Р О С С И Й С К А Я А К А Д Е М И Я Н А У К

П И С Ь М А
В
ЖУРНАЛ
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ
И ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

том 112

Выпуск 3

10 августа 2020

Журнал издается под руководством
Отделения физических наук РАН

Главный редактор В. М. Пудалов

Заместители главного редактора
Г. Е. Воловик, В. П. Пастухов

Зав. редакцией *И. В. Подыниглазова*

Адрес редакции	119334 Москва, ул. Косыгина 2
тел./факс	(499)-137-75-89
e-mail	letters@kapitza.ras.ru
Web-страница	http://www.jetpletters.ac.ru

Интернет-версия английского издания
http://www.springerlink.com/content/1090-6487

© Российская академия наук, 2020

© Редколлегия журнала “Письма в ЖЭТФ” (составитель), 2020

Письма в ЖЭТФ, том 112, вып. 3, с. 147 – 151 © 2020 г. 10 августа

Предсказание массы последней открытой частицы аксиально-векторного нонета с квантовыми числами $J^{PC} = 1^{+-}$

М. В. Чижов[1)], *М. Н. Найденов*

Кафедра Атомной физики, Физический факультет, Софийский университет, 1164 София, Болгария

Поступила в редакцию 1 июня 2020 г.
После переработки 14 июня 2020 г.
Принята к публикации 14 июня 2020 г.

В настоящей работе показано, что новое массовое соотношение между массами векторных состояний $\phi(1020)$ и $\phi(1680)$, с квантовыми числами $J^{PC} = 1^{--}$ и массой аксиально-векторного состояния $h_1(s\bar{s})$ со скрытой странностью и квантовыми числами 1^{+-} сохраняется и в случае ненулевых токовых масс кварков. Данное соотношение предсказывает массу недавно открытого коллаборацией BESIII состояния $h_1(s\bar{s})$ в пределах экспериментальной точности.

DOI: 10.31857/S123456782015001X

I. Введение. Известно, что существуют два низколежащих аксиально-векторных нонета мезонных состояний с квантовыми числами их нейтральных компонент $J^{PC} = 1^{++}$ и 1^{+-}. Первый нонет "A" включает изотриплет a_1 мезонов, два изодублета странных мезонов K_{1A} и два изосинглетных состояния f_1. Второй нонет "B" состоит из изотриплета b_1 мезонов[2)], двух изодублетов странных мезонов K_{1B} и двух изосинглетных состояний h_1.

Два изосинглетных состояния единичного спина имеют почти чистые $u\bar{u} + d\bar{d}$ и $s\bar{s}$ структуры. Хотя идентификация двух состояний f_1 из трех обнаруженных резонансов $f_1(1285)$, $f_1(1420)$ и $f_1(1510)$ еще обсуждается, идентификация последнего из двух состояний $h_1(1170)$ и $h_1(1415)$ была установлена два года назад. Коллаборация BESIII открыла аксиально-векторную частицу со скрытой странностью $h_1(s\bar{s})$ [1–3] и подтвердила ее предыдущее обнаружение двумя коллаборациями LASS [4] и Crystal Barrel [5].

Существует интересная ситуация с измеренными и предсказанными значениями массы аксиально-векторного мезона со скрытой странностью и квантовыми числами 1^{+-}. Впервые данная частица была обнаружена коллаборацией LASS в 1988 г. с массой $m^{\rm LASS}_{h_1(s\bar{s})} = (1380 \pm 20)$ МэВ. Поэтому эта частица получила название $h_1(1380)$. Последнее измерение массы данной частицы коллаборацией BESIII $m^{\rm BESIII}_{h_1(s\bar{s})} = (1423.2 \pm 2.1 \pm 7.3)$ МэВ [3] и ее среднее значение по всем измерениям $m^{\rm PDG}_{h_1(s\bar{s})} = (1416 \pm 8)$ МэВ [6] потребовало в прошлом (2019) году изменить наименование этого резонанса на $h_1(1415)$. Заметим, что в первой версии публикации коллаборации BESIII [2] не было представлено ни одного точного предсказания массы данного состояния. Точное предсказание массы этого состояния $m^{\rm theor}_{h_1(s\bar{s})} = (1415 \pm 13)$ МэВ было опубликовано в работе [7] в 2004 г.

