СОДЕРЖАНИЕ

_

_

Том 86, номер 6, 2022

-

Когерентная, нелинейная и квантовая оптика	
О диссипативных солитонах в неравновесных метастабильных средах	
С. В. Сазонов	766
Эффекты квази-фазового согласования в газах при генерации терагерцевого излучения в двухчастотных лазерных полях	
С. Ю. Стремоухов	770
Влияние водно-мицеллярных сред на спектральные и люминесцентные параметры гидрофобных порфиринов	
А. С. Старухин, Ю. Д. Король, Т. А. Павич, А. А. Романенко, И. Л. Гайна	775
Создание и исследование водорастворимых химически связанных комплексов порфиринов с циклосахаридами	
А. С. Старухин, Т. А. Павич, А. А. Романенко, Ю. А. Кальвинковская, С. Б. Бушук, И. Л. Гайна	781
Пленение излучения в трехмерном неупорядоченном атомном ансамбле в волноводе	
А. С. Курапцев, К. А. Баранцев, А. Н. Литвинов, Г. В. Волошин, Мэн Хуэй, И. М. Соколов	787
Световые пули в графеновых системах: от идеальных систем к реальным	
М. Б. Белоненко, Н. Н. Конобеева	792
Бездифракционные импульсы Эйри–Бесселя в фотонном кристалле с углеродными нанотрубками	
Ю. В. Двужилова, И. С. Двужилов, И. А. Челнынцев, Т. Б. Шилов, М. Б. Белоненко	797
Углеродные нанотрубки, допированные бором, как основа для двумерных фотонных кристаллов	
И. В. Запороцкова, Н. П. Борознина, С. В. Борознин, Е. С. Дрючков, Ю. В. Бутенко, М. Б. Белоненко	801
Электротермическая модель сверхпроводникового детектора с разрешением числа фотонов на основе полосок микронной ширины	
М. А. Дрязгов, Ю. П. Корнеева, А. А. Корнеев	806
Лазерная диагностика слабых поляризационных откликов ансамблей наночастиц	
Я. А. Фофанов, В. В. Манойлов, И. В. Заруцкий, А. С. Курапцев	812
Преобразование локализованных состояний при формировании люминесцирующих структур ядро/оболочка на основе квантовых точек Ag ₂ S	
А. С. Перепелица, О. В. Овчинников, М. С. Смирнов, И. Г. Гревцева, Т. С. Кондратенко, С. В. Асланов, С. Ю. Турищев, О. А. Чувенкова, Д. А. Бондаренко	817
Формирование плазмон-экситонных наноструктур при декорировании квантовых точек Ag ₂ S/SiO ₂ наночастицами Au	
И. Г. Гревцева, О. В. Овчинников, М. С. Смирнов, С. А. Тихомиров, А. Н. Понявина, Нгуен Тхань Бинь, Фам Хонг Минь, С. Ю. Турищев, О. А. Чувенкова	823
Сверхбыстрая модификация плазмонного резонанса в эпитаксиальной пленке серебра	
Л. А. Нуртдинова, А. В. Петров, И. В. Янилкин, А. И. Гумаров, Р. В. Юсупов	828
Динамические и квантовые эффекты в кластерных низкоразмерных многослойных твердотельных наноструктурах для элементной базы микро- и наноэлектроники	
С. М. Аракелян, Д. Н. Бухаров, А. О. Кучерик, Т. А. Худайберганов	834

Некогерентное экситонное эхо в слое полупроводниковых квантовых точек CdSe/CdS/ZnS

В. В. Самарцев, Т. Г. Митрофанова, А. П. Сайко, О. Х. Хасанов

Современные нанотехнологии и нанофотоника для науки и производства

841

Деформационное упрочнение в металлах при различных внешних параметрах	
М. М. Аракелян	846
Лазерная абляция металлических мишеней в жидкости цугами наносекундных импульсов	
А. А. Антипов, А. Г. Путилов, А. В. Осипов, А. Е. Шепелев	853
Методы измерения параметров лазерно-индуцированного плазменного канала, образованного фемтосекундным лазерным излучением в среде аргона при различном давлении	
Д. А. Кочуев, А. А. Вознесенская, А. Ф. Галкин, Д. Г. Чкалова, К. С. Хорьков	859
Влияние параметров лазерного воздействия на температуру обрабатываемой поверхности	
А. В. Харькова, А. А. Вознесенская, Д. А. Кочуев, К. С. Хорьков	864
Формирование топологии тонкопленочных структур методом селективной лазерной абляции	
Р. В. Чкалов, Д. Г. Чкалова, Д. А. Кочуев, К. С. Хорьков	869
Нанотехнологические методы в задачах создания современных пьезоэлектрических корректоров волнового фронта	
В. В. Топоровский, А. В. Кудряшов, А. А. Скворцов, В. В. Самаркин, Ю. В. Шелдакова, А. Л. Рукосуев	873
Синтез и спектрально-люминесцентные свойства оптической керамики на основе Y ₂ O ₃ , легированного ионами Er ³⁺	
В. В. Балашов, К. Н. Горбаченя, М. Н. Герке, В. Э. Кисель, С. М. Козлова, Д. А. Кочуев, Н. В. Кулешов, К. В. Лопухин, А. В. Федин, Р. В. Чкалов	879
Термические испытания поверхности диэлектрических материалов плазменным образованием	
Л. В. Фуров	886
Детектирование и компенсация избыточного микродвижения одиночного иона в оптическом стандарте частоты	
Н. А. Павлов, С. В. Чепуров	890
Генерация оптической сетки опорных частот в оптоэлектронном осцилляторе	
В. В. Кулагин, В. В. Валуев, С. М. Конторов, В. Н. Корниенко, Д. А. Прохоров, В. А. Черепенин	895
Фрактальные свойства хиральных дендритов	
Д. Д. Ружицкая, Ю. В. Рыжикова	902
Особенности самофокусировки импульсного терагерцевого излучения со спектром в области аномальной групповой дисперсии диэлектрической среды	
А. А. Дроздов, С. А. Козлов	907

_

Vol. 86, No. 6, 2022

-

Coherent, Nonlinear, and Quantum Optics	
On the dissipative solitons in non-equilibrium metastable media	
S. V. Sazonov	766
Effects of quasi-phase matching in the process of THz radiation generation in gases interacted with two-color laser fields	
S. Yu. Stremoukhov	770
Effect of water-micellar solvents on spectral and photophysical parameters of hydrophobic porphyrins	
A. S. Starukhin, Yu. D. Korol', T. A. Pavich, A. A. Ramanenka, L. I. Gaina	775
Design and study of water-soluble chemically conjugated complexes of porphyrins with cyclosaccharides	
A. S. Starukhin, T. A. Pavich, A. A. Ramanenka, J. A. Kalvinkovskaya, S. B. Bushuk, L. I. Gaina	781
Radiation trapping in a three-dimensional disordered atomic ensemble in a waveguide	
A. S. Kuraptsev, K. A. Barantsev, A. N. Litvinov, G. V. Voloshin, Hui Meng, I. M. Sokolov	787
Light bullets in graphene systems: from perfect systems to real	
M. B. Belonenko, N. N. Konobeeva	792
Diffraction-free Airy-Bessel pulses in a photonic crystal with carbon nanotubes	
Yu. V. Dvuzhilova, I. S. Dvuzhilov, I. A. Chelnyntsev, T. B. Shilov, M. B. Belonenko	797
Carbon nanotubes doped with boron as a basis for two-dimensional photonic crystals	
I. V. Zaporotskova, N. P. Boroznina, S. V. Boroznin, E. S. Drychkov, Y. V. Butenko, M. B. Belonenko	801
Electrothermal model of a superconducting detector with photon number resolution based on micron width strips	
M. A. Dryazgov, Yu. P. Korneeva, A. A. Korneev	806
Laser diagnostics of weak polarization responses of nanoparticle ensembles	
Ya. A. Fofanov, V. V. Manoilov, I. V. Zarutskiy, A. S. Kuraptsev	812
Transformation of trap states at formation of luminescent core/shell nanostructures based on Ag_2S quantum dots	
A. S. Perepelitsa, O. V. Ovchinnikov, M. S. Smirnov, I. G. Grevtseva, T. S. Kondratenko, S. V. Aslanov, S. Yu. Turishchev, O. A. Chuvenkova, D. A. Bondarenko	817
Formation of plasmon-exciton nanostructures at decoration of Ag_2S/SiO_2 quantum dots by Au nanoparticles	
I. G. Grevtseva, O. V. Ovchinnikov, M. S. Smirnov, S. A. Tikhomirov, A. N. Ponyavina, Nguyen Thanh Binh, Pham Hong Minh, S. Yu. Turishchev, O. A. Chuvenkova	823
Ultrafast plasmon resonance modification in epitaxial silver film	
L. A. Nurtdinova, A. V. Petrov, I. V. Yanilkin, A. I. Gumarov, R. V. Yusupov	828
Dynamic and quantum effects in cluster low-dimensional multilayer solid-state nanostructures for development of a basic elements for micro- and nanoelectronics	
S. M. Arakelian, D. N. Bukharov, A. O. Kucherik, T. A. Khudaiberganov	834

Incoherent exciton echo in a layer of CdSe/CdS/ZnS semiconductor quantum dots	
V. V. Samartsev, T. G. Mitrofanova, A. P. Saiko, O. Kh. Khasanov	841
Modern Nanotechnologies and Nanophotonics for Science and Production	
Deformation hardening in metals at various external parameters	
M. M. Arakelyan	846
Laser ablation of metal targets in a liquid by trains of nanosecond pulses	
A. A. Antipov, A. G. Putilov, A. V. Osipov, A. E. Shepelev	853
Methods for measuring parameters of a laser-induced plasma channel formed by femtosecond laser radiation in argon medium at different pressure	
D. A. Kochuev, A. A. Voznesenskaya, A. F. Galkin, D. G. Chkalova, K. S. Khorkov	859
Influence of laser impact parameters on the treated surface temperature	
A. V. Kharkova, A. A. Voznesenskaya, D. A. Kochuev, K. S. Khorkov	864
Formation of thin-film structures topology by selective laser ablation	
R. V. Chkalov, D. G. Chkalova, D. A. Kochuev, K. S. Khorkov	869
Methods of nanotechnology in problems of creating modern piezoelectric wavefront correctors	
V. V. Toporovsky, A. V. Kudryashov, A. A. Skvortsov, V. V. Samarkin, J. V. Sheldakova, A. L. Rukosuev	873
Synthesis and spectral-luminescent properties of optical ceramics based on $\mathrm{Er^{3+}}$ -doped $\mathrm{Y_2O_3}$	
V. V. Balashov, K. N. Gorbachenya, M. N. Gerke, V. E. Kisel, S. M. Kozlova, D. A. Kochuev, N. V. Kuleshov, K. V. Lopukhin, A. V. Fedin, R. V. Chkalov	879
Thermal effects on the surface of the long-lived plasma formation	
L. V. Furov	886
Detection and compensation of the excess ion micromotion in the single ion optical frequency standard	
N. A. Pavlov, S. V. Chepurov	890
Optical reference frequency net generation in optoelectronic oscillator	905
V. V. Kulagin, V. V. Valuev, S. M. Kontorov, V. N. Kornienko, D. A. Prokhorov, V. A. Cherepenin	895
Fractal properties of chiral dendrites	
D. D. Ruzhitskaya, Yu. V. Ryzhikova	902
Features of self-focusing of pulse terahertz radiation with a spectrum in anomalous group-velocity dispersion region of a dielectric medium	
A. A. Drozdov, S. A. Kozlov	907

Когерентная, нелинейная и квантовая оптика

Редакторы тематического выпуска докт. физ.-мат. наук, профессор РАН А. В. Наумов докт. физ.-мат. наук, профессор РАН А. А. Калачев УДК 535.2

О ДИССИПАТИВНЫХ СОЛИТОНАХ В НЕРАВНОВЕСНЫХ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ СРЕДАХ

© 2022 г. С. В. Сазонов^{1, 2, 3, *}

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение

"Национальный исследовательский центр" Курчатовский институт", Москва, Россия ²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова", Москва, Россия ³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

"Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)", Москва, Россия

*E-mail: sazonov.sergey@gmail.com Поступила в редакцию 17.01.2022 г. После доработки 07.02.2022 г. Принята к публикации 21.02.2022 г.

Предложено уравнение для исследования нелинейной динамики локализованных диссипативных предельно коротких структур в неравновесных нерезонансных средах. Длительность данных структур значительно меньше характерного времени релаксации населенности квантовых состояний среды, но может быть сравнима со временем фазовой релаксации. Проанализировано частное решение в виде уединенного униполярного импульса при наложенном ограничении на коэффициенты уравнения. При аналогичных условиях выведено уравнение для огибающей квазимонохроматического импульса и отмечены его отличия от уравнения Гинзбурга–Ландау.

DOI: 10.31857/S0367676522060242

введение

Временные солитоны представляют собой уединенные волны, локализованные в направлении распространения и способные формироваться в нелинейной среде. В оптике временными солитонами могут быть короткие лазерные импульсы. Различают консервативные и диссипативные солитоны.

Для формирования консервативных временных солитонов, помимо нелинейности, необходимо присутствие дисперсии. При этом в среде практически отсутствуют необратимые потери энергии (диссипация). Взаимная компенсация нелинейного самосжатия и дисперсионного расплывания волнового пакета может привести к формированию консервативного солитона.

Для формирования диссипативных солитонов необходимо наличие нелинейного автономного источника энергии и необратимых потерь [1, 2]. Взаимная компенсация притока энергии и ее диссипации способна привести к образованию устойчивой локализованной диссипативной структуры – диссипативного солитона.

К настоящему времени исследовано достаточно много консервативных и диссипативных оптических солитонов. При этом рассмотрены резонансные и нерезонансные солитоны. Нерезонансные временные диссипативные солитоны исследуются обычно на основе обобщенных версий комплексного уравнения Гинзбурга– Ландау (ГЛ) [1–7]. Обычно рассматриваются кубическая нелинейность или совокупность нелинейностей третьей и пятой степеней [3, 8], а также насыщающая нелинейность [1]. При этом неявно предполагается, что временная длительность τ_p солитона превышает как времена фазовой T_2 , так и энергетической T_1 релаксации (релаксации населенностей квантовых состояний).

В твердых телах обычно $T_2 \ll T_1$. Причем отношение T_2/T_1 лежит для различных сред и квантовых переходов в широком интервале значений от 10^{-2} до 10^{-5} [9]. В этой связи возникает вопрос о свойствах диссипативных солитонов, длительности τ_p которых и соответствующие времена наблюдения Δt удовлетворяют условию

$$T_2 \sim \tau_p, \quad \Delta t \ll T_1. \tag{1}$$

В этом случае неравновесная среда не успевает релаксировать к термодинамическому равновесию, но может перейти в другое неравновесное метастабильное состояние. Исследованию диссипативных оптических солитонов, удовлетворяющих условию (1), посвящена настоящая работа.

ОСНОВНОЕ УРАВНЕНИЕ И ЕГО РЕШЕНИЕ В ВИДЕ УНИПОЛЯРНОГО ИМПУЛЬСА

Одной из тенденций развития лазерной физики и нелинейной оптики является создание в лабораторных условиях импульсов все более коротких длительностей. Сегодня уже можно говорить об оптике однопериодных [10] и даже униполярных [11] импульсов. Ниже оба типа сигналов будем называть предельно короткими импульсами (ПКИ). По понятным причинам при исследовании взаимодействия таких импульсов с веществом неприменимо стандартное для квазимонохроматических сигналов приближение медленно меняющихся огибающих. Поэтому необходимо выводить волновые уравнения непосредственно для электрического поля *Е* импульса.

В [12, 13] для электрического поля нерезонансного импульса, распространяющегося в диспергирующей консервативной нелинейной среде при условии $\omega_0 \tau_p \ge 1$ (ω_0 – характерная частота задействованных квантовых переходов) было получено модифицированное уравнение Кортевега—де Вриза (МКдВ). В работах [14, 15] было показано, что динамика нерезонансного ПКИ в неравновесной среде, длительность которого значительно превышает время T_2 , но гораздо меньше времени T_1 , описывается уравнением диффузии с нелинейным нелокальным источником.

Левая часть неравенства (1) соответствует ситуации, когда длительность ПКИ может быть порядка T_2 . В этих условиях следует учитывать как дисперсионные эффекты, которыми пренебрегалось в [14, 15], так и диссипативные процессы, обусловленные фазовой релаксацией и оставленные за рамками рассмотрения в [12, 13]. В результате для импульса, распространяющегося вдоль оси z, будем иметь уравнение вида

$$\frac{\partial E}{\partial z} = \alpha \frac{\partial}{\partial \tau} \left(E \int_{-\infty}^{\tau} E^2 d\tau' \right) +$$

$$+ \beta E^2 \frac{\partial E}{\partial \tau} + \gamma \frac{\partial^2 E}{\partial \tau^2} + \sigma \frac{\partial^3 E}{\partial \tau^3}.$$
(2)

Здесь $\tau = t - n_0 z/c$ — "бегущее" время, *c* — скорость света в вакууме, n_0 — безынерционный показатель преломления среды, которая характеризуется также коэффициентами α , β , γ и σ ; при этом $\gamma \sim \sigma/T_2$, $\alpha \sim \beta/T_2$.

Важно заметить, что при нормальной (не инверсной) заселенности квантовых состояний атомов среды коэффициенты α, β, γ и σ положительны. В случае же инверсной населенности они отрицательны.

Уравнение (2) справедливо как для импульсов в двухуровневой, так и в многоуровневой среде. Так как здесь нет принципиальных различий, то в целях простоты выпишем выражение для динамики разности населенностей *W* двухуровневых атомов, сопровождающей распространение ПКИ:

$$W = W_{-\infty} \left[1 - 2 \left(\frac{d}{\hbar \omega_0} \right)^2 \left(\frac{2}{T_2} \int_{-\infty}^t E^2 dt' + E^2 \right) \right].$$
(3)

Здесь $W_{-\infty}$ — начальная (при $t = -\infty$) разность населенностей (при инверсной начальной населенности $W_{-\infty} > 0$, при нормальной — $W_{-\infty} < 0$), d дипольный момент рассматриваемого квантового перехода, \hbar — постоянная Планка.

Положив в (2) формально $T_2 \to \infty$, что соответствует условию $\tau_p \ll T_2$, получим $\gamma = \alpha = 0$. Тогда (2) переходит в уравнение МКдВ [12, 13]. В противоположном пределе $\tau_p \gg T_2$ в (2) можно положить $\beta = \sigma = 0$. В этом случае (2) переходит в уравнение, полученное в [14, 15].

В обоих этих предельных случаях имеются точные локализованные решения в виде гиперболических секансов, описывающих распространение униполярных импульсов [12-15]. Причем оба решения, будучи совершенно различными по физическому содержанию, обладают непрерывным свободным параметром в виде временной длительности τ_p солитона. С уменьшением τ_p амплитуда как консервативного, так и диссипативного солитона возрастает. В непрерывном свободном параметре содержится информация об импульсе на входе в среду. Этот результат нетривиален для диссипативного униполярного солитона. Обычно решение в виде диссипативного солитона не обладает непрерывным свободным параметром. Объясняется это тем, что в результате диссипации в процессе формирования солитона стирается информация о входных условиях. Ситуация здесь аналогична предельному циклу в теории автоколебаний, который обладает широкой областью притяжения к себе начальных условий из фазового пространства.

Нетрудно видеть, что при условии

$$\frac{\gamma}{\alpha} = \frac{2\sigma}{3\beta} \tag{4}$$

уравнение (2) имеет решение в виде униполярного солитона с непрерывным свободным параметром τ_p :

$$E = \frac{1}{\tau_p} \sqrt{\frac{\gamma}{\alpha}} \operatorname{sech}\left(\frac{t - z/\upsilon}{\tau_p}\right),$$
 (5)

где скорость υ солитона связана с его длительностью τ_p соотношением

$$\frac{1}{\upsilon} = \frac{n_0}{c} + \frac{\gamma}{\tau_p} - \frac{\sigma}{\tau_p^2}.$$
 (6)

Заметим, что данное решение существует как при инверсной (α , β , γ , $\sigma < 0$), так и при нормальной (α , β , γ , $\sigma > 0$) населенности квантовых состояний атомов среды. Однако в обоих случаях состояние среды является неравновесным. При инверсной населенности запасом энергии обладает рассматриваемая среда. При нормальной населенности данный запас содержится в окружающем среду термостате, так как температура термостата выше температуры окружающей среды [15]. Здесь диссипативный солитон является своего рода переключателем, выравнивающим состояния неравновесной среды и термостата. В случае двухуровневой среды $\gamma/\alpha = \hbar^2/2d^2$ [14]. Тогда из (3) и (5) для разности населенностей после прохожления диссипативного солитона найдем

$$W_{+\infty} = W_{-\infty} \left(1 - \frac{4}{\omega_0^2 T_2 \tau_p} \right). \tag{7}$$

Так как выполняются условия $\omega_0 \tau_p \ge 1$ и $\omega_0 T_2 \ge 1$, то изменение разности населенностей весьма незначительно. Т.е., после прохождения солитона в среде не устанавливается термодинамическое равновесие. Среда переходит в некоторое короткоживущее метастабильное состояние, время жизни которого порядка T_1 . В любом случае данное метастабильное состояние ближе к термодинамическому равновесию, нежели начальное состояние.

В органических материалах (например, полимерах) время фазовой релаксации может быть очень коротким и составлять порядка 10^{-13} с. Тогда, взяв $\tau_p \sim 10^{-13}$ с, $d \sim 10^{-18}$ СГСЭ, для напряженности электрического поля солитона будем иметь $E \sim \hbar/d\tau_p \sim 10^6$ В/см. Таким напряженно-стям соответствуют интенсивности ~ 10^{11} Вт/см².

УРАВНЕНИЕ ДЛЯ ОГИБАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Перейдем теперь от униполярных импульсов к квазимонохроматическим сигналам с несущей частотой ω и волновым числом k. Для этого представим электрическое поле импульса в виде

$$E = \Psi e^{i(\omega t - kz)} + \Psi * e^{-i(\omega t - kz)}.$$
 (8)

Подставляя (8) в (2) и пренебрегая при этом быстро осциллирующими слагаемыми, а также, в силу условия $\omega \tau_p \ge 1$, третьей производной от огибающей ψ , придем к уравнению

$$\frac{\partial \Psi}{\partial z} = -\Gamma \Psi + D \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \theta^2} + b |\Psi|^2 \Psi + + 2\alpha \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \int_{-\infty}^{\theta} |\Psi|^2 d\theta' + ia \Psi \int_{-\infty}^{\theta} |\Psi|^2 d\theta'.$$
(9)

Здесь $\Gamma = \gamma \omega^2$, $D = \gamma + 3i\sigma \omega$, $b = 5\alpha/2 + i\beta \omega$, $a = 2\alpha \omega$, $\theta = t - z/\upsilon_g$, а групповая скорость υ_g определяется выражением $1/\upsilon_g = dk/d\omega = n_0/c + \sigma \omega^2$.

Уравнение (9) отличается от уравнения ГЛ с кубической нелинейностью [1], описывающего диссипативные солитоны с длительностью $\tau_n \gg T_1$. Отличие, прежде всего, состоит в том, что в (9) присутствует нелокальная диссипативная нелинейность, описываемая двумя интегральными слагаемыми в правой части. Данные слагаемые описывают нелинейный пространственный чирп. Первое слагаемое в правой части при нормальной населенности квантовых состояний ($\gamma > 0$) описывает линейное поглощение, а при инверсной населенности ($\gamma < 0$) — линейное усиление. Комплексный коэффициент D во втором слагаемом соответствует диффузионно-дисперсионным процессам. Действительная часть коэффициента в третьем нелинейном слагаемом описывает нелинейное пороговое усиление (при нормальной населенности) и насыщение нелинейного поглощения (при инверсной населенности). Мнимая часть коэффициента *b* – соответствует модуляционной неустойчивости сигнала.

Заметим, что уравнение, описывающее динамику импульса в резонансной диссипативной среде, также содержит слагаемое ~ $\psi \int_{-\infty}^{\theta} |\psi|^2 d\theta'$, но с действительным, а не мнимым, как в уравнении (9), коэффициентом [16]. Поэтому в резонансном случае оно описывает нелинейное ограничение усиления, а не пространственный чирп.

Для выявления особенностей квазимонохроматических диссипативных нерезонансных структур, длительность которых удовлетворяет условию (1), необходим анализ решений уравнения (9).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основе уравнения (2) предложено описывать предельно короткие диссипативные нерезонансные солитоны, временная длительность которых и время наблюдения удовлетворяют условию (1). Решение (5), (6) данного уравнения в виде униполярного диссипативного солитона с непрерывным свободным параметром показывает, что в данном солитоне, несмотря на диссипацию, сохраняется информация об условиях на входе в среду. Существенным недостатком данного решения является то, что оно получено при условии (4), которое накладывает жесткую связь на коэффициенты уравнения (2). Эта связь является в значительной мере искусственной. Поэтому возникает естественный вопрос об устойчивости рассмотренного решения по отношению к нарушению условия (4). По всей вероятности, ответ может быть получен на основе численного моделирования задачи, связанной с уравнением (2). Скорее всего, такое же исследование предстоит провести с уравнением (9), чтобы ответить на вопрос о возможности формирования при условии (1) в нерезонансной среде локализованных диссипативных структур с ярко выраженной несушей частотой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Розанов Н.Н. Диссипативные оптические и родственные солитоны. М.: Физматлит, 2021. 664 с.
- 2. Турицын С.К., Розанов Н.Н., Яруткина И.Я. и др. // УФН. 2016. Т. 186. С. 713.
- Akhmediev N., Ankiewicz A., Soto-Crespo J.M., Grelu Ph. // Int. J. Bifurcation Chaos. 2009. V. 19. P. 2621.

- 4. Zezyulin D.A., Kartashov Y.V., Konotop V.V. // Opt. Lett. 2011. V. 36. P. 1200.
- Kartashov Y.V., Konotop V.V., Vysloukh V.A. // Opt. Lett. 2011. V. 36. P. 82.
- Lobanov V.E., Kartashov Y.V., Vysloukh V.A., Torner L. // Opt. Lett. 2011. V. 36. P. 85.
- Yanchuk S., Ruschel S., Sieber J., Wolfrum M. // Phys. Rev. Lett. 2019. V. 123. Art. No. 053901.
- Mayteevarunyoo T., Malomed B.A., Skryabin D.V. // Opt. Express. 2019. V. 27. Art. No. 037364.
- 9. Крюков П.Г., Летохов В.С. // УФН. 1969. Т. 99. С. 169.
- Sazonov S.V., Ustinov N.V. // Phys. Rev. A. 2019. V. 100. Art. No. 053807.
- 11. Архипов Р.М. // Письма в ЖЭТФ. 2021. Т. 113. С. 636.
- 12. Беленов Э.М., Назаркин А.В. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 51. С. 252.
- 13. Беленов Э.М., Назаркин А.В., Ущаповский В.А. // ЖЭТФ. 1991. Т. 100. С. 762.
- 14. Сазонов С.В. // Письма в ЖЭТФ. 2021. Т. 114. С. 160.
- 15. Sazonov S.V. // Laser Phys. Lett. 2021. V. 18. Art. No. 105401.
- Sazonov S.V. // Phys. Rev. A. 2021. V. 103. Art. No. 053512.

On the dissipative solitons in non-equilibrium metastable media

S. V. Sazonov^{a, b, c, *}

^a National Research Centre "Kurchatov Institute", Moscow, 123182 Russia
 ^b Lomonosov Moscow State University, Moscow, 191991 Russia
 ^c Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, 125993 Russia
 *e-mail: sazonov.sergev@gmail.com

An equation is proposed for studying of the nonlinear dynamics of localized dissipative extremely short structures in nonequilibrium nonresonant media. The duration of these structures is much shorter than the characteristic relaxation time of the population of quantum states of the medium, but it can be comparable with the phase relaxation time. A particular solution is analyzed in the form of a solitary unipolar pulse with a restriction imposed on the coefficients of the equation. Under similar conditions, an equation for the envelope of a quasi-monochromatic pulse is derived and its differences from the Ginzburg–Landau equation are noted. УДК 535-14

ЭФФЕКТЫ КВАЗИ-ФАЗОВОГО СОГЛАСОВАНИЯ В ГАЗАХ ПРИ ГЕНЕРАЦИИ ТЕРАГЕРЦЕВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ДВУХЧАСТОТНЫХ ЛАЗЕРНЫХ ПОЛЯХ

© 2022 г. С. Ю. Стремоухов^{1, 2, *}

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова", Москва, Россия ²Федеральное государственное бюджетное учреждение "Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия

> **E-mail: sustrem@gmail.com* Поступила в редакцию 17.01.2022 г. После доработки 07.02.2022 г. Принята к публикации 21.02.2022 г.

Представлены результаты численного исследования генерации терагерцевого излучения при взаимодействии двухчастотного лазерного поля, образованного линейно поляризованными первой (ω) и второй (2ω) гармониками Ti:Sa лазера, с газовыми средами, сформированными из набора струй аргона. Показано влияние эффектов квази-фазового согласования на эффективность и частотноугловые спектры терагерцевого излучения.

DOI: 10.31857/S0367676522060291

ВВЕДЕНИЕ

Развитие методов генерации терагерцевого (ТГц) излучения открывает возможности его использования в различных сферах: от спектроскопии высокомолекулярных состояний до высокоскоростной передачи информации. Существует множество методов генерации ТГц излучения: от отрыва обычной клейкой ленты (генерация ТГц излучения происходит за счет ее трибозаряда при отрыве с последующим разрядом) до движения релятивистских электронов в лазерах на свободных электронах [1-7]. Среди этого многообразия лазерные методы генерации занимают особое положение, поскольку позволяют получить когерентное излучение, образуя компактный "table-top" источник ТГц излучения [8]. Вместе с тем, основным вектором развития генерации ТГц излучения лазерными методами в настоящее время является повышение эффективности преобразования лазерного излучения в область ТГц спектра для генерации мощных ТГц импульсов и исследования нелинейного отклика среды на воздействие такого излучения [9]. Источником когерентного ТГц излучения могут быть кристаллические [10], жидкие [11] и газовые среды [12], взаимодействующие как с одночастотными, так и многочастотными лазерными полями [13].

Важным направлением исследования генерации ТГц излучения в кристаллических средах является развитие методов управления квази-фазовым согласованием (КФС) излучения в кристалле для генерации мошных ТГц импульсов [14]. Эффекты КФС в газовых (плазменных) средах, в основном, изучаются для повышения эффективности генерации гармоник высокого порядка [15–17]. Вместе с тем, исследования влияния эффектов КФС при генерации ТГц излучения в газовых средах не проводилось. Настоящая работа посвящена демонстрации влияния эффектов КФС на параметры ТГц излучения, генерируемого в газовых средах, состоящих из набора струй, отстоящих друг от друга на некотором расстоянии. Для упрощения анализа полученных результатов (для исключения влияния плазмы на параметры частотно-угловых спектров), был выбран доионизационный режим генерации ТГц излучения [18, 19].

ПАРАМЕТРЫ ЧИСЛЕННОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования эффектов КФС в газовых средах была проведена серия расчетов отклика протяженной газовой среды, взаимодействующей с двухчастотным лазерным полем, образованным сополяризованными первой и второй гармониками Ti:Sa лазера ($\lambda = 800$ нм), длительности импульсов были выбраны равными 30 фс

для обоих компонент двухчастотного поля, интенсивности компонент поля $I_1 = 6.77 \cdot 10^{12}$ Вт/см² и $I_2 = 5.85 \cdot 10^{11}$ Вт/см² были выбраны таким образом, чтобы обеспечить доионизационный режим генерации ТГц излучения [18, 19]. Как было показано в [19], при таких параметрах ТГц часть фотоэмиссионного спектра отклика одиночного атома имеет максимум на частоте ~11 ТГц. Исследования проводились для несфокусированного гауссовского пучка, имеющего ширину **б**.

Для того, чтобы продемонстрировать влияние профилирования газовой среды были выбраны 2 частоты в спектре 1 и 11 ТГц. Расчет проводился с помощью интерференционной модели, представленной в [19] и использованной ранее для исследования частотно-угловых спектров ТГц излучения, генерируемого протяженной газовой средой в случае, когда направления поляризации компонент двухчастотного поля сонаправлены [19] и имеют ненулевой угол друг относительно друга [20]. В рамках интерференционной модели с помощью непертурбативного подхода, представленного в [18, 21], рассчитывались параметры ТГц откликов одиночных атомов (амплитуды и фазы поля на определенной частоте), расположенных в различных точках исследуемой среды. Информация, полученная из квантово-механических расчетов, использовалась для расчета пространственного распределения излучения в области, окружающей среду [19]. Численные расчеты были проведены как для протяженных аргоновых газовых сред, так и для аргоновых сред, состоящих из набора газовых струй шириной d, разделенных вакуумными промежутками такой же ширины. Ранее, было показано, что такая организация среды взаимодействия позволяет увеличить эффективность генерации группы гармоник высокого порядка [16, 22].

ЧАСТОТНО-УГЛОВЫЕ СПЕКТРЫ ТГЦ ИЗЛУЧЕНИЯ

Наиболее типичные частотно-угловые спектры ТГц излучения представлены на рис. 1 (расчет проводился для газовой среды длиной 6 см и для поперечного пространственного размера гауссовского пучка $\sigma = 0.3$ см) и на рис. 2 (расчет проводился для газовой среды длиной 40 см и для поперечного пространственного размера гауссовского пучка $\sigma = 0.3$ см). Черным прямоугольником условно обозначена среда взаимодействия (которая является либо протяженной газовой средой, либо набором газовых струй). На рис. 1*a*, 1*b*, 1*b*, 1*c*, 1*c*,

считанное для случая сплошной газовой среды (рис. 1*a*, 1*б*), газовой среды, состоящей из 30 газовых струй с d = 0.1 см (рис. 1*в*, 1*г*), из 10 газовых струй с d = 0.3 см (рис. 1*д*, 1*е*) и из 5 газовых струй с d = 0.6 см (рис. 1*ж*, 1*з*). Количество газовых струй было выбрано таким образом, чтобы общая длина среды оставалась неименной и соответствовала длине сплошной среды (в данном случае, общая длина составной среды равна 6 см).

Видно, что профилирование среды приводит к изменению углового спектра генерируемого излучения. Так, профилирование среды может существенно усилить излучение, распространяющееся в обратном (по отношению к направлению распространения лазерного излучения) направлении (например, для d = 0.3 см излучение как на частоте 1 ТГц, так и на частоте 11 ТГц имеет более ярко выраженный "обратный лепесток" [23], чем излучение, генерируемое непрофилированной средой), также можно существенно усилить коническую эмиссию ТГц излучения (особенно ярко выражено для 10 ТГц и d = 0.6 см). Указанные особенности влияния профилирования среды наблюдаются и для более длинных сред (см. рис. 2, на котором представлены пространственные спектры, рассчитанные для излучения 1 ТГц (рис. 2a, 2e, 2d) и 11 ТГц (рис. 26, 2г, 2е) для сплошной газовой среды (рис. 2a, 2б), газовой среды, состоящей из 20 газовых струй с d = 1 см (рис. 2*в*, 2*г*), из 5 газовых струй с d = 4 см (рис. 2 ∂ , 2e). Таким образом, профилирование среды оказывает существенное влияние на частотно-угловой спектр ТГц излучения.

ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнение частотно-угловых спектров демонстрирует некоторое уменьшение общей эффективности генерации ТГц излучения при взаимодействии с набором газовых струй по сравнению с протяженной средой. Это связано с различием в количестве атомов в среде: за счет большего количества атомов в сплошной протяженной среде, генерация ТГц излучения в ней происходит более эффективно. Вместе с тем, наличие отдельных газовых струй позволяет эффективно управлять угловым спектром излучения, влияя на конструктивную интерференцию вкладов отдельных атомов, формирующих набор газовых струй. Так, например, можно существенно уменьшить (см. рис. 1г), либо увеличить (рис. 13) эффективность конической эмиссии, сохранив генерацию излучения в направлении распространения лазерного поля, либо существенно увеличить эффективность ТГц излучения в обратном направлении (рис. 1 ∂ , 1e, рис. 2г).



Рис. 1. Пространственное распределение излучения на частоте 1 ТГц (a, e, d, ∞) и 11 ТГц (δ , e, e, 3), построенное для случая сплошной газовой среды длиной 6 см (a, δ), газовой среды, состоящей из 30 газовых струй с d = 0.1 см (e, e), из 10 газовых струй с d = 0.3 см (d, e) и из 5 газовых струй с d = 0.6 см (∞ , 3). Расчеты проводились для аргоновой среды, взаимодействующей с двухчастотным лазерным полем, образованным линейно поляризованными первой и второй гармониками Ті:Sa лазера (параметры поля указаны в тексте).



Рис. 2. Пространственное распределение излучения на частоте 1 ТГц (a, e, d, w) и 11 ТГц (b, e, e, s), построенное для случая сплошной газовой среды длиной 40 см (a, b), газовой среды, состоящей из 20 газовых струй с d = 1 см (e, e), из 5 газовых струй с d = 4 см (d, e). Расчеты проводились для аргоновой среды, взаимодействующей с двухчастотным лазерным полем, образованным линейно поляризованными первой и второй гармониками Тi:Sa лазера (параметры поля указаны в тексте). Цветовая палитра такая же, как и на рис. 1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены первые результаты исследования влияния эффекта КФС на генерацию ТГц излучения в газовой среде, состоящей из набора струй. Показано, что, варьируя ширины газовых струй *d*, можно изменять угловой спектр генерируемого излучения. Таким образом, представлен дополнительный управляющий параметр, позволяющий контролировать не только эффективность генерации ТГц излучения, но и его угловой спектр, что может быть использовано для оптимизации схем тандемного использования ТГц излучения для проведения pump-probe экспериментов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-02-40014).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Horvat J., Lewis R.A. // Opt. Lett. 2009. V. 34. No. 14. P. 2195.
- Knyazev B.A., Kulipanov G.N., Vinokurov N.A. // Meas. Sci. Technol. 2010. V. 21. No. 5. Art. No. 054017.

- 3. *Byrd J.M., Leemans W.P., Loftsdottir A. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 89. No. 22. Art. No. 224801.
- Pérez S., González T., Pardo D., Mateos J. // J. Appl. Phys. 2008. V. 103. No. 9. Art. No. 094516.
- Ozyuzer L., Koshelev A. E., Kurteret C. et al. // Science. 2007. V. 318. No. 5854. P. 1291.
- Williams B.S. // Proc. AOE-2008 (Shanghai, 2008). Art No. SuG3.
- 7. *Kim K.Y., Taylor A.J., Glownia J.H., Rodriguez G. //* Nature Photon. 2008. V. 2. No. 10. P. 605.
- Dai J., Karpowicz N., Zhang X.-C. // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 103. Art. No. 023001.
- *Zhang X.-C., Shkurinov A., Zhang Y.* // Nature Photon. 2017. V. 11. No. 1. P. 1.
- 10. *Shalaby M., Hauri C.P.* // Nature Commun. 2015. V. 6. P. 5976.
- 11. *Dey I., Jana K., Fedorov V. et al.* // Nature Commun. 2017. V. 8. No. 1. P.1184.
- 12. Andreev A.V., Angeluts A.A., Balakin A.V. et al. // IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol. 2020. V. 10. No. 1. P. 85.
- Cook D.J., Hochstrasser R.M. // Opt. Lett. 2000. V. 25. P. 1210.

- Shijia Z., Zhiming R., Wenjiang T., Enshuai Zh. // Laser. Phys. 2020. V. 30. Art. No. 115401.
- Hareli L., Shoulga G., Bahabad A. // J. Phys. B. 2020. V. 53. Art. No. 233001.
- 16. Ganeev R.A., Stremoukhov S.Y., Andreev A.V., Alnaser A.S. // Appl. Sci. 2019. V. 9. P. 1701.
- Ganeev R.A., Boltaev G.S., Stremoukhov S.Y. et al. // Eur. Phys. J. D. 2020. V. 74. P. 199.
- Andreev A.V., Stremoukhov S.Yu. // Phys. Rev. A. 2013. V. 87. Art. No. 053416.
- Stremoukhov S. Yu., Andreev A.V. // Laser. Phys. Lett. 2015. V. 12. Art. No. 015402.
- Stremoukhov S.Yu., Andreev A.V. // J. Opt. Soc. Amer. B. 2017. V. 34. No. 2. P. 232.
- 21. Andreev A.V., Stremoukhov S.Yu., Shoutova O.A. // Eur. Phys. J. D. 2012. V. 66. Art. No. 16.
- 22. *Stremoukhov S.Yu., Andreev A.V.* // Laser Phys. 2018. V. 28. Art. No. 035403.
- Ushakov A.A., Panov N.A., Chizhov P.A. et al. // Appl. Phys. Lett. 2019. V. 114. No. 8. Art. No. 081102.

Effects of quasi-phase matching in the process of THz radiation generation in gases interacted with two-color laser fields

S. Yu. Stremoukhov^{*a*, *b*, *}

^a Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia
 ^b National Research Centre "Kurchatov Institute", Moscow, 123182 Russia
 *e-mail: sustrem@gmail.com

The results of a numerical study of the generation of terahertz (THz) radiation in the interaction of a twocolor laser field formed by linearly polarized fundamental (ω) and second (2ω) harmonics of a Ti:Sa laser with gas media formed as a set of argon jets are presented. The influence of the effects of quasi-phase matching on the efficiency and frequency-angle spectra of THz radiation is shown. УДК 535.373:544.174

ВЛИЯНИЕ ВОДНО-МИЦЕЛЛЯРНЫХ СРЕД НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ГИДРОФОБНЫХ ПОРФИРИНОВ

© 2022 г. А. С. Старухин^{1, *}, Ю. Д. Король¹, Т. А. Павич¹, А. А. Романенко¹, И. Л. Гайна²

¹Институт физики имени Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь ²Университет Бабес Болия, Факультет химии и химической инженерии, Клуж-Напока, Румыния

*E-mail: a.starukhin@ifanbel.bas-net.by Поступила в редакцию 17.01.2022 г. После доработки 07.02.2022 г. Принята к публикации 21.02.2022 г.

Предложена методика введения гидрофобных порфиринов с фенильными и алкильными заместителями в водные растворы с использованием полимерных мицелл. Показано, что влияние водного окружения отличается для соединений с различной структурой и зависит от природы используемого поверхностно-активного вещества.

DOI: 10.31857/S0367676522060278

введение

Порфирины и металлопорфирины и их аналоги являются хромофорами в составе таких биологически важных соединениях как хлорофилл зеленых растений и гем крови (см. [1-3] и ссылки в них). Кроме того, указанные соединения могут быть использованы в качестве зондов при изучении разнообразных процессов внутри- и межмолекулярных взаимодействий. что обусловлено разнообразными спектральными и фотофизическими характеристиками этих соединений. Отметим, что простейшие порфирины и их металлокомплексы, как правило, являются гидрофобными, что не позволяет растворять и исследовать их свойства в водных средах [4, 5]. При предварительном растворении ряда порфиринов в относительно небольшом наборе органических растворителей возможно смешать эти растворы с водой в определенной пропорции, но при таком методе существенно изменяются их фотофизические и спектральные характеристики [6, 7]. В воде также могут растворяться катионные и анионные формы порфиринов, но это уже соединения со значительными изменениями структуры за счет присоединения дополнительных групп [8, 9].

Актуальность разработки методики растворения простейших порфириновых макроциклов в водных средах обусловлена использованием таких соединений в качестве эффективных фотосенсибилизаторов в фотодинамической терапии. Для таких применений порфириновые макроциклы должны быть растворены в воде или в физиологических растворах [10–12]. Для исследований эффектов плазмонного усиления сигналов органических соединений в спектроскопии комбинационного рассеяния и люминесценции также необходимо приготавливать растворы исследуемых соединений в водных средах. Такая необходимость обусловлена тем, что наночастицы благородных металлов, как правило, приготавливаются в водных растворах.

Целью данной работы являлось создание методик введения гидрофобных порфириновых макроциклов и их металлокомплексов в водные среды при использовании полимерных мицелл.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследованные порфириновые соединения: 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирин (М-ОЕР) и 5,10,15,20-тетрафенилпорфирин (М-ТРР), где М соответствует H₂, Mg, Zn, Pd и Pt, были синтезированы по молифицированным методикам [13, 14]. На рис. 1 представлены исследованные соединения и примененные полимерные мицеллы. Исследования поведения порфиринов с фенильными и алкильными заместителями (рис. 1а и 1 δ), а также их металлокоплексов с ионами Mg(II), Zn(II), Pd(II) и Pt(II) при использовании водно-мицелярных систем ранее не проводились. Результаты по исследованиям указанных соединений в водно-мицеллярных средах сопоставлены с аналогичными данными для указанных порфириновых комплексов в ряде органических растворителей.





Рис. 1. Структурные формулы 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирина (М-ОЕР) (*a*); 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (М-ТРР) (*b*); Тритон Х-100 (*b*); плюроник F-127 (*c*); где М = H₂, Mg, Zn, Pd и Pt.

В качестве мицеллообразующих веществ использовались поверхностно-активные вещества: Triton X-100 (CAS Number: 9036-19-5 "Sigma-Aldrich") и Pluronic F-127 (CAS Number: 9003-11-6 "Sigma-Aldrich"). Triton X-100 – неионное поверхностно-активное вещество, с химической формулой $C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$. Данное вещество состоит из гидрофобного (4-третоктилфенол) и гидрофильного (остатки оксида этилена) фрагментов, представляет собой вязкое (менее вязкий, чем неразбавленный глицерин), прозрачное при комнатной температуре вещество (рис. 1*в*). Pluronic F-127 – поверхностно-активное вещество, состоящее из 3 блоков (рис. 1*г*); два крайних блока носят название поли(этилен оксид) и являются гидрофильными фрагментами, гидрофобный фрагмент находится в середине цепи и называется поли(пропилен оксид).

Приготовление раствора порфирина в водномицеллярной среде с использованием поверхностно-активной мицеллы Triton X-100 (TrX-100) состояло в растворении в жидком TrX-100 поликристаллов порфирина. Далее приготовленный раствор вещества в TrX-100 смешивался с дистиллированной водой (среда – H₂O:TrX-100).

Раствор с использованием мицеллы Pluronic F-127 (PlF-127) приготавливался по методике, которая подробно описана в [15, 16]. Предварительно поликристаллы порфирина растворялись в органическом растворителе, а затем растворитель упаривался. Полученный твердый образец, состоящий из полимера и порфирина, далее растворялся в дистиллированной воде (среда — H_2O : PlF-127).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для полученных растворов порфиринов в двух водно-мицеллярных средах H_2O : TrX-100 и H_2O : PIF-127, а также в толуоле и тетрагидрофуране были измерены спектры поглощения и спектры флуоресценции. Определены квантовые выходы люминесценции, а также измерены времена жизни флуоресценции. Все исследования проводились при комнатной температуре. Спектры поглощения растворов были измерены с использованием двулучевого спектрофотометра Shimadzu UV-3600 Plus. Спектры люминесценции были измерены с использованием спектрофотометра Fluorolog-3 фирмы HORIBA Scientific, США.

Известно, что 5,10,15,20-тетрафенилпорфирин (H_2 -TPP) и его металлокомплексы хорошо растворяются в органических растворителях (например, в тетрагидрофуране ($T\Gamma\Phi$) и в толуоле).

Были исследованы спектральные характеристики H_2 -TPP и его металлокомплексов в водно-мицеллярных средах На рис. 2 приведены нормированные на оптическую плотность первого электронно-колебательного перехода спектры поглощения H_2 -TPP в двух органических растворителях и в двух водно-мицеллярных средах: H_2O : TrX-100 и H_2O + Pluronic F-127. Как следует



Рис. 2. Спектры поглощения H_2 -ТРР в толуоле (1) и в среде H_2O : TrX-100 (2) (a), а также спектры флуоресценции в органических растворителях: H_2 -ТРР в ТГФ (1) и H_2 -ТРР в толуоле (3), а также в водно-мицеллярных средах: H_2 -ТРР в H_2O + Pluronic F-127 (2) и H_2 -ТРР в H_2O : TrX-100 (4) (б).

из рис. 2a и 26 при использовании различных органических растворителей, а также водно-мицеллярных сред H₂O : TrX-100 и H₂O : PIF-127 не происходят сдвиги полос, уширение или иная деформация полос в спектрах поглощения и флуоресценции.

Спектры флуоресценции металлокомплексов ТРР с ионами Mg (II) (Mg-TPP) и Zn(II) (Zn-TPP) представлены на рис. 2a и 2δ . Для Mg-TPP характерно наличие батохромного сдвига при переходе от тетрагидрофурана (ТГФ) к водно-мицелярным средам (H₂O : TrX-100 и H₂O : PIF-127) практически на 6 нм. Указанный эффект можно объяснить эффектом образования сольватированных форм Mg-TPP с участием полярного растворителя (рис. 2a). Такие эффекты для комплексов порфирирнов с ионами Mg (II) подробно рассмотрены в [18].

В спектрах флуоресценции Zn-TPP при переходе от толуола к водно-мицеллярным средам (H₂O : TrX-100 и H₂O : PlF-127) наблюдается батохромный сдвиг на 9–11 нм в зависимости от полосы, что тоже объясняеется проявлением эффектов сольватации в [17].

Для тетрафенилпорфирина и его металлокомплексов были определены относительные квантовые выходы, представленные в табл. 1, а также измерены времена жизни флуоресценции (табл. 2). В качестве стандарта было использовано значение квантового выхода флуоресценции Zn-TPP в толуоле, который приведен в [18].

Для всех веществ (тетрафенилпорфирин и его металлокомплексы) квантовый выход в водномицеллярной среде H_2O : TrX-100 увеличивается по отношению к органическим растворителям. Эти данные хорошо коррелируют с временами жизни указанных веществ: наблюдается увеличение времен жизни флуоресценции при переходе от органического растворителя к среде H_2O : TrX-100. При переходе к H_2O : PIF-127 квантовый выход для H_2 -TPP и Mg-TPP уменьшается, а для Zn-TPP

Вещество	Растворитель	Длина волны возбуждения, нм	Квантовый выход, %
H ₂ -TPP	τγφ	590	8.6 ± 0.6
	Толуол	590	7.9 ± 0.3
	H_2O : TrX-100	590	10.4 ± 0.6
	H ₂ O : PIF-127	590	8.1 ± 0.1
Mg-TPP	ΤΓΦ	570	13.1 ± 1.0
	H_2O : TrX-100	570	14.2 ± 1.1
	H ₂ O : PIF-127	565	8.1 ± 0.3
Zn-TPP	Толуол	550	3.0
	H_2O : TrX-100	560	3.5 ± 0.3
	H ₂ O : PIF-127	560	3.3 ± 0.3

Таблица 1. Квантовые выходы люминесценции для H₂-TPP, Zn-TPP, Mg-TPP в различных растворителях

Вещество	Растворитель	Время жизни, нс
	ΤΓΦ	9.75 ± 0.07
H ₂ -TPP	H_2O : TrX-100	12.37 ± 0.07
	H ₂ O : PIF-127	10.34 ± 0.08
Ma TDD	ΤΓΦ	5.93 ± 0.05
Mg-1PP	H_2O : TrX-100	8.26 ± 0.06
	Толуол	1.86 ± 0.03
Zn-TPP	H_2O : TrX-100	1.95 ± 0.02
	H ₂ O : PIF-127	1.52 ± 0.03

Таблица 2. Времена жизни флуоресценции H₂-TPP, Zn-TPP, Mg-TPP в различных растворителях

наблюдается небольшое увеличение. Времена жизни флуоресценции H_2 -TPP и Zn-TPP в H_2O : TrX-100 больше, чем в H_2O : P1F-127, что хорошо согласуется с представленными квантовыми выходами для указанных соединений.

Рассмотрим влияние водно-мицеллярных сред на металокомплексы октаэтилпорфирина с ионами Zn(II) и Pd(II). В спектрах поглощения Zn-OEP в TГФ проявляются максимумы при 407, 537, 573 нм, в среде H_2O : TrX-100 при 410, 537, 574 нм, соответственно. Таким образом, для водно-мицеллярной среды происходит батохромный сдвиг спектра не более чем 3 нм. Уширения и деформации полос не наблюдается. Значительного изменения спектра флуоресценции при переходе от ТГФ к H_2O : TrX-100 не происходит. Наблюдается только небольшое уменьшение интенсивности флуоресценции и небольшой батохромный сдвиг спектра на 2 нм.

Для количественной характеристики изменений параметров флуоресценции ОЕР и Zn-OEP были измерены относительные квантовые выходы флуоресценции и времена жизни флуоресценции. Для OEP при переходе от органического растворителя (тетрагидрофуран) к среде H_2O : TrX-100 квантовый выход флуоресценции уменьшается практически в два раза, тогда как в случае Zn-OEP падение квантового выхода незначительно. Представленные данные показали, что влияние водного окружения отличается для соединений с различной структурой и зависит от используемого поверхностно-активного вещества.

Спектр поглощения для Pd-OEP состоят из 3 полос (рис. 4а), максимумы которых не смещаются при переходе от органического растворителя к водно-мицеллярным средам. Спектры люминесценции Pd-OEP представлены на рис. 46, при возбуждении спектров в области около 510 нм. Область спектра от 530 до 615 нм соответствует флуоресценции Pd-OEP, а спектр в области 615-690 нм принадлежит фосфоресценции Pd-OEP. Известно, что для порфиринов с ионом Pd(II) даже при комнатных температурах удается наблюдать фосфоресценцию. Из представленных спектров на рис. 46 видно, что самая интенсивная флуоресценция наблюдается для Pd-OEP в органическом растворителе ТГФ, но фосфоресценция имеет в этом растворителе самую низкую интенсивность. В водно-мицеллярных средах интенсивность флуоресценции значительно снижается, в то время как фосфоресценция увеличивается в несколько раз. Одна из причин увеличения фосфо-



Рис. 3. Спектры поглощения (*a*) и флуоресценции (*б*) Zn-TPP в органических растворителях и в водно-мицеллярных средах: Zn-TPP в H_2O + Pluronic F-127 (*1*), Zn-TPP в H_2O : TrX-100 (*2*) и Zn-TPP в толуоле (*3*).



Рис. 4. Спектры поглощения (*a*) и флуоресценции (δ) Pd-OEP в органических растворителях и в водно-мицеллярных средах: Pd-OEP в TГФ (*1*), Pd-OEP в H₂O + Pluronic F-127 (*2*) и Pd-OEP в H₂O : TrX-100 (*3*).

ресценции — мицеллярное окружение не дает молекулярному кислороду в растворе подойти достаточно близко для тушения фосфоресценции Pd-OEP.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненного исследования продемонстрирована возможность введения свободных оснований и металлокомплексов гидрофобных порфиринов (тетрафенилпорфирин, октаэтилпорфирин) в водные среды при использовании полимерных мицелл. При этом не происходит карлинальных изменений в спектрах поглошения и флуоресценции (относительных интенсивностей полос, спектральных положений и т.д.) по отношению к спектрам указанных соединений в органических растворителях. Применение используемых в работе методик введения гидрофобных веществ в водные среды позволяет избежать образования агрегатов. Установлено, что при введении комплексов тетрафенилпорфирина в среду H₂O : TrX-100 происходит увеличению квантового выхода в 1.2 раза для H₂-TPP и в 1.17 раза для Zn-ТРР, тогда как для Pd-TPP переход к водно-мицеллярной среде H₂O : TrX-100 сопровождается уменьшением квантового выхода фосфоресценции более чем в 3 раза по отношению к аналогичным величинам в органических растворителях. Для Mg-OEP наблюдается увеличение квантового выхода флуоресценции для среды H₂O : TrX-100 и сильное падение (в 4 раза) квантового выхода для среды H₂O : PlF-127 по отношению к органическому растворителю (тетрагидрофуран). Выявлено, что при переходе к водно-мицеллярным средам времена жизни флуоресценции увеличивались для всех веществ. Времена жизни флуоресценции для исследованных соединений в среде H₂O : TrX-100

имели большие значения, чем в H₂O : PlF-127. Результаты выполненных экспериментов продемонстрировали, что квантовые выходы и времена жизни флуоресценции существенно отличаются для различных соединений и зависят от используемого поверхностно-активного вещества.

Исследование поддержано Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований (проект № Ф20РА-013) и ГНПИ "Конвергенция-2025" 3.03.10.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Habermeyer B., Guilard R. //* Photochem. Photobiol. Sci. 2018. V. 17. P. 1675.
- 2. *De S., Devic T., Fateeva A.* // Dalton Trans. Royal Soc. Chem. 2021. V. 50. No. 4. P. 1166.
- Chen J., Zhu Y., Kaskel S. // Angew. Chem. 2021. V. 60. P. 5010.
- Nishie H., Kataoka H., Yano S. et al. // Oncotarget. 2016. V. 7. No. 45. Art. No. 74259.
- Zhang G., Zhu H., Chen M. et al. // Chem. Eur. J. 2018. V. 24. Art. No.15912.
- Kavelin V., Fesenko O., Dubyna H. et al. // Nanoscale Res. Lett. 2017. V. 12. P. 197.
- 7. Starukhin A., Apyari V., Gorski A. et al. // EPJ Web Conf. 2019. V. 220. Art. No. 03003.
- Кнюкито В.Н., Старухин А.С., Крук Н.Н. и др. // Журн. прикл. спектроск. 2017. Т. 84. № 6. С. 877; *Knyukshto V.N., Starukhin A.S., Kruk М.М. //* J. Appl. Spectrosc. V. 84. No. 6. Р. 960.
- 9. Ahmadi E., Ramazani A., Hamdi Z. et al. // Silicon. 2015. V. 7. P. 323.
- 10. *Sun Y., Geng X., Wang Y. et al.* // ACS Pharmacol. Transl. Sci. 2021. V. 4. No. 2. P. 802.
- Pham Th., Nguyen V., Choi Y. et al. // Chem. Rev. 2021.
 V. 121. No. 2. Art. No. 13454.
- 12. *Kataoka H., Nishie H., Tanaka M. et al.* // J. Clin. Med. 2021. V. 10. No. 4. P. 841.

- Sessler J., Mozaffari A., Johnson A. // Org. Synth. 2003. V. 70. P. 68.
- 14. *Adler A., Longo F., Finarelli J. et al.* // J. Org. Chem. 1967. V. 32. No. 2. P. 476.
- Соловьева А.Б., Мелик-Нубаров Н.С., Аксенова Н.А. и др. // Журн. физ. хим. 2006. Т. 80. № 1. С. 124; Solov'eva A.B., Melik-Nubarov N.S., Aksenova N.A. // Russ. J. Phys. Chem. 2006. V. 80. No. 1. P. 137.
- Hait S.K., Moulik S.P. // J. Surfactants Deterg. 2011. V. 4. No. 3. P. 303.
- 17. Старухин А.С., Горский А.В., Кияк М.З. // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 12. С. 1722; Starukhin A.S., Gorski A.V., Kijak M.Z. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. No. 12. Р. 1560.
- Зенькевич Э.И., Сагун Е.И., Кнюкито В.Н. и др. // Журн. прикл. спектроск. 1996. Т. 63. № 4. С. 599; Zen'kevich, E.I., Sagun E.I., Knyukshto V.N. et al. // J. Appl. Spectrosc. 1996. V. 63. No. 4. Р. 502.

Effect of water-micellar solvents on spectral and photophysical parameters of hydrophobic porphyrins

A. S. Starukhin^{a, *}, Yu. D. Korol'^a, T. A. Pavich^a, A. A. Ramanenka^a, L. I. Gaina^b

^a Stepanov Institute of Physics, NAS of Belarus, Minsk, 220072 Belarus

^b Babes Bolyai University, Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Cluj-Napoca, RO-400084 Romania *e-mail: a.starukhin@ifanbel.bas-net.by

A technique for the dissolution of hydrophobic porphyrins with phenyl and alkyl substituents into water upon using polymeric micelles has been proposed. The effect of the aqueous environment is substantially differing for the compounds under study and on the nature of the water-micellar mixtures which were used.

УДК 535.373:544.174

СОЗДАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ХИМИЧЕСКИ СВЯЗАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ПОРФИРИНОВ С ЦИКЛОСАХАРИДАМИ

© 2022 г. А. С. Старухин^{1,} *, Т. А. Павич¹, А. А. Романенко¹, Ю. А. Кальвинковская¹, С. Б. Бушук², И. Л. Гайна³

¹Институт физики имени Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь ²Государственное научно-производственное объединение "Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника" Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

³Университет Бабес Болия, Факультет химии и химической инженерии, Клуж-Напока, Румыния

**E-mail: a.starukhin@ifanbel.bas-net.by* Поступила в редакцию 17.01.2022 г. После доработки 07.02.2022 г. Принята к публикации 21.02.2022 г.

Созданы и исследованы водорастворимые комплексы на основе мезо-замещенных порфиринов с активными функциональными карбокси- и амино-группами, которые использованы для химического связывания с циклосахаридами. Методами люминесцентной микроскопии исследована проникающая способность синтезированных комплексов в клеточную структуру фибробластоподобных клеток.

DOI: 10.31857/S036767652206028X

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время ведется активная работа по созданию фотосенсибилизаторов третьего поколения для применения в фотодинамической терапии, а также для использования в процессах антибактериальной фотодеструкции [1–4].

Особенно актуальным представляется создание новых химически связанных комплексов на основе различных фотосенсибилизаторов, химически связанных с моно- и полисахаридами в качестве лигандов (см. [5—8] и ссылки в них). Такие сопряженные системы должны быть растворимы в воде и в физиологических растворах, что является необходимым требованием для создания фотосенсибилизаторов третьего поколения. При этом указанные комплексы обладают способностью к векторной доставке фотосенсибилизатора в онкологическое новообразование, так как сахариды активно используются как питательное вещество клетками онкологических новообразований.

