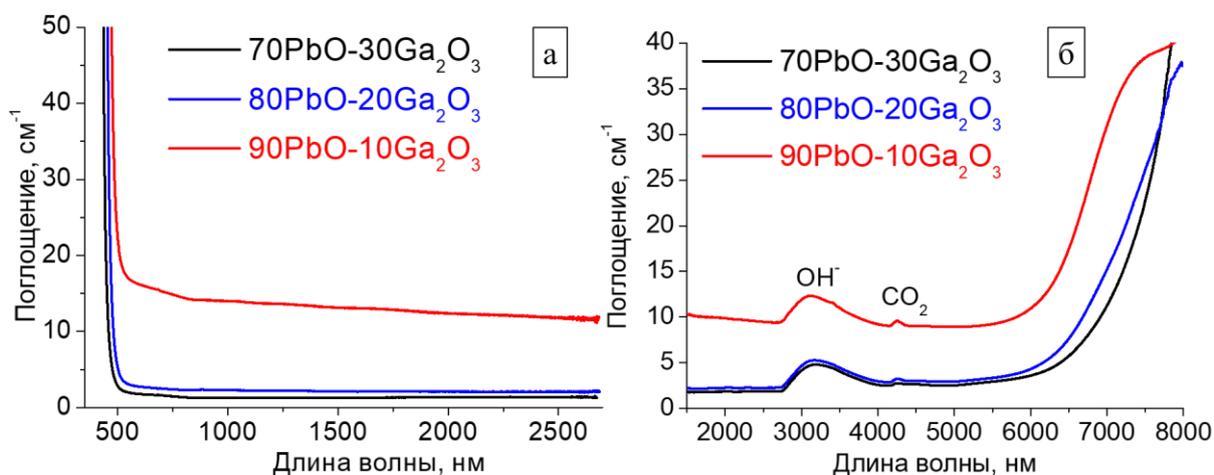


Рис. 1. Спектры поглощения свинцово-галлатных стёкол в:
а – УФ-ВИД-БИК диапазонах, б – среднем ИК-диапазоне

На основании полученных спектров (рис. 1) установлено, что лучшим пропусканием (вплоть до 7,5 мкм) обладает образец $70\text{PbO}-30\text{Ga}_2\text{O}_3$. Полоса, относящаяся к поглощению OH-групп, составляет $\approx 3 \text{ см}^{-1}$, что является достаточно незначительным. По данным спектроскопии комбинационного рассеяния максимальная энергия фононов этого состава достигает 650 см^{-1} , что для оксидных стёкол является рекордно низким значением [7].

На основании всего вышеперечисленного эта матрица была выбрана для легирования редкоземельными ионами (РЗИ). Была синтезирована серия стёкол следующих составов: $69\text{PbO}-29\text{Ga}_2\text{O}_3-2\text{ErF}_3$, $69\text{PbO}-29\text{Ga}_2\text{O}_3-2\text{TmF}_3$, $69,5\text{PbO}-29,5\text{Ga}_2\text{O}_3-1\text{HoF}_3$.

Спектры люминесценции в среднем ИК-диапазоне регистрировались на InSb детектор при различных длинах волны возбуждения.

При возбуждении на 525 нм у стекла $69\text{PbO}-29\text{Ga}_2\text{O}_3-2\text{ErF}_3$ (рис. 2) наблюдаются полосы люминесценции с максимумами на длине

волны около 1,5 и 2,7 мкм, принадлежащие переходам ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ и ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, соответственно [8, 9].

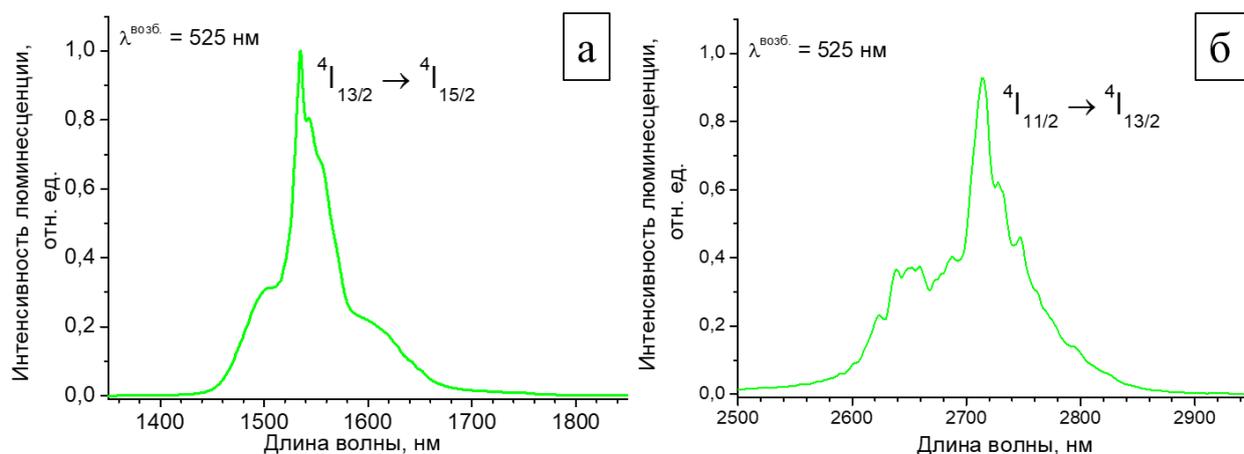


Рис. 2. Спектры люминесценции образца $69\text{PbO}-29\text{Ga}_2\text{O}_3-2\text{ErF}_3$: а – 1,5 мкм, б – 2,7 мкм.

Стекло $69\text{PbO}-29\text{Ga}_2\text{O}_3-2\text{TmF}_3$ (рис. 3), при возбуждении на 808 нм проявляет пики люминесценции около 1,5, 1,85 и 2,3 мкм, относящиеся к переходам ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$, ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ и ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_5$ в ионе Tm^{3+} , соответственно [10, 11].

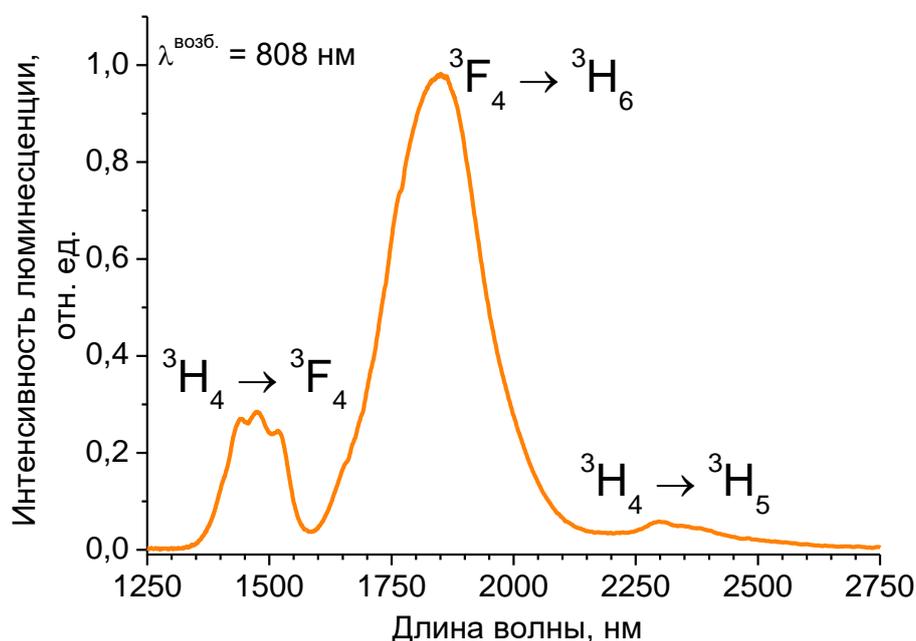


Рис. 3. Спектры люминесценции образца $69\text{PbO}-29\text{Ga}_2\text{O}_3-2\text{TmF}_3$.

Образец $69,5\text{PbO}-29,5\text{Ga}_2\text{O}_3-1\text{HoF}_3$ (рис. 4), при возбуждении на 635 нм демонстрирует типичную для ионов Ho^{3+} интенсивную полосу люминесценции, принадлежащую переходу ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ [12, 13].

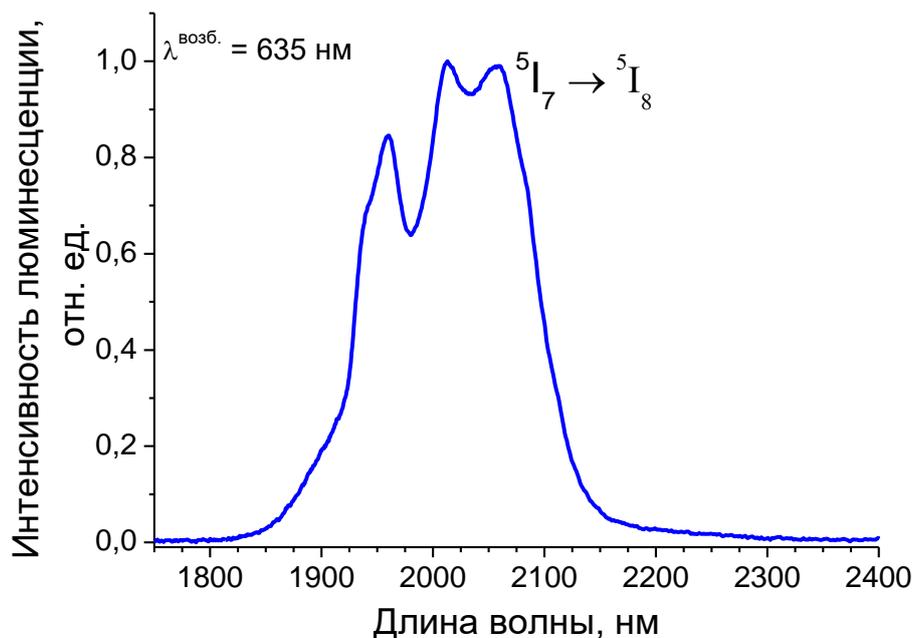


Рис. 4. Спектры люминесценции образца $69,5\text{PbO}-29,5\text{Ga}_2\text{O}_3-1\text{HoF}_3$

В работе были синтезированы стёкла системы $\text{PbO}-\text{Ga}_2\text{O}_3$. Установлено, что наилучшей матрицей для легирования РЗИ по совокупности свойств является стекло $70\text{PbO}-30\text{Ga}_2\text{O}_3$. Легирование стекла ионами Tm^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} позволило впервые для свинцово-галлатной системы получить люминесценцию в диапазоне 2-3 мкм. Исследованные материалы являются перспективными материалами для применений в инфракрасном диапазоне.

Работа выполнена при поддержке Фонда содействия инновациям в рамках программы УМНИК (договор № 18370ГУ/2023).

Список литературы:

1. Shelby J. E. Lead gallate glasses // J. Am. Ceram. Soc. 1988. No. 71(5). P. 254 – 256. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1988.tb05072.x
2. Lapp J. C., Dumbaugh W. H., Powley M. L. Recent advances in heavy-metal oxide glass research // Proc. SPIE 1327. Properties and Characteristics of Optical Glass II. 1990. P. 162 – 170. DOI: 10.1117/12.22527
3. Miyaji F., Tadanaga K., Sakka S. Properties and structure of binary $\text{PbO}-\text{GaO}_{1/5}$. Glasses as the base of nonlinear optical multicomponent glasses // Bulletin of the Institute for Chemical Research, Kyoto University. 1992. No. 69 (5–6). P. 495 – 510.
4. Shearer A., Hauke B., Montazerian M., Mauro J. C. A critical review of infrared transparent oxide glasses // Optical Materials: X. 2023. P. 100258. DOI: 10.1016/j.omx.2023.100258

5. Haiping X. et al. 2 μm mid-infrared optical spectra of Tm^{3+} -doped germanium gallate glasses // *Journal of Rare Earths*. 2009. V. 27. №. 5. P. 781-785. DOI: 10.1016/S1002-0721(08)60334-8
6. Meng L. et al. 2.7 μm mid-infrared emission enhancement of Nd^{3+} and Er^{3+} ions co-doped Bi_2O_3 - PbO - Ga_2O_3 heavy metal oxide glass // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2019. V. 517. P. 137-142. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2019.04.003
7. Терехова А. Б., Бутенков Д. А., Рунина К. И., Усламина М. А., Пынинков А. А., Петрова О. Б. Синтез, структура и оптические свойства свинцово-галлатных стекол // *Стекло и керамика*. 2024. Т. 97, № 9. С. 10 – 19. DOI: 10.14489/glc.2024.09.pp.010-019
8. Zhang J. et al. Efficient 3.5 μm mid-infrared emission in heavily Er^{3+} -doped fluoroaluminate glasses and its emission mechanism // *Journal of Luminescence*. 2021. V. 238. P. 118301. DOI: 10.1016/j.jlumin.2021.118301
9. Coleman D. J. et al. Measurements of the spectroscopic and energy transfer parameters for Er^{3+} -doped and Er^{3+} , Pr^{3+} -codoped PbO - Bi_2O_3 - Ga_2O_3 glasses // *JOSA B*. 2002. V. 19. № 12. P. 2927-2937. DOI: 10.1364/JOSAB.19.002927
10. Loiko P. et al. Emission properties of Tm^{3+} -doped CaF_2 , KY_3F_{10} , LiYF_4 , LiLuF_4 and BaY_2F_8 crystals at 1.5 μm and 2.3 μm // *Journal of Luminescence*. 2020. V. 225. P. 117279. DOI: 10.1016/j.jlumin.2020.117279
11. Doualan J. L. et al. Spectroscopic properties and laser emission of Tm doped ZBLAN glass at 1.8 μm // *Optical Materials*. 2003. V. 24. №. 3. P. 563-574. DOI: 10.1016/S0925-3467(03)00144-7
12. Pisarska J. et al. Influence of transition metal ion concentration on near-infrared emission of Ho^{3+} in barium gallo-germanate glasses // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. V. 793. P. 107-114. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.04.154
13. Zhou B. et al. Judd–Ofelt analysis, frequency upconversion, and infrared photoluminescence of Ho^{3+} -doped and $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped lead bismuth gallate oxide glasses // *Journal of Applied Physics*. 2009. V. 106. №. 10. DOI: 10.1063/1.3256184

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАРЯДОВОЙ КОМПЕНСАЦИИ ЛАЗЕРНОГО КРИСТАЛЛА $Tm:ZnWO_4$ ИОНАМИ Li^+

Ю.И. Зими́на^{1,2}, К.А. Субботин^{1,2}, А.И. Титов¹, Д.А. Лис¹, С.К. Павлов^{1,2},
Я.С. Диденко^{1,2}, П.А. Волков³, Е.В. Жариков¹

1 – Федеральный исследовательский центр «Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук», Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова, д. 38,

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

3 – Национальный Исследовательский Центр «Курчатовский институт», Россия, 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1
E-mail: yulia_zimina@inbox.ru, тел.: +7(983) 312-10-75

Concentration series of $ZnWO_4$ single crystals co-doped with Tm^{3+} and Li^+ were grown by Czochralski method. The actual dopants concentrations were measured by inductively coupled plasma mass spectrometry and from the optical absorption spectra. The influence of Li^+ ions as the charge compensator on the spectral and mechanical properties of $Tm, Li:ZnWO_4$ crystals has been evaluated.

Моноклинные кристаллы $ZnWO_4$ и $MgWO_4$, легированные редкоземельными ионами (**РЗИ**, R^{3+}), активно исследуются в качестве перспективных лазерных матриц видимого и ближнего ИК диапазонов [1,2]. Данные кристаллы обладают рядом привлекательных спектрально-люминесцентных свойств: 1) широкими неоднородно уширенными полосами излучения и поглощения РЗИ; 2) существенным штарковским расщеплением основных уровней РЗИ; 3) высокими значениями и выраженной анизотропией пиковых сечений поглощения и стимулированной люминесценции.

Помимо этого, кристаллы $MgWO_4$ и $ZnWO_4$ обладают повышенной по сравнению с другими вольфраматами теплопроводностью: $\kappa(MgWO_4) = 8,7 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ [3], $\kappa(ZnWO_4) = 3,17 - 4,76 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ в зависимости от кристаллографического направления [4].

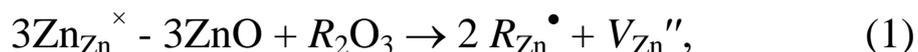
Сочетание вышеуказанных свойств позволило получить эффективную лазерную генерацию на кристалле $Tm:MgWO_4$ в различных режимах. Так, в работе [1] была продемонстрирована непрерывная лазерная генерация с пиковой выходной мощностью 3,09 Вт на длине волны 2,03 мкм и дифференциальным КПД 50 %.

Кроме того, в лазере на кристалле Tm:MgWO_4 , в режиме пассивной синхронизации мод были получены импульсы длительностью 76 фс в районе 2 мкм [5].

Однако применение кристаллов $R^{3+}:\text{MgWO}_4$ ограничено ввиду сложности технологии их выращивания раствор-расплавными методами [1,5]. Вместе с тем, структурный аналог кристалла MgWO_4 , вольфрамат цинка ZnWO_4 , может быть легко выращен методом Чохральского [2,4,6,7].

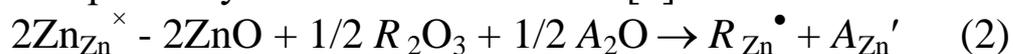
Недавно на кристалле Tm:ZnWO_4 была продемонстрирована непрерывная лазерная генерация [2] с пиковой выходной мощностью 188 мВт. Дифференциальный КПД данной генерации был ограниченным (14,7%), поскольку фактическая концентрация активатора в кристалле составила всего 1,6 ат. %. Этого недостаточно для эффективного протекания процесса кросс-релаксации ${}^3\text{H}_4, {}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4, {}^3\text{F}_4$ ионов Tm^{3+} , который, как известно, резко повышает эффективность двухмикронной генерации ионов тулия при накачке AlGaAs диодами в уровень ${}^3\text{H}_4$.

Поскольку легирование ZnWO_4 ионами R^{3+} происходит по гетеровалентному механизму, требуется компенсация избыточного положительного заряда. При отсутствии специального компенсатора, вводимого в состав расплава, компенсация осуществляется с помощью вакансий в подрешетке Zn^{2+} , согласно следующему механизму [7] (здесь и далее используются обозначения по Крёгеру-Винку):



где $\text{Zn}_{\text{Zn}}^{\times}$ – ион Zn^{2+} , расположенный в собственном регулярном узле кристаллической решетки; $\text{R}_{\text{Zn}}^{\bullet}$ – ион R^{3+} в подрешетке цинка с избыточным эффективным положительным зарядом; V_{Zn}'' – вакансия в подрешетке цинка с двойным эффективным отрицательным зарядом.

Компенсацию заряда можно также достичь, например, путем добавления ионов IA подгруппы периодической таблицы Д.И. Менделеева, таких как Li^+ , K^+ , Na^+ . Квазихимическую реакцию одновременного вхождения ионов-активаторов R^{3+} и ионов-компенсаторов A^+ в решетку можно записать как [6]:



где $A_{Zn'}$ – ион A^+ , находящийся в узле Zn с избыточным отрицательным зарядом.

Кристаллическая структура $ZnWO_4$ описывается как сеть взаимосвязанных зигзагообразных цепочек чередующихся искаженных октаэдров $[ZnO_6]$ и $[WO_6]$ вдоль кристаллографической оси c . Химическая связь $[O-Zn-O]$ обладает относительно малой энергией разрыва, в результате чего данные кристаллы обладают выраженной плоскостью спайности (010) [2]. Появление же существенного количества цинковых вакансий в кристаллической решетке $ZnWO_4$ в результате процесса (1) еще сильнее ослабляет связи вольфраматных слоев друг с другом и увеличивает вероятность образования трещин в кристаллах по плоскости (010).

Поэтому подбор оптимального вида и концентрации зарядового компенсатора гетеровалентного вхождения РЗИ в кристалл $ZnWO_4$ является важной и актуальной задачей.

Концентрационная серия кристаллов $Tm, Li:ZnWO_4$ была выращена методом Чохральского в воздушной атмосфере с использованием платинового тигля диаметром/высотой $\varnothing 40$ мм/40 мм. В качестве затравки использовался брусок из номинально-чистого монокристалла $ZnWO_4$, вырезанный вдоль кристаллографического направления c . Скорость вытягивания/вращения составляла 1 мм/ч и 6 об/мин, соответственно. Кристаллы были дополнительно отожжены на воздухе при температуре 900 °С в течение 2 недель для снятия термомеханических напряжений и восстановления кислородной стехиометрии.

Измерения фактического состава легирующих примесей Tm^{3+} и Li^+ в кристаллах проводились методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Кроме того, фактические концентрации ионов Tm^{3+} в кристаллах рассчитывались, исходя из спектров оптического поглощения образцов. Спектры измерялись в поляризациях $E \parallel N_p$, $E \parallel N_m$ и $E \parallel N_g$ (E – направление вектора напряженности электрического поля световой волны пробного луча).

Типичный вид поляризованных спектров оптического поглощения кристаллов $Tm, Li:ZnWO_4$ приведен на рис. 1.

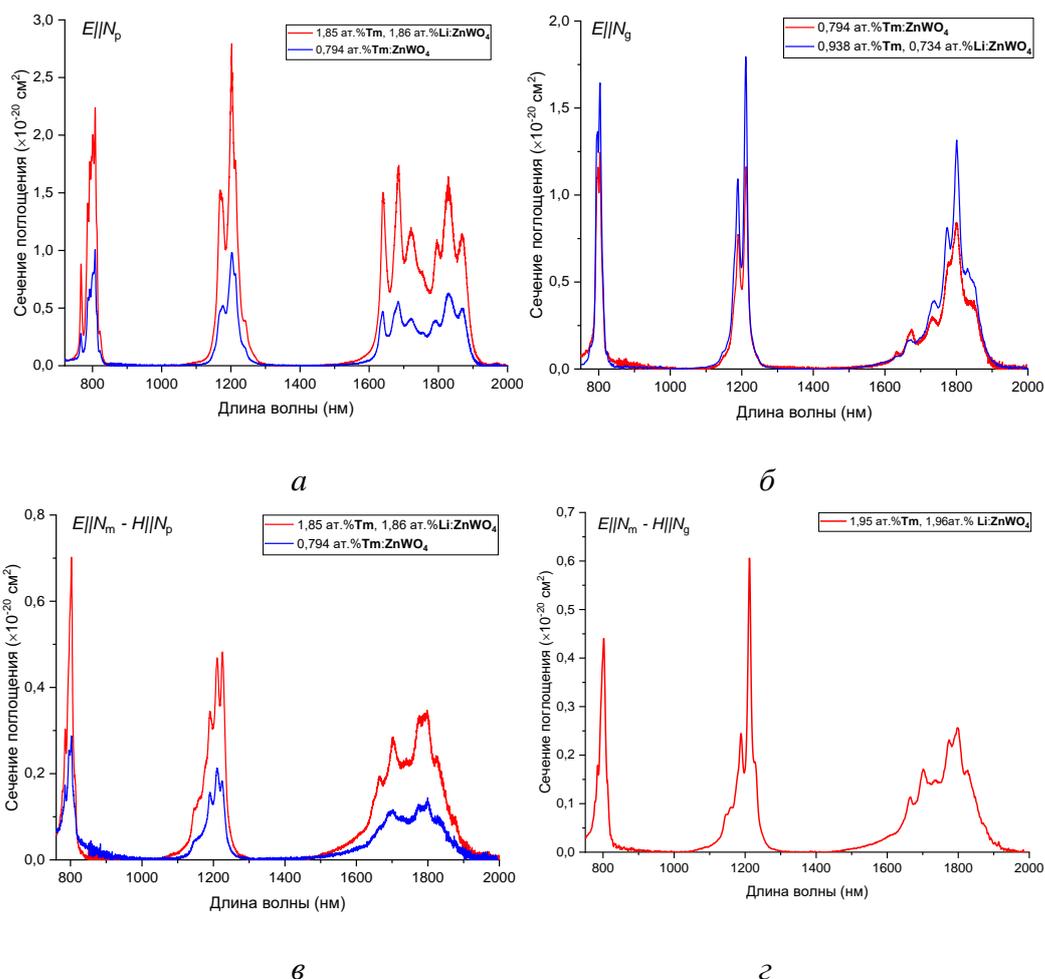


Рис. 1. Поляризованные спектры оптического поглощения кристаллов Tm,Li:ZnWO_4 : а) для поляризации $E\parallel N_p$; б) для поляризации $E\parallel N_g$; в) для поляризации $E\parallel N_m, H\parallel N_p$; г) для поляризации $E\parallel N_m, H\parallel N_g$ (синим цветом обозначены образцы без Li^+)

Из рис. 1, а-г видно, что введение ионов Li^+ несколько изменяет вид спектров поглощения образцов. В частности, наблюдается при введении лития изменяются соотношения интенсивностей различных шарковских компонент, а также исчезновение одних и появление других компонент.

Кроме того, было установлено, для спектрального перехода ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_5$, механизм которого характеризуется существенной магнитно-дипольной компонентой, форма соответствующей полосы поглощения в поляризации $E\parallel N_m$ зависит не только от ориентации вектора напряженности электрического поля E пробного светового луча относительно осей оптической индикатрисы (**ОИ**) кристалла, но также и от ориентации вектора напряженности магнитного поля этого луча относительно данных осей (рис. 1, в-г).

Были получены зависимости микротвердости и трещиностойкости для кристаллов концентрационной серии ZnWO_4 , солегированного ионами Tm^{3+} - Li^+ (рис. 2).

