

Работы ОФПКЭ в 2023 году

А.Н.Васильев

Конференция НИИЯФ 26.02.2024

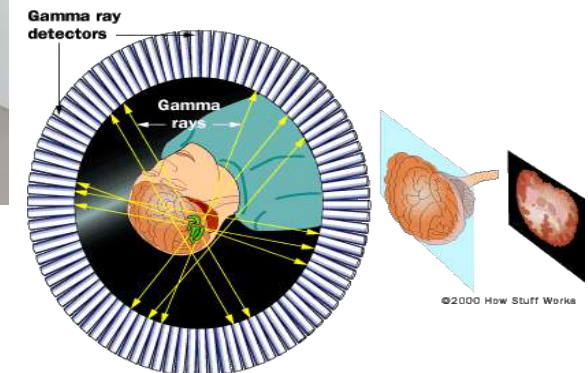
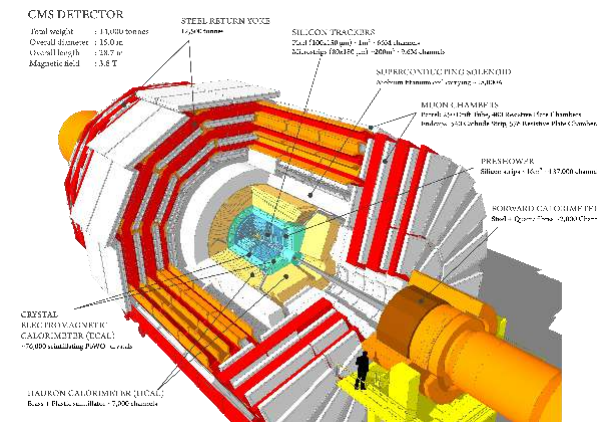
- Тема 4.1 «Экспериментальные и теоретические исследования взаимодействий синхротронного, лазерного, ионизирующего и радиочастотного излучений с веществом»
- Тема 8.2 «Формирование наноструктурных объектов и их исследования спектроскопическими методами»
- Грант РФФ 21-12-00219 «Повышение эффективности преобразования энергии в люминесцентных и сцинтилляционных материалах на основе твердых растворов и композитов» 2021-2023
- Участие в гранте Минобрнауки: ФЦП «Развитие синхротронных и нейтронных исследований и инфраструктуры для материалов энергетики нового поколения и безопасного захоронения радиоактивных отходов» 2021-2023
- **10 научных сотрудников**
- **25 публикаций в журналах, из них 6 – в Top25 WoS**

Исследования сцинтилляционных кристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ (GAGG:Ce)

- Кристаллы $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ являются перспективными сцинтилляторами благодаря таким свойствам как:
 - Наиболее высокий выход среди кислород содержащих кристаллов (до 60000 фот/МэВ);
 - Быстрые времена затухания (~60-90 нс);
 - Энергетическое разрешение 4.6% при 662 кэВ.

Области применения:

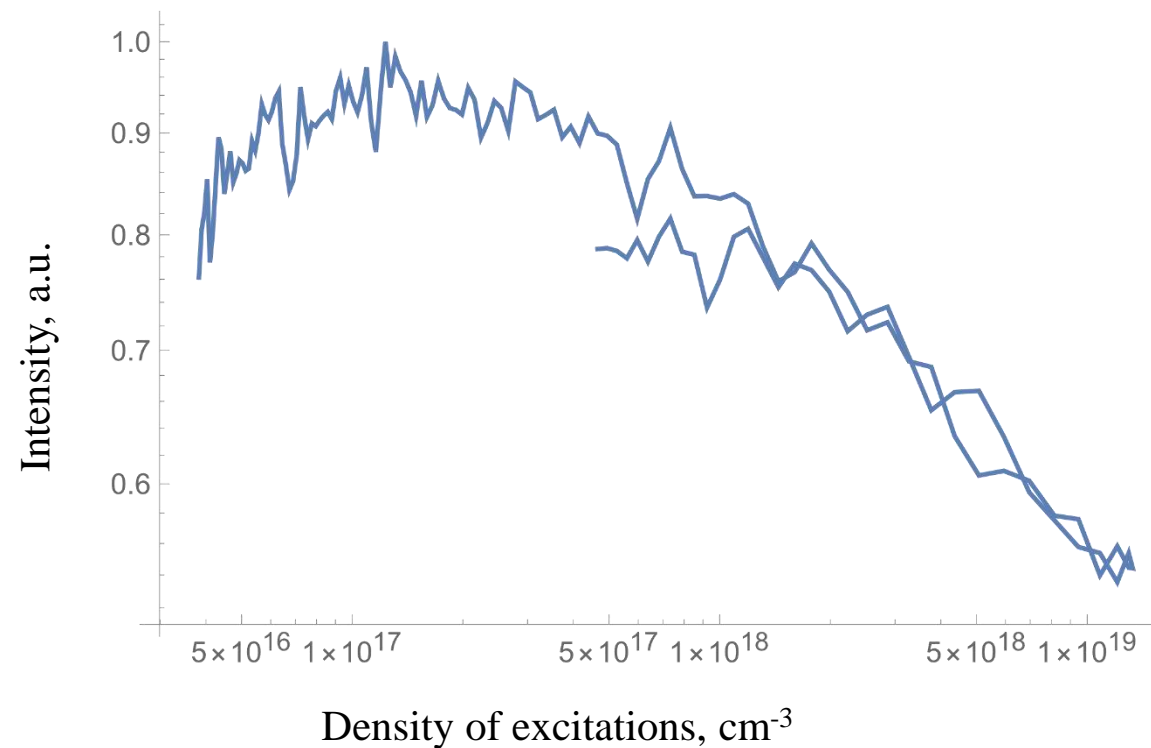
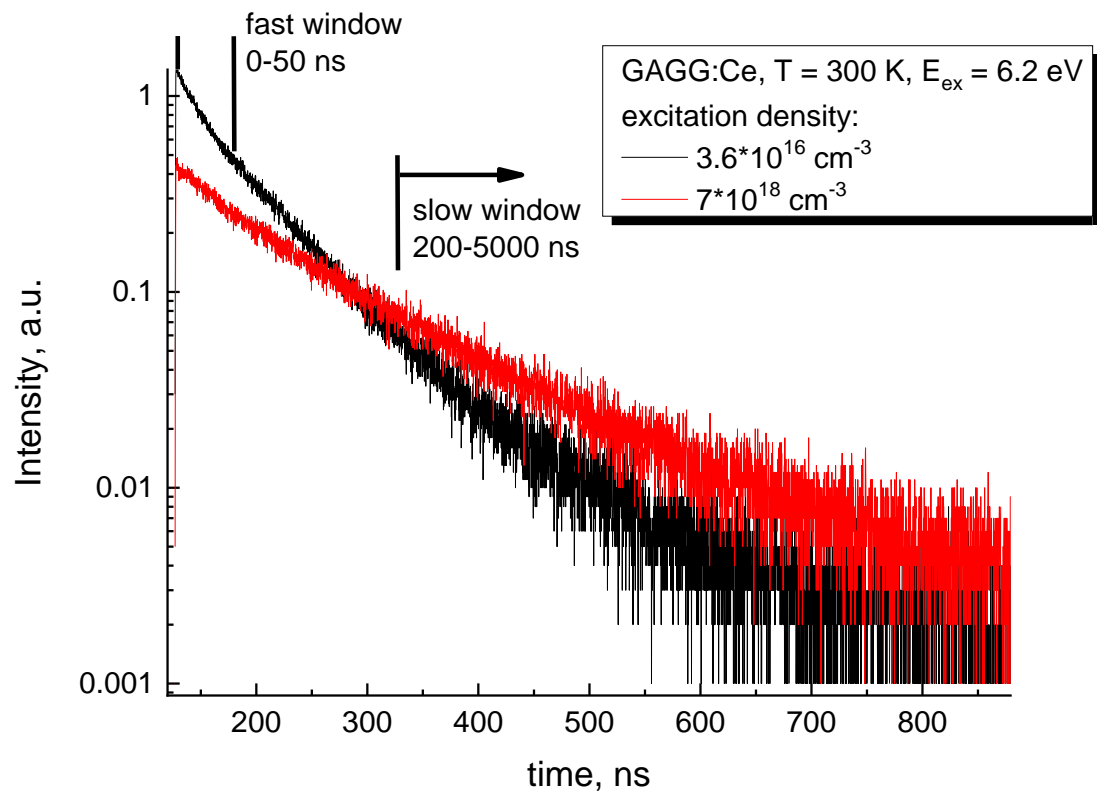
- Медицина (томография – PET, SPECT);
- Физика высоких энергий (Large Hadron Collider);
- Экология и космические исследования.



В ходе работы были изучены следующие, важные с практической точки зрения, вопросы:

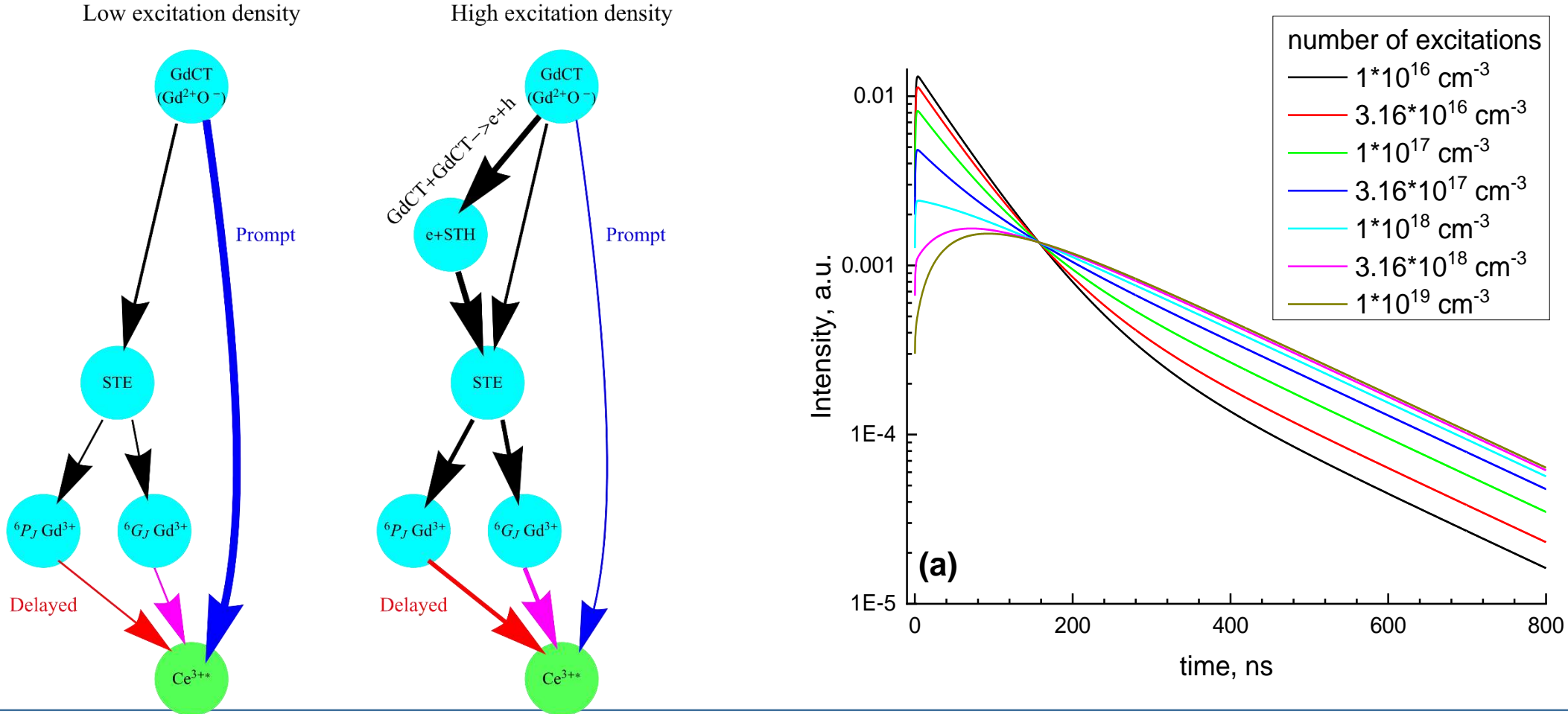
- **Влияние плотности возбуждения на кинетические характеристики люминесценции Ce^{3+} ;**
- **Изучение природы наведённых дефектов под воздействием протонного облучения.**

Влияние плотности лазерного излучения на люминесцентные свойства $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$. Эксперимент.