Целью данной работы являлось создание новых водорастворимых комплексов на основе различных фотосенсибилизаторов, химически связанных с циклосахаридами. Указанные комплексы должны состоять из трех составных частей: 1) фотосенсибилизаторы; 2) связующие мостики (линкеры или спейсеры); 3) циклосахариды различного состава.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В представленной работе в качестве фотосенсибилизаторов были использованы свободные основания порфиринов с активными функциональными карбокси- и амино- группами в мезо-положениях порфириновых макроциклов. Выполнен синтез 5,10,15,20- (тетра-4-аминофенил) порфирина (H₂-TAPP) и 5,10,15,20-(тетра-4-карбоксифенил) порфирина (H₂-TCPP). Соединения были синтезированы по модифицированным методикам, описанным в [9, 10]. На рис. 1 представлены структурные формулы синтезированных соединений, которые были использованы в качестве хромофоров в химически связанных комплексах порфиринов с циклосахаридами.

С использованием описанных выше хромофоров с активными функциональными карбокси- и аминогруппами в мезо-положениях порфириновых макроциклов выполнен синтез химически связанных водорастворимых комплексов с α-циклодекстрином.

На рис. 1 приведены структуры двух комплексов (рис. 1*в* и 1*г*). Соединение H₂-TAPP-(L-Ala-Su-CD)₄), (рис. 1*в*) состоит из хромофора H₂-25,10,15,20-(тетра-4-аминофенил) порфирина (H₂-ТАРР), α-циклодекстрина (CD) и линкера 1 – Lаланин с янтарной кислотой (Su). Комплекс H₂-





Рис. 1. Структурные формулы 5,10,15,20-(тетра-4-аминофенил) порфирин (M-TAPP) (*a*); 5,10,15,20-(тетра-4-карбоксифенил) порфирин (M-TCPP) (δ); химически связанные комплексы: M-TAPP-(L-Ala-Su-CD)₄ (*b*); M-TCPP-(EDODEA-Su-CD)₄ (*b*); где M = H₂.

ТСРР-(EDODEA-Su-CD)₄, (рис. 1*г*) состоит из 5,10,15,20-(тетра-4-карбоксифенил) порфирина (H_2 -TСРР), α -циклодекстрина (CD) и линкера 2 – 2,2'-(этилендиокси) диэтиламина (EDODEA) с янтарной кислотой (Su).

Заключительным этапом синтеза было взаимодействие присоединенного линкера с α -циклодекстрином с образованием эфирной связи. При создании перечисленных комплексов была предложена оригинальная методика химического связывания амино- и карбокси-групп порфиринового макроцикла с α -циклодекстрином. В литературе такого типа синтезы не описаны, но ряд идей по созданию указанных комплексов был заимствован из [8, 11].

Синтезы соединений проводили с использованием сложных линкеров, состоящих из янтарного ангидрида для (L-Ala-Su-CD)₄ для связывания с H₂-TAPP и N-BOC-2,2'-(этилендиокси) диэтиламина и янтарного ангидрида и N-BOC-L-аланина для H₂-TCPP-(EDODEA-Su-CD)₄ с дальнейшим последовательным присоединением к порфирину. Карбоксильные группы на H2-TCPP и N-BOC-Lаланине активировали 1,1'-карбонилдиимидазоллом (CDI). Заключительным этапом синтеза было взаимодействие присоединенного линкера с α-циклодекстрином с образованием эфирной связи. После прекращения реакции полученную реакционную смесь выделяли охлажденным диэтиловым эфиром до образования твердого осадка и промывали хлороформом до исчезновения окраски. Полученные соединения не растворяются в гидрофобных растворителях за счет наличия в их составе α-циклодекстрина и поэтому ис-

2022

эфиром и хло- РЕЗУЛЬТ

ходные реагенты легко удалялись эфиром и хлороформом. Избыток α-циклодекстрина удаляли перекристаллизацией из диметилсульфоксида.

Спектры поглощения регистрировались на спектрофотометре Shimadzu UV-3600 Plus. С использованием спектрофлуориметра FluoroLog 3 фирмы HORIBA Scientific, США были измерены спектры флуоресценции, а также спектры возбуждения флуоресценции, корректированные на мощность фотовозбуждения и спектральную чувствительность системы регистрации.

Для ряда синезированных соединений были измерены квантовые выходы флуоресценции и времена жизни флуоресценции. Квантовые выходы флуоресценции были определены относительным методом по отношению к известному значению квантового выхода стандарта. В качестве стандарта было использовано значение квантового выхода флуоресценции Zn-TPP в толуоле [12], которое было подтверждено позднее в [13]. Для измерения времени жизни флуоресценции использовалась методика время-коррелированного счета одиночных фотонов. с применением TCSPC-контроллера DeltaHub (HORIBA Scientific). Источниками возбуждения фотолюминесценции выступали импульсный лазерный диод LDH-D-C-375 (PicoQuant, Германия) с длиной волны 376 нм и минимальной длительностью импульса 59 пс, а также импульсный светодиод PLS-400 (Pico-Quant, Германия) с длиной волны 406 нм и минимальной длительностью импульса 780 пс.

Исследование скоростей накопления синтезированных комплексов живыми клетками выполнялось методами флуоресцентной и лазерной сканирующей микроскопии. Использовался лазерный сканирующий микроскоп Zeiss LSM 510 NLO на базе инвертированного исследовательского флуоресцентного микроскопа Zeiss Axiovert 200 М при возбуждении образцов излучением аргонового лазера. Были использованы объективы Zeiss Plan-Neofluar 40×/0.75 и Plan-Neofluar 20×/0.5 без иммерсии. Контроль состояния образца проводился посредством микроскопии светлого поля. Возбуждение флуоресценции проводилось излучением непрерывного аргонового лазера на длине волны 514 нм в режиме сканирования лазерного возбуждения. Регистрация конфокальных изображений производилась в спектральном диапазоне 590-800 нм с размером фрейма 512 × 512 пикселей и временем накопления сигнала 3.2 мкс/пиксель. Параметры, при которых были получены все приведенные флуоресценцентные изображения, были идентичны. Экспериментальное оборудование, которое было использовано в вышеуказанных экспериментах, более подробно было описано в [14, 15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 2 приведены спектры возбуждения флуоресценции и флуоресценции для H₂-TAPP и Н₂-ТСРР. Положение максимумов полос в спектрах возбуждения (аналог спектра поглощения) H₂-TCPP и H₂-TAPP близки к спектральной картине в спектрах порфиринов с арильными заместителями по мезо-положениям, например, 5,10,15,20тетрафенилпорфирина. Максимумы полос в спектре флуоресценции H2-TCPP расположены при 652 и 720 нм, тогда как в случае Н₂-ТАРР соответствующие полосы смещаются в длинноволновую область и расположены при 659 и 728 нм. Для Н₂-ТСРР и H₂-ТАРР измерены основные фотофизические параметры. Для Н₂-ТСРР квантовый выход флуоресценции составляет $8.5 \pm 0.1\%$, а для H_2 -ТАРР равен 10.0 \pm 0.15%, соответственно. Время жизни флуоресценции для H₂-TAPP имеет значение 10.0 ± 0.06 нс и 9.2 ± 0.06 нс в случае H₂-ТСРР. Все измерения выполнены для растворов указанных соединений в толуоле. Экспериментальные кривые затухания флуоресценции анализировались в приближении двухэкспоненциальной аппроксимациии. Кривые затухания флуоресценции носили моноэкспоненциальный характер и вклад второй компоненты не превышал 10%.

Синтезированные комплексы H_2 -TCPP-(ESuCD)₄ и H_2 -TAPP-(LASuCD)₄ показали высокую растворимость в воде (H_2O), а также в диметилсульфоксиде (ДМСО). На рис. 3 приведены спектры поглощения и флуоресценции комплекса H_2 -TCPP-(ESuCD)₄ в H_2O . Положения полос в спектрах поглощения и флуоресценции комплексов на рис. 3 практически не отличаются от спектров H_2 -TCPP, которые приведены на рис. 26 и 2*г*.

Синтезированные комплексы обладают высокоинтенсивной люминесценцией, что позволяет использовать их для исследований скоростей накопления синтезированных комплексов живыми клетками методами конфокальной люминесцентной спектроскопии. В качестве культуры клеток были выбраны клетки почечной ткани обезьяны BGM в буферной среде (водный раствор с определенной рН 7.4). Образец представлял из себя суспензию живых клеток в буферном растворе при температуре 37°С с концентрацией 10⁵ ед./мл. Раствор содержался в камерах для микроскопии NUNC Lab-Tek с восемью ячейками и дном из покровного стекла с толщиной 0.17 мм. В одиночную ячейку помещалось 0.2 мл суспензии клеток и 10 мкл водного раствора синтезированного комплекса с концентрацией 1 · 10⁻⁵ М. Регистрация изображений производилась спустя 2 ч после инкубирования клеток с синтезированными комплексами и спустя 24 ч. Образцы содержались при температуре 37°С в инкубаторе с 5%-ным содержанием CO₂



Рис. 2. Спектры возбуждения флуоресценции (*a*) при $\lambda_{per} = 725$ нм и флуоресценции (*б*) при $\lambda_{BO36} = 419$ нм H₂-TAPP в толуоле; спектры возбуждения флуоресценции (*в*) при $\lambda_{per} = 419$ нм и флуоресценции (*г*) при $\lambda_{per} = 725$ нм H₂-TCPP в толуоле.



Рис. 3. Спектры поглощения (*a*) и флуоресценции (*б*) H₂-TCPP-(EDODEA-Su-CD)₄ в воде.

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ том 86 № 6 2022



Рис. 4. Изображения образцов с клетками спустя 24 ч после инкубации: при использовании комплекса H₂-TCPP-(ESuCD)₄ (*a*): 1 – в проходящем свете и 2 – флуоресценция клеток. Флуоресценция одиночной живой клетки BGM спустя 24 ч после инкубации при использовании комплекса H₂-TCPP-(ESuCD)₄ (*б*) и при использовании комплекса H₂-TAPP-(LASuCD)₄ (*в*).

На начальной стадии образцы демонстрировали слабую флуоресценцию суспензии чистых клеток, которая обусловлена эндогенными хромофорами, при отсутствии в камере химически связанных комплексов порфиринов с циклосахаридами.

После двух часов инкубирования водорастворимых синтезированных комплексов были получены флуоресцентные изображения при возбуждении образца лазерным излучением ($\lambda_{возб} = 514$ нм). Через такой временной интервал мембраны клеток слабо окрашивались, а межклеточная среда демонстрировала фоновую флуоресценцию. Через 24 ч после инкубации наблюдается эффективное вхождение комплексов в клетки и легко детектируется интенсивная флуоресценция на мембранах и внутри клеток.

На рис. 4 также представлены флуоресцентные изображения клеток при поглощении макрофагами двух синтезированных комплексов. Сравнение изображений для одиночных клеток на рис. 4 демонстрирует существенно более интенсивное свечение при использовании комплекса H_2 -TAPP-(LASuCD)₄ по сравнению с применением в качестве фотосенсибилизатора комплекса H_2 -TCPP-(ESuCD)₄ при аналогичных условиях эксперимента. Этот факт объясняется тем, что в водных средах интенсивность свечения для комплекса H_2 -TAPP-(LASuCD)₄ существенно выше, чем для комплекса H_2 -TCPP-(ESuCD)₄. Более подробные количественные оценки люминесцентных параметров синтезированных комплексов станут предметом наших дальнейших исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что синтезированные водорастворимые комплексы порфириновых хромофоров химически связанные с α-циклодекстрином обладают хорошей растворимостью в различных водных средах и в биологических субстанциях.

Применение методов лазерной сканирующей конфокальной микроскопии наглядно демонстрирует высокую проникающую способность синтезированных комплексов на основе порфириновых макроциклов и полисахаридов в клеточную структуру фибробластополобных клеток в культуре (клетки почки зеленой мартышки BGM). Созданные комплексы обеспечивают значительное усиление внутриклеточной флуоресценции, что свидетельствует об эффективном связывании фотоактивного комплекса с клетками. Вопросы избирательности связывания синтезированных соединений по отношению к определенным органеллам клетки требует дальнейшего изучения. Химически связанные комплексы порфиринов с циклодекстринами могут быть отнесены к фотосенсибилизаторам третьего поколения, что открывает широкие возможности для их практического использования в биофизике и в мелицине. Следует отметить, что полученные результаты являются только первым этапом в синтезе новых комплексов порфириновых хромофоров с поли-и циклосахаридами и дальнейшее развитие предложенных подходов в синтезе и методах исследования позволит созлать новые комплексы для их дальнейшего применения как эффективных фотосенсибилизаторов в фотодинамической терапии.

Исследование поддержано Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований (проект № Ф20РА-013) и ГНПИ "Конвергенция-2025" 3.03.10.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Pham Th., Nguyen V., Choi Y. et al. // Chem. Rev. 2021.
 V. 121. No. 2. Art. No.13454.
- Simões J., Sarpaki S., Papadimitroulas P. et al. // J. Med. Chem. 2020. V. 63. No. 23. Art. No. 14119.
- 3. *Amos-Tautua B., Songca S., Oluwafemi O. //* Molecules. 2019. V. 24. P. 2456.
- 4. *Habermeyer B., Guilard R. //* Photochem. Photobiol. Sci. 2018. V. 17. P. 1675.
- Kataoka H., Nishie H., Tanaka M. et al. // J. Clin. Med. 2021. V. 10. No. 4. P. 841.
- 6. Arja K., Elgland M., Appelqvist H. et al. // Chem. Open 2018. No. 7. P. 495.
- 7. Nishie H., Kataoka H., Yano S. et al. // Oncotarget. 2016. V. 7. No. 45. Art. No. 74259.
- 8. *Hino S., Funada R., Sugikawa K. et al.* // Chem. Med. Chem. 2021. V. 16. No. 5. P. 793.
- 9. Xiaomin W., Yuhou Z., Sumin W. et al. // Fine Chem. Intermed. 2013. V. 4. P. 57.
- Ahmadi E., Ramazani A., Hamdi Z. et al. // Silicon. 2015. V. 32. P. 476.
- Schneider R., Schmitt F., Frochot C. et al. // Bioorg. Med. Chem. 2005. V. 13. No. 8. P. 2799.
- Зенькевич Э.И., Сагун Е.И., Кнюкшто В.Н. и др. // Журн. прикл. спектроск. 1996. Т. 63. № 4. С. 599; Zen'kevich, E.I., Sagun E.I., Knyukshto V.N. et al. // J. Appl. Spectr. 1996. V. 63. No. 4. Р. 502.
- 13. *Taniguchi M., Lindsey J., Bocian D. et al.* // J. Photochem. Photobiol. C. 2021. V. 46. No. 3. Art. No. 100401.
- 14. Lapina V., Pavich T., Bushuk S. et al. // J. Nanomed. Nanosci. 2019. V. 2019. No. 1. P. 1.
- 15. Литвинчук Я.О., Казеко Л.А., Бушук С.Б. и др. // Совр. стомат. 2021. № 1. С. 7.

Design and study of water-soluble chemically conjugated complexes of porphyrins with cyclosaccharides

A. S. Starukhin^{a, *}, T. A. Pavich^a, A. A. Ramanenka^a, J. A. Kalvinkovskaya^a, S. B. Bushuk^b, L. I. Gaina^c

^a Stepanov Institute of Physics, NAS of Belarus, Minsk, 220072 Belarus

^b SSPA "Optics, Optoelectronics, and Laser Technology", Minsk, 220072 Belarus

^c Babes Bolyai University, Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Cluj-Napoca, RO-400084 Romania *e-mail: a.starukhin@ifanbel.bas-net.by

Water-soluble complexes of meso-substituted porphyrins with active functional carboxy- and amino-groups which chemically conjugated with cyclosaccharides have been synthesized and studied. The penetrating abilities of the synthesized complexes into the cellular structure of fibroblast-like cells were studied by the methods of luminescence microscopy. УДК 539.186.3

ПЛЕНЕНИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ В ТРЕХМЕРНОМ НЕУПОРЯДОЧЕННОМ АТОМНОМ АНСАМБЛЕ В ВОЛНОВОДЕ

© 2022 г. А. С. Курапцев^{1,} *, К. А. Баранцев¹, А. Н. Литвинов¹, Г. В. Волошин¹, Мэн Хуэй¹, И. М. Соколов¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого", Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: aleksej-kurapcev@yandex.ru Поступила в редакцию 17.01.2022 г. После доработки 07.02.2022 г. Принята к публикации 21.02.2022 г.

На основе последовательного квантового микроскопического подхода проанализирован эффект пленения излучения в неупорядоченном ансамбле точечных примесных атомов в волноводе. Показано, что в одномодовом волноводе время пленения излучения экспоненциально возрастает при увеличении размера среды, что указывает на андерсоновскую локализацию света.

DOI: 10.31857/S0367676522060187

ВВЕДЕНИЕ

Начиная с пионерской работы Парселла [1], взаимодействие света с атомами, находящимися в резонаторе или в волноводе, привлекает значительное внимание. В настояшее время хорошо известно, что резонатор модифицирует пространственную структуру мод электромагнитного поля. Это приводит к изменениям в характере взаимодействия атома с полем, в том числе с вакуумными модами поля. В частности, это вызывает усиление или замедление скорости спонтанного распада [2-6]. Данный эффект дает возможности для приготовления сред с заданными оптическими свойствами и для управления этими свойствами в режиме реального времени. По этой причине исследование атомных систем, находящихся в резонаторе или в волноводе, является одним из современных трендов в атомной оптике и в квантовой оптике. Взаимодействие света с атомами, связанными с нанофотонными структурами, такими как нановолокно [7–9], фотонно-кристаллические резонаторы [10] и волноводы [11, 12], может стать основой для будущих приложений в квантовой метрологии, масштабируемых квантовых сетях и квантовой информатике [13-15].

Модификация структуры мод электромагнитного поля приводит к изменению не только одноатомных характеристик, но и характера обмена фотонами между различными атомами. В свою очередь, это приводит к изменению межатомного диполь-дипольного взаимодействия [16, 17], а также связанных с ним кооперативных эффектов [18-21]. При этом такое косвенное влияние на свойства атомной среды посредством модификации кооперативных эффектов может быть более значимо, чем прямое влияние через модификацию одноатомных свойств. По этой причине кооперативные свойства холодных атомарных газов. связанных с диэлектрическими наноразмерными структурами, такими как нановолокна [22-27] и фотонные кристаллы [28-30], активно изучаются в настоящее время. Кооперативные явления, такие как суперизлучение, привлекают значительное внимание в широкой области исследований, в частности, в плазмонике [31-34]. Еще одним актуальным направлением является исследование влияния безызлучательных эффектов на сверхизлучение [35, 36].

Увеличение размера атомного ансамбля, т.е. увеличение числа атомов, приводит не только к количественным изменениям, но и к качественно новым эффектам при взаимодействии атомов с электромагнитным полем, например, андерсоновской локализации света. По этой причине исследование многоатомных кооперативных эффектов заслуживает особого внимания. Тем не менее, многоатомные явления, такие как многократное и рекуррентное рассеяние света в ансамбле точечных примесных атомов в волноводе, в настоящее время не изучены детально.

Целью работы является последовательное квантовомеханическое описание многоатомных кооперативных эффектов в ансамбле точечных примесных атомов, внедренных в твердый про-



Рис. 1. Схематическое изображение волновода и находящихся внутри него атомов.

зрачный диэлектрик и помещенных в волновод. Мы проанализировали пленение излучение в таком ансамбле. Показано, что в одномодовом волноводе время пленения излучения экспоненциально возрастает при увеличении размера среды, что указывает на андерсоновскую локализацию света.

ОСНОВНЫЕ ПРИБЛИЖЕНИЯ И ПОДХОД

Для описания динамики атомно-полевой системы мы используем последовательный квантовый микроскопический подход, в рамках которого примесные атомы рассматриваются как точечные неподвижные рассеиватели электромагнитных волн. Данная модель хорошо подходит для описания ансамблей примесных атомов, находящихся в твердом прозрачном диэлектрике при низких температурах, что дает возможности для экспериментальной верификации теории [37, 38]. Для определенности мы будем считать, что атомы одинаковые, имеют невырожденное основное состояние $|g_i\rangle$ с энергией E_g и полным угловым моментом $J_g = 0$ и возбужденное состояние $|e_i\rangle$, которому соответствует $E_e = E_g + \hbar\omega_0$, $J_e = 1$ и естественная ширина линии γ_0 (\hbar – постоянная Планка, индекс i = 1, ..., N обозначает характеристики, соответствующие атому с номером i в ансамбле из N атомов). Возбужденное состояние, таким образом, является трехкратно вырожденным, и представляет собой три зеемановских подуровня $|e_{i,m_i}\rangle$, отличающихся друг от друга проекцией полного углового момента на ось квантования $z - m_I = -1, 0, 1$. Для удобства выберем ось д вдоль оси волновода. Считая стенки волновода идеально проводящими (т.е. пренебрегая потерями), мы можем записать нестационарное уравнение Шрёдингера для волновой функции объединенной системы, которая состоит из атомов и электромагнитного поля в волноводе, включая вакуумный термостат. Эта система описывается следующим гамильтонианом [39]:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N} \sum_{m_j=-1}^{1} \hbar \omega_0 \left| e_{i,m_j} \right\rangle \left\langle e_{i,m_j} \right| + \sum_{\vec{k},\alpha} \hbar \omega_k \left(\hat{a}^{\dagger}_{\vec{k},\alpha} \hat{a}_{\vec{k},\alpha} + \frac{1}{2} \right) - \sum_{i=1}^{N} \hat{\vec{d}}_i \cdot \hat{\vec{E}}\left(\vec{r}_i \right) + \left(1 \right) + \frac{1}{2\epsilon_0} \sum_{i\neq j}^{N} \hat{\vec{d}}_i \cdot \hat{\vec{d}}_j \delta\left(\vec{r}_i - \vec{r}_j \right),$$

где первые два слагаемых описывают невзаимодействующие атомы и электромагнитное поле в пустом волноводе, соответственно; третье слагаемое описывает взаимодействие между атомами и полем в дипольном приближении и последнее слагаемое (контактный член) обеспечивает правильное описание электромагнитного поля, излученного атомами [39]. В выражении (1) $\hat{a}_{\vec{k},\alpha}^{\dagger}$ и $\hat{a}_{\vec{k},\alpha}$ – это операторы рождения и уничтожения фотона в соответствующей моде, ω_k – частота фотона, \hat{d}_i – оператор дипольного момента атома *i*, $\hat{E}(\vec{r}_i)$ – оператор вектора электрического смещения в волноводе, \vec{r}_i – радиус-вектор атома *i*.

Поперечное сечение волновода мы будем считать прямоугольным, размеры сторон *a* и *b*. Конкретный вид оператора $\hat{E}(\vec{r_i})$, соответствующий такому волноводу можно найти, например, в работе [40]. Этот оператор был получен на основе стандартной процедуры квантования электромагнитного поля; продольный размер ящика квантования $\mathcal{L} \to \infty$. Атомный ансамбль заполняет все поперечное сечение волновода. Продольную длину среды вдоль оси *z* обозначим *L*, см. рис. 1.

Начальные условия рассмотрим в следующем виде. При t = 0 в ансамбле с достоверной вероятностью возбужден только один атом, расположенный в центре образца. Для определенности, будем полагать, что у данного атома заселен только подуровень возбужденного состояния $m_J = -1$. При этом все остальные атомы в начальный момент времени находятся в основном состоянии, а электромагнитное поле находится в вакуумном состоянии. Такие начальные условия позволят нам проанализировать динамику распространения излученного внутри среды света и, соответственно, эффект пленения излучения.

Решая уравнение Шрёдингера для объединенной системы, которая состоит из атомов и электромагнитного поля в волноводе, и ограничиваясь рассмотрением состояний с не более чем одним фотоном в полевой подсистеме (т.е. пренебрегая нелинейными эффектами), мы можем получить систему уравнений для квантовомеханических амплитуд однократно возбужденных атомных состояний b_e со связью между атомами, обусловленной диполь-дипольным взаимодействием. Для фурье-компонент $b_e(\omega)$ мы имеем (подробнее см. [41])

$$\sum_{e'} \left[\left(\omega - \omega_0 \right) \delta_{ee'} + \frac{\gamma_0}{2} G_{ee'} \left(\omega_0 \right) \right] b_{e'} \left(\omega \right) = i \delta_{es}.$$
(2)

Индекс "*s*", как и индексы "*e*" и "*e*'", содержит информацию о номере атома и о номере конкретного зеемановского подуровня возбужденного состояния соответствующего атома. Состояние "*s*" обозначает подуровень $m_J = -1$ изначально возбужденного атома.

Посредством обратного преобразования Фурье мы находим временную зависимость квантовомеханических амплитуд $b_e(t)$. В свою очередь, это позволяет нам найти амплитуды всех полевых состояний, учитываемых в расчете, и в конечном итоге волновую функцию объединенной атомнополевой системы. Случайную неупорядоченность среды мы учитываем посредством многократных статистических усреднений наблюдаемых величин методом Монте-Карло. Данный метод был апробирован нами ранее при анализе атомных ансамблей, находящихся в резонаторе Фабри–Перо [19, 20], а также вблизи одной проводящей поверхности [41-43]. Важным преимуществом квантового микроскопического подхода является его универсальность, а именно, возможность с единых позиций рассматривать как динамические задачи, такие как, например, задача о спонтанном распаде возбужденного атома в среде, так и возбуждение атомного ансамбля внешним излучением. При этом внешнее пробное излучение может быть как стационарным [44, 45], так и импульсным [46-48].

РЕЗУЛЬТАТЫ

Характер пленения излучения может быть проанализирован на основе динамики атомного возбуждения. Вероятность заселения каждого из зеемановских подуровней возбужденного состояния для каждого атома вычисляется стандартным образом как $|b_e(t)|^2$. Полную вероятность атомного возбуждения $P_{sum}(t)$ определим как сумму $|b_e(t)|^2$ по всем атомам ансамбля. Таким образом, в начальный момент времени величина P_{sum} , очевидно, равна 1. С течением времени полная вероятность атомного возбуждения монотонно убывает, так как излучение постепенно выходит из атомного ансамбля. Это убывание происходит тем медленнее, чем больше размер среды. Определим характерное время пленения излучения т как



Рис. 2. Зависимость времени пленения излучения от продольной длины среды. Размеры поперечного сечения волновода a = 4, b = 2; атомная плотность n = 0.1.

то время, за которое полная вероятность атомного возбуждения уменьшается в *e* раз по сравнению с первоначальным значением (*e* – основание натуральных логарифмов), т.е. $P_{sum}(\tau) = 1/e$.

На рис. 2 показана зависимость времени пленения излучения от продольного размера среды, $\tau(L)$. Размеры волновода выбраны так, чтобы волновод был одномодовым по отношению к излучению на резонансной частоте атомного перехода: a = 4, b = 2 (здесь и далее мы принимаем обратное волновое число излучения, резонансного переходу изолированного атома, k_0^{-1} , за единицу длины). Атомная плотность выбрана n = 0.1. Длина свободного пробега резонансного фотона в атомном ансамбле, находящемся в свободном пространстве, l_{fr}, при такой плотности атомов сравнительно мала: $l_{fr} < 1.5$ [44]. Таким образом, можно сделать заключение о том, что при тех размерах среды, которые рассмотрены на рис. 2, атомный ансамбль является оптически плотным. и, соответственно, в нем происходит многократное рассеяние света [49].

На рис. 2 отчетливо видно, что асимптотика зависимости $\tau(L)$ при больших значениях длины среды $(L \gg l_{fr})$ является экспоненциальной. Для наглядности на рисунке представлена экспоненциальная аппроксимация, построенная на базе нескольких расчетных точек. Видно, что расчетные точки с хорошей точностью ложатся на экспоненциальную кривую.

Экспоненциальная зависимость времени пленения излучения от размера среды является одним из признаков андерсоновской локализации света. Это дает нам основания полагать, что в одномодовом волноводе может иметь место данное физическое явление.

По нашему мнению, объяснение наблюдаемого эффекта может лежать в дальнодействующем характере диполь-дипольного взаимодействия в волноводе. Как было показано ранее, в волноводе даже далеко отстоящие друг от друга атомы могут сильно взаимодействовать посредством обмена резонансными фотонами [40]. В случае одномодового волновода этот эффект проявляет себя наиболее ярко, т.к. расстояние между проекциями расположений атомов на плоскость поперечного сечения волновода мало, а зависимость энергии диполь-дипольного взаимодействия от координат атомов носит гармонический характер. Такое усиленное межатомное взаимодействие может приводить ко многим нетривиальным эффектам, не характерным для свободного пространства, в частности, к андерсоновской локализации света.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Отметим, что наблюдаемый эффект связан с дальнодействием диполь-дипольного взаимодействия в волноводе. В свою очередь, это дальнодействие обусловлено модификацией пространственной структуры мод электромагнитного поля в волноводе по сравнению со свободным пространством. Таким образом, дальнодействие диполь-дипольного взаимодействия в волноводе является частным случаем более общего эффекта, а именно, модификации характера любого электромагнитного взаимодействия между частицами в волноводах и резонаторах. Это актуально для многих прикладных задач, в частности, для разработки нанолазера [50]. Кроме того, можно ожидать, что в резонаторах и волноводах изменится также характер двухфотонных резонансов, таких как двойной радиооптический резонанс [51] и резонанс когерентного пленения населенностей [52, 53].

Результаты работы были получены с использованием вычислительных ресурсов суперкомпьютерного центра Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого (www.scc.spbstu.ru).

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-72-10004).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Purcell E.M. // Phys. Rev. 1946. V. 69. P. 681.
- 2. Agarwal G.S. // Phys. Rev. A. 1975. V. 12. P. 1475.
- 3. Kleppner D. // Phys. Rev. Lett. 1981. V. 47. P. 233.
- Barut A.O., Dowling J.P. // Phys. Rev. A. 1987. V. 36. P. 649.

- 5. Dowling J.P. // Found. Phys. 1993. V. 23. P. 895.
- 6. Agarwal G.S. // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. P. 5500.
- Vetsch E., Reitz D., Sagué G. et al. // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 104. Art. No. 203603.
- Goban A., Choi K.S., Alton D.J. et al. // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 109. Art. No. 033603.
- 9. *Kien F.-L., Gupta S.D., Balykin V.I., Hakuta K. //* Phys. Rev. A. 2005. V. 72. Art. No. 032509.
- Thompson J.D., Tiecke T.G., de Leon N.P. et al. // Science. 2013. V. 340. P. 1202.
- 11. Yu S.-P., Hood J.D., Muniz J.A. et al. // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 104. Art. No. 111103.
- 12. *Goban A., Hung C.-L., Yu S.-P. et al.* // Nature Commun. 2014. V. 5. P. 3808.
- 13. Gorshkov A.V., Andre A., Lukin M.D., Sorensen A.S. // Phys. Rev. A. 2007. V. 76. Art. No. 033804.
- 14. *Kalachev A.* // Phys. Rev. A. 2008. V. 78. Art. No. 043812.
- Kalachev A., Kocharovskaya O. // Phys. Rev. A. 2013. V. 88. Art. No. 033846.
- Kobayashi T., Zheng Q., Sekiguchi T. // Phys. Rev. A. 1995. V. 52. P. 2835.
- Agarwal G.S., Gupta S.D. // Phys. Rev. A. 1998. V. 57. P. 667.
- Rohlsberger R., Schlage K., Sahoo B. et al. // Science. 2010. V. 328. P. 1248.
- Курапцев А.С., Соколов И.М. // ЖЭТФ. 2016. Т. 150.
 С. 275; Kuraptsev A.S., Sokolov I.M. // J. Exp. Theor. Phys. 2016. V. 123. P. 237.
- Kuraptsev A.S., Sokolov I.M. // Phys. Rev. A. 2016.
 V. 94. Art. No. 022511.
- Lee M.D., Jenkins S.D., Bronstein Y., Ruostekoski J. // Phys. Rev. A. 2017. V. 96. Art. No. 023855.
- 22. *Kien F.-L., Gupta S.D., Nayak K.P. et al.* // Phys. Rev. A. 2005. V. 72. Art. No. 063815.
- 23. Corzo N.V., Gouraud B., Chandra A. et al. // Phys. Rev. Lett. 2016. V. 117. Art. No. 133603.
- 24. *Pivovarov V.A., Sheremet A.S., Gerasimov L.V. et al.* // Phys. Rev. A. 2018. V. 97. Art. No. 023827.
- 25. Yan G.-A., Lu H., Qiao H.-X. et al. // Opt. Commun. 2018. V. 416. P. 50.
- 26. Solano P., Fatemi F.K., Orozco L.A. et al. // Opt. Lett. 2017. V. 42. P. 2283.
- Cheng M.-T., Xu J., Agarwal G.S. // Phys. Rev. A. 2017. V. 95. Art. No. 053807.
- 28. *Douglas J.S., Habibian H., Hung C.-L. et al.* // Nature Photon. 2015. V. 9. P. 326.
- 29. Gonzalez-Tudela A., Hung C.-L., Chang D.E. et al. // Nature Photon. 2015. V. 9. P. 320.
- 30. Goban A., Hung C.-L., Hood J.D. et al. // Phys. Rev. Lett. 2015. V. 115. Art. No. 063601.
- Zhang Y.-X., Zhang Y., Molmer K. // Phys. Rev. A. 2018.
 V. 98. Art. No. 033821.
- 32. Zhang Y.-X., Zhang Y., Molmer K. // ACS Photon. 2019. V. 6. P. 871.
- 33. Губин М.Ю., Гладуш М.Г., Прохоров А.В. // Опт. и спектроск. 2019. Т. 126. № 1. С. 78; Gubin М.Y., Gladush М.G., Prokhorov A.V. // Opt. Spectrosc. 2019. V. 126. No. 1. Р. 83.

- 34. *Evangelou S., Yannopapas V., Paspalakis E. //* Phys. Rev. A. 2011. V. 83. Art. No. 023819.
- 35. Shammah N., Lambert N., Nori F., Liberato S.D. // Phys. Rev. A. 2017. V. 96. Art. No. 023863.
- Shammah N., Ahmed S., Lambert N. et al. // Phys. Rev. A. 2018. V. 98. Art. No. 063815.
- Еремчев И.Ю., Лозинг Н.А., Баев А.А. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2018. Т. 108. № 1. С. 26; Eremchev I.Y., Lozing N.A., Baev A.A. et al. // JETP Lett. 2018. V. 108. Р. 30.
- Naumov A.V., Gorshelev A.A., Gladush M.G. et al. // Nano Lett. 2018. V. 18. P. 6129.
- Morice O., Castin Y., Dalibard J. // Phys. Rev. A. 1995. V. 51. P. 3896.
- Kuraptsev A.S., Sokolov I.M. // Phys. Rev. A. 2020. V. 101. Art. No. 053852.
- 41. *Kuraptsev A.S., Sokolov I.M.* // Laser Phys. 2018. V. 28. Art. No. 085203.
- Курапцев А.С., Соколов И.М. // ЖЭТФ. 2018. Т. 154. С. 534; Kuraptsev A.S., Sokolov I.M. // J. Exp. Theor. Phys. 2018. V. 127. P. 455.
- Kuraptsev A.S., Sokolov I.M. // Phys. Rev. A. 2019. V. 100. Art. No. 063836.

- 44. Kuraptsev A.S., Sokolov I.M. // Phys. Rev. A. 2011. V. 84. Art. No. 053811.
- 45. *Kuraptsev A.S., Sokolov I.M.* // Phys. Rev. A. 2013. V. 87. Art. No. 063839.
- 46. Соколов И.М. // ЖЭТФ. 2017. Т. 153. С. 453; Sokolov I.M. // J. Exp. Theor. Phys. 2017. V. 125. P. 384.
- Божокин С.В., Соколов И.М. // ЖТФ. 2018. Т. 88. С. 1771; Bozhokin S.V., Sokolov I.M. // Tech. Phys. 2018. V. 63. P. 1711.
- Соколов И.М. // ЖЭТФ. 2021. Т. 159. С. 68; Sokolov I.M. // J. Exp. Theor. Phys. 2021. V. 132. P. 56.
- 49. Ларионов Н.В., Соколов И.М. // ЖЭТФ. 2018. Т. 154. С. 310; Larionov N.V., Sokolov I.M. // J. Exp. Theor. Phys. 2018. V. 127. P. 264.
- Larionov N.V., Kolobov M.I. // Phys. Rev. A. 2011.
 V. 84. Art. No. 055801.
- 51. *Litvinov A., Kazakov G., Matisov B., Mazets I.* // J. Phys. B. 2008. V. 41. Art. No. 125401.
- Barantsev K.A., Velichko E.N., Litvinov A.N. // J. Phys. B. 2014. V. 47. Art. No. 245401.
- 53. Баранцев К.А., Попов Е.Н., Литвинов А.Н. // Квант. электрон. 2018. Т. 48. С. 615; Barantsev К.А., Popov E.N., Litvinov A.N. // Quantum Electron. 2018. V. 48. P. 615.

Radiation trapping in a three-dimensional disordered atomic ensemble in a waveguide

A. S. Kuraptsev^a, *, K. A. Barantsev^a, A. N. Litvinov^a, G. V. Voloshin^a, Hui Meng, I. M. Sokolov^a

^a Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Saint Petersburg, 195251 Russia *e-mail: aleksej-kurapcev@yandex.ru

On the basis of a consistent quantum microscopic approach, we have analyzed the effect of radiation trapping in a disordered ensemble of point impurity atoms in a waveguide. We have shown that, in a single-mode waveguide, the time of radiation trapping exponentially increases with an increase in the size of the medium, which indicates the Anderson localization of light.

УДК 538.9

СВЕТОВЫЕ ПУЛИ В ГРАФЕНОВЫХ СИСТЕМАХ: ОТ ИДЕАЛЬНЫХ СИСТЕМ К РЕАЛЬНЫМ

© 2022 г. М. Б. Белоненко^{1,} *, Н. Н. Конобеева¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Волгоградский государственный университет", Волгоград, Россия

> **E-mail: belonenko@volsu.ru* Поступила в редакцию 24.12.2021 г. После доработки 17.01.2022 г. Принята к публикации 21.02.2022 г.

Исследовано распространение световой пули в графеновых системах, как в идеальных, так и реальных (например, содержащих примеси, испытывающих деформации). Построены модели взаимодействия световых пуль с такими средами. Изучены особенности динамики локализованного оптического импульса от различных параметров задачи. Выявлены контролирующие параметры, позволяющие управлять интенсивностью, а также формой световой пули.

DOI: 10.31857/S0367676522060072

введение

В последние два десятилетия возрос интерес исследователей к так называемым световым пулям, под которыми понимаются импульсы высокой энергии, сохраняющие свою пространственную и временную локализацию, и распространяющиеся в среде без изменения их формы [1]. Возникновение световых пуль обязано балансу между процессами дифракции, нелинейности и аномальной дисперсии. Также стоит отметить, что их существование получило и экспериментальное подтверждение [2–5].

В этой связи нужно сказать, что особенно привлекательными с точки зрения стабильного распространения световых пуль являются среды, содержащие графеновые системы (углеродные нанотрубки (УНТ), графен) [6, 7]. Стоит отметить, что данные среды могут быть как идеальными в отсутствии примесей, дефектов и деформаций, так и реальными. С одной стороны, задачей экспериментаторов является получение "чистого" материала [8], причем этап избавления от примеси независимо от способа синтезирования является самым трудоемким и ресурсозатратным. Существует множество методов очистки. Упомянем лишь некоторые из них. Первый сочетает в себе кипячение УНТ в кислоте и окисление в газовой фазе [9, 10]. Отметим также метод ECR-CVD [11, 12] для получения вертикально ориентированных (что важно в контексте нашей модели) аморфных УНТ, который защищает от ионного повреждения и присутствия примесей в материале.

С другой стороны, химическая, топологическая или механическая модификация графеноподобных материалов расширяет диапазон использования последних за счет того, что существенно изменяются электронные свойства углеродных систем [13–15].

С этой точки зрения, важно изучать распространение световых пуль в средах, содержащих, как "чистые", так и измененные за счет введения примесей, дефектов или деформаций, углеродные материалы. Поскольку это поможет пролить свет на особенности взаимодействия электромагнитного излучения с такими материалами, и, следовательно, будет способствовать разработке новых устройств современной нелинейной оптики, а также верифицировать их работу под нагрузкой.

МОДЕЛЬ И ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Опишем геометрию задачи. В случае графена волновой вектор направлен перпендикулярно его монослоям, а вектор напряженности электрического поля — вдоль графеновой плоскости. В задачах с углеродными нанотрубками импульс бежит под углом в 90° к массиву УНТ, а поле направлено вдоль их осей и сонаправлено с электрическим током.

Отметим, что математическая модель, описывающая взаимодействие электромагнитного излучения с системой, как идеальной, так и реальной имеет следующий вид:

$$\Delta \vec{A} - \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \vec{j} \left(\vec{A} \right) = 0, \tag{1}$$

где \vec{A} – векторный потенциал электрического поля, ε – диэлектрическая проницаемость среды, которая содержит графеновый материал, c – скорость света, \vec{j} – плотность тока проводимости. Далее в зависимости от размерности задачи необходимо учесть соответствующее количество ненулевых компонент векторного потенциала и определить величину плотности тока вдоль оси УНТ:

$$j = 2e \sum_{s=1}^{m} \int_{1st BZ} \upsilon \cdot f(p,s) dp, \qquad (2)$$

здесь *е* – заряд электрона, $\upsilon = \partial \Delta / \partial p$ – скорость электрона, Δ задает электронный энергетический спектр УНТ (идеальной [6] или примесной [16]) или графена, *f*(*p*,*s*) – функция распределения электронов по квазиимпульсу *p* и числам *s*, характеризующим квантование импульса электрона по периметру нанотрубки (графена в случае больших *m*), интегрирование по квазиимпульсу ведется по первой зоне Бриллюэна.

Поскольку вектор напряженности параллелен оси УНТ или плоскости листа графена, то требуется записать только уравнение на одну компоненту векторного потенциала электрического поля, которая в зависимости от размерности задачи может зависеть от одной, двух или трех пространственных координат, не считая одной временной.

В силу вычислительных ограничений в случае трехмерной задачи нами используется подход, связанный с переходом в цилиндрическую систему координат, когда уравнение (1) приобретает вид:

$$\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial\vec{A}}{\partial r}\right) + \frac{\partial^{2}\vec{A}}{\partial z^{2}} + \frac{1}{r^{2}}\frac{\partial^{2}\vec{A}}{\partial \phi^{2}} - \frac{\varepsilon}{c^{2}}\frac{\partial\vec{A}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c}\vec{j}\left(\vec{A}\right) = 0.$$
(3)

Причем в дальнейшем производную по ф можно не рассматривать согласно результатам работы [17].

Отметим также, что довольно просто учесть воздействие механической нагрузки на рассматриваемую систему, которое приводит к появлению дополнительного поля напряжений. Его легко учесть в рамках калибровочной теории [18]. В результате чего получаем сумму соответствующих векторных потенциалов (электромагнитного поля импульса \vec{A} и калибровочного \vec{B}):

$$\Delta \vec{A} - \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial A}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \vec{j} \left(\vec{A} + \vec{B} \right) = 0.$$
 (4)

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ том 86 № 6 2022

Далее, учитывая конкретный вид закона дисперсии электронов и раскладывая скорость носителей заряда в ряд Фурье, получим следующее типичное выражение для плотности тока:

$$j_{0} = -en_{0}\sum_{k} D_{k} \sin\left(\frac{ke}{c}A(t)\right),$$

$$D_{k} = \sum_{s=1}^{m} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dp' A_{ks} \cos\left(kp'\right) \times$$

$$\times \frac{\exp\left(-\Delta(p',s)/k_{B}T\right)}{1 + \exp\left(-\Delta(p',s)/k_{B}T\right)},$$
(5)

где n_0 — концентрация электронов, $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \,\text{Дж/K}$, T — температура, A_{ks} — коэффициенты разложения в ряд Фурье.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Исследуемое уравнение (1) с учетом формулы (5) решалось численно [19]. Начальное условие выбиралось в гауссовом виде, граничные условия — типа Неймана. Эволюция интенсивности электромагнитного поля $I(r, z, t) = E^2(r, z, t)$ в трехмерном случае показана на рис. 1.

Рисунок 1 демонстрирует стабильное распространение импульса в среде с "идеальными" УНТ. Причем, как видно, введение в среду нанотрубок способствует локализации энергии импульса и уменьшению его дисперсии по сравнению со случаем распространения импульса в среде, не содержащей нанотрубок. Отметим, что скорость импульса при этом уменьшается.

Влияние примеси, содержащейся в УНТ, показано на рис. 2. Здесь мы рассматриваем многоуровневую модель [16], в которой учтены переходы между подрешетками УНТ и уровнями примеси (параметр ρ описывает энергию этих переходов в единицах интеграла перескока $\gamma = 2.7$ эВ). Видно, что введение примеси с одной стороны приводит к уменьшению амплитуды импульса, а с другой – к увеличению его скорости. При этом наблюдается уменьшение продольной дисперсии импульса. Стоит отметить, нетривиальный характер зависимости от параметра ρ , поскольку при его увеличению амплитуды и скорости импульса немонотонно.

Зависимость формы импульса от величины механической нагрузки, приложенной к углеродным нанотрубкам показана на рис. 3.

Из приведенных графиков можно сделать вывод, что увеличение величины тензора деформации приводит к увеличению как продольной, так и поперечной дисперсии импульса. Также отметим, что импульс распадается на несколько разных по амплитуде, причем количество этих до-



Рис. 1. Интенсивность трехмерного электромагнитного импульса в различные моменты времени для массива "идеальных" УНТ (*a*-*e*) и для среды без УНТ (*e*-*e*): $t = 0.8 \cdot 10^{-13}$ (*a*, *e*); $1.6 \cdot 10^{-13}$ (*b*, *d*); $2.6 \cdot 10^{-13}$ с (*b*, *e*). I_0 – максимальное значение интенсивности.



Рис. 2. Зависимость интенсивности трехмерного электромагнитного импульса от параметров примеси ($t = 2.6 \cdot 10^{-13}$ с). Построены срезы при r = 0: $\rho = 0$ (a); $0.1\gamma(\delta)$; $0.5\gamma(\epsilon)$; $\gamma(\epsilon)$. I_{max} – максимальное значение интенсивности.





Рис. 3. Интенсивность электрического поля трехмерного электромагнитного импульса при распространении в механически напряженной среде с УНТ (при $t = 2.6 \cdot 10^{-13}$ с): Для кривой (*в*) нагрузка в 5 раз больше, чем для (*a*), для кривой (*б*) нагрузка в 3 раза больше, чем для (*a*). I_{max} – максимальное значение интенсивности.

полнительных пиков увеличивается с ростом механической нагрузки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана модель для описания взаимодействия световых пуль со средой, содержащей графеновые материалы (идеальные и реальные) в одно, двух и трехмерном случае. Показано, что легирование углеродных нанотрубок примесью позволяет управлять динамикой предельно короткого оптического импульса, за счет модификации нелинейных свойств массива нанотрубок, а, следовательно, изменения баланс между дифракционным расплыванием импульса и нелинейностью среды, в которой происходит распространение. Обнаружено, что при уменьшении величины деформации импульс становится более локализованным. Таким образом, механическое напряжение является контролирующим параметром для электромагнитного поля.

Численное моделирование выполнено в рамках работ по теме государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (проект № 0633-2020-0003).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Silberberg Y. // Opt. Lett. 1990. V. 15. P. 1282.
- Renninger W.H., Wise F.W. // Nature Commun. 2013. V. 4. No. 1. P. 1719.
- 3. Panagiotopoulos P., Whalen P., Kolesik M. et al. // Nature Photon. 2015. V. 9. No. 8. P. 543.

- 4. *Li Z., Kawanaka J. //* Commun. Phys. 2020. V. 3. Art. No. 211.
- 5. Залозная Е.Д., Дормидонов А.Е., Компанец В.О. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2021. Т. 113. № 12. С. 817; Zaloznaya E.D., Dormidonov A.E., Kompanets V.O. et al. // JETP Lett. 2021. V. 113. No. 12. Р. 787.
- Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века. М.: Техносфера, 2003. 336 с.
- Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V. et al. // Science. 2004. V. 306. P. 666.
- Yang S., Brüller S., Wu Z.-S. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 2015. V. 137. No. 43. Art. No. 13927.
- Park Y.S., Bae D.J. // J. Phys. Chem. 2001. V. 105. P. 5677.
- 10. Zimmerman J.L., Bradley R.K., Huffman C.B. et al. // Chem. Mater. 2000. V. 12. P. 1361.
- Lassig S.E., Tucker J.D. // Microelectron. J. 1995. V. 26. No. 8. Art. No. XI.
- 12. *Wang Z., Ba D., Caoc P. et al.* // Mater. Sci. Engin. B. 2007. V. 140. P. 44.
- Araujo P.T., Terrones M., Dresselhaus M.S. // Mater Today. 2012. V. 15. No. 3. P. 98.
- Ha B., Lee C.J. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. Art. No. 023108.
- Konobeeva N.N. // J. Nano-Electr. Phys. 2017. V. 9. No. 5. Art. No. 05049.
- 16. Zhukov A.V., Bouffanais R., Konobeeva N.N. et al. // EPL. 2014. V. 106. Art. No. 37005.
- 17. Zhukov A.V., Bouffanais R., Fedorov E.G. et al. // J. Appl. Phys. 2013. V. 114. Art. No. 143106.
- Vozmediano M.A.H., Katsnelson M.I., Guinea F. // Phys. Rep. 2010. V. 496. P. 109.
- 19. Бахвалов Н.С., Жидков Н.П., Кобельков Г.М. Численные методы. М.: Наука, 1987. 601 с.

Light bullets in graphene systems: from perfect systems to real

M. B. Belonenko^{*a*, *}, N. N. Konobeeva^{*a*}

^a Volgograd State University, Volgograd, 400062 Russia *e-mail: belonenko@volsu.ru

We studied a light bullet propagation in graphene systems, both in ideal and real (containing impurities, undergoing deformations, etc.). Models of interaction of light bullets with such media are constructed. The features of the dynamics of a localized optical pulse from various parameters of the problem are studied. Revealed the control parameters, which allow us to control the intensity and shape of the light bullet.
УДК 535.3

БЕЗДИФРАКЦИОННЫЕ ИМПУЛЬСЫ ЭЙРИ–БЕССЕЛЯ В ФОТОННОМ КРИСТАЛЛЕ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

© 2022 г. Ю. В. Двужилова¹, И. С. Двужилов^{1, *}, И. А. Челнынцев¹, Т. Б. Шилов¹, М. Б. Белоненко¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Волгоградский государственный университет", Волгоград, Россия

*E-mail: dvuzhilov.ilya@volsu.ru

Поступила в редакцию 24.12.2021 г. После доработки 17.01.2022 г. Принята к публикации 21.02.2022 г.

Выполнено численное исследование эволюции трехмерных бездифракционных предельно коротких оптических импульсов Эйри—Бесселя в среде, имеющей периодический показатель преломления (фотонный кристалл) на основе углеродных нанотрубок. Установлено, что такие импульсы распространяются в среде стабильно. Учтено влияние внешнего электрического поля, приложенного параллельно оси углеродных нанотрубок. Установлены зависимости динамики импульса от параметров модуляции фотонного кристалла.

DOI: 10.31857/S0367676522060114

введение

В рамках нелинейной оптики существует большое количество оптических импульсов, профиль интенсивности которых поперечно ускоряется с течением времени. Центр тяжести таких импульсов движется прямолинейно, однако, волновой фронт следует изогнутой траектории. Такое свойство вызывает большой интерес среди исследователей. Это свойство справедливо для любой системы, где взаимодействие с внешним объектом зависит от структуры поля волнового пакета, а не от траектории, связанной с центром масс импульса. Импульсы, удовлетворяющие этому условию, имеют название – бездифракционные импульсы Эйри, которые получены экспериментально в 2007 году [1, 2], почти через 30 лет после пионерской работы Берри и Балаза [3].

Особый интерес представляет исследование распространения таких импульсов в нелинейной среде, имеющей пространственно переменный показатель преломления вдоль направления распространения импульса, такие среды принято называть фотонными кристаллами [4]. В качестве материала для построения фотонного кристалла могут выступать углеродные нанотрубки, обладающие уникальными физико-химическими свойствами [5, 6].

Все вышеперечисленные аргументы и послужили стимулом для написания данной статьи.

ФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Геометрическая модель исследуемой задачи рассматривается в следующем виде: периодичность показателя преломления фотонного кристалла совпадает с направлением распространения импульса (ось Z). Ось углеродных нанотрубок, электрическое поле и ток направлены перпендикулярно направлению распространения импульса (ось Y). Отметим, что в работе использовано приближение сплошной среды, поскольку размеры нанотрубок на несколько порядков меньше размера области локализации электрического поля импульса.

Для описания динамики импульса, используем уравнения Максвелла в калибровке Кулона:

$$\frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial z^2} - \frac{n^2(z)}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} + \frac{4\pi}{c} \vec{j}(\vec{A}) = 0; \quad (1)$$

здесь $\vec{A} = (0, A(x, y, z, t), 0)$ – вектор-потенциал электрического поля импульса; $n(z) = 1 + \mu \cos(2\pi z/\chi)$ – периодический показатель преломления фотонного кристалла (μ – глубина модуляции показателя преломления, χ – период модуляции показателя преломления); c – скорость света; $\vec{j} = (0, j(x, y, z, t), 0)$ – плотность электрического тока.



Рис. 1. Эволюция трехмерного бездифракционного предельно короткого оптического импульса Эйри—Бесселя в фотонном кристалле из углеродных нанотрубок под действием внешнего электрического поля в фиксированный момент времени: 5(a), 10(b) и 15 пс (b).

Плотность тока, который образуется благодаря взаимодействию поля импульса с электронами в зоне проводимости нанотрубок, имеет вид [7]:

$$j = 2e \sum_{s=1}^{m} \int_{ZB} \upsilon_s(p) \cdot f(p,s) dp$$
(2)

здесь e – заряд электрона; $v_s(p) = \frac{\partial \varepsilon_s(p)}{\partial p}$ – груп-

повая скорость электронов; $\varepsilon_s(p)$ – закон дисперсии π -электронов в полупроводниковых нанотрубках [8]; f(p, s) – функция распределения, которая в начальный момент времени совпадает с функцией распределения Ферми; p – квазиимпульс электронов; s = 1, ..., m; m – количество гексагонов по периметру нанотрубки; ZB – первая зона Бриллюэна.

Поскольку исследуемая задача предполагает сохранение цилиндрической симметрии, т.е. мы пренебрегаем угловой производной [9]. Таким образом, с учетом уравнения (2), получим эффективное уравнение на вектор-потенциал электрического поля трехмерного бездифракционного импульса Эйри—Бесселя в фотонном кристалле на основе углеродных нанотрубок, в цилиндрической системе координат:

$$\frac{\partial^2 A}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial A}{\partial r} \right) - \frac{n^2 (z)}{c^2} \frac{\partial^2 A}{\partial t^2} + \frac{4en_0 \gamma_0 a}{c} \times \\ \times \sum_{q=1} b_q \cos\left(\frac{aeqA}{c}\right) \frac{aeq}{c} = 0, \quad r = \sqrt{x^2 + y^2}, \quad (3)$$

$$b_q = \sum_{s=1}^{\infty} a_{sq} \int_{ZB} \cos(pq) \frac{\exp\left\{-\frac{\varepsilon_s(p)}{k_B T}\right\}}{1 + \exp\left\{-\frac{\varepsilon_s(p)}{k_B T}\right\}} dp$$

здесь n_0 — концентрация электронов; a_{sq} — коэффициенты разложения закона дисперсии электронов в ряд Фурье [10]; k_B – постоянная Больцмана; T – температура.

Начальные условия на вектор-потенциал задаются в виде функции Эйри-Бесселя и имеют вид:

$$A(z,r,t=0) = QR \left\{ \frac{z-z_0}{\gamma_z} + k \left(\frac{z-z_0}{\gamma_z} \right)^2 \right\} \times \\ \times J_0\left(\frac{r}{\gamma_r}\right) \exp\left(-\frac{r}{\gamma}\right), \quad \frac{dA(z,r,t=0)}{dt} = \\ = Q \frac{d}{dt} R \left\{ \frac{z-z_0 - ut'}{\gamma_z} + k \left(\frac{z-z_0 - ut'}{\gamma_z} \right)^2 \right\} \Big|_{t'=0} \times \\ \times J_0\left(\frac{r}{\gamma_r}\right) \exp\left(-\frac{r}{\gamma}\right), \quad R(x) = \int_x^\infty Ai(y) dy$$
(4)

здесь Q – амплитуда импульса; γ_z , γ_r – ширины импульса в направлении z и r соответственно, u – начальная скорость импульса, k – параметр Эйри импульса, γ – параметр обрезания, который вводится для того, чтобы импульс был физически реализуемым и нес конечную энергию, J_0 – функция Бесселя первого рода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эффективное уравнение на вектор-потенциал трехмерного бездифракционного предельно короткого оптического импульса Эйри—Бесселя решалось численно с использованием схемы типа "крест" [11].

Результаты эволюции импульса при его распространении в фотонном кристалле из полупроводниковых углеродных нанотрубок, в присутствии внешнего электрического поля, показаны на рис. 1. Видно, что бездифракционный импульс Эйри—Бесселя стабильно распространяется в



Рис. 2. Зависимость напряженности электрического поля импульса от координаты (продольный срез импульса) в присутствии внешнего электрического поля (*1*) и в его отсутствие (*2*).

среде фотонного кристалла во внешнем электрическом поле. Энергия импульса остается локализованной в ограниченной области пространства. Большая часть энергии продолжает концентрироваться в центральной части импульса, хотя изза дифракции наблюдается небольшое расширение. Следует обратить внимание на то, что форма импульса меняется, вследствие, взаимодействия с нелинейной средой.

Далее мы рассмотрели картину распространения импульса в фиксированный момент времени 5 пс при различных значениях внешнего электрического поля (рис. 2). Влияние внешнего электрического поля сводится к изменению формы, огибающей импульса. Энергия перекачивается на передний фронт, при этом происходит увеличение амплитуды импульса на переднем фронте. Как и следовало ожидать, неоднородность фотонного кристалла в значительной степени влияет на форму импульса, а именно на его сглаживание.

Далее было рассмотрено влияние параметров модуляции показателя преломления фотонного кристалла из углеродных нанотрубок на динамику бездифракционного импульса Эйри–Бесселя (рис. 3). Момент времени, при котором происходит сравнение, равен 5 пс.

Глубина модуляции показателя преломления фотонного кристалла из углеродных нанотрубок (рис. 36) оказывает значительное влияние на форму трехмерного бездифракционного предельно короткого оптического импульса Эйри—Бесселя. Видно, что с увеличением глубины модуляции импульс сужается, также имеет место незначительное уменьшение групповой скорости волнового пакета импульса. Таким образом, можно говорить о возможности стабилизировать форму импульса за счет изменения параметров модуляции показателя преломления фотонного кристалла. Полученный результат может быть полезен для практических приложений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Распространение трехмерного бездифракционного импульса Эйри—Бесселя в фотонном кристалле из углеродных нанотрубок является устойчивым, как в присутствии внешнего электрического поля, так и без него. Глубина модуляции показателя преломления фотонного кристалла



Рис. 3. Продольные срезы бездифракционного импульса Эйри—Бесселя при r = 0 в фотонном кристалле из УНТ в зависимости от параметров показателя преломления: периода модуляции (*a*): 2.5 (*1*), 5 (*2*) и 10 мкм (*3*); глубины модуляции (*б*): 0.1 (*1*), 0.4 (*2*) и 0.7 (*3*).

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ том 86 № 6 2022

оказывает существенное влияние на форму огибающей импульса, сужая его.

Двужилова Ю.В., Двужилов И.С. выражают благодарность Министерству науки и высшего образования РФ за финансовую поддержку в рамках Гранта Президента РФ (проект MK-2089.2021.1.2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Siviloglou G.A., Christodoulides D.N. // Opt. Lett. 2007. V. 32. P. 979.
- Siviloglou G.A., Broky J., Dogariu A., Christodoulides D.N. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 99. Art. No. 213901.
- Berry M.V., Balazs N.L. // Amer. J. Phys. 1979. V. 47. P. 264.
- Шабанов В.Ф., Ветров С.Я., Шабанов А.В. Оптика реальных фотонных кристаллов. Жидкокристаллические дефекты, неоднородности. Новосибирск: Изд. СО РАН, 2005. 209 с.

- 5. *Харрис П*. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века. М.: Техно-сфера, 2003. 336 с.
- 6. Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2005. 196 с.
- Belonenko M.B., Demushkina E.V., Lebedev N.G. // J. Russ. Laser. Res. 2006. V. 27. P. 457.
- 8. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C. Science of fullerenes and carbon nanotubes. San Diego: Academic Press, 1996. 965 p.
- Zhukov A.V., Bouffanais R., Malomed B.A. et al. // Phys. Rev. A. 2016. V. 94. No. 5. Art. No. 053823.
- Belonenko M.B., Dvuzhilov I.S., Nevzorova Y.V., Tuzalina O. // J. Nano- Electron. Phys. 2016. V. 8. No. 3. Art. No. 03042.
- Бахвалов Н.С. Численные методы (анализ, алгебра, обыкновенные дифференциальные уравнения). М.: Наука, 1975. 632 с.