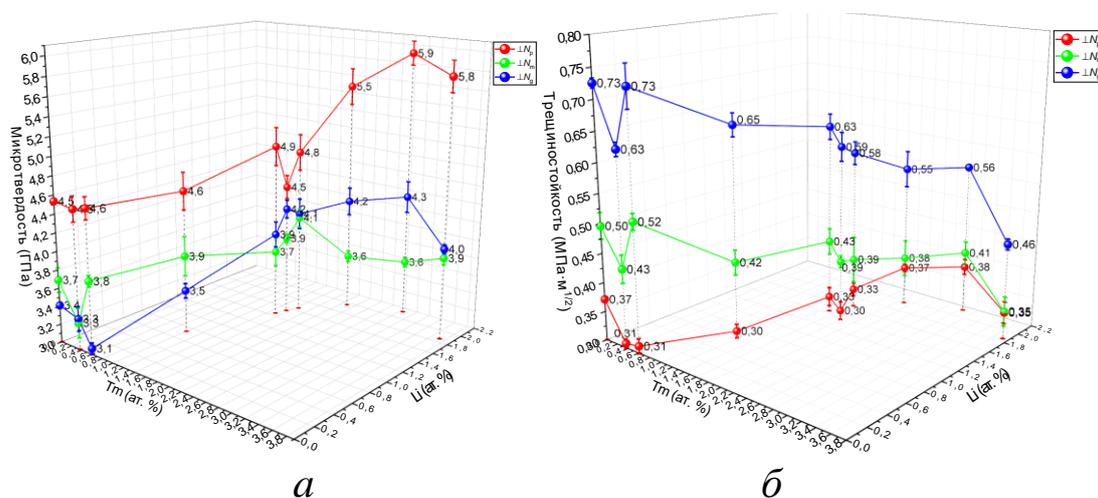


Рис. 2. Зависимости микротвердости (а) трещиностойкости (б) кристаллов Tm,Li:ZnWO_4 от фактических концентраций Tm^{3+} и Li^+

Наибольшие значения микротвердости характерны для плоскости (010), перпендикулярной оси ОИ N_p . С увеличением концентраций примесных ионов наблюдается рост значений микротвердости для данного направления. Для других направлений значения микротвердости на 15-20% меньше, чем для N_p . Зависимости значений микротвердости от фактических концентраций Tm^{3+} и Li^+ проходят через максимум. Для самых высоколегированных образцов микротвердости убывают с ростом концентрации легирующих примесей.

Зависимость значений трещиностойкостей от концентраций Tm^{3+} и Li^+ для направления индентирования вдоль N_p демонстрирует такую же тенденцию, как и в случае микротвердостей. Для остальных направлений индентирования трещиностойкость практически монотонно убывает с ростом уровня легирования.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-22-00416).

Список литературы:

1. P. Loiko, J.M. Serres, X. Mateos et. al. Monoclinic $\text{Tm}^{3+}:\text{MgWO}_4$: a promising crystal for continuous-wave and passively Q-switched lasers at $\sim 2 \mu\text{m}$ // Opt Lett. – 2017. – Vol. 42. – № 6. – P. 1177.

2. G. Z. Elabedine, K. Subbotin, P. Loiko et. al. Growth, spectroscopy and 2 μm laser operation of monoclinic $\text{Tm}^{3+}:\text{ZnWO}_4$ crystal // *Optical Materials*. – 2024. – Vol. 157. – P. 116039. – DOI: 10.1016/j.optmat.2024.116039.
3. L. Zhang, Y. Huang, S. Sun et al. Thermal and spectral characterization of $\text{Cr}^{3+}:\text{MgWO}_4$ —a promising tunable laser material // *J Lumin*. – 2016. – Vol. 169. – P. 161–164.
4. P.A. Popov, S.A. Skrobov, A.V. Matovnikov et al. Thermal conductivity and heat capacity of a ZnWO_4 crystal // *Physics of the Solid State*. – 2016. – Vol. 58. – № 4. – P. 853–856.
5. L. Wang, W. Chen, Y. Zhao et al. Single-walled carbon-nanotube saturable absorber assisted Kerr-lens mode-locked $\text{Tm}:\text{MgWO}_4$ laser // *Optics Letters*. – 2020. – Vol. 45. – Iss. 22. – P. 6142.
6. K.A. Subbotin, A.I. Titov, S.K. Pavlov et al. Effect of Li^+ codoping on the mechanical strength of $\text{Yb}:\text{ZnWO}_4$ single crystals // *J Cryst Growth*. – 2022. – Vol. 582. – P. 126498.
7. A. Watterich, L.A. Kappers, O.R. Gilliam. Paramagnetic centers in ZnWO_4 : Tm single crystals // *Solid State Communications*. – 1997. Vol. 104. – Iss. 11. – P. 683–688. – DOI: 10.1016/S0038-1098(97)00382-7.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ АЛЮМО-МАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ МЕТОДОМ ГОРЯЧЕГО ИЗОСТАТИЧЕСКОГО ПРЕССОВАНИЯ

К.В. Лопухин¹, В.В. Балашов¹, А.А. Ефимов^{1*}, С.М. Козлова¹, М.Н. Герке²,
Д.А. Кочуев²

¹ Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Россия, 141190, Фрязино Московской обл., площадь Введенского, дом 1, тел. 8(977)931-82-85, e-mail: dankewurst@ya.ru

² Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых 600000, г. Владимир, ул. Горького, 87

Co-doped magnesium aluminate ($\text{Co}^{2+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$) spinel transparent ceramics were obtained by reactive pre-sintering in vacuum and subsequent hot isostatic pressing. The optimal compositions and sintering conditions were determined. Effects of post-HIP vacuum annealing were investigated. In-line transmittance spectra of the transparent samples were recorded. The samples with the pre-sintering temperature of 1550°C demonstrated best optical properties.

Алюмомагниева шпинель обладает широким спектром применений, в частности, интерес представляют насыщаемые поглотители для ближнего ИК-диапазона 1,3-1,5 мкм на основе $\text{Co}^{2+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$ [1–5].

Получение больших монокристаллов шпинели затруднительно ввиду высокой температуры плавления (более 2100 °С), а стеклокерамический материал проигрывает монокристаллу по термическим и оптическим свойствам. Альтернативой монокристаллу, обладающей схожими свойствами, является шпинель, полученная по керамической технологии. Впервые прозрачная керамика на основе $\text{Co}^{2+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$ была получена в 2008 году [6]. Основным способом синтеза данной керамики является комбинация предварительного спекания в вакууме и горячего изостатического прессования в атмосфере аргона. Во время ГИП аргон может проникать внутрь образцов, и для его удаления используется вакуумный отжиг [7].

Соединение состава $x\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ прозрачно в достаточно широком диапазоне значений n [8,9], а влияние отклонений от стехиометрического состава на оптические свойства легированной Co^{2+} шпинели остаётся неизученным. Целью данной работы являлся синтез образцов керамики $\text{Co}^{2+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$ с $x = 0,92, 0,96$ и

0,98. Было изучено влияние недостатка магния относительно состава $MgO \cdot Al_2O_3$ и температуры вакуумного отжига на оптические свойства керамики.

Для получения лазерной керамики было использовано реактивное спекание с последующей обработкой методом горячего изостатического прессования. В качестве исходных материалов были использованы оксид магния MgO (переосаждённый из Реахим, Россия), оксид алюминия Al_2O_3 (ВМА-15, Waikowski, Франция) и оксид кобальта Co_3O_4 (Реахим, Россия). Фторид алюминия AlF_3 и фторид магния MgF_2 использовались в качестве спекающих добавок. Исходные порошки были смешаны в соотношениях согласно формуле $xMgO \cdot Al_2O_3$, где $x = 0,92, 0,96, 0,98$. Концентрация Co_3O_4 составляла 0,05 % мол., концентрация AlF_3 и MgF_2 – 0,34 и 0,46 % мол. соответственно. Далее был произведён помол порошков в среде изопропилового спирта в течение 15 часов. После помола и последующей сушки в течение 48 часов при 50 °С, порошки протирали через сито 250 меш (размер ячейки 63 мкм) и далее прокачивали для удаления летучих веществ при 800 °С в течение 5 часов. Одноосное компактирование порошков производилось в пресс-форме из нержавеющей стали диаметром 10 мм при давлении 100 МПа. Далее производилось холодное изостатическое прессование заготовок при давлении 250 МПа с выдержкой 5 минут. Полученные таким образом компакты прокачивались при 850 °С в течение 5 часов для удаления остаточных летучих веществ. Для ГИП были подготовлены образцы с различными температурами предварительного спекания: 1400, 1430, 1460, 1500 и 1550 °С. Предспекание производилось в вакуумной печи с вольфрамовыми нагревателями в течение 3 часов при давлении $5 \cdot 10^{-4}$ Па. ГИП-обработка проводилась при температуре 1600 °С и давлении 200 МПа с выдержкой 3 часа. Вакуумный отжиг с целью удаления аргона, который мог проникнуть внутрь образцов, был проведен при температуре 1500 °С в течение 10 часов.

На рисунке 1а приведены фотографии образцов шпинели после ГИП. Образцы, подвергнутые предспеканию при 1430 °С непрозрачные, поэтому они не подвергались вакуумному отжигу и полировке. Повышение температуры предспекания приводит к постепенному улучшению прозрачности образцов. При температуре предспекания 1550 °С все образцы получились

прозрачными, в той или иной степени. Образцы состава с $x=0,92$ обретают прозрачность при температурах значительно ниже остальных составов. Образцы составов с $x=0,92$ и $x=0,98$ с температурой предспекания 1500°C , а также часть образцов состава с $x=0,98$ и температурой предспекания 1550°C разрушились при вакуумном отжиге. Вероятная причина разрушения образцов – выделение и расширение аргона, запертого внутри образцов.

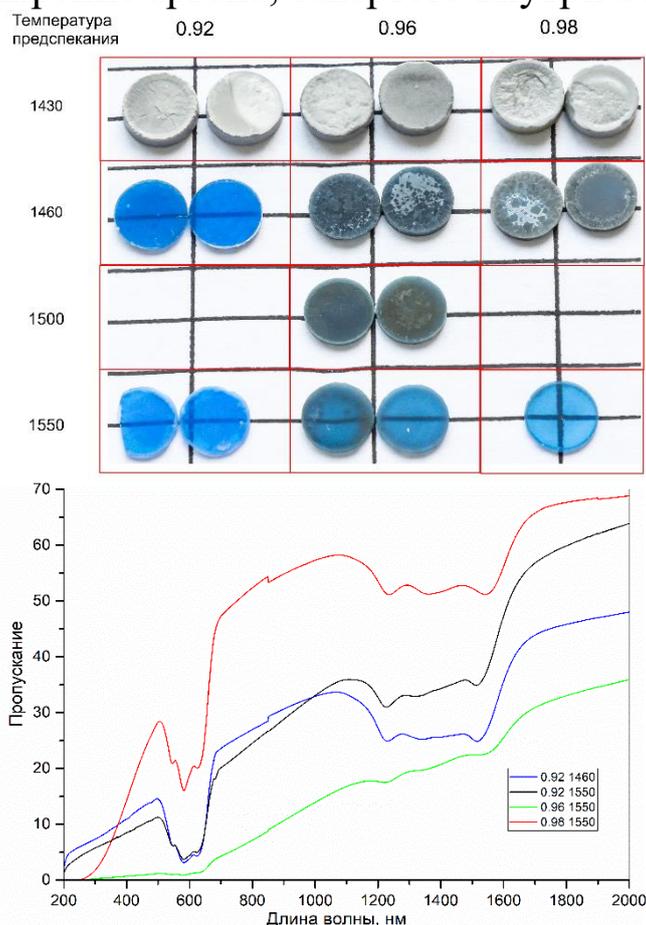


Рис.1. а) Внешний вид образцов после ГИП, вакуумного отжига и полировки, б) Спектры пропускания наиболее прозрачных образцов

На рис.1б приведены спектры пропускания 4-х наиболее прозрачных образцов: все образцы с температурой предспекания 1550°C (нижний ряд рис.1а) и образец 0,92-1460. Наилучшим пропусканием обладает образец 0,98-1550.

Из полученных данных следует, что оптимальный диапазон температур предспекания образцов из порошков с $x=0,96$ и $x=0,98$ находится выше 1550°C . Для порошка с $x=0,92$ оптимальная температура предспекания лежит в исследованном диапазоне, и, вероятно, требуется ГИП при меньшей температуре.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИРЭ им. Котельникова РАН

Список литературы:

1. Deren P. J. THE OPTICAL SPECTRA OF Co^{2+} IN MgAl_2O_4 SPINEL / P. J. Deren, W. Streck, B. Jezowska-Trzebiatowska, I. Trabjerg // *Le Journal de Physique IV*. 1991. V. 01, № C7. P. 279-283.
2. Yumashev K. V. Saturable absorber $\text{Co}^{2+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$ crystal for Q switching of 1.34- μm $\text{Nd}^{3+}:\text{YAlO}_3$ and 1.54- μm $\text{Er}^{3+}:\text{glass}$ lasers // *Applied Optics*. 1999. V. 38, № 30. P. 6343.
3. Hellström J. E. Passive Q-switching at 1.54 μm of an Er–Yb: $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ laser with a $\text{Co}^{2+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$ saturable absorber / J. E. Hellström, G. Karlsson, V. Pasiskevicius, F. Laurell, B. Denker, S. Sverchkov, B. Galagan, L. Ivleva // *Applied Physics B*. 2005. V. 81, № 1. P. 49-52.
4. Jiang D. P. A Co^{2+} -doped alumina-rich $\text{Mg}_{0.4}\text{Al}_{2.4}\text{O}_4$ spinel crystal as saturable absorber for a LD pumped Er: glass microchip laser at 1535 nm / D. P. Jiang, Y. Q. Zou, L. B. Su, H. L. Tang, F. Wu, L. H. Zheng, H. J. Li, J. Xu // *Laser Physics Letters*. 2011. V. 8, № 5. P. 343-348.
5. Mlynczak J., Belghachem N. Monolithic thermally bonded Er^{3+} , $\text{Yb}^{3+}:\text{glass}/\text{Co}^{2+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$ microchip lasers // *Optics Communications*. 2015. V. 356. P. 166-169.
6. WO patent № 2008090909, IPC C04B 35/443 (2006.01), G02B 1/02 (2006.01). Transparent Spinel Ceramics, Method for Production Thereof, and Optical Material Using the Transparent Spinel Ceramics : JP2008/050858 : appl. 23.01.2008 : issued 31.07.2008 / Ikesue A.
7. Yang Zhang, Meng Cai, Benxue Jiang, Jintai Fan, Chunlin Zhou, Xiaojian Mao, and Long Zhang, "Micro-structure of grain boundary in post-annealed Sinter plus HIPed $\text{Nd}:\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ceramics," *Opt. Mater. Express* **4**, 2182-2189 (2014).
8. Harris D. C. History of development of polycrystalline optical spinel in the U.S. // *Window and Dome Technologies and Materials IX : Defense and Security*, Orlando, FL / ed. R. W. Tustison. – Bellingham, WA : SPIE, 2005. – P. 1. – (Proceedings ; V. 5786).
9. Shimada M. Fabrication of transparent spinel polycrystalline materials / M. Shimada, T. Endo, T. Saito, T. Sato // *Materials Letters*. 1996. V. 28, № 4-6. P. 413-415.

ОСОБЕННОСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА-РЕЛАКСОРА SBN60 В СОСТАВЕ МСЭП СТРУКТУРЫ

А.В. Павленко¹, П.В. Попов²

¹ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет», Россия, 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194

² Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы, 119361, г. Москва, ул. Озерная, д.46, ФГБУ «ВНИИМС» Россия
tolik_260686@mail.ru

Abstract. На подложке Si(001, p-тип) с подслоем титаната стронция синтезирована текстурированная пленка сегнетоэлектрика-релаксора Sr_{0.6}Ba_{0.4}Nb₂O₆ (SBN60). Проведены исследования фазовых превращений в пленке с учетом вклада полупроводниковой подложки.

Структуры металл-сегнетоэлектрик-полупроводник (МСЭП) в настоящее время интенсивно исследуются, что обусловлено перспективами их применения в современной технике. Стоит отметить, что в структурах металл-сегнетоэлектрик-металл (МСЭМ) используются классические подходы для измерения диэлектрических параметров СЭ материала, которые напрямую не применимы в МСЭП структурах из-за вклада от полупроводниковой подложки. Одним из методов, который позволяет получить информацию как о характеристиках пленок, так и о взаимодействии СЭ с ПП, является анализ высокочастотных вольт-фарадных характеристик (ВЧ ВФХ) образцов при различных температурах и частотах с использованием специализированного оборудования и методик [1, 2]. В случае идеальных МСЭП структур, из вида зависимости С(U) с учетом реальных геометрических размеров и параметров полупроводникам можно установить величины диэлектрической проницаемости, характер переключения поляризации, коэрцитивного поля и др. параметры СЭ [1]. В данной работе мы продемонстрировали применимость данного подхода для анализа фазовых превращений в гетероструктуре Sr_{0.6}Ba_{0.4}Nb₂O₆(SBN60)/STO/Si(001).

Тонкие пленки SBN60 напылялись на установке «Плазма 50СЭ». В качестве подложки использовался Si (100) (КДБ-12) с предварительно осажденным ростовым подслоем титаната стронция

толщиной 10 nm. Зависимости $C(U)$ образца при температурах от $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+200\text{ }^{\circ}\text{C}$ с шагом $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ измерялись на анализаторе TFAalyzer2000 и термостойке Linkam THMS600 stage (температура фиксировалась с точностью $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$). В процессе проведения измерения устанавливалась фиксированная температура образца и вся измерительная ячейка закрывалась от какого либо типа светового воздействия, а перед измерением на образец подавался импульс деполяризации, что бы исключить эффекты памяти. Амплитуда сигнала выбиралась с учетом предварительно проведенных измерений величин токов утечки.

Для исследуемого образца зависимости $C(U)$ в указанном интервале температур при $f = 10^4 - 10^5$ Гц имели вид именно ВЧ ВФХ для структур МДП [2], а при $f < 10^4$ проявлялись отклонения при высоких температурах. С учетом [1] емкость образца равняется $C = (1/C_{\text{сэ}} + 1/C_{\text{си}})^{-1}$, где $C_{\text{сэ}}$ – емкость сегнетоэлектрической пленки, $C_{\text{си}}$ – емкость кремниевой подложки). В процессе измерений показано, что до полевого воздействия емкость гетероструктуры принимала промежуточные значения между $C_{\text{сэ}}$ и $C_{\text{си}}$, а при приложении отрицательного электрического напряжения сначала увеличивалась до C_{max} , обусловленной значением $C_{\text{сэ}}$. Именно величины C_{max} , измеренные на разных частотах, и брались нами для дальнейших расчётов величин диэлектрической проницаемости ϵ пленки СЭ.

Как видно из рис. 1 в исследуемой пленке SBN60 наблюдаются свойственные СЭ-релаксорам зависимости $\epsilon(T, f)$ имеют куполообразную форму с частотно-зависимыми максимумами в окрестности $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Кроме этого нам удалось достаточно хорошо верифицировать фазовый переход в окрестности $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$, связанный с вазовым переходом в фазу с компонентой поляризации, перпендикулярной полярной оси.

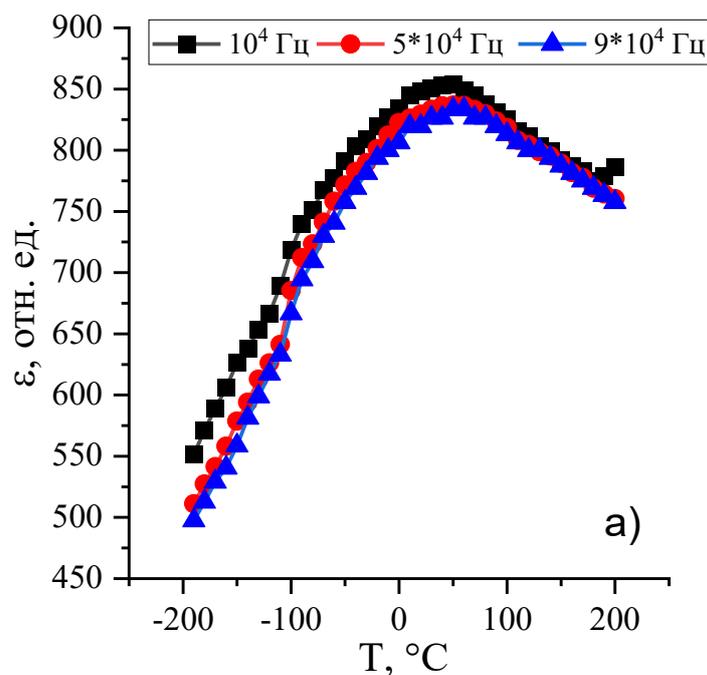


Рис. 1. Зависимости $\varepsilon(T)$ при $f= 10, 40$ и 90 кГц пленки SBN60

Величина температуры Бёрнса (T_b), соответствующая температуре возникновения в СЭ-релаксорах возникновения полярных нанообластей, рассчитанная из зависимости $\varepsilon^{-1}(T)$, составила около 100 °С и была сопоставима с таковой для монокристаллов SBN61 ($T_b \sim 87$ °С). Величины ε в пленке SBN60 при всех анализируемых температурах равнялись $500-860$, а диэлектрические потери были достаточно низкими.

Мы считаем, что данный подход можно использовать для анализа свойств СЭ пленок в составе многослойных гетероструктур.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности. Проект № FENW-2023-0010/Г30110/23-11-ИФ).

Список литературы

1. J.J. Zhang, J. Sun, X.J. Zheng. Solid-State Electronics 53, 170 (2009).
2. В.А. Гуртов. Твердотельная электроника: Учеб. пособие (ПетрГУ, Петрозаводск, 2004), 312с.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$

О.В. Князькова, К.С. Серкина, 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: ms.knyazkova@list.ru

Abstract. Bismuth-germanate glass activated with thulium and erbium were synthesized in the work, and study of their luminescent properties was carried out. The luminescence of these glasses is represented by a combination of luminescence bands of bismuth active centers, Tm^{3+} and Er^{3+} ions. An energy exchange is observed between the Tm^{3+} and Er^{3+} ions

Висмутгерманатные стекла обладают уникальной широкополосной люминесценцией в ближней ИК-области, благодаря чему являются перспективным материалом для волоконных лазеров и усилителей. Люминесценция в диапазоне 1000–1700 нм вызвана присутствием в стеклах висмутовых активных центров (ВАЦ) [1]. Дополнительное легирование стекол с оксидом висмута ионами редкоземельных элементов может позволить увеличить ширину полосы люминесценции, что откроет новые возможности для использования данных стекол в лазерной оптике.

Для ионов Tm^{3+} также характерна люминесценция в ближней ИК-области, представленная полосами с максимумами на 1470 нм и 1800 нм. Последняя полоса достаточно широкая (диапазон 1700–2100 нм), следовательно, можно предположить, что добавление в висмутгерманатные стекла оксида тулия позволит увеличить ширину полосы люминесценции ВАЦ и повысить ее интенсивность [2]. Собственная люминесценция ионов Er^{3+} лежит между диапазонами люминесценции ВАЦ и ионов Tm^{3+} и имеет максимум на 1550 нм. Солегирирование оксидами тулия и эрбия висмутовых стекол позволит дополнительно усилить полосу люминесценции ВАЦ [3].

Добавление модификатора (в данной работе был выбран оксид натрия) позволяет упростить синтез висмутгерманатных стекол за счет изменений в их структуре без существенного влияния на спектрально-люминесцентные характеристики [4].

Были синтезированы стекла двух серий (тулиевой и эрбий-тулиевой), состав которых можно описать общей формулой $10\text{Bi}_2\text{O}_3-85\text{GeO}_2-5\text{Na}_2\text{O} + x\text{Tm}_2\text{O}_3/y\text{Er}_2\text{O}_3$, где $x = 0; 0,01; 0,025; 0,05; 0,075; 0,1$, $y = 0; 0,02; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$ мол. %.

Синтез проводили при температуре $1100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 минут, отливали на металлическую подложку комнатной температуры. Синтезированные стекла отжигали при $350\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 часов. Образцы изготавливали в виде плоскопараллельных пластин толщиной ~ 2 мм.

Спектры поглощения снимали на спектрофотометре JASCO V-770 в диапазоне $190\text{--}2700$ нм. Спектры люминесценции регистрировали с использованием ИК-Фурье спектрометра IFS 125HR фирмы Bruker с оригинальным люминесцентным модулем (источник возбуждения – лазерный диод с длиной волны 520 нм).

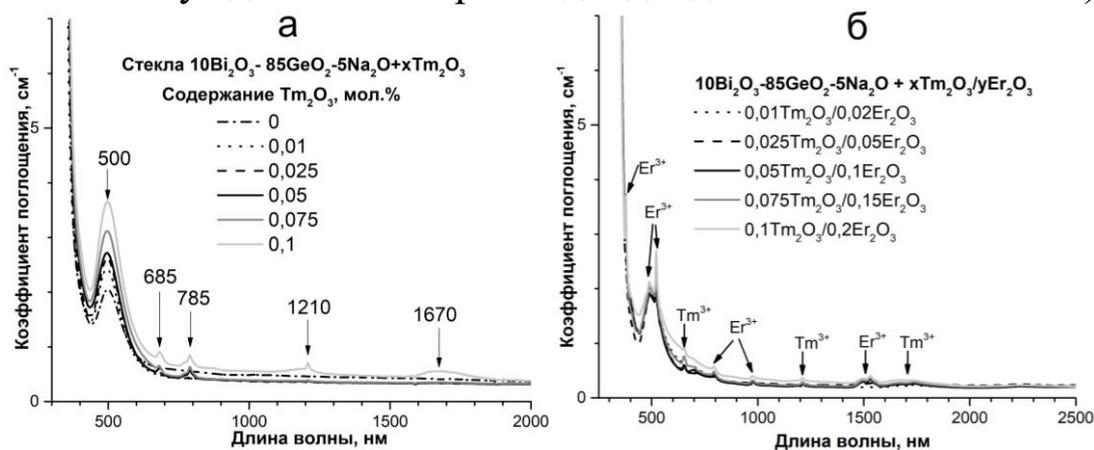


Рис. 1. Спектры поглощения: а – образцы, легированные Tm_2O_3 , б – образцы, солегированные $\text{Tm}_2\text{O}_3/\text{Er}_2\text{O}_3$

На спектрах поглощения (рис. 1) синтезированных стекол наблюдается плечо поглощения ВАЦ в области 500 нм [1], интенсивность плеча поглощения увеличивается пропорционально количеству оксида тулия в составе. На спектрах поглощения стекол, солегированных оксидами тулия и эрбия (рис. 1б), наблюдаются полосы, характерные для переходов в ионах Tm^{3+} и Er^{3+} , а также плечо поглощения ВАЦ, контур которого изменяется за счет возникновения собственных полос поглощения Tm^{3+} на 470 нм и Er^{3+} на 490 нм и 520 нм [2, 3].