Детальное рассмотрение данного предсказания и новые исследования представлены ниже.

II. Модель. Объяснение механизма спонтанного нарушения киральной симметрии [8] и введение кварков [9, 10] дает нам принципиальную возможность описать все многообразие легких адронных состояний и, в частности, кварк-антикварковых пар. Наиболее хорошо теоретически и экспериментально изученным является нонет псевдоскалярных мезонов, которые возникают как псевдо-голдстоуновские бозоны в результате спонтанного и явного нарушения киральной симметрии. Свойства псевдоскалярного нонета могут быть с хорошей точностью описаны в рамках модели Намбу и Йона-Лазинио (NJL – Nambu, Jona-Lasinio) [11] или в киральной теории возмущений [12]. В тоже время, теоретическая и экспериментальная ситуация, связанная с идентификацией и объяснением свойств членов скалярного нонета как кварк-антикварковых пар пока неудовлетворительна.

В данной работе мы рассмотрим модель нонетов единичного спина, представленную в [7]. Известно, что кроме двух вышеописанных низколежащих аксиально-векторных нонетов, существует и нонет векторных мезонов. Последний состоит из изотриплета ρ мезонов, двух изодублетов K^* мезонов и

1) e-mail: mih@phys.uni-sofia.bg

2) b_1-мезоны состоят из легких u и d кварков. Их обозначение происходит от названия нонета и не имеет никакого отношения к b-кваркам.

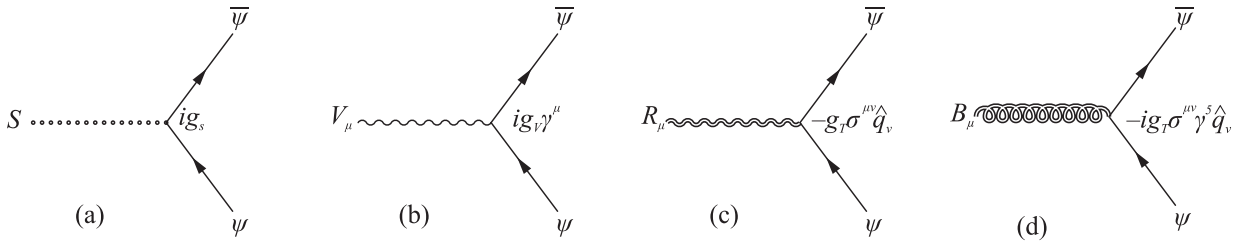


Рис. 1. Диаграммы Фейнмана для юкавских взаимодействий. Здесь $\hat{q}_\mu = q_\mu/\sqrt{q^2}$, где q_μ – входящий четырех-импульс полей R_μ и B_μ

двух изосинглетов ω и ϕ мезонов с квантовыми числами 1^{--}, которые имеют почти чистые $u\bar{u} + d\bar{d}$ и $s\bar{s}$ структуры соответственно. Таким образом, существует очевидная *асимметрия* между числами аксиально-векторных и векторного нонетов.

В работе [7] в рамках расширенной U(1) безмассовой кварковой NJL модели был предложен новый подход к восстановлению данной симметрии. На этом пути было получено также новое соотношение между массами мезонов единичного спина, принадлежащих различным нонетам, которое подтверждается экспериментально. Основная идея заключается в рассмотрении всех возможных лоренц-инвариантных *локальных* юкавских взаимодействий между кварковыми токами $\overline{\psi}\psi$, $\overline{\psi}\gamma^5\psi$, $\overline{\psi}\gamma_\mu\psi$, $\overline{\psi}\gamma_\mu\gamma^5\psi$, $\overline{\psi}\sigma_{\mu\nu}\psi$ и соответствующими бозонными полями S, P, V_μ, A_μ, $T_{[\mu\nu]}$[3)] с квантовыми числами 0^{++}, 0^{-+}, 1^{--}, 1^{++}, (1^{--}, 1^{+-}). Кварковый ток $\overline{\psi}\sigma_{\mu\nu}\psi$ и соответствующее антисимметричное тензорное поле второго ранга $T_{[\mu\nu]}$ обладают двумя типами различных квантовых чисел: 1^{--} и 1^{+-}. На массовой поверхности $T_{[\mu\nu]}$ может быть разложено на векторное поле R_μ и аксиально-векторное поле B_μ:

$$T_{[\mu\nu]} = (\hat{\partial}_\mu R_\nu - \hat{\partial}_\nu R_\mu) - \frac{1}{2}\,\epsilon_{\mu\nu\alpha\beta}(\hat{\partial}^\alpha B^\beta - \hat{\partial}^\beta B^\alpha) \quad (1)$$