- Проведены исследования влияния плотности лазерного излучения при возбуждении в области прямого создания экситонов ($E_{возб} = 6.2$ эВ) на люминесцентные свойства кристалла $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$.
- Показано, что взаимодействие экситонов приводит к уменьшению интенсивности люминесценции и увеличению времени затухания люминесценции ионов Ce^{3+} . Определен порог плотности возбуждений для экситонного взаимодействия.
- Разложение кинетик на элементарные компоненты (экспоненты) показало, что увеличение времени связано с уменьшением амплитуды быстрых компонент затухания и увеличением медленных, при этом времена компонент затухания не изменяются.

Влияние плотности лазерного излучения на люминесцентные свойства $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$. Моделирование.



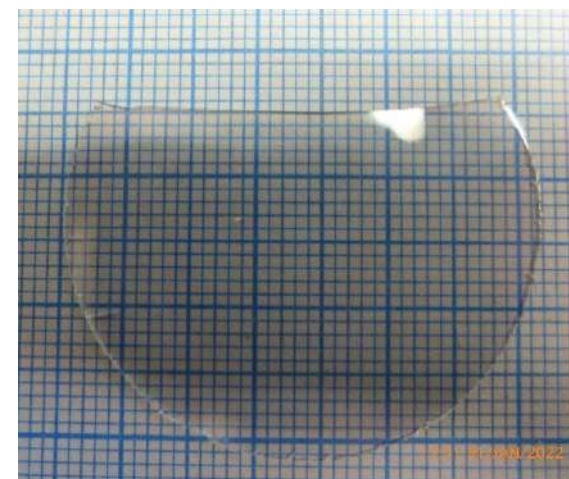
- Проведено моделирование результатов с учетом возможных путей передачи энергии от экситонов и электрон-дырочных пар на ионы Ce^{3+} .
- Показано, что перераспределение амплитуд в пользу медленных компонент затухания свечения Ce^{3+} связано с увеличением вероятности передачи энергии через медленный канал в виде 4f-уровней подрешетки Gd^{3+} .
- Результаты исследования опубликованы в статье [D. Spassky, A. Vasil'ev, N. Krutyak et al., Materials 16 \(2023\) 971.](#)

Наведённые дефекты в кристаллах $Gd_3Al_xGa_{5-x}O_{12}$ ($x = 0,1,2,3$) под воздействием протонного облучения

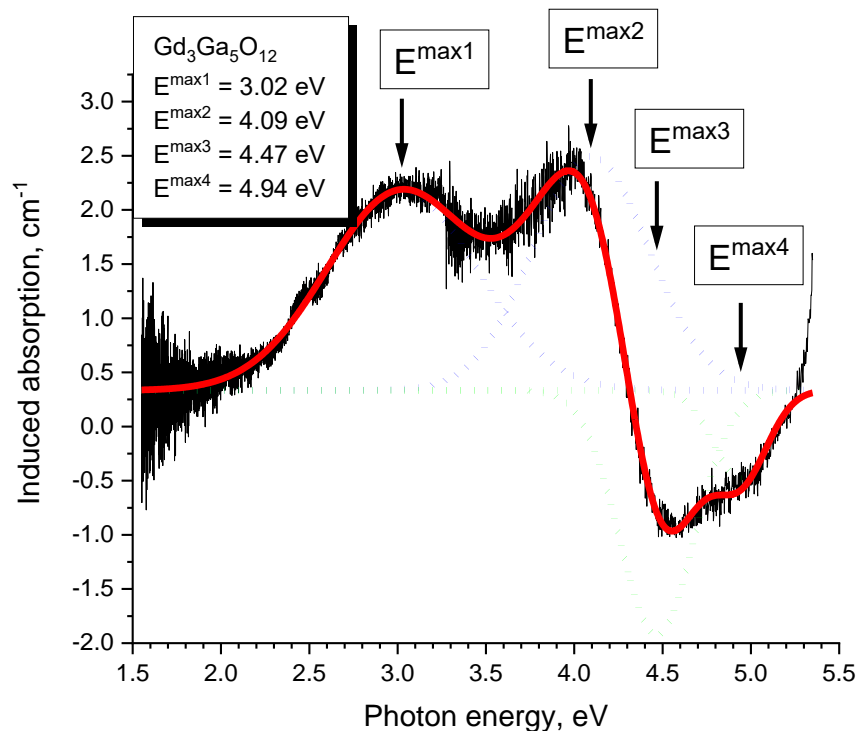


Облучение кристаллов протонами энергии 6.7 МэВ проводилось на **120-сантиметровом циклотроне НИИЯФ**. Поглощенная доза составляла то 1.5 до 3 МГр.

- Монокристаллы $Gd_3Al_xGa_{5-x}O_{12}$ ($x = 0,1,2,3$) выращены методом Чохральского в иридиевых тиглях в атмосфере кислорода компанией ФОМОС-Материалс.
- Были выращены булы длиной до 150 мм и диаметром до 40 мм из которых для облучения были вырезаны тонкие пластины (0.5 мм).

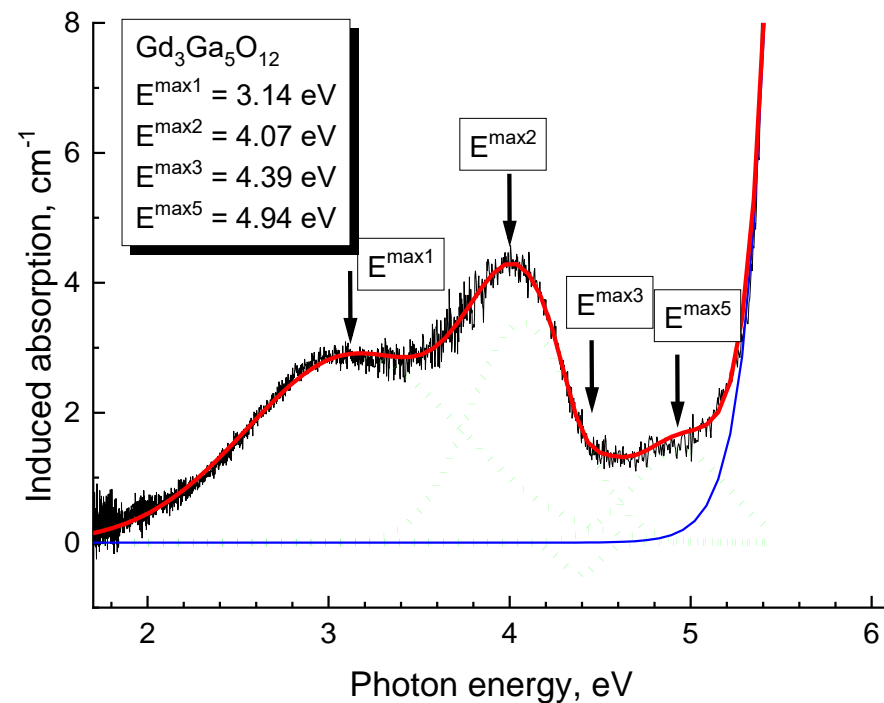


Наведённые дефекты в кристаллах $Gd_3Al_xGa_{1-x}O_{12}$ ($x = 0, 1, 2, 3$) под воздействием протонного облучения



- Показано, что протонное облучение приводит к перезарядке дефектов на основе кислородных вакансий, которые возникли в процессе выращивания кристаллов (перезарядка F^+ центров). Также облучение приводит к появлению дефектов смещения, что проявляется в виде дополнительной полосы поглощения при $E^{\max 5} = 4.86-5.19 \text{ эВ}$.

- Радиационная стойкость кристаллов улучшается по мере замещения галлия алюминием, так как основной причиной появления дефектов в процессе выращивания является испарение оксида галлия из расплава.
- Результаты исследования опубликованы в статье **D. Spassky, A. Spassky, V. Lebedev, et al Optical Materials, 145 (2023) 114477.**



Исследования сцинтиляционных керамик $(Gd,Y)_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}$ и $(Gd,Y)_3Al_2Ga_3O_{12}:Tb^{3+}$ для изотопных источников тока с непрямым преобразованием (β - и α -вольтаика)

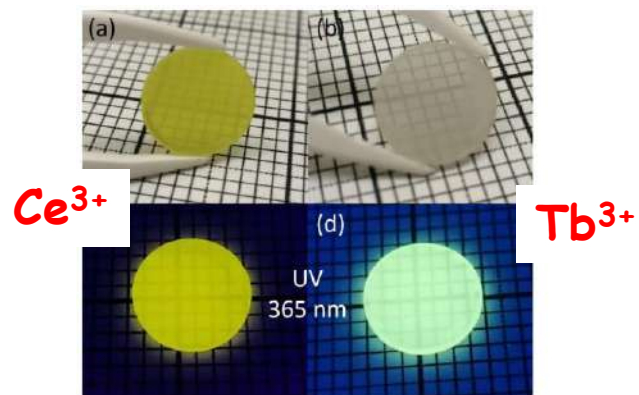


Figure 10. Images of ceramic samples GYAGG:Ce (a,c) and GYAGG:Tb (b,d) under natural light and under UV-light excitation ($\lambda = 365$ nm). The ceramic samples were double side polished.