На спектрах фотолюминесценции стекол тулиевой серии (рис. 2а), наблюдается интенсивный пик на 1800 нм, соответствующий переходу ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ в ионе Tm^{3+} , а также пик на 1280 нм, характерный для ВАЦ [2]. По соотношениям интенсивности пиков можно

заметить, что при увеличении концентрации оксида тулия снижается интенсивность люминесценции ВАЦ на 1280 нм, что может быть связано с передачей энергии от ВАЦ к Tm^{3+} при данной длине волны возбуждения ($\lambda_{\text{возб}} = 520 \text{ нм}$).

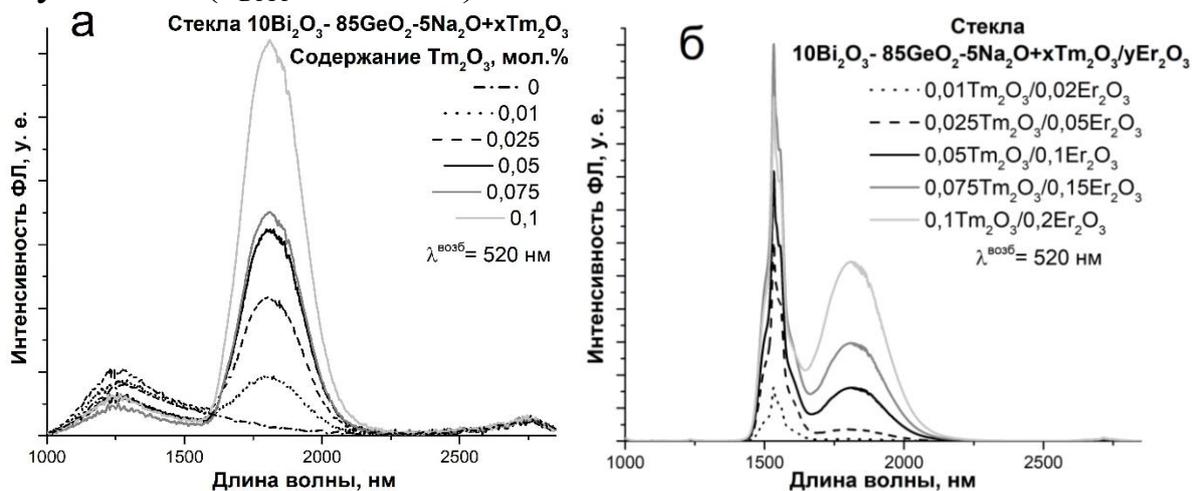


Рис. 2. Спектры ФЛ синтезированных стекол ($\lambda_{\text{возб}} = 520 \text{ нм}$): а – образцы, легированные Tm_2O_3 , б – образцы, солегированные Tm_2O_3/Er_2O_3

В стеклах эрбий-тулиевой серии (рис. 2б) также присутствует полоса на 1800 нм, характерная для ионов Tm^{3+} , и полоса на 1550 нм, соответствующая переходу $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ в ионе Er^{3+} . Данная длина волны возбуждения типична для ионов Er^{3+} , имеющих полосу поглощения на 520 нм (рис. 1б), но нетипична для ионов Tm^{3+} , поэтому можно предположить, что люминесценция тулия происходит за счет передачи энергии от Er^{3+} к Tm^{3+} [3]. Между ВАЦ и ионами Tm^{3+} также возможен обмен энергией [5], о чем может говорить отсутствие в данном случае люминесценции висмутовых активных центров.

Таким образом, солегирование висмутгерманатных стекол оксидами тулия и эрбия позволяет получить достаточно широкую полосу люминесценции в ближней ИК области, при этом происходит обмен энергией между ионами Er^{3+} и Tm^{3+} .

Список литературы

1. Peng M. Bismuth- and aluminum-codoped germanium oxide glass for super-broadband optical amplification/ Peng M., Qui J., Chen D., Meng X., Yang Iv., Jiang X., Zhu C. // Optics letters. 2004. Vol. 29. No. 17. P. 1998–2000.
2. Song X. Broadband $\sim 1.8 \mu\text{m}$ emission characteristics of Tm^{3+} -doped bismuth germanate glass based on Ga_2O_3 modification / Song X., Han K., Zhou D., Xu P., Zhang P. // Journal of Non-Crystalline Solids. 2021. Vol. 557. No. 120575. P. 1–7.

3. Liao J. Energy transfer and cross-relaxation induced efficient 2.78 μm emission in $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}:\text{PbF}_2$ mid-infrared laser crystal/ Liao J., Chen Q., Niu X., Zhang P., Tan H., Ma. F., Li Z., Zhu S., Hang Y., Yang Q., Chen Z. // *Crystals*. 2021. Vol. 11. No. 1024. P. 1–13.
4. Alvarado-Rivera J. Effect of CeO_2 on the glass structure of sodium germanate glasses / Alvarado-Rivera J., Rodriguez-Carvajal D. A., Acosta-Enriquez M.d.C., Manzanares-Martinez M. B., Alvarez E., Lozada-Morales R., Diaz G. C., de Leon A., Zayas M. E. // *Journal of the American Ceramic Society*. 2014. Vol. 97. No. 11. P. 3494–3500.
5. Li Y. Bidirectional energy transfer in Bi-Tm-codoped glasses / Li Y., Ma Z., Sharafudeen K., Dong G., Qui J. // *International Journal of Applied Glass Science*. 2014. Vol. 5. No. 1. P. 26–30.

ВИДИМАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2 - 5\text{Na}_2\text{O}$, СОЛЕГИРОВАННЫХ $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

Ю.В. Тиагу, К.С. Серкина, 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, email: zhgucheva.iuliia@gmail.com

Abstract. During the study were synthesized non-doped and $0,1\text{Er}_2\text{O}_3-0,2\text{Yb}_2\text{O}_3$ -doped $5\text{Na}_2\text{O}-95\text{GeO}_2$, $10\text{Bi}_2\text{O}_3-90\text{GeO}_2$, $5\text{Na}_2\text{O}-10\text{Bi}_2\text{O}_3-85\text{GeO}_2$ glass systems. In the absorption spectra of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -doped glasses, along with the absorption of bismuth active centers, specific for the absorption of erbium and ytterbium ions bands are observed. At an excitation wavelength of 377 nm in glasses doped with $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ions, there is a significant increase in the luminescence intensity of the Bi^{3+} ions. The addition of erbium allows obtaining simultaneous luminescence of Bi^{3+} and Er^{3+} in a wide spectral range.

Оксид германия – это стеклообразующий оксид с высокой оптической прозрачностью в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах (до 3 мкм). Оксид германия обладает низким коэффициентом поглощения, что способствует повышению эффективности светопередачи [1].

Bi^{3+} обладает фотолюминесценцией на длине волны 450 нм, обусловленной электронными переходами $3\text{P}^1 \rightarrow 1\text{S}^0$ [2, 3], что может быть использовано для создания люминесцентных материалов, светодиодов и других оптических устройств. Положение и форма полосы люминесценции Bi^{3+} в видимой области зависит от окружающего кристаллического поля [3].

Добавление оксида натрия в германатные стекла улучшает их качество и изменяет физические свойства: плотность, показатель преломления, спектрально-люминесцентные характеристики [4]. Изменение зарядового состояния или локального окружения ионов висмута в структуре стекла может существенно влиять на спектральный диапазон и интенсивность люминесценции висмутсодержащих стекол [5].

Для улучшения люминесцентных свойств стекол на основе оксида висмута и германия применяют легирующие добавки. Введение ионной пары $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ позволяет создать систему эффективного возбуждения люминесценции, поскольку ионы

иттербия могут способствовать дополнительному переносу энергии возбуждения на эрбий [6].

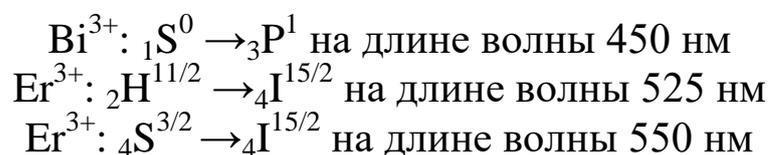
Для проведения исследования методом закалки из расплава были синтезированы стекла нескольких серий:

- 1) Натрий-германатные
 $5\text{Na}_2\text{O}-95\text{GeO}_2$;
 $5\text{Na}_2\text{O}-95\text{GeO}_2-0,1\text{Er}_2\text{O}_3-0,2\text{Yb}_2\text{O}_3$
- 2) Висмут-германатные
 $10\text{Bi}_2\text{O}_3-90\text{GeO}_2$;
 $10\text{Bi}_2\text{O}_3-90\text{GeO}_2-0,1\text{Er}_2\text{O}_3-0,2\text{Yb}_2\text{O}_3$
- 3) Натрий-висмут-германатные
 $5\text{Na}_2\text{O}-10\text{Bi}_2\text{O}_3-85\text{GeO}_2$;
 $5\text{Na}_2\text{O}-10\text{Bi}_2\text{O}_3-85\text{GeO}_2-0,1\text{Er}_2\text{O}_3-0,2\text{Yb}_2\text{O}_3$

Спектры поглощения стекол снимали на спектрофотометре JASCO модели V-770 с шагом 1 нм в диапазоне 190–2700 нм. Спектры фотolumинесценции (ФЛ) при $\lambda^{\text{возб}} = 377$ нм измеряли на спектрофлуориметре Fluorolog FL3-22 в диапазоне длин волн 400–720 нм.

Полученные образцы висмутгерманатных стекол имеют красный цвет, что объясняется поглощением висмутовых активных центров (ВАЦ) на длине волны 500 нм. На спектрах поглощения образцов, легированных ионами $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, в области 450–550 нм наблюдается наложение полос поглощения ВАЦ и Er^{3+} (рис. 1). В области 980 нм присутствует полоса поглощения Yb^{3+} . Наиболее интенсивным является поглощение у висмут-германатного образца, легированного оксидами РЗЭ. Существенное снижение коэффициента поглощения в видимой области при введении натрия объясняется как общим улучшением качества стекла, так и изменением локального окружения ВАЦ, что приводит к уменьшению количества активных центров [6]. При добавлении оксида висмута край поглощения натрий-германатных стекол значительно смещается в длинноволновую область.

Длина волны 377 нм эффективна для возбуждения Bi^{3+} и Er^{3+} , в спектрах фотolumинесценции (рис. 2) наблюдаются полосы, соответствующие переходам [7]:



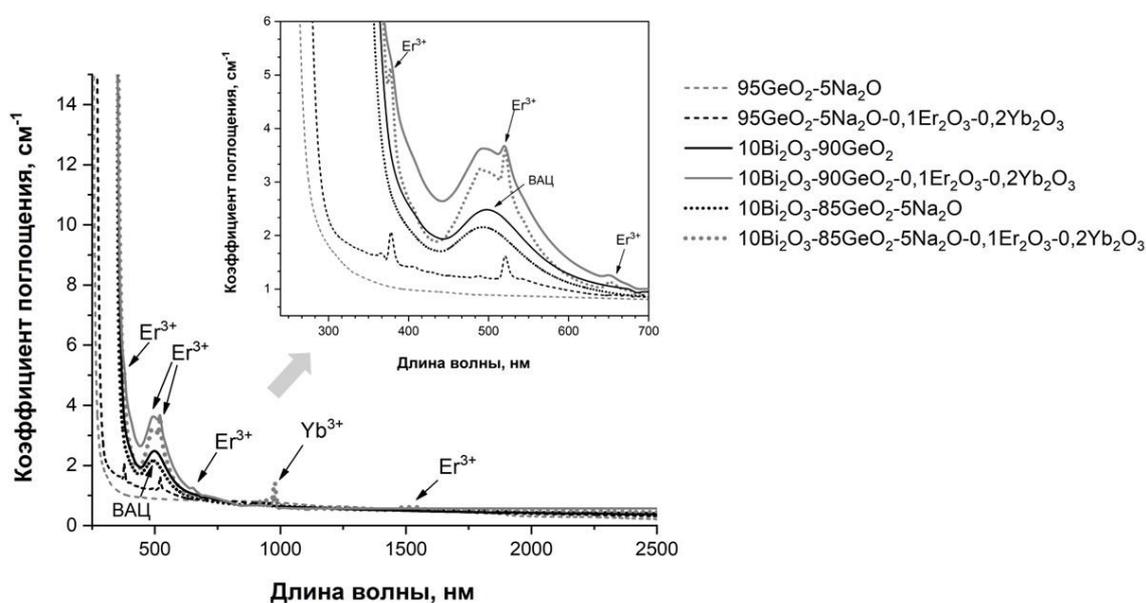


Рис. 1. Спектры поглощения синтезированных стекол

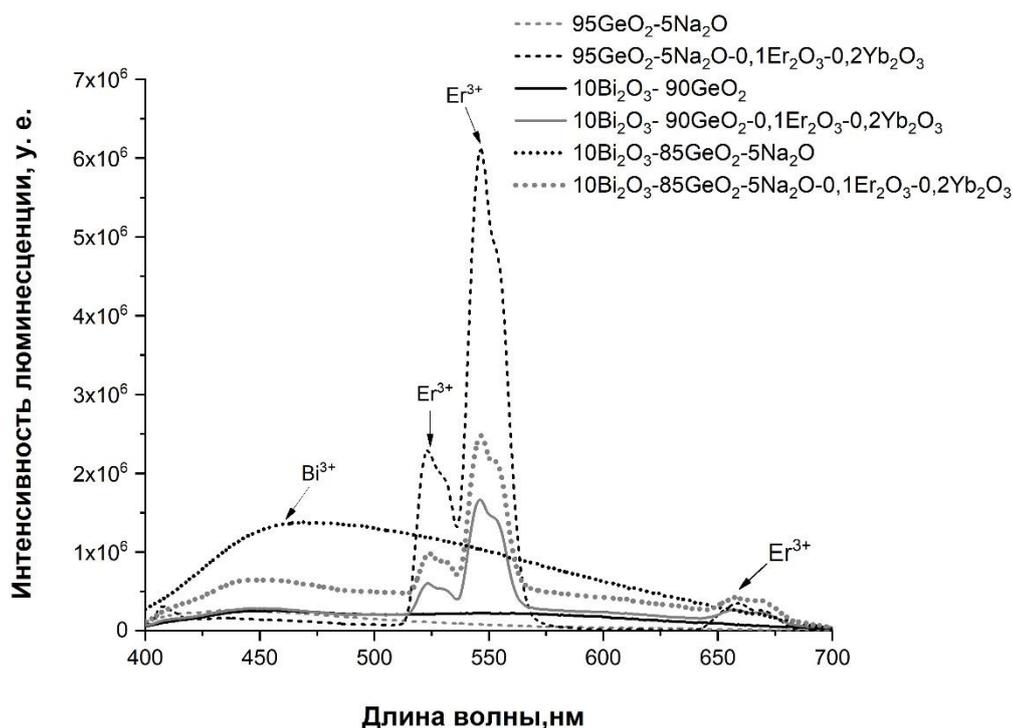


Рис. 2. Спектры ФЛ синтезированных стекол при $\lambda_{\text{возб}} = 377 \text{ нм}$

Полосы люминесценции эрбия имеют сложную форму вследствие штарковского расщепления энергетических уровней Er^{3+} под действием локального поля [8].

Люминесценция Yb^{3+} в видимом диапазоне закономерно отсутствует. В натрий-германатном образце с эрбием и иттербием дополнительно наблюдается полоса люминесценции на длине волны 410 нм, принадлежащая переходам ${}^2\text{H}^{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}^{15/2}$ ионов Er^{3+} [8]. В висмутсодержащих солегированных образцах эта полоса не видна за счет наложения широкой полосы люминесценции Bi^{3+} .

В нелегированной матрице при введении оксида натрия происходит значительный рост интенсивности ФЛ Bi^{3+} и сдвиг максимума ФЛ Bi^{3+} в длинноволновую область. Такой эффект может быть обусловлен изменением химических связей между ионами O^{2-} и Bi^{3+} .

В солегированном висмут-германатном образце интенсивность люминесценции Er^{3+} и Bi^{3+} снижается относительно образцов, содержащих только Er^{3+} - Yb^{3+} или только Bi^{3+} , соответственно. Это может быть связано с тем, что энергия возбуждения распределяется между люминесцентными центрами Er^{3+} и Bi^{3+} . Введение оксида натрия в солегированный образец способствует росту ФЛ Bi^{3+} , что вероятно, вызвано изменением координационного окружения ионов Bi^{3+} и повышением вероятности излучательных переходов.

Таким образом, введение оксида натрия в стекло усиливает люминесценцию ионов Bi^{3+} в видимой области за счёт изменения их локального окружения. Добавление эрбия позволяет получать одновременную люминесценцию Bi^{3+} и Er^{3+} в широком спектральном диапазоне.

Список литературы:

1. Jiang X., Jha A. An investigation on the dependence of photoluminescence in Bi_2O_3 -doped GeO_2 glasses on controlled atmospheres during melting // *Optical Materials*. 2010. V.33. P. 14-18.
2. Chandragiri P. Photoluminescence and energy transfer process in $\text{Bi}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ co-doped phosphate zinc lithium glasses / Chandragiri P., Varnakavi N., Ballipalli C., Srinivasa B. // *Advances in Materials Physics and Chemistry*. 2014. V. 4. P. 165-171.
3. Nadir S. Photoluminescence of Bi^{3+} doped in YOF phosphor as an activator / Nadir S., Coetsee E., Kroon R., Bettinelli M. // *Optical Materials*. 2021. V. 119. I.22. N.111291. P.1-11.
4. Коробатова Н. Структура стекол системы $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{GeO}_2$ по данным спектроскопии КР и ИК / Коробатова Н., Штенберг М., Королева О. // *Физика и химия стекла*. 2020. Т. 46. № 3. стр. 250-257.
5. Серкина К.С. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства висмутгерманатных стекол, модифицированных оксидом натрия / Серкина К.

С., Волкова Д.В., Рунина К.И., Степанова И.В. // Стекло и керамика. 2024. Т. 97, № 7. С. 03 – 097.

6. Balda R. Infrared to visible upconversion of Er^{3+} and $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped lead–niobium–germanate glasses / Balda R., Fernandez J., Arriandiaga M., Fdez–Navarro J. // Optical Materials. 2004. Vol. 25. P. 157–163.

7. Lai B. Optical transition and upconversion luminescence in Er^{3+} doped and $\text{Er}^{3+}\text{–Yb}^{3+}$ co-doped fluorophosphate glasses / Lai B., Feng L., Wang J., Su Q. // Optical Materials. 2010. V. 32 I. 9. P. 1154–1160.

8. Xiaoman L. Transparent $\text{Na}_5\text{Gd}_9\text{F}_{32}:\text{Er}^{3+}$ glass-ceramics: enhanced upconversion luminescence and applications in optical temperature sensors / Xiaoman L., Jiangkun C., Fangfang H., Rongfei W., Hai G. // RSC Adv. 2017. V.7. P. 35147–35153.

ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КРИСТАЛЛОВ $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Pr}^{3+}$

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

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

²Институт спектроскопии РАН, 108840 Троицк, Москва, Россия

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

Abstract. The grown crystals of $\text{La}_{0.99}\text{Pr}_{0.01}\text{Sc}_3(\text{BO}_3)_4$ (space group Cc) were studied by the method of high-resolution Fourier spectroscopy. From the analysis of the temperature dependences of the optical spectra, the energies of 45 crystal-field levels of the Pr^{3+} ion multiplets in the IR and visible regions were determined. The shapes of some absorption lines were analyzed. The weak satellites of these lines are explained by the presence of nonequivalent centers caused by the substitution of scandium ions in octahedral positions by praseodymium and lanthanum ions.

Кристаллы $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ относятся к семейству соединений с общей формулой $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$ ($R = \text{Y, La-Lu}$; $M = \text{Al, Cr, Fe, Sc}$) со структурным типом природного минерала хантита. Следует отметить, что в силу особенностей кристаллической структуры призмы RO_6 изолированы друг от друга, так как они не имеют общих ионов кислорода. В связи с этим редкоземельные скандиевые бораты характеризуются слабым концентрационным тушением люминесценции, что в совокупности с благоприятными физическими свойствами создает возможность их применения в качестве активных сред в компактных лазерных системах с диодной накачкой. Авторы статьи [1] рассматривают редкоземельные скандиевые бораты в качестве перспективных лазерных сред, обладающих одновременно хорошими термооптическими и термомеханическими свойствами. Монокристаллы $\text{Pr}_{0.03}\text{La}_{0.97}\text{Sc}_3(\text{BO}_3)_4$ (пр. гр. $C2/c$), выращенные методом Чохральского, предложено использовать при создании лазеров с диодной накачкой, излучающих около 0.65 мкм [2]. Более того, широкий пик поглощения в области 1.4-1.7 мкм позволяют рассматривать $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Pr}^{3+}$ в качестве перспективной кристаллической матрицы пассивных затворов, работающих в этой области [2]. В аспекте возможного применения как активной среды для лазеров авторы работы [2] провели исследования спектров

поглощения и люминесценции кристаллов $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Pr}^{3+}$ (пр. гр. $C2/c$) при комнатной температуре.

В зависимости от условий синтеза $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ кристаллизуются в трёх возможных структурах: тригональной ($R32$) и моноклинных ($C2/c$, Cc) [3, 4]. В работе [4] подробно описана кристаллическая структура низкотемпературной модификации $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ (пр. гр. Cc). Кристаллы были получены из раствор-расплава, однако состав растворителя не был приведён.

В настоящей работе представлено исследование методом оптической спектроскопии высокого разрешения кристаллов $\text{La}_{0.99}\text{Pr}_{0.01}\text{Sc}_3(\text{BO}_3)_4$ (пр. гр. Cc), выращенных раствор-расплавным методом с использованием растворителя $\text{LiBO}_2\text{-LiF}$ [3]. Моноклинная Cc структура кристалла $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ состоит из одного типа сильно искаженной призмы LaO_6 , трёх типов искаженных ScO_6 октаэдров и четырёх типов BO_3 групп. Ион Pr^{3+} изоморфно замещает ион La^{3+} и занимает общую позицию C_1 , т.е. положение в точке, которая не принадлежит ни одному элементу симметрии. Насколько нам известно, в литературе отсутствуют сведения об оптических спектрах кристаллов $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Pr}^{3+}$, имеющих моноклинную структуру Cc .

Таким образом, в связи с возможными применениями, основная цель данной работы состоит в построении полной прецизионной энергетической схемы штарковских уровней иона Pr^{3+} в кристалле $\text{La}_{0.99}\text{Pr}_{0.01}\text{Sc}_3(\text{BO}_3)_4$ и получении информации о наличии примесей и локальных искажений кристаллической решётки.

Спектры поглощения и люминесценции приготовленного для оптических измерений образца толщиной 0.9 мм зарегистрированы в линейно поляризованном свете на фурье-спектрометре Bruker IFS 125 HR со спектральным разрешением до 0.1 см^{-1} . Образец находился в криостате замкнутого цикла Sumitomo SHI SRP092. Температуры варьировались в диапазоне 5-300 К. Линейно поляризованный свет был получен с помощью поляризатора KRS-5. При регистрации спектров поглощения свет распространялся в плоскости, содержащей кристаллографическую ось c ($\mathbf{k} \perp c$, $\mathbf{E} \perp c$, $\mathbf{H} \parallel c$: σ -поляризация; $\mathbf{k} \perp c$, $\mathbf{E} \parallel c$, $\mathbf{H} \perp c$: π -поляризация). Люминесценция образца возбуждалась с использованием полупроводниковых лазеров с длинами волны излучения 440, 450 и 525 нм. Плотность мощности излучения лазера не превышала 50 мВт/мм^2 .

На Рисунке 1 представлены спектры пропускания кристалла $\text{La}_{0.99}\text{Pr}_{0.01}\text{Sc}_3(\text{BO}_3)_4$, зарегистрированные в линейно поляризованном

свете при трёх температурах 5, 15 и 40 К в области переходов ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_2$ в ионе Pr^{3+} .

Обратим внимание, что интенсивности линий пропускания в π - и σ -поляризации заметно отличаются. Согласно правилам отбора для электро- и магнитодипольных переходов для точечной группы симметрии C_1 переходы $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1$ разрешены во всех поляризациях. Разная интенсивность спектральных линий в области оптических переходов в ионах Pr^{3+} в σ - и π - поляризациях обусловлена, возможно, отличием величин вероятностей магнито- и электродипольных переходов для разных спектральных линий.