Diffraction-free Airy-Bessel pulses in a photonic crystal with carbon nanotubes

Yu. V. Dvuzhilova^a, I. S. Dvuzhilov^a, *, I. A. Chelnyntsev^a, T. B. Shilov^a, M. B. Belonenko^a

^a Volgograd State University, Volgograd, 400062 Russia *e-mail: dvuzhilov.ilya@volsu.ru

We studied theoretically and numerically the evolution of three-dimensional diffraction-free extremely short Airy–Bessel optical pulses in a medium with a periodic refractive index (photonic crystal) based on carbon nanotubes. It was found that such pulses propagate stably in the medium. The external electric field applied parallel to the axis of carbon nanotubes is taken into account. The dependences of the pulse dynamics on the modulation parameters of the photonic crystal are established. УДК 538.9

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ, ДОПИРОВАННЫЕ БОРОМ, КАК ОСНОВА ДЛЯ ДВУМЕРНЫХ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

© 2022 г. И. В. Запороцкова^{1, *}, Н. П. Борознина¹, С. В. Борознин¹, Е. С. Дрючков¹, Ю. В. Бутенко¹, М. Б. Белоненко¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Волгоградский государственный университет", Волгоград, Россия

*E-mail: irinazaporotskova@gmail.com Поступила в редакцию 24.12.2021 г. После доработки 15.02.2022 г. Принята к публикации 21.02.2022 г.

На основе расчетов зонной структуры углеродных нанотрубок, допированных бором, предложено их использование для формирования двумерных фотонных кристаллов. Возможность изменять ширину запрещенной зоны в широких пределах приводит к изменению проводимости, а следовательно и показателя преломления.

DOI: 10.31857/S036767652206031X

введение

Фотонные кристаллы благодаря своим свойствам находят все большее применение в современной оптике [1, 2]. Прежде всего это связано с тем, что благодаря периодическому (квазипериолическому) изменению показателя преломления в них возникают так называемые фотонные запрещенные зоны (по аналогии с запрещенными зонами в твердых телах). Если частота фотона будет лежать внутри границ фотонной запрещенной зоны, то фотон просто не пройдет через кристалл [3, 4]. Другое важное свойство фотонных кристаллов состоит в том, что время задержки светового сигнала при прохождении кристалла можно менять путем изменения угла падения света на него. Все это делает фотонные кристаллы весьма перспективными для практических применений.

Помимо изучения свойств фотонных кристаллов весьма остро стоит вопрос и о материалах для их изготовления. Желательно изготавливать фотонные кристаллы на основе одной матрицы, допируя разные области тем или иным способом. Мы предлагаем в качестве матрицы использовать углеродные нанотрубки (УНТ) [5, 6], допированные атомами бора. Хорошо известно, что донорно-акцепторные реакции приводят к существенному сдвигу энергии Ферми даже при ничтожно малых концентрациях замещающих гетероатомов. Если электронные свойства УНТ сильно зависят от замещения гетероатомами, то контролируемый синтез материала *p*- или *n*-типа должен быть осуществим с помощью аналогичных методов.

Одним из наиболее вероятных путей допирования УНТ является замещение части атомов углерода нанотрубок их ближайшими соседями в таблице Менделеева — атомами бора. Для этого имеется ряд предпосылок:

 бор является ближайшим соседом углерода в периодической таблице, поэтому при замене атомов С на атомы бора в гексагональной сетке УНТ общее количество электронов в системе остается практически неизменным;

2) атомы бора имеют близкие к атому углерода значения атомных радиусов.

Благодаря небольшой разности в свойствах материалов можно реализовать в углеродной нанотрубке с примесными замещающими атомами бора проводимость различных типов (*p* или *n*) по аналогии с другими полупроводящими материалами, что делает данный вид наноструктур эффективными для использования в наноэлектронных приборах. Такие структуры можно назвать бороуглеродными нанотрубками. К настоящему времени подобные тубулярные системы синтезированы и экспериментально исследованы [7–13].

Отметим, что наиболее простой способ изменения показателя преломления связан с изменением ширины запрещенной зоны:

$$n^2 = \operatorname{Re}\varepsilon + k^2, \tag{1}$$

где n — показатель преломления, ε — диэлектрическая проницаемость, k — мнимая часть комплекс-



Рис. 1. Кластеры бороуглеродных нанотрубок с различной концентрацией атомов бора: ВС нанотрубка (6, 0) (*a*); взаимное положение атомов бора и углерода в BC₃ нанотрубках типов A (δ) и Б (s); вариант атомного упорядочения B и С атомов в кластере BC₅ нанотрубки (z).

ного показателя преломления, ответственная за поглощение. В свою очередь поглощение определяется проводимостью образца σ. Формула связи общепринята:

$$\alpha = \sigma/cn\varepsilon_0, \tag{2}$$

где c — скорость света, ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума. Связь проводимости с шириной запрещенной зоны хорошо известна:

$$\sigma \sim \exp(-\Delta E_g/2k_{\rm B}T),\tag{3}$$

где ΔE_g — ширина запрещенной зоны, $k_{\rm b}$ — постоянная Больцмана, T — температура [14]. Указанные закономерности описывают возможность управления показателем преломления при допировании углеродных нанотрубок атомами бора, приводящем к изменению величины ΔE_g .

В связи с вышеизложенным необходимо понимать механизмы влияния концентрации примесных атомов на ширину запрещенной щели для возможного применения подобных наноматериалов при создании фотонных кристаллов. Для достижения поставленной задачи предложен модельный эксперимент по созданию углеродных нанотрубок, содержащих примесные замещающие атомы бора, взятые в различных концентрациях и в различных вариантах их расположения, для создания единой системы зависимости ширины запрещенной щели нанотрубок от наличия и количества атомов В. Расчеты структур бороуглеродных нанотрубок и их электронно-энергетического строения были выполнены с применением современного квантово-химического метода DFT [15, 16].

ОПИСАНИЕ МОДЕЛЬНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Для модельного эксперимента были изучены бороуглеродные нанотрубки с различной концентрацией примесных атомов бора, а именно: нанотрубки вида BC, то есть с содержанием бора 50% (каждый второй атом углерода был заменен на атом B), бороуглеродные нанотрубки вида BC₃ с содержанием бора 25% и BC₅ нанотрубки, когда происходит замещение лишь одного атома C на атом B в гексагоне [17, 18]. На рис. 1 приведены изображения исследуемых нанотрубок для иллюстрации взаимного расположения атомов B и C.

При проведении исследования были выбраны нанотрубки типа zigzag (n, 0), в которых n = 4, 6, 8, 10, 12. Длина кластера нанотрубки составляла не менее 8 слоев гексагонов вдоль ее главной продольной оси, а по периметру нанотрубки число

Диаметр нанотрубки, Å	$\Delta E_g, \Im \mathbf{B} (\mathbf{C})$	ΔE_g , $\Im \mathbf{B}$ (BC ₅)	ΔE_g , эН	$\Delta E \rightarrow B(BC)$	
			Тип А	Тип Б	ΔLg, 3D (DC)
3.03	0.81	0.13	0.81	0.54	0.02
4.77	0.81	0.69	0.54	0.54	0.09
6.35	0.27	0.26	0.26	0.54	0.02
7.72	0.27	0.19	0.19	0.54	0.02
9.57	0.27	0.69	0.07	0.54	0.02

Таблица 1. Зависимость значений энергетической щели для боросодержащих нанотрубок и чистых углеродных нанотрубок от диаметра

шестиугольников в соответствии с принципом построения скрученных нанообъектов составляло п. Теория функционала плотности была выбрана в качестве основного расчетного метода. Погрешность данного метода при выбранном базисном наборе (6-31G с функционалом B3LYP), проверенная на 300 соединениях путем сравнения с экспериментальными данными, дает отклонение до 1 ккал/моль [15, 16]. Расчеты проводили с использованием программного пакета Gaussian. Во всех кластерах нанотрубок, независимо от их диаметров, длина связи между атомами В и С выбирали равной 1.4 Å. В результате теоретических исследований был определен основной параметр, влияющий на проводящие и оптические свойства нанотрубок, а именно ширина запрещенной щели ΔE_g (ее значения в зависимости от диаметра трубок приведены в табл. 1).

Проведенный модельный эксперимент позволил также получить данные, с помощью которых были построены одноэлектронные спектры нанотрубок (рис. 2). Из анализа спектров установлено, что уровни атомных орбиталей группируются в зоны, которые в соответствии с принятым обозначением делят на валентную зону и зону проводимости. Приведенные в табл. 1 значения величины энергетической щели, которая вычислялась как разность между энергиями верхней занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) и нижней вакантной молекулярной орбитали (НВМО), позволяют отнести углеродные нанотрубки с содержанием примесных атомов бора 50% к узкощелевым полупроводникам независимо от значений диаметра нанотрубки. Исследования строения атомных орбиталей показало, что *s*- и *p*- орбитали С атома, а также s- орбитали атома В составляют валентную зону нанотрубки, а 2*p*-орбитали атомов В и С формируют зону проводимости. Введение примесных атомов в структуру нанотрубки приводит к неоднородному зарядовому распределению: происходит перераспределение электронной плотности и на атомах бора появляются положительные заряды $Q_{\rm B} = 0.8$, а на атомах углерода — отрицательные заряды $Q_{\rm C} = -0.7$.

Далее было изучено изменение проводящих свойств бороуглеродных нанотрубок при уменьшении содержания примесных атомов бора. Следующим объектом исследования стали бороуглеродные нанотрубки BC₃ с содержанием бора 25%. Уменьшение концентрации атомов В свидетельствует о различных вариантах их расположения на поверхности нанотрубки. Такие нанотрубки могут быть названы бороуглеродными BC₃ трубками типа A и типа Б (рис. 16, 1*в*) [17, 18].

Для нанотрубок с упорядоченным расположением атомов углерода и бора, соответствующей структуре типа А, на основе вычислений значений ширины запрещенной щели ΔE_g выявлены две важные особенности электронной структуры. Во-первых, по типу проводимости они являются полупроводниками, а во-вторых, для них, как и для чисто углеродных нанотрубок, существует зависимость между диаметром и шириной энергетической щели, а именно, при увеличении диаметра происходит уменьшение ΔE_g . Анализ электронно-энергетической структуры нанотрубок типа Б показал, что они относятся к узкощелевым полупроводникам. При этом валентная зона складывается из s- и p- орбиталей атома C и s-орбиталей атома В. Зона проводимости формируется за счет вкладов 2р-орбиталей обоих видов атомов. Численные значения ширины запрещенной щели представлены в табл. 1. Как и в случае равновесной концентрации атомов В и С введение примесных атомов в структуру нанотрубки приводит к неоднородному зарядовому распределению. Следствием этого является появление на атомах бора положительного заряда $Q_{\rm B} = 0.13$ и отрицательного заряда на атомах углерода $Q_{\rm C} = -0.07$.

Одноэлектронные спектры исследуемых видов углеродных нанотрубок с примесными атомами бора представлены на рис. 26 и 2*в*.

Завершающим этапом исследования влияния примесных атомов бора на электронную структуру углеродных нанотрубок стало изучение случая, когда концентрация атомов В минимальна. При этом происходит замещение лишь одного атома С в гексагоне на атом бора. Такая нанотрубка может



Рис. 2. Одноэлектронные энергетические спектры бороуглеродной нанотрубки. По оси *X* отложен индекс хиральности *n* в соответствии с общепринятым обозначением для нанотрубок zigzag (n, 0); по оси *Y* – энергия в эВ: для структуры ВС (a); для структуры ВС₃ типа А (b) и типа Б (a); для структуры ВС₅ (c).

быть обозначена как BC_5 нанотрубка. Вариант атомного упорядочения в BC_5 нанотрубке представлен на рис. 1*г* для нанотрубки (6,0).

Анализ рассчитанных значений ширины запрещенной щели позволил сделать вывод, что BC_5 нанотрубки по типу проводимости относятся к узкощелевым полупроводникам. Обнаружено, что при увеличении диаметра нанотрубок изменение значений ширины запрещенной зоны носит периодический характер. На рис. 2*г* представлены одноэлектронные энергетические спектры (6,0) нанотрубок вида BC_5 .

Для удобства оценки изменений значений энергетической щели с увеличением диаметра для углеродных нанотрубок, допированных различным количеством атомов бора, полученные данные сведены в табл. 1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате анализа углеродных нанотрубок, содержащих различные концентрации примесных атомов бора, установлено, что нанотрубки типа (n, n) являются диэлектриками, а боросодержащие нанотрубки типа (n, 0) – узкощелевыми полупроводниками. При этом при концентрации примесных атомов бора менее 25% происходит увеличение ширины запрещенной щели. Это может быть объяснено наличием неоднородностей зарядового распределения на поверхности боросодержащей нанотрубки, так как на атомах бора сосредоточены положительные заряды, в то время как электронная плотность сконцентрирована у атомов углерода. При достижении равновесной концентрации атомов бора и углерода происходит схлопывание энергетической щели, которая становится практически нулевой. Таким образом, главным выводом анализа значений ширины запрещенной зоны углеродных нанотрубок с примесными атомами бора является теоретически доказанная возможность управления проводимостью нанотрубок путем введения различного количества (в процентном эквиваленте) атомов бора. В свою очередь это позволит управлять и показателем преломления среды, состоящей из таких УНТ, допированных бором. Все это дает возможность производства двумерных фотонных кристаллов на основе слоев УНТ с разным содержанием бора, что открывает перспективы использования таких структур в устройствах задержки и управления полем излучения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Совета по гранам Президента РФ (проекты № СП-798.2019.1 и № МК-1758.2020.8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Pilus G., Ivchenko E. //* Springer Ser. Solid State Sci. 1997. V. 110. P. 372.
- de Sterke C.M., Salinas D.G., Sipe J.E. // Phys. Rev. E. 1996. V. 64. P. 1969.
- 3. *Mitin V.V., Kochelap V.A., Stroscio M.A.* Quantum heterostructures: microelectronics and optoelectronics. Cambridge: University Press, 1999. P. 642.
- Кившарь Ю.С., Агравал Г.П. Оптические солитоны. От волоконных световодов к фотонным кристаллам. М.: Физмалит, 2005. 648 с.
- 5. *Harris P.* Carbon nanotubes and related structures. New materials of the 21st century. M.: Technosphere, 2003. 336 p.
- Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки. Строение, свойства, применения. М.: Бином. Лаборатория знаний. 2006. 296 с.
- Sawant S.V., Patwardhan A.W., Joshi J.B., Dasgupta K. // Chem. Engin. J. 2022. V. 427. P. 131616.
- Fujisawa K., Hayashi T., Endo M. et al. // Nanoscale. 2018. V. 10. No. 26. P. 12723.

- 9. Sawant S.V., Banerjee S., Patwardhan A.W. et al. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. No. 33. P. 18193.
- Zhou Q., Wu J., Pan Z. et al. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. No. 58. P. 33634.
- 11. Yeh M.-H., Leu Y.-A., Chiang W.-H. et al. // J. Power Sources. 2018. No. 375. P. 29.
- Muramatsu H., Kang C.-S., Fujisawa K. // ACS Appl. Nano Mater. 2020. V. 3. No. 4. P. 3347.
- 13. *Chaudhuri P., Lima C.N., Frota H.O., Chaudhuri A.P. //* Appl. Surf. Sci. 2019. No. 490. P. 242.
- 14. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Физматлит, 1988. 621 с.
- 15. *Koch W., Holthausen M.* A chemist's guide to density functional theory. Weinheim: Wiley-VCH, 2002. 306 p.
- 16. Кон В., Попл Дж.А. // УФН. 2002. Т. 172. № 3. С. 335.
- Zaporotskova I., Boroznin S., Boroznina N. // J. Phys. Conf. Ser. 2021. V. 1967. No. 1. Art. No. 012045.
- Boroznina N., Zaporotskova I., Boroznin S., Dryuchkov E. // Chemosensors. 2019. V. 7. No. 1. P. 11.

Carbon nanotubes doped with boron as a basis for two-dimensional photonic crystals

I. V. Zaporotskova^{*a*, *}, N. P. Boroznina^{*a*}, S. V. Boroznin^{*a*}, E. S. Drychkov^{*a*}, Y. V. Butenko^{*a*}, M. B. Belonenko^{*a*}

> ^a Volgograd State University, Volgograd, 400062 Russia *e-mail: irinazaporotskova@gmail.com

Based on the calculations of the zone structure of carbon nanotubes doped with boron, it is proposed to use them to form two-dimensional photonic crystals. In this type of nanotube, it is possible to vary the band gap width within wide limits, resulting in a change in conductivity, and hence refractive index

УДК 538.945

ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СВЕРХПРОВОДНИКОВОГО ДЕТЕКТОРА С РАЗРЕШЕНИЕМ ЧИСЛА ФОТОНОВ НА ОСНОВЕ ПОЛОСОК МИКРОННОЙ ШИРИНЫ

© 2022 г. М. А. Дрязгов^{1,} *, Ю. П. Корнеева², А. А. Корнеев^{1, 3}

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский университет "Высшая школа экономики", Москва, Россия ²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

"Институт нанотехнологий микроэлектроники Российской академии наук", Москва, Россия

 $^{3} \Phi$ едеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

"Московский педагогический государственный университет", Москва, Россия

**E-mail: mdryazgov@hse.ru* Поступила в редакцию 22.11.2021 г. После доработки 07.02.2022 г. Принята к публикации 21.02.2022 г.

Выполнен теоретический анализ работы сверхпроводникового детектора с разрешением числа фотонов на основе полосок микронной ширины с использованием электротермической модели. Рассмотрены конфигурации последовательного и параллельного соединения секций детектора. Выявлено, что последовательное соединение секций для полосок микронной ширины более оптимально с точки зрения количества одновременно регистрируемых фотонов и амплитуды отклика сверхпроводникового детектора.

DOI: 10.31857/S0367676522060102

Развитие квантовых технологий требует знания о количестве фотонов в регистрируемом оптическом импульсе [1]. Это необходимо при исследовании однофотонных источников [2], для работы лазерных радаров (лидаров) [3], для изучения флуоресценции [4] и так далее. Сверхпроводниковые однофотонные детекторы (от англ. superconducting single photon detector - SSPD) [5], известные уже два десятилетия [6], отлично зарекомендовали себя для регистрации одиночных фотонов с эффективностью до 98% [7] и мертвым временем в несколько наносекунд. Их принцип работы основан на локальном нарушении сверхпроводимости в полоске с током при поглощении фотона [8], что приводит к появлению импульса напряжения.

Высокие эффективность и быстродействие SSPD позволило им стать основным инструментом для регистрации одиночных фотонов в целом ряде приложений, а также способствовало поиску способов их использования для определения числа фотонов в импульсе излучения. Наиболее распространенные подходы — это соединение нескольких детекторов последовательно [9, 10] или параллельно [11]. В обоих случаях амплитуда регистрируемого импульса напряжения будет зависеть от количества детекторов, одновременно перешедших в нормальное состояние. Обе схемы соединения позволяют различать число фотонов в оптическом импульсе при условии, что каждый отдельный детектор поглощает один фотон.

Схемы соединения отдельных SSPD в детектор с разрешением числа фотонов PNR-SSPD (от англ. photon number resolving – PNR) показаны на рис. 1. Сопротивления $R_{n1} - R_{nk}$ условно обозначают сопротивления нормальных доменов, образующихся в отдельных SSPD при регистрации фотонов, Z₀ – импеданс СВЧ-линии съема сигнала (коаксиального кабеля), R_p – сопротивление дополнительных резисторов. При параллельном соединении SSPD резисторы R_p предотвращают шунтирование "сработавшего" SSPD после поглощения фотона "не сработавшими", обеспечивая перераспределение части тока в СВЧ-линию, а также восстановление токов во всех SSPD. При последовательном соединении SSPD резисторы R_n шунтируют сопротивления нормальных доменов, делая общее сопротивление сравнимым с импедансом СВЧ-линии, а также обеспечивают условия самопроизвольного остывания нормаль-



Рис. 1. Эквивалентные электрические схемы PNR-SSPD: параллельное (*a*) и последовательное соединение секций (*б*). Расшифровку обозначений см. в тексте.

ного домена и восстановления сверхпроводимости. Далее по тексту один SSPD с соответствующим ему резистором мы будем называть "секцией" PNR-SSPD.

Для анализа работы детектора мы модифицировали электротермическую модель [12] работы SSPD на основе полосок микронной ширины [13]. Модель основывается на численном решении дифференциальных уравнений, описывающих эволюцию нормального домена в сверхпроводящей полоске и распределение тока в электрической цепи:

$$\frac{\partial cT}{\partial t} = J^2 \rho + k \frac{(\partial^2 T)}{\partial x^2} - \frac{\alpha}{d} (T - T_{sub}), \qquad (1)$$

$$L\frac{dI}{dt} = IR_n - (I_b - I)Z_0.$$
 (2)

Уравнение (1) описывает изменение локальной температуры: c — теплоемкость сверхпроводника, J — плотность тока в сверхпроводящей полоске, ρ — удельное сопротивление сверхпроводника в нормальном состоянии, k — теплопроводность сверхпроводника, α — теплопроводность сверхпроводника, α — теплопроводность между сверхпроводника, α — теплопроводность между сверхпроводника, T_{sub} — температура термостата (подложки). Уравнение (2) описывает изменение тока, протекающего через сверхпроводящую полоску: L — кинетическая индуктивность, R_n — сопротивление нормального участка сверхпроводника, I_b — ток смещения, заданный источником, Z_0 — импеданс коаксиальной линии.

Уравнение для тока было дополнено системой линейных уравнений согласно первому и второму

правилам Кирхгофа для всех узлов и контуров, входящих в PNR-SSPD:

$$\begin{cases}
I_1 + I_2 + \dots + I_n + I_0 = I_b, \\
I_1 R_1 - I_2 R_2 = 0, \\
I_2 R_2 - I_3 R_3 = 0, \\
\dots \\
I_i R_i - I_0 Z_0 = 0.
\end{cases}$$
(3)

Здесь: $I_1 ... I_i$ – токи в 1...*i* секции соответственно, I_0 – ток через коаксиальную линию, $R_1 ... R_i$ – сопротивление секции: для параллельного соединения секций $R_i = R_n + R_p$, для последовательного $R_i = R_n R_p / (R_n + R_p)$.

Моделирование позволяет получать временные зависимости температуры нормального домена, его сопротивления, значения токов в каждом элементе электрической цепи, временные зависимости импульсов напряжения в коаксиальной линии, а также определять число секций, значения резисторов R_p и токов детектора, при которых сверхпроводимость будет самопроизвольно восстанавливаться в зависимости от количества одновременно сработавших секций.

При моделировании общая площадь детектирующей части PNR-SSPD была ограничена размерами 60×60 мкм², что соответствует размерам светопроводящей сердцевины многомодового оптоволокна. Ширина сверхпроводящей полоски из NbN *w* = 1 мкм, зазор между полосками 1 мкм. То есть общая длина сверхпроводящей полоски ограничена — при разном количестве секций она равномерно делилась между ними. Число секций мы варьировали от 1 до 10 и для параллельного, и для последовательного соединения. Дополни-



Рис. 2. Сравнение PNR-SSPD с параллельно и последовательно соединенными секциями. Динамика температуры в месте поглощения фотона в случае параллельного (*a*) соединения и последовательного соединения секций (*б*). Импульсы напряжения от детектора с 10 параллельными (*в*) и 10 последовательными секциями (*г*).

тельные резисторы в обоих случаях выбраны равными $R_p = 30$ Ом. Как будет показано ниже, для параллельного соединения секций такой номинал R_n обеспечивает максимальное число регистрируемых фотонов, а для последовательного это некий разумный компромисс между амплитудой импульсов и разницей амплитуд импульсов, возникающих при детектировании различного числа фотонов (5 и более). Импеданс коаксиальной линии $Z_0 = 50$ Ом. Толщина слоя сверхпроводника *d* = 5 нм, критический ток одной полоски $I_c = 100$ мкА, ток смещения $I_b = 0.8I_c$. Характеристики пленки: сопротивление квадрата пленки в нормальном состоянии $R_s = 600 \text{ Om/квадрат}$, кинетическая индуктивность $L_s = 120$ пГн/квадрат и критическая температура $T_c = 9 \text{ K}$. Температура термостата (фактически, подложки) соответствовала температуре в криорефрижераторе на основе машины замкнутого цикла RDK-101 компании Sumitomo $T_{sub} = 2.5$ К. Используемые параметры для сверхпроводящих пленок NbN взяты из экспериментальных работ, например [14].

На рис. 2*a* и 2*б* показаны зависимости температуры в том месте полоски, где был поглощен фотон, от времени для параллельного и последовательного соединений при различном числе "сработавших" секций, соответственно. На рис. 2*в* и 2*г* показаны зависимости напряжений на PNR-SSPD целиком для различного числа "сработавших" секций. В случае параллельного соединения при переходе в нормальное состояние одной секции, сумма то-

ков, протекающих через все секции детектора, меняется незначительно, так как частично ток перераспределяется по сверхпроводящим секциям, а часть тока уходит в коаксиальную линию, вызывая там импульс напряжения (рис. 2в). При увеличении числа секций, перешедших в нормальное состояние, изменение тока и амплитуда импульса напряжения увеличивается. Однако, при срабатывании 7 параллельных секций из 10, ток не возвращается к своему первоначальному значению, то есть сверхпроводящее состояние не восстанавливается. Этот эффект "залипания" детектора связан с быстрым восстановлением тока в полоске из-за низкой кинетической индуктивности секции [13, 14] и характерен для параллельно соединенных сверхпроводниковых полосок и полосок микронной ширины. Последовательное соединение не имеет тенденций к залипанию (рис. 26 и 2г), так как динамика восстановления тока определяется индуктивностью всего детектора.

Стоит отметить, что для PNR-SSPD с параллельным соединением секций свойственно лавинообразное срабатывание. Так, при переходе в нормальное состояние большего количества секций, ток, при перераспределении по несработавшим секциям, может превысить в них критическое значение, переводя их в нормальное состояние. В то время как детектор с последовательным соединением секций не имеет проблем с лавинообразным срабатыванием, так как весь детектор представляет собой одну сверхпроводящую полоску – при переходе в нормальное состояние одной секции, ток одновременно убывает во всей полоске.



Рис. 3. Зависимость числа секций, не вызывающих лавинообразное срабатывание для PNR-SSPD с параллельным (*a*) и последовательным соединением секций (б) от общего количества секций и величины *R*_n.

Положительной особенностью детектора с параллельным соединением секций является меньшая длительность возникающего импульса напряжения, даже по сравнению с классическими, односекционными SSPD, вследствие уменьшения кинетической индуктивности (рис. 2*в*). Однако PNR-SSPD с последовательным соединением секций позволяет получать импульсы большей амплитуды, которые легче детектировать и различать (рис. 2*г*).

Быстродействие PNR-SSPD с параллельным соединением секций привлекательно для практических применений, что заставляет искать другие способы увеличения количества детектирующих секций, срабатывание которых не приводит к лавинообразному переключению. Один из способов – это подбор величины дополнительных сопротивлений R_p. Однако такой подбор сильно ограничен импедансом коаксиальной линии Z_0 и сопротивлением нормального домена R_n . Если R_p будет больше Z_0 , то при переходе сверхпроводящей полоски в нормальное состояние, сопротивление секции изменится незначительно в сравнении импедансом линии, тогда уменьшение тока будет недостаточно для остывания горячего пятна из-за джоулева нагрева, и сверхпроводящее состояние не восстановится. Если же R_p будет меньше R_n , то ток будет большей частью перераспределяться в другие секции детектора, вызывая их срабатывание, а также уменьшая амплитуду импульса напряжения.

Мы исследовали зависимость количества детектируемых фотонов (то есть количество срабатывающих секций без залипания и лавинообразного срабатывания) от общего числа секций и величины резистора R_p для параллельного и последовательного соединений (рис. 3). Количество секций варьировалось от 4 (минимальное, когда параллельный PNR мог различать больше 1 фотона, то есть даже 2 фотона вызывают лавинообразное переключение всех секций) до 10. Величины R_p варьировались от 5 до 100 Ом.

Как показано на рис. За, количество детектируемых фотонов для PNR-SSPD с параллельным соединением секций увеличивалось при увеличении общего числа секций и при приближении значения R_p к оптимальному (около 30 Ом), однако, в любом случае не превышало 7. В отличии от параллельного соединения, количество детектируемых фотонов в PNR-SSPD с последовательным соединением не зависит от величины R_p и всегда равно количеству секций (рис. 36). Однако от величины R_p зависят амплитуды импульсов напряжения и разница амплитуд между соседними импульсами, соответствующими разному числу зарегистрированных фотонов. На рис. 4 рассмотрены два последовательных PNR-детектора, состоящих из 10 секций с величинами $R_p = 5$ Ом (рис. 4*a*) и $R_p = 50$ Ом (рис. 4*б*). Большое различие в R_p использовано для наглядной демонстрации эффекта. Рисунок демонстрирует, что максимальная амплитуда импульсов напряжения уве-



Рис. 4. Сравнение импульсов напряжения PNR-SSPD с 10 последовательными секциями и дополнительными резисторами величиной $R_n = 5$ (*a*), 50 Ом (*b*).

личивается с увеличением R_p . Это связано с тем, что большая часть перераспределяемого тока протекает через коаксиальную линию, а меньшая через дополнительный резистор. Также заметно уменьшение разницы максимальных напряжений соседних импульсов при регистрации 5 и более фотонов в случае, когда значение R_p сопоставимо с импедансом коаксиальной линии. Это объясняется тем, что при срабатывании большого числа секций, общее сопротивление SSPD с резисторами становится много больше Z_0 и согласование с СВЧ-линией ухудшается.

В итоге мы теоретически исследовали две конфигурации PNR-SSPD с последовательным и параллельным соединениями секций с помощью разработанной электротермической модели. Мы считаем, что для реализации детектора с разрешением числа фотонов на основе сверхпроводниковых полосок микронной ширины более перспективно последовательное соединение секций с параллельными резисторами: такие детекторы имеют большую амплитуду импульсов фотоотклика, а число различаемых фотонов может быть равно числу секций детектора. Представленные конфигурации PNR-SSPD легко масштабируются, что позволяет без изменения концепции изготавливать детекторы большей площади и с большим количеством секций.

Авторы выражают благодарность сотруднику ООО "Сверхпроводниковые нанотехнологии" А.В. Дивочему за полезные обсуждения. Работа была выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-12-00287).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Cattaneo M., Paris M., Olivares S. // Phys. Rev. A. 2018.
 V. 98. Art. No. 012333.
- Hwang W. // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 91. Art. No. 057901.
- Priedhorsky W., Smith R., Ho C. // Appl. Opt. 1996.
 V. 35. P. 441.
- Hillesheim L., Müller J. // Biophys. J. 2005. V. 89. P. 3491.
- 5. You L. // Nanophotonics. 2020. V. 9. P. 2673.
- Gol'tsman G., Okunev O., Chulkova G. et al. // Appl. Phys. Lett. 2001 V. 78. P. 705.
- Reddy D., Nerem R., Nam S. et al. // Optica. 2020. V. 7. Art. No. 1649.
- Engel A., Renema J., Il'in K. et al. // Supercond. Sci. Technol. 2015. V. 28. Art. No. 114003.
- 9. *Mattioli F., Zhou Z., Gaggero A. et al.* // Supercond. Sci. Technol. 2015. V. 28. Art. No. 104001.
- Zhou Z., Jahanmirinejad S., Mattioli F. et al. // Opt. Express. 2014. V. 22. Art. No. 3475.
- Divochiy A., Marsili F., Bitauld D. et al. // Nature Photon. 2008. V. 2. P. 302.
- Yang J., Kerman A., Dauler E. et al. // Appl. Supercond. 2007. V. 17. P. 581.
- Dryazgov M., Semenov A., Manova N. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2020. V. 1695. Art. No. 012195.
- Korneeva Yu., Manova N., Dryazgov M. et al. // Supercond. Sci. Technol. 2021. V. 34. Art. No. 084001.
- Korneeva Yu., Vodolazov D., Semenov A. et al. // Phys. Rev. Appl. 2018. V. 9. Art. No. 064037.

Electrothermal model of a superconducting detector with photon number resolution based on micron width strips

M. A. Dryazgov^{a, *}, Yu. P. Korneeva^b, A. A. Korneev^{a, b}

^a National Research University Higher School of Economics, Moscow, 101000 Russia ^b Institute of Nanotechnology of Microelectronics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 115487 Russia ^c Moscow State Pedagogical University, Moscow, 119435 Russia *e-mail: mdryazgov@hse.ru

We study micron-wide superconducting photon number resolving detectors using an electrothermal model. Configurations of serial and parallel connection of detector sections are considered, their advantages and disadvantages are revealed. We have found that a series connection of sections for micron-wide strips is more favorable in terms of the response amplitude and the number of resolved photons. УДК 532.517.4

ЛАЗЕРНАЯ ДИАГНОСТИКА СЛАБЫХ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ ОТКЛИКОВ АНСАМБЛЕЙ НАНОЧАСТИЦ

© 2022 г. Я. А. Фофанов^{1,} *, В. В. Манойлов¹, И. В. Заруцкий¹, А. С. Курапцев²

 $^{1}\Phi$ едеральное государственное бюджетное учреждение науки

"Институт аналитического приборостроения Российской академии наук", Санкт-Петербург, Россия ²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования

"Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого", Санкт-Петербург, Россия *E-mail: vakinvest@vandex.ru

Поступила в редакцию 24.12.2021 г. После доработки 15.02.2022 г. Принята к публикации 21.02.2022 г.

Обсуждаются перспективы развития прецизионной лазерной поляризационно-оптической диагностики упорядоченных веществ, материалов и наносистем. Впервые показана принципиальная возможность разделения и сравнительного анализа случайных и регулярных вариаций слабых поляризационных откликов, связанных с малым оптическим двулучепреломлением разбавленных магнитных наножидкостей.

DOI: 10.31857/S0367676522060126

введение

Высокочувствительное лазерное поляризационно-оптическое зондирование открывает новые перспективы более детального изучения структурных особенностей и флуктуаций вещества [1-4]. Разработанные нами подходы и методы, а также реализующие их аппаратные средства, позволяют проводить исследования и накапливать базу больших данных о поляризационных откликах прецизионных оптических и лазерных элементов и материалов, магнитоупорядоченных кристаллов, магнитных наножидкостей, нелинейных границ раздела и многих других объектов и систем [2–6]. Достигнута пороговая, на уровне фотонных (дробовых) шумов, чувствительность измерений с глубокой модуляцией фазы зондирующего лазерного излучения [6].

Настоящая статья является продолжением цикла работ по развитию методов наблюдения поляризационных откликов и изучению структурных флуктуаций вещества [4, 7–10]. Целью работы является изучение перспектив развития и демонстрация возможностей прецизионной лазерной диагностики применительно к сравнительному анализу случайных и регулярных вариаций поляризационных откликов, определяемых оптическим двулучепреломлением исследуемых объектов. Полученные результаты иллюстрируются на примере откликов ансамблей наночастиц магнетита в жидкой матрице (магнитных наножидкостей).

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ РЕГИСТРАЦИИ И СТАТИСТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ ОТКЛИКОВ МАГНИТНЫХ НАНОЖИДКОСТЕЙ

Статистический анализ поляризационных откликов выполнен в данной работе для магнитных наножидкостей, которые представляют собой коллоидную систему наночастиц магнетита с характерным размером 10 нм. В качестве жидкой матрицы был использован керосин, а стабилизирующей добавкой, предотвращающей агрегацию наночастиц, служила олеиновая кислота [4, 7]. Подобные магнитные жидкости достаточно хорошо изучены многими авторами (см., например, [11-16]), что позволило использовать описанную наножилкость в наших исслелованиях в качестве модельной магнитной наносистемы для изучения тонких особенностей магнитного поведения упорядоченных объектов и систем [3, 4, 7–9]. С этой целью проба с исследуемой наножидкостью помещалась в поперечное магнитное поле и зондировалась лазерным излучением ($\lambda = 0.63$ мкм) с глубокой модуляцией поляризации. Детектирование лазерного излучения, прошедшего через пробу, и оптимальная аналого-цифровая обработка фототока позволяли регистрировать информационные сигналы, т.е. слабые поляризационные отклики φ, пропорциональные оптической линейной анизотропии (двулучепреломению), создаваемому в исследуемой наножидкости внешним магнитным полем. Одно из основных преимуществ данного подхода заключается в возможности переноса спектров информативных фотосигналов в частотную область, свободную от разного рода помех. Подробное описание принципов регистрации слабых магнитооптических откликов и технологии приготовления исследуемых наножидкостей может быть найдено в работах [2–7].

В процессе аппроксимации магнитных зависимостей анализируемых поляризационных откликов вычислялась суммарная разность квадратов отклонений откликов φ_i от модельной функции $\alpha F(\beta x_i)$:

$$S(\alpha,\beta) = \sum_{i=1}^{n} [\varphi_i - \alpha F(\beta x_i)]^2, \qquad (1)$$

где функция F(p), $p = \mu H/kT$ подробно рассмотрена в [13] и описывает отклик, обусловленный ориентационной упорядоченностью ансамбля магнитных наночастиц с магнитным моментом µ в поперечном магнитном поле H; x_i – вспомогательная дискретная переменная, пропорциональная H; n – количество экспериментальных точек. Далее путем варьирования безразмерных параметров α и β находился минимум функции $S(\alpha, \beta)$. При этом было учтено, что по первому критерию наблюдаемые поляризационные отклики являются слабыми и для них характерны линейность шкалы и аддитивность [4]. Более подробно используемая процедура аппроксимации описана в [8, 9].

На рис. 1 точками показана характерная зависимость (скан) поляризационных откликов от поперечного магнитного поля H, соответствующая объемной концентрации магнитных наночастиц 1% [7], и выполненная нами аналитическая аппроксимация (сплошная кривая). Найденные значения безразмерных параметров α_d и β_d , минимизирующие функцию $S(\alpha, \beta)$, определяют диагностику (количественную характеризацию) поляризационных откликов, которые согласно используемой модели связаны с параметрами диагностируемой магнитной наножидкости [10, 12, 13].

Наряду с параметрами диагностики α_d и β_d , нами введены также параметры α_{pr} и β_{pr} , дающие прогноз ожидаемых согласно используемой модели минимизирующих значений α и β . При вычислении этих параметров учитывалось, что в соответствии с используемой моделью (см. соотношение (1)), параметр α пропорционален концентрации магнитных наночастиц и не зависит от поля, а параметр β не зависит от поля и концентрации. Далее по формулам (2) были определены вариации (отклонения) параметров диа-



Рис. 1. Поляризационно-оптическая диагностика магнитной наножидкости (пояснения см. в тексте).

гностики относительно их прогнозируемых значений:

$$\delta \alpha_d = (\alpha_d - \alpha_{pr}) / \alpha_{pr}; \ \delta \beta_d = (\beta_d - \beta_{pr}) / \beta_{pr}.$$
(2)

Вариации $\delta \alpha_d$ и $\delta \beta_d$ найденных в процессе аппроксимации значений α_d и β_d приведены в табл. 1. Данные представлены в широком, составляющем три порядка, диапазоне объемных концентраций магнитных наночастиц, при этом вариации $\delta \alpha_d$ и $\delta \beta_d$ характеризуют каждый отдельный скан (опыт) в целом. Как видно, численные значения вариаций заметно различаются для разных концентраций. Так вариации $\delta \alpha_d = 8.9\%$, $\delta \beta_d = 5.5\%$ для концентрации 0.2% и $\delta \alpha_d = 6.8\%$, $\delta \beta_d = 6.9\%$ для концентрации 0,001% значительно больше вариаций $\delta \alpha_d < 0.005\%$, $\delta \beta_d < 0.005\%$ для концентрации 1% и $\delta \alpha_d = 0.5\%$, $\delta \beta_d < 0.05\%$ для концентрации 0.01%.

РАЗДЕЛЕНИЕ СЛУЧАЙНЫХ И РЕГУЛЯРНЫХ ВАРИАЦИЙ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ ОТКИКОВ

Рассмотрим принципиальную возможность разделения в поляризационных откликах эффектов от их случайных и регулярных вариаций (флуктуаций). Покажем, что это может быть сделано если учесть различия в характерных временах, соответствующих данным вариациям. С этой целью при оценке данных, показанных в табл. 1, примем во внимание, что анализируемые нами поляризационные отклики получены в опытах с пробами, содержащими разные концентрации магнитной фазы. Все эти пробы синтезированы по одной и той же схеме, но в самостоятельных, значительно разнесенных по времени процессах [4, 7]. Это показывает, что основной причиной приведенных в табл. 1 медленных, от опыта к опыту, изменений значений δα_d и δβ_d, являлись



Рис. 2. Случайные (быстрые) флуктуации поляризационных откликов.

неслучайные различия (вариации) в параметрах исследуемой магнитной наножидкости, содержащейся в пробах с разными концентрациями.

С другой стороны, на рис. 2 можно видеть характерные вариации откликов δ, зарегистрированные в процессе одного скана (см. рис. 1). При оценке зависимостей, подобных показанной на рис. 2, нужно учитывать, что длительность одного скана в каждом опыте составляла около 10 мин и была сушественно меньше, чем промежутки времени между отдельными опытами [4, 7]. Таким образом, характерные вариации откликов в пределах одного скана, показанные на рис. 2, определялись, главным образом, их случайными, сравнительно быстрыми вариациями. Причиной таких вариаций могли быть, например, как нестабильности параметров оптоэлектронного тракта, так и собственные флуктуации характеристик исследуемой наножидкости.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЛИЧИНЫ БЫСТРЫХ (СЛУЧАЙНЫХ) ФЛУКТУАЦИЙ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ ОТКЛКОВ

Оценка величины показанных на рис. 2 случайных вариаций поляризационных откликов была выполнена на основе евклидовой нормы norm(ϕ) (евклидовых расстояний), с помощью

Таблица 1. Вариации параметров диагностики

Вариации	Концентрация, %						
параметров	1	0.2	0.01	0.003	0.001		
δα _d , %	< 0.005	8.9	0.5	3.1	6.8		
$\delta\beta_d, \%$	< 0.005	5.5	< 0.05	1.8	6.9		



Рис. 3. Сравнение случайных и технологических вариаций магнитооптических поляризационных откликов (пояснения см. в тексте).

которых ранее нами была сделана оценка подобия магнитных зависимостей поляризационных откликов для данного типа магнитных наножидкостей, [7, 8]. В данной работе евклидова норма была усреднена по всем исследованным концентрациям и нормирована на точку:

$$Norm(\phi) = \langle norm(\phi) \rangle / n.$$
 (3)

Соотношение (3) дает, таким образом, усредненную по концентрациям количественную характеристику величины случайных вариаций анализируемых поляризационных откликов в терминах усредненной нормированной евклидовой нормы.

На рис. 3 представлены в целом результаты статистического анализа в диапазоне трех порядков по концентрации магнитных наночастиц. Показаны вычисленные по формуле (2) относительные вариации (отклонения) δα_d и δβ_d параметров диагностики α_d и β_d, от их прогнозируемых согласно принятой модели значений α_{nr} и β_{nr}, (см. соотношения (1) и (2)). Пунктирная линия показывает случайные вариации откликов в терминах усредненной нормированной евклидовой нормы Norm(ϕ) = 0.23%, вычисленной согласно формуле (3). Отметим, что полученное значение Norm(ϕ) совпадает по порядку величины с характерными значениями $\delta = 0.1\%$, показанными на рис. 2, что иллюстрирует состоятельность использованной нами усредненной нормированной евклидовой нормы для оценки случайных вариаций анализируемых поляризационных откликов в исследованном диапазоне концентраций.

Как видно из рис. 3, значения $\delta \alpha_d$ и $\delta \beta_d$ для концентраций 1 и 0.01% малы, т.е. вариации регистрируемых откликов находятся на уровне случайных (на пороге реальной чувствительности данных экспериментов). В то же время значения

 $\delta\alpha_d$ и $\delta\beta_d$, соответствующие концентрациям 0.2 и 0.001%, более чем на порядок превышают уровень случайных вариаций откликов. Это показывает, что основной причиной приведенных в табл. 1 неслучайных вариаций величин $\delta\alpha_d$ и $\delta\beta_d$, являют-ся неслучайные, технологические различия параметров магнитной наножидкости в исследуемых пробах (см. соотношение (1)). Помимо этого, на рис. 3 можно легко увидеть и достигнутый минимальный, усредненный по концентрациям, уровень характерных случайных вариаций откликов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены характерные численные оценки величин анализируемых поляризационных откликов и их вариаций. Для минимальных объемных концентраций около 10^{-5} характерная величина откликов составляет несколько угл. мин. При этом обнаружимая относительная величина их малых технологических (медленных) вариаций находится на уровне единиц процентов (см. рис. 3). Обнаружимая относительная величина быстрых (случайных) вариаций откликов определена в этих условиях на уровне десятых процента от характерных экспериментальных значений откликов.

Таким образом, показаны новые перспективы развития прецизионной лазерной поляризационно-оптической диагностики упорядоченных объектов и наносистем. Продемонстрирована принципиальная возможность разделения и сравнительного количественного анализа относительно малых случайных и регулярных технологических вариаций слабых поляризационных откликов и связанных с ними малых вариаций параметров значительно разбавленных магнитных наножидкостей.

Полученные в настоящей работе результаты развивают и дополняют выполненные другими авторами исследования магнитных жидкостей [11–16], количественно доказывая, в частности, адекватность используемой модели формирования поляризационных откликов магнитных наножидкостей, основанной на ориентационной упорядоченности магнитных наночастиц во внешнем поперечном магнитных наночастиц во внешнем поперечном магнитном поле (эффект Коттона–Мутона, [12, 13]). Разработанные подходы могут быть распространены на прецизионную поляризационно-оптическую нанодиагностику различных объектов и систем другой природы и состава, [3, 5, 17, 18].

Работа выполнена согласно государственному заданию Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 075-00761-22-00 в рамках темы FFZM-2022-0008 (номер гос. регистрации 22 542,089).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Badoz J., Billardon M., Canit J.C., Russel M.F. // J. Optics. 1977. V. 8. No. 6. P. 373.
- Sokolov I.M., Fofanov Ya.A. // J. Opt. Soc. Amer. A. 1995. V. 12. No. 7. P. 1579.
- 3. Фофанов Я.А., Плешаков И.В., Кузьмин Ю.И. // Опт. журн. 2013. Т. 80. № 1. С. 88; Fofanov Ya.A., Pleshakov I.V., Kuz'min Yu.I. // J. Opt. Technol. 2013. V. 80. No. 1. Р. 64.
- Fofanov Ya.A., Pleshakov I.V., Prokof ev A.V., Bibik E.E. // Nanosystems. Phys. Chem. Math. 2021. V. 12. No. 1. P. 60.
- Fofanov Ya., Vetrov V., Ignatenkov B. // IEEE Xplore Digital Library. ICLO. 2018. P. 406.
- 6. Fofanov Ya.A. // Proc. SPIE. 1992. V. 1811. P. 413.
- Фофанов Я.А., Плешаков И.В., Прокофьев А.В., Бибик Е.Е. // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. № 20. С. 66; Fofanov Ya.A., Pleshakov I.V., Prokof ev A.V., Bibik E.E. // Tech. Phys. Lett. 2016. V. 42. No. 10. Р. 1054.
- 8. Фофанов Я.А., Манойлов В.В., Заруцкий И.В., Бардин Б.В. // Научн. приборостр. 2018. Т. 28. № 1. С. 45.
- Фофанов Я.А., Манойлов В.В., Заруцкий И.В., Курапцев А.С. // Опт. журн. 2020. Т. 87. № 2. С. 36; Fofanov Ya.A., Manoĭlov V.V., Zarutskiĭ I.V., Kuraptsev A.S. // J. Opt. Technol. 2020. V. 87. No. 2. Р. 94.
- Фофанов Я.А., Манойлов В.В., Заруцкий И.В., Курапцев А.С. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 3. С. 341; Fofanov Ya.A., Manoylov V.V., Zarutskiy I.V., Kuraptsev A.S. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 3. P. 263.
- Scherer C., Figueiredo Neto A.M. // Braz. J. Phys. 2005. V. 35. No. 3A. P. 718.
- Скибин Ю.Н., Чеканов В.В., Райхер Ю.Л. // ЖЭТФ. 1977. Т. 72. № 3. С. 949. Skibin Yu.N., Chekanov V.V., Raker Yu.L. // Sov. Phys. JETP. 1977. V. 45. No. 3. P. 496.
- 13. *Scholten P.C.* // IEEE Trans. Magn. 1980. V. 16. No. 2. P. 221.
- Zhao Y., Lv R., Zhang Y., Wang Q. // Opt. Lasers Engin. 2012. V. 50. No. 9. P. 1177.
- Bitar A., Kaewsaneha C., Eissa M. et al. // J. Colloid Sci. Biotechnol. 2014. V. 3. No. 1. P. 3.
- Nepomnyashchaya E.K., Prokofiev A.V., Velichko E.N., Pleshakov I.V. // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 431. P. 24.
- 17. Ларионов Н.В., Соколов И.М., Фофанов Я.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 3. С. 306; Larionov N.V., Sokolov I.M., Fofanov Ya.A. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 3. P. 251.
- Fofanov Y.A., Sokolov I.M., Kaiser R., Guerin W. // Phys. Rev. A. 2021. V. 104. No. 2. Art. No. 023705.

Laser diagnostics of weak polarization responses of nanoparticle ensembles

Ya. A. Fofanov^{a, *}, V. V. Manoilov^a, I. V. Zarutskiy^a, A. S. Kuraptsev^b

^a Institute for Analytical Instrumentation of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 198095 Russia ^b Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, 195251 Russia *e-mail: yakinvest@yandex.ru

The prospects for the development of precision laser polarization-optical diagnostics of ordered substances, materials and nanosystems are considered. For the first time the fundamental possibility is shown of separating and comparative analysis of random and regular variations of weak polarization responses associated with small optical birefringence of diluted magnetic nanofluids.

УДК 535.37:535.377

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ СОСТОЯНИЙ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ СТРУКТУР ЯДРО/ОБОЛОЧКА НА ОСНОВЕ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК Ag₂S

© 2022 г. А. С. Перепелица^{1, *}, О. В. Овчинников¹, М. С. Смирнов¹, И. Г. Гревцева¹, Т. С. Кондратенко¹, С. В. Асланов¹, С. Ю. Турищев¹, О. А. Чувенкова¹, Д. А. Бондаренко¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Воронежский государственный университет", Воронеж, Россия

**E-mail: a-perepelitsa@yandex.ru* Поступила в редакцию 30.11.2021 г. После доработки 07.02.2022 г. Принята к публикации 21.02.2022 г.

Представлены результаты исследования закономерностей фотопроцессов, определяющих люминесценцию коллоидных квантовых точек Ag₂S, при формировании оболочки из SiO₂. Обнаружено, что формирование оболочки сопровождается значительным ростом квантового выхода рекомбинационной люминесценции (до 5 раз), менее заметным ростом времени затухания люминесценции, а также резким снижением концентрации одного типа мелких локализованных состояний с энергией ионизации около 0.14 эВ. Сделан вывод о том, что локализованные состояния с глубиной 0.14 эВ являются центрами безызлучательной рекомбинации носителей заряда.

DOI: 10.31857/S0367676522060217

введение

Одной из фундаментальных проблем современной оптики коллоидных полупроводниковых квантовых точек (КТ) является установление закономерностей фотопроцессов с участием локализованных состояний, определяющих параметры их люминесценции (квантовый выход, время жизни и др.) [1-8]. В случае КТ, изготовленных из соединений нестехиометрических полупроводников, типичным представителем которых является сульфид серебра [9], механизмы возникновения люминесценции и управления ее параметрами наиболее сложны по сравнению с КТ соединений группы A²B⁶, обладающих экситонной люминесценцией, вследствие ряда причин, таких как высокая концентрация локализованных состояний, фотохимическая активность соединения, зависимость люминесцентных свойств от типа пассиватора и природы растворителя и др. В частности, широко используемый прием для снижения концентрации локализованных состояний в КТ (определяющих преимущественно дефектную. точнее рекомбинационную люминесценцию) – формирование систем ядро-оболочка не обеспечивает экситонный режим люминесценции [3]. Чаще всего удается повысить только квантовый выход рекомбинационной люминесценции в несколько раз [10–13]. Фотопроцессы с участием не люминесцирующих локализованных состояний в

КТ Ag_2S , равно как и свойства самих этих состояний (глубина и их структура, зависимость от состояния интерфейса, участие в фотофизических процессах и др.) остаются практически неисследованными [1, 14—16], несмотря на важность подобного рода закономерностей для их прикладного использования в фотокатализе, системах низкопорогового ограничения мощности и т.п.

Данная работа посвящена установлению роли мелких локализованных состояний в процессах тушения ИК рекомбинационной люминесценции коллоидных КТ Ag_2S . Показано, что формирование оболочки из SiO_2 на поверхности ядра Ag_2S приводит к снижению концентрации локализованных состояний с глубиной 0.14 эВ, выступающих в роли конкурирующих с центрами люминесценции каналов безызлучательной рекомбинации электронов и дырок.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ

Коллоидные КТ Ag_2S в этиленгликоле, пассивированные молекулами 2-меркаптопропионовой кислоты (2-MPA), были получены с помощью методики фотоиндуцированного синтеза, подробно описанной в работе [15].

Наращивание оболочки SiO₂ на поверхности КТ Ag₂S осуществляли в два этапа, аналогично подходу, описанному в работе [11]. На первом этапе проводили процедуру замены лиганда с 2-МРА на 3-меркаптопропилтриметоксисилан (MPTMS). Для этого, предварительно гидролизованный в 96% растворе этанола MPTMS при постоянном перемешивании добавлялся в раствор KT Ag₂S в молярном соотношении v[MPTMS] : v[Ag₂S] = 1 : 10. Полученная смесь выдерживалась 24 часа. На втором этапе для увеличения толщины слоя SiO₂ вводили гидролизованный в этаноле тетраэтилтриэтоксисилан (TEOS) в соотношении v[TEOS] : v[Ag₂S], равном 3 : 1, после чего смесь выдерживалась еще 24 ч. Управление толщиной оболочки SiO₂ осуществляли путем вариации вводимого объема TEOS.

МЕТОДИКИ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Данные просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) КТ Ag_2S и КТ Ag_2S/SiO_2 были получены с помощью просвечивающего электронного микроскопа Libra 120 PLUS (Carl Zeiss, Germany) с ускоряющим напряжением 120 кВ. ПЭМ изображения в высоком разрешении были получены с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100 (Jeol, Japan) с ускоряющим напряжением 200 кВ.

Спектры оптического поглощения и фотолюминесценции (ФЛ) получены с помощью спектрометра USB2000+ с комбинированным источником излучения USB-DT (Ocean Optics, USA) [18, 19]. Люминесценцию возбуждали полупроводниковым лазерным диодом LD PLTB450 (Osram, Germany) с длиной волны 445 нм и оптической мощностью 440 мВт.

Квантовый выход ФЛ КТ получен с помощью стандартной методики сравнения с эталоном [20]. В качестве эталона использовался раствор индоцианина зеленого в диметилсульфоксиде с квантовым выходом 13% [21].

Кривые затухания ФЛ получены с помощью платы время-коррелированного счета фотонов TimeHarp 260 Pico (PicoQuant, Germany) с приемником излучения PMC-100-20 (Becker&Hickl, Germany) [15, 16]. Временное разрешение указанной системы составляет 0.2 нс. В качестве источника возбуждения использовали импульсный полупроводниковый лазер Picopower PLDD-250 (Alphalas, Germany), с длиной волны 375 нм, длительностью импульса 60 пс и частотой повторения 100 кГц.

Исследование энергетической структуры мелких локализованных состояний осуществляли с помощью метода термостимулированной люминесценции (ТСЛ) [15, 16]. Для получения температурных зависимостей интенсивности люминесценции образец КТ помещали в азотный криостат и охлаждали с 330 до 80 К. Затем отогревали до 330 К с постоянной скоростью $\beta = 0.05$ К/с. На протяжении всего этапа охлаждения и нагрева образца осуществляли фотовозбуждение и непрерывную регистрацию фотолюминесценции КТ. При таком подходе носители заряда, захваченные на мелкие ловушки на этапе охлаждения, при нагреве освобождаются и обеспечивают прирост в интенсивности свечения. Таким образом, кривые термовысвечивания представляли собой разность интенсивностей люминесценции для процесса нагревания и охлаждения КТ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структурные свойства

Использованный подход к синтезу обеспечил формирование ансамблей коллоидных KT Ag_2S средним размером 3.1 нм и дисперсией по размеру ~30% (рис. 1*a*). Анализ ПЭМ изображений в высоком разрешении свидетельствует о дифракции от кристаллографических плоскостей моноклинной кристаллической решетки Ag_2S с межплоскостными расстояниями 0.209 ± 0.005 нм.

Замена лиганда с 2-МРА на кремнийсодержащий MPTMS с последующим формированием оболочки SiO₂ приводит к увеличению среднего размера частиц в ансамбле до 3.5 нм и дисперсии по размеру до 40% (рис. 1 δ). При этом на ПЭМ изображениях отмечается наличие контрастной фазы вокруг KT Ag₂S толщиной ~0.2–0.4 нм, ассоциированной с формированием KT Ag₂S/SiO₂.

Абсорбционные свойства

Формирование КТ Ag_2S/SiO_2 приводит к изменению абсорбционных свойств исходных КТ Ag_2S (рис. 2*a*). В частности, в спектре оптического поглощения наблюдается сдвиг положения характерной особенности, соответствующей наиболее вероятному экситонному переходу в оптическом поглощении, от 1.70 (730 нм) к 1.60 эВ (775 нм). Теоретические оценки показывают, что подобный спектральный сдвиг возникает при увеличении размера КТ на 0.1–0.2 нм. Использованный на первом этапе формирования SiO₂ оболочек MPTMS приводит к увеличению концентрации атомов серы, что и обеспечивает некоторый рост размера Ад₂S.

Люминесцентные свойства

В спектрах ФЛ при формировании КТ Ag_2S/SiO_2 наблюдался сдвиг максимума полосы ФЛ, характерной для КТ Ag_2S , расположенной при 1.43 (865 нм) к 1.33 эВ (930 нм), сопровождающийся увеличением интенсивности ФЛ (рис. 2). Полуширина полосы (~0.23 эВ) и величина Стоксова



Рис. 1. ПЭМ-изображения КТ $Ag_2S(a)$ и КТ $Ag_2S/SiO_2(\delta)$. На врезках представлены гистограммы распределения по размерам и ПЭМ-изображения в высоком разрешении КТ $Ag_2S(a)$ и КТ $Ag_2S/SiO_2(\delta)$.



Рис. 2. Спектры поглощения (штрихпунктирная линия) и фотолюминесценции (сплошная линия) (*a*) и кривые затухания фотолюминесценции (*б*): *1* – KT Ag₂S; *2* – KT Ag₂S/SiO₂.

сдвига (~0.2 эВ) оставались неизменными. Согласно данным предыдущих исследований [16, 22], ФЛ в КТ Ag_2S происходит в результате рекомбинации электрона, локализованного на центре люминесценции, со свободной дыркой. Показано, что положение полосы ФЛ КТ Ag_2S зависит от окружения КТ, типа молекул пассиватора и толщины оболочек в случае КТ ядро/оболочка [10–14, 16, 22].

Оценки величины квантового выхода ФЛ показывают его увеличение с 1.6 до 8% (~5 раз) в результате формирования КТ Ag₂S/SiO₂ по сравнению с исходными КТ Ag₂S. Поскольку наблюдаемая нами люминесценция возникает при переходах через локализованные состояния, то схема фотопроцессов будет содержать кроме экситонного состояния также и локализованное. В таком случае тушение люминесценции будет определяться: соотношением скоростей излучательной и безызлучательной рекомбинации носителей заряда на центре свечения; соотношением скоростей захвата носителей заряда на центр свечения и безызлучательной рекомбинации до захвата. Для детализации механизмов фотопроцессов, определяющих



Рис. 3. Кривые термовысвечивания (*a*) и схема переходов носителей заряда (*б*) в: $1 - \text{KT Ag}_2\text{S}$; $2 - \text{KT Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$. На схеме переходов: G – интенсивность возбуждения KT; γ_1 – вероятность излучательной аннигиляции экситона; $\gamma'_1 = \gamma'_1(0) \exp(-\Delta E_1/kT)$ – вероятность безызлучательной аннигиляции экситона с испусканием пакета фононов, ΔE_1 – энергия активации температурного тушения люминесценции, $\gamma'_1(0)$ – константа, не зависящая от времени и температуры; γ'_2 – вероятность захвата электрона на центр люминесценции; γ_2 – вероятность излучательной рекомбинации; $\gamma'_2 = \gamma'_2(0) \exp(-\Delta E_2/kT)$ – вероятность безызлучательного освобождения электрона с центра люминесценции, ΔE_2 – глубина центра люминесценции, равная $\Delta E_2 = E_g^{eff} - E_{\pi NOM}^{max}$, $\gamma''_2(0)$ – константа, не зависящая от времени и температуры; δ'_3 и δ'_4 – вероятности захвата дырок на ловушки; $\delta''_3 = \delta''_3(0) \exp(-E_3/kT)$ и $\delta''_4 = \delta''_4(0) \exp(-E_4/kT)$ – вероятности захвата дырок на ловушки; $\delta''_3 = \delta''_3(0) \exp(-E_3/kT)$ и $\delta''_4 = \delta''_4(0) \exp(-E_4/kT)$ – вероятности освобождения дырок с ловушек, $\delta''_3(0)$ и $\delta''_4(0)$ – константы, не зависящие от времени и температуры; n_0 , n_1 , n_2 , n_3 , n_4 – заселенности носителями заряда соответствующих уровней.

рост квантового выхода люминесценции при формировании оболочки, рассмотрим данные времяразрешенной люминесценции (рис. 26).