Курчатовский комплекс химических исследований НИЦ КИ

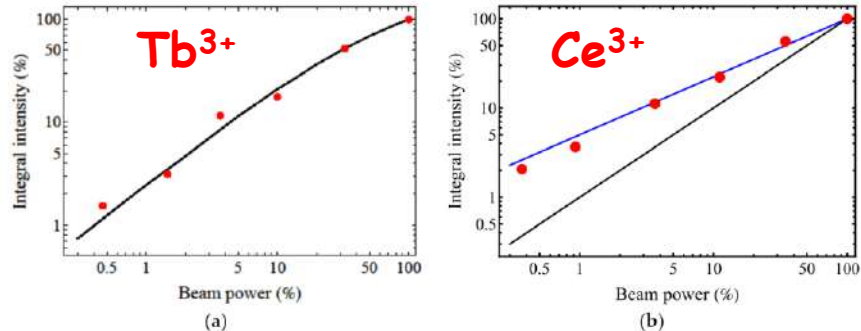


Figure 8. Scintillation yield versus beam power: (a) GYAGG:Tb; (b) GYAGG:Ce.

Хорошая линейность свечения $(Gd,Y)_3Al_2Ga_3O_{12}:Tb^{3+}$ с ростом интенсивности электронного пучка

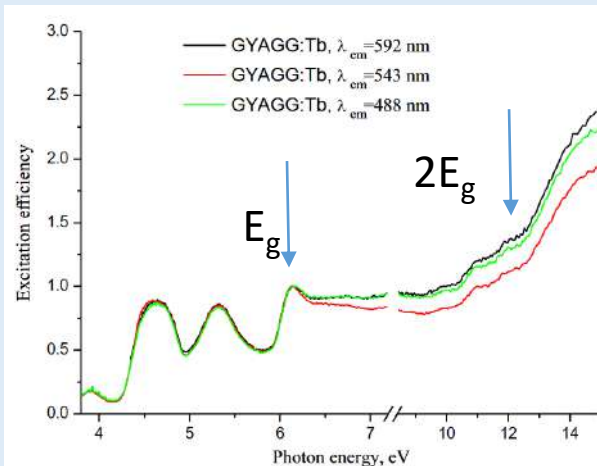


Figure 3. Excitation spectra of luminescence of GYAGG:Tb sample measured at room temperature at different wavelengths (indicated) taken at the P66 channel of PETRA III (Hamburg). Spectra are normalized to the intensity at the energy of FAE. Excitation efficiency error was defined as $\pm 1\%$.

Спектры возбуждения люминесценции $(Gd,Y)_3Al_2Ga_3O_{12}:Tb^{3+}$ показывают малые мигриационные потери и высокую эффективность размножения электронных возбуждений

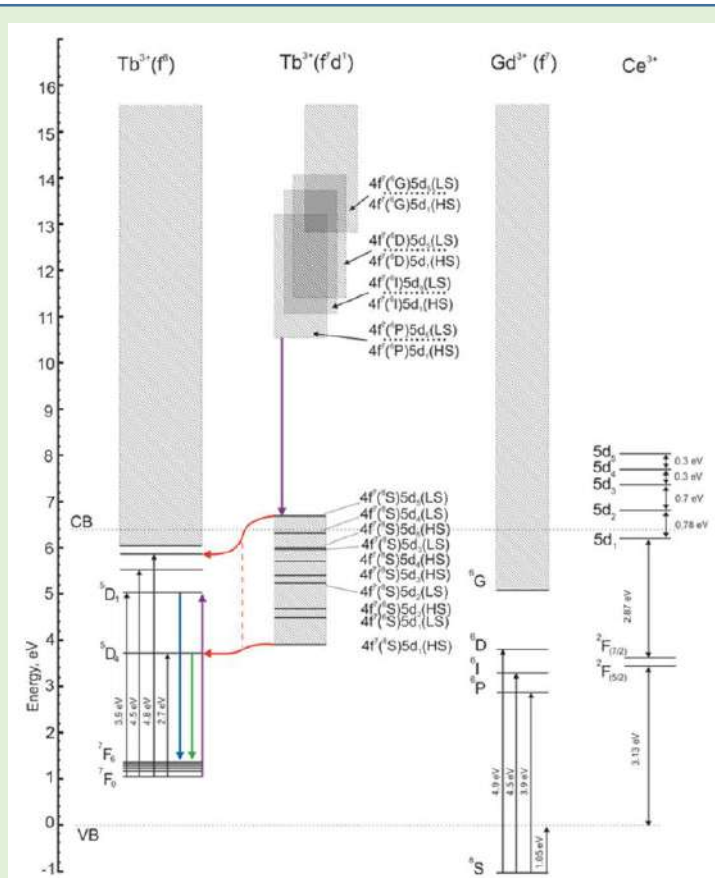


Схема процессов в $(Gd,Y)_3Al_2Ga_3O_{12}:Tb^{3+}$ показывает возможность удвоения выхода за счет процессов в ионе тербия

Karpyuk P., Korzhik M., Fedorov A., Kamenskikh I., Komendo I., Kuznetsova D., Leksina E., Mechinsky V., Pustovarov V., Smyslova V., Retivov V.M., Talochka Y., Tavruncov D., Vasil'ev A.N., The Saturation of the Response to an Electron Beam of Ce- and Tb-Doped GYAGG Phosphors for Indirect β -Voltaics, *Applied Sciences*, 13, p. 3323 (2023)

Korzhik M., Retivov V., Dosovitskiy G., Dubov V., Kamenskikh I., Karpuk P., Komendo I., Kuznetsova D., Smyslova V., Mechinsky V., Vasil'ev A., First Observation of the Scintillation Cascade in Tb^{3+} -Doped Quaternary Garnet Ceramics, *Physica Status Solidi (RRL)*, 17, p. 2200368 (2023)

Исследования сцинтилляционных керамик (Gd, Y, Yb)₃Al₂Ga₃O₁₂:Ce³⁺ и (Gd, Y, Yb)₃Al₂Ga₃O₁₂:Tb³⁺

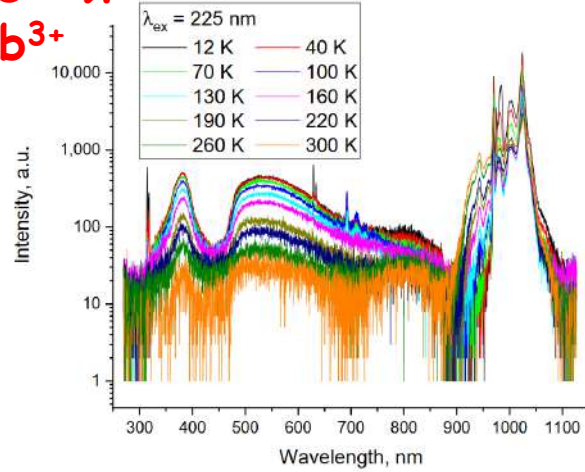


Figure 5. Luminescence spectra of Gd1.5Yb0.3Y1.2-Ce (#6) at excitation 225 nm at different temperatures.

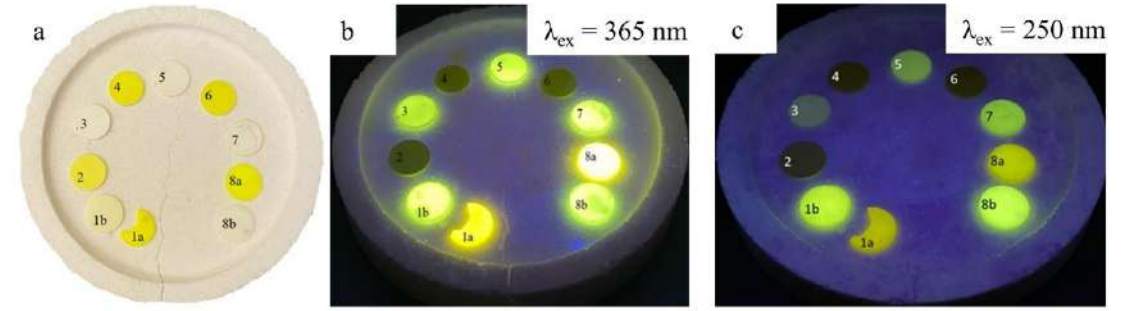


Figure 3. Images of the samples presented in Table 1 in daylight (a); excitation using UV radiation with $\lambda = 365$ nm (b) and $\lambda = 250$ nm (c).

Table 1. Chemical compositions, abbreviations, and calculations of the density based on the XDR data of samples (Gd, RE)_{1.5}(Y, Yb)_{1.5}Al₂Ga₃O₁₂ (RE = Ce, Tb).

#	Composition	Abbreviation	Calculated Density, g/cm ³
1a	Gd _{2.85} Al ₂ Ga _{2.97} O ₁₂ Ce _{0.015}	Gd3Yb0Y0-Ce	6.67
1b	Gd _{2.90} Al ₂ Ga _{2.97} O ₁₂ Tb _{0.10}	Gd3Yb0Y0-Tb	6.67
2	Gd _{1.485} Yb _{1.5} Al ₂ Ga _{2.91} O ₁₂ Ce _{0.015}	Gd1.5Yb1.5Y0-Ce	6.96
3	Gd _{1.350} Yb _{1.5} Al ₂ Ga _{2.91} O ₁₂ Tb _{0.15}	Gd1.5Yb1.5Y0-Tb	6.92
4	Gd _{1.485} Y _{0.75} Yb _{0.75} Al ₂ Ga _{2.91} O ₁₂ Ce _{0.015}	Gd1.5Yb0.75Y0.75-Ce	6.47
5	Gd _{1.350} Y _{0.75} Yb _{0.75} Al ₂ Ga _{2.91} O ₁₂ Tb _{0.15}	Gd1.5Yb0.75Y0.75-Tb	6.43
6	Gd _{1.485} Y _{1.2} Yb _{0.3} Al ₂ Ga _{2.91} O ₁₂ Ce _{0.015}	Gd1.5Yb0.3Y1.2-Ce	6.18
7	Gd _{1.350} Y _{1.2} Yb _{0.3} Al ₂ Ga _{2.91} O ₁₂ Tb _{0.15}	Gd1.5Yb0.3Y1.2-Tb	6.17
8a	Gd _{1.485} Y _{1.5} Al ₂ Ga _{2.91} O ₁₂ Ce _{0.015}	Gd1.5Yb0Y1.5-Ce	5.91
8b	Gd _{1.400} Y _{1.5} Al ₂ Ga _{2.91} O ₁₂ Tb _{0.10}	Gd1.5Yb0Y1.5-Tb	5.94

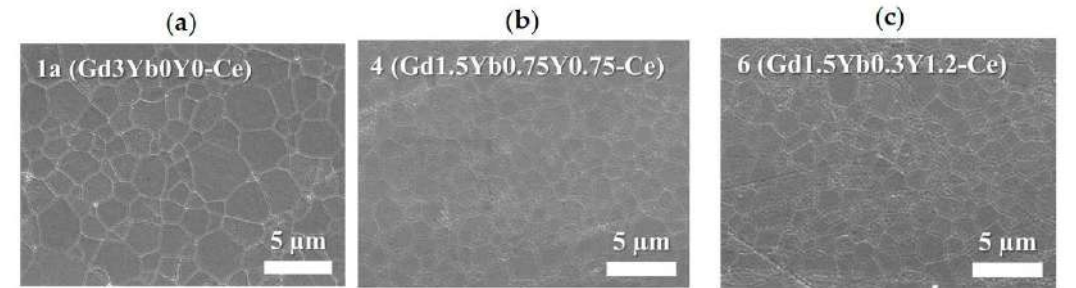


Figure 2. SEM images of representative (indicated) ceramic samples: (a)—Gd_{2.85}Al₂Ga_{2.97}O₁₂Ce_{0.015}, (b)—Gd_{1.485}Y_{0.75}Yb_{0.75}Al₂Ga_{2.91}O₁₂Ce_{0.015}, (c)—Gd_{1.485}Y_{1.2}Yb_{0.3}Al₂Ga_{2.91}O₁₂Ce_{0.015}.