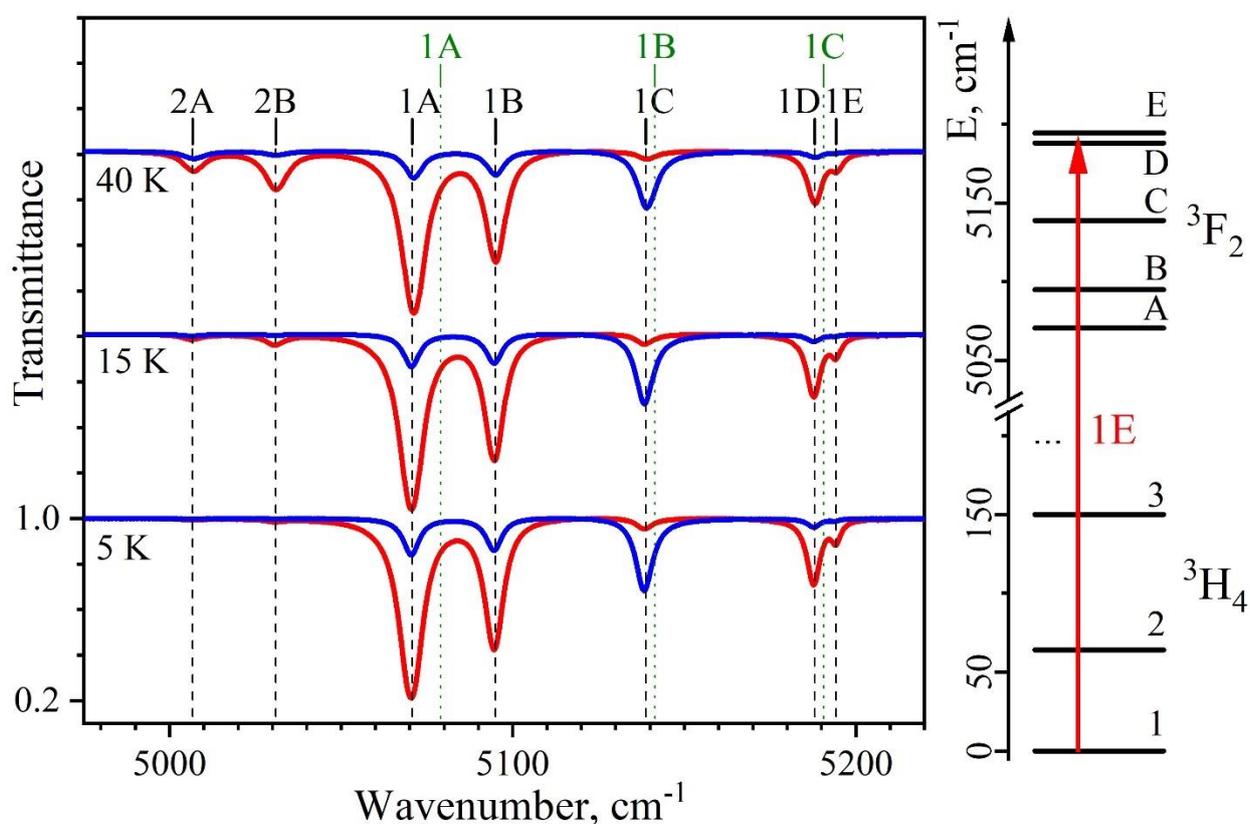


Рис. 1. Спектры пропускания в π - поляризации (синий) и σ -поляризации (красный) при разных температурах в области переходов ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_2$ в ионе Pr^{3+} в кристалле $\text{La}_{0.99}\text{Pr}_{0.01}\text{Sc}_3(\text{BO}_3)_4$. Зелёным цветом отмечены линии, соответствующие переходам в ионе Pr^{3+} в кристаллах $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (R32)

Обозначения спектральных линий содержат начальные и конечные уровни оптических переходов и проиллюстрированы на схеме справа рисунка 1. Проанализируем температурную зависимость спектров пропускания в области перехода ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_2$. При понижении температуры у некоторых спектральных линий интенсивность в максимуме уменьшается (2А, 2В), а интенсивность

основных линий 1А, 1В, 1С и т.п., напротив, возрастает. Спектральные переходы 2А, 2В происходят с первого возбуждённого уровня основного мультиплета 3H_4 . Заселённость возбуждённых уровней мультиплета 3H_4 изменяется с температурой в соответствии с законом Больцмана.

В области перехода $^3H_4 \rightarrow ^3F_2$ при температуре 5 К хорошо видно все пять линий, соответствующих переходам с основного состояния на пять возбуждённых уровней мультиплета 3F_2 (Рисунок 1). Этот переход оказывается очень удобным для сравнения спектров пропускания двух соединений со структурой хантита: $La_{0.99}Pr_{0.01}Sc_3(BO_3)_4$ (пр. гр. *Cc*) и $PrFe_3(BO_3)_4$ (пр. гр. *R32*) [5]. Волновые функции штарковских уровней иона Pr^{3+} в $PrFe_3(BO_3)_4$ преобразуются по невырожденным Γ_1 , Γ_2 и дважды вырожденному Γ_3 неприводимым представлениям точечной группы симметрии D_3 . В оптических спектрах $PrFe_3(BO_3)_4$ в области перехода $^3H_4 \rightarrow ^3F_2$ наблюдаются три линии: 1А и 1С в σ -поляризации ($\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_3$), 1В в π -поляризации ($\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_1$) [5].

Из сравнения штарковской структуры уровней иона Pr^{3+} в кристаллах $La_{0.99}Pr_{0.01}Sc_3(BO_3)_4$ и $PrFe_3(BO_3)_4$ (переходы отмечены зеленым цветом на Рисунке 1) можно сделать выводы о низкой симметрии позиции РЗ иона в кристаллах $LaSc_3(BO_3)_4-Pr^{3+}$ и близости локальных кристаллических полей, действующих на ионы празеодима в тригональной и моноклинной структуре.

В результате анализа температурной зависимости оптических спектров кристалла $La_{0.99}Pr_{0.01}Sc_3(BO_3)_4$ впервые построена энергетическая схема штарковских уровней мультиплетов $^3H_{4,6}$, $^3F_{2,3,4}$, 1G_4 , 1D_2 , $^3P_{0,1,2}$, 1I_6 иона Pr^{3+} .

Анализ формы линии поглощения, соответствующей переходу $^3H_4 \rightarrow ^3P_0$, выявил слабые спутники (Рисунок 2), которые объясняются наличием неэквивалентных центров, обусловленных вхождением ионов празеодима и лантана в октаэдрические позиции вместо ионов скандия, как это показано в работе [3].

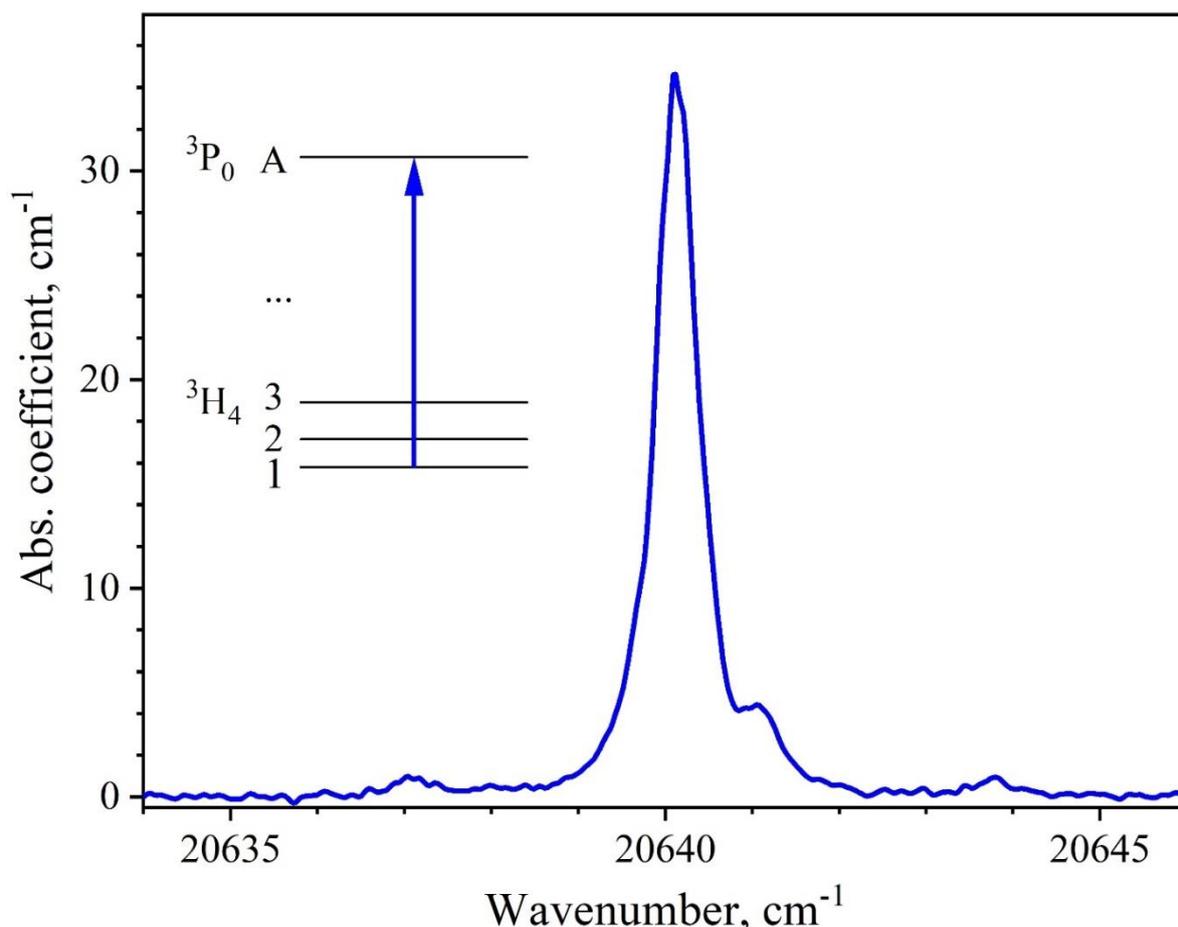


Рис. 2 Линия поглощения 1A в π - поляризации при 5 К в области перехода ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_0$ в ионе Pr^{3+} в кристалле $\text{La}_{0.99}\text{Pr}_{0.01}\text{Sc}_3(\text{BO}_3)_4$

Таким образом, применение метода фурье-спектроскопии высокого разрешения позволило впервые построить энергетическую схему штарковских уровней мультиплетов иона Pr^{3+} в $\text{La}_{0.99}\text{Pr}_{0.01}\text{Sc}_3(\text{BO}_3)_4$ в инфракрасной и видимой областях спектра, а также выявить сложную форму линий поглощения, которая объясняется наличием неэквивалентных центров, обусловленных вхождением ионов лантана и празеодима в октаэдрические позиции вместо ионов скандия.

Благодарности

Авторы выражают благодарность А.Б. Кузнецову и К.А. Коху за предоставленные для исследования кристаллы. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-22-00433).

Список литературы:

1. V. Osiko, I. Shcherbakov. // Solid-State Lasers. Part II, Photonics Russia 4. 2013. С. 24-45.
2. S.T. Durmanov, O.V. Kuzmin, G.M. Kuzmicheva, S.A. Kutovoi, A.A. Martynov, E.K. Nesynov, V.L. Panyutin, Yu.P. Rudnitsky, G.V. Smirnov, V.L. Hait, V.I. Chizhikov. // Opt. Mater. 2001. Т. 18. С. 243.
3. A.Y. Jamous, A.B. Kuznetsov, K.A. Kokh, V.A. Svetlichnyi, N.G. Kononova, V.S. Shevchenko, A.A. Ryadun, A.E. Kokh. // J. Alloys Compd. 2022. Т. 905. С. 164162.
4. G. Wang, M. He, W. Chen, Z. Lin, S. Lu, Q. Wu. // Mater. Res. Innov. 1999. Т. 2. С. 341.
5. M.N. Popova, T.N. Stanislavchuk, B.Z. Malkin, L.N. Bezmaternykh. // Phys. Rev. B. 2009. Т. 80. С. 195101.

ЦЕНТРЫ Fe³⁺ В ПОЗИЦИЯХ КРЕМНИЯ В ОРТОСИЛИКАТЕ ИТТРИЯ

В.А. Важенин¹, М.Ю. Артёмов¹, А.П. Потапов¹, К.А. Субботин²,
Д.А. Лис², С.К. Павлов², А.В. Фокин¹, П.А. Волков³

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

²Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Россия

³Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

e-mail: mikhail.artymov@urfu.ru

In the Y₂SiO₅ single crystal doped with iron, transitions of three triclinic Fe³⁺ centers were detected near $g = 4.3$. The positions of these transitions weakly depend on the orientation of the magnetic field. The orientation behavior of transitions of these centers has been studied. These centers can be attributed to Fe³⁺ ions, localized in silicon positions and compensated for both locally and non-locally by oxygen vacancies.

В работе исследовался монокристалл Y₂SiO₅:Fe, выращенный методом Чохральского с номинальной (шихтовой) концентрацией железа 0.4 wt. % (~ 1 at.% по отношению к содержанию Y). Измеренная фактическая концентрация железа составила 19.4 wt. ppm (1.9*10⁻³ wt. %). Подробности подготовки шихты и режимов выращивания приведены в работе [1].

Структура кристаллов Y₂SiO₅ согласно работам [2-4] принадлежит к моноклинной сингонии, пространственная группа C2/c (C_{2h}⁶), постоянные решетки $a=1.041$ nm, $b=0.672$ nm, $c = 1.249$ nm и $\beta = 102.65^\circ$. Все атомы в структуре имеют триклинную локальную симметрию 1 (C₁): кремний находится в искаженном кислородном тетраэдре, ионы Y³⁺ занимают две неэквивалентные позиции с координационными числами 6 (M1) и 7 (M2). Каждая атомная позиция размножается элементами симметрии структуры кристалла (центр инверсии и ось C₂||b) до четырех. В связи с этим при локализации парамагнитного иона в любой из трех позиций (M1, M2, Si) в ЭПР будет наблюдаться два магнитно неэквивалентных спектра. Если вектор индукции магнитного поля **B** лежит в кристаллографической плоскости **ac** или параллелен

кристаллографической оси **b**, то эти два спектра становятся эквивалентными.

В этом кристалле мы ранее исследовали центры железа (Fe^{3+} -1 и Fe^{3+} -2), центры меди ($^{63}\text{Cu}^{2+}$ и $^{65}\text{Cu}^{2+}$) [1] и центры гадолиния (Gd1 и Gd2) [5]

Помимо перечисленных центров в указанных образцах силиката иттрия наблюдаются три слабых сигнала (рис. 1), положения которых близки к $g=4.3$ и слабо зависят от ориентации магнитного поля (рис. 2).

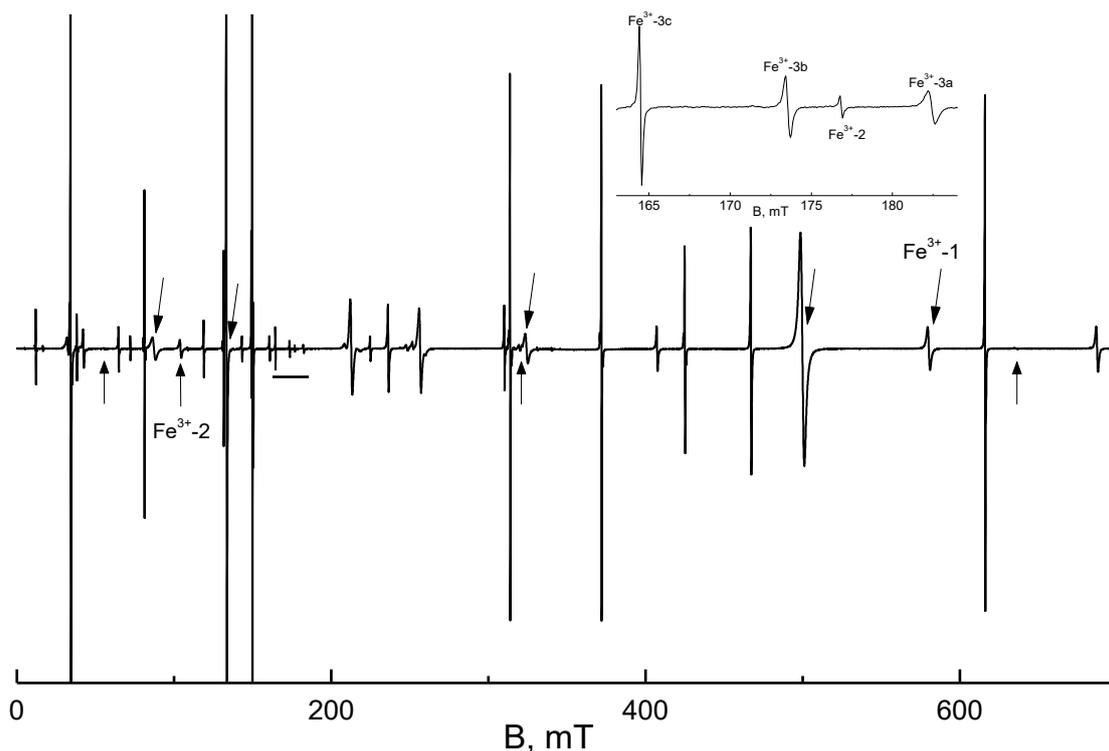


Рис. 1. ЭПР спектр кристалла $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Fe}$ в ориентации $\mathbf{B}\parallel\mathbf{b}$ (\mathbf{B} – индукция магнитного поля) при комнатной температуре на частоте 9813 МГц. Верхними стрелками помечены сигналы центра Fe^{3+} -1, нижними - Fe^{3+} -2, остальные интенсивные сигналы принадлежат центрам гадолиния. На вставке увеличенный участок спектра, помеченный горизонтальным отрезком

Такие положения и ориентационное поведение характерны для перехода в среднем крамерсовом дублете центров с электронным спином $S=5/2$ в случае сильного кристаллического поля при примерном равенстве параметров спинового гамильтониана (СГ) $b_{20}\equiv D \approx b_{22}\equiv 3E$ и малых значениях параметров тонкой структуры четвертого ранга [6-10].

Таким образом, можно предположить существование в Y_2SiO_5 кроме (Fe^{3+} -1 и Fe^{3+} -2) других триклинных центров Fe^{3+} с большим расщеплением в нулевом поле (РНП). Далее по тексту будем называть эти центры Fe^{3+} -3а, Fe^{3+} -3b и Fe^{3+} -3с.

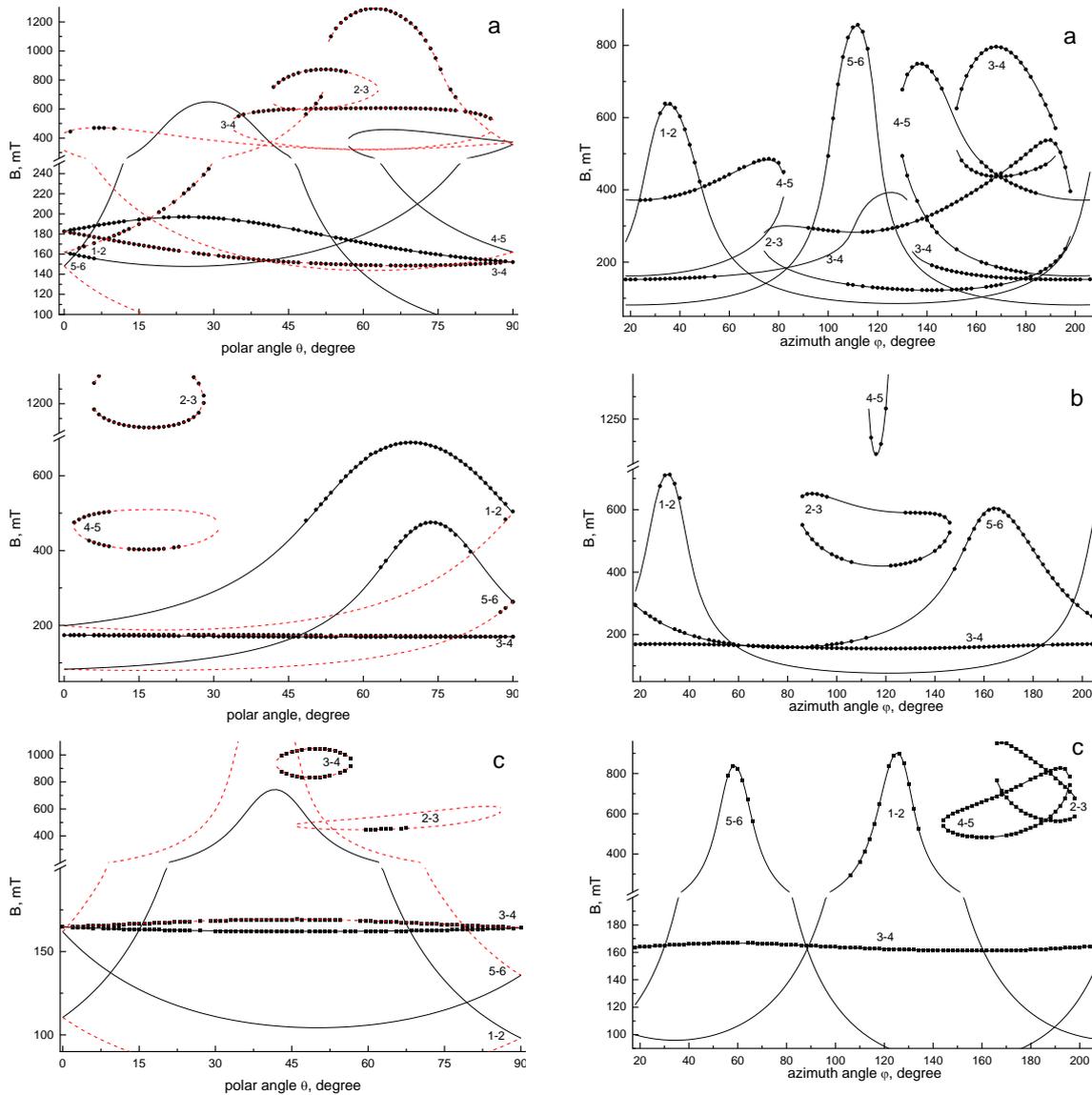


Рис. 2. Полярные угловые зависимости положений переходов центров а - Fe^{3+} -3а, с - Fe^{3+} -3b, е - Fe^{3+} -3с при $\varphi = 23^\circ$ и азимутальные b - Fe^{3+} -3а, d - Fe^{3+} -3b и f - Fe^{3+} -3с в Y_2SiO_5 на частоте 9812 МГц. Точки – эксперимент, кривые – расчет с параметрами табл. 2. Черные сплошные и красные штриховые кривые относятся к центрам, связанным операцией $C_2||b$

Использовалась ортогональная лабораторная система координат (СК) xuz , в которой $z||b$, а оси x и y лежат в плоскости ac . Угол между осями x и c составляет около 95° [1].

Измерения ориентационного поведения спектров ЭПР проводились при комнатной температуре на спектрометре X-диапазона EMX Plus Bruker в полях до 1.41 Т.

Были измерены полярные и азимутальные зависимости положений трех сигналов, наблюдаемых вблизи $g=4.3$ (рис. 2) и предположительно обусловленных переходами $3\leftrightarrow 4$ центров Fe^{3+} с большим РНП. Также измерялись фрагменты ориентационного поведения иных резонансов, но которые нельзя было отнести к переходам центров Gd^{3+} и $Fe^{3+}-1, Fe^{3+}-2$.

Для описания ориентационного поведения переходов центров $Fe^{3+}-3a, Fe^{3+}-3b, Fe^{3+}-3c$ использовали СГ триклинной симметрии [11]:

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

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

Результаты оптимизации параметров СГ трех центров $Fe^{3+}-3a,b,c$ приведены в табл. 1. Качество описания экспериментальных зависимостей показано на рис. 2.

В табл. 2 приводятся параметры СГ второго ранга трех центров $Fe^{3+}-3a,b,c$ в Y_2SiO_5 в локальных системах координат (в главных осях), и углы Эйлера, связывающие лабораторную СК и систему главных осей. Главные оси тензора четвертого ранга не определялись из-за большой погрешности полученных компонент. Как видно именно положения перехода $3\leftrightarrow 4$ центров $Fe^{3+}-3b$ и $Fe^{3+}-3c$, имеющих большое РНП, а также почти равные величины $|b_{20}|$ и $|b_{22}|$ (в главных осях), очень слабо зависят от ориентации магнитного поля (см. табл. 2 и рис. 2).

Для центров $Fe^{3+}-3a,b,c$ единственным местом локализации остается позиция кремния в искаженном кислородном тетраэдре. Отличие трех центров $Fe^{3+}-3a,b,c$ друг от друга, видимо, обусловлено разными механизмами зарядовой компенсации избыточного эффективного отрицательного заряда ионов трехвалентного железа в данной позиции. Компенсатором, скорее всего, является кислородная вакансия V_O , имеющая двойной избыточный эффективный положительный заряд.