Кривые затухания люминесценции КТ Ag_2S и Ag_2S/SiO_2 не элементарны. Для их аппроксимации использовали сумму трех экспоненциальных функций:

$$I(t) = \sum_{i=1}^{3} a_i \exp[-t/\tau_i],$$
 (1)

и среднее время затухания люминесценции:

$$\tau = \frac{\sum_{i=1}^{3} a_i \tau_i}{\sum_{i=1}^{3} a_i},$$
(2)

где a_i и τ_i — амплитуда и время жизни люминесценции *i*-й компоненты [16]. Оказалось, что среднее время затухания люминесценции при формировании оболочки SiO₂ увеличивается со 115 до 178 нс, т.е. менее чем в 2 раза, однако квантовый выход возрастает в 5 раз с 1.6 до 8%. Таким образом, можно предположить, кроме прямого тушения центра рекомбинационной люминесценции существует конкурирующий процесс тушения. Детализацию этого процесса удалось выполнить с помощью ТСЛ.

Термостимулированная люминесценция

Методом ТСЛ для КТ Ag_2S установлено наличие полосы термовысвечивания в области температур 140–330 К (рис. 3*a*, кривая *I*). Она имела структуру, которую аппроксимировали двумя гауссовыми кривыми с максимумами при 190 и 250 К.

После формирования KT Ag_2S/SiO_2 (рис. 3*a*, кривая 2) обнаружена трансформация структуры полосы термовысвечивания, проявляющаяся в резком снижении интенсивности пика термовысвечивания при 250 К. При этом пик при 190 К сохраняется неизменным.

Для установления глубин ловушек, определяющих пики термовысвечивания, использовали подход, реализованный нами ранее в работах [15, 16], схема энергетических переходов для которого приведена на рис. 36. В рамках такого подхода, пик термовысвечивания описывается выражением:

$$\delta_{3}'' n_{3} - \frac{\delta_{3}'}{\gamma_{2} n_{2}} I_{\text{pek}} =$$

$$= \Delta \left(I_{\text{pek}} \left[1 + \frac{(\gamma_{1} + \gamma_{1}')(\gamma_{2} + \gamma_{2}')}{\gamma_{2} \gamma_{2}'} \right] \right).$$
(3)

Правая часть и второе слагаемое в левой части выражения — экспериментально измеряемые параметры. Общий вид решения уравнения для заселенности *n*₃ будет иметь вид:

$$n_{3} = \left[n_{3}(0) + \int_{0}^{t} e^{-F(t')} \frac{\delta'_{3}}{\gamma_{2}n_{2}} I_{\text{pek}} dt' \right] e^{-F(t)}, \qquad (4)$$

где $F(t) = \int_0^t \delta_3' dt'$, $n_3(0) = \frac{\delta_3'}{\gamma_2 n_2} I_{\text{рек}}$ — стационарная населенность уровня 3 в начале нагрева, $I_{\text{рек}}$ интенсивность рекомбинационной люминесценции в процессе нагрева образца. Фитирование показало, что пику термовысвечивания при 190 К соответствует ловушка с глубиной 0.11 эВ, а при 250 К — 0.14 эВ.

Итак, при формировании оболочки SiO₂ на KT Ag_2S нами обнаружен значительный рост квантового выхода от 1.6 до 8%. При этом время затухания свечения изменилось незначительно от 115 до 178 нс, что указывает на существование конкурирующего канала тушения люминесценции кроме прямого тушения центра свечения. Этим каналом является безызлучательная рекомбинация носителей заряда на мелких ловушках с глубиной 0.14 эВ до того, как они захватываются на центр рекомбинационной люминесценции. Этот процесс на рис. 3 представлен волнистой линией.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, для КТ Ag₂S средним размером 3.1 нм, пассивированных 2-МРА в этиленгликоле и обладающих ФЛ с максимумом в районе 865 нм, методом ТСЛ обнаружены пики термовысвечивания с максимумами в районе 190 и 250 К в диапазоне температур 80-330 К. В рамках кинетической модели, включающей переходы с участием уровней размерного квантования электронов и дырок, центра люминесценции и дырочных ловушек, выполнена оценка энергий активации дырочных ловушек, составившая 0.11 и 0.14 эВ, не участвующих непосредственно в процессах излучательной рекомбинации. В результате формирования КТ Ag₂S/SiO₂ наблюдается сдвиг максимума полосы ФЛ к 930 нм и увеличение квантового выхода $\Phi \Pi$ с 1.6 до 8.0%, которое сопровождается

увеличением среднего времени жизни ФЛ с 115 до 178 нс. При этом исчезает пик термовысвечивания с максимумом при 250 К. При формировании оболочек SiO₂ найдено значительное уменьшение концентрации локализованных состояний с энергией ионизации 0.14 эВ. При этом низкотемпературная часть полосы термовысвечивания осталась без изменения. По-видимому, ловушки с глубиной 0.11 эВ нечувствительны к формированию оболочек SiO₂ и расположены преимущественно внутри нанокристаллов Ag₂S.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-12-00266). Структурные исследования образцов КТ Ag2S выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по соглашению № 075-15-2021-1351.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Voznyy O., Thon S.M., Ip A.H. et al.* // J. Phys. Chem. Lett. 2013. V. 4. P. 987.
- Boehme S.C., Azpiroz J.M., Aulin Y. et al. // Nano Lett. 2015. V. 15. No. 5. P. 3056.
- Pal B.N., Ghosh Y., Brovelli S. et al. // Nano Lett. 2012. V. 12. P. 331.
- 4. *Veamatahau A., Jiang B., Seifert T. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. V. 17. P. 2850.
- Kim Y., Chang J.H., Choi H. et al. // Chem. Sci. 2020. V. 11. P. 913.
- Еськова А.Е., Аржанов А.И., Магарян К.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 1. С. 48; Eskova A.E., Arzhanov A.I., Magaryan К.А. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 1. P. 40.
- Гревцева И.Г., Асланов И.Г. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 5. С. 628; Grevtseva I.G., Aslanov I.G. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 5. P. 517.
- Каримуллин К.Р., Аржанов А.И., Наумов А.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 11. С. 1620; Karrimullin K.R., Arzhanov A.I., Naumov A.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. No. 11. Р. 1478.
- Sadovnikov S.I., Gusev A.I. // J. Mater. Chem. A. 2017. V. 5. Art. No. 17676.
- Ovchinnikov O.V., Perepelitsa A.S., Smirnov M.S. et al. // J. Lumin. 2020. V. 220. Art. No. 117008.
- 11. Ovchinnikov O.V., Aslanov S.V., Smirnov M.S. et al. // Opt. Mater. Express. 2021. V. 11. No. 1. P. 89.
- Perepelitsa A.S., Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S. et al. // J. Lumin. 2021. V. 231. Art. No. 117805.
- 13. Овчинников О.В., Смирнов М.С., Асланов С.В. // Опт. и спектроск. 2020. Т. 128. № 12. С. 1926.
- Katsaba A.V., Ambrozevich S.A., Vitukhnovsky A.G. et al. // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. Art. No. 184306.
- 15. Перепелица А.С., Смирнов М.С., Овчинников О.В. и др. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 8. С. 19.
- Perepelitsa A.S., Smirnov M.S., Ovchinnikov O.V. et al. // J. Lumin. 2018. V. 198. P. 357.

- 17. Ovchinnikov O.V., Aslanov S.V., Smirnov M.S. et al. // RSC Adv. 2019. V. 9. No. 64. Art. No. 37312.
- 18. Смирнов М.С., Овчинников О.В., Тайдаков И.В. и др. // Опт. и спектроск. 2018. Т. 125. № 2. С. 240.
- 19. Смирнов М.С., Овчинников О.В., Перепелица А.С. // Опт. и спектроск. 2019. Т. 126. № 1. С. 69.
- 20. *Lakowicz J.R.* Principles of fluorescence spectroscopy. Springer, 2006.
- 21. *Reindl S., Penzkofer A., Gong S.-H. et al.* // J. Photochem. Photobiol. A. 1997. V. 105. No. 1. P. 65.
- 22. Smirnov M.S., Ovchinnikov O.V. // J. Lumin. 2020. V. 227. Art. No. 117526.

Transformation of trap states at formation of luminescent core/shell nanostructures based on Ag₂S quantum dots

A. S. Perepelitsa^{*a*, *}, O. V. Ovchinnikov^{*a*}, M. S. Smirnov^{*a*}, I. G. Grevtseva^{*a*}, T. S. Kondratenko^{*a*}, S. V. Aslanov^{*a*}, S. Yu. Turishchev^{*a*}, O. A. Chuvenkova^{*a*}, D. A. Bondarenko^{*a*}

^a Voronezh State University, Voronezh, 394018 Russia *e-mail: a-perepelitsa@yandex.ru

We present the results of studying the regularities of photo-processes that determine the luminescence of colloidal Ag_2S quantum dots during the formation of SiO_2 shell. It was found that the formation of a shell is accompanied by a significant increase in the quantum yield of trap state luminescence (up to 5 times), a less noticeable increase in the decay time of luminescence, and a sharp decrease in the concentration of one type of shallow trap states with a depth of about 0.14 eV. It was concluded that localized states with a depth of 0.14 eV are centers of nonradiative recombination of charge carriers. УДК 535.3:535.37

ФОРМИРОВАНИЕ ПЛАЗМОН-ЭКСИТОННЫХ НАНОСТРУКТУР ПРИ ДЕКОРИРОВАНИИ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК Ag₂S/SiO₂ НАНОЧАСТИЦАМИ Au

© 2022 г. И. Г. Гревцева^{1,} *, О. В. Овчинников¹, М. С. Смирнов¹, С. А. Тихомиров², А. Н. Понявина², Нгуен Тхань Бинь³, Фам Хонг Минь³, С. Ю. Турищев¹, О. А. Чувенкова¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Воронежский государственный университет", Воронеж, Россия

²Институт физики имени Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь ³Институт физики Вьетнамской академии наук и технологий, Ханой, Вьетнам

> **E-mail: grevtseva_ig@inbox.ru* Поступила в редакцию 17.01.2022 г. После доработки 07.02.2022 г. Принята к публикации 21.02.2022 г.

Выполнено спектроскопическое обоснование формирования плекситонных наноструктур при декорировании поверхности квантовых точек Ag_2S/SiO_2 малыми наночастицами Au (2.0 ± 0.5 нм). Методом ИК спектроскопии установлено, что адсорбция наночастиц Au на поверхности квантовых точек Ag_2S/SiO_2 осуществляется посредством двух механизмов в зависимости от зарядового состояния поверхности наночастиц Au. Показано, что формирование подобного рода наноструктур приводит к десятикратному увеличению квантового выхода люминесценции квантовых точек Ag_2S/SiO_2 .

DOI: 10.31857/S036767652206014X

введение

Формирование плазмон-экситонных (плекситонных) наноструктур на основе полупроводниковых коллоидных квантовых точек (КТ) открывает принципиально новые возможности для управления фотопроцессами в КТ, которые в свою очередь определяют параметры люминесценции (квантовый выход, время затухания, мерцание одиночных КТ) [1-6]. Эффекты плекситонного взаимодействия сложны и сильно зависят от параметров конкретной гибридной структуры (особенности непосредственного взаимодействия компонентов плекситонных наноструктур, расстояния между ними, близости спектральных резонансов и т.д.) [1–6]. Сочетание структурных особенностей с определенным набором спектрально-люминесцентных свойств (квантовый выход и время затухания люминесценции) является актуальной проблемой, решение которой необходимо для ряда приложений нанофотоники.

В последние годы возрос интерес к созданию многослойных плекситонных наноструктур за счет инкапсуляции КТ в оболочку из аморфного SiO₂ с последующим химическим нанесением на нее металлических наночастиц (НЧ) или металлической нанооболочки (nanoshell) [7–12]. Дан-

ная конфигурация предполагает формирование устойчивых плекситонных наноструктур с контролируемой ориентацией НЧ на поверхности КТ. При этом вариация толщиной слоя SiO₂ позволит регулировать режим связи плекситонного взаимодействия. Авторами работ [7–12] показано, что формирование металлической нанооболочки на поверхности КТ минимизирует влияние на них окружающей среды, обеспечивает управление квантовым выходом и мерцанием экситонной люминесценции одиночных КТ.

Для КТ из нестехиометрических соединений, таких как сульфид серебра рекомбинационная люминесценция является доминирующей [13–15]. Однако, несмотря на принципиально отличающийся механизм свечения для таких КТ, отсутствуют систематические исследования как способов формирования металлических наноболочек (сплошных или островковых), так и закономерностей проявления плекситонного взаимодействия в рекомбинационной люминесценции КТ. Новые способы создания подобных структур откроют новые возможности управления квантовым выходом и временем затухания люминесценции КТ, что важно в области разработки излучающих и сенсорных устройств [16, 17]. В связи с этим целью данной работы являлась разработка и обоснование методики направленного формирования плекситонных наноструктур за счет декорирования малыми плазмонными наночастицами золота (НЧ Au) поверхности КТ структуры ядро—оболочка Ag_2S/SiO_2 (далее КТ Ag_2S/SiO_2), обладающих рекомбинационной люминесценцией в области 750 нм.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве химических реагентов в данной работе использовали нитрат серебра (AgNO₃), сульфид натрия (Na₂S), (3-меркаптопропил)триметоксисилан (MPTMS), гидроксид натрия (NaOH), золотохлорводородная кислота (HAuCl₄), боргидрид натрия (NaBH₄), цетилтриметиламмония бромид (ЦТАБ), (3-аминопропил)триметоксисилан (APTMS), дистиллированная вода, этанол (96%).

Коллоидные КТ Ag_2S/SiO_2 синтезировали в рамках коллоидной методики синтеза, которая заключалась в смешивании водных растворов Ag-NO₃ и MPTMS в молярных соотношениях 1 : 2 с последующим доведением уровня pH до 10 при помощи 1 M раствора NaOH. Далее в реакционную смесь вносили водный раствор Na₂S в молярном соотношении к AgNO₃, равном 0.6 : 1, соответственно.

Плазмонные HЧ Au средним размером $\sim 2-3$ нм получали путем реакции восстановления HAuCl₄ (1 мМ) водным раствором NaBH₄ (0.2 мМ) в присутствии поверхностно активного вещества ЦТАБ (40 мМ).

Направленное декорирование поверхности КТ Ag_2S/SiO_2 плазмонными НЧ Au осуществляли за счет дополнительной функционализации интерфейсов КТ аминогруппами, которую осуществляли внесением этанольного раствора APTMS в коллоидный раствор КТ Ag_2S/SiO_2 . Концентрация вносимого раствора APTMS рассчитывалась, исходя из концентрации и средних размеров КТ Ag_2S/SiO_2 и составила 1 мМ.

Декорирование поверхности KT Ag_2S/SiO_2 плазмонными HЧ Au (далее KT $Ag_2S/SiO_2/Au$) осуществляли за счет смешивания коллоидных растворов HЧ Au и KT Ag_2S/SiO_2 в соотношении [HЧ] : [KT], равном 6 : 1.

Для удаления побочных продуктов реакции на всех этапах синтеза коллоидные смеси подвергались центрифугированию и повторному растворению в дистиллированной воде.

Морфологию КТ Ag₂S/SiO₂, НЧ Au и КТ Ag₂S/SiO₂/Au устанавливали с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Libra 120 (CarlZeiss, Germany), и ПЭМ высокого разрешения – JEOL 2000FX (JEOL Ltd., Japan).

Спектроскопическое обоснование формирования плекситонных наноструктур КТ $Ag_2S/SiO_2/Au$ выполнено методом инфракрасной (ИК) спектроскопии с использованием ИК-Фурье спектрометра Tensor-37 (Bruker Optik GmbH, Germany).

Спектры люминесценции и кинетику затухания люминесценции КТ Ag₂S исследовали с помощью спектрофотометра USB2000+ и платы время-коррелированного однофотонного счета TimeHarp 260 Pico (PicoQuant, Germany) с модулем ФЭУ РМС-100-20 (Becker&Hickl, Germany) с временным разрешением, составляющим 0.2 нс. Для возбуждения люминесценции использовали пикосекундный лазер PLDD-250 (Alphalas, Germany) с длиной волны 375 нм.

Среднее время затухания люминесценции определяли по экспериментальным кривым [18]:

$$\langle \tau \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{3} a_i \tau_i}{\sum_{i=1}^{3} a_i},$$
(1)

где a_i — амплитуда и τ_i — постоянная времени i — компоненты в кривой затухания люминесценции. Данные о величинах a_i и τ_i получали в результате аппроксимации экспериментальных кривых затухания люминесценции суммой трех экспонент:

$$I(t) = \sum_{i=1}^{3} a_i \exp\left[-t/\tau_i\right].$$
 (2)

Квантовый выход люминесценции исследуемых образцов определяли относительным методом:

$$QY = \frac{QY_R ID_R n^2}{I_R Dn_R^2},$$
(3)

где QY_R — квантовый выход люминесценции эталона, I и I_R — интегральная интенсивность в полосе люминесценции образца и эталона, D и D_R — оптическая плотность на длине волны возбуждения для образца и эталона (в экспериментах была ~0.1), n и n_R — коэффициенты преломления раствора с образцом и эталоном, соответственно. В качестве эталона для квантового выхода люминесценции в ИК области использован раствор в диметилсульфоксиде (DMSO) красителя индоцианина зеленого (ICG) с квантовым выходом 12% в области 800 нм [19].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Формирование КТ Ag₂S/SiO₂ подтверждено путем сопоставления темнопольных и светлопольных ПЭМ изображений от одного и того же фрагмента подложки с образцом. Анализ светлопольных ПЭМ



Рис. 1. Светлопольное (*a*) и темнопольное (*б*) ПЭМ изображения КТ Ag₂S/SiO₂. ПЭМ изображение высокого разрешения КТ Ag₂S/SiO₂/Au (*b*). ПЭМ изображение НЧ Au (*b*, врезка).

изображений подтверждает формирование отдельных KT Ag_2S/SiO_2 средним размером 5.0 ± 1.5 нм. При этом изображение от аморфного диэлектрика SiO₂ было малоконтрастным (рис. 1*a*). Расхождение в размерах KT Ag_2S/SiO_2 на светлопольном (5.0 ± 1.5 нм) и темнопольном (1.8 ± 0.5 нм) ПЭМ изображении свидетельствует в пользу формирования оболочки SiO₂ толщиной ~1.6 ± 0.5 нм (рис. 1*a* и 1*б*).

Анализ ПЭМ изображений показал, что в рамках представленного подхода к синтезу плазмонных НЧ Au, формируются сферических НЧ средним размером 2.0 ± 0.5 нм (рис. 1*в*, врезка).

Анализ ПЭМ изображений высокого разрешения (рис. 1*в*) показал формирование агломератов частиц с межплоскостными расстояниями ~0.222 нм, соответствующими кристаллографической плоскости (130) моноклинной решетки Ag₂S, и частиц с межплоскостными расстояниями 0.204 нм, соответствующими кристаллографической плоскости (200) кубической гранецентрированной решетки Au, что подтверждает адсорбцию НЧ Au на поверхности KT Ag₂S/SiO₂.

Изменение структуры поверхности КТ Ag_2S/SiO_2 на всех этапах формирования плекситонных наноструктур установлено из анализ ИК спектров поглощения. Формирование оболочки SiO₂ на поверхности КТ Ag_2S подтверждает наличие в ИК спектре поглощения максимумов с частотами, соответствующих колебаниям силоксановых (1103 см⁻¹ ($v_{as}(Si-O-Si)$), 1023 см⁻¹ ($v_s(Si-O-Si)$) и 800 см⁻¹ $\delta(Si-O-Si)$) и силанольных групп 3260 см⁻¹ (v(SiOH)) и 928 см⁻¹ ($\delta(SiOH)$) (рис. 2, кривая *I*). Присутствие валентных колебаний силоксановых групп указывает на формирование циклических структур Si–O–Si, для оболочки с толщиной более одного монослоя SiO₂ на поверхности КТ Ag_2S .

Последующая функционализация поверхности KT Ag_2S/SiO_2 аминогруппами APTMS под-

тверждается появлением в ИК спектре характеристичных колебаний групп NH_3^+ (3140 и 3049 см⁻¹ v(NH_3^+), 1485, 1450 и 1408 см⁻¹ $\delta_{as}(NH_3^+)$) и NH_2 (3401 и 3233 см⁻¹ v(NH), 1658 см⁻¹ $\delta(NH)$) (рис. 2, кривая 2). Таким образом, на поверхности КТ Ag₂S/SiO₂ расположены аминогруппы, необходимые для адсорбции наночастиц золота.

Адсорбция плазмонных НЧ Аи на поверхности КТ Ag₂S/SiO₂ осуществляется за счет взаимодействия аминогрупп APTMS с металлом. Отсутствие детального представления о зарядовом состоянии поверхности металлических НЧ Аи предполагает два механизма адсорбции [20]. В случае отрицательно заряженной поверхности НЧ Аи имеет место координационное взаимодействие металла с аминогруппами, а для положительно заряженной поверхности осуществляется замена атома водорода атомом металла (рис. 2). Рост интенсивности высокочастотной полосы валентных колебаний v(NH) (3401 см⁻¹) и смещение частоты деформационных колебаний δ(NH) NH₂ группы от 1658 к 1632 см⁻¹ свидетельствует о наличии двух механизмов взаимодействия НЧ Аи с поверхностью КТ Ag₂S/SiO₂ (рис. 2, кривая 3).

Формирование такого рода плазмон-экситонных наноструктур приводит к увеличению квантового выхода рекомбинационной люминесценции KT Ag_2S/SiO_2 в 10 раз (рис. 3) с одновременным увеличением ее времени затухания с 4 до 200 нс (рис. 3 (врезка)).

Поскольку рост квантового выхода люминесценции достигает 10 раз, а время затухания люминесценции возрастает в 50 раз, то изменяется как константа излучательной, так и безызлучательной люминесценции. Такая трансформация люминесцентных свойств КТ Ag_2S/SiO_2 в рамках плекситонного взаимодействия может быть связана с эффектом Перселла, усложненного участием локализованных состояний в формировании кинетики затухания люминесценции. Рекомби-



Рис. 2. ИК спектр поглощения коллоидных KT $Ag_2S/SiO_2(1)$, KT Ag_2S/SiO_2 , дополнительно функционализированных аминогруппами APTMS (2), KT $Ag_2S/SiO_2/HY$ Au (3).

национный характер свечения и дефектная структура интерфейсов $\text{KT Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ предполагают влияние ближнего поля плазмонных HЧ Au на ловушки, участвующие в формировании кинетики затухания люминесценции. Таким образом, сам характер наблюдаемой люминесценции на-



Рис. 3. Спектры люминесценции КТ $Ag_2S/SiO_2 - 1$ и КТ $Ag_2S/SiO_2/Au - 2$. Кривые затухания люминесценции КТ $Ag_2S/SiO_2 - 1$ и КТ $Ag_2S/SiO_2/Au - 2$ (врезка).

рушает простую связь изменения ее квантового выхода и времени затухания при декорировании $KT Ag_2S/SiO_2$ мелкими плазмонными HЧ Au. Проявление плазмон-экситонного взаимодействия вероятно связано с эффектом Перселла, усложненного вкладом мелких ловушек в общую картину фотопроцессов, определяющих люминесценцию $KT Ag_2S/SiO_2$.

Вопросы детализации механизмов влияния ближнего поля плазмонных НЧ Аu на энергетические состояния структурно-примесных дефектов коллоидных КТ, и их вклад в излучательную рекомбинацию требуют отдельного подробного исследования и будут рассмотрены в следующих работах.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-52-81005 ЕАПИ_т).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ruiz D., del Rosal B., Acebrón M. et al. // Adv. Funct. Mater. 2017. V. 27. No. 6. Art. No. 1604629.
- Hu S., Ren Y., Wang Y. // J. Nanotechnol. 2019. V. 10. P. 22.
- Krivenkov V., Krivenkov V., Samokhvalov P. et al. // J. Phys. Chem. Lett. 2018. V. 11. No. 19. Art. No. 8018.
- 4. Yang W.-X., Chen Ai-Xi, Huang Z., Lee R.-K. // Opt. Expr. 2015. V. 23. No. 10. Art. No. 13032.
- Hafiz S.B., Scimeca M., Sahu A. et al. // Nano Converg. 2019. V. 6. No. 7. P. 1.

 Serrano I.C., Vazquez-Vazquez C., Adams A.M. et al. // RSC Adv. 2013. V. 3. Art. No. 10691.

6. Шестериков А.В., Прохоров А.В. // Изв. РАН Сер.

7. Chen K., Chou L.Y.T., Song F. et al. // Nano Today.

8. Ji B., Giovanelli E., Habert B. et al. // Nature Nano-

9. Brinson B.E., Lassiter J.B., Levin C.S. et al. // Lang-

10. Jin Y., Gao X. // Nature Nanotechnol. 2009. V. 4.

No. 3. P. 319.

2013. V. 8. No. 3. P. 228.

technol. 2015. V. 10. No. 2. P. 170.

muir. 2008. V. 24. No. 24. Art. No. 14166.

физ. 2020. Т. 84. № 3. С. 413; Shesterikov A.V., Prok-

horov A.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84.

- Wang H., Brandl D.W., Nordlander P., Halas N.J. // Acc. Chem. Res. 2007. V. 40. No. 1. P. 53.
- Гревцева И.Г., Асланов С.В. // Изв. РАН Сер. физ. 2020. Т. 84. № 5. С. 628; Grevtseva I.G., Aslanov S.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 5. P. 517.

- 14. Smirnov M.S., Ovchinnikov O.V. // J. Luminescence. 2020. V. 227. Art. No. 117526.
- 15. Овчинников О.В., Смирнов М.С., Шапиро Б.И. и др. // Физ. и техн. полупроводников. 2015. Т. 49. № 3. С. 385; Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S., Shatskikh T.S. et al. // Semiconductors. 2015. V. 49. No. 3. P. 373.
- Grevtseva I., Ovchinnikov O., Smirnov M. et al. // Opt. Express. 2022. V. 30. No. 4. P. 4668.
- 17. Grevtseva I.G., Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S. et al. // RSC Adv. 2022. V. 12. P. 6525.
- Smirnov M.S., Ovchinnikov O.V., Shatskikh T.S. et al. // J. Lumin. 2014. V. 156. P. 212.
- 19. van Leeuwen F.W.B., Cornelissen B., Caobelli F. et al. // EJNMMI Radiopharm. Chem. 2017. V. 2. P. 15.
- Kryachko E.S., Remacle F. // J. Chem. Phys. 2007. V. 127. Art. No. 194305.

Formation of plasmon-exciton nanostructures at decoration of Ag₂S/SiO₂ quantum dots by Au nanoparticles

ФОРМИРОВАНИЕ ПЛАЗМОН-ЭКСИТОННЫХ НАНОСТРУКТУР

I. G. Grevtseva^{*a*, *}, O. V. Ovchinnikov^{*a*}, M. S. Smirnov^{*a*}, S. A. Tikhomirov^{*b*}, A. N. Ponyavina^{*b*}, Nguyen Thanh Binh^{*c*}, Pham Hong Minh^{*c*}, S. Yu. Turishchev^{*a*}, O. A. Chuvenkova^{*a*}

^a Voronezh State University, Voronezh, 394018 Russia

^b Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, 220072 Belarus ^c Institute of Physics, Vietnam Academy of Science and Technology, Hanoi, Vietnam *e-mail: grevtseva ig@inbox.ru

The spectroscopic substantiation of the formation of plexcitonic nanostructures at decorating the surface of Ag_2S/SiO_2 quantum dots (QDs) by small Au nanoparticles (NPs) (2.0 ± 0.5 nm) has been performed. By IR spectroscopy the adsorption of Au NPs on the surface of Ag_2S/SiO_2 QDs that occurs through two mechanisms, depending on the charge state of the Au NP surface, was found. It is shown that the formation of such nanostructures leads to a tenfold increase in the luminescence quantum yield of Ag_2S/SiO_2 QDs.

УДК 53.043:535.015

СВЕРХБЫСТРАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА В ЭПИТАКСИАЛЬНОЙ ПЛЕНКЕ СЕРЕБРА

© 2022 г. Л. А. Нуртдинова^{1, *}, А. В. Петров¹, И. В. Янилкин¹, А. И. Гумаров¹, Р. В. Юсупов¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Казанский (Приволжский) федеральный университет", Казань, Россия

> **E-mail: nurlari@yandex.ru* Поступила в редакцию 24.12.2021 г. После доработки 17.01.2022 г. Принята к публикации 21.02.2022 г.

Исследована сверхбыстрая динамика коэффициента дифференциального отражения тонкой эпитаксиальной пленки серебра методом накачки-зондирования в условиях и вне условий плазмонного резонанса. Показано, что модификация условий возбуждения плазмонов происходит вследствие изменения как вещественной, так и мнимой компонент диэлектрической проницаемости. Зарегистрирована карта плазмонного резонанса от длины волны и угла падения света в геометрии Кречмана.

DOI: 10.31857/S0367676522060199

введение

На сегодняшний день перспективными являются такие информационные системы, в которых обработка информации выполняется при помощи электронных, а передача – при помощи оптических компонент [1]. Поверхностные плазмоны, представляющие собой фотоиндуцированные самоподдерживаемые колебания электрического заряда на поверхности металлов, сохраняющие фазовую когерентность с возбуждающим их светом, являются одним из вариантов интерфейса между оптической и электронной подсистемами [2]. Поэтому важным направлением в исследованиях плазмонных резонансов является контроль теми или иными методами условий их возбуждения, в том числе на сверхкоротких временных масштабах. Одним из подходов к сверхбыстрой манипуляции плазмонными свойствами является фотовозбуждение материала, которое индуцирует изменения его диэлектрических констант, с задействованием сверхкоротких световых импульсов.

Действительно, явление плазмонного резонанса чувствительно к изменению действительной и мнимой компонент диэлектрической проницаемости металла на оптической частоте. С помощью фотовозбуждения можно воздействовать на ансамбль электронов в образце и тем самым повлиять на условия возникновения поверхностного плазмонного резонанса. Иными словами, фотовозбуждение может приводить к смещению и изменению формы плазмонного резонанса. Вопрос состоит в том, какие компоненты диэлектрической проницаемости модифицируются и с какими физическими процессами эти модификации взаимосвязаны.

Такого рода исследования лучше всего выполнять на хорошо изученных, классических материалах с предсказуемыми характеристиками, такими как золото и серебро.

Целью настоящей работы было экспериментальное исследование модификации поверхностного плазмонного резонанса в результате возбуждения фемтосекундными световыми импульсами в тонкой эпитаксиальной пленке серебра.

ОБРАЗЕЦ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОСОБЕННОСТИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленка серебра толщиной 48 нм была синтезирована в Лаборатории синтеза и анализа тонкопленочных систем КФУ методом молекулярнолучевой эпитаксии. В качестве подложки использовалась монокристаллическая пластинка MgO с ориентацией (001) и качеством обработки поверхности "ерi-ready". Постоянная решетки подложки (4.21 Å) характеризуется малым несоответствием (+3.7%) постоянной решетки серебра (4.05 Å). Сначала на подложку напылялся слой хрома толщиной 3 нм для обеспечения адгезии и эпитаксиального роста. Затем на подложку, находящуюся при температуре 150°С, осаждался слой 48 нм серебра чистоты 99.98%. На каждом этапе напыления осуществлялся контроль кристалличности полученной пленки методом дифракции медленных электронов *in situ*. Результаты рентгеновской дифракции свидетельствуют о высоком качестве пленки, ее монокристалличности и эпитаксии типа "куб на кубе". Методами сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии было показано, что сразу после синтеза пленка — сплошная с шероховатостью менее 0.5 нм.

В экспериментах по фотоинлушированной линамике коэффициента отражения в качестве источников возбуждения использовалось излучение на основной частоте (вблизи 800 нм, длительность импульса ~50 фс) и второй гармонике (вблизи 400 нм, длительность импульса ~100 фс) титан-сапфирового лазера Legend USP компании Coherent с частотой следования импульсов 1 кГц. В ритр-ргове экспериментах (400 нм накачка, 800 нм зондирование) энергия в импульсе накачки составляла 4 мкДж, радиус пятна накачки на образце – 300 мкм. Радиус пятна зондирования на образце составлял ~100 мкм. Излучение накачки и зондирования было *р*-поляризовано, за исключением регистрации динамики отражения вне условий плазмонного резонанса, когда поляризация пучка зондирования менялась с p на s при помощи полуволновой пластинки.

Зависимость коэффициента отражения от длины волны и угла падения света (статическая карта плазмонного резонанса) регистрировалась на спектроскопическом эллипсометре J.A.Woollam VASE в режиме отражения, где в качестве источника излучения служит ксеноновая лампа.

Все измерения проводились в геометрии Кречмана [3]. Образец пленки серебра на подложке помещался на большую грань прямоугольной или цилиндрической призмы (боросиликатное стекло ВК-7) при помощи глицерина (рис. 1*a*). Глицерин имеет близкий к материалу призмы показатель преломления и обеспечивает хороший оптический контакт между призмой и подложкой MgO. В условиях полного внутреннего отражения отраженная волна распространяется вдоль границы раздела двух сред. Волновой вектор отраженной волны будет определяться волновым вектором падающей волны и углом падения. Если волновой вектор этой волны совпадет с волновым вектором поверхностного плазмона на поверхности металлической пленки, граничащей с воздухом (свободной поверхности), то произойдет интенсивная перекачка энергии падающего излучения в энергию плазмонов, распространяющихся вдоль свободной поверхности пленки - плазмонный резонанс. Поскольку при этом колебания электронного газа металла происходят в направлении распространения поверхностного плазмона, возбуждающее излучение должно быть поляризовано в плоскости падения волны на границу раздела. Таким образом, регистрируя зависимость коэффи-



Рис. 1. Условия эксперимента. Геометрия эксперимента, где PD — фотодетектор, ргове — пучок зондирования, ритр.1 и ритр.2 — различные геометрии канала накачки (со стороны призмы и со стороны свободной поверхности соответственно) (*a*). Зонная структура серебра, где E_F — уровень Ферми. Стрелками обозначены переходы под действием излучения в каналах накачки и зондирования. Штрихами обозначены состояния, с которых возможны переходы, а сплошным цветом — на которые возможны переходы в условиях ритр-ргове эксперимента с накачкой на длине волны 400 нм и зондированием на длине волны 800 нм (δ).

циента отражения *p*-поляризованного лазерного излучения от угла падения на пленку, можно увидеть уменьшение коэффициента отражения, носящее резонансный характер. Резонансный характер отражения делает его очень чувствительным к оптическим свойствам металла.

Измерения быстрой динамики коэффициента отражения пленки серебра проводились в двух конфигурациях (рис. 1*a*): при возбуждении через призму (pump.1) и при возбуждении со стороны свободной поверхности (pump.2), тогда как пучок зондирования в обоих случаях проходил через призму. Кроме того, была зарегистрирована кинетика коэффициента отражения пучка зондирования от свободной поверхности пленки серебра, когда оба пучка — накачки и зондирования — заводились со стороны свободной поверхности пленки. При этом размер пятен накачки и зондирования на образце оставался неизменным. Перекрывание пучка накачки и зондирования контролировалось при помоши камеры. Для врашения призмы с образцом использовался моторизованный позиционер фирмы Standa с угловым разрешением до 0.00125 градуса. При проведении времяразрешенных pump-probe экспериментов в обеих конфигурациях по накачке условия плазмонного резонанса выполнялись для излучения зондирования (800 нм), тогда как излучение накачки (400 нм)

заводилось под такими углами, когда возможность возникновения плазмонного резонанса на этой длине волны исключалась.

Межзонные переходы в серебре приходятся на энергии кванта начиная от ~3.7 эВ [4] (см. рис. 1 δ), поэтому поглощение излучения накачки на длине волны 400 нм (3.1 эВ) связано с внутризонными переходами в sp-зоне. Межзонные переходы из d- в sp-зону с поглощением квантов излучения на длине волны 800 нм в отсутствие высокоэнергетичных квантов накачки не происходят. Однако в результате поглощения высокоэнергетичных квантов накачки электроны из sp-зоны переходят на состояния с энергией, превышающей энергию Ферми E_F. Эти электроны имеют запас кинетической энергии (разность между энергией накачки 3.1 эВ и энергетическим барьером между начальным и конечным состоянием перехода) и называются горячими электронами. То есть импульс накачки создает неравновесное распределение электронов в зоне проводимости. Пока горячие электроны теряют избыточную энергию путем столкновений, перемещаясь по решетке (термализуются), становятся возможными переходы из d-зоны на эти освободившиеся состояния с поглощением излучения на длине волны 800 нм. Пока электроны термализуются, температура кристаллической решетки остается неизменной. Охлаждение электронов (релаксация в исходное состояние) за счет электрон-фононного взаимодействия приводит к нагреву решетки с последующим долгим ее охлаждением. Каждый из этих процессов вносит вклад в изменения действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости металлической пленки. Анализируя времяразрешенную кинетику коэффициента отражения, можно определить характерные времена каждого из процессов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Угловые зависимости коэффициента отражения от пленки серебра на длине волны 400 и 800 нм (см. рис. 2а), зарегистрированные при возбуждении фемтосекундным лазером, существенно различаются шириной резонансной кривой и значением резонансного угла Θ . Моделирование резонансных кривых без учета и с учетом материала подложки, слоев хрома и оксида серебра дало удовлетворительное совпадение с результатами измерений по резонансному углу и ширине резонансного контура. Ширины резонансных кривых, зарегистрированных экспериментально, составляют 0.3° и 9° и хорошо соотносятся с ширинами рассчитанных кривых $(0.25^{\circ}$ и 7° соответственно). Наименьшее значение среднеквадратичного отклонения было получено для следующих значений действительной (ϵ_1) и мнимой (ϵ_2) части диэлектрической проницаемости серебра: -24.0023 и

0.5572 (800 нм) и -3.4745 и 0.2825 (400 нм) соответственно. Симуляция проводилась в пакете Lumeriсаl для многослойной структуры, содержащей боросиликатное стекло, подложку MgO, слой хрома толщиной 3 нм, слой серебра толщиной 48 нм и слой оксида серебра. Поскольку толщина слоя оксида серебра была неизвестной, она варьировалась до совпадения резонансного угла с экспериментальными значениями и составила ~2 нм.

Статическая карта плазмонного резонанса, зарегистрированная в диапазоне длин волн 300-1000 нм и углов падения света 25°-55°, представлена на рис. 2в. Видно (рис. 2г), что положение плазмонного резонанса хорошо описывается моделью пленки серебра на подложке из MgO, в которой использовались диэлектрические постоянные серебра и подложки, определенные по результатам эллипсометрических измерений этого образца. Модель для расчета коэффициента отражения, полученная на основе формул Френеля и закона Снелла, была взята из [5]. Заметное отличие экспериментальных значений коффициента отражения от рассчитанных связано, главным образом, с неидеальностью полукруглой призмы, которая приводила к деформации светового пучка, в результате чего небольшая его часть не попадала на детектор.

Кроме того, как глубина, так и положение и ширина плазмонного резонанса изменяются со временем. Поскольку между измерениями пленка хранилась в герметичной камере, заполненной особо чистым азотом, такое изменение свойств серебряной пленки со временем может быть связано как с химическим преобразованием пленки (например, образование на поверхности пленки оксида серебра, или сульфида серебра, или других соединений), так и с эволюцией морфологии пленки со временем, как свидетельствуют результаты, полученные в [6].

Исследование динамики отражения в условиях плазмонного резонанса позволяет увеличить чувствительность метода по отношению к изменению свойств металла при взаимодействии с полем излучения. Результаты моделирования наглядно демонстрируют, что даже малые изменения диэлектрической проницаемости приводят к существенным изменениям коэффициента отражения серебряной пленки (см. рис. 26). Видно, что изменения действительной части $\Delta \varepsilon_1$ приводит к сдвигу резонансной кривой по углу, а изменение мнимой ее части $\Delta \varepsilon_2 - \kappa$ вариации глубины резонансной кривой и ее ширины. Видно, что вблизи резонанса даже малое изменение диэлектрической проницаемости в зависимости от знака приведет к резкому изменению коэффициента отражения в ту или другую сторону.

Исследования динамики отражения в пленке серебра проводились как в условиях плазмонного



Рис. 2. Зависимость коэффициента отражения пленки серебра от угла падения и длины волны излучения в условиях плазмонного резонанса: при возбуждении фемтосекундным лазером, где белыми треугольниками обозначены углы, для которых проводились pump-probe эксперименты (*a*); при возбуждении ксеноновой лампой (экспериментальные данные и результаты моделирования соответственно) (*в*, *г*). Симуляция изменения зависимости коэффициента отражения от угла падения и угла падения и длины воды и резонанса (на вставке: резонансные кривые вблизи резонансного угла) при небольших изменениях действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости серебряной пленки (*б*).

резонанса, так и вне его. В отсутствие плазмонного резонанса динамика отражения пленки серебра зависит от конфигурации возбуждения (см. рис. 3). Однако можно выделить, по крайней мере, три процесса релаксации: первый – быстрый (250-400 фс), связанный, по-видимому, с термализацией горячих электронов; второй (4-7 пс) связанный с электрон-фононным взаимодействием резервуара свободных электронов с кристаллической решеткой металла; третий – медленный (сотни пикосекунд), обусловленный остыванием решетки. Видно, что в случае, когда оба пучка (накачка и зондирование) попадали на пленку серебра со стороны свободной поверхности, время нарастания сигнала отражения примерно соответствует длительности лазерного импульса накачки, тогда как в конфигурации, когда оба пучка заводятся через прямоугольную призму и попадают на пленку серебра со стороны подложки MgO, время нарастания сигнала отражения замедляется до сотен фемтосекунд. Кроме того, видно, что в этом случае быстрая динамика дифференциаль-



Рис. 3. Динамика дифференциального отражения пленки серебра в условиях, когда плазмонный резонанс не наблюдается, для различных геометрий эксперимента: *1* – зондирование и накачка со стороны свободной поверхности, *2*, *3* – зондирование со стороны свободной поверхности, накачка со стороны призмы и со стороны свободной поверхности соответственно.



Рис. 4. Динамика дифференциального отражения пленки серебра в условиях плазмонного резонанса: жирные линии — накачка со стороны свободной поверхности, тонкие линии — накачка через призму.

ного отражения излучения зондирования представляет собой конкуренцию двух процессов. Можно предположить, что более затянутое разгорание быстрой динамики (~370 фс), а также смена знака дифференциального отражения по сравнению с аналогичной динамикой в геометрии, когда накачка падает на пленку со стороны свободной поверхности (время разгорания ~160 фс) связаны с динамической модуляцией под действием достаточно мощной накачки (~30 ГВт/см²) на длине волны 400 нм показателя преломления полложки MgO, обладающей кубической нелинейностью $\chi_{1111}^{(3)} \sim 3 \cdot 10^{-14}$ СГСЭ [7]. Оценка дисперсионного расплывания импульса не может объяснить такую динамику, поскольку вклад этих процессов для условий эксперимента не превышает нескольких десятков фемтосекунд. Спад быстрой динамики в обеих геометриях происходит за время 220 и 260 фс соответственно, характерное для термализации подсистемы горячих электронов в зоне проводимости [8]. Дальнейшая, более медленная динамика, связанная с релаксацией кристаллической решетки, происходит на временах порядка сотен пикосекунд.

Результаты исследования динамики дифференциального отражения пленки серебра в условиях плазмонного резонанса представлены на рис. 4. Поскольку плазмонный резонанс возникает на свободной поверхности серебряной пленки, то и наиболее ярко выраженные изменения динамики дифференциального отражения в ритрprobe экспериментах следует ожидать от изменений, происходящих на свободной поверхности. Видно, что по мере движения от крыльев резонансной кривой (рис. 2б) к резонансному углу, динамика отражения изменяется по сравнению со внерезонансными условиями. Во-первых, видно, что разные временные компоненты кинетики при прохождении через резонансный угол ведут себя по-разному, а именно: изменив знак на противоположный в условиях резонанса, какие-то из них восстанавливают свой знак к дорезонансному значению, а какие-то нет. Это прямое свидетельство того, что вклад в эти изменения обусловлен разной (действительной либо мнимой) компонентами диэлектрической проницаемости исследуемого материала (см. рис. 26). Так, видно, что с изменением действительной части диэлектрической проницаемости связаны процессы остывания кристаллической решетки. Процессы быстрой динамики горячих электронов, а также процессы электрон-фононного взаимодействия, по-видимому, вносят вклад, главным образом, в изменение мнимой части диэлектрической проницаемости, поскольку хоть знак дифференциального отражения и меняется вблизи резонансного угла, но быстро восстанавливается по мере удаления от резонанса.

Во-вторых, дополнительный всплеск коэффициента отражения на задержке между импульсами накачки и зондирования ~15.5 пс, очевидно, связан с изменением действительной части Δε₁. Этот всплеск связан с возникновением продольной акустической волны, вызванной локальной приповерхностной деформацией, распространяющейся в пленке металла после поглощения импульса накачки (400 нм) и термализации горячих электронов, передавших избыточную энергию решетке. Ранее такие всплески в условиях плазмонного резонанса наблюдались рядом авторов (см., например, [9–15]) в пленках и наночастицах золота и серебра. В отличие от этих работ, где наблюдалось несколько (3-8) периодических всплесков, связанных с переотражениями акустической волны от поверхностей пленки, нам удалось зарегистрировать только два последовательных всплеска на задержке 15.5 и 31 пс, что может быть обусловлено либо малым коэффициентом отражения упругой волны от границ раздела, либо расплыванием акустического волнового пакета из-за морфологической эволюции пленки, связанной с неравномерностью толщины. Оценка скорости распространения этого возмущения,
исходя из задержки и толщины пленки, составляет ~3.1 км/с. Табличное значение скорости звука в серебре 3.65 км/с, опубликованное в [16], было, по-видимому, получено для объемного образца. Расхождение между справочным значением скорости звука объемного образца и рассчитанным нами на основе экспериментальных результатов для пленки серебра может быть обусловлено рядом причин: рождением волны деформаций не на поверхности, а на некоторой глубине (2-3 нм) в результате скин-эффекта; появление слоя (толщиной несколько нм) из-за постепенной химической или морфологической трансформации свободной поверхности пленки; значимое влияние границ раздела в пленке малой толщины. Так, известно, что некоторые свойства тонких пленок (толщиной единицы и десятки нанометров), отличаются от свойств объемных образцов [17, 18]. Более низкий показатель преломления в тонких пленках авторы этих работ объясняют, например, меньшей плотностью пленок по сравнению с объемным образцом. Однако какого-то общепринятого мнения по поводу зависимости оптических характеристик от толщины пленки в литературе найти не удалось, несмотря на имеющиеся данные о существовании такой зависимости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования сверхбыстрой динамики коэффициента отражения монокристаллической эпитаксиальной пленки серебра в условиях и вне условий плазмонного резонанса позволили соотнести характерные этапы эволюции электронной и решеточной подсистем материала пленки — термализацию быстрых электронов, электрон-фононную релаксацию, тепловое расширение и динамическую волну деформации, процессы остывания кристаллической решетки — с изменениями мнимой и действительной частей диэлектрической проницаемости серебра. Накачка через призму в геометрии Кречмана приводит к затягиванию фотоиндуцированной модификации коэффициента отражения и изменению ее знака на начальном этапе, предположительно, в связи с динамическим изменением показателя преломления материала подложки за счет кубической нелинейности.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности № FZSM-2020-0050.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Davis T.J., Gomez D.E., Roberts A. // Nanophotonics. 2017. V. 6. No. 3. P. 543.
- 2. Davis T.J. // Proc. SPIE. 2013. V. 8923. Art. No. 89232.
- 3. Kretschmann E. // Z. Phys. A. 1971. V. 241. P. 313.
- 4. Rosei R. // Phys. Rev. B. 1974. V. 10. No. 2. P. 484.
- Devizis A., Vaicikauskas V., Gulbinas V. // Appl. Opt. 2006. V. 45. P. 2535.
- Baburin A.S., Ivanov A.I., Lotkov E.S. et al. // Coatings. 2020. V. 10. No. 10. P. 911.
- Adachi S. Handbook on physical properties of semiconductors. V. 3. II–VI. Compound semiconductors. Boston: Springer, 2004. 1472 p.
- Del Fatti N., Voisin C., Achermann M. et al. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. Art. No. 16956.
- 9. Wang J., Guo C. // Appl. Phys. A. 2013. V. 111. P. 273.
- Wang J., Guo C. // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. Art. No. 184304.
- Yamaguchi S., Tahara T. // J. Raman Spectrosc. 2008. V. 39. P. 1703.
- 12. *Perner M., Gresillon S., März J. et al.* // Phys. Rev. Let. 2000. V. 85. No. 4. P. 792.
- 13. Hodak J. // J. Chem. Phys. 1999. V. 111. P. 8613.
- van Exter M., Lagendijk A. // Phys. Rev. Let. 1998. V. 60. No. 1. P. 49.
- Wright O.B. // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. No. 14. Art. No. 9985.
- 16. *Lide D.R.* CRC Handbook of chemistry and physics. 90th Edition. Boca Raton: CRC Press (Taylor and Francis Group), 2009. 2804 p.
- 17. Gong J. // Sci. Rep. 2015. V. 5. P. 9279.
- Lehmuskero A. // Opt. Express. 2007. V. 15. No. 17. Art. No. 10744.

Ultrafast plasmon resonance modification in epitaxial silver film

L. A. Nurtdinova^{a, *}, A. V. Petrov^a, I. V. Yanilkin^a, A. I. Gumarov^a, R. V. Yusupov^a

^a Kazan Federal University, Kazan, 420008 Russia *e-mail: nurlari@yandex.ru

Ultrafast dynamics of the reflection coefficient of a thin epitaxial silver film on- and off- plasmon resonance has been studied using pump-probe technique. We demonstrate that modification of surface plasmon excitation conditions originates from a change in both real and imaginary components of the dielectric constant. The map of the reflection coefficient of the film versus wavelength and angle of incidence of light was measured.

УДК 53.043:538.94:004

ДИНАМИЧЕСКИЕ И КВАНТОВЫЕ ЭФФЕКТЫ В КЛАСТЕРНЫХ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ МНОГОСЛОЙНЫХ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ НАНОСТРУКТУРАХ ДЛЯ ЭЛЕМЕНТНОЙ БАЗЫ МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

© 2022 г. С. М. Аракелян^{1,} *, Д. Н. Бухаров¹, А. О. Кучерик¹, Т. А. Худайберганов¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Владимирский государственный университет имени А.Г. и Н.Г. Столетовых, Владимир, Россия

**E-mail: arak@vlsu.ru* Поступила в редакцию 24.12.2021 г. После доработки 24.01.2022 г. Принята к публикации 21.02.2022 г.

Рассмотрены электрофизические характеристики нанокластерных структур и механизмы электропроводимости в зависимости от топологии этих структур. Проанализированы квантовые свойства и статистика фотонов при возбуждении экситон-поляритонных состояний. Обсуждается возможность создания на новых физических принципах элементной базы микро- и наноэлектроники.

DOI: 10.31857/S0367676522060047

введение

Целью данной работы является обсуждение возможности разработки на новых физических принципах прорывных технологий и трансфера технологий в области топологических фотоники, наноэлектроники и новых материалов с управляемыми функциональными характеристиками как одного из перспективных путей для решения проблемы цифрового суверенитета России.

В настоящее время вся современная микроэлектроника сталкивается с проблемами как технического, так и принципиального характера. В первом случае речь идет о пределах масштабирования, когда с повышением плотности расположения транзисторов увеличивается тепловыделение при технических процессах в нанометровом масштабе и возникают неопределенности из-за квантовых процессов, связанных, например, с токами утечки [1]. Кроме того, дороговизна процессов с размером в единицы нанометров (см. [2, 3]) и требования к стабильности и надежности режимов их работы в реальных условиях расположения платы (вибрации, температурные скачки, агрессивная среда, окисление и т.д.) определяют требуемый практический их масштаб в десятки и даже сотни нанометров (см., например, [4]). При этом важно подчеркнуть, что базовые физические принципы и возможные ограничения для подобных устройств были поняты уже сравнительно давно. Другое дело, что практическая их реализация на этих принципах потребовала значительного времени и до сих пор задача их получения с учетом этих принципов является актуальной.

В фундаментальном аспекте ключевым недостатком традиционной архитектуры фон Неймана является тот факт, что команды для обработки данных и сами данные хранятся совместно в памяти, но операции обработки данных и выполнения собственно вычислений имеют ограниченное быстродействие [5]. Кроме того, существуют естественные принципиальные ограничения, например, размер проектируемого элемента не может быть меньше шага атомной решетки материала (для кремния, например, – это 0.5 нм).

Промежуточным решением этих проблем может быть переход к нейроморфной архитектуре фотонного процессора, когда хранение и обработка информации происходит одновременно с использованием фотонов [6]. Этот новый аппаратный уровень является вполне интегрируемым в существующие электронные схемы и функционально речь идет о гибридных системах "электрофизика + оптика" [7].

Более глобальное решение проблемы — использование квантовых технологий, включающее в себя квантовые инфокоммуникационные системы и квантовую криптографию на основе достижений теории квантовой информации теории, и как конечная цель — разработка квантового компьютера [8].

С учетом создания соответствующей элементной базы на основе достижений современных лазерных экспериментов — фемтонанофотоники [9], оказывается возможным регулируемое управление пространственно-временными характеристиками таких элементов в требуемом направлении для решения задачи изменения их функциональных свойств. По сути эти 4D-технологии являются инструментом, который должен позволить разрабатывать элементы логических систем на новых физических принципах. Имеется ряд направлений для реализации этих планов (см., например, [10]).

Как продемонстрировано в нашей работе [11] электросопротивление наноструктурированных образцов может изменяться в зависимости от топологии нанесенных лазерными методами на твердую подложку структур (например, нанокластеров золота – Au) более чем на 4 порядка при уменьшении размеров нанокластеров от 50 до 5 нм. При этом многие свойства определяется фрактальной размерностью D полученных нанокластерных структур (соответственно, от D = 1.39 до 1.93). Более того, достаточно легко могут быть получены требуемые однородные гистограммы распределения нанокластеров по размерам, например, в масштабе 10 ± 0.25 нм. Естественно, что для таких разных топологических структур изменяются и оптические спектры пропускания подложек и происходит сдвиг (изменение) плазмонных резонансов Аи в районе 580 нм (для монолитных образцов Аи – длина волны плазмонного резонанса в поглощении – 520 нм). При этом для D = 1.93 наблюдается максимум пропускания света.

ФЕМТОНАНОФОТОНИКА ТОПОЛОГИЧЕСКИХ УПРАВЛЯЕМЫХ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ ДИНАМИЧЕСКИХ СТРУКТУР, ИНДУЦИРОВАННЫХ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ И В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ

Модификация поверхности твердых тел с помощью лазерного излучения уже давно занимает важное место в фундаментальной науке и разрабатываемых на ее основе новых технологиях. Лазерные методы обладают высокой универсальностью, поскольку параметрами лазерного пучка можно управлять во времени и в пространстве, а также точно дозировать, локализовать и регулировать энергию излучения при воздействии на мишень. Таким образом появляется инструмент для направленного синтеза наноструктурированных покрытий с требуемыми параметрами на поверхности твердого тела и в тонких пленках на их поверхности. При этом использование лазеров с разной длиной волны и длительностью излучения определяет как широкий круг задач для различных модифицируемых материалов и их комбинаций в сложных композиционных составах, так и позволяет сформировать различные подходы к изменению функциональных и конструкционных характеристик для одного конкретного материала в определенном изделии в зависимости от условий его эксплуатации (см., например, [7]).

Отмеченные особенности проявления фундаментальных эффектов в наноструктурированных тонкопленочных покрытиях позволяют говорить о формировании новых направлений - топологической фотоники и топологического материаловедения, имеющих несомненную прикладную перспективу для усовершенствования существующих технологий и развития наукоемкого производства. Однако возникает принципиальная проблема сопоставления лазерно-индуцированных топологических параметров подобных структур с функциональными и конструкционными характеристиками конкретных изделий. В полном объеме эта задача вряд ли разрешима на сегодняшний день, но даже нахождение доминирующих тенденций и трендов представляет значительный интерес для повышения конкурентоспособности, импортозамещения и коммерциализации достижений НИОКТР при лазерной обработке материалов (см., например, [12, 13]). Тем более, что сообщается о реализации на практике технических процессов с масштабом 3 нм уже в 2022 году [14]. В связи с этим представляется актуальным рассмотреть ряд прототипов возможных логических устройств фотоники нового поколения (см., например, [15-20]). Они могут быть полезны при разработке элементов и устройств на базе квантовых технологий [21], нелинейной динамики [7] и с учетом спонтанного нарушения симметрии [22]. Подобные исследования интенсивно ведутся в настоящее время в различных лабораториях мира в конкурентных условиях.

ЭЛЕКТРОПРОВОДИМОСТЬ ДЛЯ НАНОТОПОЛОГИЧЕСКИХ СТРУКТУР – МОДЕЛИ И АЛГОРИТМЫ РАСЧЕТА

Уникальность электронных свойств кластерных наноструктур связана с тем, что их размеры лежат в нанометровом диапазоне во всех трех измерениях (см., например, [9]). Это приводит к эффектам размерного квантования энергетических уровней электрона, что определяет макроскопические квантовые эффекты в ансамбле нанообъектов. Управление электропроводимостью в таких топологических структурах имеет особое значение для исследования возможностей перехода в сверхпроводящее состояние. Для тонкого слоя металла и для малых гранулированных частиц здесь имеется аналогия, например, с металлами со значительным сильным беспорядком, когда для делокализованных электронов может возникать сильное электрон-фононное взаимодействие, приводящее к формированию связан-



Рис. 1. Схема, поясняющая рассматриваемую модель. К кластерам (островкам) 1 и 7 подведено напряжение, траектория движения тока проходит по островкам 1-2-4-7, в рамках островка 2 траектория – линия AB (*a*). Структура островковой пленки PbTe в рамках модели DLA: к точкам A, B, C, D подведено напряжение, отмечены траектории протекания тока (AB, AC, CD); траектории прыжков при $a \le 1$ (1), 1.5 (2), 2 нм (3) (δ). Соответствующий случайный граф с 6 вершинами и ребрами (к достижимым вершинам) с выделенным кратчайшим расстоянием между точками A, B, C, D (θ). Расчетная BAX при $\varphi = 0.3$ эВ, T = 300 К и величине гранулы 10 нм для $a \le 1$ (1), 1.5 (2), 2 нм (3) (ε).

ных куперовских пар (см., например, [23]), в нашем случае — из-за топологии и поверхностных эффектов в нанокластерной системе.

Нами была разработана модель электропроводимости, описывающая вольт-амперные характеристики (ВАХ) с учетом туннелирования и прыжков электронов между островками [7, 11, 13]. Система островков нанопленки формировала кластер проводимости – площадку, в рамках которой наиболее вероятно прохождение тока. ВАХ нанопленки оценивалась как сумма сил тока, протекающего по островкам и между ними, вычисленных в соответствии с законом Ома. Дорожка проводимости между островками определялась по алгоритму Дийкстры для дендритовых наноструктур как кратчайшее расстояние с минимальным весом на сетке Миллера–Абрахамса на основе случайного взвешенного графа с сопротивлением, вычисленным по процедуре, описанной в [24]:

$$R_h = \sum_{i=1}^n R_{ij}, \quad R_{ij} = R_{03} \exp\left(\frac{2w_{ij}}{a} + \frac{\phi}{k_BT}\right),$$

где R_{ij} – сопротивление ребер (n – их число), входящих в дорожку проводимости, R_{03} – постоянная, зависящая от радиуса и распределения островковых центров локализации, w_{ij} – вес ребра, входящего в дорожку проводимости, a – радиус локализации электрона, ϕ – энергия активации проводимости, T – температура, k_B – постоянная Больцмана.

На рис. 1 показана реализация предложенного подхода для образца нанокластерной (островковой) пленки PbTe. Модельная структура была реализована в рамках диффузионно-ограниченной агрегации (DLA) фрактала для клеточного автомата (КА) с окрестностью фон Неймана при варыировании величины прилипания (столкновения частиц) от 1 до 0.01. Результирующая пленка состояла из 6 кластеров (островков) с величиной гранулы 10 нм (рис. 1*а*); структура которых показана на рис. 16. Для нее был построен соответствующий случайный граф, где электрическое напряжение прикладывается к вершинам-островкам (рис. 1_{θ}), и оценены траектории тока, по которым были выполнены расчеты ВАХ (рис. 1г) для различных значений а. Погрешность моделирования была ~10%. Сравнение с экспериментом [13] показывает удовлетворительную степень совпадения модельных и экспериментальных данных, в т.ч. при значительных скачках величины электросопротивления.

Наибольший интерес в данном аспекте представляют наноструктурированные материалы на основе диоксида титана (TiO₂) в связи с наличием уникальных эксплуатационных и физических свойств [25]. Например, они проявляют металлическую или полупроводниковую электропроводимость в зависимости от степени окисления, а также обладают большой концентрацией поверхностных дефектов и высоким показателем преломления, что делает их перспективными для различных приложений наноэлектроники и нанофотоники.

Система микротрубок TiO2 была сформирована путем сворачивания тонких пленок диоксида титана во внешнем неоднородном магнитном поле, осаждаемых на стеклянную подложку в процессе лазерной абляции титановой мишени в воздушной среде [26]. Для описания структуры и свойств полученных образцов была использована модель системы случайно расположенных в расчетной пространственной области (X, Y) микротрубок. Модель представляла собой систему прямых линий со случайным длинами, полученными на основе равномерного распределения. Для сгенерированной системы оценивалось наличие перколяции между двумя границами расчетной области. Указанная оценка осуществлялась путем определения пересекающихся друг с другом линий. На рис. 2 показана модельная система из 100 микротрубок с длинами от 5 до 100 мкм. Там же в виде ломаной линии показана возможная траектория линии тока.

Предложенная модель позволяет оценить длины траекторий для тока и сопротивления. Такая модель может быть полезна для оценки электропроводимости и BAX систем микротрубок как для диоксида титана, так и для структур из других материалов, например, полупроводниковых нанопленок и нанокластеров благородных металлов, а также допированных углеродных нанотрубок.



Рис. 2. Результаты моделирования система микротрубок с отмеченными траекториями перколяциии (пояснения см. в тексте).