Объяснен механизм тушения люминесценции Ce³⁺ рядом с Yb³⁺ через образование Ce⁴⁺+Yb²⁺ возбужденных комплексов

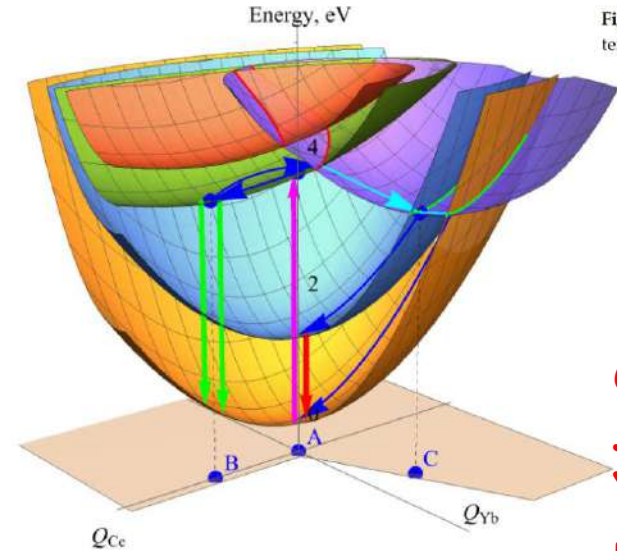
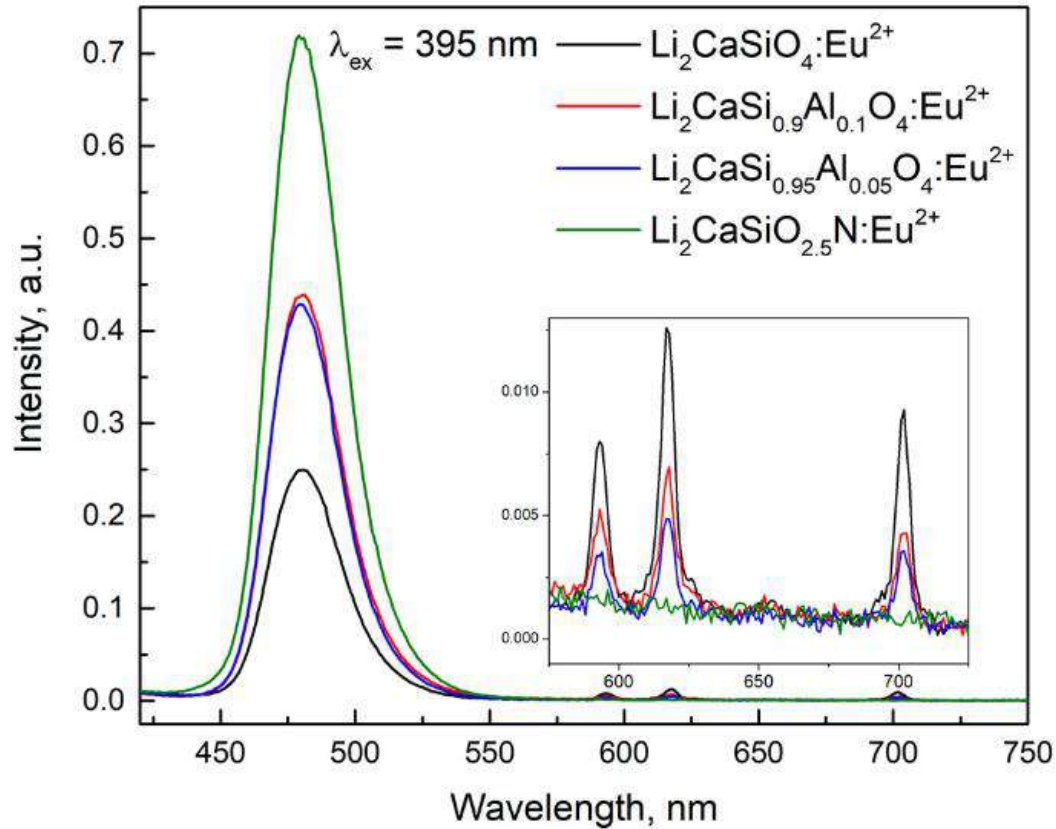


Figure 9. Configuration diagram for Ce + Yb complex. Electronic transitions caused by photon absorption and emission are shown by vertical arrows. Points A, B, and C correspond to the minima of the ground state, relaxed Ce³⁺, and relaxed position of Ce⁴⁺ + Yb²⁺ of the dynamic complex, respectively. Red and green lines indicate intersection of configuration surfaces where electron passes from cerium to ytterbium (red) and returns to cerium (green). Blue arrows indicate relaxation of the system in Ce³⁺ + Yb³⁺ state, whereas cyan arrows show the relaxation pathway in dynamic Ce⁴⁺ + Yb²⁺ state.

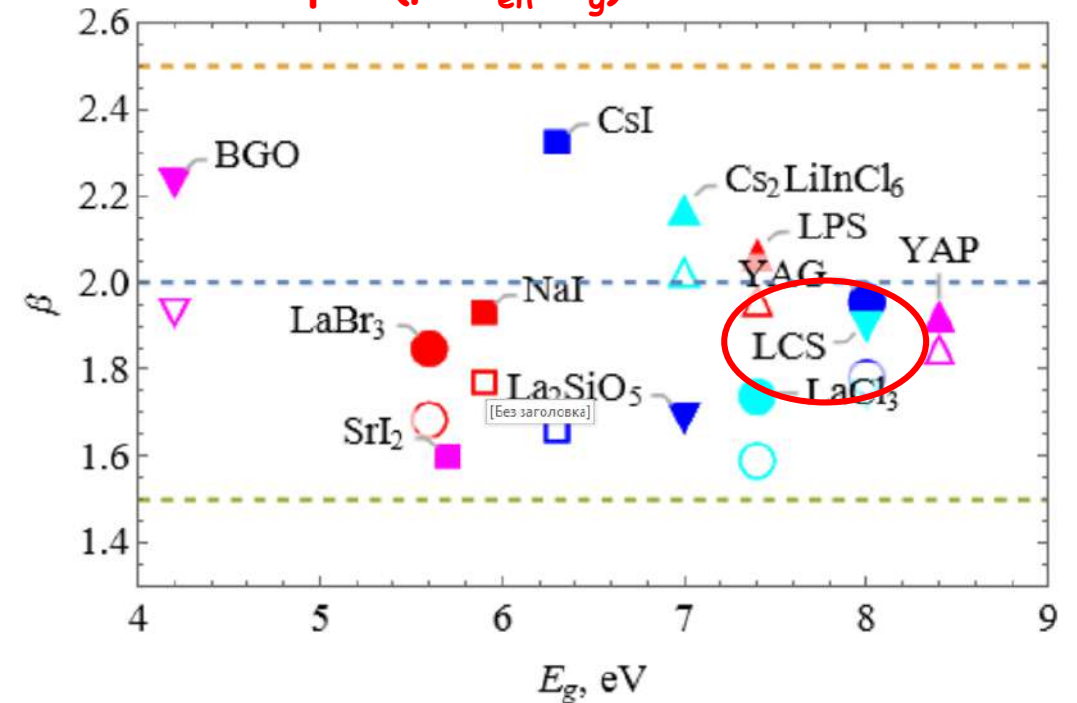
Dubov V., Kuznetsov D., Kamenskikh I., Komendo I., Malashkevich G., Ramanenka A., Retivov V., Talochka Y., Vasil'ev A., Korzhik M., On the Quenching Mechanism of Ce, Tb Luminescence and Scintillation in Compositionally Disordered (Gd, Y, Yb)₃Al₂Ga₃O₁₂ Garnet Ceramics, *Photonics*, 10, p. 615 (2023)

Предложен и исследован новый легкий сцинтилляционный материал $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ (LCS) для регистрации нейтронов и заряженных частиц



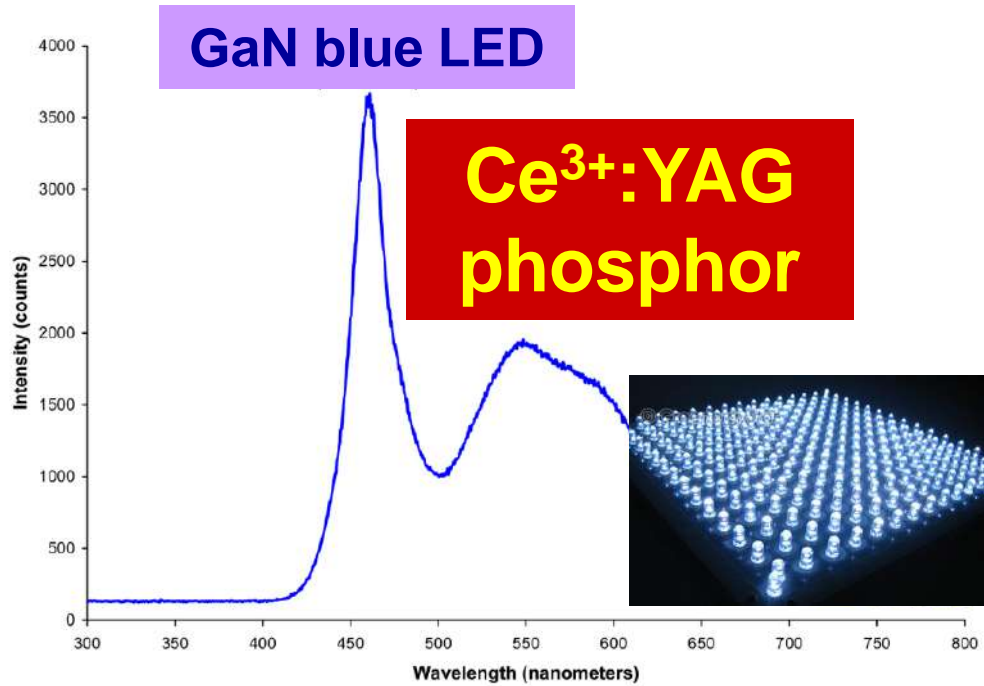
Photoluminescence spectra of $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ samples in comparison with samples with nonisovalent substitution of Si^{4+} by Al^{3+} ions, and $\text{Li}_2\text{CaSiO}_{2.5}\text{N}:\text{Eu}$ registered at excitation wavelength of 395 nm.

Оценена энергия E_{eh} на создание одной e-h пары ($\beta = E_{eh}/E_g$) в LCS



Spread of $\beta = E_{eh}/E_g$ values for some inorganic materials. Filled symbols correspond to the passive regions expanded due to relaxation on phonons, in which the multiplication of electronic excitations is impossible; open symbols correspond to the multiplication threshold equal to the band gap.