Таблица 1 – Параметры СГ трех центров Fe³⁺-3a,b,c в Y₂SiO₅ в лабораторной СК. Двойные знаки у b_{nm} , c_{nm} с нечетными m соответствуют двум центрам, связанным операцией $C_2||b$. Абсолютные знаки параметров не определялись. Значения b_{nm} , c_{nm} и среднеквадратичное отклонение F(N) приведены в МГц, N – количество экспериментальных значений

параметры	Fe ³⁺ -3a	Fe ³⁺ -3b	Fe ³⁺ -3c
g_x	2.002(1)	2.002(1)	2.002(1)
g_y	2.005(1)	2.002(1)	2.002(1)
g_z	2.003(1)	1.999(1)	2.003(1)
b_{20}	-220(7)	8260(4)	-3420(10)
b_{21}	±17000(12)	∓6510(18)	∓42650(20)
b_{22}	5480(7)	3930(10)	2870(10)
b_{40}	7(5)	9(10)	-10(6)
b_{41}	±250(27)	±520(31)	±40(40)
b_{42}	210(25)	150(27)	245(30)
b_{43}	∓280(80)	±90(80)	±1270(100)
b_{44}	290(36)	150(32)	-100(50)
c_{21}	∓1680(15)	±35150(22)	∓3100(15)
c_{22}	7460(9)	12270(10)	-18040(10)
c_{41}	±300(30)	∓7(27)	∓440(40)
c_{42}	200(27)	80(31)	-10(27)
c_{43}	±350(85)	±540(120)	±700(70)
c_{44}	-270(36)	-110(27)	-390(27)
F(N)	14 (394)	20 (387)	10 (275)
PHI, GHz	19.5; 24.8	49.7; 42.9	52.2; 49.0

Таблица 2 – Диагональные параметры СГ второго ранга трех центров Fe³⁺-3a,b,c в Y₂SiO₅ в локальных СК (в МГц) и углы Эйлера в градусах

параметры	Fe ³⁺ -3a	Fe ³⁺ -3b	Fe ³⁺ -3c
b_{20}	6730	-13670	14590
b_{22}	4750	11400	-13690
α	20.4	120.8	149.1
β	61.1	110.9	64.1
γ	32.2	17.8	43.4
$ b_{20}/b_{22} $	1.40	1.2	1.07

Поскольку предполагаемый дефект V_O компенсирует заряд сразу двух парамагнитных ионов, вероятно, один ион Fe³⁺ имеет локальную, а второй ион железа нелокальную компенсацию заряда. Можно предположить, что центры Fe³⁺-3a образованы изолированными ионами Fe³⁺ в позиции кремния, а Fe³⁺-3b и Fe³⁺-3c ассоциатами Fe³⁺-V_O. Существенное отличие параметров СГ ассоциатов Fe³⁺-3b и Fe³⁺-3c от соответствующих характеристик Fe³⁺-3a (табл. 3) говорит о том, что компенсирующие дефекты находятся достаточно близко к парамагнитному иону. С учетом направлений

главных осей локальных систем координат, можно предположить, что наиболее подходящие позиции для вакансий в структуре Y_2SiO_5 два иона кислорода O3 и O1 второй координационной сферы на расстояниях 3.35 и 3.49 Å с полярными углами 62 и 112°, соответственно [2-4].

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

Список литературы:

1. М.Ю. Артёмов, А.П. Потапов, К.А. Субботин, В.А. Важенин, А.И. Титов, А.В. Фокин, С.К. Павлов, О.Н. Лис. ФТТ **66**, 424 (2024).
2. Б.А. Максимов, В.В. Илюхин, Ю.А. Харитонов, Н.В. Белов. Кристаллография **15**, 926 (1970).
3. G. Anan'eva, A. Korovkin, T. Merkulyaeva, A. Morozova, M. Petrov, I. Savinova, V. Startsev, P. Feofilov. Inorg. Mater. **17**, 754 (1981).
4. N.I. Leonyuk, E.L. Belokoneva, G. Bocelli, L. Righi, E.V. Shvanskii, R.V. Henrykhsen, N.V. Kulman, D.E. Kozhbakhteva. Cryst. Res. Technol. **34**, 1175 (1999).
5. A.V. Fokin, V.A. Vazhenin, A.P. Potapov, M.Yu. Artyomov, K.A. Subbotin, A.I. Titov. Optical Materials **132**, 112741 (2022).
6. J.S. Griffith. Molec. Phys. **8**, 217 (1964)., 217.
7. R.W. Kedzie, D.H. Lyons, M. Kestigian. Phys. Rev. **138**, A918 (1965).
8. R.M. Golding, M. Kestigian, C.W. Tennant. J. Phys. C**11**, 5041 (1978).
9. D.G. MacGavin, C.W. Tennant. J. Magn. Res. **61**, 321 (1985).
10. R.F.C. Claridge, C.W. Tennant, D.G. MacGavin. J. Phys. Chem. Solids **58**, 813 (1997).
11. С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М., Наука, 1972, С. 121.

ПАРАМАГНИТНЫЕ ИОНЫ Fe³⁺ В ОРТОСИЛИКАТЕ ИТТРИЯ

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

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

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

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

e-mail: vladimir.vazhenin@urfu.ru тел.(343)3899723

In a specially grown crystal of Y₂SiO₅:Fe, two triclinic paramagnetic centers of Fe³⁺ were discovered and studied. The parameters of the fine structure of these centers were determined both in the laboratory coordinate system and in the principal axes of the second-rank tensor.

Кристалл Y₂SiO₅, легированный хромом, исследуется в качестве активной среды твердотельных инфракрасных лазеров, а также в качестве пассивного лазерного затвора. Монокристаллы Sc₂SiO₅ привлекают внимание исследователей ввиду их возможного применения в твердотельных лазерах на редкоземельных ионах. Настоящая работа представляет ЭПР исследование центров Fe³⁺ в специально выращенном кристалле Y₂SiO₅:Fe.

Спектр ЭПР кристалла Y₂SiO₅, легированного железом, показан на рис. 1. В спектре доминируют узкие интенсивные сигналы случайной примеси ионов Gd³⁺ от центров Gd1 и Gd2, исследованных в работе [1]. Согласно интегральным интенсивностям при учете вероятностей переходов концентрация центров Fe³⁺-1 в образцах Y₂SiO₅:Fe примерно в 500 раз больше, чем Fe³⁺-2 (см. рис. 1), тогда как количество центров Fe-1 и Fe-2 в ранее изученном кристалле Sc₂SiO₅ вполне сопоставимо [1].

Описание спектров Fe³⁺ проводилось с помощью спинового гамильтониана (СГ) триклинной симметрии с электронным спином S= 5/2 [2]:

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

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

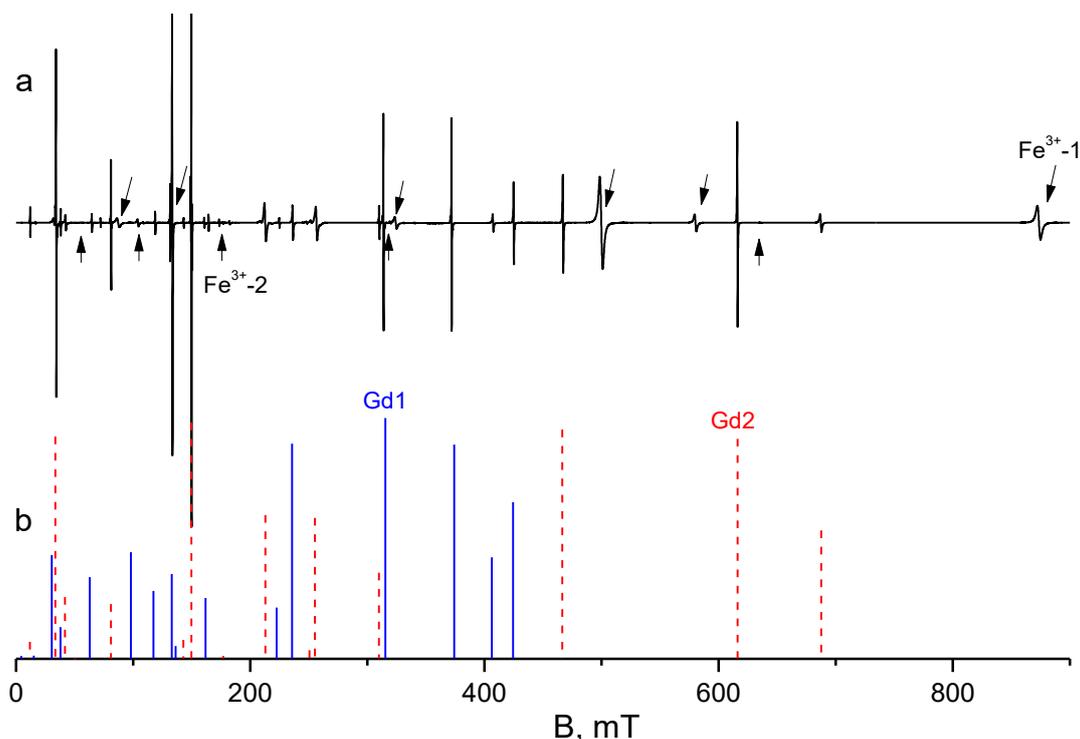


Рис. 1. а – ЭПР спектр $Y_2SiO_5:Fe$ в ориентации $B||b$, верхние стрелки указывают на переходы $Fe^{3+}-1$, нижние - на $Fe^{3+}-2$. б – расчетные положения и интегральные интенсивности центров Gd1 и Gd2

Структура кристаллов Y_2SiO_5 и Sc_2SiO_5 согласно работе [3] принадлежит к моноклинной сингонии, пространственная группа $C2/c$ (C_{2h}^6). Все атомы в структуре имеют триклинную локальную симметрию 1 (C_1): кремний находится в искаженном кислородном тетраэдре, ионы Y^{3+} занимают две неэквивалентные позиции с координационными числами 6 ($M1$) и 7 ($M2$). Каждая атомная позиция размножается элементами симметрии ячейки (центр инверсии и ось $C_2||b$) до четырех. В связи с этим при локализации парамагнитного иона в любой из трех позиций ($M1$, $M2$, Si) в ЭПР будет наблюдаться два магнитно неэквивалентных спектра. Если вектор индукции магнитного поля B лежит в кристаллографической плоскости ac или параллелен оси b , то эти два спектра становятся эквивалентными.

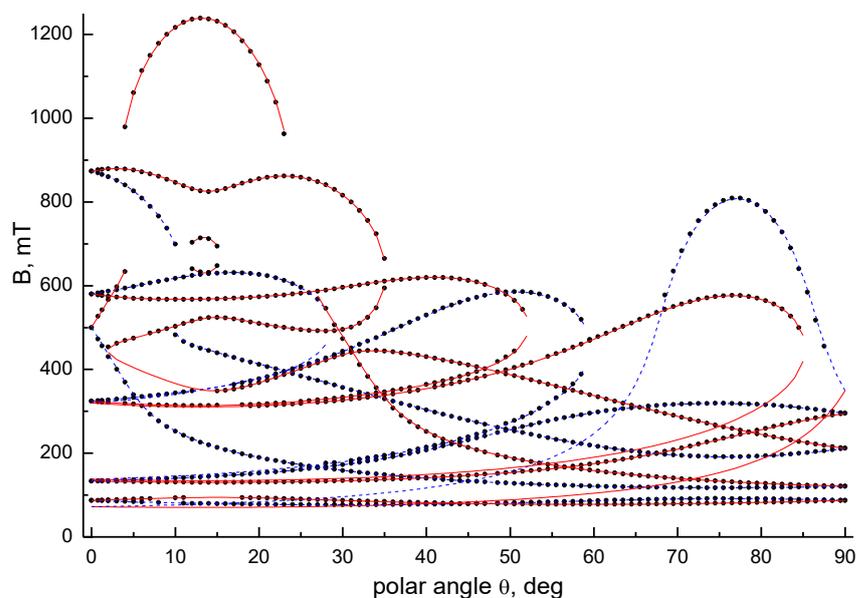


Рис. 2. Полярные зависимости положений переходов центров Fe^{3+} -1 при $\varphi = 23^\circ$. Расчетные кривые разного типа (solid, dash) соответствуют наборам параметров СГ с противоположными знаками b_{nm} , c_{nm} с нечетными m и описывают поведение двух центров, связанных поворотом $C_2 \parallel \mathbf{b}$

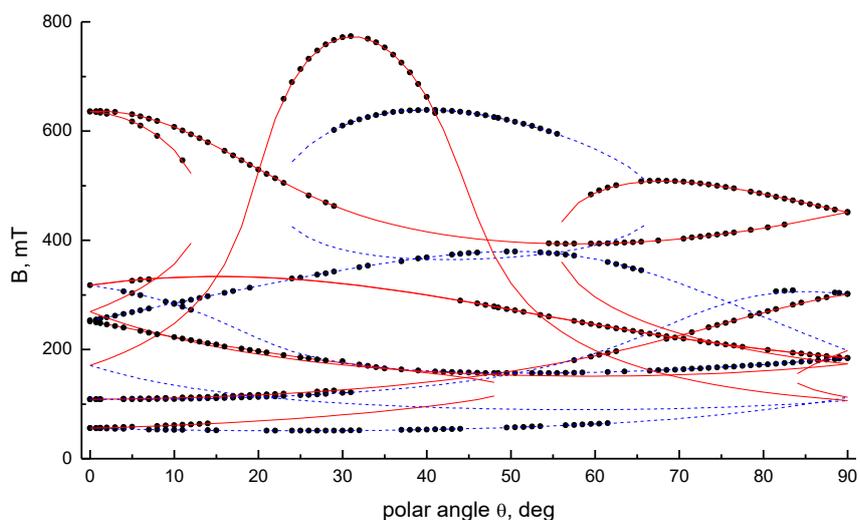


Рис. 3. Полярные зависимости положений переходов центров Fe^{3+} -2 при $\varphi = 23^\circ$ (см. рис. 2)

Ориентационное поведение положений ЭПР переходов измерялось при вращении магнитного поля в плоскостях ac (азимутальная зависимость) и от \mathbf{b} до плоскости ac (полярная зависимость). Использовалась ортогональная лабораторная система координат xuz : $z \parallel \mathbf{b}$, оси x , y лежат в плоскости ac , угол между осями x

и a^* (a^* — проекция оси a на плоскость, ортогональную оси c) составляет около 6.5° .

Идентификация номеров уровней, между которыми наблюдаются переходы, проводилась с учетом процедур, описанных в работе [1]. Минимизацией среднеквадратичного отклонения расчетных (путем диагонализации комплексной матрицы шестого порядка) от измеренных резонансных частот переходов получены параметры СГ, приведенные в табл. g -тензор центров Fe^{3+} оказался практически изотропным. Переход из лабораторной СК в систему главных осей осуществляется последовательными поворотами на углы Эйлера (zyz): 31° ; 13° ; 35.4° для Fe^{3+} -1 и 246° ; 65.3° ; 295.3° для Fe^{3+} -2.

Таблица – Параметры СГ двух центров Fe^{3+} в Y_2SiO_5 в системе координат $z//b$ и в главных осях тензора тонкой структуры второго ранга. Двойные знаки у b_{2m} , c_{2m} с нечетными m соответствуют двум центрам, связанным операцией $C_2||b$. Абсолютные знаки параметров не определялись

Параметры	Fe^{3+} -1 $z//b$	Fe^{3+} -1 в главных осях	Fe^{3+} -2 $z//b$	Fe^{3+} -2 в главных осях
g_x	2.041		2.043	
g_y	2.018		2.019	
g_z	2.010		2.010	
b_{20}	- 5746	-6239	- 1915	5936
b_{21}	\mp 6792	0	\mp 3409	0
b_{22}	- 1823	2412	- 4010	1897
c_{21}	\mp 5291	0	\mp 14263	0
c_{22}	1303	0	5338	0

Тензор тонкой структуры четвертого ранга не анализировался в связи с большой погрешностью его компонент, показавших очевидную неустойчивость в процедуре оптимизации. Центр Fe^{3+} -1, демонстрирующий в Y_2SiO_5 высокую концентрацию и имеющий небольшой ионный радиус ($R_i = 0.55 \text{ \AA}$) определенно занимает позицию Y^{3+} в M1 с координационным числом 6 ($R_i = 0.90 \text{ \AA}$).

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема № FEUZ-2023-0017). Измерения проведены на спектрометре Центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии» УрФУ.

Список литературы:

1. V.A. Vazhenin, A.P. Potapov, A.V. Fokin, M.Yu. Artyomov, V.A. Isaev. *Physics of the Solid State* **64**, 973 (2022).
2. С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М., Наука, 1972, С. 121.
3. В. Maksimov, L. Demyanets, V. Iliukhin, L. Kharitonov, N. Belov, *Crystal structures and comparative crystal chemistry of synthetic Sc and Y germanates (silicates)*, *Sov. Phys. Crystallogr.* **21** 539 (1976).

ПАРАМАГНИТНЫЕ ЦЕНТРЫ ИОНОВ V^{2+} В $LiCaAlF_6$

А.П. Потапов, В.А. Важенин, М.Ю. Артемов

Уральский федеральный университет, Институт естественных наук и математики, Екатеринбург, Россия
e-mail: alexander.potapov@urfu.ru

Paramagnetic resonance spectra of uncontrolled impurities Mn^{2+} , Gd^{3+} , V^{2+} have been recorded in $LiCaAlF_6:Cr$ crystals. The parameters of their spin Hamiltonians were determined.

Исследованы три монокристалла $LiCaAlF_6$ (LiCAF), легированные хромом [1], выращенные методом Бриджмена-Стокбаргера. Относительная концентрация хрома в образцах (45:100:1) была оценена по величине интегральных интенсивностей низкополевого ЭПР перехода центров Cr^{3+} .

Ориентационное поведение положений ЭПР переходов примесных парамагнитных центров измерялось при вращении магнитного поля в плоскости, содержащей ось $C_3||z$ (полярная зависимость) на спектрометре X-диапазона EMX Plus Bruker при комнатной температуре в магнитных полях до 1.4 Т.

В спектре ЭПР монокристалла с самой маленькой концентрацией хрома (“третьего”) кроме изолированных центров Cr^{3+} наблюдаются интенсивные сигналы ионов Mn^{2+} ($3d^5$, ${}^6S_{5/2}$, $S=5/2$, $I=5/2$ с естественной распространенностью 100%), а также надежно детектируются центры Gd^{3+} ($4f^7$, ${}^8S_{7/2}$, $S=7/2$) и сверхтонкий октет сигналов V^{2+} ($3d^3$, 4F , $S=3/2$, $I=7/2$, 99.7%). Представление об относительных интенсивностях детектированных центров в LiCAF дает рис.1. Учитывая зарядовые состояния наблюдаемых примесных центров логично предполагать, что ионы Gd^{3+} , как и Cr^{3+} , локализуются в позициях алюминия, а ионы Mn^{2+} и V^{2+} занимают положения двухзарядного катиона кальция.

Очень сложный вид спектра центров Mn^{2+} (рис.1) обусловлен тем, что протяженность тонкой структуры спектра ЭПР ионов Mn^{2+} в LiCAF одного порядка с протяженностью сверхтонкой структуры (СТС), все компоненты которой, к тому же, возмущены взаимодействием с ядерными спинами фторового окружения.

Настоящая работа описывает определение параметров спектра ЭПР только ионов V^{2+} .

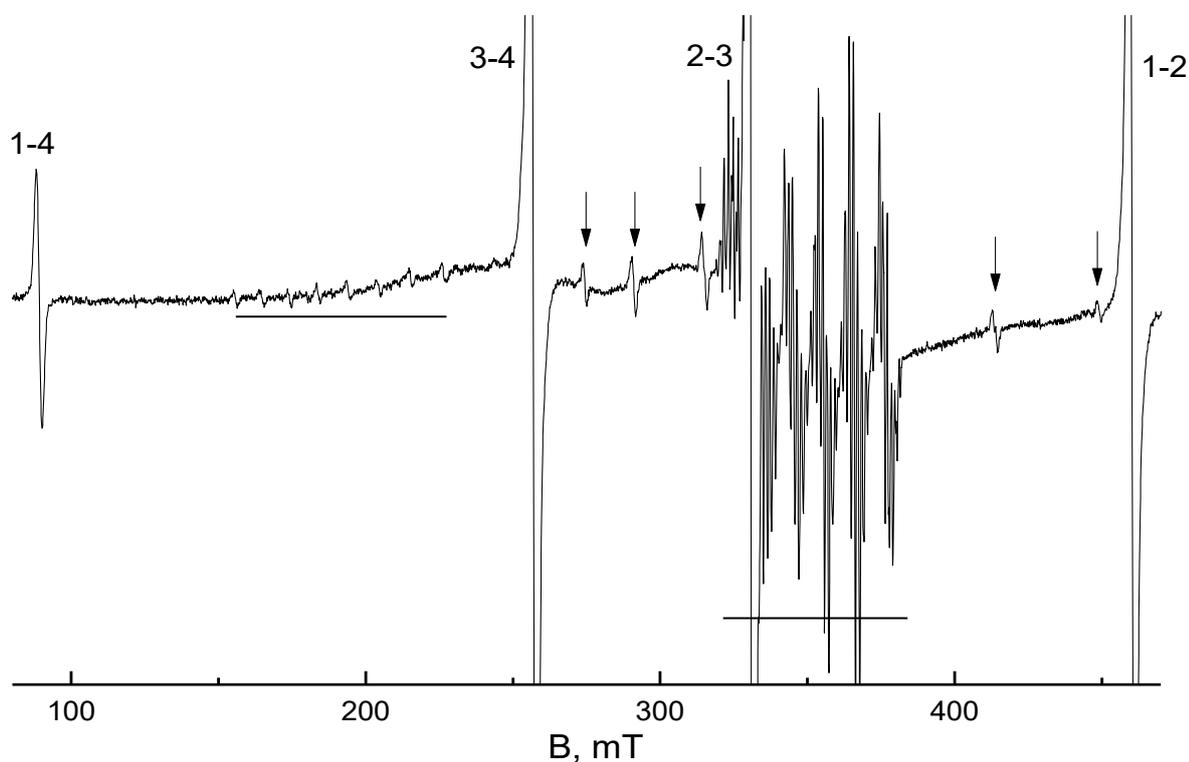


Рис. 1. Спектр ЭПР «третьего» образца $LiCaF$ в магнитном поле $B \perp C_3$, одна горизонтальная черта отмечает восьмерку компонент сверхтонкой структуры V^{2+} (переход $1 \leftrightarrow 2$), вторая – весь спектр Mn^{2+} . Стрелками отмечены переходы центров Gd^{3+} , цифры возле интенсивных и широких линий - номера электронных уровней энергии переходов Cr^{3+} (нумерация уровней везде снизу)

Измеренная полярная зависимость резонансных положений компонент СТС центров V^{2+} представлена на рис. 2. Наличие на рисунке фрагментов зависимостей большинства переходов обусловлено несколькими причинами. Во-первых, компоненты СТС ионов V^{2+} имеют малую интенсивность в сравнении с сигналами других детектированных в $LiCAF$ центров (рис.1), поэтому часто просто перекрываются ими. Во-вторых, положения компонент некоторых электронных переходов имеют особенности (и в частности малую интенсивность), которые в значительной мере обусловлены пересечением в области наблюдаемых переходов электронных уровней с $|\Delta M|=2$ (см. ниже). Так сигналы переходов $1 \leftrightarrow 3$, $2 \leftrightarrow 3$ (рис. 2) очень слабые и были уверенно детектированы только с

использованием накопления. И наконец, при уходе от ориентаций $\theta = 0^\circ, 90^\circ$ наблюдаемая СТС усложняется

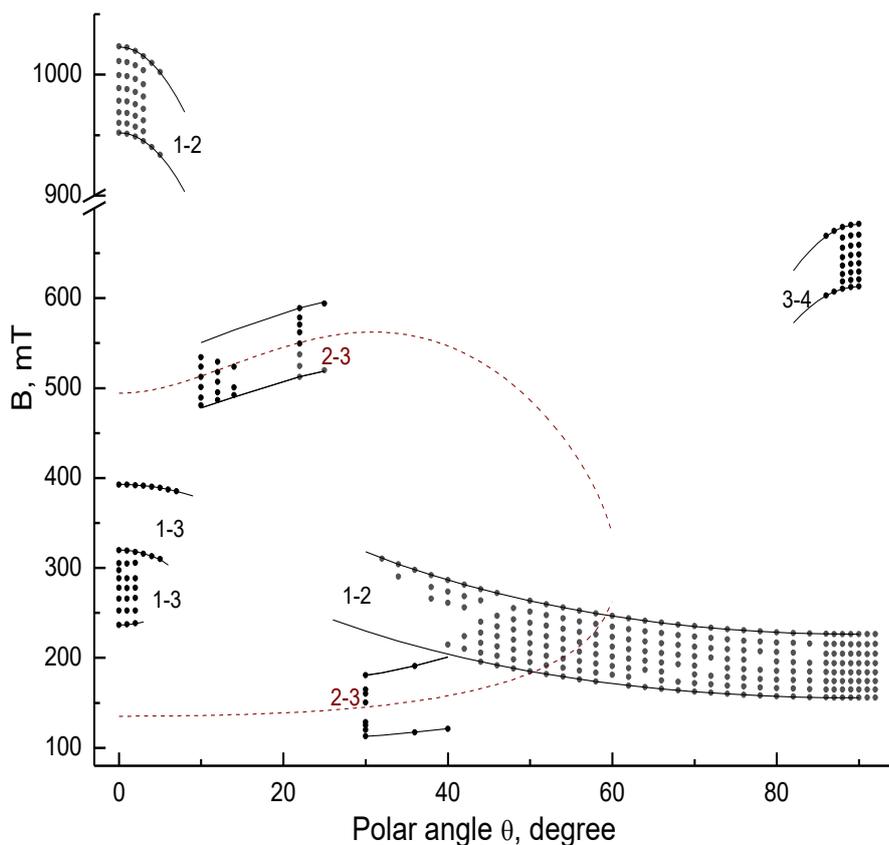
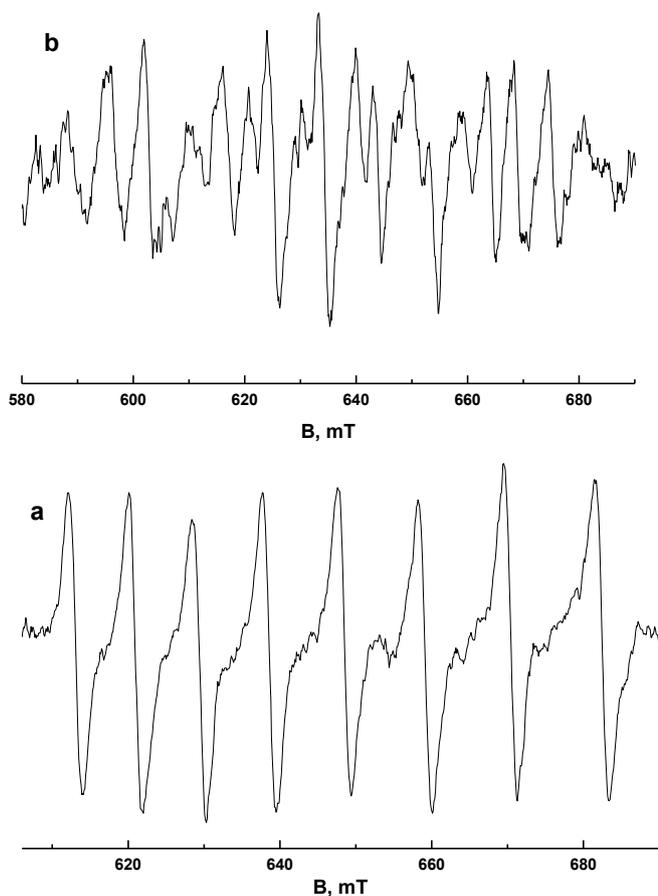


Рис. 2. Ориентационное поведение резонансных положений компонент СТС центров V^{2+} , точки – эксперимент, кривые – расчет с параметрами, определенными в работе. Сплошные кривые – положения крайних сверхтонких компонент, штриховые – поведение перехода $2 \leftrightarrow 3$ без учета сверхтонкого взаимодействия

из-за появления запрещенных сверхтонких компонент, превращаясь буквально за несколько градусов в совокупность большого числа соизмеримых по интенсивности сигналов (рис. 3), что делает чрезвычайно затруднительным их идентификацию.