Для последнего случая интересные результаты получены в [27].

КВАНТОВЫЕ СОСТОЯНИЯ ЭКСИТОН-ПОЛЯРИТОННЫХ СИСТЕМ

Методами квантовых фазовых пространств была решена квантовая задача для экситон-поляритонной системы, которая моделировалась как два связанных квантовых диссипативных осциллятора. При этом один из них был нелинейным, а другой находился под действием внешнего когерентного (лазерного) воздействия [28]. Результаты моделирования показаны на рис. 3, где

$$\Delta = \frac{\omega_{ph} - \omega_{ex}}{2} - половина экситон (\omega_{ex})-фотон-ной (ω_{ph}) отстройки, $\Omega = \omega_d - (\omega_{ph} + \omega_{ex})/2 - от-стройка частоты накачки (ω_d) от середины между
частотами собственных состояний экситон-фо-
тонной системы (лазерная отстройка). Показаны
область существования эффекта бистабильности
(рис. 3*a*); число фотонов *n*_{ph} в квазиклассическом
и квантовом приближениях для частотных пара-
метров $\Delta = 3.12 \text{ nc}^{-1}$ и $\Omega = -4.92$ (оранжевая кри-
вая), -4.91 (синяя кривая), -4.9 (красная кривая),
 -4.89 nc^{-1} (зеленая кривая) (рис. 3*b*). Данные со-
ответствуют точкам на изображении (рис. 3*b*).
Кривым на рис. 3*b* соответствуют графики второ-
го статистического момента для фотонов
(рис. 3*c*). Результаты численного моделирования
квантовых скачков между стационарными состо-
яниями на петле бистабильности показаны на
рис. 3*d* и 3*e* для случаев, соответствующих крас-
ной двойной стрелке и красной одинарной стрел-
ке, показанных на рис. 3*b*.$$$



Рис. 3. Квантовая статистика экситон-поляритонных систем.



Рис. 4. Динамика поляритонного конденсата. Однородное стационарное решение (*a*). Решение с образованием стокового (sink) солитона (δ). Профиль однородного решения, соответствующего рис. 4*a* (*в*). Профиль солитонного решения, соответствующего изображению рис. 4*b* (*z*), где | ψ ² – плотность конденсата, *n* – населенность резервуара горячих экситонов, *p* – профиль нерезонансной лазерной накачки.

Квантовое решение разделяет диаграмму стационарных решений с бистабильностью на две части; такая динамическая бистабильность определяет границу стабильных и метастабильных решений. В области разделения полуклассической кривой на две части наблюдается пик второго момента фотонов с явно выраженным эффектом их группировки.

Кроме того, был проанализирован эффект тепловой самолокализации поляритонного конденсата в 1D-объекте (микропроводе) (рис. 4). При нагреве лазерным излучением решетки такого микрорезонатора с квантовой ямой эффективно меняются параметры экситон-поляритонной системы. При образовании в схеме с микропроводом квантового состояния в месте его локализации наводится эффективный потенциал, что приводит к формированию стокового (sink) солитона – локализованного устойчивого конденсата, аналогично состоянию полярона. Он возникает при эффективном взаимодействии поля упругой деформации решетки с электроном. Такие квантовые состояния могут быть использованы в различных приложениях [29].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, выявлены условия реализации различных механизмов и процессов электропроводимости (туннелирование, прыжки между разными кластерами) нанокластерных систем, что позволило установить зависимость электрофизических параметров от топологических особенностей, возникающих в лазерном эксперименте при соответствующих граничных условиях. Проанализированы квантовые и нелинейные экситон-поляритонные эффекты, формируемых в низкоразмерных полупроводниковых структурах в широкой области вариации параметров для резонансных частот: экситон-фотонной отстройки, отстройки частоты лазерной накачки, а также для разных значений нелинейности, интенсивности накачки и других. Рассмотренные эффекты могут быть использованы для решения практических задач квантовой информатики и криптографии. Развитая парадигма может стать основой для построения цифрового суверенитета России на основе элементной базы, использующей новые физические принципы и достижения нанофотоники.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 20-02-00515, № 20-32-90052) и Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках темы государственного задания № 0635-2020-0013.

Использовано оборудования межрегионального многопрофильного и междисциплинарного центра коллективного использования перспективных и конкурентоспособных технологий в областях разработки и применения в промышленности/машиностроении отечественных достижений в области нанотехнологий (соглашение № 075-15-2021-692 от 5 августа 2021 года).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Гантмахер В.Ф. Электроны в неупорядоченных средах. М.: Физматлит, 2013. 232 с.
- https://hightech.plus/2021/03/14/tsmc-uvelichit-investicii-v-proizvodstvo-chipov-v-ssha-s-12-mlrd-do-35mlrd.
- 3. https://hightech.plus/2021/03/14/apple-i-tsmc-sovmestno-rabotayut-nad-2-nm-processorom.
- Драгунов В.П., Неизвестный И.Г., Гридчин В.А. Основы наноэлектроники: учебное пособие. М.: Логос, 2006. 496 с.
- https://www.nist.gov/system/files/documents/2017/ 05/09/228_nanomaterials_nanotechnology_nanoelectronics.pdf.
- Galekovic G.N., Severtsev V.N., Shurchkov I.O. // Engin. Bull. Don. 2012. V. 2. No. 20. P. 315.
- Arakelian S.M., Chestnov I.Yu., Istratov A.V. et al. // In: Proc. First Intern. Nonlinear Dynamics Conference (NODYCON 2019). V. 3. Springer: Cham, 2020. P. 121.
- 8. *Ожигов Ю.И*. Квантовый компьютер. М.: МАКС Пресс, 2020. 172 с.
- Аракелян С.М., Кучерик А.О., Прокошев В.Г. и др. Введение в фемтонанофотонику. Фундаментальные основы и лазерные методы управляемого получения и диагностики наноструктурированных материалов: учебное пособие. Москва: Логос, 2015. 744 с.
- http://www.ras.ru/news/shownews.aspx?id=d96f9b47-49cb-41f8-8627-3f6e3c6e0d06#content.
- 11. Arakelian S., Kutrovskaya S., Kucherik A. et al. // Opt. Quant. Electron. 2016. V. 48. P. 342.
- Панченко В.Я., Голубев В.С., Васильцов В.В., Галушкин М.Г. Лазерные технологии обработки материалов: современные проблемы фундаментальных исследований и прикладных разработок. Москва: Физматлит, 2009. 663 с.
- Багаев С.Н., Аракелян С.М., Кучерик А.О. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 12. С. 1682; Bagayev S.N., Arakelian S.M., Kucherik A.O. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 12. P. 1427.
- 14. https://club.dns-shop.ru/digest/40132-tsmc-nachnetmassovoe-proizvodstvo-3-nm-chipov-v-2022-goduzavod.
- Sedov E., Sedova I., Arakelian S. et al. // Sci. Rep. 2020. V. 10. Art. No. 8131.
- Седова И.Е., Седов Е.С., Аракелян С.М., Кавокин А.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 12. С. 1711; Sedova I.E., Sedov E.S., Arakelian S.M., Kavokin A.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 12. P. 1453.
- Худайберганов Т.А., Худобин П.П., Аракелян С.М. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 12. С. 1717; Кhu-

daberganov T.A., Khudobin P.P., Arakelian S.M. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 12. P. 1459.

- 18. *Chestnov I.Y., Arakelian S.M., Kavokin A.V.* // New J. Phys. 2021. V. 23. No. 2. Art. No. 023024.
- 19. *Samyshkin V., Prusov E., Osipov A. et al.* // Nanomaterials. 2021. V. 11. No. 4. Art. No. 1043.
- 20. Kutrovskaya S., Samyshkin V., Lelekova A. et al. // Nanomaterials. 2021. V. 11. Art. No. 763.
- Gong M., Wang S., Zha C. et al. // Science. 2021. V. 372. No. 6545. P. 948.
- Sedov E., Arakelian S., Kavokin A. // Sci. Rep. 2021.
 V. 11. No. 1. Art. No. 22382.
- 23. *Абрикосов А.А.* Основы теории металлов. М.: Наука, 1987. 520 с.

- 24. *Suvakov M., Tadic B. //* Cond. Matter. 2010. No. 22. Art. No. 163201.
- Konstantinova E.A., Gayvoronskiy V.Y., Timoshenko V.Y., Kashkarov P.K. // Semiconductors. 2010. V. 44. No. 8. P. 1093.
- 26. Antipov A.A., Arakelian S.M., Kutrovskaya S.V. et al. // Quant. Electron. 2010. V. 40. No. 7. P. 642.
- Eremin T.V., Obraztsov P.A., Velikanov V.A. et al. // Sci. Rep. 2019. V. 9. No. 1. Art. No. 14985.
- 28. Kasprzak J., Richard M., Kundermann S. et al. // Nature. 2006. V. 443. No. 7110. P. 409.
- Chestnov I.Yu., Khudaiberganov T.A., Alodjants A.P., Kavokin A.V. // Phys. Rev. B. 2018. No. 98. Art. No. 115302.

Dynamic and quantum effects in cluster low-dimensional multilayer solid-state nanostructures for development of a basic elements for micro- and nanoelectronics

S. M. Arakelian^{a, *}, D. N. Bukharov^a, A. O. Kucherik^a, T. A. Khudaiberganov^a

^a Vladimir State University, Vladimir, 600000 Russia *e-mail: arak@vlsu.ru

The electrophysical characteristics of nanoclusters and the mechanisms of electrical conductivity depending on the topology of these structures are considered. Quantum properties and statistics of photons under exciton-polariton states excitation are also analyzed. The possibility for creation of a basic elements of micro- and nanoelectronics on new physical principles is discussed.

УДК 535.14

НЕКОГЕРЕНТНОЕ ЭКСИТОННОЕ ЭХО В СЛОЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe/CdS/ZnS

© 2022 г. В. В. Самарцев¹, Т. Г. Митрофанова^{1, *}, А. П. Сайко², О. Х. Хасанов²

¹Казанский физико-технический институт имени Е.К. Завойского — обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки "Федеральный исследовательский центр "Казанский научный центр Российской академии наук", Казань, Россия

²Государственное научно-производственное объединение "Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению", Минск, Беларусь *E-mail: tagemi@mail.ru

Поступила в редакцию 17.01.2022 г. После доработки 07.02.2022 г. Принята к публикации 21.02.2022 г.

Теоретически исследованы возможность и условия генерации некогерентного экситонного эха в слое полупроводниковых квантовых точек CdSe/CdS/ZnS.

DOI: 10.31857/S0367676522060230

введение

В настоящее время практические перспективы развития короткоимпульсной лазерной оптики связывают с созданием квантовой памяти и квантовых процессоров, рабочими средами которых, на наш взгляд, могут быть полупроводниковые наноструктуры, содержащие полупроводниковые квантовые точки (ПКТ). В России нам известны несколько лабораторий, в которых исследуются спектральные и фотофизические свойства ПКТ. Среди них выделим экспериментальную группу, работаюшую в Институте спектроскопии РАН (Москва, Троицк), где были исследованы однородные слои ПКТ CdSe/CdS/ZnS размером 3-7 нм [1]. Исследуемые образцы были изготовлены с использованием оригинальной методики "шаберного" нанесения тонких пленок квантовых точек из раствора на поверхность стеклянной подложки [2].

В представленной теоретической статье нами будут использованы экспериментальные результаты по фотонному эху в тонком слое ПКТ CdSe/CdS/ZnS [1]. При столь малых размерах ПКТ они уподобляются по своим свойствам атомам и нередко называются "искусственными атомами" с дискретным набором энергетических состояний. Заметим, что такие наноразмеры ПКТ практически совпадают с размерами экситонов Ванье—Мотта, возникающих в полупроводниковых структурах при лазерном возбуждении. Поэтому для авторов данной работы первой задачей стал поиск ответа на вопрос: не является ли обнаруженное в работе [1] эхо экситонным эхо-сигналом? Если это так, то сразу же возникает второй вопрос, рассматриваемый в данной статье: может ли такое экситонное эхо быть некогерентным? Этот вопрос мы уже поднимали в работах [3, 4]. С физикой некогерентного фотонного эха (НФЭ) и соответствующей аппаратурой для его наблюдения можно ознакомиться в монографии [5]. Отметим, что наблюдение и детектирование сигналов фотонного эха в [1] осуществлялось с использованием низкотемпературного спектрометра некогерентного фотонного эха [6–8].

НЕКОГЕРЕНТНОЕ ФОТОННОЕ ЭХО В AHCAMБЛЕ ПКТ CdSe/CdS/ZnS

В работе [1] сообщалось о наблюдении НФЭ в тонком слое ПКТ CdSe/CdS/ZnS нанесенном на стеклянную подложку из раствора в толуоле. Авторы работы использовали в качестве основы для изготовления образцов квантовые точки, изготовленные производителем "QD-light" (Россия) методом коллоидного синтеза. Отмечалось, что наличие двух оболочек из CdS и ZnS вокруг ядра CdSe способствует улучшению излучательных свойств, фотостабильности и высокому квантовому выходу по сравнению с нанокристаллами с одной оболочкой и без оболочки [9]. Согласно [1], возбуждение сигналов фотонного эха в тонких пленках ПКТ CdSe/CdS/ZnS осуществлялось на длине волны 580 нм при температуре 10 К. Обнаруженное время поперечной необратимой фазовой релаксации T_2 составило 0.75 пс.

Следует отметить, что уже поставлены короткоимпульсные эксперименты [10, 11] (см. также монографию [12]) на квантовых точках, в которых фотонное возбуждение приводит к формированию в образцах с ПКТ экситонов, а сами экситоны в квантовой точке играют роль кубита – единицы квантовой информации. Более того, в работе [13] мы рассмотрели вопрос о создании логического квантового вентиля на экситонах в ПКТ. Возбуждение и детектирование оптических откликов (типа НФЭ) в этом случае можно осуществлять с помощью призм полного внутреннего отражения [14]. В режиме НФЭ "шумовой" оптический импульс, согласно [9], возбудит сначала свободные электронно-дырочные пары, которые затем, теряя энергию, превратятся в связанные электронно-дырочные пары, т.е. в экситоны Ванье-Мотта. Важно понять, будут ли экситоны свободными, т.е. перемещающимися от одной квантовой точки к другой, или на оболочках ПКТ их ожидает локализация? От ответа на этот вопрос зависит то, как именно формируется некогерентное экситонное эхо (НЭЭ) в слое ПКТ: на свободных или на локализованных экситонах.

ЭКСИТОННАЯ ПРИРОДА НЕКОГЕРЕНТНОГО ФОТОННОГО ЭХА НА КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ

Первые экспериментальные работы по некогерентному фотонному эху [15, 16] относятся к 1984 году. В нашей стране эта методика возбуждения фотонного эха (ФЭ) впервые была реализована и функционирует в настоящее время в Институте спектроскопии РАН [17, 18]. Можно показать (см., например, [19, 20]), что временное разрешение методики ФЭ определяется в общем случае не длительностью возбуждающих импульсов, а временем когерентности излучения. Это означает, что при использовании широкополосного источника оптического излучения, когда время когерентности намного меньше длительности наносекундного возбуждающего импульса, временное разрешение методики ФЭ может достигать фемтосекундного диапазона. В [17] было экспериментально показано, что при использовании широкополосного ("шумового") импульсного источника излучения с шириной спектра в сотни см⁻¹ удается достичь временного разрешения методики ФЭ в десятки фемтосекунд при длительности "шумового" импульса 15 нс без использования дорогостоящей фемтосекундной лазерной техники [5]. В [17, 18] в качестве такого "шумового" источника использовался лазер на красителе, излучающий в режиме суперлюминесценции.

Наиболее адекватной физической моделью формирования НФЭ является модель аккумулированного фотонного эха (АФЭ), предложенная в [16] (также см. [20]). Согласно этой модели, каждый широкополосный импульс можно условно

представить в виде последовательности независимых ультракоротких подимпульсов, длительность которых равна времени когерентности излучения. Поскольку число этих независимых подимпульсов велико, а индивидуальные задержки между ними совпадают, то такой порядок возбуждения аналогичен порядку возбуждения АФЭ. Излучение каждого из этих подимпульсов по прошествии времени, большего времени когерентности, "забывает" о фазе предыдущего подимпульса. Таким образом, излучение в каждом из интервалов можно рассматривать как независимое, т.е. взаимно некогерентное. Учитывая независимость подимпульсов, мы понимаем, что порядок возбужления эхо-сигнала соответствует порядку возбуждения стимулированного фотонного эха (СФЭ). Общий эхо-отклик высвечивается в направлении $2\vec{k}_2 - \vec{k}_1$, но порядок следования эхо-сигналов от различных участков широкополосного возбуждающего импульса в суммарном отклике становится обратным. Все остальные пары подимпульсов в этот момент также приводят к генерации эхооткликов в виде случайных сигналов и вносят вклад в суммарный эхо-сигнал в виде некогерентного фона.

Фактически методика возбуждения НФЭ в тонком слое ПКТ ничем не отличается методики возбуждения некогерентного экситон-эха (НЭЭ), особенно для экситон-эха на локализованных экситонах Ванье-Мотта. При определении времени оптической дефазировки T_2 используется выражение, описывающее временной спад интенсивности эхо-сигнала I(t):

$$I(t) = I_0 + C \exp(-4\tau/T_2),$$
 (1)

где т – временная задержка между возбуждающими импульсами (она варьировалась в интервале от 0 до 4 нс с минимальным шагом 5.6 фс), I_0 , C и T₂ – параметры фитирования. В работе [1] приведена кривая спада интенсивности НФЭ при температуре 10 К в тонком слое квантовых точек CdSe/CdS/ZnS. Узкий пик на ней приписывается фононному крылу, а длинный спад – бесфононной линии. Полученное в работе [1] значение T_2 оказалось равным 750 фс, а однородная ширина спектрального перехода составила 424.63 ГГц. Таким образом, в исследуемом тонком слое квантовых точек CdSe/CdS/ZnS было обнаружено неожиданно большое укорочение времени фазовой релаксации, которое приписывалось ряду причин: неоднородности структуры ПКТ. особенностям внутренней динамики излучения ядра CdSe, множеству релаксационных каналов, связанных с наличием дефектов, а также поверхностным состояниям на оболочках CdS и ZnS. К дополнительному уширению может приводить дисперсия по размеру ПКТ и сильная неоднородность локального окружения. Отметим возможное допол-

нительное влияние температурных [21, 22] и концентрационных эффектов [23] на спектральные и динамические свойства ансамблей ПКТ. Кроме того сильное влияние на эти свойства может оказывать матрица, в которую помещены ПКТ [24, 25]. Однако в [1] не была указана причина, связанная с возбуждением экситонов Ванье-Мотта и формированием НЭЭ. Можно ли проверить роль и влияние этих факторов на укорочение времени фазовой релаксации? Известно [26], что экситон-эхо формируется только в случае небозонных коммутационных соотношений операторов рождения и уничтожения экситонов, когда велик ангармонизм осцилляторов экситонного поля за счет их кинематического взаимолействия. Но при малых "площадях" возбуждающих импульсов (когда sin $\theta_i \approx \theta_i$) экситон-эхо будет отсутствовать, в то время как сигнал НФЭ при таких "площадях" импульсов будет формироваться. Еще одно различие между НФЭ и НЭЭ будет проявляться изза различных концентрационных зависимостей их интенсивности: для НФЭ она пропорциональна N_{qd}^2 , где N_{qd} – число квантовых точек (quantum

dots), а для НЭЭ она пропорциональна $N_{qd}N_e^2$, где N_e – число экситонов.

Авторы эксперимента [27] отмечают, что у свободных экситонов при гелиевых температурах время фазовой релаксации было бы около 5 фс, а у локализованных экситонов – около 1 пс. Напомним, что в работе [1] это время составляет величину ~1 пс. В [27] указано на возможные дефазирующие процессы для ансамбля локализованных экситонов: экситонная рекомбинация и перескоки (с испусканием фононов) в состояния с большей глубиной локализации. Мы полагаем, что в эксперименте [1] речь идет о локализованных экситонах с локализацией на оболочках CdS и ZnS.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, нами теоретически рассмотрена возможность возбуждения некогерентного экситонного эха в тонком слое ПКТ CdSe/CdS/ZnS и сделано предположение о локализации экситонов Ванье—Мотта на оболочках CdS и ZnS.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № АААА-A18-118030690040-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Каримуллин К.Р., Аржанов А.И., Наумов А.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 11. С. 1620; Karimullin K.R., Arzhanov A.I., Naumov A.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. No. 11. P. 1478.
- Karimullin K.R., Knyazev M.V., Arzhanov A.I. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2017. V. 859. Art. No. 012010.

- Самарцев В.В., Митрофанова Т.Г., Сайко А.П. // В кн.: XII Международные чтения по квантовой оптике (IWQO-2019). Сборник тезисов. Москва: Тровант, 2019. С. 345.
- Самарцев В.В., Митрофанова Т.Г. // В кн.: Когерентная оптика и оптическая спектроскопия: XXIII Международная молодежная научная школа: сборник статей. Казань: ФЭН АНТ, 2019. С. 117.
- Самарцев В.В., Никифоров В.Г. Фемтосекундная лазерная спектроскопия. Москва: Тровант, 2017. 401 с.
- Каримуллин К.Р., Князев М.В., Наумов А.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2014. Т. 78. № 12. С. 1539; Karimullin К.R., Knyazev М.V., Naumov A.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2014. V. 78. No. 12. Р. 1254.
- Каримуллин К.Р., Князев М.В., Вайнер Ю.Г., Наумов А.В. // Опт. и спектроск. 2013. Т. 114. № 6. С. 943; Karimullin K.R., Knyazev M.V., Vainer Yu.G., Naumov A.V. // Opt. Spectr. 2013. V. 114. No. 6. Р. 859.
- Knyazev M.V., Karimullin K.R., Naumov A.V. // Phys. Stat. Sol. (RRL). 2017. V. 11. No. 3. Art. No. 1600414.
- 9. Осадько И.С. Флуктуирующая флуоресценция наночастиц. Москва: Физматлит, 2011. 315 с.
- Li X., Wu Y., Steel D., Gammon D. // Science. 2003. V. 301. P. 809.
- Ikezawa M., Suto F., Masumoto Y., Nair S., Ruda H., Uchiyama C., Aihara M. // J. Lumin. 2007. V. 122–123. P. 730.
- 12. *Новотный Л., Хехт Б.* Основы нанооптики. Москва: Физматлит, 2009. 482 с.
- Самарцев В.В., Камалова Д.И., Митрофанова Т.Г. // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 12. С. 1738; Samartsev V.V., Kamalova D.I., Mitrofanova T.G. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. No. 12. P. 1574.
- Власов Р.А., Гадомский О.Н., Гадомская И.В., Самарцев В.В. // ЖЭТФ. 1986. Т. 90. № 6. С. 1938; Vlasov R.A., Gadomskii O.N., Gadomskaya I.V., Smartsev V.V. // JETP. 1986. V. 63. No. 6. Р. 1134.
- Beach R., Hartmann S.R. // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 57. No. 7. P. 663.
- Asaka S., Nakatsuka H., Fujiwara M., Matsuoka M. // Phys. Rev. A. 1984. V. 29. P. 2286.
- 17. *Вайнер Ю.Г., Груздев Н.В.* // Опт. и спектроск. 1994. Т. 76. № 2. С. 252.
- Каримуллин К.Р., Вайнер Ю.Г., Еремчев И.Ю. и др. // Учен. зап. КГУ. Физ.-мат. науки. 2008. Т. 150. Кн. 2. С. 148.
- Samartsev V.V., Shegeda A.M., Shkalikov A.V. et al. // Laser Phys. Lett. 2007. V. 4. No. 7. P. 534.
- Зуйков В.А., Каримуллин К.Р., Митрофанова Т.Г. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2008. Т. 72. № 1. С. 67; Zuikov V.A., Karimullin K.R., Mitrofanova T.G. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2008. V. 72. No. 1. P. 60.
- Magarian K.A., Fedyanin V.V., Karimullin K.R. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2013. V. 478. Art. No. 012007.
- Karimullin K.R., Mikhailov M.A., Georgieva M.G. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2018. V. 951. Art. No. 012011.
- 23. Еськова А.Е., Аржанов А.И., Магарян К.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 1. С. 48; Esko-

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ том 86 № 6 2022

va A.E., Arzhanov A.I., Magaryan K.A. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 1. P. 40.

- 24. *Karimullin K.R., Arzhanov A.I., Es'kova A.E. et al. //* J. Phys. Conf. Ser. 2020. V. 1461. Art. No. 012114.
- 25. Каримуллин К.Р., Аржанов А.И., Суровцев Н.В., Наумов А.В. // Опт. и спектроск. 2022. Т. 130. № 1. С. 146.
- 26. Samartsev V.V. // Phys. Lett. 1972. V. 38A. No. 5. P. 363.
- 27. Нолль Г., Зингер У., Шевель С.Г., Гебель Э.О. // Письма ЖЭТФ. 1990. Т. 51. № 6. С. 361; Noll G., Sienger W., Shevel S.G., Gobel E.O. // JETP Lett. 1990. V. 51. No. 7. P. 409.

Incoherent exciton echo in a layer of CdSe/CdS/ZnS semiconductor quantum dots

V. V. Samartsev^a, T. G. Mitrofanova^{a, *}, A. P. Saiko^b, O. Kh. Khasanov^b

^a Zavoisky Physical-Technical Institute, Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Kazan, 420029 Russia ^b Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, 220072 Belarus *e-mail: tagemi@mail.ru

The possibility and conditions of the incoherent exciton echo generation in a layer of CdSe/CdS/ZnS semiconductor quantum dots are theoretically investigated.

Современные нанотехнологии и нанофотоника для науки и производства

Редактор тематического выпуска докт. физ.-мат. наук С. М. Аракелян

УДК 53.043:534-16

ДЕФОРМАЦИОННОЕ УПРОЧНЕНИЕ В МЕТАЛЛАХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ВНЕШНИХ ПАРАМЕТРАХ

© 2022 г. М. М. Аракелян*

Ереванский государственный университет, физический факультет, Ереван, Армения *E-mail: marakelyan@ysu.am Поступила в редакцию 17.01.2022 г.

Поступила в редакцию 17.01.2022 г. После доработки 07.02.2022 г. Принята к публикации 21.02.2022 г.

Исследуется ряд аспектов деформационного упрочнения в металлах. Моделированием синус уравнения Гордона с диссипацией для дислокаций Френкеля—Конторовой получены зависимость напряжения от деформации в присутствии высокочастотного звукового поля, зависимость коэффициента упрочнения от деформации при различных температурах, а также зависимость скорости деформации от времени при различных концентрациях примесей.

DOI: 10.31857/S0367676522060059

ВВЕДЕНИЕ

В технологических процессах металлообработки, основанных на холодном пластическом формоизменении металлов, происходят два взаимозависимых явления: изменение формы и размеров исходной заготовки и деформационное упрочнение. Качество изделий, изготовленных методами холодного пластического формоизменения, а именно, их точностные и прочностные параметры в основном обусловлены этими явлениями, а величины указанных параметров можно определить путем итогового распределения деформаций по объему готового изделия. Поэтому одной из основных задач, решаемых при разработке оптимальных технологий металлообработки, является учет деформационного упрочнения. Для реализации упрочнения материалов исследования проводятся в основном в трех направлениях: создание новых сплавов с заранее заданными физико-механическими свойствами: термофизические методы упрочнения; деформационное упрочнение.

Первые два направления требуют длительного времени для исследования и внедрения в практику. Поэтому актуальными являются конкурентноспособные методы повышения прочности деформационным упрочнением. Выражение "деформационное упрочнение" означает, что напряжение, необходимое для продолжения пластического течения металлов, возрастает с увеличением степени пластической деформации. Все теории деформационного упрочнения принимают, что характер пластической деформации кристаллов связан с ростом плотности дислокаций в процессе деформирования [1].

БАЗОВЫЕ ПРИНЦИПЫ АНАЛИЗА МЕХАНИЗМА УПРОЧНЕНИЯ НА МИКРОУРОВНЕ

Исследования физической природы явления пластичности показывает, что переход в хрупкое состояние чистых монокристаллических образцов зависит от температуры, скорости деформирования, плотности дефектов с позиций теории дислокаций и др. Разработанные физические модели не позволяют количественно оценить влияние многочисленных факторов. Поэтому исследование характера изменения показателей прочности и пластичности металлов в зависимости от указанных параметров представляет значительный интерес.

В данной работе проведен анализ механизма явления упрочнения на микроуровне для алюминия.

В алюминии при малых плотностях дислокаций (10^2-10^3) см⁻² дислокации наблюдаются в виде прямых линий вдоль кристаллографических направлений с малыми индексами, указывая на влияние барьера Пайерлса [2].

В рамках одномерной модели движение дислокаций описывается синус уравнением Гордона:

$$\varphi_{tt} - c_0^2 \varphi_{xx} + \omega_0^2 \sin \varphi = 0, \qquad (1)$$

где c_0 — скорость звука (предельная скорость в упругой среде), ω_0 — характерная частота, ϕ — от-

клонение атома от положения равновесия в угловых единицах.

Граничные условия заключаются в том, что образец, по которому распространяется дислокация, считается открытым на обоих концах, т.е. $[\partial \phi / \partial x]_{x=0} = [\partial \phi / \partial x]_{x=l} = 0$, где l – безразмерная длина образца.

Рельеф Пайерлса, ответственный за внутренние напряжения, оказывает влияние на движение дислокаций и связанные с ним характеристики внутреннего трения. Механизм диссипации, обусловленный исключительно барьером Пайерлса, сохраняется при самых низких температурах.

При достаточно высоких температурах потенциальный рельеф кристаллической решетки преодолевается термически активационно. При более низких температурах, высоких барьерах Пайерлса или наличии примесей преобладают режимы флуктуационного рождения и разбегания перегибов на дислокации [3]. При достаточно низких температурах образование и дальнейшее расширение двойных перегибов осуществляется путем квантового туннелирования [4]. Следствием проявления квантовых эффектов является существенное усиление зависимости скорости дислокации от сил диссипации. Такая зависимость может быть причиной заметного изменения предела текучести и других параметров, характеризующих пластическую деформацию.

Рассмотрим торможение дислокаций, обусловленное силами радиационного трения. В этом случае возникают динамические потери вследствие неравномерности движения дислокации по рельефу и периодического изменения конфигурации ядра дислокации.

Диссипативные эффекты такой природы можно описать членом $\mu_0 \frac{\partial \varphi}{\partial t}$, где μ_0 – коэффициент лиссипации [2].

Наличие примесей можно учесть, заменяя в уравнении (1) $\omega_0^2 \rightarrow \omega_0^2 + \Delta \omega_0^2(x)$ [5].

С учетом вышесказанного, уравнение (1) запишется в виде

$$\varphi_{tt} - c_0^2 \varphi_{xx} + (\omega_0^2 + \Delta \omega_0^2) \sin \varphi + \mu_0 \varphi_t = 0.$$
 (2)

Решения этого уравнения и их эволюция со временем, полученные нами для типичных значений констант, представлены на рис. 1.

Как видно из рис. 1, под действием небольшого трения дислокация замедляется и, в конце концов, останавливается. Остановившись, она может жить практически очень долго. Полученный результат согласуется с опытом: при снятии механического напряжения дислокации прекращают



Рис. 1. Моделирование решений диссипативного уравнения синус Гордона для последовательных моментов времени. Зависимость углового смещения атомов φ от координаты *x*.

движение и будут существовать, пока существует кристалл.

ЗАВИСИМОСТЬ ДИСЛОКАЦИОННОГО УПРОЧНЕНИЯ ОТ ПЛОТНОСТИ ДИСЛОКАЦИЙ

При деформационном упрочнении напряжение, необходимое для продолжения пластического течения возрастает с увеличением степени пластической деформации. Это явление обусловлено ростом плотности дислокаций в процессе деформации. Увеличение прочности связано с увеличением накопления деформаций. Существуют три способа накопления деформаций: 1) Тепловой градиент. Он заключается в том, что создается определенное тепловое поле с заданным градиентом, при котором тепловые флуктуации способствуют преодолению дислокацией потенциальных барьеров в кристалле, что позволяет увеличивать накопленную деформацию. 2) Изменение тензора напряжений таким образом, чтобы в опасной зоне, где может произойти разрушение кристалла, преобладали сжимающие напряжения; кроме того, тензор напряжений можно изменять, переходя от одноосного напряженного состояния к двухосному. 3) Упрочнение действием переменного внешнего упругого поля.

На микроуровне явление упрочнения связано с движением дислокаций в рельефе Пайерлса. По разным причинам (большая высота барьера Пайерлса, насыщение, размножение дислокаций и т.д.) со временем движение дислокаций прекращается и при дальнейшем увеличении внешней нагрузки в некотором сечении может произойти лавинообразное увеличение напряжения и разрыв. Таким образом, дальнейшее развитие изучения явления упрочнения может быть реализовано на основе сочетания дислокационных представлений и феноменологической теории. Например, в [6, 7] в рамках дислокационного подхода рассмотрены размерные эффекты в микро- и наноразмерных кристаллах.

Одной из основных проблем динамики деформируемых сред является установление характера накопления и увеличения плотности дислокаций в результате холодной пластической деформации. Экспериментально установлено, что при деформировании сдвиги на поверхности деформируемых образцов на несколько порядков больше величины межатомного расстояния. Наличие в деформируемой среде перед началом холодной деформации некоторого количества дислокаций не объясняет этого явления. Поэтому принимается, что в процессе холодной деформации образуется большое число новых дислокаций [8]. Однако существующие модели возникновения и размножения лислокаций в процессе холодной пластической деформации не учитывают взаимодействия дислокаций. Покажем, что при малых скоростях скольжения дислокаций взаимодействие между ними обуславливает увеличение сопротивления движению дислокаций.

УЧЕТ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИСЛОКАЦИЙ

Рассмотрим взаимодействие двух аналогичных лислокаций Френкеля-Конторовой при их совместном движении в одной плоскости скольжения с одинаковыми скоростями. Векторы Бюргерса дислокаций параллельны. Для конкретности берем дислокации одного знака, между которыми, как известно, действуют силы отталкивания. В предлагаемой модели одна из дислокаций заменяется ее упругим полем и рассматривается воздействие этого поля на соседнюю дислокацию. Дислокация, которая заменяется созданным ею полем, находится в начальный момент в начале координат. Изучается воздействие этой дислокации на единицу длины второй дислокации, имеющей координаты x, y. С учетом поля соседней дислокации уравнение для данной дислокации принимает вид [9]:

$$m\ddot{y}_{n} = -f_{0}\sin\left(\frac{2\pi y_{n}}{a}\right) + k(y_{n+1} - y_{n}) - k(y_{n} - y_{n-1}) + F,$$
(3)

где y_n — смещение *n*-го атома от положения равновесия, m — масса атома, $f = f_0 \sin\left(\frac{2\pi y_n}{a}\right)$ — периодическая сила, действующая со стороны подложки, F — сила, действующая со стороны соседней дислокации. После элементарных преобразований, измеряя отклонение атома от положения равновесия в угловых единицах, согласно $2\pi \frac{y_n}{a} = \pi + \varphi_n$, получим нелинейное дифференциальное синус уравнение Гордона в виде:

$$\varphi_{tt} - c_0^2 \varphi_{xx} + \omega^2 \sin \varphi - \frac{2\pi F}{ma} = 0, \qquad (4)$$

где \vec{c}_0 – скорость звука, $\omega^2 \equiv \frac{2\pi f_0}{ma}$ – характерная частота.

Как показано в [2], в областях, далеких от ядра, напряжения движущейся дислокации Френкеля-Конторовой аналогичны напряжениям движущейся дислокации Пайерлса. В плоскости скольжения ($\sigma_{xx} = 0$, $\sigma_{yy} = 0$, $\sigma_{zz} = 0$) действуют только касательные напряжения σ_{xy} .

В плоскости скольжения получим:

$$(\sigma_{xy})_{y=0} = \frac{\mu b c_t^2}{2\pi (x - \upsilon t) \upsilon^2 \sqrt{1 - \frac{\upsilon^2}{c_t^2}}} \times \left[\left(2 - \frac{\upsilon^2}{c_t^2} \right)^2 - 4 \sqrt{1 - \frac{\upsilon^2}{c_t^2}} \sqrt{1 - \frac{\upsilon^2}{c_t^2}} \right],$$
(5)

где μ — модуль сдвига, c_t, c_l — модули скоростей распространения поперечных и продольных звуковых волн, соответственно, σ_{xy} — компонента касательного сдвигового напряжения, b — модуль вектора Бюргерса, υ — модуль скорости дислокации. Переходя к силе на единицу длины дислокации, согласно $F_x/L = b\sigma_{xy}$, после элементарных преобразований получим:

$$F_{x}/L = \frac{\mu b^{2} c_{t}^{2} \left[\left(2 - \frac{\upsilon^{2}}{c_{t}^{2}} \right)^{2} - 4\sqrt{1 - \frac{\upsilon^{2}}{c_{t}^{2}}} \sqrt{1 - \frac{\upsilon^{2}}{c_{l}^{2}}} \right]}{2\pi (x - \upsilon t) \upsilon^{2} \sqrt{1 - \frac{\upsilon^{2}}{c_{t}^{2}}}.$$
 (6)

В безразмерных переменных: $x = \upsilon \tilde{x}, t = \frac{\tilde{t}}{\omega}$, обозначая для удобства $\tilde{x} \to x, \tilde{t} \to t, \alpha = \frac{\mu b^2 c_t^2}{\omega m a}$ получим синус уравнение Гордона в виде (x и t теперь безразмерные переменные):

$$\ddot{\varphi} = -\sin\varphi + \varphi'' + \frac{\left[\left(2 - \frac{\upsilon^2}{c_t^2}\right)^2 - 4\sqrt{1 - \frac{\upsilon^2}{c_t^2}\sqrt{1 - \frac{\upsilon^2}{c_t^2}}\right]}{\sqrt{1 - \frac{\upsilon^2}{c_t^2}(c_t x - \upsilon t)\upsilon^2}}.$$
(7)

Рассмотрим, как меняется взаимодействие между дислокациями в зависимости от скорости их движения. Как известно, при возрастании скорости область сдвиговых напряжений сжимается в направлении скольжения [2].

Проведем численный эксперимент для некоторого интервала исследуемых скоростей. Используя (7) и выбирая начальные условия в новых переменных для относительно малых скоростей (~ 10^{-3} см/с) получаем, что поле данной дислокации искажается уже в течение небольшого интервала времени, то есть взаимодействие между дислокациями существенно.

Из дальнейшего численного эксперимента следует, что при увеличении скорости (~10⁵ см/с) взаимодействие между дислокациями ослабляется: через тот же интервал времени, что и в предыдущем случае, поле смещений данной дислокации почти не искажается.

Следовательно, при увеличении скорости уменьшается сопротивление движению дислокаций.

ЗАВИСИМОСТЬ НАПРЯЖЕНИЯ ТЕКУЧЕСТИ ОТ НАКОПЛЕННОЙ ДЕФОРМАЦИИ, СКОРОСТИ ДЕФОРМАЦИИ И ТЕМПЕРАТУРЫ

Экспериментальные исследования при разных напряженных состояниях показали, что параметр, характеризующий упрочнение, является некоторой нелинейной функцией от текущей величины накопленной деформации. В феноменологических теориях при описании явления упрочнения указанную зависимость аппроксимируют некоторой степенной функцией. Многочисленными исследованиями установлено, что если совмещать кривые упрочнения, полученные при испытании образцов, со степенной зависимостью напряжения текучести от накопленной деформации, то получится полное совпадение этих кривых [10]. Использование степенной зависимости между напряжением и накопленной деформацией, содержит информацию о наличии в монокристалле ансамбля дислокаций.

Зависимость напряжения от деформации, скорости деформации и температуры имеет вид [11]:

$$\sigma = a_0 \varepsilon^{a_1} \zeta^{a_2} e^{-a_3 \theta}, \qquad (8)$$

где a_0, a_1, a_2, a_3 — константы материала, ζ — скорость деформации, θ — безразмерная температура по Цельсию, σ — напряжение, ε — относительная деформация.

Здесь a_1 характеризует материал, a_2 зависит от характера приложения внешней нагрузки, поэтому, создавая разные условия скорости деформации, можем регулировать a_2 в пределах до нескольких порядков, что соответствует деформированию от квазистатического режима деформирования, до импульсно-динамического.

ЗАВИСИМОСТЬ ОТ ПЕРЕМЕННОГО ВНЕШНЕГО УПРУГОГО ПОЛЯ

Экспериментальные исследования показали, что предел текучести материала и градиент роста кривой деформационного упрочнения с приложением переменного внешнего упругого поля значительно уменьшаются. Это явление объясняется тем, что звуковые колебания способствуют преодолению обусловленных кристаллическим строением барьеров. При пропускании высокочастотного ультразвука наблюдается внутреннее трение, не зависящее от амплитулы [12]. Движение в рельефе Пайерлса также стимулирует возникновение динамических потерь. Таким образом, анализ движения дислокаций с учетом сопротивления среды в виде внутреннего трения и при наличии ультразвука является актуальной проблемой при расчетах явления упрочнения на микроуровне.

Неоднородное уравнение для смещения атомов от положения равновесия в модели Френкеля—Конторовой с зависящим от времени внешним упругим полем и диссипацией имеет вид:

$$\varphi_{tt} - c_0 \varphi_{xx} + \omega_0^2 \sin \varphi + \eta \varphi_t = \lambda E e^{i\omega t},$$

$$E_c = \omega_0^2 \lambda^{-1}.$$
(9)

В (9) ось *х* направлена вдоль равновесного положения прямолинейной дислокации, c_0 , ω_0 характерные скорость и частота, φ — угловые отклонения атомов от положения равновесия, η коэффициент диссипации, λ —коэффициент, регулирующий размерность.

Проанализируем уравнение (9) для разных значений *E*. Моделирование проводится при температуре (-20° C). При $E \le E_c$ в системе происходит самоорганизация: вместо одной быстрой дислокации образуется ряд следующих друг за другом медленных дислокаций, т.е. происходит размножение дислокаций.

Для $a_2 = 10$, комнатных температур и наличия внешнего упругого поля резонансной частоты (~10¹² Гц) и близлежащих частот (~10¹³, ~10¹¹ Гц) численный эксперимент дает рис. 2 [13]. Видно, что при резонансной частоте уменьшается сопротивление деформированию, укорачивается стадия упрочнения и удлиняется стадия разупрочнения. Очевидно, этой частоте соответствует образование несхлопывающегося двойного перегиба, в результате чего в течение времени действия положительной части внешнего упругого поля дислокация переходит в следующую долину потенциального рельефа.



Рис. 2. Зависимость напряжения σ от деформации ε в присутствии высокочастотного звукового поля. Резонансная частота: ~10¹² (1), ~10¹³ (2), ~10¹¹ Гц (3).

Изучение совместного влияния температуры и скорости деформации на вид процесса деформации показало, что даже при низкой температуре, при $a_2 = 0.05$ может происходить разупрочнение, однако при $a_2 = 10$ упрочнение и разупрочнение наблюдаются при высоких температурах, при этом область упрочнения сжимается, а область разупрочнения расширяется, по сравнению с областями при $a_2 = 0.05$.

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ

При наличии в системе примесей моделирование соответствующих зависимостей представлено на рис. За и Зб. Видно, что при наличии примесей число рождающихся дислокаций и их плотность растут, скорости дислокаций уменьшаются, на основные значения скоростей накладываются обертоны, обусловленные наличием примесей, средняя амплитуда скачков скорости уменьшается. Таким образом, в присутствии внешнего механического поля с определенной амплитудой примеси служат дополнительными источниками дислокаций. Однако при $E > E_c$ динамика дислокаций требует отдельного рассмотрения.

Варьирование коэффициента E уравнения (9) позволяет регулировать степень размножения дислокаций. Контролируемая операция важна как средство управления механизмом скольжения за счет вариации плотности дислокаций в реальном кристалле. При уменьшении коэффициента E до значения, когда размножения дислокаций нет, наблюдаем одиночную дислокацию, скорость которой из-за внутреннего трения, осциллируя, уменьшается.

Из (9) с учетом примесей получена зависимость коэффициентов упрочнения $\theta = d\sigma/d\varepsilon$ от деформации при различных температурах.

Таким образом, при одинаковых условиях (наличие примесей, размножение дислокаций, одинаковые характеристики внешнего поля и силы трения) с понижением температуры происходит увеличение коэффициента упрочнения (θ) (рис. 4*a* и 4*б*).

На эффект пластичности существенное влияние оказывает также скорость деформации. Скорость деформации определяется скоростью пре-



Рис. 3. Влияние примесей: зависимость скорости дислокации *v* от времени *t* (*a*); зависимость углового смещения атомов φ от координаты *x*: рождение медленных дислокаций (отн. ед.) (δ).



Рис. 4. Зависимость коэффициента упрочнения θ от деформации ε при низких (*a*) и высоких температурах (*б*).



Рис. 5. Зависимость деформации є от времени *t* (скорость деформации) при различных концентрациях примесей: 1.2 (*a*), 0.5 отн. ед. (*б*).

одоления дислокациями различных препятствий. Рассмотрим зависимость скорости деформации от концентрации примесей при высокой температуре и размножении дислокаций. Скорость деформации в данном случае определяется термически активированным взаимодействием дислокаций с примесными атомами. Моделирована зависимость скорости деформации от концентрации примесей. Получено, что с увеличением концентрации примесей скорость деформации и амплитуда колебаний скорости деформации уменьшаются (рис. 5*a* и 5*b*). Очевидно, примеси играют роль квазибарьеров при движении дислокаций чем меньше концентрация примесей, тем меньше сопротивление движению.

Переходя от скорости деформации к скорости дислокации, можно, по своему усмотрению, на микроуровне управлять скоростью дислокации, а также при наличии внешнего поля центрами генерации дислокаций. Если дислокация движется достаточно медленно и в результате излучения энергии не может преодолеть барьер Пайерлса, то она закрепляется, превращаясь в статическое образование с бесконечным временем жизни. Закрепление дислокации после прохождения некоторого расстояния говорит об упрочнении.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дислокационная теория является одним из методов описания макроявлений на основе микроподхода. Возможность управлять процессом накопления деформаций говорит о том, что пластичность — не свойство конкретного материала, а его состояние.

В присутствии внешнего упругого поля примеси можно рассматривать как дополнительные источники дислокаций. Следовательно, одним из способов управления характером протекания процесса движения дислокаций может являться регулируемая плотность вводимых примесей.

Предложенный метод позволяет создавать центры генерации дислокаций при наличии внешнего упругого поля и наблюдать за процессами в металлах в микромасштабе.

Одним из дополнительных факторов, позволяющим управлять процессом упрочнения, является градиент температуры. При изменении температуры (от высоких к низким) при одинаковых условиях (размножение дислокаций, наличие примесей) сопротивление деформированию растет, т.к. при низких температурах добавляется фактор преодоления барьеров Пайерлса. С увеличением концентрации примесей скорость деформации и амплитуда колебаний скорости деформации уменьшаются.

При малых скоростях скольжения дислокаций из-за их взаимодействия увеличивается сопротивление их скольжению.

В различных технологиях современной высокотехнологичной индустрии при формообразовании изделий явление деформационного упрочнения используется как перспективный ресурс повышения прочностных характеристик изделий.

Несмотря на наличие многочисленных экспериментальных и теоретических исследований [10, 14, 15] до настоящего времени физическая природа упрочнения полностью не выяснена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Мирзаев Д.А., Окишев К.Ю. Основы теории дефектов, прочности и пластичности кристаллов. Челябинск: ИЦ ЮУрГУ, 2013. 337 с.
- 2. *Хирт Д., Лоте И.* Теория дислокаций. М.: Атомиздат, 1972. 599 с.
- 3. Петухов Б.В. Динамика дислокаций в кристаллическом рельефе. Дислокационные кинки и пла-

стичность кристаллических материалов. Lap Lambert Academic Publishing, 2016. 392 с.

- 4. Петухов Б.В. // ФНТ. 1986. Т. 12. № 7. С. 749.
- 5. *Лонгрен К., Скотт Э.М.* Солитоны в действии. М.: Мир, 1981. 310 с.
- 6. Малыгин Г.А. // ФТТ. 2012. Т. 54. № 6. С. 1141.
- 7. Gleiter H. // Acta Mater. 2000. T. 48. No. 1. C. 1.
- Конева Н.А., Киселева С.Ф., Попова Н.А., Козлов Э.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2015. Т. 79. № 9. С. 1311; Коneva N.A., Kiseleva S.F., Popova N.A., Kozlov E.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2015. V. 79. No. 9. P. 1162.
- 9. Аракелян М.М. // IJETAE. 2015. V. 5. No. 11. Р. 280.
- 10. *Hosford W.F., Caddell R.M.* Metal forming. Mechanics and metallurgy. Cambridge, 2007. 312 p.
- 11. Колмогоров В.Л. Механика обработки металлов давлением. М: Металлургия, 2001. 688 с.
- Альшиц В.И., Инденбом В.Л. // УФН. 1975. Т. 115. № 1. С. 3.
- 13. Аракелян М.М. // ФТТ. 2017. Т. 59. № 1. С. 2218.
- Huili Guo, Chenlin Li, Xu Zhang, Fulin Shang // AIP. Adv. 2018. V. 8. Art. No. 125208.
- Hussein A.M., Rao S.I., Uchic M.D. et al. // J. Mech. Phys. Solids. 2017. V. 99. P. 146.

Deformation hardening in metals at various external parameters

M. M. Arakelyan*

Department of Physics, Yerevan State University, Yerevan, 0025 Armenia *e-mail: marakelyan@ysu.am

Some aspects of strain hardening in metals are investigated. By simulating the sine Gordon equation with dissipation for Frenkel–Kontorova dislocations, the dependences of stress on deformation in the presence of a high-frequency sound field, the dependence of the hardening coefficient on deformation at different temperatures, and the dependence of the rate of deformation on time at different concentrations of impurities are obtained. УДК 621.373.8

ЛАЗЕРНАЯ АБЛЯЦИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МИШЕНЕЙ В ЖИДКОСТИ ЦУГАМИ НАНОСЕКУНДНЫХ ИМПУЛЬСОВ

© 2022 г. А. А. Антипов^{1,} *, А. Г. Путилов¹, А. В. Осипов², А. Е. Шепелев¹

¹Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН—

филиал Федерального государственного учреждения "Федеральный научно-исследовательский центр "Кристаллография и фотоника" Российской академии наук", Шатура, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Ваздинителий ассидарственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

"Владимирский государственный университет имени А.Г. и Н.Г. Столетовых", Владимир, Россия

**E-mail: antiplit@yandex.ru* Поступила в релакцию 17.01.2022 г.

После доработки 07.02.2022 г.

Принята к публикации 21.02.2022 г.

Изучен процесс лазерной абляции твердых мишеней в жидкости под действием импульсов микросекундной длительности специально разработанного твердотельного лазера. Отдельное внимание уделено исследованиям пространственно-временных и энергетических характеристик лазера. Показано, что микросекундный лазерный импульс состоит из цуга импульсов короткой длительности с высокой частотой повторения, при воздействии которого формируются наночастицы различного размера.

DOI: 10.31857/S0367676522060035

введение

Наноматериалы на основе благородных металлов (серебро, золото и т.д.) обладают рядом уникальных комбинаций новых физических и химических свойств [1]. Одним из направлений развития фотовольтаики является возможность использования наночастии золота и серебра, которые обладают поверхностным плазмонным резонансом [2, 3]. Развитие данного направления может способствовать созданию плазмонных солнечных элементов [4], сенсоров нового поколения основанных на принципе ГКР [5], диагностики и терапии различных заболеваний [6, 7]. Поэтому синтез наночастиц и наноматериалов является перспективной и актуальной задачей, направленной на контроль параметров наночастиц (размер, форма, состав), определяющих дальнейшее использование материалов в различных приложениях.

Одним из перспективных методов формирования наноразмерных материалов является метод лазерной абляции материала в жидкость [8]. Данным методом формируются беспримесные частицы малого размера с возможностью их контроля. Контроль осуществляется путем варьирования параметров и характеристик лазерного излучения (длина волны, энергия импульса, длительность и частота следования импульсов и др.), что способствует формированию наноструктур с требуемыми характеристиками. Результаты синтеза наночастиц в жидкости с применением Nd:YAG или Yb:YAG лазеров представлены в ряде работ (см, например, [9–16] и табл. 1).

Следует отметить, что данный подход, основанный на изменении энергетических и пространственно-временных параметров воздействующего лазерного излучения, неоднократно применялся для повышения эффективности абляции материалов при решении, как правило, технологических задач обработки материалов. Результаты ряда работ показывают, что при определенных параметрах излучения достигается увеличение скорости перфорации и улучшение качества формируемых отверстий, качества реза и сварного шва [17–20].

Однако анализ проведенных работ в области формирования наноразмерных материалов методом лазерной абляции в жидкость показывает, что задача оптимизации параметров воздействующего лазерного излучения и поиск эффективных режимов воздействия для формирования беспримесных частиц различного контролируемого размера остается актуальной до сих пор.

В частности, в одной из недавних работ установлено, что изменение длительности воздействующего лазерного импульса и повышение плотности его энергии приводят как к увеличению среднего

Материал	Жидкость	Размер частиц, нм	Длина волны излучения, нм	Ссылка
Au	Вода	18	1064	10
	Вода	4-130	800	11
	Вода	11	532	12
	Расплав неорганических солей (NaNO ₃)	10-30	1060-1070	16
	Вода	10-20	1064	15
Ag	Вода	11.4	532	13
	Вода	18	1064	14

Таблица 1. Результаты синтеза наночастиц в жидкости с применением Nd:YAG или Yb:YAG лазеров

размера, так и к дисперсии распределения и возможной фрагментации частиц [21].

В данной работе представлены первые экспериментальные результаты по формированию частиц методом лазерной абляции материала в жидкость излучением цугами импульсов наносекундной длительности с длиной волны 0.75 мкм [22].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для абляции металлических мишеней нами был разработан и создан твердотельный лазер на основе александрита Cr³⁺: BeAl₂O₄, представляющим собой лазерный кристалл с хорошими оптическими, термомеханическими и генерационными свойствами [22]. Резонатор лазера был образован системой двух плоских зеркал с оптимальным коэффициентом отражения выходного р $\lambda \approx 80\%$ на рабочей длине волны. Активный элемент был



Рис. 1. Оптическая схема эксперимента, где 1 – лазер на александрите, 2 – пироэлектрический преобразователь PE-25 (Ophir), 3 – диффузный экран, 4, 9 – клин оптический, 5 – анализатор профиля лазерного пучка Ругосат III (Ophir), 6 – линза, 7 – фотоприемник OD-08A (Avesta), 8 – спектрометр HR4000 (Ocean Optics), 10 – поворотное зеркало, 11 – кювета с мишенью.

выполнен в виде цилиндра \emptyset 6.3 × 100 мм с просветленными торцами на рабочих длинах волн в диапазоне от 700 до 820 нм. Накачка осуществлялась излучением импульсной ксеноновой лампы, помещенной вместе с активным элементом в эллиптический отражатель. При этом была получена генерация излучения на переходе, соответствующим основной длине волны 750 нм. Система охлаждения лазера была реализована путем прокачки дистиллированной воды комнатной температуры.

Схема эксперимента по формированию частиц методом лазерной абляции материала в жидкость приведена на рис. 1, основные характеристики излучения лазера на александрите приведены в табл. 2. В работе экспериментально исследовались три типа материала (медь, золото, серебро) с различными теплофизическими и оптическими свойствами. Выбор указанных материалов обусловлен их широким использованием в различных отраслях науки и техники.

Изменение импульсной энергии излучения осуществлялось за счет изменения энергии накачки импульсных ламп. Формирование на мишени лазерного пучка с определенной площадью поперечного сечения и соответственно с определенной плотностью энергии импульса обеспечивалось путем использования в схеме плосковыпуклой фокусирующей линзы ($f \approx 250$ мм). Для измерения энергии микросекундного цуга использовался пироэлектрический преобразователь РЕ-25 со спектральным диапазоном чувствительности 0.15-3 мкм и диапазоном измерений 8 мкДж-10 Дж. Первичная обработка и документирование результатов измерений выполнялись с использованием интерфейса Juno. При этом энергетические параметры воздействующего излучения измерялись косвенно с учетом коэффициентов отражения от граней и пропускания оптического клина и линзы (рис. 1).

ЛАЗЕРНАЯ АБЛЯЦИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МИШЕНЕЙ

Таблица	ı 2.	Основные	характе	ристики	лазера	на	александрите
---------	------	----------	---------	---------	--------	----	--------------

Параметр	Значение
Длина волны излучения, нм	750
Ширина спектра излучения, нм	1
Длительность импульсов в цуге, нс	400
Длительность цуга, мкс	100-220
Частота следования импульсов в цуге, кГц	170–250
Энергия цуга импульсов, Дж	0.5-3.5
Частота следования цугов, Гц	3–15

Таблица 3. Основные характеристики лазерного излучения в зависимости от эксперимента

	Номер эксперимента					
Параметр						
Tupunterp	1	2	3	4	5	
Материал мишени	Ag	Ag	Ag	Cu	Au	
Длительность цуга, мкс	210	190	210	120	210	
Частота повторения цугов, Гц	5	5	3	30	15	
Энергия цуга, Дж	2.8	2	2.5	1.25	3.45	

Длина волны и длительность цуга излучения измерялись с помощью спектрометра HR4000 (разрешение не хуже 1 нм) и фотоприемника OD-08A (постоянная времени 0.4 нс) с осциллографом Rigol соответственно путем регистрации излучения, отраженного от диффузного экрана. Распределение плотности энергии и диаметр поперечного сечения пучка лазерного излучения оценивались анализатором профиля лазерного пучка РY-III HR. Для соответствия плотности энергии измеряемого излучения и порогового значения плотности энергии для матричного фотоприемника анализатора PY-III HR в схеме дополнительно использовались ослабляющие светофильтры.

Однокомпонентные коллоидные растворы формировались методом лазерной абляции материала в жидкость. Для различных материалов мишеней нами экспериментально определены параметры воздействующего излучения, способствующие образованию на границе раздела мишень-жидкость плазменного факела. Плотность энергии цуга лазерного излучения составила для Cu – 52; Au – 46; Ag – от 33 до 39 Дж/см². Плазменный факел формировался в воздушном пузыре, так как локальный лазерный нагрев мишени приводит к повышению ее температуры превышающей температуру кипения жидкости. При локальном воздействии происходило поверхностное плавление мишени и быстрое ее остывание, в зависимости от теплофизических свойств. Варьируя частотой лазерного излучения, образование плазменного факела с различной интенсивностью происходило за разное время облучения от 10 до 20 с. После образование оптического пробоя начинался процесс сканирования мишени со скоростью, не превышающей 2 мм/с. Увеличение скорости приводило к тому, что мишень не успевала нагреться и плазменный факел не возникал. Параметры воздействующего лазерного излучения для различных материалов мишени представлены в табл. 3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования однокомпонентных растворов с определением среднего размера частиц проводились на лазерном анализаторе размера частиц Horiba LB-550. Гистограммы распределения частиц по размерам приведены на рис. 2.

Полученные гистограммы свидетельствуют о формирование наночастиц в процессе лазерной аб-



Рис. 2. Гистограммы распределения размеров частиц и графики временной формы цуга, воздействующего на различные мишень импульса лазерного излучения: эксперимент № 1 (*a*), № 2 (δ), № 3 (θ), № 4 (z), № 5 (∂).

ляции мишеней при различных параметрах воздействующего лазерного излучения, таких как частота следования, временная форма и энергия цуга. Образование бимодальных распределений можно объяснить режимом лазерного воздействия. Разработанный и используемый нами твердотельный лазер работает в режиме свободной генерации. Временная форма воздействующего высокоэнергетического импульса лазерного излучения представляет собой цуг высокоинтенсивных импульсов короткой длительности, следующих с высокой частотой повторения. Длительность, форма и энергия такого цуга определяются параметрами резонатора и зависят от параметров излучения накачки, таких как энергия и длительность импульса.

Воздействие на мишень такого цуга с одной стороны аналогично воздействию единичного лазерного моноимпульса (огибающая цуга), с другой — воздействию отдельных лазерных пичков наносекундной длительности. Если усреднить количество импульсов в цуге по амплитуде и длительности, то получается единичный импульс длительностью по уровню 1/2 от максимальной амплитуды ~400 нс. Частота следования импульсов в цуге составляет ~200 кГц. В каждой отдельной серии экспериментов воздействие на мишень происходило при различной энергии и частоте следования импульсов накачки, что влияло на длительность лазерного цуга и количества импульсов в нем. Для каждого эксперимента статистически высчитывалось количество лазерных импульсов в цуге, их интенсивность и длительность. В этом случае импульсную плотность мощности и энергии необходимо пересчитать под параметр каждого отдельного пичка, принимая, что площадь воздействия на мишень для каждого отдельного пичка остается такая же, как и для цуга в целом. Усредненный по длительности импульс и зависимость импульсной плотности мощности и энергии на мишени изображены на рис. 3.

Анализ результатов, представленных в виде гистограмм на рис. 2, позволяет сделать вывод, что линейные размеры наночастиц зависят от воздействующего цуга лазерных импульсов и составляют от десятков до нескольких сотен нанометров. Размеры наночастиц, сформированных методом абляции в жидкости излучением лазера на александрите, сопоставимы с размерами наночастиц, полученных абляцией излучением других лазерных источников.