Люминофоры для белых светодиодов на основе $K_5Eu(MoO_4)_4$



- ❖ Проведены исследования люминесцентных свойств $K_5Eu(MoO_4)_4$. Показано, что их квантовый выход может достигать 66.5%.
- ❖ Определены цветовые координаты светодиода с фосфором $K_5Eu(MoO_4)_4$, показано, что диод обладает выраженным красным свечением, связанным с люминесценцией ионов Eu^{3+} .

- ❖ Светодиоды, излучение которых состоит из «классической» комбинации синего свечения подложки GaN и желто-зеленой люминесценции фосфора $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ характеризуются «холодным светом» с относительно высокой цветовой температурой (~6283 К) и низким индексом цветопередачи (~76) [J.Mater.Chem.C, 2016, 4, 8611].
- ❖ Для улучшения характеристик необходимо добавить в спектр красную компоненту от фосфора с высокой температурной стабильностью ($T_q > 400$ К).

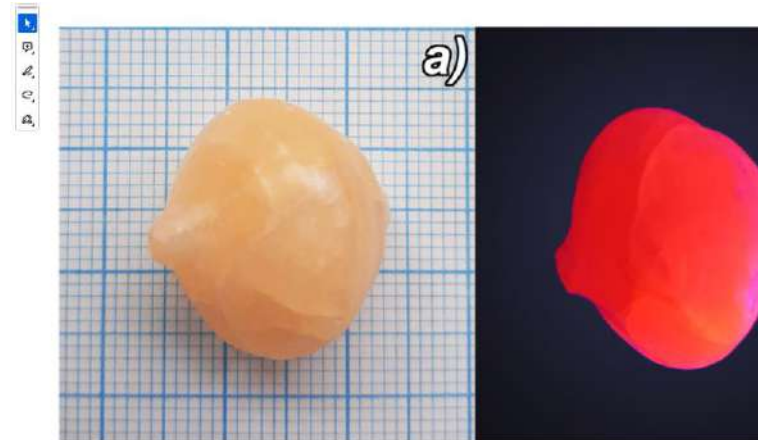


Fig. 1 Images of the $K_5Eu(MoO_4)_4$ crystal grown by a technique in daily light (a) and under excitation ~395 nm (b)

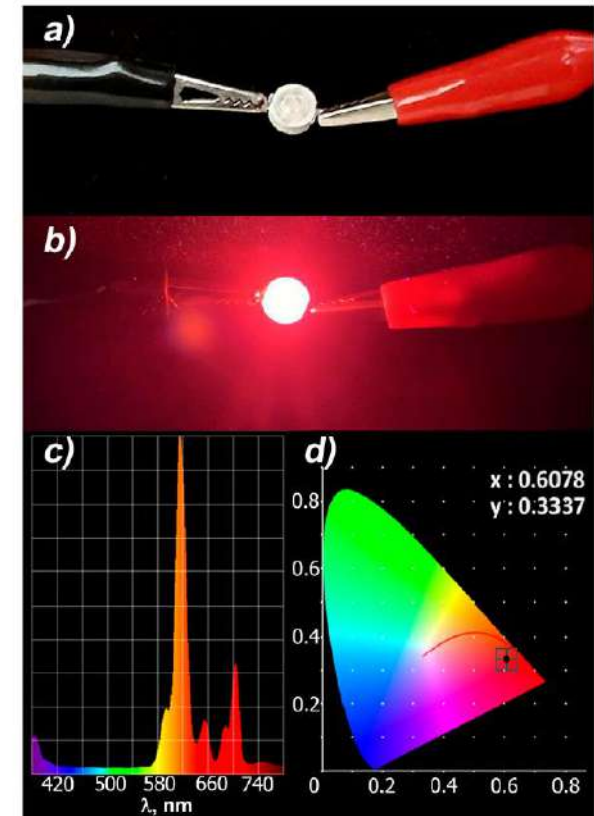
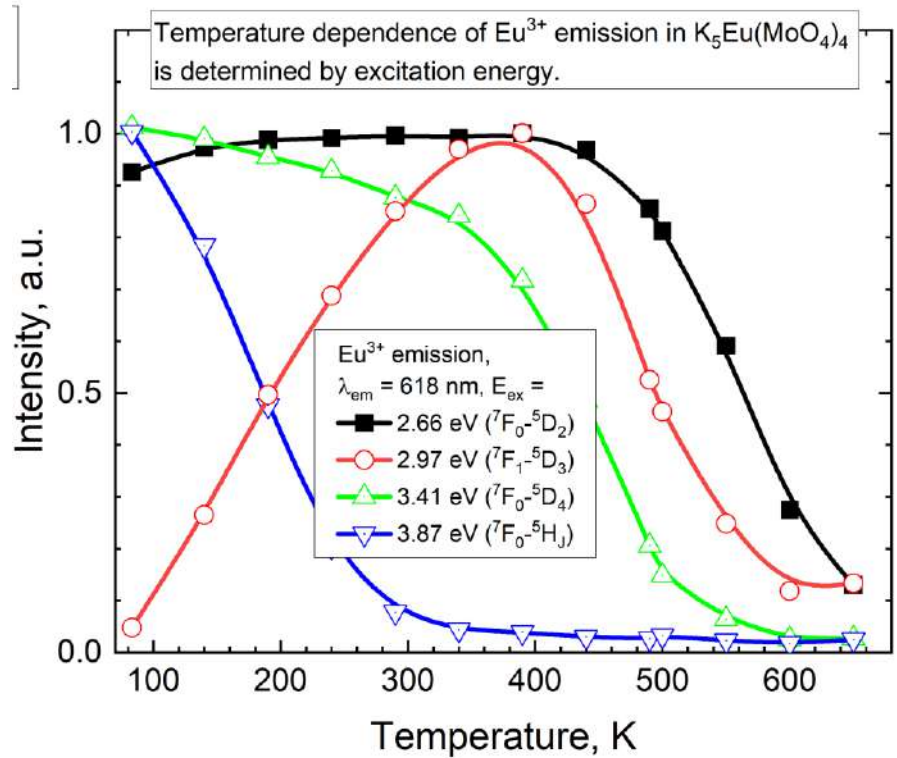


Fig. 10 Images of LED devices using 404 nm UV LED chip combined with $K_5Eu(MoO_4)_4$ phosphor switched off (a) and switched on (b). EL spectra (c) and CIE coordinates (d) of the fabricated LED device.

Люминофоры на основе $K_5Eu(MoO_4)_4$ для белых светодиодов



- Проведено моделирование температурной зависимости кинетик затухания люминесценции Eu^{3+} . Проанализированы процессы релаксации электронов на нижний возбужденный терм 5D_0 , а также термического заселения вышележащего уровня 5D_1 при изменении температуры в диапазоне 80-600 К.

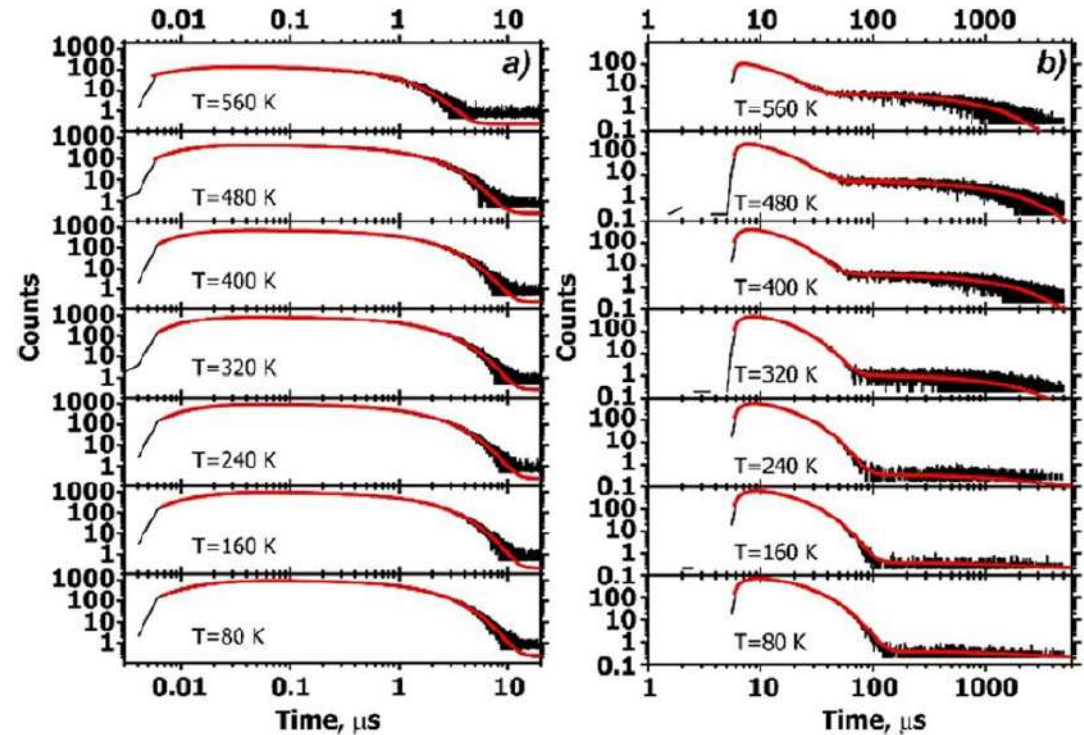
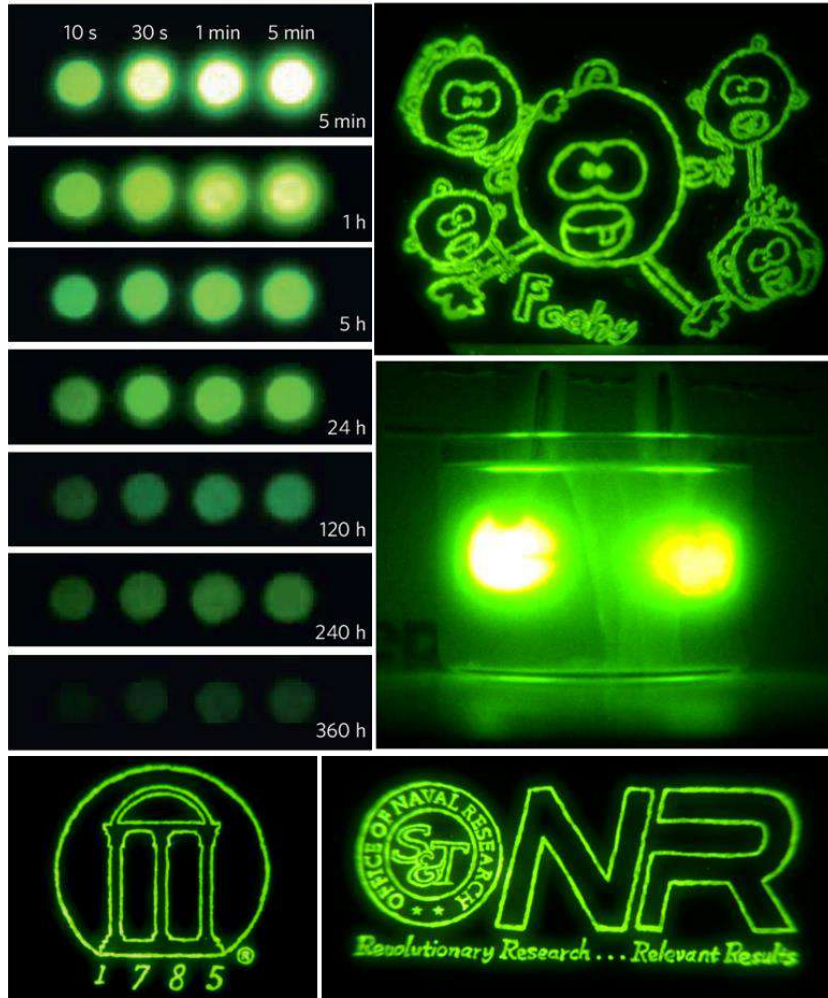


Fig. 7 Decay kinetics of the Eu^{3+} emission from the 5D_0 (a) and 5D_1 (b) terms at different temperatures, $\lambda_{ex} = 395 \text{ nm}$. The experimental data are presented with black line and the fit is presented with red line.