Так как измерения спектров ЭПР проводились только при комнатной температуре, знак параметра начального расщепления для центров V^{2+} определен не был. Поэтому при построении спинового гамильтониана (СГ) и нахождении его параметров для V^{2+} было рассмотрено два варианта: параметры начального расщепления и сверхтонкого взаимодействия одного и разных знаков. Расчет положений сигналов при оптимизации параметров СГ численными методами проводился путем диагонализации комплексной матрицы энергии 32 порядка $\{(2S+1) \cdot (2I+1)\}$. Как экспериментальные данные, в основном, использовались только те электронные переходы и углы

(рис. 2), где были измерены резонансные положения компонент, проистекающих из 8 исходных (соответствующих разрешенным электронно-ядерным переходам) при $\theta = 0^\circ, 90^\circ$.



**Рис. 3. СТС перехода $3 \leftrightarrow 4$ (рис. 2):
а - при $\theta = 90^\circ$, б – при $\theta = 86^\circ$.**

По 294 резонансным положениям компонент при среднеквадратичном отклонении $F = 4$ МГц получены следующие результаты:

$$g_{\parallel} = 1.9572, g_{\perp} = 1.9552,$$

$$b_{20} = \pm 8622.7 \text{ МГц},$$

$$A_{\parallel} = \mp 275.4 \text{ МГц},$$

$$A_{\perp} = \mp 274.8 \text{ МГц}.$$

Отметим, что указанное значение F реализуется лишь при приведенном соотношении знаков b_{20} и A , в предположении их одинаковых знаков величина F вырастает более, чем вдвое. Качество описания СТС V^{2+} параметрами СГ, определенными из резонансных положений 8 разрешенных сверхтонких

компонент на разных переходах, демонстрируют расчетные кривые на рис. 2 и расчетная многокомпонентная СТС в произвольных ориентациях (рис. 5).

Схема уровней энергии с приведенными выше параметрами СГ, поясняющая рис. 2 (номера электронных уровней, фрагменты зависимостей, отсутствие СТС на некоторых переходах при $\theta = 0^\circ$), представлена без учета сверхтонкого взаимодействия (СТВ) и со значением параметра начального расщепления b_{20} меньше нуля.

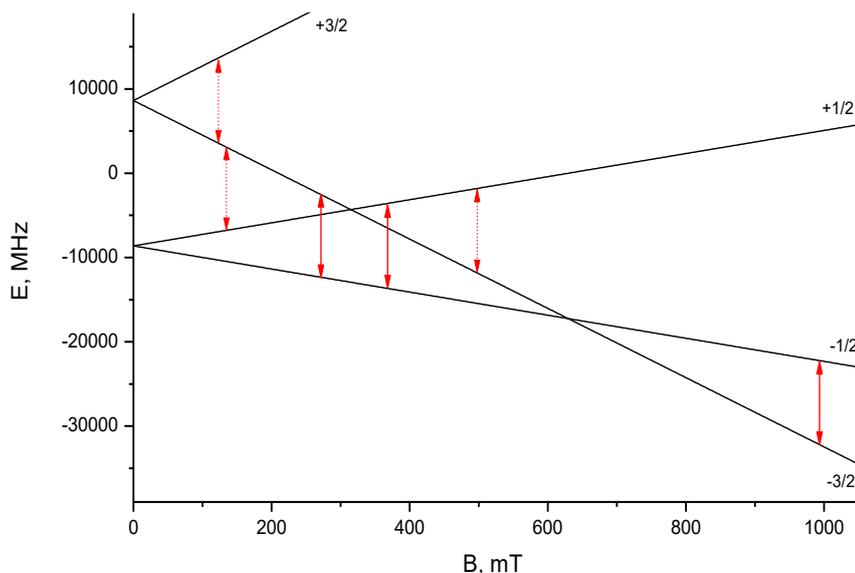


Рис. 4. Уровни энергии и возможные переходы на частоте 9840 МГц для центров V^{2+} в ориентации $B||C_3$ ($\theta=0^\circ$) без учета сверхтонкого взаимодействия (спин $I=0$)

Видно, что переходы между уровнями $1 \leftrightarrow 3$ и $1 \leftrightarrow 2$ – разрешенные переходы с $|\Delta M|=1$ (M - проекция электронного спина), а вот между $2 \leftrightarrow 3$ и $3 \leftrightarrow 4$ (штриховые стрелки) - запрещенные с $|\Delta M|=2$ и $|\Delta M|=3$ с нулевой вероятностью. При учете СТВ вероятность конечно отличается от нуля, но все равно мала для наблюдения компонент СТС при $\theta=0^\circ$, и возрастает при увеличении полярного угла (рис. 2).

На рис. 4 также видно, что переходы между уровнями $1 \leftrightarrow 3$ наблюдаются вблизи пересечения состояний $+1/2$ и $-3/2$ (с $|\Delta M|=2$). Согласно [2], сверхтонкие подуровни этих состояний ведут себя по-разному: большинство проходят область пересечения претерпевая расталкивание (anticrossing), а некоторые остаются линейными. При этом вид частотно-полевой зависимости резонансных положений компонент СТС в области пересечения зависит от соотношения знаков констант b_{20} и A . К сожалению, экспериментального исследования вида частотно-полевой зависимости с целью проверки соотношения знаков b_{20} и A [2], полученных из численной оптимизации, проведено не было вследствие невозможности изменения резонансной частоты спектрометра в необходимом для наблюдения эффекта диапазоне.

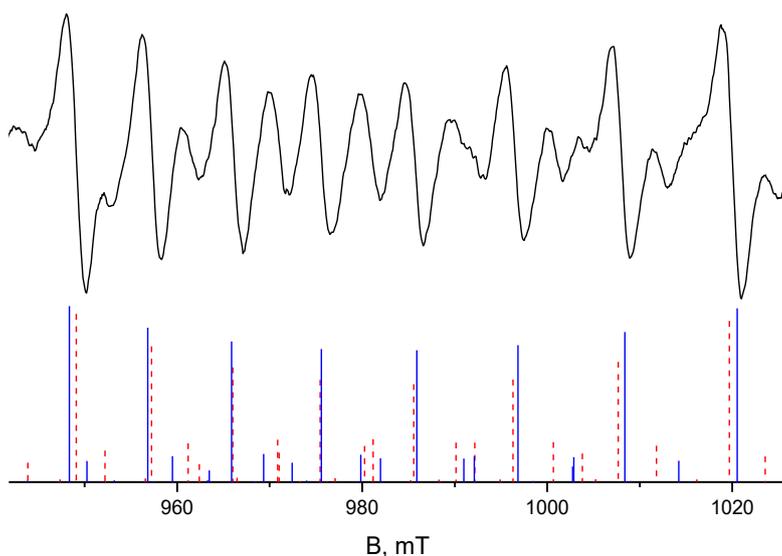


Рис. 5. СТС перехода $1 \leftrightarrow 2$ (рис. 2) при $\theta = 2^\circ$. Вертикальные отрезки - положения и интенсивности компонент, рассчитанные с параметрами $b_{20} > 0, A > 0$ (сплошные синие) и $b_{20} > 0, A < 0$ (пунктирные красные)

Подтверждение относительных знаков параметров b_{20} и A было получено при описании сложной многокомпонентной СТС переходов центров V^{2+} в ориентациях магнитного поля $\theta \neq 0^\circ, 90^\circ$. Для примера на рис. 5 показан вид СТС перехода в уровнях 1-2 (рис. 2) при $\theta = 2^\circ$. Видно, что число наблюдаемых компонент в интервалах между 8-ю интенсивными (исходными) – разное. Также представленные на рис. 5 результаты расчета СТС с разными знаками параметров СГ однозначно свидетельствуют, что экспериментальная СТС с учетом ширин компонент описывается параметрами начального расщепления b_{20} и сверхтонкого взаимодействия A противоположных знаков.

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

Список литературы:

1. В.А. Важенин, М.Ю. Артёмов, А.П. Потапов. ФТТ **66**, 8, 1355 (2024).
2. В.А. Важенин, А.Д. Горлов, А.П. Потапов. ФТТ **28**, 7, 2043 (1986).

СЕГНЕТОПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, УСТОЙЧИВЫЕ К ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ И МЕХАНИЧЕСКИМ ВОЗДЕЙСТВИЯМ: ПОЛУЧЕНИЕ (С ЭЛЕМЕНТАМИ МЕХАНОАКТИВАЦИИ), КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Д.И. Зорин, Е.В. Глазунова, Л.А. Шилкина, Андриюшина И.Н.,
И.А. Вербенко, Л.А. Резниченко

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

Annotation. The paper shows that the introduction of mechanical activation into the process of manufacturing PCR-8 ferroelectric material by solid phase synthesis followed by sintering using conventional ceramic technology (without the use of external pressure) has made it possible to obtain PCR-8 SPM with electrophysical parameters close to those obtained by the hot pressing method.

Введение

Создание сегнетопьезоэлектрических материалов для различных применений остаётся важной материаловедческой задачей, без решения которой невозможно развитие микро-наноэлектроники, медицины, космической отрасли, пьезотехники, атомной энергетики. Без малого семьдесят лет – такова история «жизни» этих объектов с особыми электрическими свойствами. И весьма заметную роль в поиске и разработке подобных функциональных сред играет коллектив НИИ физики ЮФУ, продолжающий начатые в начале 70-х годов прошлого века исследования в этом направлении. За это время созданы девять групп материалов: устойчивые к электрическим и механическим воздействиям для устройств, работающих в силовых режимах (пьезотрансформаторов, пьезодвигателей, ультразвуковых излучателей, генераторов высокого напряжения) (1); с высокой диэлектрической проницаемостью для низкочастотных приёмных устройств (гидрофонов, микрофонов, сейсмоприёмников) (2); высокочувствительные материалы для акселерометров, ультразвуковых дефектоскопов, устройств для неразрушающего контроля, приборов медицинской диагностики (3); со средней диэлектрической проницаемостью для преобразователей,

работающих в режиме приёма (4); с высокой анизотропией пьезопараметров для толщиномеров, датчиков с повышенной чувствительностью к гидростатическому давлению (5); с высокой стабильностью резонансной частоты для узко-и широкополосных фильтров (6); с низкой диэлектрической проницаемостью для высокочастотных акустоэлектрических преобразователей (7); пироэлектрические материалы для рабочих элементов датчиков пироэлектрических приёмников лучистой (тепловой) энергии (8); высокотемпературные материалы для датчиков контроля процессов в теплонагруженных конструкциях (9) [1].

Значимость и полезность всех разработанных материалов подтверждена более 250 охранными документами (авторскими свидетельствами и патентами на изобретения, в том числе, зарубежными).

Метод получения материалов – твердофазный синтез с последующим спеканием горячим прессованием (ГП), то есть с одновременным воздействием высоких температур и извне приложенного давления. Но дороговизна, цикличность и отсутствие стандартизованного, промышленно выпускаемого технологического оборудования ограничивают его применение на практике. Это сделало необходимым разработку такого способа получения вышеуказанных материалов, который был бы основан на известной обычной керамической технологии (ОКТ), но обеспечивал бы реализацию электрофизических параметров, подобных в ГП – аналогичных объектах.

Объекты, методы получения и исследования образцов

В качестве объекта исследования выбран сегнетожесткий (СЖ) материал ПКР-8 из первой группы.

Материал ПКР-8 базируется на четырехкомпонентной системе вида $PbTiO_3-PbZrO_3 - \sum_n PbV'_{1-\alpha}V''_{\alpha}O_3$, где где $n=2$, V' и V'' - соответственно, пяти- и двухвалентные катионы.

Пьезокерамика ПКР-8 была получена методом двухстадийного твердофазного синтеза при $T_{\text{синт.1}}=1123$ К; $T_{\text{синт.2}}=1143$ К, $\tau_{1,2}=5$ часов и спекания по обычной керамической технологии, в том числе, с применением механоактивации (МА) перед спеканием при $T_{\text{сп.}}=(1493\div 1523)$ К (в зависимости от времени МА), $\tau_{\text{сп.}}=5$ часов. Механоактивирующие процедуры осуществлялись в течение (5÷20) мин. в шаровой планетарной мельнице высокоэнергетического

помола АГО-2 производства компании «Новиц» (г. Новосибирск) [2, 3]. Помол производился в среде этилового спирта, частота вращения барабана – 1050 об./мин.

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

Аттестацию диэлектрических, пьезоэлектрических и сегнетоэластических характеристик при комнатной температуре проводили в соответствии с [4].

Обсуждение результатов

В табл.1 приведены режимы МА керамики, интенсивности сильных рентгеновских пиков примесных фаз и приближенная оценка соотношения тетрагональной (Т) и низкосимметричной (Рэ) фаз в образцах.

Таблица 1 – Режимы МА керамики, интенсивности сильных рентгеновских пиков примесных фаз и приближенная оценка соотношения тетрагональной (Т) и низкосимметричной (Рэ) фаз в образцах

Режимы МА	Примесь	Симметрия
без МА	Следы	75Т 25Рэ
5 мин.	5 ZrO ₂	79Т 21Рэ
10 мин.	3 ZrO ₂	73Т 27Рэ
15 мин.	3 ZrO ₂	71Т 29Рэ
20 мин.	<2 TiO ₂	73Т 27Рэ

Как известно, применение МА приводит к изменению реакционной способности твердых веществ, а также ускорению химических реакций за счет нарушения сплошности материала и увеличения свободной поверхности вещества, возникновения упругих и пластических деформаций (релаксация деформаций и остаточных напряжений в твердых телах при невысокой температуре протекает достаточно медленно, и, следовательно, вещество, подвергнутое действию механических сил, какое-то время обладает

запасом «избыточной» энергии), возникновения точечных дефектов и линейных дислокаций, несущих соответствующий запас «избыточной» энергии, а также за счет нарушения сплошности измельчаемого материала. Это приводит к разрыву химических связей вещества (образующиеся при этом нескомпенсированные химические связи или свободные радикалы обладают запасом «избыточной» энергии). Таким образом, искусственное повышение энергии системы позволяет увеличить удельный объем частиц, повысить их энергию и активность, и, как следствие, снизить температуры синтеза и спекания керамик, а также повысить плотность материала и улучшить его свойства.

Применение МА является одним из наиболее доступных и эффективных способов воздействия на свойства материалов. В связи с этим актуальным является установление закономерностей влияния технологических режимов МА на всех стадиях изготовления и изучения нашего материала ПКР-8. МА, чаще всего, используют для интенсификации химических процессов, и она может производиться на любой технологической стадии: подготовки исходных реагентов или их механических смесей; получения синтезированных продуктов, прошедших n-кратные обжиги; изготовления пресс-порошков для спекания; - либо на каких-то других этапах технологии, или на определенных ступенях производственного цикла. Такое механическое воздействие приводит к измельчению выбранных дисперсно-кристаллических порошков, изменению габитуса частиц, накоплению в них дефектов и, как следствие, к изменению соотношения между поверхностью и объемом частиц в сторону увеличения первого. Очевидно, что, контролируя регламенты МА (прежде всего, длительность), можно менять внутреннее состояние частиц, кристаллическую и зеренную структуры получаемой керамики и, в итоге, направленно влиять на макроотклики объектов.

В нашем случае МА подвергались дисперсно-кристаллические порошки, прошедшие стадию второго синтеза.

Видно, что наилучшими характеристиками, близкими к аналогичным в ГП объектах, обладает материал, длительность МА которого составила (10÷15) мин (табл. 2). Именно этот режим целесообразно использовать при создании материала ПКР-8.

Таблица 2 – Основные электрофизические параметры СПМ ПКР-8, получаемого без МА и с МА разной длительности

СПМ	Параметры*)						
	T_C, K	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	K_p	$ d_{31} ,$ пКл/Н	$ g_{31} ,$ мВм/ Н	$tg\delta \cdot 10^2$ ($E=50$ В/м)	Q_M
ПКР ^{**} -8 (ГП)	598	1400	0.58	130	10.5	0,35	2000
ПКР-8 (ОКТ) без МА	592	1038	0.44	92.83	10.2	0.35	1982
ПКР-8 (ОКТ) 5 мин.	588	1105	0.45	83.68	10.4	0.37	1562
ПКР-8 (ОКТ) 10 мин.	601	1081	0.54	109.11	10.3	0.33	2371
ПКР-8 (ОКТ) 15 мин.	591	1060	0.53	100.24	11	0.34	1598
ПКР-8 (ОКТ) 20 мин.	590	1090	0.43	87.61	10.9	0.38	288

*) Температура Кюри, T_C ; относительная диэлектрическая проницаемость поляризованных образцов, $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$; диэлектрические потери в слабом поле (тангенс угла диэлектрических потерь), $tg\delta$; пьезомодуль, $|d_{31}|$, пьезочувствительность, $|g_{31}|$, коэффициент электромеханической связи планарной моды колебаний, K_p ; механическая добротность, Q_M .

***) ПКР -пьезокерамика ростовская.

Выводы

Показано, что введение операции механоактивации в процесс изготовления сегнетопьезоэлектрического материала ПКР-8 твердофазным синтезом с последующим спеканием по обычной керамической технологии (без использования извне приложенного давления) позволило получить этот материал с электрофизическими параметрами, близкими к реализуемым в методе горячего прессования. В связи с этим именно такой режим может быть рекомендован для получения этого материала.

Заключение

Полученные результаты целесообразно принимать во внимание при разработке подобных материалов и устройств на их основе.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (ГЗ в сфере научной деятельности 2023г.). Проект № FENW-2023-0010/(ГЗ0110/23-11-ИФ). Использовано оборудование ЦКП НИИФ ЮФУ "Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел".

Список литературы:

1. А.Я Данцигер, О.Н. Разумовская, Л.А. Резниченко, В.П. Сахненко, А.Н. Клевцов, С.И. Дудкина, Л.А. Шилкина, Н.В. Дергунова, А.Н. Рыбьянец. Многокомпонентные системы сегнетоэлектрических сложных оксидов: физика, кристаллохимия, технология. Аспекты дизайна сегнетопьезоэлектрических материалов // Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ. - 2002. - Т.1,2. - 800 с.
2. Avvakumov, E.G. Patent RF. No.1584203A1, B O2 C17/08. Planetary mill./ E.G. Avvakumov, A.M. Potkin, V. Bertznyak / M. Publ. 18.06.87.
3. I.Milyukova, S.V. Sobyenin The sintering process limits grinding quartz powdwe in a planetary mill AGO-2 with optimal tension, Yugra State University Bulletin, 14 (4), 41-48 (2018), DOI:10.17816/byusu20180441-48
4. IEEE Standard on Piezoelectricity. ANSI/IEEE Std 176-1987, New-York. 1988. DOI: 10.1109/IEEESTD.1988.79638.

СЕГНЕТОПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, УСТОЙЧИВЫЕ К ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ И МЕХАНИЧЕСКИМ ВОЗДЕЙСТВИЯМ: ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ И РЕЛАКСАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

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

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

Annotation. This report is devoted to establishing the influence of mechanical activation conditions in the process of creating ferro piezoelectric materials resistant to electrical and mechanical influences on the formation of dielectric properties of objects.

Введение

Создание сегнетопьезоэлектрических материалов, устойчивых к электрическим и механическим воздействиям, является актуальной и значимой задачей. Такие материалы используются в устройствах, преобразующих механическую энергию в электрическую и работающих в силовых режимах, – пьезотрансформаторах, пьезодвигателях, ультразвуковых излучателях, генераторах высокого напряжения и электрического заряда. Учитывая специфику предполагаемой сферы применения, при разработке соответствующих материалов необходимо ориентироваться на комплексные параметры, включающие как потери (электрические и механические), так и пьезоэлектрические коэффициенты. Одним из таких параметров является произведение $K_{31}^2 Q_M^\sigma$, которое характеризует КПД пьезотрансформаторов, а также величина $K_{33}^2 / \text{tg} \delta$ ($E = 1 \text{ кВ/см}$), пропорциональная КПД излучателя. С другой стороны, произведение $K_{31}^2 Q_M^\sigma \epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ характеризует удельную мощность пьезопреобразователей, в частности, пьезодвигателей. Максимальными значениями указанных параметров будут обладать сегнетожесткие материалы, наибольший интерес среди которых вызывает ПКР-8, обладающий хорошей технологичностью, высокими значениями механической добротности, средней диэлектрической проницаемостью при достаточно высоких пьезоэлектрических

параметрах (пьезоэлектрический модуль, коэффициент электромеханической связи, пьезочувствительность) и низкими электрическими потерями. Данный материал изготавливался методом твердофазного синтеза с последующим спеканием при одновременном воздействии высоких температур и извне приложенного давления (горячее прессование, ГП). Такая технология обеспечивает высочайшую плотность, мелкозернистость и экстремальность свойств образцов, однако, отличается чрезвычайной дороговизной (из-за высокой стоимости технологической оснастки), что, наряду с отсутствием промышленно выпускаемого технологического оборудования, ограничивают её применение на практике.

В настоящее время смещение акцентов в экономике в сторону увеличения объемов производства изделий пьезотехнической отрасли вынуждает заменить ГП на более доступную, дешевую и легко масштабируемую технологию. В связи с этим целью работы является разработка технологии получения материала ПКР-8 без применения ГП при сохранении эксплуатационных характеристик последнего.

Одним из наиболее доступных и эффективных способов воздействия на свойства сегнетопьезокерамических материалов является применение механоактивации (МА), которая приводит к изменению реакционной способности твердых веществ, а также ускорению химических реакций за счет нарушения сплошности материала и увеличения свободной поверхности вещества, возникновения упругих и пластических деформаций. В связи с этим актуальным является установление закономерностей влияния технологических режимов МА на всех стадиях изготовления и изучения нашего материала ПКР-8.

Варьируя регламенты МА (прежде всего, длительность), можно контролировать реакционную способность твердых веществ, ускоряя химические реакции за счет нарушения сплошности материала, увеличения свободной поверхности частиц, возникновения упругих и пластических деформаций. Такой подход позволяет воздействовать на кристаллическую и зеренную структуры получаемой керамики и, в итоге, направленно влиять на макроотклики объектов.

В настоящей работе мы, используя наиболее доступный и, соответственно, широко распространенный метод исследования макроскопических свойств сегнетопьезокерамических материалов, позволяющий, в частности, охарактеризовать степень размытия

сегнетоэлектрического перехода и, соответственно, ответить на вопросы, связанные с возникновением различных неоднородностей и дефектных подсистем и степенью их вклада в свойства объектов – метод диэлектрической спектроскопии, задаемся целью установить влияние условий изготовления на диэлектрические свойства керамических образцов ПКР-8.

Объекты, методы получения и исследования образцов

В качестве объекта исследования выбран сегнетожесткий материал ПКР-8, основанный на четырехкомпонентной системе вида $\text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3 - \sum_n \text{PbV}'_{1-\alpha}\text{V}''_{\alpha}\text{O}_3$, где $n = 2$, а V' и V'' – пяти- и двухвалентные катионы, соответственно.

Пьезокерамика ПКР-8 была получена методом двухстадийного твердофазного синтеза при $T_{\text{синт.1}} = 1123 \text{ К}$; $T_{\text{синт.2}} = 1143 \text{ К}$, $\tau_{1,2} = 5$ часов и спекания по обычной керамической технологии, в том числе, с применением МА перед спеканием при $T_{\text{сп.}} = 1493...1523 \text{ К}$ (в зависимости от времени МА), $\tau_{\text{сп.}} = 5$ часов. Механоактивирующие процедуры осуществлялись в течение 5...20 мин. в шаровой планетарной мельнице высокоэнергетического помола АГО-2 производства компании «Новиц» (г. Новосибирск). Помол производился в среде этилового спирта, частота вращения барабана – 1050 об./мин.

