

Сборник тезисов докладов участников
III международной молодежной конференции

ФОТОНИЦА-2023

Санкт-Петербургский государственный
университет



27 октября 2023

В данном сборнике представлены тезисы III Международной молодежной конференции Фотоника-2023, прошедшей в онлайн формате 27 октября 2023 года. Тезисы докладов охватывают широкий спектр направлений современной фотоники: квантовые ямы и точки, эксфолиация двумерных перовскитов, давыдовское расщепление, галогенидные перовскиты и многое другое. Основной целью конференции является привлечение студентов и аспирантов к исследовательской и проектной деятельности.

Тематика конференции

- Энергетическая фотоника
- Информационная фотоника
- Фундаментальные вопросы взаимодействия света с веществом
- Химия и нанотехнологии в фотонике

Программный комитет

Председатель – Стомпос Константинос, руководитель Лаборатории кристаллофотоники СПбГУ

Чижов Юрий Владимирович, д. ф-м. н., профессор СПбГУ

Емелин Алексей Владимирович, д. ф-м. н., профессор СПбГУ

Капитонов Юрий Владимирович, к. ф-м. н., доцент СПбГУ

Организационный комитет

Капитонов Ю. В., yury.kapitonov@spbu.ru

Теслина П. П., polina.teslina@yandex.ru

Конференция проведена в соответствии с приказом СПбГУ 8142/1 от 05.06.2023 в рамках проекта "Создание лаборатории кристаллофотоники" по соглашению №075-15-2022-1112 от 30.06.2022.

Программа мероприятия		
9:50	Открытие конференции	
10:00	Мурзин Алексей	Дефектно-связанные состояния в монокристаллах MAPbI_3
10:15	Самсонова Анна	Внутренние колебания органических катионов-свидетелей в гибридных галогенидных перовскитах
10:30	Бутюгина Анна	Когерентная оптическая динамика экситонов в широкой квантовой яме
10:45	Барахоева Ксения	ИК-спектроскопическое исследование адсорбционных свойств азидоводородной кислоты HN_3 на TiO_2 и морденитах
11:00	Песцов Олег	Инициирование процесса разложения адсорбированного озона резонансным лазерным излучением
11:15	Кофе-брейк	
11:30	Катаева Татьяна	Исследование давидовского расщепления в ИК спектрах отражения/поглощения кристаллической пленки CO_2
11:45	Бакиев Таир	Исследование свойств планарных гетероструктур $\text{BiVO}_4\text{-Cu}_2\text{O}$
12:00	Мартынович Михаил	Фотостимулированное дефектообразование в галогенидных перовскитах
12:15	Козлов Вадим	Спонтанный шум двойного лучепреломления в стеклах, легированных редкоземельными элементами
12:30	Николай Киреев	Обработка дифрактограмм в группе оптических исследований
12:45	Обед	
14:00	Проф. Константинос Стомпус, руководитель Лаборатории кристаллофотоники СПбГУ Structure-Property Relationships in Halide perovskites: from materials to applications	
14:30	Назаров Роман	Устойчивые свободные экситоны в тонких пленках галогенидного перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$
14:45	Теслина Полина	Эксфолиация двумерных галогенидных перовскитов
15:00	Михелева Алена	Исследование реакции фотовосстановления CO_2 на поверхности оксидов BiVO_4 , CuBi_2O_4 , $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{BiVO}_4$
15:15	Сатикова Елизавета	Измерение энтальпии адсорбции CO на мордените методом ИК-Фурье спектроскопии
15:30	Максимов Матвей	Микрофотолюминесцентный анализ дефектов в кристаллах $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$
15:45	Башегурова Елена	Оптическая спектроскопия квантовых точек GaAs/AlGaAs
16:00	Закрытие конференции	

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПЛАНАРНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР BiVO₄-Cu₂O

Бакиев Т. В., Мурашкина А. А.

Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет, кафедра фотоники

В последнее время основные исследования в области фотоэлектрохимии ориентированы на повышение активности и спектральной чувствительности фотоактивных материалов. В рамках этого направления наиболее перспективным подходом является создание фотоактивных материалов на основе полупроводниковых гетероструктур. Фотоэлектрохимические гетероструктурные системы могут быть созданы из планарно расположенных двух или более фотоактивных полупроводниковых материалов, взаимодействующих при их фотовозбуждении посредством передачи энергии/заряда.

Целью представляемой работы было формирование и характеристика одно- и двух-компонентных электродных систем на основе BiVO₄, и Cu₂O, формируемых методами капельного нанесения и электрохимического осаждения медь-содержащих соединений соответственно, на основе из проводящей FTO подложки, а также сравнительное исследование их электрохимического и фотоэлектрохимического поведения.

Рентгенофазовый анализ, а также исследование на СЭМ подтвердили соответствие фазового состава и морфологии поверхности полученных образцов требуемой.

Анализ кривых Мотта-Шоттки показал, что для BiVO₄ характерен n тип проводимости, а для Cu₂O p тип, гетероструктура же имеет проявление обоих типов проводимости в зависимости от поляризации.

On-off зависимости при облучении полным светом ксеноновой лампы демонстрируют повышенный фототок для гетероструктуры (Рис.1).

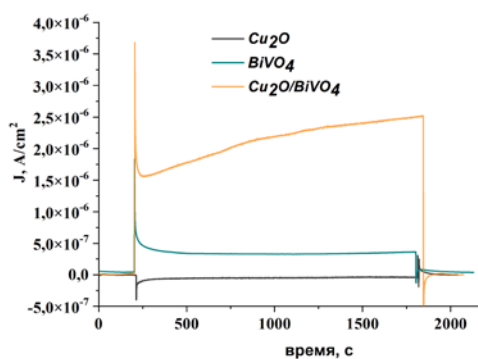


Рис.1

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ «Гетероструктурные материалы для фотоэлектрохимического преобразования солнечной энергии».