- Температурная стабильность свечения зависит от энергии возбуждения, что связано с особенностями переноса энергии от MoO_4 комплексов на ионы Eu^{3+} , а также перераспределением заселенности 7F_J термов с температурой.

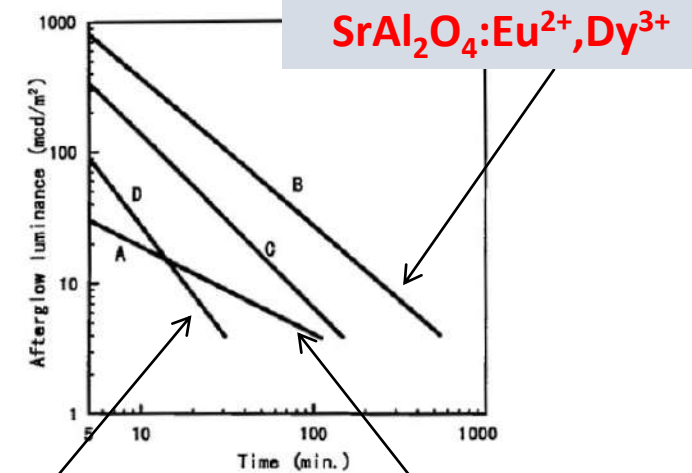
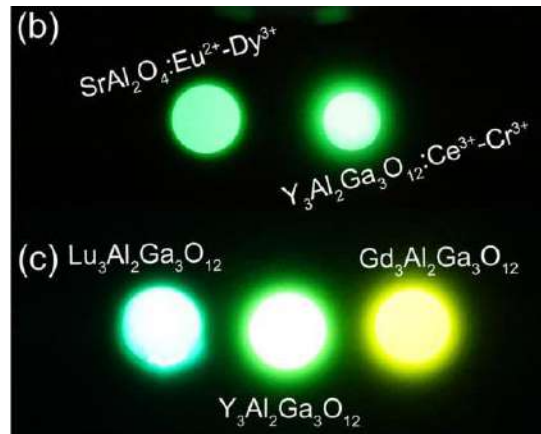
Результаты исследования опубликованы в статьях D. Spassky, A. Vasil'ev, M.U. Jamal, et al, **CrystEngCom**, (2024); S.M. Posokhova, V.A. Morozov, D.V. Deyneko, B.S. Redkin, D.A. Spassky, et al, **CrystEngComm** 25 (2023) 835-847; S.M. Posokhova, V.A. Morozov, E.M, Zonov, D.V. Deyneko, D.A. Spassky, et al, **CrystEngComm** 25 (2023) 4822-4833.

Люминофоры с длительным послесвечением на основе $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$



Nature Materials **11**, 58-63 (2012)

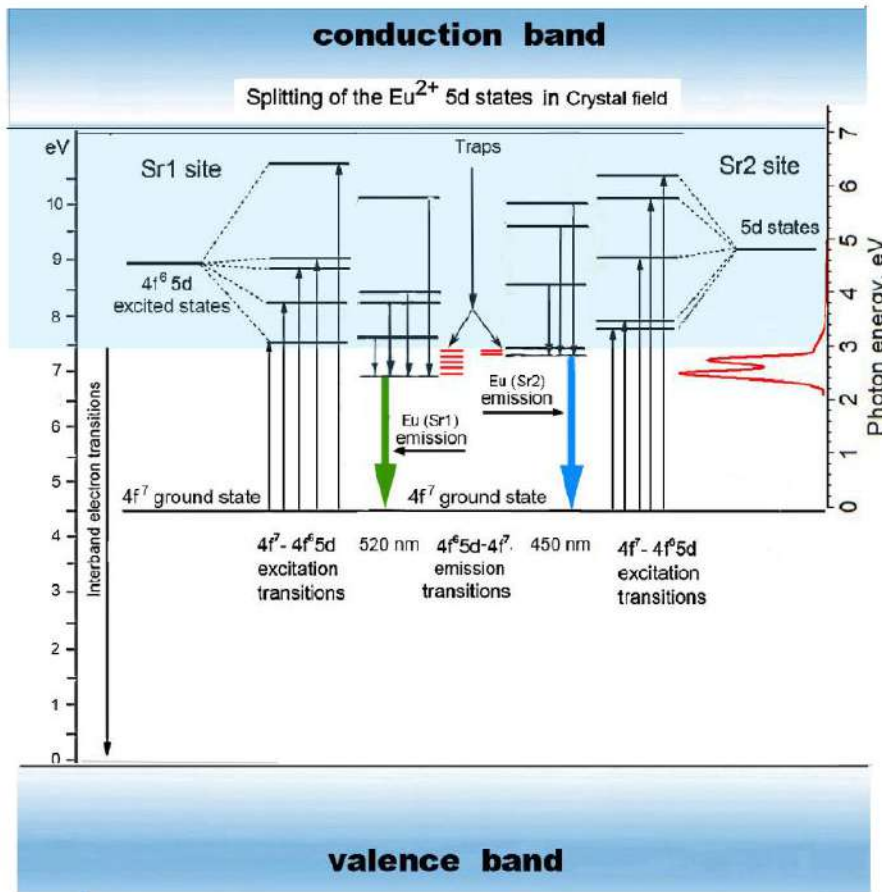
- Люминесценция с длительным послесвечением - явление длительного (часы, дни) свечения фосфоров после облучения фотонами УФ спектрального диапазона.
- В 1996 году был открыт новый фосфор с длительным послесвечением $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$, который в разы превосходил по своим свойствам ранее известные фосфоры.
- Однако, механизм запасаения света до конца не выяснен. При этом, положение энергетических уровней активатора относительно состояний энергетических зон играет важную роль для процессов переноса энергии и запасаения световой суммы.
- Люминесцентные свойства нелегированных кристаллов SrAl_2O_4 мало исследованы.



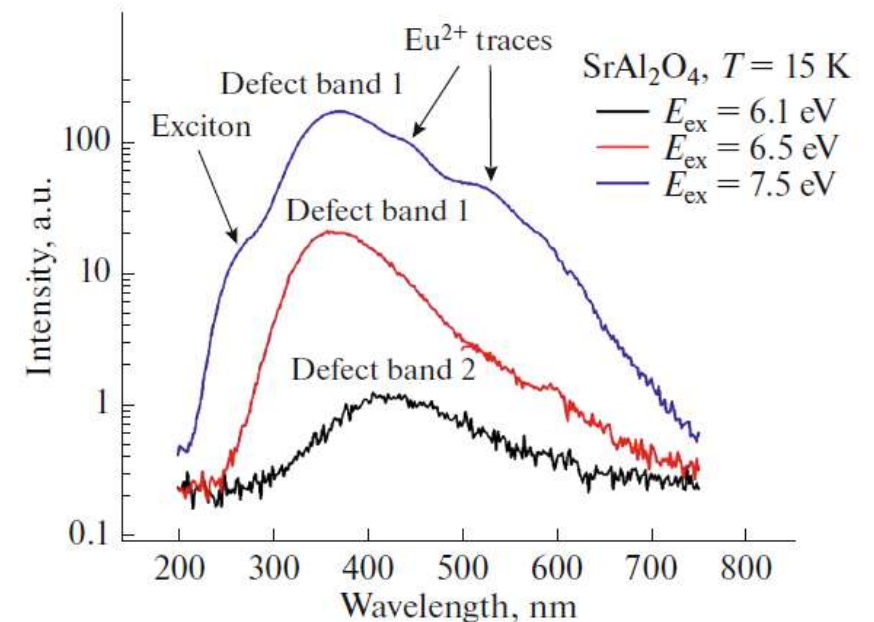
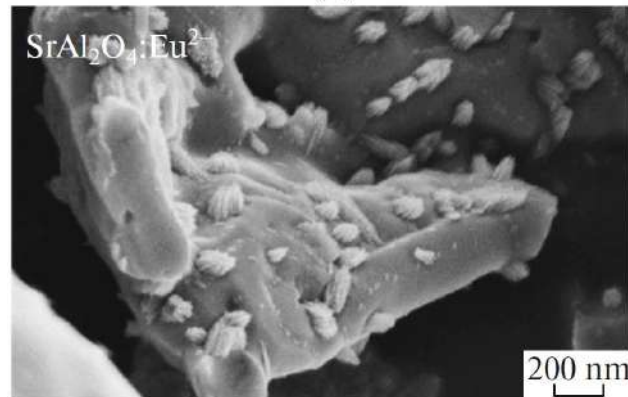
ZnS:Cu,Co

$\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$

Люминофоры с длительным послесвечением на основе $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$