Рентгеноструктурные исследования выполнялись на измельченных керамических спеках методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-3 с использованием отфильтрованного $\text{Co}_{K\alpha}$ -излучения (фокусировка по Брэггу-Брэнтану).

Диэлектрические спектры исследовались на изготовленном в НИИФ ЮФУ лабораторном стенде с использованием LCR-метра Agilent E4980A. Измерения проводились в интервале температур 25 ... 700°C и в частотном интервале 20 Гц ... 1 МГц.

Обсуждение результатов

На рисунке 1 приведены зависимости ϵ'/ϵ_0 , ϵ''/ϵ_0 и $\text{tg} \delta$ керамики ПКР-8, получаемой без МА и с МА разной длительности, от температуры и частоты измерительного сигнала (f).

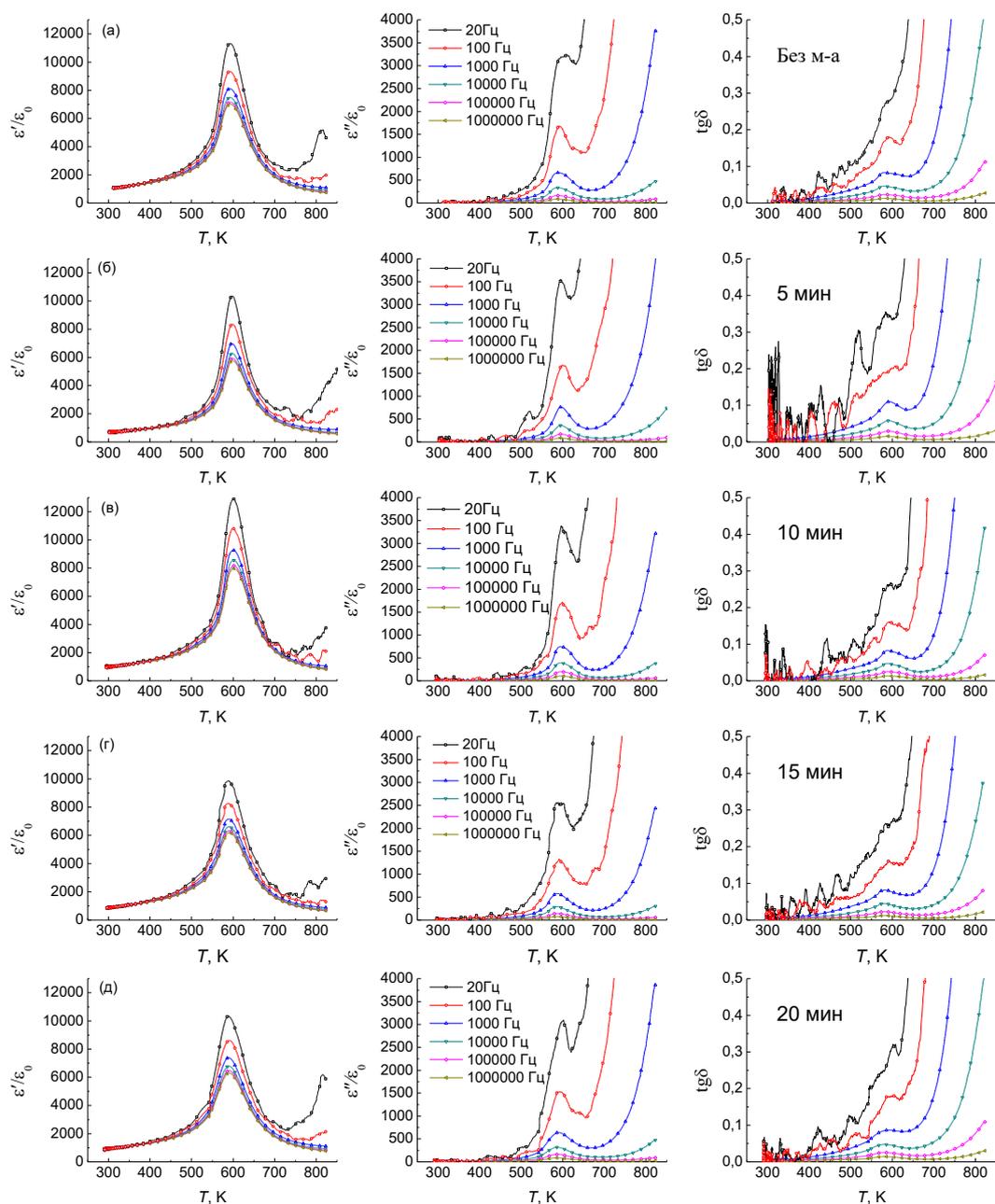


Рисунок 1 – Зависимости ϵ'/ϵ_0 , ϵ''/ϵ_0 и $\text{tg}\delta$ от температуры, измеренные для керамики ПКР-8, получаемой без МА (а) и с МА разной длительности: 5 мин. (б), 10 мин. (в), 15 мин. (г) и 20 мин. (д), соответственно

При анализе результатов диэлектрической спектроскопии мы исходили из следующих предпосылок. Применение МА является одним из наиболее доступных и эффективных способов воздействия на свойства материалов. Известно, что применение МА приводит к изменению реакционной способности твердых веществ, а также ускорению химических реакций за счет нарушения сплошности материала и увеличения свободной поверхности вещества, возникновения упругих и пластических деформаций, возникновения точечных дефектов и линейных дислокаций, несущих

соответствующий запас «избыточной» энергии, а также за счет нарушения сплошности измельчаемого материала. Таким образом удастся повысить энергию и активность частиц, и, как следствие, снизить температуры синтеза и спекания керамик, а также повысить плотность материала и улучшить его свойства. Однако, будучи не скомпенсированными в полной мере в процессе синтеза или спекания, возникшие дефекты могут привести к образованию межслоевых и межфазных границ, а также границ раздела компонентов, обладающих различной проводимостью. При измерении термодинамических условий на таких границах происходит накопление свободных зарядов и появляется термоактивационная поляризация, известная под названием поляризации Максвелл-Вагнера. В эксперименте такие явления проявляются в виде роста дисперсии и появлении диэлектрической релаксации выше некоторой температуры, а также размытии максимума диэлектрической проницаемости, соответствующего фазового перехода (ФП) из параэлектрического (ПЭ) в полярное сегнетоэлектрическое (СЭ) состояние.

Для качественного и количественного описания СЭ ФП в рассматриваемых образцах ПКР-8 мы использовали следующее выражение:

$$\varepsilon_A/\varepsilon = 1 + (T - T_A)^2/2\delta_A^2, \quad (1)$$

где коэффициенты ε_A и T_A – некоторые виртуальные значения максимума диэлектрической проницаемости и соответствующей ему температуры, а δ_A – параметр размытия этого максимума.

Пример использования данного выражения для керамики ПКР-8 представлен рисунке 2. Здесь приведены значения параметров T_A , ε_A , и δ_A в зависимости от времени МА, рассчитанные по данным, измеренным при частоте 100кГц.

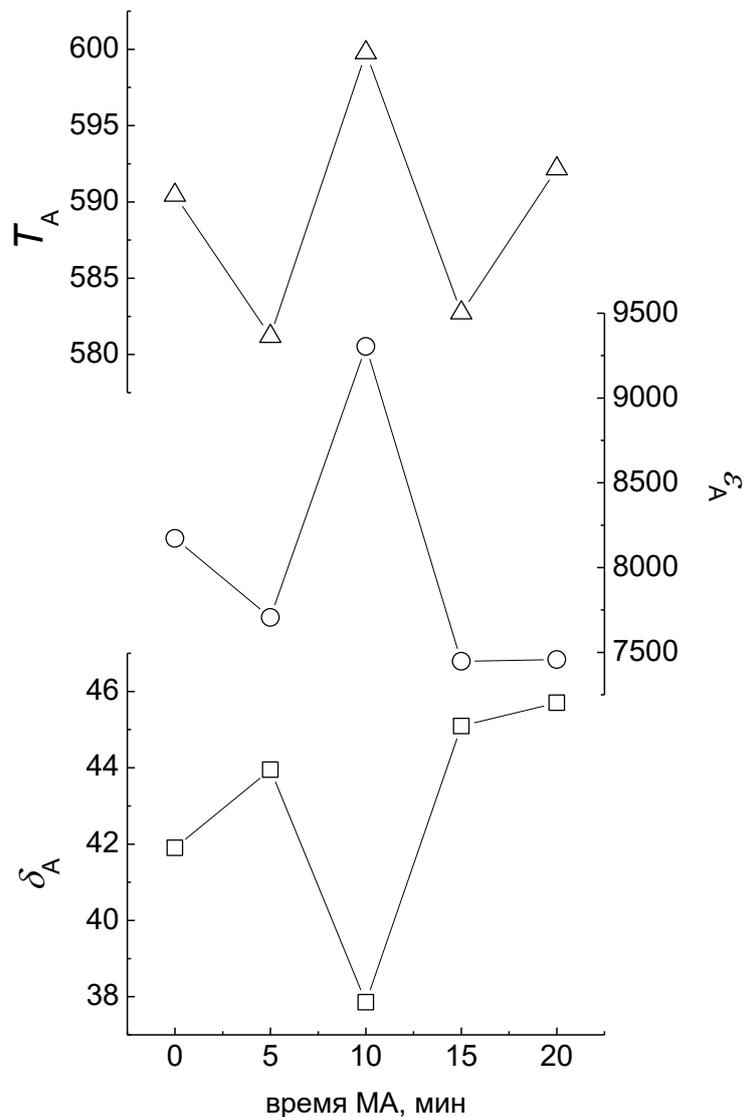


Рисунок 2 – Зависимости параметров выражения (1) для керамик ПКР-8 от длительности МА

Видно, что наилучшими характеристиками, а именно, наименьшим размытием и наибольшей диэлектрической проницаемостью, обладает материал, длительность МА которого составила 10 мин. Именно этот режим целесообразно использовать при создании материала ПКР-8.

Выводы

Показано, что введение операции механоактивации в процесс изготовления сегнетопьезоэлектрического материала ПКР-8 твердофазным синтезом с последующим спеканием по обычной керамической технологии (без использования извне приложенного давления) оказывает существенное влияние на формирование его макроскопических свойств. Наименьшим размытием максимума

диэлектрической проницаемости, соответствующего фазовому переходу из параэлектрического в сегнетоэлектрическое состояние, и наибольшей диэлектрической проницаемостью обладает материал, длительность механоактивации которого составила 10 мин.

Полученные результаты целесообразно принимать во внимание при разработке сегнетопьезоэлектрических материалов, устойчивых к электрическим и механическим воздействиям.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (ГЗ в сфере научной деятельности 2023г.). Проект № FENW-2023-0010/(ГЗ0110/23-11-ИФ). Использовано оборудование ЦКП НИИФ ЮФУ "Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел".

СОЗДАНИЕ ИНТЕГРАЛЬНО-ОПТИЧЕСКИХ НЕВЗАИМНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Н.А. Грищенко, И.А. Лучанинов, Н.А. Шуткин, В.А. Никитин

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

Оптический невзаимный элемент – это элемент оптической схемы, обеспечивающий пропускание света от входа к выходу практически без потерь и не пропускающий свет в обратном направлении.

Назначение невзаимных элементов заключается в однонаправленном распространении света в оптической схеме путем устранения отраженного света. Дело в том, что свет полупроводникового лазера, отражаясь от конструктивных элементов оптической схемы, возвращается в лазер и нарушает стабильность условий генерации в активной области лазера. Это влечет за собой флуктуации амплитуды, сдвиг частоты излучения и приводит к повышению уровня шумовых сигналов.

В объемной, волоконной оптике и в СВЧ-технике используются некоторые невзаимные элементы, которые несовместимы с интегральной оптикой, включающей тонкопленочные лазеры, фотоприемники и волноводные элементы.

В настоящее время актуальной задачей является разработка и создание интегрально-оптических элементов, устраняющих влияние интегрально-оптической схемы на полупроводниковый лазер, являющийся источником когерентного излучения в различных интегрально-оптических датчиках.

Целью работы является изготовление интегрально-оптических невзаимных элементов в стеклянных подложках ионным обменом из расплава соли.

В работе исследовались интегрально-оптические невзаимные элементы с клиновидной структурой [1].

В качестве подложек при изготовлении интегрально-оптических невзаимных элементов использовались стекла от фотопластин размером 30×30×1,25 мм с содержанием оксида натрия до 14 %, наиболее подходящие для создания интегральных элементов методом ионного обмена $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{K}^+$ из расплава соли KNO_3 .

На стеклянные подложки методом термического вакуумного напыления наносился маскирующий слой алюминия толщиной 0,6 мкм.

Затем методом фотолитографии в маскирующих слоях алюминия формировались отверстия в соответствии со структурой интегрально-оптических невзаимных элементов.

Интегрально-оптические клиновидные невзаимные элементы располагались в Y-образных разветвителях таким образом, что в одном выходном канале они были направлены в прямом направлении, а в другом – в обратном, что позволяло сравнивать интенсивность выходного излучения и оценивать их эффективность при наблюдении оптического излучения, выходящего из каналов разветвителя.

Проведенные ранее измерения угла расходимости оптического излучения при переходе из канального волновода в планарный показали, что угол расходимости составляет 7° (Рис. 1). Этот факт послужил в определении геометрических размеров клиньев невзаимных элементов. Дина клиньев была выбрана 420 мкм, а ширина – 60 мкм.

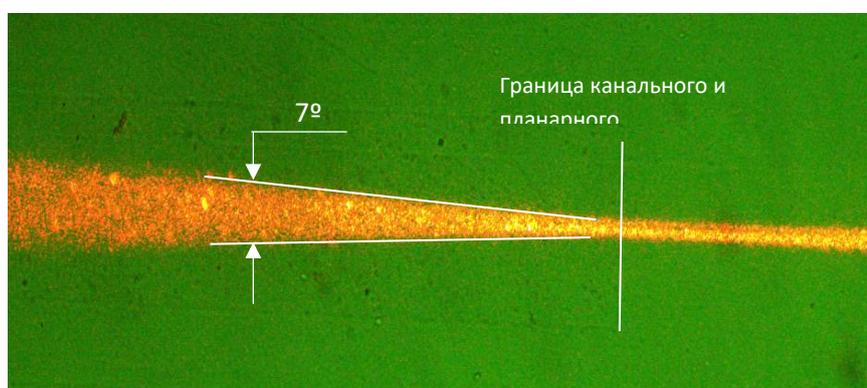


Рис. 1. Расходимость оптического излучения при переходе из канального волновода в планарный

На рис. 2 представлен внешний вид полученных отверстий в маскирующем слое алюминия.

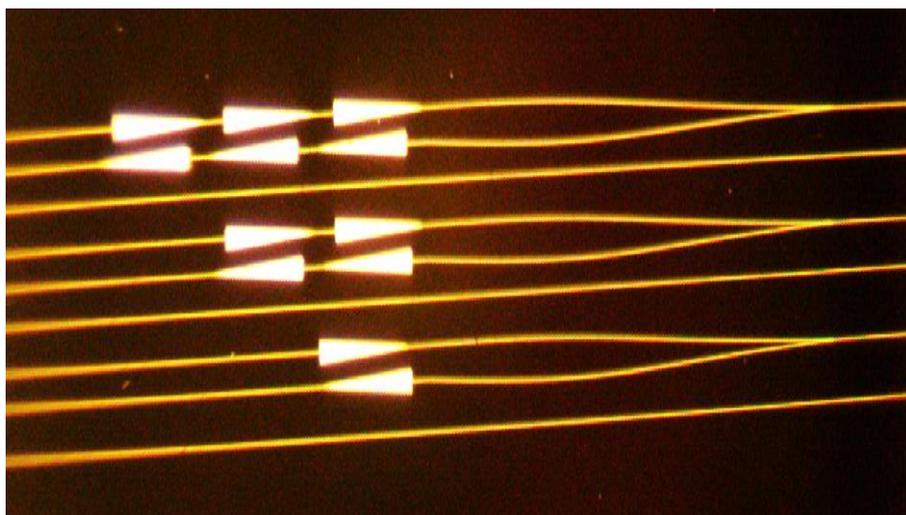


Рис. 2. Внешний вид полученных отверстий в маскирующем слое алюминия

Как видно из рис. 2 в маскирующем слое алюминия сформированы 3 Y-образных разветвителях, в которых имеются расположенные навстречу друг другу 1, 2 и 3 клина. Между разветвителями предусмотрены каналы для контроля интенсивности света в прямых канальных волноводах независимо от их структуры.

Через полученные отверстия в маскирующем слое алюминия был проведен ионный обмен в расплаве соли KNO_3 при температуре $380\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 6 часов. При этом ионы Na^+ в стекле замещались на ионы K^+ из расплава, что приводило к увеличению показателя преломления и формированию интегрально-оптических волноводных структур [2].

После удаления маскирующего слоя алюминия, обрезки и полировки торцов стеклянной подложки проводилось исследование изготовленных клиновидных интегрально-оптических невзаимных элементов на измерительном стенде (Рис. 3).

Для этого стеклянная подложка 1 располагалась на столике микроскопа 2 таким образом, чтобы оптическое излучение гелий-неонового лазера 3 ($\lambda=0,63\text{ мкм}$) фокусировалось на одном из входных каналов интегрально-оптического невзаимного элемента. При этом выходное излучение одного из Y-образных разветвителей регистрировалось цифровой камерой 4 МС-5, расположенной на одном из окуляров микроскопа.

Цифровая камера 4 была подключена к ноутбуку 5 с программным обеспечением «МСview», позволявшим визуализировать и обрабатывать полученное изображение.

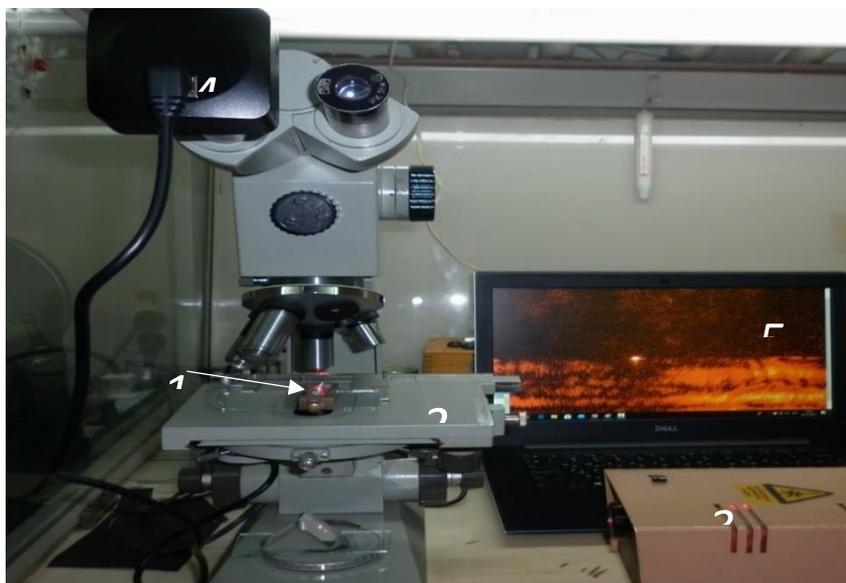


Рис.3. Внешний вид измерительного стенда: 1 – стеклянная подложка с исследуемыми невзаимными элементами; 2 – столик микроскопа; 3 – гелий-неоновый лазер; 4 – цифровая камера МС-5; 5 – ноутбук с программным обеспечением «МСview»

Результаты проведенных исследований интенсивности выходных излучений разветвителей с разным числом противонаправленных клиньев представлены на рис. 4.

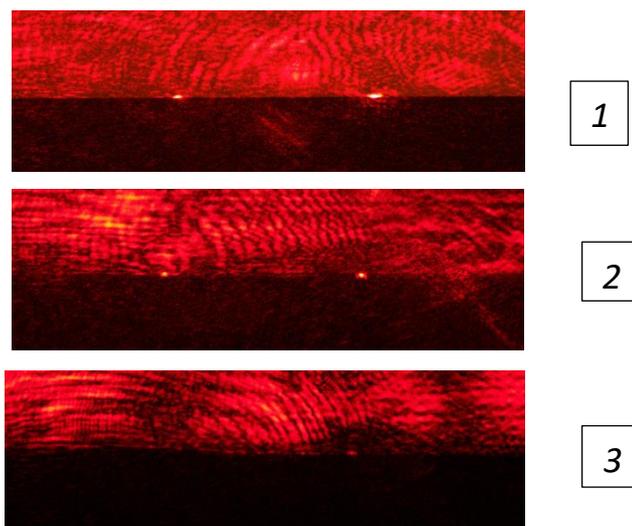


Рис. 4. Интенсивности выходных излучений для разветвителей с разным числом клиньев: 1 – по одному клину в каналах разветвителя; 2 – по два клина в каналах разветвителя; 3 – по три клина в каналах разветвителя

Как видно из рис. 4. интенсивность выходного излучения в каналах исследуемых разветвителей различная, причем она больше в случае прохождения излучения в направлении из широкой части клина к узкой, что говорит о работоспособности невзаимных элементов клиновидной формы.

Однако при росте числа клиньев интенсивность оптического излучения падает как при прямом, так и при обратном прохождении клиновидных структур, что можно объяснить ростом неоднородностей геометрических размеров канальных волноводов.

Качественные результаты работы интегрально-оптических невзаимных элементов были получены при обработке оптического изображения, представленного на рис. 4 с одним клином программным комплексом SPIP.

Этот рисунок был выбран из тех соображений, что у него самая большая разница интенсивности света, проходящего в прямом и обратном направлении при минимальном ослаблении в прямом направлении.

На рис. 5 представлено относительное распределение оптического излучения, прошедшего через невзаимный элемент в прямом и обратном направлении.

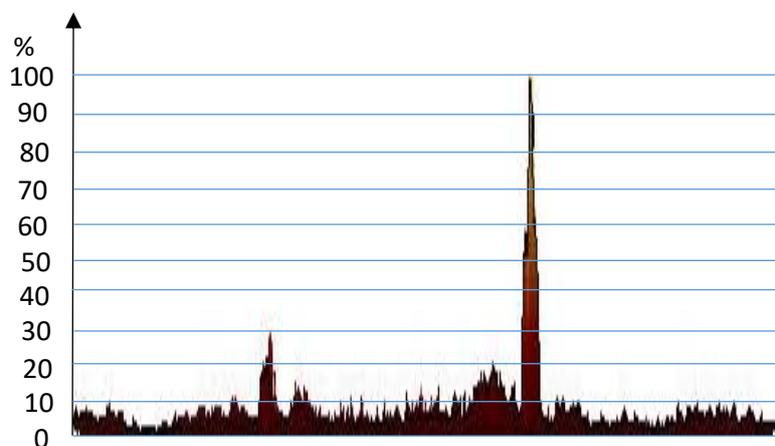


Рис. 5. Относительное распределение интенсивности оптического излучения, прошедшего через невзаимный элемент в прямом и обратном направлении

Из рис. 5 видно, что разница интенсивности оптического излучения, прошедшего через невзаимный элемент в обратном направлении составляет 30 % от интенсивности излучения прошедшего в прямом направлении.

Низкий коэффициент развязки изготовленных интегрально-оптических невзаимных элементов можно объяснить отсутствием оптимальных размеров клиновидных элементов.

Список литературы:

1. Пат. 2121157 RU МКИ⁶ G 02 В 6/12. Интегрально-оптический невзаимный элемент/ Гладкий В.П., Розенсон А.Э., Яковенко Н.А.; Кубанский Государственный университет. – № 9612171/28; заявл. 14.11.96; опубл. 27.10.98. Бюл. №30.

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

СОЗДАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАНАРНЫХ Y-ОБРАЗНЫХ АССИМЕТРИЧНЫХ ДЕЛИТЕЛЕЙ ОПТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

В.В. Гаврина, Л.В. Гавецкий, Е.А. Зорин, В.А. Никитин

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

Интегрально-оптические делители излучения используются во многих оптических приложениях, включающих волоконно-оптические линии связи, интегрально-оптические датчики физических величин, интегральные фотонные квантовые схемы, интегральные микроволновые фотонные схемы и т.д. [1].

Асимметричные разветвители являются одними из самых эффективных инструментов для управления распределением мощности в оптической сети. Они позволяют контролировать выходную мощность на каждом порте и меньше тратить на оптический кабель.

Асимметричный разветвитель имеет порты с различными выходными мощностями, что дает возможность управлять потоком данных на разных уровнях и оптической энергией. Это позволяет создавать более гибкую топологию сети, оптимизировать распределение мощности и сокращать расходы на материалы.

Как правило, в многоквартирных зданиях или офисных помещениях подключение к интернету и телевидению осуществляется через одну точку распределения. Для этого используются интегрально-оптические разветвители, которые распределяют входную мощность симметрично между всеми выходными портами. Такая звездная топология идеально подходит для случая, когда более десяти абонентов подключены к одной точке распределения в одном здании.

Однако, для расположения домов на продольном участке друг за другом или в условиях разрозненности зданий такие крупные точки распределения часто не оправдывают себя экономически, так как расходы на оборудование и монтаж могут быть очень высокими. В таком случае, вместо звездной топологии обычно используются каскады с асимметричными разветвителями. Такие разветвители перераспределяют входную мощность в зависимости от потребностей

каждого абонента, что позволяет экономить ресурсы и снижать общую стоимость проекта.

Сокращение расходов на оптический кабель создает возможности для построения сетей с более гибкой топологией, например, выбором маршрута на основе существующей инфраструктуры городской среды. Также возможно оптимизировать распределение мощности, чтобы сократить влияние затухания на сигнал и увеличить его дальность.