Благодарности лаборатории «фотоактивные нанокompозитные материалы», а также РЦ: «нанопотоника», «нанотехнологии», «рентгенодифракционные методы исследования».

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ АЗИДОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ HN_3 НА TiO_2 И МОРДЕНИТАХ

Барахоева К. А., Цыганенко А. А., Шергин Я. В.

Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет, кафедра
фотоники

Применение изотопов в науке и промышленности велико. Например, существует метод «меченых атомов», который используется при исследовании биологических процессов, изучении подземных и поверхностных вод, определении причин и масштаба загрязнения, качественного и количественного состава химических веществ. В связи с этим поиск дешевых и эффективных методов разделения изотопов является весьма актуальным. Одним из перспективных способов разделения изотопов представляется использование резонансного возбуждения лазером колебательных состояний адсорбированных молекул, инициирующего протекание необратимых физических или химических процессов, таких как десорбция, диссоциация, разложение или изомеризация. Попытка осуществления изотопно-селективного разложения адсорбированного озона [1] показала обнадеживающие результаты, однако эффект оказался весьма слабым, что связывают с тем, что возбуждение осуществлялось на частоте составного колебания, тогда как более эффективным могло бы быть воздействие на фундаментальные колебания, частоты которых были бы достаточно далеки от частот колебаний решетки адсорбента.

В данной работе объектом исследования в качестве поверхностного изотопзамещенного соединения была выбрана азидоводородная кислота HN_3 . Одним из ключевых причин выбора этой кислоты являлась ее неустойчивость по отношению к нагреванию высокая реакционная способность. Разработан способ синтеза HN_3 в вакууме. Методом ИК-спектроскопии в широком интервале температур исследована адсорбция молекул HN_3 и DN_3 на диоксиде титана и натриевом мордените. Предварительные результаты ИК-спектроскопического исследования показали, что молекула HN_3 на поверхности адсорбента при температуре выше $-90 \div -80^\circ\text{C}$ адсорбируется сначала в молекулярной форме, а по мере повышения температуры подвергается диссоциации, образуя адсорбированный на поверхности ион N_3^- , сохраняющийся при нагревании до температур около 300°C .

[1] Pestsov O.S., Aminev T.R., and Tsyganenko A.A. // ISSN 0023-1584, Kinetics and Catalysis, 2022. V. 63. No 6. P. 767–774.

ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК GaAs/AlGaAs

Башегурова Е. А., Дерибина Е. И., Капитонов Ю. В.

Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет, кафедра фотоники

Изучение квантовых точек (КТ) на основе GaAs/AlGaAs представляется интересным, потому что значение постоянных решетки материала точки и барьера достаточно близки, что ведет к низкому уровню внутреннего напряжения. Спектр фотолюминесценции (ФЛ) такого образца содержит несколько пиков, связанных с различными гетероструктурами внутри полупроводника. В работе [1] исследовались два спектрально разрешенных ансамбля КТ (точки А и точки В), но их происхождение объяснено не было. В этой работе нам удалось понять взаимосвязь между этими ансамблями. Основная цель исследования: определить, какая часть структуры образца соответствует определенным частям спектра, а также то, как эти объекты расположены относительно друг друга в образце.

На Рис. 1, показаны спектр ФЛ и отражения, на котором можно выделить следующие резонансы (начиная с наименьшей энергии): углеродное загрязнение образца, трехмерный кристалл арсенида галлия, объект исследования – КТ, связанные с ними квантоворазмерные структуры, экситоны тяжелых дырок и экситоны легких дырок в квантовой яме.

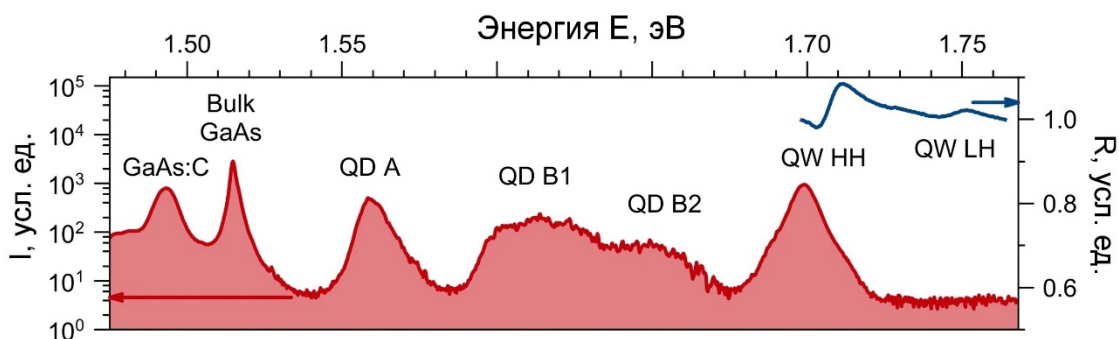


Рис.1. Усредненный спектр ФЛ ($T = 4$ К, красная кривая) и спектр отражения ($T = 10$ К, синяя кривая)

В результате, было получено описание спектра ФЛ полупроводника GaAs/AlGaAs с КТ. Описание спектра из [1] было дополнено, и было определено, что КТ двух типов, на самом деле являются КТ и другими квантоворазмерными структурами, спектры которых коррелируют или антикоррелируют как внутри своих ансамблей, так и со спектром излучения КТ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ проект 19-52-12046 и Министерства науки и высшего образования РФ (Мегагрант № 075-15-2022-1112). Работа выполнена на оборудовании ресурсного центра СПбГУ "Нанофотоника".

[1] Ulhaq A., Duan Q., Zallo E., Ding F., Schmidt O. G., Tartakovskii A. I., Skolnick M. S., and Chekhovich E. A., *Phys. Rev. B*, **93**, 165306, (2016).

КОГЕРЕНТНАЯ ОПТИЧЕСКАЯ ДИНАМИКА ЭКСИТОНОВ В ШИРОКОЙ КВАНТОВОЙ ЯМЕ.

Бутюгина А. А.

Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет, кафедра фотоники

Широкая квантовая яма InGaAs/GaAs, исследуемая в работе, обладает набором энергетических уровней, связанных с квантованием поступательного движения экситона, что является необходимым условием для возникновения квантовых биений – явления, важного для понимания квантовой запутанности, лазерной генерации без инверсии заселенностей и создания ультрабыстрых оптических приборов. Эксперимент по фотонному эху (ФЭ) позволяет наблюдать и изучать интерференцию квантовых состояний, что невозможно с помощью других методов. Из экспериментальных данных следует, что биения, наблюдаемые в работе, связаны с квантовыми биениями в широкой квантовой яме, а не с классической интерференцией света на детекторе сигнала. Это было установлено при помощи анализа временной динамики сигнала ФЭ (рис. 1). Результаты являются важным вкладом в понимание физики широких квантовых ям и могут иметь практические применения при создании долгоживущей оптической памяти на основе эффекта фотонного эха.

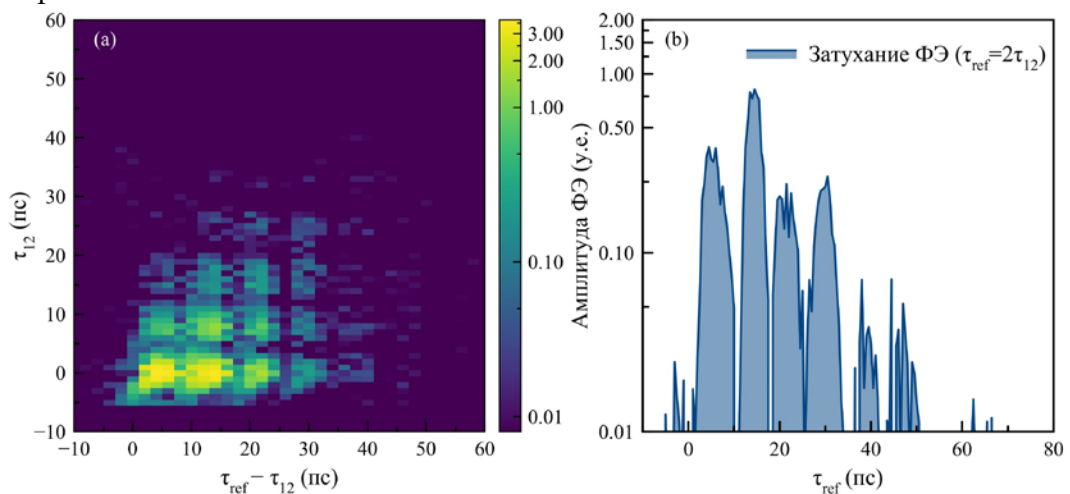


Рис.1. (а) Зависимость амплитуды ФЭ от времени между возбуждающими импульсами τ_{12} и временем детектирования τ_{ref} . (б) Амплитуда ФЭ при различных $\tau_{12} = \tau_{\text{ref}}$

Работа выполнена на оборудовании Ресурсного центра СПбГУ «Нанопотоника». Работа выполнена при поддержке гранта РНФ №22-22-00439.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДАВЫДОВСКОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ В ИК СПЕКТРАХ ОТРАЖЕНИЯ/ПОГЛОЩЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛЕНКИ CO₂

Катаева Т. С., Голубкова О. С., Щепкин Д. Н.

Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет

Давыдовское расщепление – расщепление, которое проявляется на контурах полос в спектрах кристаллов, в элементарных ячейках которых расположено две и более молекул [1]. В настоящем исследовании рассчитывалось Давыдовское расщепление на контурах фундаментальных полос ν_3 и ν_2 в ИК спектрах поглощения/отражения тонкой (2.2мкм) кристаллической пленки CO₂. Расчет компонент Давыдовского расщепления проводился в рамках модели резонансного диполь-дипольного взаимодействия.

Анализ расчетных и экспериментальных данных показал качественное и количественное совпадение для полосы ν_3 в пределах 0,2 см⁻¹, и только качественное совпадение для полосы ν_2 . Природа наблюдаемого расхождения на данный момент не до конца изучена.

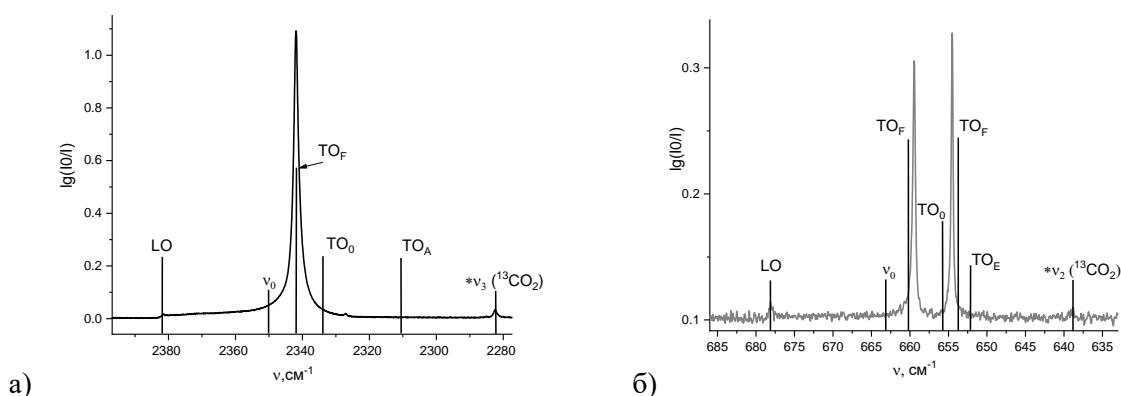


Рис.1. Давыдовское расщепление в расчете (вертикальные линии) и эксперименте (спектр) в контуре полосы ν_3 (а) и ν_2 (б).

[1] Давыдов А. С., Теория твердого тела // изд. "Мир", Москва, Москва, изд. Мир, 1979.