Рис. 3. Усредненный по длительности импульс и зависимость импульсной плотности мощности и энергии на мишени в экспериментах № 1–5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан и создан твердотельный лазер на базе кристалла александрита, генерирующий импульсы излучения микросекундной длительности для лазерной абляции материала в жидкость. Проведены исследования спектральных, энергетических и пространственно-временных параметров и характеристик излучения лазера. Показано, что лазерный импульс представляет собой иуг импульсов короткой ллительности – 400 нс с высокой частотой повторения порядка 200 кГц. Временная форма и количество коротких импульсов в цуге варьируется изменением энергии накачки. Экспериментально показано, что формирование плазменного факела зависит как от времени локального воздействия, так и скорости сканирования, которая в данном случае не должна превышать 2 мм/с. В зависимости от энергетических и временных параметров цуга лазерных импульсов, воздействующего на мишени, формируются коллоидные растворы с наночастицами различного размера без формирования агломератов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 19-29-10022, № 20-02-00515, № 20-32-90052) и Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по теме государственного задания ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Ghosh S.K., Pal T. // Chem. Rev. 2007. V.107. P. 4797.
- Atwater H.A., Polman A. // Nature Mater. 2010. V. 9. P. 205.

- Pillai S., Green M.A. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2010. V. 94. P. 1481.
- 4. Clavero C. // Nature Photon. 2014. V. 8. P. 95.
- Fleischmann M., Hendra P.J., McQuillan A.J. // Chem. Phys. Lett. 1974. V. 26. P. 163.
- Conde J., Doria G., Baptista P. // J. Drug. Deliv. 2012. V. 1. Art. No. 751075.
- 7. Cho S.H. // Phys. Med. Biol. 2005. V. 50. P. 163.
- Antipov A.A., Arakelian S.M., Kutrovskaya S.V. et al. // Opt. Spectrosc. 2014. V. 116. P. 324.
- Amendola V., Meneghetti M. // Chem. Phys. 2009. V. 11. P. 3805.
- Compagnini G., Scalisi A., Puglisi O. // Chem. Phys. 2002. V. 4. P. 2787.
- Nichols W.T., Sasaki T., Koshizaki N. // Appl. Phys. 2006. V. 100. Art. No. 114913.
- Compagnini G., Messina E., Puglisi O., Nicolosi V. // Appl. Surf. Sci. 2007. V. 254. P. 1007.
- Link S., El-Sayed M.A. // Int. Rev. Phys. Chem. 2000. V. 19. P. 409.
- 14. Tsuji T., Thang D.H., Okazaki Y. et al. // Appl. Surf. Sci. 2008. V. 254. P. 5224.
- 15. Kucherik A.O., Ryabchikov Y.V., Kutrovskaya S.V. et al. // Chem. Phys. Chem. 2017. V. 18. P. 1185.
- Жильникова М.И., Раков И.И., Уваров О.В., Шафеев Г.А. // Квант. электрон. 2021. Т. 51. № 4. С. 320.
- 17. Басиев Т.Т., Гаврилов А.В., Осико В.В. и др. // Квант. электрон. 2007. Т. 37. № 1. С. 99.
- Chludzinski M., Churiaque C., Fernandez-Vidal S.R. et al. // Opt. Laser Technol. 2021. V. 134. Art. No. 106583.
- Солохин С.А., Сметанин С.Н., Гаврилов А.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2012. Т. 76. № 10. С. 1242; Solokhin S.A., Smetanin S.N., Gavrilov A.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2012. V. 76. No. 10. P. 1115.

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ том 86 № 6 2022

- 20. Lehane C., Kwok H.S. // Appl. Phys. A. 2001. V. 73. No. 1. P. 45.
- 21. *Imam H., Elsayed K., Ahmed M.A., Ramdan R. //* Opt. Photon. J. 2012. V. 2. P. 73.
- 22. Антипов А.А., Путилов А.Г., Осипов А.В., Шепелев А.Е. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. С. 1593; Antipov A.A., Putilov A.G., Osipov A.V., Shepelev A.E. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 11. P. 1359.

Laser ablation of metal targets in a liquid by trains of nanosecond pulses

A. A. Antipov^{*a*}, *, A. G. Putilov^{*a*}, A. V. Osipov^{*b*}, A. E. Shepelev^{*a*}

^a Institute on Laser and Information Technologies of Russian Academy of Sciences—Branch of Federal Scientific Research Center "Crystallography and Photonics" of the Russian Academy of Sciences, Shatura, 140700 Russia ^b Vladimir State University, Vladimir, 600000 Russia

viaaimir Siale University, viaaimir, 000000 Russ

*e-mail: antiplit@yandex.ru

The process of laser ablation of solid targets in a liquid carried out by a specially designed microsecond solidstate laser is studied. Special attention is paid to studies of the spatial, time domain and energy characteristics of the laser. It is shown that a microsecond laser pulse consists of a train of short-duration pulses with a high repetition rate, under the influence of which nanoparticles of various sizes are formed. УДК 533.9.082.5

МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННОГО ПЛАЗМЕННОГО КАНАЛА, ОБРАЗОВАННОГО ФЕМТОСЕКУНДНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ В СРЕДЕ АРГОНА ПРИ РАЗЛИЧНОМ ДАВЛЕНИИ

© 2022 г. Д. А. Кочуев^{1,} *, А. А. Вознесенская¹, А. Ф. Галкин¹, Д. Г. Чкалова¹, К. С. Хорьков¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Владимирский государственный университет имени А.Г. и Н.Г. Столетовых", Владимир, Россия

> **E-mail:* _*b_@mail.ru* Поступила в редакцию 17.01.2022 г. После доработки 07.02.2022 г. Принята к публикации 21.02.2022 г.

Выполнена оценка эффективности применения методов диагностики лазерно-индуцированной плазмы, образованной в среде аргона. Рассмотрены методы диагностики плазмы, позволяющие оценить пространственные характеристики области оптического пробоя и значения температуры. Проанализированы причины погрешности результатов измерений и применимость методов измерений.

DOI: 10.31857/S0367676522060163

ВВЕДЕНИЕ

Изучение взаимодействия лазерно-индуцированной плазмы с материалами и средами, методов измерения и регистрации данных процессов является перспективным направлением исследований. Лазерное излучение позволяет осуществлять обработку материалов с производительностью и качеством, недоступным для других методов физического воздействия. Круг решаемых задач при помощи лазерной обработки достаточно широк. Из основных стоит отметить прецизионные методы обработки поверхности, где тепловое воздействие на обрабатываемую поверхность недопустимо (коррекция фотошаблонов, обработка тонких пленок) [1-3]. Распространено применение короткоимпульсных систем в задачах функционализации поверхностей, создание химически устойчивых, антифрикционных поверхностных структур [4-6]. В операциях высокопроизводительной лазерной перфорации [7, 8] совокупный тепловой вклад может приводить к искажению геометрии, обрабатываемой поверхности, и нарушению свойств обрабатываемого материала. В связи с появлением мощных технологических лазерных систем, частоты генерации которых составляют десятки килогерц и более, обладающих фемто- и субпикосекундными длительностями импульсов, проблема взаимодействия лазерного излучения со средой обретает свою актуальность. Плотность мощности таких лазерных систем в

области каустики во много раз превышает лучевую стойкость сред (кристаллы, стекла, жидкости, газы). Взаимодействие мощных лазерных импульсов фемто- и субпикосекундной длительности вызывает формирование оптического пробоя среды и развитие лазерно-индуцированного плазменного канала (ЛИПК). Развитие лазерно-индуцированной плазмы в области каустики может быть использовано для изменения пространственного распределения энергии лазерного луча, также комбинированного воздействия лазерного луча и электрической дуги для разделения, диспергирования материалов [9–11].

В момент передачи энергии фотонов в электронную систему материала наблюдается отрыв электронной температуры (десятки сотен эВ) от практически холодной ионной составляющей (десятые доли эВ) [12, 13]. В процессе релаксации системы характерно выравнивание температуры. При лазерной обработке короткими импульсами наблюдается нагрев обрабатываемой поверхности, что вызвано интенсивным плазмообразованием. Данный эффект особенно выражен при абляционной многоимпульсной обработке поверхностей материалов, которая вызвана воздействием плазмы на обрабатываемую поверхность. Лазерное излучение значительно поглощается плазмой, в том числе рассеивается, что приводит к снижению интенсивности абляционного действия, развитию термического воздействия плазменным факелом.



Рис. 1. Схема экспериментального стенда для измерения параметров ЛИПК в среде аргона при давлении 1–25 бар.

Для оценок и измерений параметров плазмы, таких как концентрация электронов, проводимость, тепловое воздействие, удобно использовать некоторые упрощения, позволяющие делать оценки исследуемой плазмы с достаточно высокой точностью [14].

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННОЙ ПЛАЗМЫ

Для исследования параметров ЛИПК была собрана экспериментальная установка, схема которой представлена на рис. 1. Лазерное излучение из источника (1) со следующими параметрами: диаметр пучка 5 мм, длина волны 1030 нм, частота следования импульсов 10 кГц, энергия в импульсе до 150 мкДж, длительностью импульса 280 фс, с помощью системы зеркал направлялось в фокусирующий объектив (2) с фокальным отрезком 100 мм, через вводное окно (3) во внутренний объем изолированного сосуда (4). Внутренний объем изолированного сосуда заполнялся аргоном 99.998 чистоты из сосуда (9), предварительно атмосферный воздух откачивался турбомолекулярным вакуумным насосом (11). На проходящем излучении располагался измеритель мощности лазерного излучения (7), с помощью которого осуществлялось измерение проходящего через ЛИПК излучения при давлении от 1 до 24 бар. Пространственные характеристики регистрируемого ЛИПК фиксировались с помощью ССD-камеры (6). Измерение температуры осуществлялось двумя методами, с использованием яркостного пирометра и методом оценки относительной интенсивности спектральных линий.

Измерение температуры с использованием яркостного пирометра заключалось в измерении яркостной температуры ($T_{\rm g}$), степени черноты (α) ЛИПК. Измерения выполнялись при каждом шаге изменения величины давления. Измеренные значения пересчитывались в истинную температуру [15]:

$$T_{\rm HCT} = \frac{T_{\rm g}C_2}{C_2 + \lambda T_{\rm g} \ln \alpha},\tag{1}$$

где $\lambda = 652$ нм — калиброванная длина воны микропирометра, C_2 — член, равный произведению 0.014388 и второй постоянной Планка (К), α — в общем виде степень черноты исследуемого объекта или спектральный коэффициент поглощения.

Измерение температуры ЛИПК методом оценки относительной интенсивности спектральных линий (ООИСЛ) происходило в соответствии с соотношением, полученным на основании уравнения Caxa [16]:

$$T_e = \frac{-\Delta E}{\left(\ln\left(\frac{I_2}{I_1}\right) - \ln\left(\frac{g_2 f_2}{g_1 f_1}\left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right)^3\right)\right)k},$$
 (2)

где T_e — температура электронного газа, k — приведенная постоянная Больцмана, равная $8.6 \cdot 10^{-5}$ эВ/град, λ_1 и λ_2 — длина волны пары спектральных линии (нм), I_1, I_2 — относительная интенсивность регистрируемых спектральных линий, ΔE — разность перехода энергетический уровней, $\Delta E = E_{eV2} - E_{eV1}, E_{eV}$ — энергия перехода уровня (эВ) соответствующих спектральных линий, lg(gf) —логарифм произведения статистического веса на силу осциллятора.

Оценка электронной температуры с использованием выражения (2) возможна только при выполнении условия локального термодинамического равновесия (ЛТР), а повышение точности достигается при использовании большого числа линий и нахождения "среднего" значения. В процессе выполнения расчетов были использованы 3264 комбинации пар спектральных линий, из которых были отобраны 648 пар линий с помощью следующих критериев отбора:

1) положительное значение разности энергии переходов использованы пары линий, расположенные на расстоянии не менее 100 нм;

 положительное значение логарифма произведения статистического веса на силу осцилляторов, иначе выражение не имеет физического смысла;

 полученное значение электронной температуры должно быть положительное, иначе выражение не имеет физического смысла;

4) необходимо выполнение условие $\Delta E \ge KT_e$.



Рис. 2. Сравнение результатов измерения температуры ЛИПК методом яркостной пирометрии (отмечено зелеными квадратами) и оценки относительной интенсивности спектральных линий (отмечено желтыми треугольниками).

Значения температуры ЛИПК от давления, полученные методом ООИСЛ и измерением яркостной температуры представлены в графическом виде на рис. 2, результаты измерения электронной температуры представлены в [17] и хорошо согласуются с [18].

Излучение однородной плазмы подчиняется закону Кирхгофа, распределения атомов, ионов и электронов по скоростям – распределению Максвелла, заселенность возбужденных энергетических уровней – закону Больцмана, диссоциация и ионизация определяется законом действующих масс. Эти соотношения соответствуют одному и тому же значению температуры. Интенсивность излучения однородной равновесной плазмы в линейном и непрерывном спектрах однозначно определяется ее химическим составом, давлением, атомными константами и равновесной температурой [19–21]. Если термодинамическое равновесие выполняется в определенной области объема, то это называется ЛТР. При формировании ЛТР для лазерно-индуцированной плазмы, определяющими являются следующие процессы: время теплообмена электронной и ионной компонент, время амбиполярной диффузии и время тройной рекомбинации.

Состояние плазмы оценивается с использованием полученных экспериментальных данных и данных из литературных источников. Величина электронной температуры является важной характеристикой плазмообразования, в оценках будем использовать данные T_e , близкий к 0.5 эВ. Пространственные характеристики исследуемой плазмы, меняющиеся в зависимости от давления, представлены на рис. 3 [17].

При оценке времени амбиполярной диффузии плазмы важным слагаемым является размер исследуемой плазмы. Данные о геометрических ха-



Рис. 3. Зависимость положения и яркости свечения ЛИП от давления аргона в рабочем сосуде, направление распространения ЛИ сверху вниз. *F* — фокальная плоскость, *b*1 — передняя граница LIPC, *b*2 — задняя граница ЛИПК [22].

рактеристиках лазерно-индуцированной плазмы (ЛИП) получены на основании микрофотографий ЛИП, полученных в среде аргона при давлении 1–24 бар, что показано на рис. 3. Направление распространения ЛИ – с верхней стороны к нижней, F – фокальная плоскость фокусирующей линзы, b1 – передняя граница ЛИПК, b2 – задняя граница ЛИПК.

Время теплообмена электронов и атомов аргона в плазме, образующейся при взаимодействии фемтосекундных лазерных импульсов с аргоном, обозначается как τ_{ea} , что выражается соотношением [22]:

$$\tau_{ea} = \left(\delta v_{ea}\right)^{-1},\tag{3}$$

где δ — член столкновения, выраженный как $2m_e/m_a$, τ_{ea} — время теплопередачи, v_{ea} — частота столкновения электронов и атомов аргона, выражается как $v_{ea} = n_a \langle v_e \rangle S_{ea}$, где n_a — концентрация атомов, $\langle v_e \rangle$ — средняя скорость электрона, S_{ea} — эффективное сечение столкновений электрона с атомами аргона, используемое согласно значениям, приведенным в [14]. В условиях пробоя газа использовалось значение энергии электронов выше энергии ионизации (16 эВ). Концентрация атомов аргона менялась в зависимости от давления, а значения температуры ЛИПК использовались в соответствии с данными, приведенными в [21], и имеют порядок 5000 К. Средняя скорость электрона определялась как:

$$\left< \mathbf{v}_e \right> = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_e}}.$$
(4)

Одним из основных процессов, определяющих время жизни плазменного канала, является амбиполярная диффузия. Характерное время ам-



Рис. 4. Зависимость времени амбиполярной диффузии (τ_a) и времени теплообмена (τ_{ea}) от давления.

биполярной диффузии определяется из соотношения:

$$\tau = \frac{L^2}{D_a},\tag{5}$$

где *L* – характерный размер плазмы, диаметр плазменного канала в нашем случае (оцениваемое плазменное образование имеет протяженность значительно большую, чем диаметр, поэтому в качестве характерного размера плазмы необходимо использовать диаметр), D_a – коэффициент амбиполярной диффузии, выражается как $D_a = D_i(1 + D_i)$ $+ T_o/T_i$) выраженный согласно [23], значения размера исследуемой плазмы использованы на основании данных, представленных на рис. 3, значения *Т*_е и давления аналогичны предыдущим оценкам. D_i – коэффициент диффузии ионов, T_i – температура ионов, T_g – температура газа. В случае со-стояния ЛТЕ T_e/T_i принимается равной 1, так как $T_e \approx T_i \approx T_g$ соответственно T_i – температуру ионов считаем равной температуре газа Tg. Te будет использоваться на основании литературных данных для момента передачи энергии фотона электронной подсистеме и для момента формирования ЛТР. Для расчета коэффициента диффузии ионов воспользуемся соотношением [24]:

$$D_i = \frac{\mu_i T_g}{1.16 \cdot 10^4},$$
 (6)

где μ_i — подвижность ионов, T_g — температура газа, определяемая на основании данных, представленных на рис. 2 (см. [21]).

$$\mu = \mu_0 \frac{760}{P} \frac{T_g}{273},\tag{7}$$

где μ_0 — подвижность ионов вещества при нормальных условиях, *P* — давление в рабочем сосуде (диапазон давлений от 1 до 24 бар, значения в представленном отношении используются в мм рт. ст.). Считаем $T_e \sim T_i \sim T_g \sim 5 \cdot 10^3$ К, значения температуры, соответствующие значениям давления. На рис. 4 представлена зависимость времени амбиполярной диффузии τ_a и время теплообмена в образованной плазме τ_{ea} .

Время амбиполярной диффузии (время жизни плазмы) для описанных условий превышает время теплообмена электронов с тяжелыми частицами (в основном атомами, поскольку ионизация плазмы мала) в исследуемой плазме, что соответствует условиям ЛТР. На основании приведенных оценок установлено, что плазма, полученная в результате взаимодействия ЛИ с энергией 150 мкДж в импульсе, длительностью импульса 280 фс и частотой следования импульсов 10 кГц с аргоном, находящимся в изолированном сосуде при давлении от 1 до 24 бар имеет ЛТР при значениях больше 5 бар. На рис. 3 также показано значительное увеличение протяженности, яркости свечения ЛИПК в этом диапазоне давлений. Следовательно, можно использовать уравнение Саха для расчета концентрации электронов и проводимости образующегося плазменного канала. Установлено, что время жизни плазмы меньше времени межимпульсного интервала, поэтому условия для формирования ЛИПК создаются при каждом лазерном импульсе, эффект суперпозиции не должен влиять на исследуемое плазмообразование. Расхождение результатов измерения метода ООИСЛ и измерения яркостной температуры при давлениях до 6-8 бар объясняются малой плотностью ЛИПК, что также можно наблюдать на рис. 3. Использование метода яркостной пирометрии уместнее при измерении температуры объектов, обладающих высокой плотностью. Для метода ООИСЛ наблюдается рост значений температуры при повышении давления до значения 8–10 бар, далее происходит спад до значений порядка 4500 К (см. рис. 2). Ошибка в измерении может возникнуть в случае дрейфа ЛИПК. Дрейф ЛИПК вызван конкуренцией филаментов в области каустики в процессе проведения измерений с длительной экспозицией. Также возможно в случае, если фотон испытывает многократное поглощение другими атомами. Возбужденное состояние атома, поглотившего фотон, может разрушаться без излучения и из плазмы выйдет меньше фотонов, чем было испущено. Поглощение излучения зависит от количества атомов в нижнем состоянии и силы осциллятора, что более вероятно для сильных линий согласно [25].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных измерений ЛИПК можно сделать вывод, что работы, направленные на повышение чистоты обработки поверхности уместно приводить при небольшом давлении, снижение плотности среды способствует уменьшению времени жизни плазмы. Снижение плотности среды также приводит к увеличению скорости разлета продуктов абляции, как следствие снижается концентрация вещества над областью обработки. При методах комбинированного воздействия, напротив, обработка при повышенном давлении благоприятнее, так как увеличивается стабильность плазменного канала, в том числе возрастает его протяженность. Данные особенности позволяют использовать лазерно-индуцированный плазменный канал как инструмент локализации электрического дугового разряда на обрабатываемой поверхности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Chkalov R.V., Kochuev D.A., Khorkov K.S. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2019. V. 1164. No. 1. Art. No. 012018.
- Chkalov R.V., Khorkov K.S., Kochuev D.A. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2018. V. 1109. No. 1. Art. No. 012029.
- Chkalov R.V., Khorkov K.S., Kochuev D.A. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2019. V. 1331. No. 1. Art. No. 012011.
- Hashida M., Nishii T., Miyasaka Y. et al. // Appl. Phys. A. 2016. V. 122. No. 4. P. 1.
- Bonse J., Koter R., Hartelt M. et al. // Appl. Phys. A. 2014. V. 117. No. 1. P. 103.
- Kochuev D.A., Voznesenskaya A.A., Galkin A.F. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2021. V. 2077. No. 1. Art. No. 012009.
- Kononenko T.V., Freitag C., Sovyk D.N. et al. // Opt. Lasers Engin. 2018. V. 103. P. 65.
- Weber R., Graf T., Freitag C. et al. // Opt. Expr. 2017. V. 25. No. 4. P. 3966.
- Ivashchenko A.V., Kochuev D.A., Chkalov R.V. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2019. V. 1164. No. 1. Art. No. 012021.

- Kochuev D.A. // EPJ Web Conf. 2019. V. 220. Art. No. 03019.
- 11. *Ivashchenko A., Kochuev D., Chkalov R. //* Mater. Today. Proc. 2019. V. 11. P. 465.
- 12. Величко В.М., Урлин В.Д., Якутов Б.П. // Квант. электрон. 2000. Т. 30. № 10. С. 889.
- 13. Коробкин В.В., Марин М.Ю., Пильский В.И. Физические свойства и закономерности развития сплошных протяженных лазерных искр. М.: ИВТ АН СССР, 1985. 179 с.
- Горбунов Н.А., Мельников А.С. // ЖТФ. 1999. Т. 69. № 4. С. 14.
- 15. Прохоров А.М. Физический энциклопедический словарь. М.: Советская энциклопедия, 1983. 928 с.
- 16. Грим Г., Абрамов В.А., Иванов А.А. Спектроскопия плазмы. М.: Атомиздат, 1969. 452 с.
- Кочуев Д.А., Галкин А.Ф., Вознесенская А.А. и др. // Кр. сообщ. по физ. ФИАН. 2020. Т. 47. № 1. С. 37; Kochuev D.A., Galkin A.F., Voznesenskaya A.A. et al. // Bull. Lebedev Phys. Inst. 2020. V. 47. No. 1. Р. 37.
- 18. http://physics.nist.gov/asd.
- Эдельс Х. Оптическая пирометрия плазмы. М.: ИЛ, 1960. С. 51.
- 20. *Райзер Ю.П.* Основы современной физики газоразрядных процессов. М.: Наука, 1980. 254 с.
- 21. Лохте-Хольтгревен В. Методы исследования плазмы. М.: Мир, 1971. 552 с.
- 22. Дьячков Л.Г., Кобзев Г.А. // ЖТФ 1978. Т. 48. № 11. С. 2343.
- 23. Голант В.Е., Жилинский А.П., Сахаров И.Е. Основы физики плазмы. М.: Атомиздат, 1977. 384 с.
- 24. *McDaniel E.W.* Collision phenomena in ionized gases. New York: Wiley, 1964. P. 775.
- 25. Франк-Каменецкий Д.А. Лекции по физике плазмы. Долгопрудный: ИД Интеллект, 2008. 280 с.

Methods for measuring parameters of a laser-induced plasma channel formed by femtosecond laser radiation in argon medium at different pressure

D. A. Kochuev^{a, *}, A. A. Voznesenskaya^a, A. F. Galkin^a, D. G. Chkalova^a, K. S. Khorkov^a

^a Vladimir State University, Vladimir, 600000 Russia *e-mail: b_@mail.ru

We studied the effectiveness of the application of diagnostic methods for laser-induced plasma formed in an argon atmosphere. Methods for plasma diagnostics which make it possible to estimate the spatial characteristics of the optical breakdown region and the temperature are considered. The reasons for the error in the measurement results and the applicability of measurement methods are analyzed. УДК 544.032.65

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЛАЗЕРНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ТЕМПЕРАТУРУ ОБРАБАТЫВАЕМОЙ ПОВЕРХНОСТИ

© 2022 г. А. В. Харькова^{1, *}, А. А. Вознесенская¹, Д. А. Кочуев¹, К. С. Хорьков¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Владимирский государственный университет имени А.Г. и Н.Г. Столетовых", Владимир, Россия

> **E-mail: alenaenergie@gmail.com* Поступила в редакцию 17.01.2022 г. После доработки 07.02.2022 г. Принята к публикации 21.02.2022 г.

Исследовано влияние параметров лазерного воздействия на нагрев пластинки из нержавеющей стали фемтосекундным лазерным излучением. Представлены результаты абляционной обработки с различной энергией в импульсе. Изучена зависимость нагрева поверхности материала от скорости перемещения сфокусированного лазерного пучка при постоянном числе воздействующих импульсов.

DOI: 10.31857/S0367676522060151

введение

Лазерная абляция материалов представляет собой сложный физический процесс, зависящий от параметров лазерного излучения, свойств рабочей среды и дополнительных источников физического воздействия [1-4]. При лазерной абляционной обработке важно понимание всех процессов, протекающих в области воздействия их влияния и последовательности. Процессы лазерного диспергирования можно разнести по двум группам: откольная абляция (полученные частицы имеют форму осколков, кластеров материала). Для данного механизма характерно "холодное разрушение", нагрев материала носит релаксационный характер, наблюдается при обработке короткими лазерными импульсами (пико- и фемтосекундной длительности) неметаллов, полупроводников. Данный вид обработки применяется для лазерного скрайбирования, разделения диэлектрических и полупроводниковых подложек [5]. Второй вид абляции, вызван тепловыми процессами: разрушение материала, идет по цепочке нагрев-плавление-испарение, процессы часто сопровождаются взрывным вскипанием (продукты абляции представляют собой оплавленные гранулы, часто встречаются брызги различной формы).

В работах [6—10] обозначена совокупность процессов, протекающих при лазерной абляции. В качестве основных параметров обработки выделяют энергию в импульсе лазерного луча, частоту следования импульсов, скорость перемещения луча по поверхности материала. Данные параметры определяют эффективность абляции в целом [11]. Проблема накопления тепла и теплового воздействия лазерного эрозионного факела на обрабатываемую поверхность является следствием влияния группы параметров, зависящих друг от друга [13].

Также важным параметром необходимо отметить поглощательную способность материала мишени, теплопроводность обрабатываемого материала и среды [12—14]. Если материал имеет высокий коэффициент поглощения, то стадия плавления может быть более выражена, за счет накопления большого количества энергии внутри материала. Это касается и теплопроводности, термические процессы при высоком коэффициенте теплопроводности будут иметь более выраженный характер.

В определении процессов при воздействии ультракоротких импульсов важную роль играют образованные при обработке зоны теплового воздействия, зависящие от интенсивности воздействия лазерного излучения [15, 16]. Целью данной работы было исследование влияния механизма накопления тепла и теплового воздействия лазерного эрозионного факела на динамику процесса абляции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве мишени была использована нержавеющая сталь марки AISI 304 размерами 10 × 15 мм, толщиной 500 мкм. В эксперименте была задействована фемтосекундная лазерная система TETA-10 со следующими техническими характеристиками: длина волны — 1030 нм, дли-



Рис. 1. Схема эксперимента.

тельность импульса — 280 фс. Воздействие лазерного излучения исследовалось при различном количестве точечных лазерных импульсов, приходящих в область воздействия с частотой 10 кГц. Данный подход необходим для исследования влияния механизма накопления тепла на эффективность лазерной абляционной обработки. Диаметр лазерного пучка составлял 80 мкм при фокусном расстоянии 200 мм. Эксперимент был проведен в среде аргона при атмосферном давлении. Схема проведения эксперимента представлена на рис. 1.

Источник лазерного излучения (1) генерировал луч, который при помощи гальванометрической сканирующей системы с плоскопольным объективом f = 200 мм (2) фокусировался на поверхность образца из нержавеющей стали AISI 304 с нанесенным теплопоглощающим покрытием (13), который находился в изолированном сосуде (5) и крепился на теплоизолирующих подвесах из стекловолокна (14). Наличие поглощающего покрытия необходимо для исключения переотражения тепловых лучей от окружающих поверхностей. ССОкамера (8) регистрировала через окно из кварцевого стекла с просветлением 400-1200 нм (3) область лазерного воздействия, где наблюдалось наличие, либо отсутствие процесса абляции материала. Регистрация температуры на поверхности мишени происходила через окно из ZnS для инфракрасной термометрии (4) с помощью тепловизионной камеры (8). Камеры и изолированный сосуд, были установлены на трехкоординатные столы (6) для прецизионной настройки. С помощью турбомолекулярного форвакуумного насоса (11) откачивался объем изолированного сосуда и заполнялся газом (Аг 99.998%) из баллона (12). Регулировка газа осуществлялась с помощью вентилей высокого (10.1) и низкого (10.2) давления и датчиков высокого (9.1) и низкого давления (9.2).

РЕЗУЛЬТАТЫ

При воздействии лазерного излучения с плотностью энергии 0.127 Дж/см² никаких изменений не выявлено при длительной экспозиции. При значении 0.167 Дж/см² наблюдаются выраженные изменения поверхности в результате воздействия одиночных импульсов, считаем данную плотность энергии минимальной обеспечивающей абляционной воздействие. При промежуточных значениях плотности энергии наблюдаются потемнения области воздействия при длительной экспозиции. Далее была установлена максимальная плотности энергии, при которой не наблюдается формирование сквозного отверстия в используемом образце, т.е. без взаимодействия с материалом подложки. Полученное значение составило 1.273 Дж/см².



Рис. 2. Зависимость температуры нагрева от времени воздействия при различной плотности энергии лазерного излучения.

Начальная температура мишени составляла 23.5°С. На рис. 2 представлена зависимость температуры нагрева от времени воздействия при различной плотности энергии лазерного излучения.

На графике (рис. 2), красная линия соответствует плотности энергии излучения 0.0111 Дж/см², при которой абляции не наблюдалось. После увеличения плотности энергии до 0.01456 Дж/см² на камере было зарегистрировано начало процесса абляции. При значении 0.11097 Дж/см² наблюдается нагрев материала во время процесса абляции. Дальнейшее увеличение энергии излучения приводит к образованию отверстия в образце. В связи с этим не целесообразно дальнейшее измерение температуры, так как излучение больше не оказывает существенного влияния на образец. Во время регистрации температуры при точечной обработке регистрировалось достижение пиковой температуры нагрева, после которой значения температуры находились в пределах пиковых значений. Это объясняется тем, что при обработке в точку со временем происходило образование кратеров. Чем глубже кратеры, тем большая энергия затрачивается для повышения температуры образца, поскольку происходит увеличение площади воздействия без увеличения энергии лазерного луча. Стоит отметить, что эффективность абляционного действия лазерного излучения на наклонную стенку каверны значительно ниже, чем на поверхность, подверженную нормальному падению луча. Наблюдается снижение абляционного действия и разогрев, приводящий к оплавлению поверхностного слоя материала. В образованной



Рис. 3. Зависимость температуры нагрева от времени воздействия при сканировании лазерным лучом, средняя плотность энергии 1.38713 Дж/см².

каверне за счет расфокусировки теряется большая часть лазерного излучения, распространение энергии происходит на большую площадь, а основная часть энергии при этом уходит на нагрев материала (режим до порога начала абляции).

При сканировании поверхности образца лазерным лучом с разной скоростью регистрировались значения температуры нагрева материала мишени. Плотность энергии лазерного излучения составляла 28 Дж/см². Сканирование проводилось с помощью гальваносканатора с переменной скоростью от 0.2 до 1000 мм/с. Общее число импульсов лазерного излучения составляло 10⁵.

На рис. 3 показана зависимость температуры нагрева материала от скорости движения лазерного луча по поверхности образца. Регулирование скорости перемещения луча позволяет определить степень теплового вклада в процесс обработки материала [17]. Видно, что с уменьшением скорости сканирования температура нагрева материала повышается. Снижение скорости перемещения луча увеличивает степень перекрытия зон воздействия лазерного излучения, а также наблюдается рост интенсивности свечения лазерного эрозионного факела.

При сканировании со скоростью 0.2 мм/с наблюдается не только значительный разогрев образца, но и значительное снижение абляционного воздействия лазерного луча. Точечное воздействие излучения приводит к образованию каверн с увеличением их диаметра, поскольку увеличивается и площадь распространения энергии излучения. Затраченной энергии не хватает на разви-

полнено с исп

тие процесса абляции материала, часть излучения теряется при расфокусировке лазерного излучения при прохождении лазерного эрозионного факела, что существенно снижает эффективность воздействия. Остальная энергия затрачивается на тепловые процессы (плавление и испарение). Для возобновления процесса абляции необходимо затрачивать большее количество энергии. Таким образом, значительная часть энергии лазерного излучения переходит в тепловую энергию.

При сканировании лазерным лучом, со скоростями 1-1000 мм/с нагрев образца происходит менее интенсивно при значительно большей мощности лазерного излучения, чем при точечном воздействии. Это связано с тем, что при режиме сканирования происходит процесс абляции, поступающая энергия затрачивается на удаление поверхностного слоя материала. Таким образом, происходит нагрев зоны обработки и вынос данного разогретого материала из зоны воздействия. Удаленный материал не участвует в процессах теплообмена, происходящего в обрабатываемом образце [18]. При сканировании лазерным лучом происходит нагрев материала на площади, примерно соответствующей диаметру пучка. Вылетевшие разогретые частицы также свободно покидают зону обработки, что исключает их повторное облучение.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определена степень теплового вклада в процессе лазерной абляции в зависимости от режима лазерного воздействия. Изменение режима осуществлялось за счет изменения скорости сканирования луча по поверхности при неизменном количестве импульсов лазерного излучения. Данный подход позволяет контролировать тепловой вклад в процесс абляции. При сканировании с небольшой скоростью возможен значительный разогрев области воздействия, как в результате аккумуляции тепла, так и теплового воздействия от лазерного эрозионного факела. Эффективность процесса абляции снижается с увеличением вклада кинетической энергии в область обработки за счет вклада энергии от лазерного эрозионного факела, что приводит к образованию зоны расплава. Изменение динамики абляции возможно за счет снижения энергии в импульсе, тем самым ожидается снижение энергии лазерно-индуцированного плазменного факела, вносящего ощутимый тепловой вклад в процесс абляции материала. Данное воздействие приводит к выраженному объемному прогреву образца, что способствует выбросу больших порций материала.

Исследование выполнено с использованием оборудования межрегионального многопрофильного и междисциплинарного центра коллективного пользования перспективных и конкурентоспособных технологий по направлениям разработки и применения в промышленности и машиностроении отечественных достижений в области нанотехнологий (договор № 075- № 15-2021-692 от 05.08.2021).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Yang G.W.* // Progr. Mater. Sci. 2007. V. 52. № 4. P. 648.
- Kochuev D.A., Khorkov K.S., Voznesenskaya A.A. et al. // Proc. ICLO-2018. (St. Peterburg, 2018). P. 335.
- 3. Voznesenskaya A., Kireev A., Ivashchenko A. // Solid State Phenom. V. 299. 2020. P. 205.
- Ionin A.A., Kudryashov S.I., Seleznev L.V. et al. // J. Exp. Theor. Phys. 2013. V. 116. No. 3. P. 347.
- Ali J.M.Y., Shanmugam V., Lim B. et al. // Sol. Energy. 2018. V. 164. P. 287.
- Ионин А.А., Кудряшов С.И., Самохин А.А. // УФН. 2017. Т. 187. № 2. С. 159.
- Кочуев Д.А., Галкин А.Ф., Вознесенская А.А. и др. // Кр. сообщ. по физ. ФИАН. 2020. Т. 47. № 1. С. 37; Kochuev D.A., Galkin A.F., Voznesenskaya A.A. et al. // Bull. Lebedev Phys. Inst. 2020. V. 47. No. 1. P. 37.
- Kononenko T.V., Freitag C., Komlenok M.S. et al. // J. Appl. Phys. 2015. V. 118. No. 10. Art. No. 103105.
- 9. Bulgakova N.M., Panchenko A.N., Zhukov V.P. // Micromachines. 2014. V. 5. No. 4. P. 1344.
- König J., Nolte S., Tünnermann A. // Opt. Expr. 2005. V. 13. No. 26. Art. No. 10597.
- Chernikov A.S., Kochuev D.A., Voznesenskaya A.A. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2021. V. 2077. No. 1. Art. No. 012002.
- 12. *Fujimoto J.G., Liu J.M., Ippen E.P., Bloembergen N. //* Phys. Rev. Lett. 1984. V. 53. No. 19. Art. No. 1837.
- Ionin A.A., Kudryashov S.I., Makarov S.V. et al. // Appl. Phys. A. 2014. V. 117. No. 4. P. 1757.
- 14. *Царькова О.Г., Рухадзе А.А., Тараканов В.П. и др. //* Труды ИОФАН. 2011. Т. 67. С. 53.
- 15. *Kononenko T.V., Freitag C., Komlenok M.S. et al.* // Appl. Phys. A. 2018. V. 124. No. 2. P. 1.
- Freitag C., Pauly L., Förster D.J. et al. // Adv. Opt. Technol. 2018. V. 7. No. 3. P. 157.
- Chernikov A.S., Kochuev D.A., Voznesenskaya A.A. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2021. V. 1942. No. 1. Art. No. 012024.
- Kononenko T.V., Freitag C., Sovyk D.N. et al. // Opt. Laser. Engin. 2018. V. 103. P. 65.

ХАРЬКОВА и др.

Influence of laser impact parameters on the treated surface temperature

A. V. Kharkova^{a,} *, A. A. Voznesenskaya^a, D. A. Kochuev^a, K. S. Khorkov^a

^a Vladimir State University, Vladimir, 600000 Russia *e-mail: alenaenergie@gmail.com

We studied the influence of laser action parameters on heating a steel plate by pulsed femtosecond laser radiation. The results of the study of the process of ablation processing with different energy in the pulse are presented. The dependence of the heating of the material surface on the speed of movement of the laser radiation at a constant number of acting pulses was studied.
УДК 544.032.65

ФОРМИРОВАНИЕ ТОПОЛОГИИ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ

© 2022 г. Р. В. Чкалов^{1,} *, Д. Г. Чкалова¹, Д. А. Кочуев¹, К. С. Хорьков¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых", Владимир, Россия

> **E-mail: j.larenax@gmail.com* Поступила в редакцию 17.01.2022 г. После доработки 07.02.2022 г. Принята к публикации 21.02.2022 г.

Рассмотрена задача формирования микроразмерных элементов сложной топологии посредством абляции тонкопленочных покрытий лазерными импульсами. Показана возможность прецизионного управляемого удаления материала на примере формирования интерфейсов оптических антенн. Предложены методы улучшения технологии фемтосекундной лазерной микрообработки.

DOI: 10.31857/S0367676522060084

введение

Характерными особенностями воздействия фемтосекундных лазерных импульсов являются сверхбыстрая передача энергии лазерного излучения обрабатываемому материалу и чрезвычайно низкий отвод тепла из зоны воздействия [1, 2]. В отличие от импульсов длительностью более пикосекунд, где основными механизмами являются тепловое испарение [3] и взрывное вскипание, для фемтосекундного излучения важными составляющими становятся десорбция возбужденных частиц с поверхности мишени, нелинейное поглошение, развитие лавинной ионизации, неравновесное электронное и колебательное возбуждение вещества мишени, а также эффекты, связанные с перегревом вещества выше термодинамической точки. Данные условия позволяют использовать подобное излучение для прецизионной обработки материалов с целью управляемого формирования микроразмерных структур [4, 5].

ФЕМТОСЕКУНДНАЯ ЛАЗЕРНАЯ ОБРАБОТКА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ

Точность и качество лазерной обработки тонких пленок напрямую связаны с величиной и характером термического воздействия на образец [6]. При обработке ультракороткими лазерными импульсами тепловое воздействие на материал осуществляется в результате релаксации электронной системы материала, вследствие воздействия лазерно-индуцированной плазмы, образующейся как в процессе лазерной абляции, так и при взаимодействии излучения со средой, в которой производится обработка в области каустики. В результате оттока тепла из облученной области происходит плавление материала вне зоны лазерного воздействия. Термические искажения приводят к сглаживанию кромок и нарушению геометрии образуемых структур, образованию переходных зон на границе области воздействия лазерного излучения. Помимо проблем непосредственной обработки тонких пленок, также возникают проблемы, связанные с изменением морфологии подложки, образованием трещин, кратеров, оплавлением в результате воздействия ультракоротких лазерных импульсов. Основной задачей при проведении прецизионной обработки тонкопленочных материалов является снижение влияния паразитного тепловыделения.

При обработке фемтосекундными лазерными импульсами избежать воздействия плазмы практически невозможно, так как при фокусировке интенсивного фемтосекундного лазерного излучения в газовой среде происходит оптический пробой с образованием облака плазмы. Таким образом, обработка материала приобретает не столько лазерный, сколько лазерно-плазменный характер. Доля лазерного излучения, прошедшего сквозь образованное плазменное облако, зависит как от среды, в которой происходит обработка, так и от наличия в ней частиц обрабатываемого материала. Аблированный в результате лазерного воздействия материал значительно увеличивает время жизни



Рис. 1. Сформированные интерфейсы оптических антенн: образец, подвергшийся избыточному облучению (a); образец, сформированный в режиме коррекции временных задержек (δ).

плазменного факела, его отражающие свойства, и, соответственно, оказываемое температурное воздействие на обрабатываемый материал. Дополнительный разогрев материала возможен также в результате воздействия отраженного от плазменного факела лазерного излучения, интенсивность воздействия которого ниже порога абляции, в результате чего происходит не удаление, а разогрев материала покрытия. При объемном прогреве образующего пленку металла может происходить значительное ухудшение ее физико-химических свойств, вплоть до локального расслоения и частичного отделения покрытия от подложки. Данное явление достигается за счет сорбции атмосферных газов, в которых проводится обработка, и взаимодействия разогретого металла с материалом подложки. Следует отметить, что использование ультракоротких лазерных импульсов с энергией порядка нескольких десятков наноджоулей позволяет работать в режимах, исключающих образование плазмы ввиду невозможности образования оптического пробоя в воздушной среде, однако при этом абляционное удаление поверхностного слоя минимально (порядка нескольких нанометров).

Минимизация теплового механизма воздействия достигается путем подбора частоты следования импульсов и мощности лазерного излучения таким образом, чтобы процесс обработки носил "холодный" характер. Оптимальными являются параметры, при которых каждый последующий импульс приходит в момент остывания лазерноиндуцированной плазмы, однако чрезмерное понижение частоты и средней мощности негативно сказывается на производительности операции. Таким образом, при определении оптимального режима обработки, исключающего появление эффекта накопления тепла, фемтосекундное лазерное излучение является достаточно универсальным и высокоточным инструментом при проведении лазерной микро- и нанообработки различных материалов [7–9].

ТЕХНОЛОГИЯ СЕЛЕКТИВНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ

Отработка методики формирования тонкопленочных микроразмерных элементов осуществлялась при помощи аппаратно-программного комплекса фемтосекундной лазерной микрообработки, работающего пол управлением программного обеспечения собственной разработки. Селективное лазерное удаление участков тонкопленочных покрытий осуществляется путем перемещения образца относительно неподвижно расположенного лазерного луча с заданной скоростью, что обусловлено использованием прецизионной системы позиционирования образца и ее точной синхронизацией с лазерной системой. Комплекс позволяет формировать как базовые типы тонкопленочных структур, так и комбинированные элементы сложной геометрии. Отдельные геометрические параметры элементов могут достигать нанометрового порядка. Так, в работах [10-12] продемонстрирована возможность получения структур размеров значительно меньших дифракционного предела оптического диапазона излучения обработки.

На рис. 1а представлено оптическое изображение интерфейса оптической антенны, сформированного посредством селективной лазерной абляции тонкопленочного металлического покрытия фемтосекундным излучением. В прикладных задачах синтеза топологических структур, представленные тонкопленочные элементы формируются в виде протяженных массивов. Структура получена при использовании следующих параметров лазерного излучения: длина волны $\lambda = 1030$ нм, мощность излучения P = 1.5 мВт, частота повторения импульсов $f = 10 \ \kappa \Gamma \mu$, длительность импульса τ ≈ 280 фс, диаметр лазерного пятна $d \approx 1$ мкм. Изображение зарегистрировано в отраженном свете с применением дополнительной подсветки, расположенной за исследуемым образцом.

Как видно из рисунка, топология тонкопленочного элемента сформирована с высоким разрешением, однако присутствует оплавление формируемой кромки в области изгиба геометрического контура структуры, обусловленное избыточным облучением. Данный дефект объясняется неизбежным наличием временных задержек обработки управляющих сигналов комплексом микрообработки. Для устранения данного недостатка был разработан аппаратно-программный модуль, позволяющий компенсировать время обработки команд перемещения образца за счет отсрочивания активации излучения при задержке старта движения, и упреждающей деактивации до момента полной остановки платформы, тем самым синхронизируя затвор лазера с системой позиционирования. Изображение интерфейса наноантенны, сформированного в режиме коррекции временных задержек, представлено на рис. 16. При сравнении рис. 1а и 16 очевидно значительное улучшение контура изготовленного интерфейса. Участки оплавления формируемой кромки практически полностью отсутствуют.

Другим фактором, приводящим к ухудшению геометрии формируемых структур, является осаждение аблированных частиц покрытия вблизи области обработки (рис. 2*a*). Продукты лазерной абляции, помимо прямого взаимодействия с лазерным излучением, значительно повышают время жизни и температуру лазерно-индуцированного плазменного факела, что приводит к снижению энергии, приходящей в область обработки, в результате чего происходит не удаление, а разогрев материала покрытия. Аблированные частицы могут осаждаться на поверхности обрабатываемых образцов, что вызывает возникновение искажений в пространственной геометрии записываемой структуры.

Традиционным решением данной проблемы является вынос продуктов абляции из области обработки с использованием струи сжатого газа. Для эффективного выноса частиц необходима подача газа под высоким давлением, что приводит либо к большому расходу смеси, либо к конструктивным изменениям в экспериментальной схеме, например, использованию рабочей камеры с системой рециркуляции газа. Разработка специализированной камеры, совместно с узлом подготовки газовой смеси, значительно усложнило бы технологический процесс, на основании чего было принято решение использовать электростатический метод сбора продуктов абляции.

Удаление продуктов абляции осуществлялось за счет формирования вблизи области обработки электростатического поля. Рабочее напряжение высоковольтного генератора составляло 30 кВ. Продукты абляции, приобретая заряд, осаждаются на отрицательном электроде. Таким образом, электростатическое поле защищает поверхность тонкопленочного покрытия от осаждения продуктов абляции (рис. 26). Использование электростатических фильтров для сбора аблированных частиц из газовых потоков является эф-



Рис. 2. Осаждение аблированных частиц вблизи области сформированной кромки (*a*); интерфейс оптической антенны, сформированный в электростатическом поле (δ).

фективным решением. Единственным неудобством является необходимость периодической очистки обкладок фильтра, поскольку при длительном осаждении микро- и наночастиц на поверхности электродов возможно образование значительных наростов, приводящих к неравномерной напряженности поля и, как следствие, образованию электрической дуги.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанная технология селективной лазерной абляции тонкопленочных покрытий фемтосекундными импульсами обеспечивает возможность быстрого прототипирования и апробации различных геометрических конфигураций тонкопленочных элементов, формирования протяженных массивов однослойных микроразмерных структур сложной топологии. С целью улучшения качества лазерной обработки были разработаны специализированные аппаратно-программные решения. Апробация реализованных средств производилась на примере записи образцов интерфейсов оптических антенн. Оценка, проведенная на основании полученных результатов, показывает повышение качества формируемых структур, значительное улучшение плавности геометрических контуров интерфейсов оптических антенн. Применение механизма электростатической фильтрации обеспечило снижение количества дефектов тонкопленочных элементов, возникающих в результате осаждения продуктов абляции. Таким образом, использование разработанных аппаратно-программных средств, в совокупности с отработанными режимами обработки, позволяет добиться значительного улучшения качества микрообработки.

Исследование выполнено с использованием оборудования межрегионального многопрофильного и междисциплинарного центра коллективного пользования перспективных и конкурентоспособных технологий по направлениям разработки и применения в промышленности/машиностроении отечественных достижений в области нанотехнологий (договор № 075-15-2021-692 от 05.08.2021).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Pfeifenberger M.J., Mangang M., Wurster S. et al. // Mater. Des. 2017. V. 121. P. 109.
- Echlin M.P., Titus M.S., Straw M. et al. // Acta Mater. 2017. V. 124. P. 37.

- 3. Gerasimenko A.Y., Kurilova U.E., Savelyev M.S. et al. // Compos. Struct. 2021. V. 260. Art. No. 113517.
- 4. *Pimenov S.M., Zavedeev E.V., Arutyunyan N.R. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2020. V. 509. Art. No. 144907.
- Allahyari E., Nivas J.J.J., Oscurato S.L. et al. // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 470. P. 817.
- 6. *Gillner A., Finger J., Gretzki P. et al.* // J. Laser Micro/ Nanoengin. 2019. V. 14. No. 2. P. 129.
- Hayden C.J., Dalton C. // Appl. Surf. Sci. 2010. V. 256. No. 12. P. 3761.
- 8. *Ahmmed K.M., Grambow C., Kietzig A.M. //* Micromachines. 2014. V. 5. No. 4. P. 1219.
- Esakkimuthu M., Suseela S.B., Sankararajan R. et al. // J. Laser Micro/Nanoengin. 2017. V. 12. No. 3. P. 313.
- Chkalov R.V., Chkalova D.G. // J. Phys. Conf. Ser. 2021. V. 1822. No. 1. Art. No. 012019.
- Chkalov R., Vasilchenkova D. // Mater. Today. 2021. V. 38. Part 4. P. 1299.
- Кочуев Д.А., Чкалов Р.В., Прокошев В.Г., Хорьков К.С. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 3. С. 443; Kochuev D.A., Chkalov R.V., Prokoshev V.G., Khor'kov K.S. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 3. P. 343.

Formation of thin-film structures topology by selective laser ablation

R. V. Chkalov^{a, *}, D. G. Chkalova^a, D. A. Kochuev^a, K. S. Khorkov^a

^a Vladimir State University, Vladimir, 600000 Russia *e-mail: j.larenax@gmail.com

We consider the problem of forming topology of microsized elements by ablation of thin-film coatings with laser pulses. The possibility of precision controlled material removal is shown by the example of optical antennas interfaces formation. Methods for improving the technology of femtosecond laser micromachining are proposed.

УДК 620.3:535.8

НАНОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ЗАДАЧАХ СОЗДАНИЯ СОВРЕМЕННЫХ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОРРЕКТОРОВ ВОЛНОВОГО ФРОНТА

© 2022 г. В. В. Топоровский^{1, *}, А. В. Кудряшов^{1, 2}, А. А. Скворцов², В. В. Самаркин¹, Ю. В. Шелдакова¹, А. Л. Рукосуев¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

"Институт динамики геосфер имени академика М.А. Садовского Российской академии наук", Москва, Россия

 $^2\Phi$ едеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования

"Московский политехнический университет", Москва, Россия

*E-mail: topor@activeoptics.ru

Поступила в редакцию 17.01.2022 г.

После доработки 07.02.2022 г. Принята к публикации 21.02.2022 г.

Рассмотрены возможности использования нанотехнологических методов производства корректоров волнового фронта биморфного типа. Показаны результаты удаления электропроводящего слоя с поверхности пьезокерамического диска импульсным Nd:YAG лазером. Создание электрического контакта осуществлялось методом расщепленного электрода для медной проволоки и пленки серебра.

DOI: 10.31857/S0367676522060308

введение

Корректор волнового фронта — основополагающий элемент адаптивных оптических систем [1—3]. Его основной функцией, как исполнительного устройства, является непосредственная компенсация искажения светового излучения путем изменения своей формы под действием определенных механизмов: электростатических [4, 5], электромагнитных [6] или пьезоэлектрических [7, 8].

При изготовлении деформируемых зеркал широко используются современные материалы и технологий производства. Так, например, при создании подложек для корректоров применяется метод химического осаждения из газовой фазы для получения желаемой геометрии с возможностью реализации каналов охлаждения непосредственно внутри подложки [9], а также вакуумное напыление для снижения общей поверхностной плотности зеркала в задачах построения космических телескопов [10]. При создании управляющих элементов используются аддитивные технологии, например, лазерная стереолитография [11, 12]. Помимо этого, значительно распространены нанотехнологические методы магнетронного распыления и термического осаждения в области создания отражающих и проводящих покрытий для адаптивных зеркал [13, 14].

Тем не менее, развитие элементной базы адаптивной оптики сопряжено с проблемой создания надежных и миниатюрных устройств компенсации искажений лазерного излучения [15—17]. Поэтому, при разработке устройств для коррекции фазовых флуктуаций светового пучка необходимо применять инновационные методы, например, такие как ультразвуковая сварка [18], контактная сварка расщепленным электродом [19] и лазерная абляция [20].

В первом разделе данной работы представлен общий принцип работы биморфного деформируемого зеркала и основные этапы его изготовления. Во втором – описаны технологии производства, позволяющие уменьшить размер корректора и обеспечивающие устойчивую работу как гибкого зеркала, так и всей адаптивной оптической системы. Также рассмотрены основные параметры использованных технологий и продемонстрировано нанесение сетки электродов на пьезокерамическую пластину и создание надежного электрического контакта между проводом и проводящим покрытием на поверхности пьезодиска. В третьем разделе приводятся результаты изготовления биморфного деформируемого зеркала с малой апертурой и высокой плотностью управляющих элементов. Проведен анализ эффективности применения данных методик при использовании различных технологий присоединения контактных проволок с целью вы-



Рис. 1. Традиционное биморфное зеркало: конструкционная схема зеркала и принцип действия: *1* – пассивная подложка, *2* – пьезокерамический диск, *3* – заземленный электрод, *4* – управляющие электроды, *5* – изолирующие дорожки, *U* – прикладываемое напряжение (*a*); радиально-кольцевая геометрия электродов (*б*); гексагональная геометрия электродов (*в*).

явления дальнейших перспектив развития технологии производства корректоров волнового фронта биморфного типа.

БИМОРФНЫЕ КОРРЕКТОРЫ ВОЛНОВОГО ФРОНТА

Датой выделения адаптивной оптики как отдельной отрасли науки принято считать 1953 г. [21], когда Х. Бэбкок предложил использовать зеркало с нанесенным на его поверхность слоем электропроводящего масла, при подаче электрического заряда на который, локально изменяется его толщина (по принципу работы эйдофора [22]). Это приводило к изменению оптической длины пути оптического луча и позволяло компенсировать искажения волнового фронта светового пучка.

С этого момента было разработано большое количество различных типов корректирующих устройств [23-27]. При этом в данной области намечена тенденция увеличения количества управляющих элементов на меньшей площади [28] и повышения надежности таких приборов [29] с последующим снижением стоимости конечного продукта. Самым подходящим с точки зрения относительно низкой стоимости и высокой ремонтопригодности конструкции являются биморфные деформируемые зеркала [30, 31]. Более того, наша группа широко известна разработкой подобных гибких зеркал [32-36]. Но тем не менее существует задача создания таких корректоров с высоким пространственным разрешением электродов. Именно поэтому наше внимание было сосредоточено на совершенствовании конструкции этих устройств.

Биморфное гибкое зеркало представляет собой полированную пассивную подложку, сделанную из стекла, кремния или меди, к которой приклеивается активная пьезокерамическая пластина с проводящим покрытием из серебра или никеля (рис. 1*a*). На внешней поверхности пьезодиска размещена сетка электродов (рис. 1*б* и 1*в*). При подаче напряжений на управляющие электроды под действием обратного пьезоэлектрического эффекта пьезопластина расширяется (или сжимается) и происходит деформация (изгиб) поверхности зеркала. Благодаря приложению необходимых управляющих сигналов можно формировать требуемую форму отражающей поверхности.

Основные этапы изготовления традиционного биморфного зеркала представляют следующую последовательность: 1) пьезокерамическая пластина приклеивается к пассивной подложке; 2) после этого методом фотолитографии наносится сетка электродов; 3) затем, подложка полируется для достижения высокого качества отражающей поверхности; 4) на следующем этапе наносится покрытие с высоким коэффициентом отражения (>99.9%); 5) далее при помощи токопроводящего клея производится соединение контактов с поверхностью пьезодиска; 6) и, наконец, выполняется электрический монтаж контактов зеркала и сборка в оправе.

Данный процесс производства корректора биморфного типа характерен для зеркал со средней (30–100 мм) и большой (>100 мм) апертурой. Причем при сборке больших зеркал обеспечивается предварительная механическая коррекция путем изменения натяжения винтов, расположенных в оправе. Такое решение позволяет снизить влия-



Рис. 2. Биморфное деформируемое зеркало с высокой плотностью управляющих элементов: схема лазерной абляции: I – сканатор, 2 – поворотное зеркало, 3 – лазерный источник, 4 – линза объектива, 5 – обрабатываемый объект (a); геометрия электродов зеркала (δ); схема контактной сварки расщепленным электродом: I – рабочий инструмент, 2 – микропроволока, 3 – подложка, 4 – металлизированная контактная площадка (a); стрелками указано направление действия силы F, приложенной к рабочему инструменту, пунктир – схематичное изображение протекания тока I; биморфное деформируемое зеркало в сборе (a).

ние начальных аберраций (астигматизм, кома), возникающих после сборки и напыления отражающего покрытия.

Однако, в задачах дистанционного зондирования атмосферы лидарными средствами [37] или при лазерной обработке материалов [38] важным становится задача создания малоапертурных зеркал (<30 мм). Причем количество управляющих элементов должно позволять компенсировать аберрации волнового фронта до 5 порядка, наличие которых характерно для искажений, вызванных атмосферной турбулентностью [39].

Как известно, пьезокерамика является пористым материалом, что вызывает некоторые сложности при нанесении сетки электродов. Традиционная методика химического травления не вполне применима в данном случае, так как ее использование не всегда может обеспечить полное вымывание проводящего покрытия из пор керамики. Но в то же время создание изолирующих дорожек на поверхности диска способом лазерной абляции может привести к излишнему удалению пьезоматериала.

Также, при изготовлении малоапертурных зеркал определенной задачей является присоединение электрических проводов, потому что размер контактной площадки значительно уменьшается ($\sim 5-20 \text{ мм}^2$), а для такого размера электрода крайне затруднительно применить традиционную технологию приклеивания проводов. Использование обычных методов пайки также невозможно, так как нагрев пьезодиска ведет к деполяризации пьезокерамики, что влечет за собой выход из строя зеркала.

По этой причине предлагается использовать методы лазерной абляции и контактной сварки

при изготовлении биморфных корректоров волнового фронта.

НАНОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ БИМОРФНЫХ ДЕФОРМИРУЕМЫХ ЗЕРКАЛ

Технология лазерной абляции используется для получения наночастиц в коллоидных растворах [40] и для создания наноструктурированных покрытий [41]. Также данная методика применяется для удаления части вещества с поверхностей разного рода материалов [42]. Традиционная установка лазерной абляции представлена на рис. 2а. Принцип работы устройства заключается в следующем: свет от излучателя передается через систему зеркал на объектив и фокусируется на поверхности объекта. В процессе лазерной абляции испаряется верхний или несколько верхних слоев, после чего в материале возникают небольшие углубления. Для обработки металлов применяются лазеры с длиной волны порядка 1 мкм [43], например, твердотельные Nd:YAG лазеры. Также, нередко используется излучение с вдвое меньшей длиной волны, равной 532 нм. В состав установки лазерной абляции входит одномодовый Nd:YAG лазер с модуляцией добротности, с энергией импульсов 0.67 мДж, длительностью 100 нс и частотой повторения от 20 до 200 кГц, средняя выходная мошность достигает 20 Вт. Рабочее поле обработки образцов – 110 × 110 мм, фокусное расстояние объектива - 160 мм, скорость обработки образцов равна 5000 мм/с. Минимальный размер фокального пятна на поверхности обрабатываемого материала составляет порядка 50 мкм. Преимуществами данной технологии являются: быстрота процесса; высокая точность; полная ав-

875

томатизация, что позволяет исключить брак при обработке изделий. Тем не менее ее применение имеет значительный недостаток — неравномерность удаления вещества по площади объекта, что вызвано неоднородностью обрабатываемого материала.

Как было отмечено ранее, излишний нагрев биморфной пластины может привести к дополнительным начальным аберрациям отражающей поверхности зеркала, а также снижению эффективности коррекции аберраций волнового фронта. В связи с этим характеристики технологии лазерной абляции должны быть подобраны исходя из максимально допустимой температуры нагрева пьезодиска. Очевидно, что в зависимости от свойств пьезопластины (толщина покрытия, материал покрытия) должны быть изменены параметры лазерного излучения, необходимые для удаления проводящего слоя.

Создание изолирующих дорожек на поверхности пьезодиска является отдельной задачей, которую предлагается решить путем применения установки лазерной абляции, где имеется возможность оптимизации частоты повторения импульсов, мощности излучения, скорости обработки изделия. В нашем случае были использованы пьезокерамические диски толщиной 0.2 мм. На их поверхности находится проводящий серебряный слой толщиной приблизительно 20 мкм. При создании изолирующих дорожек в слое серебра использовалось излучение со средней мощностью 4 Вт при частоте повторения импульсов 20 кГц. Скорость обработки составила 150 мм/с. На диск были нанесены изолирующие дорожки шириной 300 мкм. Данная величина была выбрана во избежание возникновения поверхностного электрического пробоя.

Была получена радиально-кольцевая геометрия управляющих элементов с 37 актюаторами на апертуре 30 мм (рис. 26). В данном случае площадь одного электрода составляла в среднем 10 мм². С нашей точки зрения лучшим решением для соединения контактного провода с пьезодиском является применение технологии ультразвуковой и контактной сварки, широко используемые в микроэлектронике.