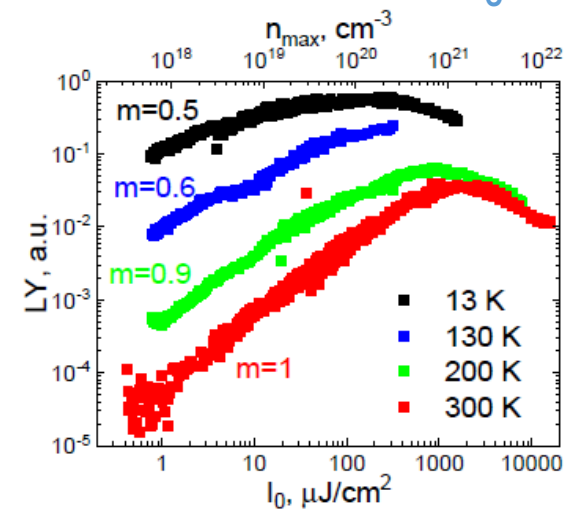
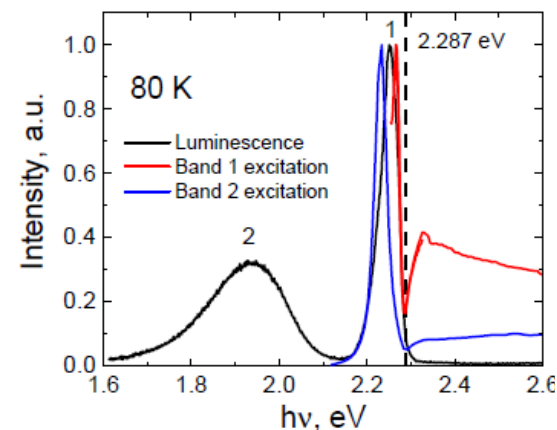
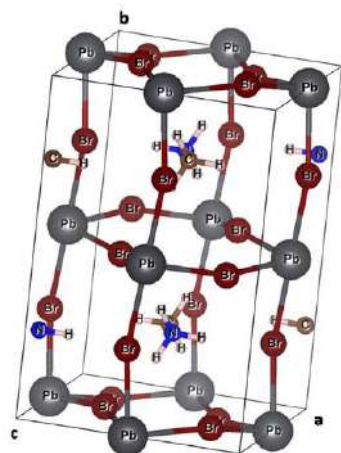
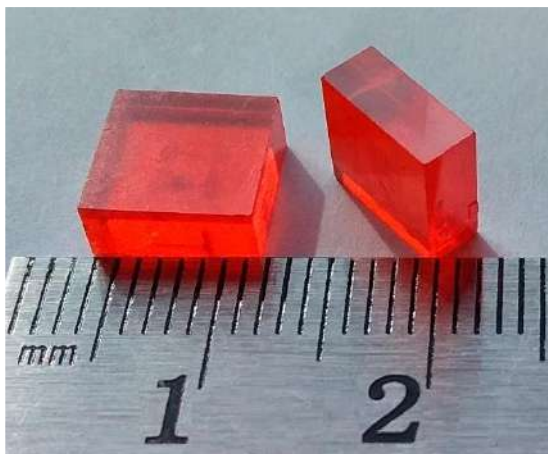
- С использованием синхротронного излучения проведены исследования люминесцентных свойств как беспримесных, так и активированных ионами Eu^{2+} образцов SrAl_2O_4 .
- Определена природа полос свечения в беспримесных образцах, в частности, обнаружена полоса собственной люминесценции автолокализованных экситонов при 250 нм, а также полос, связанных со свечением дефектов при 370 и 403 нм.
- Представлена схема, описывающая положение расщепленных кристаллическим полем энергетических уровней Eu^{2+} относительно дна зоны проводимости и потолка валентной зоны.



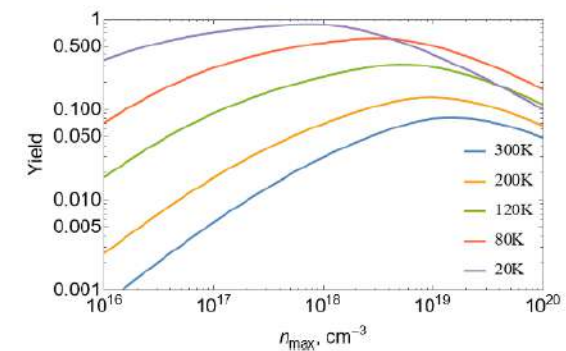
➤ Результаты исследования опубликованы в статьях **M. Nazarov, D. Spassky, Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques**, 17 (2023) pp. 1148–1155.; **M. Nazarov, D. Spassky, M.G. Brik, V. Tsukerblat, Optical Materials**, 145 (2023) 114377.

Органо-неорганический метил-аммониевый свинцово-галогенидный перовскит $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (MAPbBr₃) как сверхбыстрый сцинтиллятор и материал для солнечных батарей

Исследование зависимости от плотности возбуждения с помощью люминесцентного z-скана (3-я гармоника Ti:Sapphire лазера) и построение модели процессов
 Линейный рост выхода с плотностью возбуждения I_0
 = квадратичная зависимость интенсивности свечения от I_0



(a) Luminescence and luminescence excitation spectra of MAPbBr₃ excited with Xe-lamp at 80 K (for luminescence spectrum $h\nu_{\text{exc}} = 3$ eV). All presented spectra were divided by their maximum intensity; (b) Excitation density dependence of relative light yield at different temperatures; m stands for the power index in the dependence $\text{LY} \sim (I_0)^m$; (c) simulation of panel (b) data using rate equations

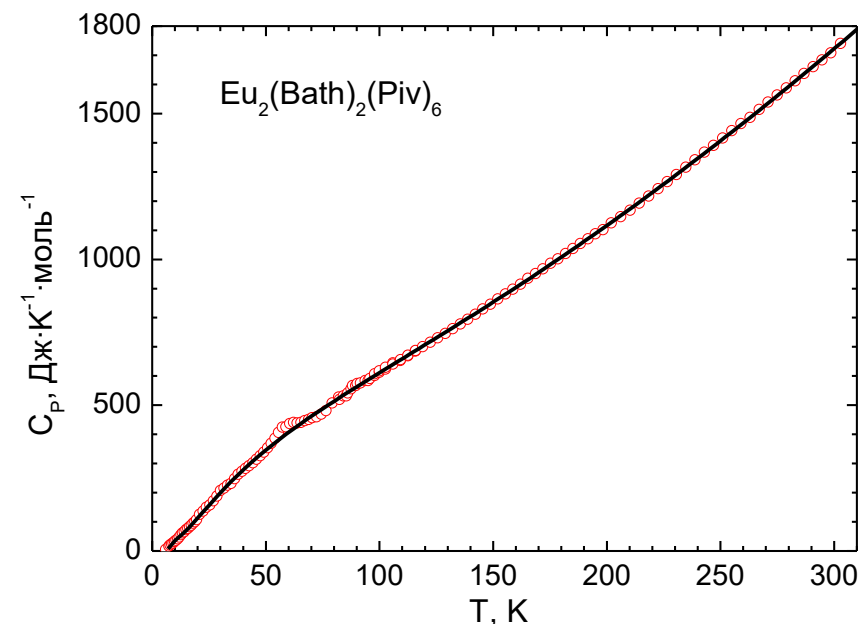
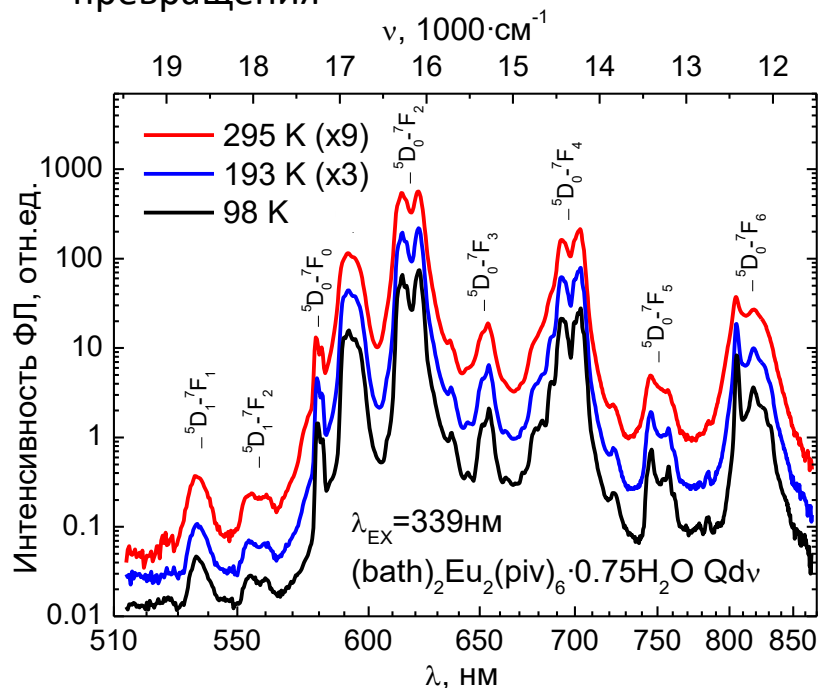


Belsky A.N., Fedorov N.A., Frolov I.A., Kamenskikh I.A., Martin P., Rubtsova E.D., Shpinkov I.N., Spassky D.A., Vasil'ev A.N., Zadneprovsky B.I., Excitation Density Effects in the Luminescence Yield and Kinetics of MAPbBr₃ Single Crystals, *Crystals*, 13, pp. 1142-1142 (2023)

Низкотемпературная стабильность ФЛ биядерного металл-органического комплекса $[\text{Eu}_2(\text{Bath})_2(\text{Piv})_6]$

Перспективный функциональный компонент новых люминесцентных материалов в интервале температур 98–295 К за счет высокого значения квантового выхода (58.6%) и возможности изготовления люминесцентных плёнок методом вакуумного напыления.

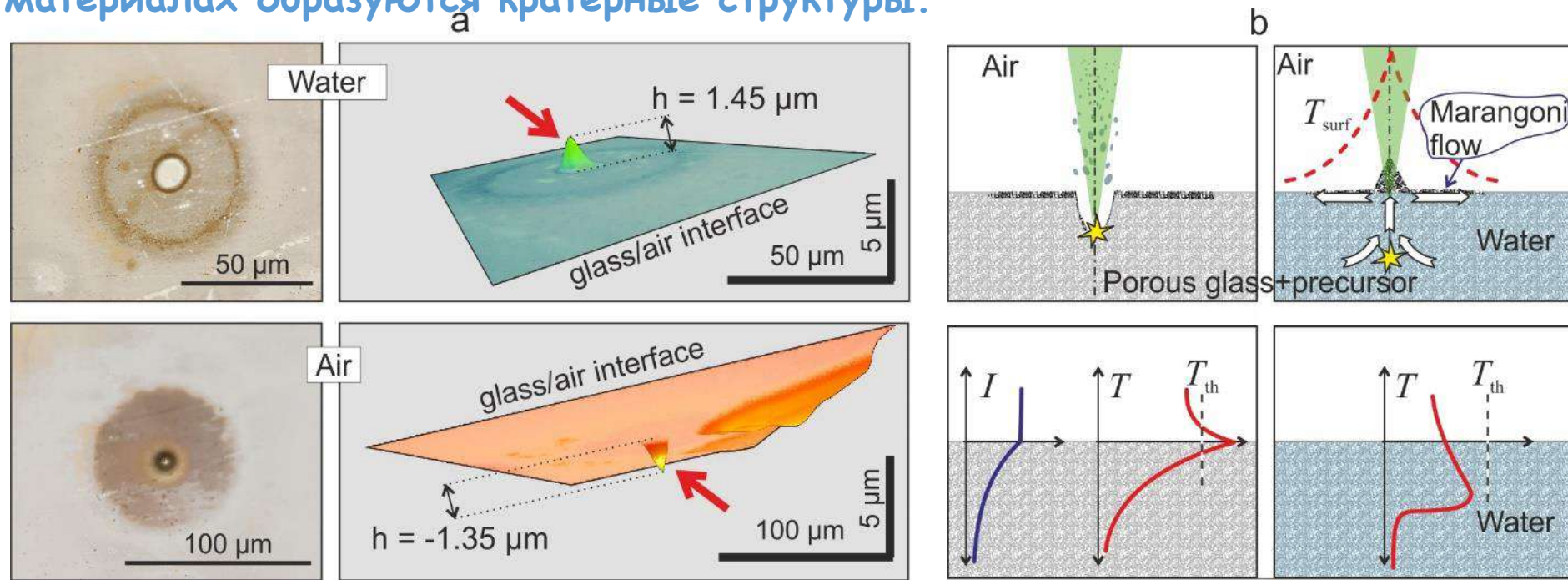
- Получена температурная зависимость теплоёмкости в интервале температур 6–303 К
- В диапазоне 77–303 К отсутствуют фазовые превращения