ОБРАБОТКА ДИФРАКТОГРАММ В ГРУППЕ ОПТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Киреев Н. М., Мамаева М. П., Капитонов Ю. В.

Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет, кафедра фотоники

Лаборатория кристаллофотоники сотрудничает с РЦ «Рентгенодифракционные методы исследования» с целью изучения структуры исследуемых образцов. Расшифровка полученных дифрактограмм позволяет узнать, например, какие дефекты или примеси могут иметь место.

Уравнение Брэгга-Вульфа $2d\sin\theta=n\lambda$ лежит в основе спектроскопии рентгеновских лучей и позволяет определить длину волны рентгеновских лучей по углу θ , если известно расстояние между соседними атомными плоскостями в кристалле. Полученный спектр рентгеновской дифракции имеет зависимость интенсивности от двойного угла θ потому что θ – это угол между падающим лучом и кристаллографической плоскостью, а удвоенное θ – это угол между падающим лучом и дифрагировавшим. Кристаллографическая плоскость (плоскость положения атомов в кристалле) характеризуется индексами Миллера.

С 2022 года группа оптических исследований стала проводить расшифровку полученных дифрактограмм самостоятельно. Далее приведён один из примеров.

Об образце: 7 ммоль PbCl_2 и 7 ммоль MgCl_2 были растворены в смеси 5 мл диметилсульфоксида и 5 мл диметилформамида. Смесь была нагрета до 74°C . Спустя 24 часа кристаллы были вытаснены и высушены. На Рис.1 показан результат обработки дифрактограммы.

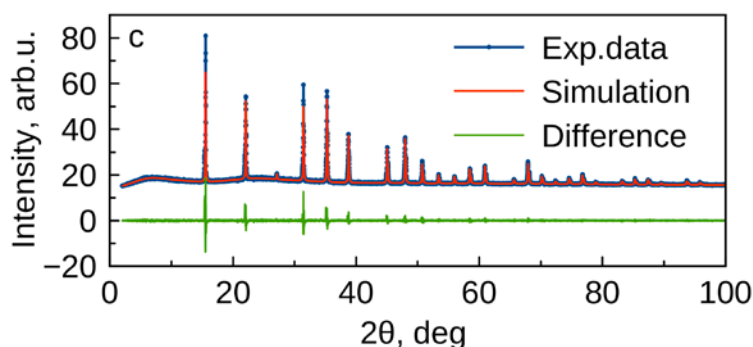


Рис.1. Дифрактограмма порошка MAPbCl_3 , обработанная в Jana2006. Показаны исходный спектр, смоделированный программой на основе известных значений параметров данного образца, и их разность [1].

Работа выполнена на оборудовании ресурсных центров СПбГУ «Нанопотоника» и «Рентгенодифракционные методы исследования» при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Мегагрант № 075-15-2022-1112)

[1] Mariia P. Mamaeva, et al. Free exciton and defect-related states in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ perovskite single crystal. *The Journal of Physical Chemistry C*, ожидается публикации

СПОНТАННЫЙ ШУМ ДВОЙНОГО ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ В СТЕКЛАХ, ЛЕГИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Козлов В. О., Рыжов И. И., Козлов Г. Г., Колобкова Е. В., Запасский В. С.

Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет, кафедра фотоники

В настоящие дни шум в физическом эксперименте стал самостоятельным предметом исследования, несущим ценную информацию. Одним из примеров является активно развивающаяся методика спектроскопии спинового шума (ССШ) [1,2,3,4]. Недавно ССШ была применена к диэлектрическим кристаллам с примесями редкоземельных элементов (РЗЭ) [3,4]. Успешное применение ССШ к кристаллам с РЗЭ-примесями привело нас к идее его применения к легированным редкоземельными элементами стеклам с огромным преобладанием неоднородной ширины внутриконфигурационных оптических переходов над однородной при температурах жидкого гелия [5]. Однако после серии экспериментов мы обнаружили шум в стекле, который не может объясняться спиновым шумом.

В результате мы сообщаем [6] о первом прямом наблюдении спонтанных флуктуаций двойного лучепреломления в стеклах, легированных ионами редкоземельных элементов. Флуктуации наблюдались в стеклах, легированных Nd_3^+ и Yb_3^+ , как поляризационный шум лазерного луча, проходящего через образец в области поглощения РЗЭ ионов. Шум характеризовался плоским (“белым”) спектром в диапазоне частот до 1 ГГц и не проявлял никакой зависимости от магнитного поля. Обнаруженный поляризационный шум интерпретируется в терминах структурной динамики стекол, выявляемой при низких температурах и обычно описываемой в модели туннельных двухуровневых систем. Обнаруженный эффект обеспечивает новый экспериментальный подход к изучению низкотемпературной структурной динамики различных неупорядоченных матриц и взаимодействий примесей с окружающей средой в таких средах.

[1] Alexandrov E. B., Zapassky V. S., JETP **81** 132-138 (1981)

[2] Crooker S. A., Rickel D. G., Balatsky A. V. , Smith D. L., Nature **431** 7004 49–52 (2004)

[3] Kamenskii A. N., Greilich A., Ryzhov I. I. , Kozlov G. G., Bayer M., and Zapasskii V. S., Phys. Rev. Research **2** 023317 (2020)

[4] V. O. Kozlov, N. S. Kuznetsov, D. S. Smirnov, I. I. Ryzhov, G. G. Kozlov and V. S. Zapasskii. Phys. Rev. Lett. **129**, 077401 (2022)

[5] R. M. Shelby, Opt. Lett. **8**, 88 (1983)

[6] V.O. Kozlov, I.I. Ryzhov, G.G. Kozlov, E.V. Kolobkova and V.S. Zapasskii arXiv:2306.09761 [cond-mat.dis-nn] (2023)