При монтаже изделий электронной техники одним из наиболее распространенных способов электрического соединения между контактными площадками кристалла является соединение при помощи проволочных выводов [44]. Традиционные методы сварки при выполнении таких монтажных соединений практически не применяют, что обусловлено малыми размерами соединений. Микросоединения выполняют, как правило, золотой, алюминиевой или медной проволокой диаметром от 30 до 150 мкм. Для создания микросварных соединений используют различные методы сварки, основными из которых являются: термокомпрессионная, ультразвуковая, расщепленным электродом.

Термокомпрессионная сварка применяется для присоединения выводов к полупроводниковым кристаллам, сварки микропроводов и проволок между собой, приварки жил плоского кабеля к выводам соединителя и др. (T = 250 - 450°C) [45]. Однако локальные температуры в процессе сварки могут достигать 650°C. Столь высокие температурные нагрузки не позволяют использовать термокомпрессионную сварку для задач изготовления пьезоэлектрических адаптивных зеркал.

Свободным от указанного недостатка является метод ультразвуковой сварки (УЗС) микропроводников. Этот метод характеризует ввод энергии ультразвука в область контакта [46]. Такой подход приводит к растрескиванию и выгоранию твердых жировых пленок в области контакта, пластическое деформирование материала, а также интенсивную диффузию. Одновременно с этим происходит активация контактных поверхностей. приводящая к образованию очагов взаимодействия в условиях пластической деформации свариваемых материалов и наложения ультразвукового поля. Таким образом, УЗ-колебания создают условия для разрушения оксидных пленок и формирования надежного омического контакта свариваемых поверхностей. Как правило, УЗС применяется для алюминиевой (иногда медной и серебряной) проволок диаметром 20-200 мкм. Нами экспериментально отработаны процессы УЗ приварки алюминиевых и медных проволок диаметром 50-100 мкм к различным поверхностям (Al, Cu, Ag).

Однако следует отметить, что наряду с минимальными тепловыми нагрузками на область формируемого контакта, нам не удалось добиться нужной величины усилия отрыва *P*. Для контактной пары "алюминиевая проволока (диаметр d == 80 мкм) – пленка серебра (толщина h = 20 мкм)" величина силы на отрыв для алюминиевого провода при ультразвуковой сварке составляет $P_{Al(US)} =$ = 0.15-0.20 H в зависимости от различных режимов, а для пары "медная проволока (d = 75 мкм) – пленка серебра (h = 20 мкм)" величина усилия на отрыв медного провода $P_{Cu(US)} = 0.2...0.25$ H.

Большие значения величины P_{Cu} были получены методом сварки расщепленным электродом. Данная технология является разновидностью контактной сварки [19], приспособленной к особенностям конструкции адаптивного зеркала (рис. 2*б*). Свариваемыми материалами являлись медь, алюминий и серебро. Толщина пленок серебра составляла 0.01–0.03 мм, диаметр проводников меди и алюминия – 100 мкм. Материалом электродов выступал вольфрам.

Подготовка свариваемых поверхностей заключалось в предварительном отжиге материалов для



Рис. 3. Фотография отпечатка после приварки контактов в контактной паре "медная проволока—серебряная пленка".

снятия внутренних напряжений и увеличения пластичности, в обезжиривании поверхностей химическими растворителями. Сварку осуществляли инструментом-электродом, изготовленным из вольфрама в виде токопроводящих частей, разделенных зазором 0.02–0.25 мм в зависимости от толщины или диаметра привариваемых выводов.

Качество сварки сдвоенным электродом обеспечивало для контактной пары "медная проволока (d = 80 мкм) — пленка серебра (h = 20 мкм)" значение усилия на отрыв $P_{Cu(R)} = 0.45-0.50$ Н в зависимости от режимов сварки.

На рис. 3 представлены результаты приваривания медной проволоки диаметром 80 мкм к серебряной пленке толщиной 20 мкм на поверхности пьезокерамического диска в составе биморфного деформируемого зеркала.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ДАЛЬНЕЙШИЕ ПЕРСПЕКТИВЫ

Оптимизация классических технологий лазерной абляции и контактной сварки методом расщепленного электрода для задач адаптивной оптики позволила изготовить биморфный корректор волнового фронта с высокой плотностью управляющих элементов (рис. 2г). Было показано, что при использовании метода ультразвуковой сварки для соединения медных проволочных выводов с серебряной площадкой пьезодиска значение величины усилия на отрыв P_{Cu(US)} составило 0.2-0.25 Н, в то время как применение метода расщепленного электрода позволило получить вдвое большее значение – $P_{Cu(R)} = 0.45 - 0.5$ Н. Был отработан способ соединения медных проволочных выводов с серебряной площадкой пьезодиска при помощи метода расщепленного электрода. Нанотехнологические методы показывают свою эффективность при изготовлении устройств адаптивной оптики. В дальнейшем предполагается использование стереолитографических методов для создания деформируемых зеркал на основе микроэлектромеханических систем (МЭМС), где плотность управляющих элементов составляет в среднем 9 актюаторов на мм².

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показаны результаты применения лазерной абляции для нанесения сетки электродов на серебряном покрытии пьезодиска биморфного корректора волнового фронта диаметром 30 мм. Использование лазера Nd:YAG лазер с модуляцией добротности со средней мощностью 4 Вт при частоте повторения импульсов 20 кГц и скоростью обработки 150 мм/с позволило получить изолирующие дорожки шириной 300 мкм. Показана эффективность применения технологии контактной сварки расщепленным электродом в сравнении с методом ультразвуковой сварки в задаче создания надежного электрического контакта между медным проводом диаметром 80 мкм и серебряной контактной площадкой толщиной 20 мкм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Sato T., Ishida H., Ikeda O. // Appl. Opt. 1980. V. 19. P. 1430.
- Wei K., Zhang X., Xian H. et al. // Chin. Opt. Lett. 2010. V. 8. P. 1019.
- Kudryashov A., Rukosuev A., Nikitin A. et al. // Opt. Expr. 2020. V. 28. Art. No. 37546.
- 4. Bifano T. // Nature Photon. 2011. V. 5. P. 21.
- Moghimi M., Wilson C., Dickensheets D. // Proc. SPIE. 2013. V. 8617. Art. No. 861707.
- Biasi R., Gallieni D., Salinari et al. // Proc. SPIE. 2010. V. 7736. Art. No. 77362B.
- 7. Toporovsky V.V., Kudryashov A.V., Samarkin V.V. et al. // Atmos. Ocean. Opt. 2020. V. 33. P. 584.
- 8. *Самаркин В.В., Александров А.Г., Джитсуно Т. и др. //* Квант. электрон. 2015. Т. 45. № 12. С. 1086.
- Ahn K., Rhee H.-G., Yang H.-S., Kihm H. // Opt. Expr. 2018. V. 26. P. 9724.
- Patterson K., Pellegrino S. // Appl. Opt. 2013. V. 52. P. 5327.
- Cholleti E.R. // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Engin. 2018. V. 455. Art. No. 012046.
- Hall S., Regis J., Renteria A. et al. // Ceram. Int. 2021. V. 47. No. 15. Art. No. 22042.
- 13. *Hickey G., Barbee T., Ealey M., Redding D. //* Proc. SPIE. 2010. V. 7731. Art. No. 773120.
- Rausch P., Verpoort S., Wittrock U. // Opt. Expr. 2015. V. 23. Art. No. 19469.
- Bendek E., Lynch D., Pluzhnik E. et al. // Proc. SPIE. 2016. V. 9909. Art. No. 990984.
- Divoux C., Cugat O., Basrour S. et al. // Proc. SPIE. 1998. V. 3353. P. 850.
- Toporovsky V., Kudryashov A., Samarkin V. et al. // Proc. SPIE. 2021. V. 11672. Art. No. 1167215.
- 18. Neppiras E.A. // Ultrasonics. 1965. V. 3. No. 3. P. 128.

- Biele L., Schaaf P., Schmid F. // Phys. Stat. Sol. A. 2021. V. 218. No. 19. Art. No. 2100224.
- 20. *Chichkov B., Momma C., Nolte S. et al.* // Appl. Phys. A. 1996. V. 63. No. 2. P. 109.
- 21. *Babcock H.W.* // Publ. Astron. Soc. Pac. 1953. V. 65. P. 89.
- 22. Labin E. // J. SMPTE Soc. 1950. V. 54. No. 4. P. 393.
- 23. Lefaudeux N., Levecq X., Dovillaire G. et al. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A. 2011. V. 653. No. 1. P. 164.
- 24. Salinari P., Del Vecchio C. Biliotti V. // Proc. ICO-16. 1994. V. 48. P. 261.
- 25. Lück H., Müller K., Aufmuth P., Danzmann K. // Opt. Commun. 2000. V. 175. P. 275.
- Ivanova N., Onokhov A., Chaika A. et al. // Proc. SPIE. 1996. V. 2754. P. 180.
- 27. Samarkin V., Alexandrov A., Toporovsky V. et al. // Proc. SPIE. 2021. V. 11849. Art. No. 1184917.
- 28. Riaud P. // A&A. 2012. V. 545. Art. No. A25.
- Cornelissen S., Bifano T., Bierden P. // Proc. SPIE. 2012. V. 8253. Art. No. 825306.
- Oya S., Bouvier A., Guyon O. et al. // Proc. SPIE. 2006. V. 6272. Art. No. 62724S.
- Alaluf D., Bastaits R., Wang K. et al. // Appl. Opt. 2018. V. 57. P. 3629.
- 32. *Kudryashov A., Kulakov V., Kotsuba Ye. et al.* // Proc. SPIE. 1999. V. 3688. P. 469.

- Galaktionov I., Sheldakova J., Nikitin A. et al. // Opt. Expr. 2020. V. 28. No. 25. Art. No. 38061.
- 34. *Kudryashov A., Alexandrov A., Rukosuev A. et al.* // Appl. Opt. 2015. V. 54. P. 4352.
- 35. *Wattellier B., Fuchs J., Zou J.-P. et al.* // J. Opt. Soc. Amer. B. 2003. V. 20. P. 1632.
- 36. Samarkin V., Aleksandrov A., Dubikovsky V., Kudryashov A. // Proc. SPIE. 2005. V. 6018. Art. No. 60180Z.
- 37. *Tan X., Wu Z., Liang Z. //* Proc. SPIE. 2009. V. 7284. Art. No. 72840G.
- Spalding I. // High Power Laser Sci. Engin. 1996. V. 7. P. 27.
- 39. Noll R. // J. Opt. Soc. Amer. 1976. V. 66. P. 207.
- 40. Arakelyan S., Veiko V., Kutrovskaya S. et al. // J. Nanopart. Res. 2016. V. 18. P. 155.
- Takaku R., Wen Q., Cray S. et al. // Opt. Expr. 2021.
 V. 29. Art. No. 41745.
- 42. *Chryssolouris G.* Laser machining theory and practice. N.Y.: Springer-Verlag, 1991. 274 p.
- 43. Patel R., Chaudhary P.S., Soni D.K. // IJSRD. 2015. V. 2. No. 11. P. 1.
- 44. Babu S., Santella M., Feng Z. et al. // Sci. Technol. Weld. Join. 2001. V. 6. P. 126.
- 45. *Reinert W., Kulkarni A., Vuorinen V., Merz P.* Handbook of silicon based MEMS materials and technologies. William Andrew Publishing, 2015. P. 626.
- Sprigode T., Gester A., Wagner G. et al. // Metals. 2021.
 V. 11. No. 12. Art. No. 1936.

Methods of nanotechnology in problems of creating modern piezoelectric wavefront correctors

V. V. Toporovsky^{*a*, *}, A. V. Kudryashov^{*a*, *b*}, A. A. Skvortsov^{*b*}, V. V. Samarkin^{*a*}, J. V. Sheldakova^{*a*}, A. L. Rukosuev^{*a*}

^a Sadovsky Institute of Geospheres Dynamics of Russian Academy of Sciences, Moscow, 119334 Russia ^b Moscow Polytechnic University, Moscow, 107023 Russia *e-mail: topor@activeoptics.ru

The possibilities of using nanotechnological methods for producing bimorph wavefront correctors are discussed. The results of laser ablation of conductive layer from piezodisk surface using pulsed Nd:YAG laser are shown. The split-tip welding technology was used for creation of reliable electric contacts between copper wire with and silver layer.

УДК 535.343.2:535.354:535.374

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ОПТИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ У₂O₃, ЛЕГИРОВАННОГО ИОНАМИ Ег³⁺

© 2022 г. В. В. Балашов¹, К. Н. Горбаченя², М. Н. Герке³, В. Э. Кисель², С. М. Козлова¹, Д. А. Кочуев³, Н. В. Кулешов², К. В. Лопухин¹, А. В. Федин^{3, 4, *}, Р. В. Чкалов³

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Фрязинский филиал

института радиотехники и электроники имени В.А. Котельникова Российской академии наук, Фрязино, Россия ²Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

"Владимирский государственный университет имени А.Г. и Н.Г. Столетовых", Владимир, Россия

⁴Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

"Ковровская государственная технологическая академия имени В.А. Дегтярева", Ковров, Россия

*E-mail: a_fedin@list.ru

Поступила в редакцию 17.01.2022 г. После доработки 07.02.2022 г. Принята к публикации 21.02.2022 г.

Приведены результаты исследования керамики из активированного эрбием оксида иттрия Er:Y₂O₃, включающего полный цикл синтеза оптической керамики и спектроскопические характеристики лазерной среды. Установлен режим получения полуторной керамики с оптическим пропусканием 0.78–0.80, близким к теоретическому значению 0.83. Определены основные спектрально-люминесцентные свойства оптической керамики Er:Y₂O₃ в спектральной области 1.5–1.6 мкм.

DOI: 10.31857/S0367676522060060

ВВЕДЕНИЕ

Получение оптически прозрачной керамики в настоящее время является одной из актуальных задач фотоники. Она имеет большие перспективы применения в различных областях техники (оптические элементы приборов ночного видения, высокотемпературной микроскопии, лидарной техники, оборудования для работы в агрессивных средах и др.), поскольку прозрачна в видимой и инфракрасной областях спектра. Легирование ионами редкоземельных элементов (неодима Nd, эрбия Er, иттербия Yb и других) дает возможность использовать ее в качестве активных элементов лазера.

Одними из основных материалов для получения керамических элементов являются оксиды иттрия Y_2O_3 и лютеция Lu_2O_3 [1]. Важным преимуществом лазерных сред на основе полуторных оксидов является их в 1.5–2 раза более высокие термомеханические характеристики по сравнению с традиционным активным элементом на основе кристалла алюмоиттриевого граната $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) [2, 3].

Повышенный интерес в последнее время проявляется к прозрачной керамике Y₂O₃, которая обладает хорошими возможностями для введения различных легирующих ионов вследствие большой ширины запрещенной зоны (5.8 эВ), в том числе для получения генерации с высокими энергетическими параметрами в спектральном диапазоне 1.5—1.6 мкм при легировании их ионами Er³⁺.

На сегодняшний день основными эрбиевыми материалами, обеспечивающими эффективную генерацию в области 1.5 мкм, остаются фосфатные стекла, характеризующиеся малой теплопроводностью (~0.85 Вт · (м · K)⁻¹), что существенно ограничивает их применение в мощных лазерах. Монокристаллы, имеющие широкое распространение в лазерной технике, такие как оксиды YAG, YVO_4 , фториды LiSAF, YLF и другие, хотя и легко легируются эрбием, но эффективны только в четырехуровневой схеме на длине волны около 3 мкм (переход ${}^{4}I_{11/2} \rightarrow {}^{4}I_{13/2}$). В кристаллических средах высокоэффективная генерация в области 1.5-1.6 мкм возможна только при резонансной лазерной накачке в спектральной области 1.5 мкм [4-7].

К настоящему времени достаточно полно исследованы спектрально-люминесцентные и генерационные характеристики керамики Y₂O₃, легированной ионами Nd^{3+} [8]. В меньшей степени изучены спектроскопические и лазерные характеристики данной керамики, активированной ионами Er^{3+} .

В настоящей работе исследованы особенности синтез и спектрально-люминесцентные свойства оптической керамики на основе полуторного оксида Y₂O₃, легированного ионами Er³⁺.

СИНТЕЗ ОБРАЗЦОВ ОПТИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ

Синтез оптической керамики проводили в три этапа: приготовление порошков основы и спекающих добавок; приготовление из них образцов высокой плотности (компактов с плотностью выше 50% по сравнению с соответствующими кристаллами); получение из компактов беспористой оптической керамики.

За основу технологии получения керамик был выбран метод реактивного спекания, когда синтез $Er: Y_2O_3$ из исходных оксидов Y_2O_3 и Er_2O_3 происходит в процессе спекания. Для изготовления образцов керамики $Er: Y_2O_3$ (0.5 ат. %, 0.25 ат. %) использовались коммерчески доступные порошки Y_2O_3 и Er_2O_3 . В качестве спекающих добавок применялись La_2O_3 (0.01 мол. %) и ZrO_2 (около 1.5 ат. %), а также MgO (0.1 мол. %) в виде раствора Mg(NO₃)₂ в изопропиловом спирте. MgO вводился в виде раствора для повышения точности навески и более равномерного распределения добавки. При нагреве Mg(NO₃)₂ разлагается до MgO.

Исходные порошки Y_2O_3 и Er_2O_3 имели чистоту на хуже 99.99%, а добавки La_2O_3 и MgO имели квалификацию не ниже "ХЧ". При этом исходные порошки оксидов и легирующие добавки взвешивались с точностью не ниже $2 \cdot 10^{-2}\%$.

Порошки помещались в капролоновый контейнер, в который также загружались шары из ZrO₂ (объемная доля 4.0 по отношению к порошку) и безводный изопропиловый спирт (объемная доля 6.0). Оксиды спекающих добавок вводились непосредственно в контейнер за исключением оксида циркония, который вводился как результат намола шаров ZrO₂. Количество введенного оксида циркония определялось по результатам взвешивания шаров до и после помола. Помол проводился на планетарной мельнице типа Netzsch PM 400. Число оборотов платформы – 150 об/мин, число оборотов контейнера – 300 об/мин, радиус диска – 200 мм, время помола – 15 ч.

По окончании помола контейнер с шарами выдерживался в сушильном шкафу при температуре 60°С в течение 30 ч. Шары отделялись от порошка, а порошок протирался через нейлоновое сито 240 mesh (максимальный размер частиц не более 66 мкм). В результате помола и последую-

щего просеивания получались порошки, размер которых варьировался в интервале от единиц нанометров до 66 мкм. Режим помола выбран таким образом, чтобы количество нанометрических частиц, размер которых менее 15 нм, было минимальным, поскольку их исходное фазовое состояние характеризуется моноклинной кристаллической решеткой. Частицы размером более 15 нм имеют структуру кубической решетки [9]. Поэтому полученный порошок отжигался в алундовом контейнере при температуре 800°С в течение 5 ч, чтобы смесь порошков из состояния с двумя структурами перешла в однофазное состояние, поскольку при температуре свыше 750°С моноклинная фаза превращается в кубическую фазу [9], а также чтобы удалить органические включения.

Поскольку для получения прозрачной (т.е. с относительной плотностью более 99.95%) нужна очень высокая температура, более 1950°С, в состав добавляется La_2O_3 , снижающий температуру спекания. Однако оксид лантана La_2O_3 способствует росту зерен-кристаллитов, поэтому необходимо добавлять компоненты, ограничивающие рост зерен. Для этих целей в состав была добавлена комбинация оксидов ZrO_2 и MgO.

В целом, такой режим позволяет исключить в процессе спекания рост размеров зерна, но при этом интенсифицировать фазовые превращения, поскольку температура фазового превращения составляет примерно 30% от температуры плавления. При таких условиях значительно снижается сопротивление пластичности, увеличивается перенос вещества за счет скольжения зерен в процессе пластической деформации и ускоряется диффузионно-дислокационный процесс индивидуальных атомов на границах раздела зерен [9, 10].

На микрофотографиях порошка Y_2O_3 до помола и после помола, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа типа MIRA3 TESCAN видно, что выбранный режим помола позволяет получить из исходного порошка размером в десятки микрометров мелкодисперсную фракцию порошка Y_2O_3 с характерным субмикронным размером зерна.

Далее из полученных порошков приготавливались компакты. Компакты готовились в два приема методом прессования сухого порошка при его одноосном сжатии в металлической пресс-форме. Порошки загружались в стальные формы диаметром 27 и 35 мм на вибростоле для получения максимальной плотности загрузки. Сначала полученные порошки были спрессованы в исходные образцы одноосным прессованием при давлении 100 МПа в стальной форме диаметром 27 мм или при давлении 20 МПа в стальной форме диаметром 35 мм. После прессования компакты отжигались на воздухе при температуре 700°С в течение 15 ч для удаления летучих примесей. Затем исходные образцы герметично упаковывались и подвергались повторному прессованию с помощью холодного изостатического пресса (Cold Isostatic Pressing – CIP) в масле при давлении 250 МПа с выдержкой при максимальном давлении в течение 5 мин. После прессования компакты отжигались при температуре 1050°С в течение 10 ч для окончательного удаления всех летучих примесей и устранения остаточных напряжений.

Полученные компакты спекались в течение 20 ч в вакууме при температуре 1600–1700°С до полной усадки с относительной плотностью 97–99% и затем прессовались в сосуде высокого давления пресса горячего изостатического прессования (Hot Isostatic Pressing – HIP). Предварительное спекание при температуре обычного спекания не проводилось, поскольку (исходя из имевшегося у нас опыта) при этом наблюдался рост зерна до размера 7–15 мкм. Для реализации преимуществ метода горячего изостатического прессования, спеканию под давлением нужно подвергать не полностью спеченную керамику со средним размером зерна в пределах 0.8–3.0 мкм.

Следует отметить, что применение горячего изостатического прессования в общем случае не является обязательным для всех материалов. По опубликованным данным (например, [11]) YAG может быть получен достаточно высокого качества с использованием только вакуумного спекания. Применение же HIP-технологии в случае полуторных оксидов дает существенное улучшение оптического пропускания керамики.

Горячее изостатическое прессование проводилось в среде аргона при температуре 1700°С и давлении 2000 бар в течение 10 час. Временная циклограмма процесса была следующей:

1. Подъем температуры и давления (от начального давления 400 бар):

- 20-1100°С со скоростью 540°С/ч;
- 1100-1400°С со скоростью 360°С/ч;
- 1400-1700°С со скоростью 240°С/ч.
- 2. Выдержка: 2000 бар, 1700°С, 4 ч.
- 3. Охлаждение со скоростью 600°С/ч.

Режим нагрева с уменьшающейся скоростью применялся на основе дилатометрических измерений для того, чтобы снизить неравновесность процессов, происходящих в керамике и приводящих, в том числе, к образованию крупных пор и трещин.

На рис. 1 приведены результаты дилатометрических измерений, выполненные с помощью дилатометра NETZSCH DIL 402С. Прежде всего следует отметить, что спекание керамики носит многостадийный характер. При нагреве в диапазонах температур 20–1100 и 1100–1400°С доля усадки компакта мала. Изменение размеров образцов в указанном температурном интервале,



Рис. 1. Дилатограмма спекания керамики $Er:Y_2O_3$ (интегральная и дифференциальная (на врезке)) с набором спекающих добавок Mg (0.1 ат. %), La (0.5 ат. %) и Zr (1.5 ат. %).

вероятнее всего, связано с удалением адсорбентов и со структурными трансформациями оксида иттрия. Основной вклад в усадку компактов при спекании вносят более высокотемпературные стадии.

При температуре 1400°С наблюдается перегиб кривой и начинается резкая усадка компакта вплоть до температуры 1600°С. Мы это связываем с развитием процесса кристаллизации в оксиде иттрия, который затем протекает на стадии выдержки при температуре 1700°С. Выбранный режим обусловлен тем, что при температуре спекания около 1700°С плотность керамики Y_2O_3 становится близкой к плотности кристалла Y_2O_3 кубического строения (5.04 г/см³ [12]). Отжиг после спекания проводился при температуре 1100°С в течение 30 часов в воздушной атмосфере.

Следует отметить, что отступление от выбранного режима синтеза керамики $Er:Y_2O_3$ приводило либо к полному разрушению образцов в случае предварительного спекания, в частности при температуре 1575°С, перед горячим изостатическим прессованием вследствие образования крупных пор и трещин, либо к низкой плотности и оптической прозрачности в случае отсутствия отжига между предварительным спеканием и горячим изостатическим прессованием вследствие образования крупных зерен размером до 15 мкм, в отличии от образцов, отожженных перед горячим изостатическим прессованием.

На рис. 2 приведена фотография синтезированного образца оптической керамики Er:Y₂O₃ после финишной полировки. Пропускание синтезированных образцов в области пропускания



Рис. 2. Образец оптической керамики $Er:Y_2O_3$ после финишной полировки (сетка $1 \times 1 \text{ мм}^2$).

вблизи 1550 нм составило 0.8 (легирование эрбием 0.5%) и 0.78 (легирование эрбием 0.25%), что близко к теоретическому пределу пропускания 0.83 в инфракрасном диапазоне спектра. Исследование оптической керамики $Er:Y_2O_3$ производилось при использовании полированных плоскопараллельных пластинок толщиной 2.0 мм. Измерение выполняли при комнатной температуре на двухлучевом спектрофотометре Varian САRY 5000 в спектральной области 1450—1650 нм, спектральное разрешение прибора составляло 0.5 нм.

СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ОПТИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ

Структуру и фазовый состав керамики определяли с помощью электронного микроскопа MIRA3 TESCAN с возможностью проведения микроанализа при увеличении от 2× до 1000000× и рентгеновского дифрактометра ДРОН-3.

Для определения фазового состава керамики Y_2O_3 применяли рентгенофазовый анализ. Образцы керамики были исследованы, как на поверхности, так и в приповерхностном слое после их шлифовки на глубину около 50 мкм. Были использованы кварцевый монохроматор, медный анод, поскольку он обеспечивает монохроматическое излучение Cu K_{α_1} (длина волны $\lambda = 0.154$ нм) без посторонних излучений, и никелевый фильтр. Область углов $2\theta = 2^\circ - 61^\circ$.

Из рентгенограммы следует, что присутствуют пики, соответствующие кристаллической решетке Y_2O_3 . Других фаз не обнаружено, что объясняется отсутствием или малостью концентраций спекающих и легирующей добавок в образцах полученной керамики.

Размеры зерен оптически прозрачных и непрозрачных образцов керамики Er:Y₂O₃ исследовали с помощью электронного MIRA3 TESCAN и оптического Karl Zeiss микроскопов после терми-

ческого травления полированной поверхности. Исследования показали, что полученная керамика представляет собой плотно упакованные кристаллиты со средними размерами зерен в непрозрачной области около 8 мкм, что соответствует размеру зерен в керамике исследуемого состава после обычного вакуумного спекания. Средний размер зерен в прозрачной области составил не более 3 мкм, что соответствует ожидаемому значению для керамики после HIP и может быть уменьшен при дальнейшей оптимизации режимов синтеза. При таком размере зерна керамики показатель стойкости к образованию трещин составляет $K = 1.4 - 4.2 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, а микротвердость достигает *HV* = 11.8–12.8 ГПа [12]. Заметим, что керамика, получаемая без НІР-технологии, обычно имеет размер зерен 5-10 мкм и более [12, 13], что снижает ее стойкость к образованию трещин и микротвердость.

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ОПТИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ

С целью определения излучательных возможностей ионов Er^{3+} в оптической керамике $\mathrm{Er}: Y_2O_3$ в спектральной области около 1.5–1.6 мкм измерена кинетика затухания люминесценции с уровня ${}^4\mathrm{I}_{13/2}$, рассчитаны спектры поперечных сечений стимулированного испускания и усиления.

Измерения кинетики затухания люминесценции возбужденных состояний ионов-активаторов выполнялись на установке, описанной в [14]. Источником возбуждения люминесценции являлся параметрический генератор света. Излучение люминесценции регистрировалось монохроматором МДР-12 с фотоприемным устройством на InGaAs фотодиоде Hamamatsu Photonics G5854. Полоса пропускания измерительного тракта 500 МГц. В зависимости от соотношения сигнал-шум данные собираются и усредняются по 512 измерениям. Для каждого исследуемого образца проводилась серия из трех измерений. Относительная погрешность измерений не превышала 5%.

Измерение кинетики люминесценции в оптической керамике $Er:Y_2O_3$ позволила определить время жизни верхнего лазерного уровня ${}^{4}I_{13/2}$ ионов эрбия. Возбуждение люминесценции осуществлялось на длине волны 1530 нм, регистрация сигнала затухания люминесценции выполнялась на длине волны около 1580 нм. Временная зависимость затухания люминесценции исследуемого образца носила моноэкспоненциальный характер. Результаты представлены на рис. 3.

Обработка данных, полученных в ходе измерений, показала, что время жизни возбужденного состояния составляет 7.5 \pm 0.5 мс. Предполагая



Рис. 3. Кинетика затухания люминесценции.



Рис. 4. Спектр поперечного сечения поглощения (*a*) и поперечного сечения стимулированного испускания (*б*) оптической керамики Er:Y₂O₃.

близость к единице квантового выхода люминесценции на переходе ${}^{4}I_{13/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ ионов Er^{3+} , полученное в результате измерений время затухания люминесценции можно использовать как оценку радиационного времени жизни энергетического уровня ${}^{4}I_{13/2}$ [5–7].

Поперечные сечения поглощения оптической керамики $\text{Er:} Y_2 O_3$ рассчитывались по соотношению (1) при использовании спектров поглощения $\alpha(\lambda)$ с учетом френелевского отражения и концентрации N ионов-активаторов Er^{3+} в кристалле. Содержание ионов эрбия в кристалле составляло $1.34 \cdot 10^{20}$ см⁻³ (0.5 ат. %).

$$\sigma_{\text{погл}}(\lambda) = \frac{\alpha(\lambda)}{N}.$$
 (1)

На рис. 4*а* представлены спектры поперечных сечений поглощения оптической керамики $Er:Y_2O_3$. Максимальное поперечное сечение поглощения составило $2.0 \cdot 10^{-20}$ см² на длине волны 1535 нм. Значение поперечного сечения поглощения на длине волны 1531 нм, на которой излучает источник накачки, который планируется использовать при проведении лазерных экспериментов и исследовании генерационных характеристик, составляет $0.42 \cdot 10^{-20}$ см².

Расчет спектров поперечных сечений стимулированного испускания ионов Er^{3+} в спектральной области около 1.5 мкм (переход ${}^{4}\mathrm{I}_{13/2} \rightarrow {}^{4}\mathrm{I}_{15/2}$) выполнялся по модифицированному методу соответствия при использовании рассчитанных выше данных по спектру поперечных сечений по-

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ том 86 № 6 2022

глощения и измеренного радиационного времени жизни уровня ${}^{4}I_{13/2}$ ионов эрбия.

$$\sigma_{\mu c \pi}^{\alpha}(\lambda) = \frac{3 \exp\left(-hc/(kT\lambda)\right)}{8\pi n^{2} \tau_{pag} c \Sigma_{\beta} \int \lambda^{-4} \sigma_{\pi o r \pi}^{\beta}(\lambda) \exp\left(-hc/(kT\lambda)\right) d\lambda} \times (2) \times \sigma_{\pi o r \pi}^{\alpha}(\lambda) ,$$

где $\sigma_{\rm исп}(\lambda)$ — поперечное сечение стимулированного испускания на длине волны λ ; λ — длина волны света; α — поляризация света; h — постоянная Планка; c — скорость света в вакууме; k — постоянная Больцмана; T — температура среды; n — показатель преломления кристалла; $\tau_{\rm рад}$ — радиационное время жизни уровня ⁴I_{13/2} ионов эрбия; β — поляризация света; $\sigma_{\rm погл}(\lambda)$ — поперечное сечение поглощения на длине волны λ .

На рис. 4б представлены спектры поперечных сечений стимулированного испускания оптической керамики $Er:Y_2O_3$ в спектральной области 1400—1650 нм. Наиболее интенсивный максимум с поперечным сечением стимулированного испускания $2.1 \cdot 10^{-20}$ см² наблюдается на длине волны 1535 нм. Поперечное сечения стимулированного испускания на длине волны 1575 нм составляет $0.28 \cdot 10^{-20}$ см².

При использовании спектров поперечных сечений поглощения и стимулированного испускания по соотношению (3) были рассчитаны спектры поперечных сечений усиления для различных коэффициентов относительной инверсной населенности β:

$$g(\lambda) = \beta \cdot \sigma(\lambda) - (1 - \beta) \cdot \sigma_{\text{погл}}(\lambda), \qquad (3)$$

где $g(\lambda)$ – коэффициент усиления на длине волны λ ; β – коэффициент относительной инверсной населенности; $\sigma_{cu}(\lambda)$ – поперечное сечение стимулированного испускания на длине волны λ ; $\sigma_{погл}(\lambda)$ – поперечное сечение поглощения на длине волны λ .

По результатам расчетов получаем максимальное значение поперечного сечения усиления составляет $1.3 \cdot 10^{-20}$ см² при коэффициенте относительной инверсной населенности $\beta = 0.8$ на длине волны 1535 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, представлена технология синтеза оптически прозрачной керамики $Er:Y_2O_3$ для активных элементов твердотельных лазеров. Технология позволяет с помощью горячего изостатического прессования получать образцы со свойствами, близкими к свойствам кристалла Y_2O_3 кубического строения по плотности и оптическому пропусканию на длине волны диодной накачки и лазерной генерации.

Определены основные спектроскопические характеристики оптической керамики полуторных оксидов $Er:Y_2O_3$. Определено время жизни возбужденного состояния уровня $^4I_{13/2}$ ионов эрбия, составившее 7.5 ± 0.5 мс. Установлено, что максимальное поперечное сечение поглощения составляет $2.0\cdot10^{-20}$ см² на длине волны 1535 нм. Поперечное сечения стимулированного испускания на длине волны 1575 нм составляет $0.28\cdot10^{-20}$ см². Полученные результаты свидетельствуют о большой перспективности оптической керамики $Er:Y_2O_3$ для практических применений.

Работа выполнена при совместной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-52-00015 Бел_а) и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № Ф20Р-035).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Багаев С.Н., Каминский А.А., Копылов Ю.Л. и др. // Изв. вузов. Матер. электрон. техн. 2007. № 2. С. 59.
- Kaminskii A.A., Akchurin M.S., Gainutdinov R. et al. // Crystallogr. Rep. 2005. V. 50. No. 5. P. 869.
- 3. Иванов М.Г., Копылов Ю.Л., Кравченко В.Б. и др. // Неорг. матер. 2014. Т. 50. № 9. С. 1.
- 4. *Yang X.F., Shen D. Y., Zhao T. et al.* // Laser Phys. 2011. V. 21. No. 6. P. 1.
- 5. Ter-Gabrielyan N., Fromzel V., Ryba-Romanowski W. et al. // Opt. Lett. 2012. V. 37. No. 7. P. 1151.
- Brandt C., Matrosov V., Petermann K. et al. // Opt. Lett. 2011. V. 36. No. 7. P. 1188.
- 7. Gorbachenya K.N., Kurilchik S.V., Kisel V.E. et al. // Quant. Electron. 2016. V. 46. No. 2. P. 95.
- 8. *Осипов В.В., Хасанов О.Л., Шитов В.А. и др.* // Росс. нанотехнол. 2008. Т. 3. № 7-8. С. 98.
- 9. Groza J.R. // Nanostruct. Mater. 1999. V. 12. No. 5. P. 987.
- 10. Бокштейн Б.С., Бокштейн С.З., Жуховицкий А.А. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. М.: Металлургия, 1974. 279 с.
- Каминский А.А., Балашов В.В., Чешев Е.А. и др. // Кр. сообщ. по физ. ФИАН. 2016. № 12. С. 49.
- 12. Багаев С.Н., Осипов В.В., Иванов М.Г. и др. // Квант. электрон. 2008. Т. 28. № 9. С. 840.
- 13. Бурдаханов С.П., Лысенко В.И., Малов А.Н. и др. // Физ. мезомех. 2008. Т. 11. № 5. С. 111.
- 14. Горбаченя К.Н. Спектроскопические свойства и генерационные характеристики лазерных кристаллов с ионами эрбия в спектральной области 1.5— 1.6 мкм при селективной накачке. Автореферат дис. ... канд. физ.-мат. наук. Минск: Белорусский государственный университет, 2018. 22 с.

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ том 86 № 6 2022

Synthesis and spectral-luminescent properties of optical ceramics based on Er^{3+} -doped Y_2O_3

V. V. Balashov^a, K. N. Gorbachenya^b, M. N. Gerke^c, V. E. Kisel^b, S. M. Kozlova^a, D. A. Kochuev^c, N. V. Kuleshov^b, K. V. Lopukhin^a, A. V. Fedin^{c, d, *}, R. V. Chkalov^c

^a Kotelnikov Institute of Radioelectronics of the Russian Academy of Sciences, Fryazino Branch, Fryazino, 141190 Russia ^b Belarusian National Technical University, Minsk, 220013 Belarus

elurusiun Nullonui Technicui Oniversity, Minsk, 220015 Delu

^c Vladimir State University, Vladimir, 600000 Russia

^d Kovrov State Technological Academy, Kovrov, 601910 Russia

*e-mail: a_fedin@list.ru

The results of complex investigation of optical ceramic based on erbium-activated Y_2O_3 , including synthesis and spectroscopic characterization are presented. The regime for fabrication of bulk material with an optical transmission of 0.78–0.80 close to the theoretical value of 0.83 was established. The main spectral-luminescent properties of Er: Y_2O_3 optical ceramics in the spectral range 1.5–1.6 µm were determined.

УДК 533.907:533.011

ТЕРМИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ПЛАЗМЕННЫМ ОБРАЗОВАНИЕМ

© 2022 г. Л. В. Фуров*

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Владимирский государственный университет имени А.Г. и Н.Г. Столетовых", Владимир, Россия *E-mail: lfurov@vlsu.ru

Поступила в редакцию 17.01.2022 г. После доработки 07.02.2022 г. Принята к публикации 21.02.2022 г.

Выполнено термическое испытание поверхности диэлектрических материалов электроразрядной плазмой. Опыты проводились в свободной атмосфере. Представлено описание устройства, методики и результатов воздействия плазменного образования на поверхность ситалла.

DOI: 10.31857/S0367676522060138

введение

Известно, что тепловой удар возникает, когда под действием градиента температуры разные части нагреваемого образца расширяются на разную величину. При испытании тепловым ударом материал подвергается чередующемуся воздействию низкой и высокой температур для ускорения разрушительных процессов в материале. Исследования тепловых воздействий на материалы имеют обширную историю [1]. Прежде всего, это испытание изоляции и оболочек на стойкость к растрескиванию (испытание на тепловой удар) [2]. Этот стандарт устанавливает порядок проведения на стойкость изоляции и оболочек к растрескиванию при повышенной температуре. Он регламентирует испытание образцов при температуре $150 \pm 3^{\circ}$ С в течение 1 ч. Также существуют способы испытания на тепловой удар в испытательных камерах. В таких камерах переход между экстремальными температурами происходит со скоростью 15°С/мин. С одной стороны это достаточно быстрый нагрев. С другой стороны – это очень большое время, так как при испытании таким тепловым ударом изделие подвергается чередующемуся воздействию низкой и высокой температур для ускорения разрушительных процессов в материале в результате циклического воздействия температуры или тепловых ударов в процессе его обычной эксплуатации. В настоящей работе предлагается однократное тепловое воздействие на поверхность диэлектрического материала в течение относительно короткого промежутка времени ≈0.1 с плазменным образованием (электроразрядной плазмой). Температура воздействия достигает 4500 К. Такое кратковременное термическое воздействие на образец невозможно получить ни в одной современной испытательной камере. В предлагаемой работе рассматривается натурные эксперименты в свободной атмосфере, которые относятся к методам испытания материалов, в частности к способам воздействия на диэлектрический материал термического (теплового) удара.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ИСПЫТАНИЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Экспериментальная установка является оригинальной и состоит из следующих основных частей: накопителя электрической энергии (использовался индукционный накопитель электрической энергии) [3]; устройств коммутации электрических цепей; устройства кумуляции плазменных сгустков [4, 5] и устройств диагностики.

Накопительная индуктивность является оригинальной и представляет собой индуктивность на основе U-образного разомкнутого сердечника сечением $0.8 \times 0.75 \text{ m}^2$, собранного из трансформаторной стали ЭЗ10 толщиной 0.35 мм и весом $22 \cdot 10^3$ кг. На сердечник намотано 15 витков из параллельных медных проводов с сечением $3 \times 95 \text{ мm}^2$, имеющих суммарное сечение около $4 \cdot 10^3 \text{ мm}^2$. Габаритные размеры индуктивного накопителя следующие: длина – 4.5 м, ширина – 3.0 м, высота – 2.2 м. Общий вес накопителя около $40 \cdot 10^3$ кг. Максимальная запасаемая энергия при токе пи-

тания 30 кА около 500 кДж. Длительность импульса тока, в зависимости от условий эксперимента, может варьироваться от 70 до 120 мс.

К важнейшему элементу относится устройство для испытания диэлектрических материалов. В зависимости от научных задач были разработаны разнообразные устройства [4, 6]. На рис. 1 представлено устройство для испытания диэлектрических материалов [7]. Инициатор электрического разряда – проводящая диафрагма 4 в форме круга, составленная из нескольких слоев проводящей фольги (толщина одного слоя 8 мкм). В качестве материала диафрагмы использовалась, как правило, алюминиевая фольга, но опыты проводились со стальными и медными фольгами. Диафрагма располагается на диэлектрической подложке 3 (испытываемый материал) и прижимается к ней кольцевым токоподводом 2. Его внутренний диаметр изменялся от 60 до 150 мм. Тем самым варьировалась площадь воздействия на испытываемый образец. В центр диафрагмы устанавливается токоподвод 1 из скрученных проволочек диаметром 1.0-2.4 мм, количество которых, в зависимости от условий опыта, может изменяться от 2 до 8. Другой конец проволочек крепится по кругу на токоподвод 6. Вся конструкция крепится на стойке 8. Испытание происходило при электрическом разряде проводящей диафрагмы, расположенной на поверхности этого материала, т.е. осуществлялся непосредственный их контакт. Импульс электрической энергии, генерируемый индукционным накопителем, переводит материал проводящей диафрагмы в форме круга в состояние низкотемпературной плазмы, которая воздействует на испытываемый материал. Импульс тока проходил от кольцевого токоподвода 2 к аксиальному (центральному) токоподводу 1. В центре диафрагмы возникает максимум силы тока, а на периферии – минимум Экспериментально было установлено, что для диафрагмы с диаметром 100 мм сила тока при $I_{max} < 10.4$ кА изменяется как $dt/dI = 6.9 \cdot 10^{-3}$ с/кА, а при максимальной силе тока І в импульсе возрастает с увеличением тока как dt/dI = 0.46 с/кА. В результате получается градиент плотности тока, который в свою очередь, приводит к градиенту температуры на поверхности образца. Известно, что тепловой удар возникает, когда под действием градиента температуры разные части нагреваемого образца расширяются на разную величину. Таким образом, изменяя силу тока, изменяем параметры теплового удара.

На рис. 2 представлена фотография устройства. Испытания были как разовыми, так и многократными от 1 до 10 раз. При отработке методики в качестве испытываемых образцов использовались диэлектрики: текстолит, ситалл, стекло, плексиглас и др. Опыты показали, что разовое Таблица 1. Температура размягчения некоторых диэлектрических материалов

№ п/п	Материал	Температура размягчения, °С
1	Листовое оконное стекло	600
2	Оргстекло 2-55	133
3	Винипласт	180
4	Текстолит	140
5	Стеклотекстолит	250
6	Гетинакс	150
7	Полистирол	90
8	Ситалл СТМ, СТБ	930
9	Фторопласт-4	260

кратковременное (70–120 мс) поверхностное воздействие электроразрядной плазмы (яркостная температура доходила до 4500 К) приводит к частичному отслоению материала и оплавлению, в том числе даже на такой термоустойчивый материал, как ситалл. Площадь воздействия ≈300 см² и более. Толщина образца варьировалась от 3 до 10 мм. Возникающие тепловые градиенты на стадии нагрева и охлаждения также, в зависимости от условий эксперимента, приводят к оплавлению и частичному расслоению образца.

РЕЗУЛЬТЫТЫ ИСПЫТАНИЙ

В качестве примера на рис. 3 представлены фотография результата воздействия плазменного образования (теплового удара) на ситалл. Для сведения в табл. 1 приведены данные по температуре



Рис. 1. Устройство для испытания диэлектрических материалов.



Рис. 2. Фотография устройства для испытания диэлектрических материалов.

размягчения некоторых диэлектрических материалов [8].

Следует отметить, что наибольший эффект воздействия достигался при испытаниях ситалла и стекла. Толщина ситалла составляет 1 см. Глубина оплавления доходит до 1 мм. Для ситалла температура размягчения составляет 930°С. В зависимости от условий эксперимента (подводимой энергии, максимальной силы тока в импульсе, времени воздействия), в некоторых опытах происходило разрушение образца, например, стекла и ситалла. Это наблюдалось после первого воздействия. Были проведены опыты также с фольгированным текстолитом и гетинаксом, где сама фольга, нанесенная на материал, являлась инициатором раз-



Рис. 3. Фотография результата воздействия теплового удара на ситалл.

ряда. Эти эксперименты также дали положительный эффект.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные опыты показали принципиальную возможность кратковременного (не более 0.1 с) как разового, так и многократного испытания лиэлектрических материалов на термический (тепловой удар) при атмосферном давлении. Параметры импульса тока можно варьировать в следующих пределах: силу тока до 16 кА, длительность импульса тока от 70 до 100 мс. Подводимая энергия может доходить до 50 кДж. Полученные результаты по испытанию материалов на тепловой удар позволяют говорить о перспективности поверхностного кратковременного теплового воздействия (удара) на теплонагруженные диэлектрические материалы. В настоящее время проходит патентную экспертизу способ испытания стойкости диэлектрических материалов на тепловой удар. Следует отметить, что рассмотренное устройство также позволяет проводить испытания композитных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Крапивина С.А.* Плазмохимические технологические процессы. Л.: Химия, 1981.
- ГОСТ IEC 60811-509-2015. Кабели электрические и волоконно-оптические. Методы испытаний неметаллических материалов. Часть 509. Механические испытания. Испытание изоляции и оболочек на стойкость к растрескиванию (испытание на тепловой удар). Москва: Стандартинформ, 2016.
- 3. *Кунин В.Н., Конопасов Н.Г., Плешивцев В.С. //* ПТЭ. 1988. Т. 31. № 3. С. 103.

- 4. *Новиков А.А., Севастьянов В.В.* Новые типы генераторов долгоживущих плазменных образований. Винница, 2006.
- *Furov L.* // Proc. of the "Mechanical engineering technologies'04". V. 3. (Varna, 2004). P. 157.
- 6. Фуров Л.В. // ПТЭ. 2004. Т. 47. № 5. С. 143.
- 7. *Фуров Л.В.* Устройство кумуляции плазменных сгустков. Патент РФ № 2692689, кл. H05G 1/00. 2019.
 - 8. Григорьев И.С., Мейлихов Е.З. Физические величины: справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991. С. 307.

Thermal effects on the surface of the long-lived plasma formation

L. V. Furov*

Vladimir State University, Vladimir, 600000 Russia *e-mail: lfurov@vlsu.ru

The results of thermal tests of the surface of dielectric materials by electric discharge plasma are discussed. The experiments were conducted in a free atmosphere. The device, methodology and results of the effect of plasma formation on the surface of the sitall are presented.

УДК 535.33/.34:621.373.826

ДЕТЕКТИРОВАНИЕ И КОМПЕНСАЦИЯ ИЗБЫТОЧНОГО МИКРОДВИЖЕНИЯ ОДИНОЧНОГО ИОНА В ОПТИЧЕСКОМ СТАНДАРТЕ ЧАСТОТЫ

© 2022 г. Н. А. Павлов^{1,} *, С. В. Чепуров¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки "Институт лазерной физики Сибирского отделения Российской академии наук", Новосибирск, Россия

**E-mail: pna3894@gmail.com* Поступила в редакцию 17.01.2022 г. После доработки 07.02.2022 г. Принята к публикации 21.02.2022 г.

Описан метод кросс-корреляции детектирования и компенсации избыточного микродвижения в сравнении с общепринятым методом прямого наблюдения за положением иона в ловушке с использованием УФ камеры высокой чувствительности. Чувствительность данного подхода в точности определения положения иона не хуже 20 нм, что гарантирует режим Лэмба—Дике для захваченного иона.

DOI: 10.31857/S0367676522060205

введение

Оптические стандарты частоты (ОСЧ) крайне полезны в областях, связанных с метрологией частоты (например, измерения времени, длины или переопределения секунды), фундаментальной физикой (например, подтверждение физических теорий, изменение значений фундаментальных физических констант) и некоторыми практическими применениями, такими, как глобальные системы навигации, релятивистская геодезия и т.д. [1]

В настоящее время, ОСЧ являются самыми стабильными и точными стандартами среди всех остальных видов стандартов частоты. Существует две основных группы, лидирующих среди ОСЧ: основанных на одиночных захваченных ионах и нейтральные атомы в оптических решетках – и демонстрирующих долговременную нестабильность частоты на уровне менее чем 10⁻¹⁸ [2–4].

Избыточное движение иона, вызванное ВЧ полем ловушки (так называемое "микродвижение"), возникает из-за смещения иона из седловой точки нулевого потенциала в центре ловушки электростатическим полем. Поэтому, сдвигами частоты, связанными с избыточным микродвижением, нельзя пренебречь. Для решения этой проблемы необходимо применить какой-либо метод подавления электростатических полей. В этой статье описывается такой метод, также называемый методом кросс-корреляции. Этот метод основан на связи эффекта Доплера с движением иона в квадрупольной ВЧ ловушке Пауля [5]. Реализация этого метода, при использовании микроконтроллерной платы серии STM32H7 в качестве счетчика фотонов флуоресценции, дает высокую точность в определении смещения иона и в тоже время проста.

СИСТЕМАТИЧЕСКИЕ СДВИГИ ЧАСТОТЫ

В данном разделе кратко описываются сдвиги частоты часового перехода, вызываемые статическим электрическим полем: эффект Доплера, квадратичный эффект Штарка и квадрупольный сдвиг.

Доплеровский сдвиг

Частота атомного перехода захваченного иона находится под влиянием эффекта Доплера из-за движения иона, описывается как:

$$\frac{\Delta \mathbf{v}_D}{\mathbf{v}_0} = \frac{\mathbf{v} - \mathbf{v}_0}{\mathbf{v}_0} = -\frac{\mathbf{v}}{c}\cos\theta - \frac{\mathbf{v}^2}{2c^2} + O\left(\left(\frac{\mathbf{v}}{c}\right)^3\right), \quad (1)$$

где Δv_D — сдвиг частоты, связанный с эффектом Доплера, относительно несмещенной частоты перехода v_0 , v — смещенная частота перехода, v — абсолютное значение мгновенной скорости иона в лабораторной системе отсчета, *с* — скорость света, θ — угол наблюдения. Член первого порядка — это линейный эффект Доплера, в то время как, второго порядка — релятивистский. Классический эффект Доплера приводит к появлению боковых полос атомного перехода. Релятивистское соотношение второго порядка приводит только к

смещению частоты несущей. Это дает выражение для секулярных частот (которые можно отделить от микродвижения из-за их различной природы) [5]:

$$\frac{\Delta v_D}{v_0} \simeq -\frac{1}{mc^2} \sum_{i=x,y,z} \frac{k_B T_D \left(a_i + q_i^2\right)}{2a_i + q_i^2} + \frac{4}{m} \left(\frac{eq_i E_i}{\left(2a_i + q_i^2\right)\Omega}\right)^2,$$
(2)

где e — элементарный заряд, m — масса иона, k_B — постоянная Больцмана, T_D — доплеровский предел, E_i — электростатическое поле, которое не было скомпенсировано, a_i и dq_i — a- и q-параметры ионной ловушки, Ω — частота поля ловушки (порядка $2\pi \cdot 15$ МГц).

Квадрупольный сдвиг

Другой тип сдвига, зависящий от градиента электрического поля, взаимодействующего с ионом. Частотный сдвиг, являющийся результатом такого взаимодействия с квадрупольным моментом иона, называется квадрупольным сдвигом. Поскольку, амплитуда и симметричность градиента статического электрического поля неизвестна, а методика его определения довольно сложна, имеется возможность измерить квадрупольный сдвиг для различных направлений магнитного поля [6].

Квадратичный эффект Штарка

Так как ион имеет избыточные микродвижения из-за нескомпенсированных электростатических полей и колеблется вокруг точки отличной от центра ловушки, взаимодействие квадрата величины электростатического поля и атомного дипольного момента иона приводит к квадратичному штарковскому сдвигу спектра часового перехода иона. Такое взаимодействие может быть описано, как [7]:

$$h\Delta v_{s} = \left(2\Delta \alpha_{s} + \alpha_{T} \left(3\cos^{2}\beta - 1\right)\right) \frac{E^{2}}{4}, \qquad (3)$$

где $\Delta \alpha_s = \alpha_s(S,1/2) - \alpha_s(D,3/2) - разница скаляр$ ных электрических поляризуемостей уровней $²S_{1/2} и ²D_{3/2}, <math>\alpha_T = \alpha_T(D, 3/2) -$ тензорная поляризуемость уровня ²D_{3/2}, β – угол между статическим магнитным и электрическим полями, *E* – амплитуда электростатического поля.

МЕТОДЫ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ МИКРОДВИЖЕНИЯ (КОНТРОЛЬ СМЕЩЕНИЯ ИОНА)

Наблюдение за положением иона в ловушке с помощью высокочувствительной камеры — это



Детектирование флуоресценции (ФЭУ/камера)

Рис. 1. Сечение ловушки в радиальной плоскости. 4 компенсационных электрода с постоянным напряжением. Два луча охлаждения направленные на ион под углом около 90° позволяют компенсировать микродвижения в почти перпендикулярных направлениях. ФЭУ или камера используются для детектирования флуоресценции иона.

один из наиболее популярных методов. Данный метод имеет ряд недостатков: ограничение разрешения камеры, высокая сложность контроля положения иона в направлении перпендикулярном плоскости матрицы камеры (смещение она может быть обнаружено, когда ион находится вне фокальной плоскости камеры, а величина смещения при этом связана с диаметром изображения иона).

Другой метод детектирования смещения иона – метод кросс-корреляции, основанный на наблюдении эффекта Доплера, вызванного взаимодействием между высокочастотным электрическим полем ловушки и захваченным ионом в цикле охлаждения.

ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО КОМПЕНСАЦИИ МИКРОДВИЖЕНИЯ

Экспериментальная установка

Рисунок 1 показывает схематическое изображение разреза ловушки в радиальной плоскости (на этом рисунке не изображены аксиальные электроды – кольцевые и торцевые). Четыре компенсирующих электрода, на которые подается постоянное напряжение, необходимы для компенсации электростатических полей. Оси *X* и *Z* выбраны

ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ том 86 № 6 2022



Рис. 2. Гистограммы сигналов кросс-корреляции и приближения синусом центров и высот столбцов: гистограмма сигнала без компенсации поля (*a*); с компенсацией поля (*б*). *С* – нормированное количество фотонов, *t* – время прилета фотона.

для удобства компенсации микродвижения при помощи камеры. Изменение напряжения на одном из электродов дает изменение потенциала вдоль оси X или Z на значение, деленное на $\sqrt{2}$.

Фотоэлектронный умножитель используется для регистрации фотонов, испущенных ионом в цикле охлаждения. Сигнал, полученный счетчиком от ФЭУ, является стартовым импульсом для начала счета времени. Остановка счета происходит, когда фаза поля ловушки становится равной нулю. В качестве счетчика выступает отладочная плата Nucleo на базе микроконтроллера серии STM32H7 с таймером высокого разрешения, который имеет триггер захвата входящего сигнала, с частотой тактирования 480 МГц. Поскольку частота работы нашей ловушки $\Omega \approx 15 \, \text{МГц}$, таймер может разрешить временную задержку между событиями получения фотона и событием, когда фаза поля ловушки становится равной нулю. с точностью примерно 480/15 = 32 такта, что дает временное разрешение порядка 67 нс.

Метод кросс-корреляции

Плата STM32 Nucleo использовалась для сбора временных интервалов (которые в действительности являются количеством тактов таймер с частотой тактирования 480 МГц) в массив целочисленных значений на протяжении 0.5 с. В среднем число фотонов, которые излучает в цикле охлаждения ион, было около 14000 с⁻¹. Затем эти данные передаются через USB кабель на программу на ПК, которая строит график. Для получения качественной выборки, мы собирали данные на протяжении около 15 с (около 200000 фотонов были подсчитаны). На рис. 2 можно увидеть статистически собранные данные (гистограмму) и соответствующая аппроксимация синусом вершин столбцов гистограммы. Эти графики представляют начальный этап использования метода кросс-корреляции, когда электростатические поля не скомпенсированы (рис. 2а) и конечный результат (рис. 26), когда они почти полностью устранены. По вертикальной шкале отложены относительные единицы полученные делением общего числа фотонов на среднее значения в каждом столбце. Четыре электрода, описанные в предыдущем разделе, используются для компенсации электростатических полей. Изменением напряжений на электродах можно добиться минимальной амплитуды сигнала кросс-корреляции. К примеру, относительная амплитуда для не скомпенсированных полей и после процедуры компенсации (на рис. 2а и 26 соответственно) синусоидального сигнала 14.4 и 0.7% соответственно, при среднем числе фотонов в столбце около 6000. Данный метод позволяет собирать сколь угодно большое количество фотонов и дает почти неограниченную точность компенсации статических электрических полей. В нашем случае точность ограничивается точностью вольтметра, измеряющего напряжения на компенсационных электродах. (~0.1 В). Поскольку, оси Х и Z повернуты относительно осей, формируемых компенсационными электродами, минимальный шаг напряжения будет $(0.1 + 0.1)/\sqrt{2} \approx 0.141$ В для каждой из осей.

Калибровка кросс-корреляционного сигнала со значением смещения иона

Мы использовали УФ камеру для изначальной калибровки смещения иона с различными значениями амплитуды синусоидального приближе-



Рис. 3. Изменение напряжения (ΔV_X) относительно нулевой точки) в зависимости от смещения иона из центра ловушки Δl (*a*). Кружками показана амплитуда синуса *A* для смещения по оси *X*, квадратами – по оси *Z* (*b*). Прямые линии соответствуют аппроксимации. Зависимость смещения иона из центра ловушки от амплитуды сигнала кросс-корреляции (*в*).

ния сигнала кросс-корреляции. Сначала, необходимо поместить ион в центр ловушки с максимально доступной точностью, ограниченной точностью вольтметров компенсационных электродов. Затем при различных значениях напряжения возможно измерить амплитуду сигнала кросс-корреляции и соответствующую ему величину смещения иона с помощью камеры. Размер пикселя камеры 6.5 × \times 6.5 мкм², увеличение объектива 20 \times дает ограничение 6.5/20 = 0.325 мкм точности метода определения смещения по камере в нашей системе. Рис. За показывает семь точек, соответствующих 0-6 пикселям (на камере матрицы) или 0-1.95 мкм смещения иона из центра ловушки. Наклон аппроксимирующей прямой около 86 нм/В дает около 12 нм на шаг напряжения 0.141 В. Точка нулевого смещения получена с помощью метода кросс-корреляции, остальные – камеры.

Следующий шаг — соотнести эти значения с амплитудой кросс-корреляции, что и отображено на рис. 36. На этом графике показана относительная амплитуда синуса в зависимости от напряжения при значениях, которые не могут быть разрешены при помощи камеры. Наконец, на рисунке 3e изображено смещение иона из центра ловушки при использовании предыдущих двух графиков (рис. 3a и 36). В результате данный метод дает точность определения центра ловушки не хуже, чем 20 нм для осей X и Z, что намного меньше, чем при использовании высокочувствительной камеры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрен метод кросс-корреляции в сравнении с методом компенсации электростатических полей при помощи камеры. При этом возможна только грубая подстройка методом камеры по оси Z, которая зависит от объектива, расстояния до матрицы, глубины резкости и прочих параметров камеры. Для оси X матрица камеры и увеличение объектива ограничивают данный метод, и, в нашем случае, его точность не лучше чем в 325 нм. Но, при использовании вышеописанного метода кросс-корреляции возможно достичь точности не хуже, чем в 20 нм в смысле смещения иона из седловой токи поля ловушки. Это значение дает возможность локализовать иона в режиме Лэмба-Дике с большим запасом точности.

Важным преимуществом данного метода детектирования и компенсации смещения иона в ловушке по сравнению с общепринятым методом при использовании высокочувствительных (и довольно дорогих) ПЗС-камер являются более высокая чувствительность и точность позиционирования (а также дешевизна компонентов для его реализации). В дополнение, при использовании некомпланарных лучей охлаждения, имеющих ненулевые проекции на все три оси ловушки, появляется возможность компенсировать микродвижения иона по всем направлениям.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-32-90135).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hong F.-L. // Meas. Sci. Technol. 2017. V. 28. Art. No. 012002.
- Huntemann N., Sanner C., Tamm C. et al. // Phys. Rev. Lett. 2016. V. 116. Art. No. 063001.
- Cao J., Zhang P., Shang J. et al. // Appl. Phys. B. 2017. V. 123. P. 112.
- Brewer S.M., Chen J.-S., Hankin A.M. et al. // Phys. Rev. Lett. 2019. V. 123. Art. No. 033201.
- Berkland D.J., Miller J.D., Bergquist J.C. // Appl. Phys. V. 83. P. 5025.
- Schneider T. Optical frequencystandard with a single ¹⁷¹Yb⁺ ion. PhD thesis. Hanover: University of Hanover, 2005. 110 p.
- Li Z.S., Svanberg S., Quinet P. et al. // J. Phys. B. 1999.
 V. 32. P. 1731.