- В интервале 98–295 К соотношение интенсивностей полос ФЛ комплекса не изменяется
- В данном интервале интенсивность ФЛ полос Eu^{3+} изменяется не более чем на 7%

Формирование микроструктур из наночастиц Ag под действием фемтосекундного лазерного излучения в пористых стеклах с серебросодержащими молекулами

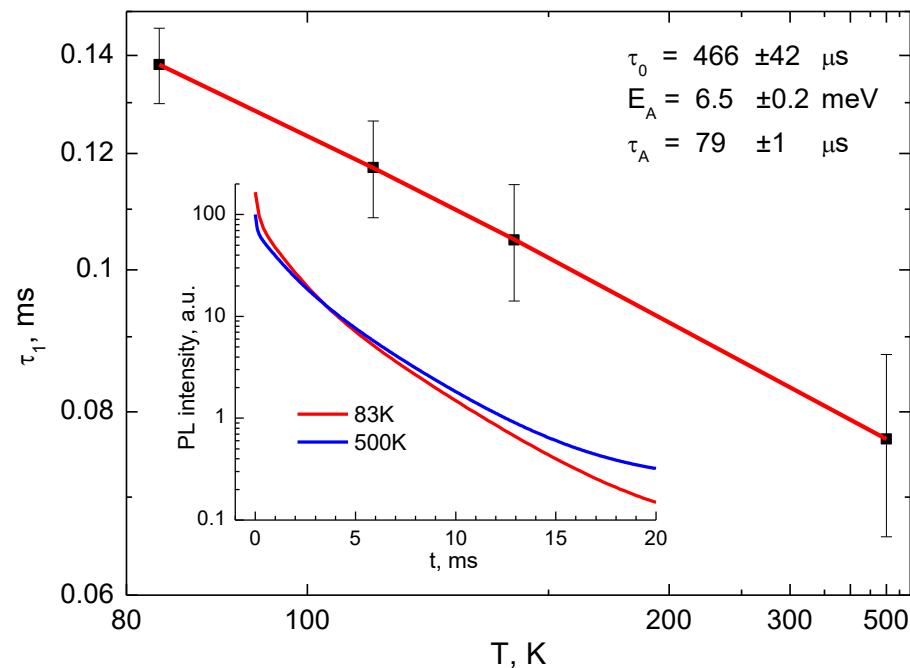
При фемтосекундном лазерном облучении таких материалов, импрегнированных прекурсором серебра, в водной среде образуются кольцевые и фрактальные структуры, а в центре может формироваться конусообразный выступ, в состав которого входят наночастицы серебра. В лазерных абляционных процессах в присутствии воздушной атмосферы в большинстве известных твердых материалах образуются кратерные структуры.



Особенности морфологии микроструктур на поверхности нанопористого стекла (НПС) при точечном лазерном воздействии в водной и воздушных средах. (a) – 2D и 3D оптические изображения микроструктур. (b) - модель, иллюстрирующая процессы, которые приводят к образованию кратера в воздушной среде и конусообразного выступа в водной среде. Схематично показаны профили интенсивности излучения I , температуры T и температуры поверхности T_{surf} , вертикальной пунктирной линией отмечен порог абляции T_{th} , белыми стрелками показаны потоки жидкости. Звездочкой отмечены места в НПС с максимальной температурой.

Е.О.Епифанов, А.О.Рыбалтовский, В.И.Юсупов, С.А.Минаева, С.С.Федотов, В.Н. Сигаев, Н.В. Минаев, Фемтосекундный лазерный микроинжиниринг серебро-содержащих нанопористых кварцевых стекол, *Письма в ЖТФ*, 2024 (в печати)

Исследование гадолиний-содержащих кварцевых заготовок для световодов для регистрации импульсного рентгеновского и синхротронного излучения



Кинетики затухания коротковолновой (315nm) люминесценции ионов Gd³⁺ в сердцевине кварцевых заготовок для волоконных световодов, синтезированных методом плазмохимии в присутствии фтора и зависимость от температуры быстрой компоненты свечения.

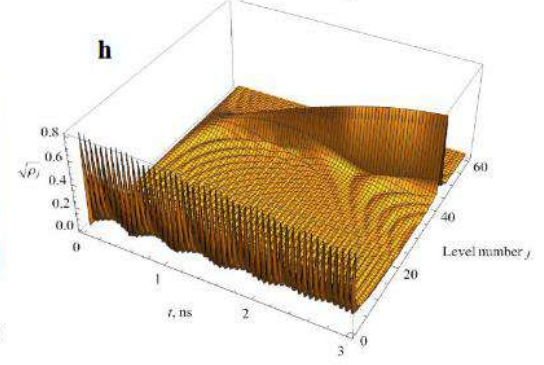
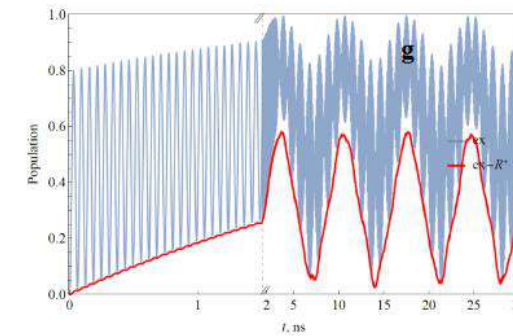
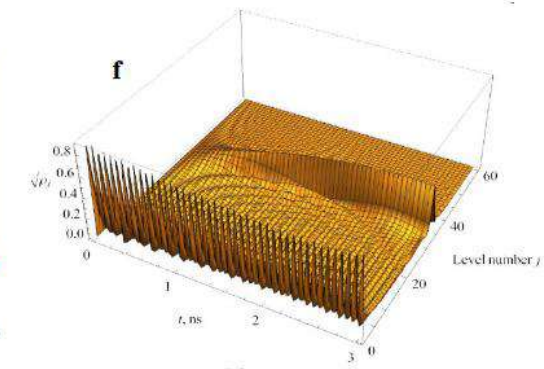
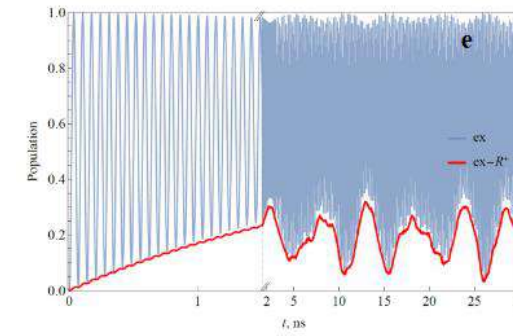
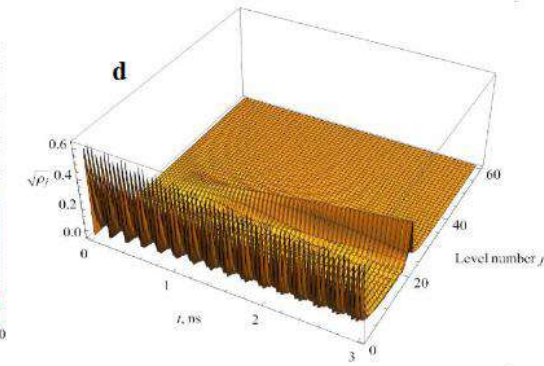
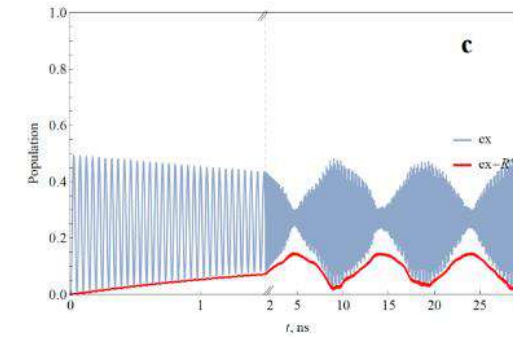
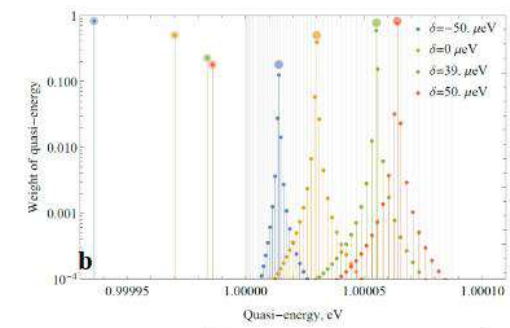
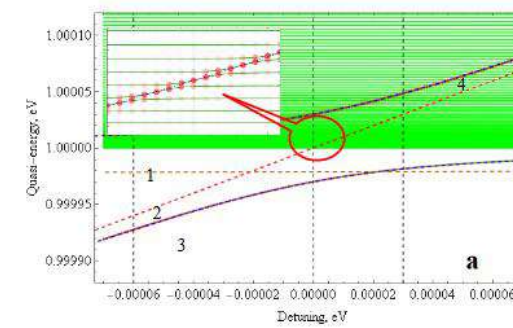
Исследование предельных параметров работы лазерных гироскопов на кольцевых лазерах со встречными волнами

Теоретически исследован гистерезис ширины области захвата в He-Ne кольцевом лазере. Предложена новая модель, объясняющая возникновение гистерезиса при учете дополнительной связи встречных волн за счет их дифракции на поглощающих решетках, наведенных в зеркалах резонатора. Результаты численного моделирования, проведенного на основе предложенной модели, показали наличие широких областей гистерезиса зоны захвата. Исследована зависимость ширины области гистерезиса от превышения уровня накачки над порогом генерации.

Lariontsev E., Hysteresis of lock-in range in a He-Ne ring laser gyroscope, *Applied Optics*, v. 62, p. 5135-5138 (2023)

Взаимодействие одного и двух фотонов моды, сильно связанной с экситонами Френкеля в 1D и 2D наноструктурах

Заселение состояний экситонов со временем в случае 1D цепочки из 20000 атомов с диполь-дипольным взаимодействием между ними в зависимости от расстройки



Rose H., Vasil'ev A.N., Tikhonova O.V., Meier T., Sharapova P.R., Quantum-optical excitations of semiconductor nanostructures in a microcavity using a two-band model and a single-mode quantum field, *Physical Review A*, v. 107, p. 013703 (2023)
Tikhonova O.V., Vasil'ev A.N., Effects of spatial quantization and Rabi-shifted resonances in single and double excitation of quantum wells and wires induced by few-photon optical field, *Journal of Physics Condensed Matter*, v. 35, p. 115301 (2023)

Благодарю за внимание