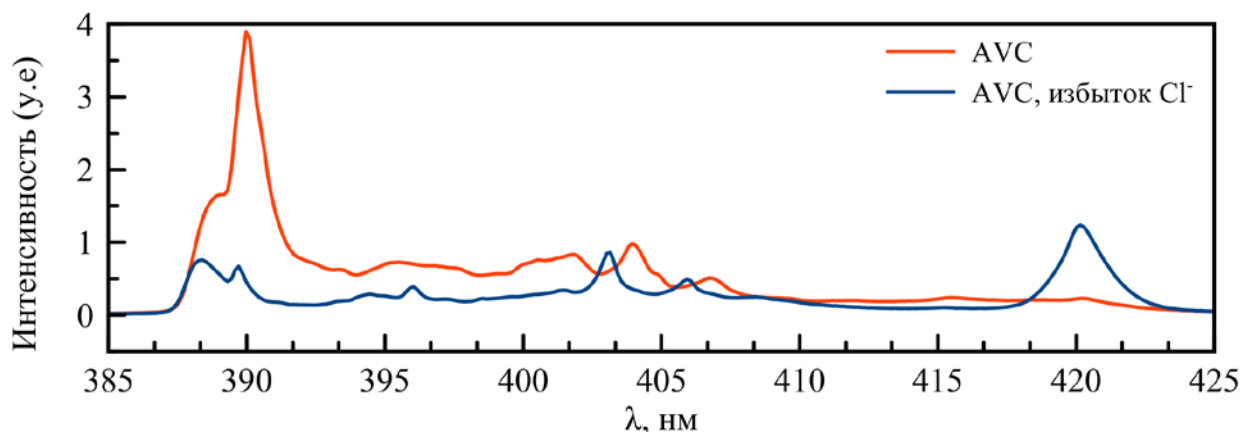
МИКРОФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛАХ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$

Максимов М. А., Мамаева М. П.

Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет, кафедра фотоники

На сегодняшний день галогенидные перовскиты и их низкоразмерные аналоги являются перспективными полупроводниковыми материалами для создания солнечных элементов, светодиодов, лазеров, детекторов и иных оптических устройств. [1]

В настоящей работе исследуется фотолюминесценция как метод спектроскопии дефектов в кристаллах галогенидных перовскитов MAPbCl_3 ($\text{MA}^+ = \text{CH}_3\text{NH}_3^+$) при температуре $T = 4\text{K}$ и оптической накачке пикосекундным импульсным лазером. В ходе работы выращиваются кристаллы MAPbCl_3 методом AVC (Antisolvent Vapor-assisted Crystallization) в стандартных пропорциях 1:1 ($\text{MACl}:\text{PbCl}_2$), а также с добавлением HCl для встраивания избыточных ионов Cl^- в кристаллы. Для характеристики базовых структурных свойств проводится рентгеновская порошковая дифракция (PXRD).



Полученные экспериментальные результаты указывают на возможность определения структурных дефектов в кристаллах MAPbCl_3 по изменению характерных особенностей на спектрах фотолюминесценции.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Мегагрант № 075-15-2022-1112) на оборудовании ресурсного центра СПбГУ "Нанопотоника" и ресурсного центра «Рентгенодифракционные методы исследования».

[1] Murzin, A.O., et al. Diffuse Reflectance Spectroscopy with Dilution: A Powerful Method for Halide Perovskites Study // *Molecules* 2023, 28, 350

ФОТОСТИМУЛИРОВАННОЕ ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ В ГАЛОГЕНИДНЫХ ПЕРОВСКИТАХ

Мартынович М. Д., Емелин А. В., Селиванов Н.И.

Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет,
кафедра фотоники

Работа посвящена исследованию фотостимулированного дефектообразования в номинально чистом перовските MAPbBr_3 , а также в MAPbBr_3 допированном висмутом и серебром (MAPb(Bi)Br_3 и MAPb(Ag)Br_3). Исследование проводилось методом спектроскопии диффузного отражения. В ходе работы с помощью спектрофотометра с интегрирующей сферой были измерены спектры диффузного отражения порошкообразных образцов чистого MAPbBr_3 , а также допированного серебром MAPbBr_3 и допированного висмутом MAPbBr_3 , до и после облучения ртутной лампой в видимом диапазоне длин волн. В дальнейшем эти спектры были пересчитаны в спектры поглощения. Построены разностные спектры, соответствующие поглощению дефектов, и кинетические кривые, выражающие зависимость изменения поглощения от времени облучения. Также в работе проведено сравнение спектров поглощения дефектов и кинетических кривых для MAPbBr_3 и CsPbBr_3 , на основании которого сделаны следующие выводы:

1. Все исследуемые перовскиты характеризуются фотостимулированным дефектообразованием.
2. Кинетика дефектообразования в исследуемых образцах указывает на то, что перовскиты MAPbBr_3 и MAPb(Bi)Br_3 являются фотоустойчивыми материалами, а MAPb(Ag)Br_3 – фоточувствительным материалом.
3. Сравнение с дефектообразованием в CsPbBr_3 позволяет предположить, что наблюдаемые дефекты представляют собой межузельные состояния брома.

Список литературы:

[1] Emeline, A.V., Shurukhina, A.V., Selivanov, N.I., Sharaf, I. M., & Bahnemann, D. W. (2022). Effect of Intrinsic Defects on the Photoluminescence of Pristine and Doped CsPbBr_3 Perovskite. *The Journal of Physical Chemistry C*, 127(1), 842–848.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ФОТОВОССТАНОВЛЕНИЯ CO_2 НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДОВ BiVO_4 , CuBi_2O_4 , $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{BiVO}_4$

Михелева А. Ю., Буланин К. М., Рудакова А. В.

Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет, кафедра фотоники

Была исследована реакция фотовосстановления CO_2 , адсорбированного на поверхность оксидов BiVO_4 , CuBi_2O_4 , а также их композита $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{BiVO}_4$, в зависимости от времени облучения методами ИК спектроскопии и масс-спектрометрии. Было продемонстрировано, что длительное воздействие ультрафиолетового облучения ксеноновой лампы в комбинации с водяным фильтром на исследуемые системы приводит к уменьшению количества газообразного CO_2 и образованию новых продуктов. Вместе с тем с помощью масс-спектрометрического анализа было показано, что возможными продуктами распада и фотовосстановления CO_2 могут выступать компоненты муравьиной кислоты H_2CO_2 и метанола CH_3OH , образование которых носит накопительный характер при увеличении времени УФ облучения. Тем не менее можно утверждать, что наблюдаемый эффект образования новых продуктов при облучении достаточно мал и может зависеть от таких факторов, как изначальное состояние поверхности оксидов.

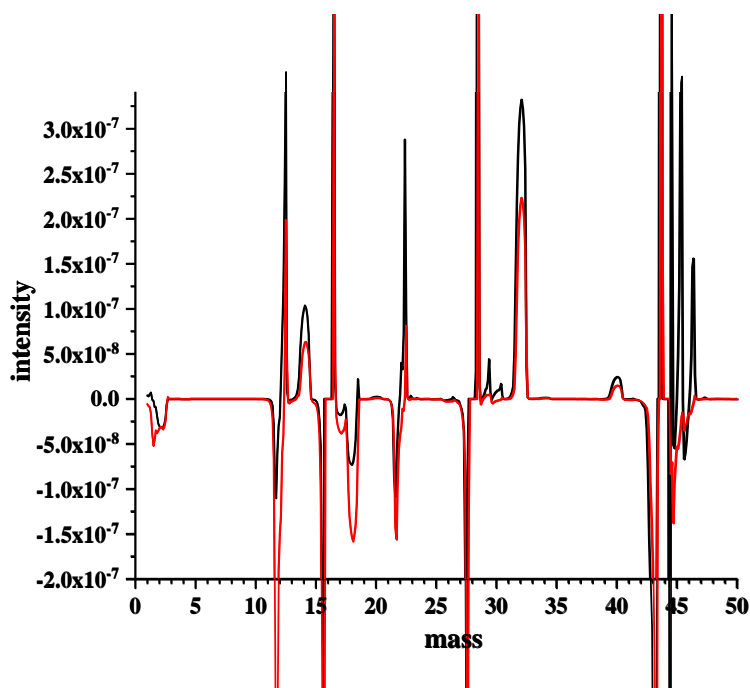


Рисунок 1. Разностные масс-спектры, полученные после длительного УФ облучения образцов CuBi_2O_4 (чёрный, 19 ч, 50 мин) и композита $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{BiVO}_4$ (1:1, красный, 40 ч 25 мин) в присутствии газообразного CO_2

Работа выполнена в рамках грантов ID 94030186 и ID 101693204. Автор выражает благодарность лаборатории «Фотоактивные нанокompозитные материалы», а также ресурсному центру «Нанопотоника».

ДЕФЕКТНО-СВЯЗАННЫЕ ЭКСИТОННЫЕ СОСТОЯНИЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ MgPbI_3

Мурзин А. О., Гриценко В. О., Капитонов Ю. В.

Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет, кафедра
фотоники

В работе исследуются дефектно-связанные экситонные состояния в монокристаллах MgPbI_3 с помощью низкотемпературной спектроскопии фотолюминесценции (ФЛ) и возбуждения ФЛ. Рассматривается влияние интенсивности падающего излучения, пространственного положения возбуждения на образце и температуры образца на его оптические характеристики.

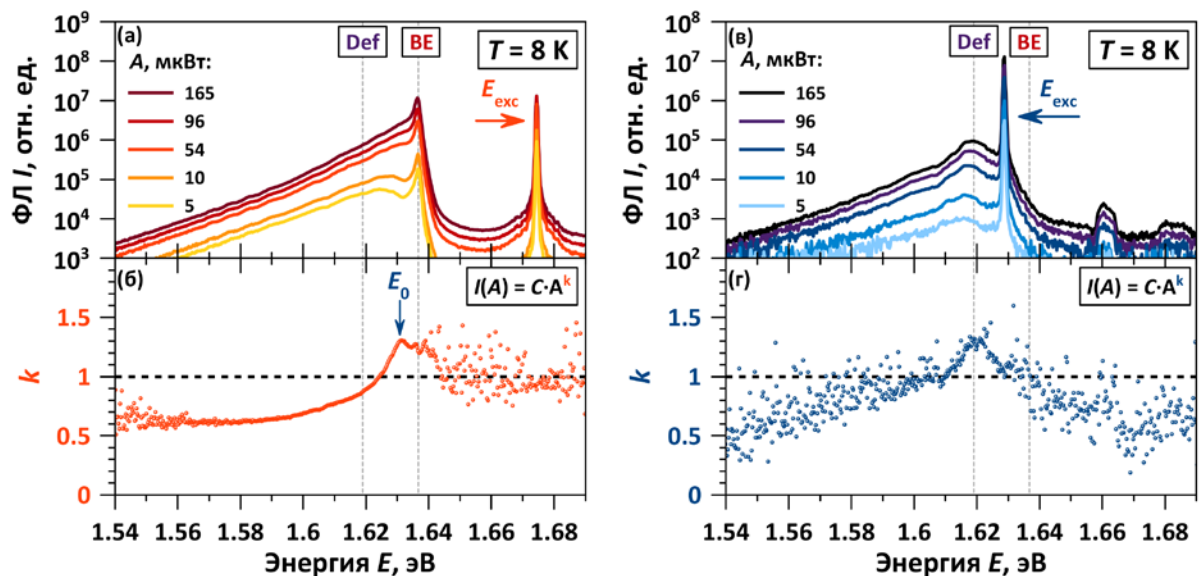


Рис. 1. Зависимости спектров ФЛ $I(E)$ от мощности падающего излучения A при возбуждении кристалла светом с энергией кванта E_{exc} больше BE (а) и меньше (в); (б),(г) аппроксимация функцией $I(E, A) = C \cdot A^k$ спектров ФЛ из (а) и (в) соответственно.