Detection and compensation of the excess ion micromotion in the single ion optical frequency standard

N. A. Pavlov^{*a*, *}, S. V. Chepurov^{*a*}

^a Institute of Laser Physics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novovsibirsk, 630090 Russia *e-mail: pna3894@gmail.com

We describe cross-correlation method of detection and compensation of the excess ion micromotion in comparison with conventional method using direct determination of ion position using high sensitive UV camera. Sensitivity of this technique to determine the ion position is notworse than 20 nm what guarantees Lamb– Dicke regime for the trapped ion. УДК 537.86:535.016

ГЕНЕРАЦИЯ ОПТИЧЕСКОЙ СЕТКИ ОПОРНЫХ ЧАСТОТ В ОПТОЭЛЕКТРОННОМ ОСЦИЛЛЯТОРЕ

© 2022 г. В. В. Кулагин^{1, 2, 3,} *, В. В. Валуев^{3, 4}, С. М. Конторов⁵, В. Н. Корниенко², Д. А. Прохоров³, В. А. Черепенин²

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова", Государственный астрономический институт имени П.К. Штернберга, Москва, Россия ²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

"Институт радиотехники и электроники имени В.А. Котельникова Российской академии наук", Москва, Россия

³Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", Москва, Россия

⁴Закрытое акционерное общество Научно-технический центр "Модуль", Москва, Россия

⁵Автономная некоммерческая образовательная организация высшего образования

"Сколковский институт науки и технологий", Москва, Россия

*E-mail: victorvkulagin@yandex.ru Поступила в редакцию 17.01.2022 г. После доработки 07.02.2022 г.

Принята к публикации 21.02.2022 г.

Предложены и исследованы два метода формирования оптической сетки частот в оптоэлектронном осцилляторе. Первый метод основан на использовании многомодового режима работы оптоэлектронного осциллятора, второй базируется на модуляционном расширении линии лазера за счет использования больших индексов модуляции. С помощью численного моделирования исследованы характеристики двух схем.

DOI: 10.31857/S0367676522060175

введение

Радиофотонные технологии бурно развиваются в настоящее время и предоставляют много возможностей для нахождения принципиально новых решений в области формирования и обработки сверхширокополосных СВЧ сигналов. Одним из таких направлений является радиофотонная генерация сеток оптических частот (в англоязычной литературе optical comb, дословный перевод – оптическая гребенка), которая интенсивно исследуется в последнее время. Такие сетки могут применяются в оптических приложениях, кроме того, они позволяют формировать набор одномодовых СВЧ колебаний с низкими фазовыми шумами и могут использоваться во многих устройствах, например, в радиофотонных аналого-цифровых преобразователях [1-3] (см. также обзоры [4, 5]), в генераторах задающих частот для многочастотных зондирующих комплексов [6, 7], в устройствах формирования широкополосных СВЧ сигналов [8], в установках для спектроскопических исследований молекул и др. Обычно в радиофотонных устройствах для генерации оптической сетки частот используется расширение спектра оптической волны при ее модуляции СВЧ колебаниями, поэтому требуется одна или несколько стабильных задающих СВЧ частот, воздействующих на ряд амплитудных или фазовых модуляторов, при помощи которых и формируется вся сетка (см., например, [9, 10]). Для этого используется ультрастабильный генератор СВЧ колебаний, так как фазовые шумы получаемой оптической сетки частот определяются в большой степени стабильностью задающего генератора СВЧ. В то же время все более широкое применение находит оптоэлектронный осциллятор, который также базируется на применении радиофотонных технологий, может перестраиваться в широком диапазоне частот и имеет рекордно низкие шумы [11, 12] благодаря использованию оптического энергоаккумулирующего элемента на основе длинной волоконной линии с высокой эффективной добротностью или высокодобротного оптического микрорезонатора.

В литературе предложены различные схемы синхронизации частотных мод импульсных лазеров по выходному сигналу оптоэлектронного ос-

циллятора (см., например, [13]), что приводит к улучшению стабильности оптической гребенки частот, формируемой лазером. При этом объединение оптоэлектронного осциллятора и импульсного лазера существенно усложняет установку, формирующую оптическую гребенку. Кроме того, в такой объединенной системе нет возможности полностью контролировать параметры гребенки, в частности расстояние между линиями, количество линий в спектре, неравномерность их амплитуд и др. В то же время оптоэлектронный осциллятор уже включает устройство, способное формировать оптическую гребенку при определенных условиях, - амплитудный модулятор. Поэтому исследование возможности использования оптоэлектронного осциллятора в качестве генератора оптической сетки частот представляет несомненный интерес, что и является целью настояшей статьи.

В работе предложены и исследованы два метода формирования оптической гребенки частот в оптоэлектронном осцилляторе. Первый метод основан на использовании многомодового режима работы оптоэлектронного осциллятора, реализуемого с помощью полосового фильтра СВЧ высокого порядка. В такой системе формируются неэквидистантные оптическая и СВЧ гребенки, которые могут перестраиваться по частоте, но расстояние между линиями регулировать невозможно, так как частоты линий определяются фазо-частотной характеристикой фильтра. Общая ширина спектра гребенки ограничивается полосой фильтра и также не регулируется.

Второй метод базируется на модуляционном расширении линии лазера за счет использования больших индексов модуляции. В этом случае вместо гребенки СВЧ формируется одиночная линия (как в стандартной схеме оптоэлектронного осциллятора [11, 12]), а оптическая гребенка генерируется за счет образования большого количества боковых линий в модуляторе. При этом все параметры гребенки можно контролировать, изменяя частоту лазера, среднюю частоту полосы пропускания фильтра СВЧ, а также величину индекса модуляции.

С помощью численного моделирования исследованы характеристики двух схем, а также определены параметры формируемой оптической гребенки частот и СВЧ колебаний. Численные моделирования позволяют исследовать сильно нелинейные и многомодовые режимы работы, что даст возможность в дальнейшем разработать адекватные аналитические модели исследованных систем.

СХЕМА ОПТОЭЛЕКТРОННОГО ОСЦИЛЛЯТОРА С ВЫВОДОМ ФОРМИРУЕМОГО ОПТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Для численного исследования характеристик оптоэлектронного осциллятора использовалась традиционная одноконтурная схема [11, 12], при этом для вывода модулированного оптического излучения к схеме после амплитудного модулятора добавлен оптический выход (рис. 1а). Эллипсом показана петля обратной связи (замкнутый цикл), необходимая для возникновения устойчивой генерации. Оптическое поле непрерывного лазера модулируется СВЧ сигналом в амплитудном модуляторе Маха-Цандера, после которого модулированная оптическая волна входит в волоконную линию, осуществляющую задержку сигнала в реальном времени, а затем поступает на фотодетектор. Снимаемый с фотодетектора сигнал усиливается и проходит через полосовой фильтр СВЧ для выделения преимущественного участка спектра формирующегося сигнала. С выхода СВЧ фильтра микроволновой сигнал поступает на амплитудный модулятор, и петля замыкается.

Необходимо отметить, что в линии задержки (ЛЗ) не происходит накопления сигнала как в оптическом резонаторе, там в каждый момент времени существует только одна бегущая оптическая волна, принадлежащая выполняемому циклу, причем волны, соответствующие разным циклам, не смешиваются. Это позволяет проводить численное моделирование схемы по каждому циклу независимо. Если петлевой коэффициент усиления больше единицы (порог возбуждения), амплитуда СВЧ сигнала растет от цикла к циклу, пока не начнется его ограничение существующими в системе нелинейностями, как и в любом генераторе. Такие нелинейности могут быть связаны с фотодетектором, усилителем или фильтром СВЧ, другими элементами схемы и обычно определяются их техническими характеристиками. В нашем случае в моделированиях учитывалась только принципиальная нелинейность, которую невозможно исключить технически – нелинейность амплитудного модулятора Маха-Цандера.

В численных моделированиях длина последовательности данных (длительность сигнала, циркулирующего в контуре оптоэлектронного осциллятора) определялась длиной линии задержки, при этом для простоты считалось, что другие элементы вносят исчезающе малую задержку сигнала в реальном времени. После прохождения каждого замкнутого цикла сигнал в контуре изменялся, часть его выводилась и пристыковывалась к выходному сигналу, полученному в результате прохождения предыдущих циклов, что приводило к увеличению длины последовательности выходного сигнала после прохождения каждого



Рис. 1. Схема одноконтурного оптоэлектронного осциллятора с оптическим выходом (*a*) и характерные спектральные плотности генерируемого сигнала: общий вид линии генерации (*б*), увеличенная центральная часть спектра (*в*).

цикла. Таким образом, выходной сигнал в моделированиях является объединением во времени сигналов, полученных в контуре оптоэлектронного осциллятора в результате прохождения всех циклов.

Математическая модель основана на динамических уравнениях для элементов, используемых в схеме (лазер, модулятор, фотодетектор, фильтры, делители и т.д.), при этом моделирование внутри каждого цикла проводилось последовательно для всех элементов, входящих в схему на рис. 1*а*. Таким образом, сначала входной сигнал в каждом цикле преобразовывался в соответствии с выражением (4) из [14], после прохождения линии задержки операция фотодетектирования определялась выражением (11) и добавлением дробового шума и т.д. до замыкания петли. Источники шумов включали частотный и амплитудный шумы лазера, дробовой шум фотодетектирования, тепловые и другие шумы (см., например, [14]). Для разработки численного кода использовался программный комплекс МАТЛАБ.

Характерные спектральные плотности выходного сигнала в оптоэлектронном осцилляторе, работающем в одномодовом режиме, через 1100 циклов после начала генерации приведены на рис. 16 и 1в (увеличенный вид основной линии). Для фильтрации СВЧ сигнала использовался фильтр Баттерворта 4 порядка с полосой пропускания от 10 до 13 ГГц. Петлевой коэффициент усиления выбирался порядка единицы, время задержки сигнала в оптоволоконной линии составляло 100 нс. Спектр колебаний на рис. 16 состоит из многих близких линий. Их возникновение связано с задержкой сигнала в реальном времени в ЛЗ, длина которой определяет расстояние между этими линиями — оно равно 10 МГц для времени задержки сигнала 100 нс (см. увеличенный вид центральной линии спектра и двух боковых линий на рис. 1*в*). Центральная линия на 25 дб выше соседних линий, при этом все линии превышают уровень шума более, чем на сто децибел. Огибающая спектра, представленного на рис. 16, тождественна спектру сигнала, циркулирующего в контуре (вычисленного по одному циклу).

Спектральная плотность оптического выходного сигнала включает в этом режиме работы оптоэлектронного осциллятора высокую центральную моду и несколько боковых мод с обеих сторон, число которых зависит от коэффициента петлевого усиления (нелинейности работы амплитудного модулятора), причем высота боковых мод быстро убывает с увеличением их номера. Первые боковые моды являются рабочими, так как именно они хранят информацию о характеристиках СВЧ сигнала в контуре и восстанавливают этот сигнал на выходе фотодетектора после гетеродинирования с оптическим полем лазера. Остальные моды являются паразитными и возникают из-за нелинейности процесса модуляции.

МНОГОМОДОВЫЙ РЕЖИМ В ОПТОЭЛЕКТРОННОМ ОСЦИЛЛЯТОРЕ

Перевести оптоэлектронный осциллятор в многомодовый режим работы возможно, используя полосовой фильтр СВЧ высокого порядка, т.е. состоящий из многих звеньев. В этом случае фазо-частотная характеристика фильтра будет иметь достаточно широкий диапазон сдвига фазы проходящего сигнала в полосе прозрачности в зависимости от частоты, который будет намного больше 2π . В результате будут существовать точки на разных частотах, в которых обеспечивается одинаковый набег фазы при обходе контура оптоэлектронного осциллятора, то есть окажется в принципе возможна одновременная генерация колебаний с этими частотами, а общая ширина спектра гребенки будет ограничена полосой фильтра. В моделированиях использовался фильтр Баттерворта 200 порядка, включающий сто звеньев, его фазочастотная характеристика представлена на рис. 2а. Весь диапазон изменения фазы в полосе прозрачности (от 8 до 40 ГГц) составляет более, чем 190 радиан, то есть потенциально возможна генерация до 30 линий. Спектральная плотность СВЧ сигнала на выходе оптоэлектронного осциллятора представлена на рис. 26. В спектре наблюдается 25 линий, остальные пять оказываются на уровне шумов и ниже, так как на краях полосы прозрачности условия генерации оказываются

более жесткими из-за уменьшения петлевого коэффициента усиления (полоса фильтра определяется по уровню -3 дБ). Кроме того, видна сильная неэквидистантность линий, а расстояния между соседними линиями различаются в несколько раз. Это связано с нелинейностью фазо-частотной характеристики фильтра. Действительно, линии формируются в тех частотных точках, в которых сдвиг фазы сигнала отличается на 2π . Согласно рис. 2a наибольшей нелинейностью фазо-частотная характеристика фильтра обладает на низких частотах (сильнее меняется с частотой), в результате генерируемые линии расположены более близко. Наиболее равномерный спектр приходится на область вблизи средней частоты фильтра, где линейность наилучшая и расстояние между соседними линиями меняется слабо.

На рис. 2*в* представлена спектральная плотность оптического поля на выходе модулятора Маха—Цандера. Частота лазера в моделированиях выбрана равной $2 \cdot 10^{11}$ Гц из-за ограниченной вычислительной мощности серверов. Слева и справа от линии лазера видны гребенки частот, структуры которых зеркальны относительно частоты лазера, что объясняется свойствами амплитудной модуляции оптического поля. На рис. 2*е* показана правая гребенка в увеличенном виде, красным эллипсом выделено 13 линий с неравномерностью амплитуды менее 13 дБ. Крайние линии в гребенке оказываются на 40–50 дБ ниже центральной линии.

На рис. 2∂ представлена сформированная гребенка СВЧ при использовании фильтра 60 порядка (30 секций в фильтре), при этом полоса пропускания фильтра имеет протяженность от 28 до 40 ГГц. В этом случае диапазон изменения фазы фильтра составляет порядка 70 радиан, в результате генерируется всего семь линий с неравномерностью амплитуд менее 12 дБ (для шести линий из них неравномерность составляет менее 7 дБ), крайние линии опять не выходят за уровень шума. Оптическая гребенка частот повторяет структуру гребенки СВЧ.

Исследованный выше метод генерации оптической и СВЧ гребенок частот с помощью оптоэлектронного осциллятора относительно несложно реализовать практически, кроме того, гребенки могут быть перестраиваемыми по частоте, если среднюю частоту фильтра можно менять. Однако расстояние между линиями регулировать будет значительно труднее, поскольку структура фильтра фиксирована. Кроме того, сильная неэквидистантность формируемых гребенок, а также жесткая зависимость частот генерируемых линий от характеристик фильтра СВЧ ограничивают применение этого метода. Действительно, тепловые уходы и флуктуации параметров фильтра могут



Рис. 2. Формирование СВЧ и оптической сеток частот в оптоэлектронном осцилляторе с фильтром Баттерворта, включающем 100 секций: фазо-частотная характеристики фильтра СВЧ (*a*); спектральная плотность формируемого колебания СВЧ (*b*); спектральная плотность выходного оптического сигнала (*b*); увеличенный вид правой боковой полосы оптического спектра (*c*); гребенка СВЧ, сформированная при использовании фильтра Баттерворта, включающего 30 секций (*d*). Красным эллипсом выделено 13 линий с неравномерностью амплитуды менее 13 дБ.

существенно менять генерируемые частоты, приводя к нестабильности выходного сигнала, что может препятствовать применению сформированных линий гребенок в качестве опорных.

МОДУЛЯЦИОННОЕ РАСШИРЕНИЕ ЛИНИИ ЛАЗЕРА ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ГРЕБЕНКИ ЧАСТОТ

Другой метод формирования гребенки частот в оптоэлектронном осцилляторе может быть основан на модуляционном расширении линии лазера за счет использования больших индексов модуляции. Простейшая схема включает всего один амплитудный модулятор Маха–Цандера с двумя СВЧ входами [8, 9]. В этой схеме частоты модулирующих колебаний должны быть одинаковыми, а разность амплитуд и постоянный фазовый сдвиг между плечами связаны определенным соотношением для обеспечения малой неравномерности амплитуд линий [9]: $\Delta A \pm \Delta \theta = n\pi + \pi/2$, где ΔA – полуразность индексов модуляции плеч, а $\Delta \theta$ — полуразность постоянных сдвигов фаз в плечах. В этом случае неравномерность амплитуды гребенки, формируемой в одном плече, компенсируется противоположной неравномерностью в другом плече. Максимальное число линий формируется, когда каждое слагаемое в левой части этого соотношения равно $\pi/4$.

Для использования модулятора с двумя CBЧ входами в оптоэлектронном осцилляторе выходной сигнал полосового фильтра должен быть поделен в нужной пропорции на две части, которые будут использоваться для модуляции оптических волн в плечах. В численных моделированиях использовался такой же фильтр, как и при получении спектров на рис. 1, но время задержки сигнала в ЛЗ составляло только 10 нс (расстояние между линиями, связанными с наличием ЛЗ, 100 МГц). Спектральные плотности оптических и CBЧ сигналов приведены для индексов модуляции $A_1 = 2$, $A_2 = 3.6$ на рис. За и Зв. Красным эллипсом на рис. За выделены 7 линий в спектре, неравномер-



Рис. 3. Спектральные плотности выходного оптического поля модулятора (*a*, *e*) и СВЧ колебания (*e*, *d*) для индексов модуляции в плечах модулятора Маха–Цандера с двумя входами СВЧ, равных 2 и 3.6 (*a*–*e*) и 8 и 9.6 (*e*, *d*). Красным эллипсом на панели (*a*) выделены 7 линий в спектре, неравномерность амплитуд которых порядка 3 дБ. На панели (*e*) 11 линий, выделенных красным эллипсом, имеют неравномерность амплитуд менее 4 дБ, а зеленым выделено 19 линий с неравномерностью амплитуд менее 7 дБ.

ность амплитуд которых порядка 3 дБ. Увеличенный вид трех линий в центре спектра показан на рис. 36. Видно, что центральная линия окружена линиями, связанными с ЛЗ, и выше их приблизительно на 35 дБ. Линия СВЧ сигнала на рис. 3*в* также окружена линиями, связанными с ЛЗ, но превышает их уже на 80 дБ, т.е. в этом случае дополнительная селекция линий не требуется.

На рис. 3e и 3d представлены спектральные плотности оптических и CBЧ сигналов для индексов модуляции $A_1 = 8$; $A_2 = 9.6$. Здесь формируется оптическая гребенка, содержащая больше линий: 11 линий, выделенных красным эллипсом, имеют неравномерность амплитуд менее 4 дБ, а зеленым выделено 19 линий с неравномерностью амплитуд менее 7 дБ. Частота генерации CBЧ колебаний определяется CBЧ фильтром и в данном случае составляет 11.3 ГГц, в результате общая ширина гребенки оказывается порядка 220 ГГц. Высота центральной линии в спектре колебаний CBЧ на 100 дБ превышает высоту соседних линий. Таким образом, этот метод формирования гребенки частот в оптоэлектронном генераторе позволяет полностью контролировать все параметры гребенки: средняя частота оптического спектра опеределяется частотой лазера, расстояние между линиями гребенки — средней частотой полосы пропускания фильтра СВЧ, а количество линий амплитудами сигналов, подаваемых на модулятор, т.е. все характеристики оптической гребенки можно перестраивать в случае необходимости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, предложены и исследованы два метода формирования оптической гребенки частот в оптоэлектронном осцилляторе. Первый метод основан на применении полосового фильтра СВЧ высокого порядка, переводящего оптоэлектронный осциллятор в многомодовый режим работы. В этом случае оптическая и СВЧ гребенки могут перестраиваться по частоте, но расстояние между линиями регулировать невозможно. Общая ширина спектра гребенки также не регулируется, так как полностью определяется полосой фильтра. Кроме того, сильная неэквидистантность формируемых гребенок, а также жесткая зависимость частот генерируемых линий от характеристик фильтра СВЧ ограничивают применение этого метода.

Второй метод базируется на модуляционном расширении линии лазера за счет использования больших индексов модуляции. В простейшем случае потребуется замена обычного амплитудного модулятора Маха—Цандера на модулятор с двумя СВЧ входами и подстройка амплитуд модулирующих сигналов в плечах. В этой схеме генерируется СВЧ линия, которая уже не требует дополнительной селекции мод, а все параметры гребенки можно контролировать, изменяя частоту лазера, среднюю частоту полосы пропускания фильтра СВЧ, а также амплитуды сигналов, подаваемых на плечи модулятора.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проекты № 19-29-06108 и № 20-07-00768).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cherepenin V.A., Kontorov S.M., Kulagin V.V. et al. // Proc. 48th EuMC. (Madrid, 2018). P. 796.

- 2. Кулагин В.В., Валуев В.В., Конторов С.М. и др. // Труды КрыМиКо'2018. Т. 6. (Севастополь, 2018). С. 1515.
- 3. *Кулагин В.В., Валуев В.В., Конторов С.М. и др. //* Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 1. С. 67.
- 4. Valley G.C. // Opt. Expr. 2007. V. 15. No. 3. P. 1955.
- 5. *Стариков Р.С.* // Усп. соврем. радиоэлектрон. 2015. № 2. С. 3.
- 6. *Rohling H.* OFDM concepts for future communication systems. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2011.
- *Ellinger J. et al.* // Radar Sonar & Navigation IET. 2017.
 V. 11. No. 3. P. 444.
- Кулагин В.В., Валуев В.В., Конторов С.М. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 85. № 1. С. 91; Kulagin V.V., Valuev V.V., Kontorov S.M. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2021.V. 85. No. 1. Р. 70.
- Sakamoto T., Kawanishi T., Izutsu M. // Opt. Lett. 2007. V. 32. No. 11. P. 1515.
- Zhou X., Zheng X., Wen H. et al. // Opt. Commun. 2014. V. 313. P. 356.
- 11. Yao X.S., Maleki L. // Electron. Lett. 1994. V. 30. P. 1525.
- 12. Maleki L. // Nature Photon. 2011. V. 5. No. 12. P. 728.
- Yao X.S., Davis L., Maleki L. // J. Light. Technol. 2000. V. 18. No. 1. P. 73.
- 14. Валуев В.В., Гуляев Ю.В., Конторов С.М. и др. // Радиотехн. и электрон. 2018. Т. 63. № 9. С. 1020; Valuev V.V., Gulyaev Yu.V., Kontorov S.M. et al. // J. Commun. Technol. 2018. V. 63. No. 9. Р. 1080.

Optical reference frequency net generation in optoelectronic oscillator

V. V. Kulagin^{*a*, *b*, *c*, *, V. V. Valuev^{*c*, *d*}, S. M. Kontorov^{*e*}, V. N. Kornienko^{*b*}, D. A. Prokhorov^{*c*}, V. A. Cherepenin^{*b*}}

^a Sternberg State Astronomical Institute, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia
 ^b Kotelnikov Institute of Radioengineering and Electronics of Russian Academy of Sciences, Moscow, 125009 Russia
 ^c National Research Nuclear University MEPhI, Moscow, 115409 Russia
 ^d Research Centre "Module", Moscow, 125190 Russia

^e Skolkovo Institute of Science and Technology, Skolkovo, 121205 Russia *e-mail: victorvkulagin@yandex.ru

Two methods of forming an optical frequency net in an optoelectronic oscillator are proposed and investigated. The first method is based on the use of a multimode regime of operation in an optoelectronic oscillator, the second is based on the modulation expansion of the laser line due to the use of large modulation indices. The characteristics of the two schemes are studied using numerical simulation. УДК 535.015

ФРАКТАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ХИРАЛЬНЫХ ДЕНДРИТОВ

© 2022 г. Д. Д. Ружицкая^{1,} *, Ю. В. Рыжикова¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова", физический факультет, Москва, Россия

> **E-mail: dariaruzh@yandex.ru* Поступила в редакцию 17.01.2022 г. После доработки 07.02.2022 г. Принята к публикации 21.02.2022 г.

Предложен новый алгоритм расчета конфигурации дендритных кластеров, основанный на модификации модели диффузии, ограниченной агрегацией. Предложенный алгоритм позволяет учитывать влияние внешнего магнитного поля и взаимодействия частиц в процессе роста фрактального дендрита. Изучено влияние приложенного внешнего поля на морфологию кластера. Проанализирована устойчивость фрактальных свойств полученных кластеров на основе преобразования Фурье.

DOI: 10.31857/S0367676522060229

введение

В настоящее время активно ведется изучение различных свойств дендритных объектов. Связано это с тем, что дендритный тип пространственных распределений наночастиц получил большее распространение в различных приложениях [1, 2]. Особую актуальность имеют медицинские приложения в области внедрения новых разработок средств инкапсулирования и доставки лекарственных веществ с помощью частиц-носителей. Сильно разветвленные дендритные структуры часто проявляются в таких процессах как рост колоний бактерий. пробой диэлектрика. ячейке Хеле-Шоу, росте жидких кристаллов, электроосаждении и др. [2-6]. Дендриты относятся к отдельной группе фракталоподобных структур, которые не обладают фрактальностью пространственных фурье-спектров [2, 6].

Одно из общих описаний процесса роста дендритных систем основано на модели диффузии, ограниченной агрегации (ДОА, также известная как модель Виттена-Сандера) [7]. В рамках классического алгоритма ДОА рост кластера происходит следующим образом. Пространство роста разбивается на решетку, в центр которой помещается первая частица (затравка). Затем, на некотором расстоянии от затравочной частицы другая частица начинает свое движение по случайной траектории до тех пор, пока не окажется в соседней с затравкой сетке. При этом, блуждающая частица может с равной вероятностью перемещаться вверх, вниз, право или лево по решетке. Процесс повторяется до тех пор, пока N частиц не образуют кластер. Более подробно детали алгоритма ДОА и ряд модификаций и можно найти в [7, 8]. Однако, несмотря на свое широкое распространение классическая модель ДОА не способна объяснить влияние внешних факторов на морфологию кластера, так как реальные процессы роста кластеров сложны и включают множество составляющих (электрические поля, концентрация частиц, размеры, взаимодействие частиц между собой и др.). Например, в экспериментальных работах [5, 9] показано, что наличие внешнего магнитного поля приводит к изменению формы кластера: происходит закручивание его ветвей по спирали, в соответствии с направлением приложенного поля.

Целью данной работы является разработка нового алгоритма расчета конфигурации двумерного дендритного кластера под влиянием внешнего магнитного поля и анализ его фрактальных свойств. В представленной работе рассматривается воздействие внешнего магнитного поля на фрактальную размерность кластера. Также анализируется устойчивость пространственных спектров таких кластеров.

В работе разработана расчетная двумерная модель для изучения процессов самоорганизации структур фрактальных кластеров дендритов, сформированных под действием множества случайных факторов. Полученные результаты исследования фрактальных свойств в характеристиках дендритов указывают на дополнительные диагностические возможности фрактальных методов для широкого класса стохастических структур.

МОДЕЛЬ ОБРАЗОВАНИЯ ХИРАЛЬНЫХ КЛАСТЕРОВ

Формирование дендритного кластера происходит в рамках модификации модели ДОА с учетом влияния внешнего магнитного поля. Модель позволяет воспроизвести дендритные кластеры с "закрученной" морфологией, экспериментальная реализация которых приведена в [9, 10]. В тонкую электролитическую ячейку добавляется раствор соли цинка (кроме цинка так же используются растворы серебра, железа, кобальта), затем ячейка помещается в магнитное поле, таким образом, чтобы направление поля было перпендикулярно току в ячейке.

Расчет конфигурации дендритного кластера под действием приложенного внешнего поля происходит по следующему алгоритму, проиллюстрированному на рис. 1.

1. Задается область роста будущего кластера, которая представляет собой окружность радиуса R_{gen} (эквивалент электролитической ячейки). Первая частица (затравка) помещается в центр этой ячейки. В представленной работе $R_{gen} = 2048d$, где d – диаметр одной частицы. Если происходит расчет кластера, состоящего из частиц разного размера, то d представляет собой средний размер частиц. Также, каждая из частиц обладает одина-ковым зарядом q, принятым за единицу в модельной системе.

2. На окружности R_{gen} случайным образом выбирается точка, из которой начинает свое движение новая частица. Блуждающая частица может перемещаться в случайном направлении внутри ячейки, а при столкновении со стенкой ячейки "отскакивает" в обратном направлении. Для каждого шага перемещения частица имеет четыре взаимно перпендикулярных возможных направлений движения (см. рис. 1, возможные направления *t* показаны стрелками). Эти направления на каждом шаге случайным образом поворачиваются на угол $\alpha = 0 - 2\pi$ (выбор α происходит с помощью генератора случайных чисел).

Выбор направления перемещения частицы с учетом внешних факторов основан на задании частично упорядоченного движения по направлению к сформированному кластеру. В представленном алгоритме это направление определяется согласно алгоритму Метрополиса, который позволяет выбрать направление движения частицы с минимальным изменением энергии [11, 12]. В рамках этого алгоритма, для каждого возможного перемещения *t* вычисляется вероятность перемещения $p_t = \exp(-\Delta U_t)$ [11]. Здесь, $\Delta U = U(\vec{r}_i) - U(\vec{r}_i)$, где $U(\vec{r}_i)$ – энергия частицы в текущем положении, $U(\vec{r}_i)$ – энергия, которую приобретет частица при перемещении в одно из возможных положений t = 1-4 (см. рис. 1). Энергия частицы в каждом



Рис. 1. Иллюстрация работы алгоритма. R_{gen} – граница роста кластера, s_1 – крупный шаг перемещения, t_i – возможные направления перемещения, α – угол поворота направлений перемещения, R_1 – область, после которой происходит смена шага на s_2 . 1 – Положение, которое заняла частица спустя п шагов, 2 – ожидаемое перемещение частицы, 2' – введенное отклонение перемещения частицы на угол θ .

положении складывается из двух составляющих $U(\vec{r_i}) = U_{elect}(\vec{r_i}) + U_{mag}(\vec{r_i})$, где $U_{elect}(\vec{r_i})$ — потенциальная энергия между движущейся частицей и сформированным кластером. $U_{mag}(\vec{r_i})$ – энергия между заряженной частицей и внешним магнитным полем, приложенным перпендикулярно плоскости движения частиц (характеризуется силой Лоренца). Вычисление ΔU производится для каждого из возможных направлений t на текущем шаге, а затем вычисляются вероятности *p*_t. Далее, согласно алгоритму Метрополиса выбирается случайное перемещение t [11]. Если $\Delta U_t < 0$ в выбранном направлении, то перемещение выполняется. Если $\Delta U_t > 0$, то перемещение выбирается согласно наибольшей вероятности р₁. Такой выбор перемещения частицы является ключевым отличием от оригинальной модели ДОА, в которой частица имела равную вероятность перемещения в любом направлении [7, 8].

В процессе перемещения по ячейке роста частица под действием магнитного поля изменяет свою траекторию. В процессе расчета движения частицы под действием силы Лоренца может возникнуть ситуация, когда движение частицы станет ограниченным в определенной области и они перестанет двигаться по направлению к кластеру, то есть произойдет ее зацикливание. Чтобы избе-



Рис. 2. Кластер, выращенный в рамках предложенной модели дендритного роста. Дендрит содержит в себе N = 10000 неоднородных частиц. Величина приложенного поля, оказывающего влияние на процесс роста и приложенного по направлению перпендикулярно от наблюдателя, составляет 0.2 Тл. На вставке показана увеличенная ветвь дендрита.

жать такого зацикливания в представленном алгоритме предлагается использовать небольшое отклонение θ , обусловленное наличием силы Лоренца после каждых *n* шагов блуждающей частицы. Пример этого отклонения показан на рис. 1. При ожидаемом перемещении частицы в положение из положения 1 в положение 2, она искусственно отклоняется на угол θ в соответствии с направлением приложенного магнитного поля и занимает положение 2' из которого продолжает свое движение до присоединения к кластеру.

В общем случае n может быть выбрано произвольно. В ходе серии экспериментов было выбрано n = 100. При данном значении n частица не зацикливается в узкой области, а наличие такого отклонения не оказывает влияния на морфологию выращенного кластера.

Таким образом движение частицы продолжается до тех пор, пока она не коснется затравочной или уже присоединенной к кластеру.

3. В целях оптимизации расчетного времени алгоритма вводится условие переменных границ. До тех пор, пока расстояние между блуждающей частицей и кластером *R* находится в интервале от $[R_{gen}, R_1 = 512d]$ частица движется с шагом $s_1 = 10d$. Как только *R* становится меньше R_1 частица пере-

мещается с шагом $s_2 = 0.1d$. Указанные значения шагов *s* и R_1 выбраны на основе проведенных серий тестов по оптимизации работы алгоритма.

4. Шаги 2–3 повторяются для каждой последующей блуждающей частицы. Ограничивающим фактором роста в представленном алгоритме является число частиц N, образующих кластер. На рис. 2 показан кластер, состоящий из 10000 частиц, имеющих разный размер и выращенный под влиянием внешнего магнитного поля 0.2 Тл, приложенным перпендикулярно от наблюдателя.

Таким образом, предложен простой способ построения 2D-фрактального кластера дендритов, сформированного в процессе самоорганизации частиц с использованием агрегационных моделей частица—кластер. Реализованный алгоритм основывается на задании частично упорядоченного движения частиц под влиянием внешнего магнитного поля.

ОЦЕНКА ФРАКТАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ДЕНДРИТОВ

Полученные в рамках предложенной нами модели дендритные кластеры были проанализированы с применением аппарата фрактального анализа. Его ключевой количественной характеристикой является фрактальная размерность. Для определения фрактальной размерности дендритных образований использовались три способа: массовый (кластерный) [13], клеточный [8, 14] и метод, основанный на фурье-преобразовании [14, 15]. Все реализации предлагаемых методов определения фрактальной размерности были предварительно протестированы на строгих математических фракталах, таких, как фрактал Вичека, снежинка Коха, множество Жулиа и др. [14, 15].

Результаты проведенного исследования показаны на рис. 3. В случае, когда магнитное поле отсутствует (B = 0 Тл) формируются кластеры со средним значением фрактальной размерности D = 1.71 (с погрешностью, обусловленной выбранным методом определения), что согласуется с известными литературными данными [6-8]. Заметим, что случай отсутствия магнитного поля позволяет получить кластеры, формирующиеся в рамках классической модели ДОА. В этом случае алгоритм представляет собой расширенную модификацию координатной модели, представленной ранее в работе [6]. Отметим, что метод, основанный на определении фрактальной размерности с помощью Фурье-преобразования, как правило, дает заниженную оценку. Напротив, клеточный метод определения фрактальной размерности дендритов приводит к завышенной оценке.

При приложении внешнего магнитного поля и появления хиральности в структуре дендрита его фрактальная размерность начинает возрастать.


Рис. 3. Изменение фрактальной размерности кластеров, полученных при различном значении приложенного внешнего магнитного поля (*a*). *В* – Величина приложенного магнитного поля, Тл; D_{cell} – фрактальная размерность, определяемая клеточным способом; D_{mass} – кластерная фрактальная размерность; D_f – фрактальная размерность, определенная с помощью фурье-преобразования. Данные усреднены по 10 реализациям кластеров. Кривая 4 соответствует изменению фрактальной размерности пространственного Фурье-спектра рассматриваемых кластеров. Сравнение получаемых кластеров в рамках модели ДОА [6] и кластеров, полученных в рамках представленного алгоритма с экспериментальными из работы [9] (*б*). Магнитное поле *B* = 0.2 Тл приложено перпендикулярно на наблюдателя. Внешний вид типичного фурье-спектра дендритного кластера (*в*).

Причем чем выше значение приложенного поля, тем более сильные искажения проявляются в структуре кластера. Так, при высоком значении приложенного поля ветви дендрита начинают закручиваться по спирали, а в отдельных случаях способны вырождаться в игольчатые структуры (экспериментальная реализация показана в [10]). Примеры морфологии дендритов показаны на вставках на рис. Зб и качественно согласуются с экспериментальными результатами в работах [9, 10]. Анализируемые структурные изменения дендритных образований находят отражение в изменении их фрактальной размерности. Имеется тенденция к ее росту, одновременно с увеличением приложенного внешнего поля. Это обусловлено тем, что при закручивании ветви кластера начинают занимать большее пространство ячейки, в которой осуществляется процесс роста.

Также, установлено, что хотя фурье-спектр дендритных кластеров не обладает выраженной фрактальностью, он остается устойчивым по форме к изменениям морфологии кластера (кривая 4 на рис. 3). Типичный вид пространственного фурье-спектра кластера показан на рис. 3*в*. Кроме того, характерное значение фрактальной размерности этого спектра соответствует, полученным ранее значениям $D_{fft} \sim 1.5$ для дендритных кластеров без искажений в морфологии [2, 6].

На основе проведенных нами научных исследований устойчивости спектральных характеристик анализируемых дендритных образований подтверждена эффективность и универсальность фрактальных методов анализа, являющихся важной составляющей интеграционных процессов в современной науке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанная модель позволяет получать кластеры с учетом влияния внешних факторов, что расширяет представления об особенностях формообразования фрактальных дендритов. Влияние внешнего магнитного поля приводит к проявлению хиральности в кластерах, которая проявляется в искажении морфологии дендрита в виде спирального "закручивания" ветвей в направлении приложенного внешнего поля. В дальнейшей работе мы планируем исследовать влияние других факторов, оказывающих влияние на морфологию кластера в реальных условиях (концентрация частиц, температурный градиент, частицы, обладающие разным зарядом и др.)

Анализ дендритов на основе использования фрактальной размерности позволяет выявить наличие внешнего фактора, оказывающего влияние на рост и морфологию формируемого кластера. Таким образом, фрактальная параметризация может быть использована для выявления структурных особенностей дендритных кластеров различной природы. Также продемонстрирована устойчивость пространственных фурье-спектров дендритов к изменению их морфологии. Полученные результаты позволяют усовершенствовать методы диагностики. Для диагностических приложений полезно установить устойчивую связь между фрактальностью структур дендритов и их спектральными характеристиками, например картинами дифракции. Полученные фрактальные закономерности могут использоваться при постановке и решении обратной задачи о соответствии регистрируемых световых полей определенным формам кластерных структур дендритных образований, а также для уточнения описания электрофизического механизма взаимодействия частиц, составляющих дендрит.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Гридчина В.В., Короленко П.В., Рыжикова Ю.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2015. Т. 79. № 12. С. 1691; Gridchina V.V., Korolenko P.V., Ryzhikova Yu.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2015. V. 79. No. 12. Р. 1480.

- 2. Короленко П.В., Косырев А.В., Ружицкая Д.Д. и др. // ФОП. 2021. Т. 10. С. 62.
- Tokita R., Katoh Y., Maeda T. et al. // J. Phys. Soc. Japan. 2009. V. 78. Art. No. 074005.
- Ciuchi F., Sorriso-Valvo L., Mazzulla A., Redondo J.M. // Eur. Phys. J. E. 2009. V. 29. P. 139.
- 5. Ní Mhíocháin T.R., Hinds G., Martin A. et al. // Electrochim. Acta. 2004. V. 49. P. 4813.
- Ружицкая Д.Д., Рыжикова Ю.В., Рыжиков С.Б. // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 11. С. 1512; Ruzhitskaya D.D., Ryzhikova Yu.V., Ryzhikov S.B. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. No. 11. Р. 1375.
- Witten T.A., Meakin P. // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. P. 5632.
- 8. *Meakin P.* Fractals, scaling and growth far from equilibrium. Cambridge University Press, 1998.
- Bodea S., Ballou R., Molho P. // Phys. Rev. E. 2004. V. 69. Art. No. 021605.
- Mogi I., Kamiko M. // J. Cryst. Growth. 1996. V. 166. P. 276.
- 11. Luijten E. Introduction to cluster Monte Carlo algorithms. Springer Verlag, 2007.
- Cronemberger C.M., Sampaio L.C. // Phys. Rev. E. 2006. V. 73. Art. No. 041403.
- 13. Feder J. Fractals. Springer, 1988.
- 14. Russ J.S. Fractal surfaces. Springer, 1994.
- Florindo J.B., Bruno O.M. // Chaos Solitons Fractals. 2011. V. 44. No. 10. P. 851.

Fractal properties of chiral dendrites

D. D. Ruzhitskaya^{*a*, *}, Yu. V. Ryzhikova^{*a*}

^a Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia *e-mail: dariaruzh@yandex.ru

A new algorithm for calculating the configuration of dendritic clusters based on a modification of the diffusion model limited by aggregation was developed. The presented algorithm makes it possible to consider the effect of an external magnetic field and particle interaction during the growth of a fractal dendrite. The influence of the applied external field on the cluster morphology is shown. The stability of the fractal properties of the obtained clusters is estimated based on the Fourier transform. УДК 530.182

ОСОБЕННОСТИ САМОФОКУСИРОВКИ ИМПУЛЬСНОГО ТЕРАГЕРЦЕВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ СО СПЕКТРОМ В ОБЛАСТИ АНОМАЛЬНОЙ ГРУППОВОЙ ДИСПЕРСИИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СРЕДЫ

© 2022 г. А. А. Дроздов^{1, *}, С. А. Козлов¹

¹ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский университет ИТМО", Санкт-Петербург, Россия

> **E-mail: aadrozdov@itmo.ru* Поступила в редакцию 17.01.2022 г. После доработки 07.02.2022 г. Принята к публикации 21.02.2022 г.

Показана возможность "подавления" самофокусировки импульсного терагерцового излучения со спектром в области аномальной групповой дисперсии диэлектрической среды, в которой при положительной нелинейности характерно самосжатие импульса, этой дисперсией. Реализация самофокусировки волны с таким спектром требует тем большего превышения ее мощности над критической мощностью самофокусировки, чем меньше отношение длины дисперсии к длине дифракции волнового пакета в среде. При длине дифракции, меньшей длины дисперсии, временное сжатие волны начинается раньше ее пространственной самофокусировки, а при большей – наоборот.

DOI: 10.31857/S0367676522060096

введение

Развивающаяся в последние годы нелинейная оптика импульсного терагерцевого (ТГц) излучения преподнесла много сюрпризов. Прежде всего, оказалось, что важнейшая характеристика нелинейных свойств вещества — его коэффициент нелинейного показателя преломления — для ряда материалов в ТГц спектральном диапазоне может на несколько порядков превышать это значение для тех же материалов в видимом и ближнем ИК диапазонах спектра [1–3]. Механизм такой гигантской нелинейности оказался малоинерционным, поэтому можно ожидать уже в ближайшем будущем создания устройств ТГц фотоники на основе нелинейных эффектов с высоким быстродействием.

Анализ нелинейных явлений в поле интенсивного импульсного ТГц излучения показал, что характер их протекания может качественно отличаться от того, каким мы его привыкли видеть в хорошо освоенной области нелинейной оптики импульсного излучения видимого и ближнего ИК диапазонов спектра. Так, в статьях [4, 5] было показано, что в импульсном ТГц излучении могут значительно видоизменяться классические явления генерации второй и третьей гармоники. Возможна их трансформация в генерацию, соответственно, утроенных и учетверенных частот. Это необычное явление связано, прежде всего, с тем, что импульсное излучение в ТГц диапазоне спектра обычно представляет собой волны, состоящие из малого числа колебаний электрического и магнитного полей, спектр которых значимо ассиметричен. В работе [6] было показано, что классическое явление самофокусировки для волн из малого числа колебаний ТГи спектрального диапазона тоже может проявлять весьма необычные черты, например, не наблюдаться даже при значительном превышении мощности излучения над критической мощностью самофокусировки. Удивительное исчезновение эффекта самофокусировки происходит из-за сильной дисперсии волн из малого числа колебаний, что было обосновано в [6] для диэлектрических сред с нормальной дисперсией групповой скорости волны в них (нормальной групповой дисперсией).

В настоящей работе, по-видимому, впервые исследуются закономерности самофокусировки импульсного ТГц излучения со спектром в области аномальной дисперсии групповой скорости волны в диэлектрической среде (аномальной групповой дисперсии). В такой спектральной области, как хорошо известно [7], дисперсия и нелинейная рефракция (при положительном коэффициенте нелинейного показателя преломления среды) конкурируют между собой, приводя при высокой интенсивности излучения к самосжатию



Рис. 1. Зависимость показателя преломления *n* альфа-лактозы (черная сплошная линия) от частоты v [9] и модуль начального спектра ТГц волны (синяя штрих пунктирная линия) для начального числа колебаний в импульсе N = 20 с центральной частотой v₀ = 0.6 ТГц.

импульса. В то время, как в области нормальной групповой дисперсии, рассмотренной в [6], и дисперсия, и нелинейная рефракция (коэффициент нелинейного показателя преломления рассматривался положительным) действуют "совместно", уширяя оптический импульс во времени. При столь разном поведении импульсного излучения в указанных спектральных диапазонах в случае самовоздействия волн со спектром в области аномальной групповой дисперсии среды возможно ожидать существенных отличий в характере самофокусировки волн, состоящих из небольшого числа колебаний поля, от обнаруженных в [6], в том числе в условиях ее "исчезновения" при превышении критической мощности самофокусировки. Эти особенности самофокусировки ТГц волн из небольшого числа колебаний в диэлектрических средах с аномальной групповой дисперсией и изучались впервые в настоящей работе.

УРАВНЕНИЕ ДИНАМИКИ ПОЛЯ ИМПУЛЬСНОГО ТГц ИЗЛУЧЕНИЯ В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СРЕДЕ С АНОМАЛЬНОЙ ГРУППОВОЙ ДИСПЕРСИЕЙ

Пространственно-временную динамику поля ТГц волны в нелинейной среде мы рассматривали на основе численных решений волнового уравнения вида [8]

$$\frac{\partial E}{\partial z} + \frac{N_0}{c} \frac{\partial E}{\partial t} - a \frac{\partial^3 E}{\partial t^3} + b \int_{-\infty}^{t} E dt' + g E^2 \frac{\partial E}{\partial t} = \frac{c}{2N_0} \Delta_{\perp} \int_{-\infty}^{t} E dt', \qquad (1)$$

где E(z, x, y, t) — электрическое поле волны; z — пространственная координата, вдоль которой она распространяется; $\Delta_{\perp} = \partial^2 / \partial x^2 + \partial^2 / \partial y^2$ — поперечный лапласиан; t — время; c — скорость света в вакууме; N_0 , a, b — параметры, характеризующие зависимость линейного показателя преломления среды $n(\omega) = N_0 + ac\omega^2 - bc\omega^{-2}$ от частоты ω излучения; параметр g характеризует безынерционную кубическую по полю нелинейность поляризационного отклика среды и связан с коэффициентом ее нелинейного показателя преломления n_2 (в системе СГС) соотношением $g = 3n_2/c$.

Диэлектрическую среду мы полагали однородной изотропной с безынерционной кубической по полю нелинейностью, поглощением в расчетах пренебрегали. В качестве физических параметров математической модели такой среды мы рассматривали характеристики альфа-лактозы, т.к. данный органический материал обладает аномальной групповой дисперсией в ТГц диапазоне спектра [9] (см. рис. 1).

Коэффициент нелинейного показателя преломления модельной среды (альфа-лактозы) мы брали равным $n'_2 = 5.0 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{Вт}$ [10]. В литературе по данным нашего поиска отсутствуют сведения об измерениях n₂ альфа-лактозы в ТГц диапазоне спектра. Величину этого коэффициента в расчетах мы принимали равным n₂ воды, поскольку, судя по химическому составу ($C_{12}H_{22}O_{11}$) и по спектру поглощения, в альфа-лактозе основная колебательная нелинейность, как и в воде, определяется О-Н связями. Как и для воды, мы полагали, что основной вклад в малоинерционную нелинейность показателя преломления альфа-лактозы вносят валентные колебания в области 3 мкм, а узкие полосы поглощения в ТГц диапазоне дают в n₂ малый вклад. Но, с другой стороны, именно эти узкие линии определяют зависимость линейного показателя преломления альфа-лактозы от частоты и аномальную групповую дисперсию для нее в диапазоне от 0.545 до 0.725 ТГц.

Пространственно-временную эволюцию поля ТГц волны на входе в среду (т.е. при z = 0) мы рассматривали в виде осесимметричного параксиального гауссова пучка

$$E(0,r,t) = E_0 \exp\left(-\frac{r^2}{r_0^2}\right) \exp\left(-\frac{t^2}{\tau_0^2}\right) \sin(\omega_0 t), \quad (2)$$

где E_0 — входная амплитуда электрического поля волны, $r = \sqrt{x^2 + y^2}$, t — время, r_0 — входной радиус пучка, τ_0 — начальная длительность импульса, ω_0 — его центральная частота.

Для предварительной оценки того, какое явление доминирует на начальном этапе распространения излучения в нелинейной среде – его самовоздействие, дисперсионное расплывание или дифракция – целесообразно использовать характерные длины нелинейности $L_{\rm Hen} = c / \omega_0 n_2' I_0$, дисперсии $L_{\text{дисп}} = 2\tau_0^2/|\beta_2|$, где $\beta_2 = (\partial^2 k / \partial \omega^2)_{\omega_0}$, и дифракции $L_{\text{дифр}} = 2k_0 r_0^2$, где $k_0 = n_0 \omega_0 / c$, $n_0 = n(\omega_0)$ [6], которые, что видно из формул, зависят, как от характеристик среды, так и входных параметров излучения. Для расчета этих длин мы аппроксимировали часть кривой дисперсии, начинающейся с интересующей нас в работе области аномальной групповой дисперсии, по экспериментальной частотной зависимости показателя преломления альфа-лактозы [9], иллюстрация которой представлена на рис. 1 черной сплошной линией.

При анализе мы также использовали хорошо известное понятие длины самофокусировки $L_{c\phi} =$

 $=rac{L_{
m дифp}}{\sqrt{P_0/P_{
m kp}-1}}$ [11], где $P_0=\left(\pi r_0^2
ight)I_0$ — пиковая мощ-

ность пучка на входе в среду, а $P_{\rm kp} = 3.77 \frac{\lambda_0^2}{8\pi n_0 n_2}$ – критическая мощность самофокусировки [6], $\lambda_0 = 2\pi c/\omega_0$ – центральная длина волны излучения.

ОСОБЕННОСТИ САМОФОКУСИРОВКИ ТГц ВОЛН ИЗ НЕБОЛЬШОГО ЧИСЛА КОЛЕБАНИЙ В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СРЕДАХ С АНОМАЛЬНОЙ ГРУППОВОЙ ДИСПЕРСИЕЙ

В качестве примера физической среды с аномальной групповой дисперсией мы выбрали конкретный материал, в котором эта область однозначно определена. Такой выбор ограничил возможность варьирования входной длительностью ТГц импульса, и, соответственно, начальной ширины его спектра, поскольку этот спектр должен находиться внутри области аномальной групповой дисперсии материала, которая не широка. Поэтому мы далее в расчетах полагали минимальное исходное число колебаний поля в волне равным $N = 2\tau_0/T_0 = 20$, где $T_0 = 2\pi/\omega_0$ — центральный период колебаний, что при центральной частоте излучения $v_0 = \omega_0/2\pi = 0.6$ ТГц означало значительное перекрытие спектром волны диапазона области аномальной групповой дисперсии материала (смотри рис. 1). При указанных параметрах входного импульса для выбранного материала дисперсионная длина составляла $L_{\text{дисп}} = 24.9$ см. Для также рас-смотренного ниже случая импульса с более узким спектром и с большим числом колебаний N = 40эта длина составляла $L_{\text{лисп}} = 99.6$ см.



Рис. 2. Пространственно-временная эволюция электрического поля волны с гауссовым поперечным распределением для исходного числа колебаний N = 20 и диаметра $D_0 = 5\lambda_0$ с центральной частотой $v_0 = 0.6$ ТГц. Начальные параметры волны: $I_0 = 1.8 \cdot 10^7$ Вт/см², $P_0/P_{\rm Kp} = 1.9$, $L_{\rm Hen} = 0.9$ см, $L_{\rm дисп} = 24.9$ см, $L_{\rm лифр} = 6.3$ см, $L_{\rm cd} = 6.7$ см.

Рассмотрим сначала закономерности самофокусировки ТГц пучка для случая, когда длина дифракции меньше дисперсионной длины, то есть, полагая, что на начальном этапе распространения пучка в нелинейной оптической среде его дифракция доминирует над дисперсией. При этом длину нелинейности выбираем меньшей длины дифракции, то есть рассматриваем мощность излучения большей, чем критическая мощность его самофокусировки.

На рис. 2 и 3 приведены результаты численного моделирования по полевому уравнению (1) распространения оптических волн вида (2) с одним и тем же входным поперечным размером (диаметром) $D_0 = 2r_0 = 5\lambda_0$ для разных значений входной длительности импульса. По осям на рисунках отложены нормированная на центральную длину волны поперечная пространственная координата *r* и время в сопровождающей импульс системе координат τ . Красным участкам



Рис. 3. Пространственно-временная эволюция электрического поля волны с гауссовым поперечным распределением для исходного числа колебаний N = 40 и диаметра $D_0 = 5\lambda_0$ с центральной частотой $v_0 = 0.6$ ТГц. Начальные параметры волны: $I_0 = 1.8 \cdot 10^7$ Вт/см², $P_0/P_{\rm kp} = 1.9$, $L_{\rm Herr} = 0.9$ см, $L_{\rm дисп} = 99.6$ см, $L_{\rm лифp} = 6.3$ см, $L_{\rm ccb} = 6.7$ см.

плоскостных изображений этих рисунков соответствуют максимальные положительные значения пространственно-временного распределения поля волны, а синим — максимальные отрицательные. При выбранном значении диаметра пучка длина дифракции для него на обоих рисунках составляла $L_{пифр} = 6.3$ см.

Расчеты эволюции в диэлектрической среде волнового пакета с исходным относительно небольшим числом колебаний N = 20, интенсивностью $I_0 = 9.5 \cdot 10^6$ Вт/см², то есть длиной нелинейности $L_{\text{нел}} = 1.7$ см и отношением $P_0/P_{\text{кр}} = 1$ (в рассматриваемых условиях взаимодействия излучения с веществом $P_{\text{кр}} = 4.7 \cdot 10^5$ Вт) показали, что нелинейные эффекты временного или пространственного сжатия волны практически незаметны, реализуется ее линейное дисперсионнодифракционное расплывание. Заметными нелинейные эффекты становятся лишь при мощности

излучения, превышающей критическую мощность самофокусировки почти в два раза. На рис. 2 приведена эволюция пространственновременного распределения электрического поля волны для N = 20 и исходной пиковой интенсивности излучения $I_0 = 1.8 \cdot 10^7 \text{ Вт/см}^2$, для которой длина нелинейности $L_{\text{нел}} = 0.9$ см и отношение мощности излучения к критической мощности самофокусировки составляло $P_0/P_{\rm kp} = 1.9$. Из рис. 2 видно, что нелинейные эффекты – пространственное и временное сжатие волны – при такой мошности излучения становятся наблюдаемыми. При этом временное самосжатие импульса является более сильным эффектом, чем пространственная самофокусировка пучка. Длительность импульса на оси пучка становится более, чем в два раза (по половинному уровню от максимального значения амплитуды) короче его исходной длительности. В то время как, продольные размеры пучка меняются незначительно.

На рис. 3 приведены результаты расчета пространственно-временной эволюции поля волны для тех же ее исходных поперечных размеров (той же длине дифракции) и том же отношении мошности к критической мощности самофокусировки в данной среде, что и для волны на рис. 2, но при ее двукратно большей исходной длительности (большей длине дисперсии). Из рис. 3 видно для более длинного импульса (N = 40), но при остающихся неизменными других его параметрах, самофокусировка становится глубокой и полностью соответствующей ее классическим параметрам, например, с рассчитанной длиной самофокусировки $L_{c\phi} = 6.7$ см, которая вытекает из известной оценки для квазимонохроматических пучков [11].

Из сопоставления результатов, приведенных на рис. 2 и 3, следует подтверждение того, что дисперсия импульсного ТГц излучения может "подавлять" их самофокусировку. Сверхкороткий ТГц импульс из исходно сорока колебаний поля продемонстрировал в нелинейной среде поведение, практически полностью совпадающее с классической теорией самофокусировки, в то время как для импульса из исходно двух десятков колебаний той же мощности дисперсия самофокусировку уже "подавила".

В отличие от рассмотренного в работе [6] случая нормальной групповой дисперсии среды, в настоящей работе мы наблюдаем дополнительно эффект сильного временного сжатия волны (более, чем в два раза на рис. 2 и более, чем в десять раз на рис. 3), которое происходит раньше сжатия пучка в поперечных размерах.

Рассмотрим теперь закономерности самофокусировки ТГц пучка для случая, когда длина дифракции больше дисперсионной длины. На рис. 4 при-



Рис. 4. Пространственно-временная эволюция электрического поля волны с гауссовым поперечным распределением для исходного числа колебаний N = 20и диаметра $D_0 = 20\lambda_0$ с центральной частотой $v_0 = 0.6$ ТГц. Начальные параметры волны: $I_0 = 2.67 \cdot 10^6$ Вт/см², $P_0/P_{\rm kp} = 4.5$, $L_{\rm Hen} = 6.0$ см, $L_{\rm лисп} = 24.9$ см, $L_{\rm лифр} = 101.2$ см, $L_{\rm cф} = 54.1$ см.

ведены численные расчеты для волны, характеризуемой рассмотренным выше исходным числом колебаний в волне N = 20, но при значительно большем входном диаметре пучка $D_0 = 20\lambda_0$, при котором длина дифракции L_{дифр} = 101.2 см и становится значительно большей длины дисперсии $L_{\text{писп}} = 24.9$ см, с пиковой интенсивностью $I_0 = 2.67 \cdot 10^6$ Вт/см², для которой отношение $P_0/P_{\rm kp}$ = 4.5. Из рисунка видно, что при таком превышении мощности излучения над критической мощностью самофокусировка происходит. Но по другому сценарию, чем на рис. 2 и 3. В ходе самовоздействия волны сначала уменьшается поперечный размер пучка и только потом наблюдается уменьшение длительности импульса. Таким образом, реализуется сценарий обратный тому, что происходит с волной, для которой длина дифракции меньше длины дисперсии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что самофокусировка импульсного ТГц излучения со спектром в области аномальной групповой дисперсии диэлектрической среды, как и для рассмотренного ранее авторами случая нормальной групповой дисперсии, может этой дисперсией "подавляться". Продемонстрирована необходимость для наблюдения самофокусировки превышения мощности импульсного излучения над критической мощностью самофокусировки в разы, но не в сотни раз, как в статье [6]. Это связано с тем, что в данной работе изучалась самофокусировка волн не из нескольких колебаний, а из нескольких их десятков. Только при таком условии спектр излучения попадал в область аномальной групповой дисперсии среды. Было показано, что реализация режима самофокусировки волны требует тем большего превышения ее мощности над критической мощностью самофокусировки, чем меньше отношение длины дисперсии к длине дифракции.

Особенностью самофокусировки волн из относительно небольшого числа колебаний в среде с аномальной групповой дисперсией являлось то, что при длине дифракции пучка меньшей длины дисперсии временное сжатие волны начиналось раньше ее пространственной самофокусировки, а при большей, чем длина дисперсии, сначала происходило сжатие в поперечных размерах пучка и только потом временное укорочение импульса.

Авторы работы выражают благодарность академику А.Г. Литваку за идею проанализировать изученный авторами ранее эффект практически полного подавления самофокусировки сверхкоротких импульсов из-за доминирования дисперсии над их дифракцией, но в области не нормальной, а аномальной групповой дисперсии в связи с особенностями самовоздействия импульсов в этом спектральном диапазоне.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-02-00154).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Dolgaleva K., Materikina D.V., Boyd R.W., Kozlov S.A. // Phys. Rev. A. 2015. V. 92. No. 2. Art. No. 023809.
- Zhukova M., Melnik M., Vorontsova I., Tcypkin A., Kozlov S. // Photonics. 2020. V. 7. No. 4. Art. No. 98.
- Tcypkin A., Zhukova M., Melnik M. et al. // Phys. Rev. Appl. 2021. V. 15. No. 5. Art. No. 054009.
- Sazonov S.V. // J. Russ. Laser Res. 2018. V. 39. No. 3. P. 252.
- Drozdov A.A., Kozlov S.A., Sukhorukov A.A., Kivshar Y.S. // Phys. Rev. A. 2012. V. 86. No. 5. Art. No. 053822.
- Kozlov S.A., Drozdov A.A., Choudhary S. et al. // J. Opt. Soc. Amer. B. 2019. V. 36. No.10. Art. No. G68.

911

- 7. Ахманов С.А., Выслоух В.А., Чиркин А.С. Оптика фемтосекундных лазерных импульсов. М.: Наука, 1988. 312 с.
- Козлов С.А., Сазонов С.В. // ЖЭТФ. 1997. Т. 111. № 2. С. 404; Kozlov S.A., Sazonov S.V. // JETP. 1997. V. 84. No. 2. P. 221.
- 9. https://www.menlosystems.com/products/thz-timedomain-solutions/teralyzer-single.
- Tcypkin A.N., Melnik M.V., Zhukova M.O. et al. // Opt. Expr. 2019. V. 27. No. 8. P. 10419.
- 11. Boyd R.W. Nonlinear optics. Academic press, 2020. 634 p.

Features of self-focusing of pulse terahertz radiation with a spectrum in anomalous group-velocity dispersion region of a dielectric medium

A. A. Drozdov^{a, *}, S. A. Kozlov^a

^a ITMO University, St. Petersburg, 197101 Russia *e-mail: aadrozdov@itmo.ru

It is shown that self-focusing of pulse terahertz radiation with a spectrum in anomalous group-velocity dispersion region of a dielectric medium can be "suppressed" by this dispersion where pulse self-compression is characteristic for positive nonlinearity. The realization of self-focusing of a wave with considered spectrum requires the greater excess of its power over the critical power for self-focusing the smaller ratio of the dispersion length to the diffraction length of wave packet in the medium. When the diffraction length is shorter than the dispersion length, the temporal compression of a wave begins before its spatial self-focusing and for a longer one, vice versa.