Асимметричные делители имеют различную величину выхода мощности на портах, что позволят управлять распределением мощности между абонентами. Такие разветвители позволяют сократить траты на оптический кабель, ведь можно построить сеть всего на двух волокнах. Это позволяет создать более гибкую топологию сети и оптимизировать распределение мощности.

Асимметричные разветвители имеют преимущество над симметричными, так как становятся альтернативой, при которой затрачивается намного меньше средств при строительстве волоконно-оптической сети. Создание оптимальной инфраструктуры играет важную роль для всех провайдеров. Для топологии «шина» при использовании процентных делителей количество задействованных волокон уменьшается до двух. В связи с этим, использование асимметричного делителя является актуальной и перспективной темой в сфере телекоммуникаций.

От угла между каналами разветвителя будет зависеть распределение выходной мощности по ответвленным каналам. Чем больше угол, тем меньше мощности будет передаваться на ответвленные каналы, и тем больше энергии уйдет в прямой канал. Для достижения оптимальных результатов необходимо проводить тщательную настройку разветвителя и учитывать особенности конкретной системы передачи сигналов. Только в этом случае можно рассчитывать на эффективную работу разветвителя, обеспечивающую соответствующее распределение выходной мощности.

Целью работы является определение зависимости распределения выходной мощности излучения от угла ответвления в планарном Y-образном ассиметричном делителе излучения.

В качестве подложки при изготовлении планарных Y-образных ассиметричных делителей излучения использовалось стекло от

фотопластин размером $30 \times 30 \times 1,25$ мм. Данное стекло содержит до 14 % оксида натрия Na_2O , что позволяет получать высокую скорость диффузии при изготовлении оптических волноводных структур с минимальными потерями методом ионного обмена.

На поверхность стеклянной подложки методом термического вакуумного напыления наносился маскирующий алюминиевый слой толщиной 0,6 мкм, в котором методом фотолитографии создавались отверстия для формирования ассиметричных делителей излучения.

Алюминий был выбран в качестве маскирующего слоя по ряду причин: во-первых, алюминий легко наносится на стеклянные подложки методом термического вакуумного напыления, во-вторых, он обладает высокой стойкостью в нитратах солей и отличными маскирующими свойствами за счет появления на его поверхности защитной пленки окиси алюминия и в-третьих, он дешёвый и доступный металл, и наконец, он легко удаляется в процессе фотолитографии, а также после проведения ионного обмена в растворе щелочи.

Структура планарных Y-образных ассиметричных делителей излучения с углами деления в 1° , 2° , 4° , и 8° изготавливалась в маскирующем слое алюминия методом фотолитографии.

В процессе фотолитографии использовался позитивный фоторезист отечественного производства ФП-383, обладающий разрешающей способностью 500 штрихов/мм.

Фоторезист наносился на алюминиевый маскирующий слой на установке SPIN 1200T с вакуумным столиком для крепления подложки во время центрифугирования при скорости вращения подложки 4000 об./мин. Сушка фоторезиста проводилась в сушильном шкафу при температуре 92°C в течение 12 мин.

Экспонирование нанесенного и высушенного фоторезиста проводилось на установке безмасковой литографии $\mu\text{PG} 101$, которая позволяет экспонировать фоторезист по заданной программе ультрафиолетовым лазером, излучение которого сфокусировано до 3 мкм.

Программа, по которой проводилось экспонирование фоторезиста, была написана в AutoCAD в формате DXF.

После экспонирования фоторезиста на установке $\mu\text{PG} 101$ проводилось его проявление в 1 % растворе KOH, а поскольку маскирующий слой был изготовлен из алюминия, то и травление этого

слоя также проводилось в этом же растворе.

После полного протравливания изготавливаемой структуры проводилась промывка подложки от остатков щелочи КОН и удаления фоторезиста промывкой в ацетоне.

Внешний вид полученных каналов Y-образных ассиметричных делителей излучения в маскирующем слое алюминия представлен на рис. 1.

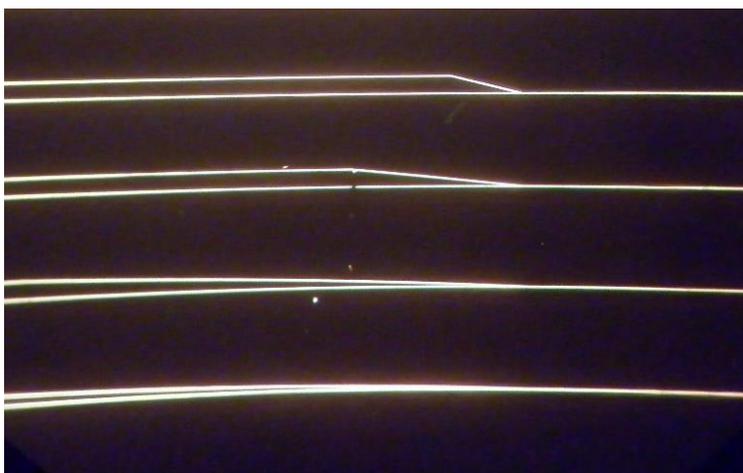


Рис. 1. Внешний вид каналов Y-образных ассиметричных делителей излучения с углами 1°, 2°, 4°, и 8° в маскирующем слое алюминия

Ионный обмен проводился в расплаве соли KNO_3 при температуре 380 °С в течение 360 мин.

Ионы натрия, как наиболее подвижные в составе стекла, обменивались с ионами калия из расплава соли, что приводило к увеличению показателя преломления в местах, не защищенных маскирующим слоем алюминия, т.е. к созданию волноводной структуры Y – образных ассиметричных делителей излучения.

По окончании ионного обмена маскирующий слой алюминия удалялся травлением в 20 % растворе КОН [2].

Для ввода-вывода оптического излучения в сформированные каналные волноводы Y-образных ассиметричных делителей проводилась обрезка торцов стеклянной подложки и их полирование.

Исследование Y-образных делителей излучения проводилось с помощью измерительной установки, включавшей оптический микроскоп «ERGAVAL» 1, цифровую камеру МС-5 2 и компьютер 3 с программным обеспечением «МСview» (рис. 2).

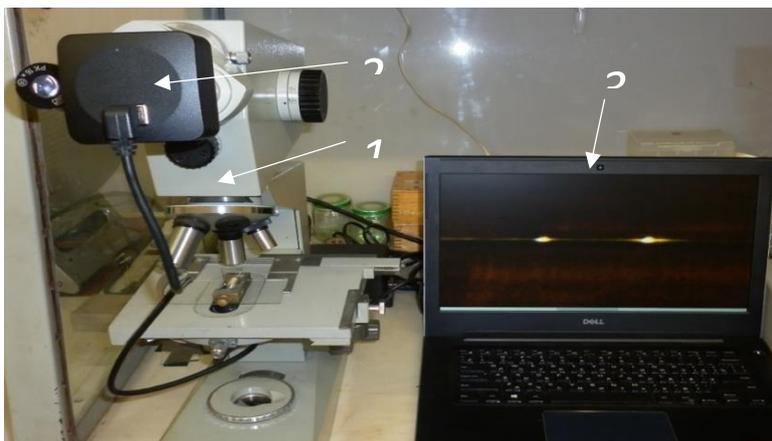


Рис. 2. Измерительная установка: 1 – оптический микроскоп «ERGAVAL»; 2 – цифровая камера МС-5; 3 – компьютер с программным обеспечением «МСview»

В процессе исследования стеклянная подложка 1 с изготовленными Y-образными делителями излучения закреплялась в специальном зажиме 2, расположенном на предметном столике микроскопа 3. Оптическое излучение осветителя микроскопа вводилось во входной канал исследуемого делителя, а светящиеся выходные каналы наблюдались на экране компьютера.

Внешний вид закрепленной стеклянной подложки на предметном столике микроскопа «ERGAVAL» относительно объектива микроскопа показан на рис. 3.

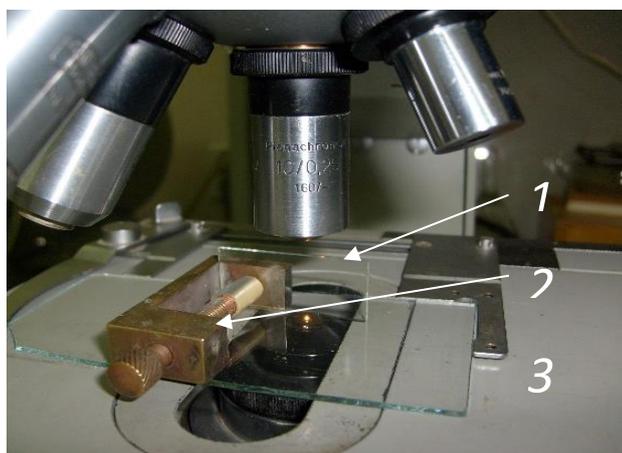


Рис. 3. Внешний вид закрепленной стеклянной подложки на предметном столике микроскопа «ERGAVAL» относительно объектива микроскопа: 1 – стеклянная подложка с Y-образными делителями излучения; 2 – зажим для крепления стеклянной подложки; 3 – предметный столик микроскопа

Для получения качественных результатов деления оптического излучения Y-образных делителей излучения в ответвленных каналах в зависимости от угла ответвления был использован программный

комплекс SPIP, позволяющий обрабатывать и анализировать микроскопические изображения.

SPIP поддерживает многие типы микроскопов, включая сканирующие зондовые микроскопы, электронные микроскопы, интерференционные микроскопы, конфокальные микроскопы, оптические микроскопы и профилировщики.

На рис. 4 представлены изображения выходных каналов Y-образных делителей излучения и уровни относительного распределения интенсивности выходного излучения в зависимости от угла деления.

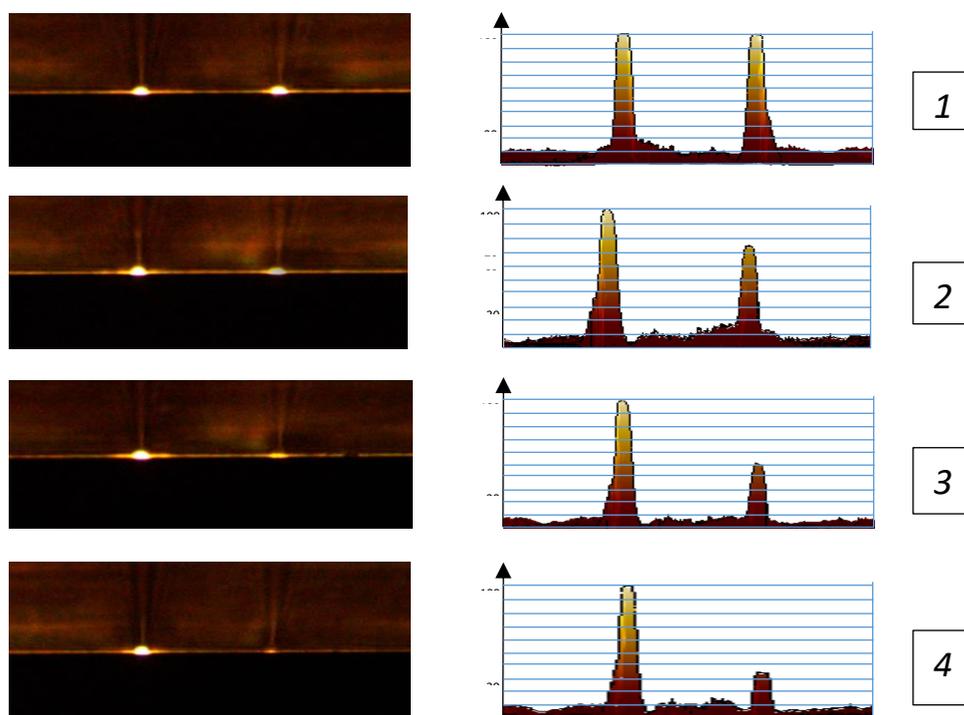


Рис. 4. Изображения выходных каналов Y-образных делителей излучения и уровни относительного распределения интенсивности выходного излучения в зависимости от угла деления: 1 – угол ответвления 1° ; 2 – угол ответвления 2° ; 3 – угол ответвления 4° ; 4 – угол ответвления 8°

Из рисунка 4 видно, что при ответвлении на угол 1° оптическое излучение в выходных каналах делится практически равномерно, при ответвлении на угол 2° интенсивность оптического излучения в ответвленном канале составляет порядка 75% от основного канала, при угле ответвления 4° интенсивность оптического излучения в ответвленном канале составляет порядка 55% от основного канала и при угле ответвления 8° интенсивность оптического излучения в

ответвленном канале составляет всего 35% от основного канала.

В заключении следует отметить, что при создании многоканальных разветвителей древовидного типа с равномерным делением излучения по каналам следует строить топологию разветвителя используя углы разветвления не более 1-2°, Топология «дерево» не подходит для построения оптических линий связи на обширной местности, где абоненты расположены вдоль линии.

При неравномерном и удаленном расположении абонентов лучше использовать топологию «шина», которая строится на разветвителях с неравномерным делением оптического излучения и позволяет эффективно подключать большое количество устройств на протяженной территории.

Список литературы:

1. Скляр, О. К. Волоконно-оптические сети и системы связи: учебное пособие для вузов / О. К. Скаляров. – 6-е изд., стер. – Санкт-Петербург: Издательство «Лань», 2022. – 268 с. – ISBN 978-5-8114-9781-2.

2. Векшин М.М., Никитин В.А., Яковенко Н.А. Разработка одномодовых разветвителей оптического излучения интерференционного типа на основе градиентных волноводов в стекле. IX Международная конференция по фотонике и информационной оптике: Сборник научных трудов. М.: НИЯУ МИФИ, 2020. С. 352-353.

АНАЛИЗ СТРУКТУРНЫХ И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ДВУМЕРНОМ КРИСТАЛЛЕ TlGaSe₂ МЕТОДОМ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

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

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

²*Национальная академия авиации, Баку, AZ1045, Азербайджан*

[*nastyamolchanova@list.ru](mailto:nastyamolchanova@list.ru)

Abstract. In this work, infrared (15 – 300 cm⁻¹) spectroscopy of the TlGaSe₂ crystal was performed in a wide temperature range (3 – 325 K). In the temperature dependences of the mode parameters, features are observed that indicate structural phase transitions and the response of the phonon subsystem to the ferroelectric states of TlGaSe₂. An attempt to identify the structural and ferroelectric transitions of the crystal in the studied temperature range is presented.

Двумерные сегнетоэлектрические кристаллы TlGaSe₂ обладают полупроводниковыми, фотопроводниковыми и фотовольтаическими свойствами, что определяет разнообразные возможности их применения в качестве фототранзисторов, УФ-сенсоров, мемристоров и выпрямителей тока [1-3]. Для разнообразных приложений в сегнетоэлектрической памяти, оптоэлектронике и сенсорике важно знание фазовых переходов в кристалле. Фазовый переход при температуре около 100 К в TlGaSe₂ впервые был зарегистрирован по спектрам комбинационного рассеяния света [4], затем информация о кристаллическом и сегнетоэлектрическом состояниях уточнялась различными методами, такими как диэлектрические измерения, теплоемкость, рентгеновская дифракция, ЯМР и др [5]. При температурах 120 и 107 К происходят два последовательных структурных фазовых перехода. При $T_c = 107$ К происходит переход первого рода в сегнетоэлектрическую фазу, сопровождающийся учетверением элементарной ячейки. Ему предшествует переход второго рода при $T_i = 120$ К. В интервале температур 107 – 120 К реализуется промежуточное несоизмеренное состояние с модулированным волновым вектором $(\delta, \delta, 1/4)$, $\delta \approx 0,02$ в единицах обратной решетки [6]. Помимо известных переходов при T_i и T_c , в литературе обсуждались фазовые переходы при $T < T_i$ [5]. Однако кристаллическая структура и динамика решетки TlGaSe₂ при низких

температурах пока что недостаточно изучены. Настоящее исследование направлено на устранение этого пробела и дает детальное исследование температурной зависимости спектров TlGaSe_2 , что может быть успешно применено для анализа фазовых переходов.

В настоящей работе проведена инфракрасная ($15 - 300 \text{ см}^{-1}$) спектроскопия кристалла TlGaSe_2 в широком диапазоне температур ($3 - 325 \text{ K}$). В температурных зависимостях параметров мод наблюдаются особенности, свидетельствующие о структурных фазовых переходах и об отклике фононной подсистемы на сегнетоэлектрические состояния TlGaSe_2 . Приведена попытка идентификации структурных и сегнетоэлектрических переходов кристалла в исследуемом диапазоне температур.

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственных заданий Минобрнауки РФ для ИСАН № FFUU-2024-0004.

Список литературы:

1. Seyidov M. Yu. et al. Phys Scr. 2015. V. 90. P. 015805
2. Yang S., Wu M., Wang H., et al. 2D Mater. 2017. V. 4. P. 035021.
3. Seyidov M. Yu. et al. Semiconductors. 2018. V. 52 P. 2007.
4. Абдулаев Г. В. и др., Доклады АН Азерб. ССР. 1977. Т. 33 С. 26.
5. Panich A. M. J Phys: Condens Matter. 2008. V. 20 P. 293202.
6. McMorro D. F. et al. J Phys: Condens Matter. 1990. V. 2 P. 3699.

Алфавитный указатель

Аванесов С.А.	42, 66	Марков М.А.	12, 31
Андрюшина И.Н.	166	Матяш Я.Ю.	98
Аллахвердиев К.Р.	192	Маякова М.Н.	108
Анохин А.С.	98	Михайлов А.М.	53, 66
Артёмов М.Ю.	149, 155, 159	Михайлова Е.Е.	53, 66, 74
Балашов В.В.	127	Молчанова А.Д.	192
Бобровский В.В.	3, 31, 42, 82	Никитин В. А	179, 185
Богатов Н.М.	60	Николаев А.А.	31, 82
Болдырев К.Н.	116	Оганесян Э.А.	3, 42, 82
Борисова Е. С.	108	Павелко А.А.	172
Бутенков Д.А.	116	Павленко А.В.	98, 103, 131
Важенин В.А.	149, 155, 159	Павлов С.К.	121, 149, 155
Вербенко И.А.	166, 172	Петрова О. Б.	108, 116
Волков П.А.	121, 149	Половодов Ю.А.	66
Володин В.С.	60	Попов П.В.	131
Гавецкий Л.В.	185	Потапов А.П.	149, 155, 159
Гаврина В.В.	185	Резниченко Л.А.	166, 172
Герке М.Н.	127	Рунина К. И.	108, 116
Глазунова Е.В.	166, 172	Серкина К.С.	134, 138
Григорьян Л.Р.	60	Скачедуб А.В.	91
Грищенко Н.А.	179	Степанова И.В.	134, 138
Данилов В. П.	108	Стрюков Д.В.	98
Диденко Я.С.	121	Субботин К.А.	121, 149, 155
Ефимов А.А.	127	Терехова А.Б.	116
Жариков Е.В.	121	Тиагу Ю.В.	138
Жидель К.М.	103	Титов А.И.	121, 155
Зими́на Ю.И.	121	Токаев К.В.	3
Зорин Д.И.	166, 172	Уткина Я.А.	53, 66, 74
Зорин Е.А.	185	Фокин А.В.	149, 155
Иголкина Т.А.	143	Хаммуд Алаа	3, 12, 31, 42, 53, 66, 74, 82
Исаев В.А.	91	Чукалина Е.П.	143
Клименко В.А.	91	Шилкина Л.А.	166
Князькова О.В.	134	Шукшин В. Е.	108
Коваленко М.С.	60	Шуткин Н.А.	179
Козлова С.М.	127		
Корепин Н.С.	91		
Котляров А.С.	12, 42		
Кочуев Д.А.	127		
Лис Д.А.	121, 149		
Лис О.Н.	155		
Лопухин К.В.	127		
Лучанинов И.А.	179		

Содержание

Влияние отжига на фотолюминесценцию борат-теллуритных стекол, легированных эрбием Токаев К.В., Оганесян Э.А., Бобровский В.В., Хаммуд Алаа.....	3
Исследование гамма затухающих свойств боратного стекла, легированного ионами Eu^{3+} Марков М.А., Котляров А.С., Хаммуд Алаа	12
Исследование оптических и фотолюминесцентных свойств боратного стекла, легированного ионами Eu^{3+} Марков М.А., Николаев А.А., Бобровский В.В., Хаммуд Алаа.....	31
Исследование фотолюминесцентных свойств и механизма переноса энергии в образцах боратных стекол, легированных ионами тербия и иттербия Оганесян Э.А., Бобровский В.В., Котляров А.С., Аванесов С.А., Хаммуд Алаа.....	42
Синтез и исследование оптических свойств BiGdO_3 , активированного ионами Cr^{3+} и Yb^{3+} Уткина Я.А., Михайлов А.М., Михайлова Е.Е., Хаммуд Алаа.....	53
Влияние поверхностного заряда на изменение напряженности электрического поля в поверхностной области диффузионного <i>N-P</i> -перехода Богатов Н.М., Володин В.С., Григорьян Л.Р., Коваленко М.С.....	60
Синтез и исследование оптических свойств боратного стекла, легированного ионами хрома Михайлов А.М., Михайлова Е.Е., Уткина Я.А., Аванесов С.А., Хаммуд Алаа, Половодов Ю.А.....	66
Синтез и исследование оптических свойств теллуритного стекла, легированного ионами хрома Михайлова Е.Е., Уткина Я.А., Михайлов А.М., Хаммуд Алаа.....	74
Исследование фотолюминесцентных свойств боратного стекла, легированного ионами Eu^{3+} и Yb^{3+} Оганесян Э.А., Бобровский В.В., Николаев А.А., Хаммуд Алаа.....	82
Зависимость параметров Джадда–Офельта от используемых в расчетах линий на примере кристаллов, активированных эрбием Клименко В.А., Исаев В.А., Корепин Н.С., Скачедуб А.В.....	91
Динамика решетки и диэлектрические характеристики тонких пленок нибата бария-стронция, полученных на различных подложках Матяш Я.Ю., Павленко А.В., Анохин А.С., Стрюков Д.В.....	98
Зависимость оптической ширины запрещенной зоны пленок SBN-61 от температуры Жидель К.М., Павленко А.В.....	103

Исследование спектрально-люминесцентных свойств иона Eu^{3+} в твердых растворах диоксида циркония, стабилизированного оксидом скандия	
Борисова Е.С., Данилов В.П., Рунина К.И., Шукшин В.Е., Маякова М.Н., Петрова О.Б.....	108
Спектроскопия ионов эрбия, тулия и гольмия в свинцово-галлатных стёклах	
Терехова А.Б., Бутенков Д.А., Рунина К.И., Петрова О.Б., Болдырев К.Н.....	116
Исследование зарядовой компенсации лазерного кристалла $\text{Tm}:\text{ZnWO}_4$ ионами Li^+	
Зими́на Ю.И., Субботин К.А., Титов А.И., Лис Д.А., Павлов С.К., Диденко Я.С., Волков П.А., Жариков Е.В.....	121
Изготовление алюмо-магниево́й шпинели методом горячего изостатического прессования	
Лопухин К.В., Балашов В.В., Ефимов А.А., Козлова С.М., Герке М.Н., Кочуев Д.А.....	127
Особенности исследования и фазовые превращения в тонких пленках сегнетоэлектрика-релаксора SBN60 в составе МСЭП структуры	
Павленко А.В., Попов П.В.....	131
Люминесценция стекол системы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$, активированных ионами $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$	
Князькова О.В., Серкина К.С., Степанова И.В.....	134
Видимая люминесценция стекол системы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2 - 5\text{Na}_2\text{O}$, солегированных $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	
Тиагу Ю.В., Серкина К.С., Степанова И.В.....	138
Оптическая спектроскопия кристаллов $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Pr}^{3+}$	
Иголкина Т.А., Чукалина Е.П.....	143
Центры Fe^{3+} в позициях кремния в ортосиликате иттрия	
Важенин В.А., Артёмов М.Ю., Потапов А.П., Субботин К.А., Лис Д.А., Павлов С.К., Фокин А.В., Волков П.А.....	149
Парамагнитные ионы Fe^{3+} в ортосиликате иттрия	
Важенин В.А., Потапов А.П., Артёмов М.Ю., Субботин К.А., Фокин А.В., Титов А.И., Павлов С.К., Лис О.Н.....	155
Парамагнитные центры ионов V^{2+} в LiCaAlF_6	
Потапов А.П., Важенин В.А., Артемов М.Ю.....	159
Сегнетопьезоэлектрические материалы, устойчивые к электрическим и механическим воздействиям: получение (с элементами механоактивации), кристаллическая структура, электрофизические свойства	
Зорин Д.И., Е.В. Глазунова, Л.А. Шилкина, Андрюшина И.Н., Вербенко И.А., Резниченко Л.А.....	166

Сегнетопъезоэлектрические материалы, устойчивые к электрическим и механическим воздействиям: диэлектрическая спектроскопия и релаксационный анализ в широком интервале температур Зорин Д.И., Глазунова Е.В., Павелко А.А., Вербенко И.А., Л.А. Резниченко.....	172
Создание интегрально-оптических невзаимных элементов Грищенко Н.А., Лучанинов И.А., Шуткин Н.А., Никитин В. А.....	179
Создание и исследование планарных Y-образных ассиметричных делителей оптического излучения Гаврина В.В., Гавецкий Л.В., Зорин Е.А., Никитин В. А.....	185
Анализ структурных и сегнетоэлектрических фазовых переходов в двумерном кристалле $TlGaSe_2$ методом оптической спектроскопии высокого разрешения Молчанова А.Д., Аллахвердиев К.Р.....	192
Алфавитный указатель.....	194

Научное издание

**ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ
КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД**

Материалы XXX Международной конференции

Публикуется в авторской редакции

Подписано в печать 25.11.2024. Выход в свет 1.12.2024.

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

Тираж 500 экз. Заказ №

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