При оптическом возбуждении монокристалла в спектральной области фундаментального поглощения, в спектре ФЛ $I(E)$ наблюдается пик, соответствующий связанному экситону (BE) и спектрально широкая дефектная ФЛ с меньшими энергиями излучения (Рис. 1, (а)). Аппроксимация спектров ФЛ от интенсивности падающего излучения A с помощью степенной функции дает представление о скорости роста ФЛ $k(E)$ (Рис. 1, (б)). При настройке энергии возбуждения на максимум данной зависимости ($E_{\text{ex}} = E_0$) ранее скрытые дефектные состояния проявляются (Рис. 1, (в)). Они меняют вид зависимости $k(E)$ (Рис. 1, (г)), в котором положение максимума совпадает с ФЛ.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Мегагрант № 075-15-2022-1112) на оборудовании ресурсного центра СПбГУ "Нанофотоника".

УСТОЙЧИВЫЕ СВОБОДНЫЕ ЭКСИТОНЫ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ГАЛОГЕНИДНОГО ПЕРОВСКИТА $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

Назаров Р. С., Соловьёв И. А., Капитонов Ю. В.

Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет, кафедра фотоники

Прямозонные полупроводники, обладающие большой силой осциллятора свободного экситонного состояния, весьма перспективны для применения в сверхбыстрой обработке оптических сигналов и оптических вычислениях. Один из таких протоколов для оптических вычислений основан на четырехволновом смешении (ЧВС). В настоящей работе демонстрируется ЧВС в поликристаллических тонких пленках галогенидного перовскита MAPbI_3 ($\text{MA}^+ = \text{CH}_3\text{NH}_3^+$) при низких температурах. При анализе спектроскопии ЧВС, изучении спектров возбуждения фотолюминесценции и сравнении результатов с результатами монокристаллов MAPbI_3 , было обнаружено, что наиболее сильный нелинейный отклик наблюдается при свободном экситонном резонансе и в области неглубоких дефектных состояний. Также было обнаружено наличие ЧВС в геометрии поперечного линейного возбуждения, что указывает на потенциальное участие других нелинейных эффектов. Наблюдение ЧВС от свободных экситонов даже в тонких пленках MAPbI_3 с высокой степенью дефектности демонстрирует устойчивость экситонного резонанса и подчеркивает практические перспективы использования этого материала в оптических вычислениях.

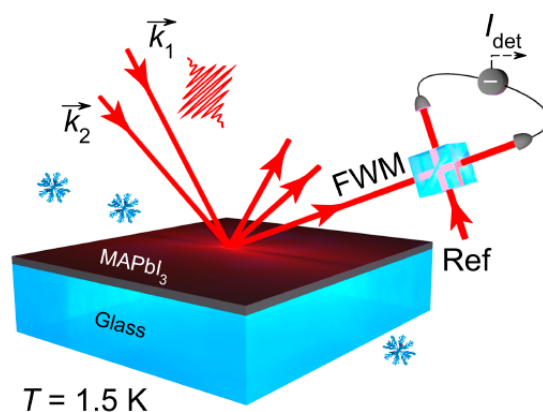


Рис. 1. Схема эксперимента по ЧВС. Два лазерных импульса с разными волновыми векторами k_1 и k_2 падают на тонкую пленку MAPbI_3 .

Работа выполнена на оборудовании Ресурсного центра СПбГУ «Нанопотоника» за счет гранта Российского научного фонда № 22-22-00439.

ИНИЦИИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗЛОЖЕНИЯ АДСОРБИРОВАННОГО ОЗОНА РЕЗОНАНСНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Песцов О. С., Цыганенко А. А.

Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет

Высокая реакционная способность адсорбированного озона позволяет предположить, что резонансное колебательное возбуждение адсорбированных изотопологов (молекул определенного изотопного состава) может привести к их разложению или избирательному взаимодействию с коадсорбированными молекулами. Анализ существующих данных показал, что для инициации таких процессов необходимо выбирать системы, где адсорбированные молекулы слабо связаны с поверхностью, покрытие поверхности должно быть мало, а сам процесс должен являться необратимым [1].

Для исследования воздействия резонансного ИК возбуждения на адсорбированный озон использовалось излучение лазера на частоте составного колебания $\nu_1 + \nu_3$ изотопной смеси O_3 (с 76% содержанием ^{18}O) адсорбированной при 77 К на поверхности высокодисперсного TiO_2 . Было показано, что соотношения интенсивностей полос поглощения изотопологов озона при 1996 и 2022 cm^{-1} изменяется под воздействием лазерного излучения. Облучение в диапазоне частот 2030–2020 cm^{-1} приводит к незначительному, но четко наблюдаемому уменьшению интенсивности полосы 2022 cm^{-1} , на частоте которой осуществляется облучение. При облучении вне полос поглощения озона отношение интенсивностей постепенно возвращается к исходному значению, по-видимому, в результате продолжающейся адсорбции озона.

Полученные данные позволяют сделать вывод, что воздействие резонансного ИК лазерного излучения приводит к преимущественному разложению изотопологов озона, поглощающих на частоте излучения лазера. Слабость наблюдаемого эффекта можно объяснить тем, что частоты валентных колебаний ν_1 и ν_3 близки к частотам колебаний решетки адсорбента, что способствует быстрой релаксации колебательного возбуждения. К тому же высокая интенсивность полос поглощения этих колебаний ведет к эффективному обмену энергией колебательного возбуждения в слое адсорбированных молекул, снижающему изотопную селективность процесса. Более перспективным для разделения изотопов представляется использование молекул, у которых основные частоты колебаний, а не обертона или комбинации лежат в области далекой от частот колебаний решетки адсорбента.

Работа выполнена с использованием оборудования ресурсного центра СПбГУ «Оптические и лазерные методы исследования вещества», при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 23-23-00448.

[1] Tsyganenko A. et al. *Curr. Opin. Chem. Eng.* **2019**, 24, 69–78.

[2] Pestsov O. et al. *Kinet. Catal.* **2022**, 63(6), 793–800.

ВНУТРЕННИЕ КОЛЕБАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КАТИОНОВ-СВИДЕТЕЛЕЙ В ГИБРИДНЫХ ГАЛОГЕНИДНЫХ ПЕРОВСКАТАХ

Самсонова А. Ю., Капитонов Ю. В.

Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет, кафедра фотоники

Органические катионы в гибридных органо-неорганических перовскитах являются свидетелями кристаллического окружения, ориентации кристалла и структурных фазовых переходов. Поведение органических катионов в перовскитах связано с их кристаллической структурой, и информацию о нем можно получить, измеряя внутренние колебания органических катионов. Например, расщепление внутренних колебаний катиона пиридиния PyH^+ в одномерных галогенидных перовскитах PyPbX_3 ($\text{X}^- = \text{I}^-, \text{Br}^-$) указывает на различное кристаллическое окружение для катионов или переключение катиона между неэквивалентными положениями. Измерение поляризационной зависимости комбинационного рассеяния от ориентированного монокристалла перовскита $(3\text{cp})\text{PbBr}_3$ позволяет использовать внутренние колебания катиона 3-цианопиридиния как инструмент для расшифровки колебательной структуры материала. Кроме того, сильно поляризованные внутренние колебания катионов метиламмония MA^+ в спектрах комбинационного рассеяния перовскита MAPbCl_3 могут быть использованы для поиска низкосимметричных доменов различной ориентации и определения поведения катионов MA^+ при фазовых переходах. В нашей работе предлагаются способы изучения кристаллической структуры гибридных галогенидных перовскитов с помощью колебательных свойств органических катионов.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Мегагрант № 075-15-2022-1112) на оборудовании ресурсных центров СПбГУ «Геомодель», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Нанопотоника».

ИЗМЕРЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ АДсорбЦИИ СО НА МОРДЕНИТЕ МЕТОДОМ ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИИ

Сатикова Е. А., Шергин Я. В., Цыганенко А. А.

Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет, кафедра фотоники

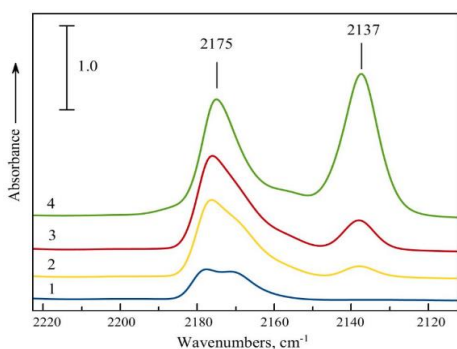


Рис 1. Спектр цеолита после напуска 390 (1), 780 (2), 1060 (3) и 2120 (4) ммоль/г СО

Мордениты широко используются в катализе. В зависимости от соотношения SiO₂/Al₂O₃ (модуля) в морденита, будет варьироваться количество активных центров Льюиса и Бренстеда, что будет отражаться в ИК-спектре при адсорбции молекул СО. В данной работе была численно измерена энтальпия двух форм адсорбированного СО (рис 1) для цеолита (цеолит типа морденит), модуль которого был равен 15. Меняя температуру образца с адсорбированным газом, и зная давление, был получен график зависимости логарифма давления от обратной температуры (рис 2). По наклону прямой были определена энтальпия адсорбции:

$\Delta H = 26 \pm 3$ кДж/моль для полосы частотой 2173 см⁻¹
и $\Delta H = 21 \pm 2$ кДж/моль для полосы частотой 2137 см⁻¹.

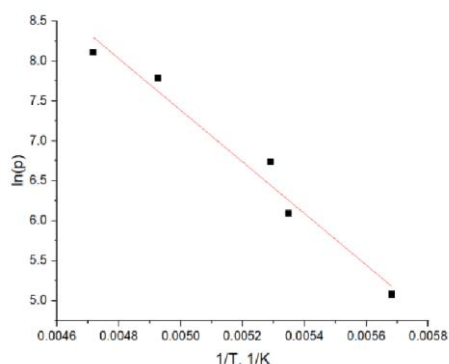


Рис 2. К определению энтальпии для полосы частотой 2173 см⁻¹

ЭКСФОЛИАЦИЯ ДВУМЕРНЫХ ГАЛОГЕНИДНЫХ ПЕРОВСКИТОВ

Теслина П. П., Самсонова А. Ю., Бардакова А. В., Капитонов Ю. В.

Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет, кафедра фотоники

Галогенидные перовскиты являются полупроводниками с уникальными оптическими свойствами, потенциал применения которых варьируется от солнечных батарей и светодиодов до фотодетекторов и лазеров [1]. К особенностям этих материалов относятся экситонное поглощение, возможность настройки ширины запрещенной зоны, а также простота изготовления.

В данной работе исследовались двумерные гибридные галогенидные перовскиты из семейства Раддлесден-Поппер BA_2PbX_4 (BA^+ – бутиламмоний, $X^- = I, Br$). Кристаллическая структура этих материалов представляет собой чередующиеся слои октаэдров $Pb^{2+}X_4$ и катионов бутиламмония. Слабое взаимодействие между катионами бутиламмония позволяет применить метод механической эксфолиации и получать тонкие пластины большой площади. С помощью этого метода были получены микропластины перовскитов, толщина которых была оценена с помощью атомно-силовой и оптической микроскопий и составила от 15 до 407 нм (от 9 до 254 монослоев). Кроме того, ступенчатая структура микропластин позволила выделить перепады высотой 1.6 нм, соответствующей толщине в один монослой.

Применяемый в работе метод получения и характеристики микропластин двумерных гибридных перовскитов открывает возможности для исследования их фундаментальных оптических свойств в зависимости от толщины кристаллов.

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Мегагрант №075-15-2022-1112) на оборудовании РЦ «Геомеодель» и «Нанопотоника».

[1] Lixiu Zhang et al., Nano-Micro Lett, **15**, 177 (2023).