с соответствующими квантовыми числами 1^{--} и 1^{+-}, где $\hat{\partial}_\mu = \partial_\mu/\sqrt{-\partial^2}$. Обратно, поля R_μ и B_μ могут быть выражены через $T_{[\mu\nu]}$:

$$R_\mu = \hat{\partial}^\nu T_{[\mu\nu]}, \quad B_\mu = \frac{1}{2}\,\epsilon_{\mu\nu\alpha\beta}\hat{\partial}^\nu T^{[\alpha\beta]}, \quad (2)$$

которые благодаря антисимметрии $T_{[\mu\nu]}$ удовлетворяют очевидным тождествам

$$\partial^\mu R_\mu \equiv 0, \quad \partial^\mu B_\mu \equiv 0. \quad (3)$$

Поэтому существующий $h_1(s\bar{s})$ мезон с квантовыми числами 1^{+-} из аксиально-векторного нонета "B" может быть описан аксиально-векторным полем B_μ, что, в свою очередь, требует включения в модель кваркового тока $\overline{\psi}\sigma_{\mu\nu}\psi$ и соответствующего антисимметричного тензорного поля второго ранга $T_{[\mu\nu]}$. Так как векторные поля V_μ и R_μ обладают одинаковыми квантовыми числами 1^{--}, то они могут смешиваться, что приводит к двум физическим состояниям ϕ и ϕ' для U(1) $s\bar{s}$ кварковой структуры. Расширяя данную гипотезу на U(3) модель, можно предположить, что низколежащий векторный нонет физических состояний с квантовыми числами 1^{--} возникает в результате смешивания векторного и тензорного нонетов, аналогично двум физическим состояниям $K_1(1270)$ и $K_1(1400)$, которые являются суперпозицией K_{1A} и K_{1B} состояний из соответствующих аксиально-векторных нонетов.

Новое соотношение между массами физических состояний $\phi(1020)$, $\phi' = \phi(1680)$ и $h_1(s\bar{s})$ [7]

$$2m_\phi^2 - m_\phi m_{\phi'} + 2m_{\phi'}^2 = 3m_{h_1(s\bar{s})}^2, \quad (4)$$

которое предсказывает массу неоткрытого тогда еще состояния $h_1(s\bar{s})$, было получено в приближении нулевой токовой массы кварка. Таким образом, это соотношение скорее подходит для физических состояний $\omega(782)$, $\omega' = \omega(1650)$ и $h_1(1170)$, которые состоят из легких u и d кварков. Поэтому, чтобы подтвердить соотношение (4) для s кварка, мы рассмотрим случай с ненулевой токовой кварковой массой m_0.

Для получения соотношения (4) нам необходимо только рассмотреть взаимодействия векторного поля V_μ, тензорного поля $T_{[\mu\nu]}$ и скалярного поля S с полем странного кварка ψ. Линеаризованный NJL лагранжиан с вспомогательными (без кинетических членов) бозонными полями имеет вид

$$\mathcal{L}_0 = \overline{\psi}(\not{q} - m_0)\psi + g_S\,\overline{\psi}\psi\,S - \frac{\mu_S^2}{2}S^2 + \\ + g_V\,\overline{\psi}\gamma^\mu\psi\,V_\mu + \frac{\mu_V^2}{2}V_\mu^2 + \frac{g_T}{2}\,\overline{\psi}\sigma^{\mu\nu}\psi\,T_{[\mu\nu]} + \\ + \frac{\mu_T^2}{4}\left(4\,\hat{\partial}^\mu T_{[\lambda\mu]}\hat{\partial}_\nu T^{[\lambda\nu]} - T_{[\mu\nu]}T^{[\mu\nu]}\right), \quad (5)$$

[3)] Обозначение $T_{[\mu\nu]} = \frac{1}{2}(T_{\mu\nu} - T_{\nu\mu})$ подразумевает антисимметризацию по индексам Лоренца.

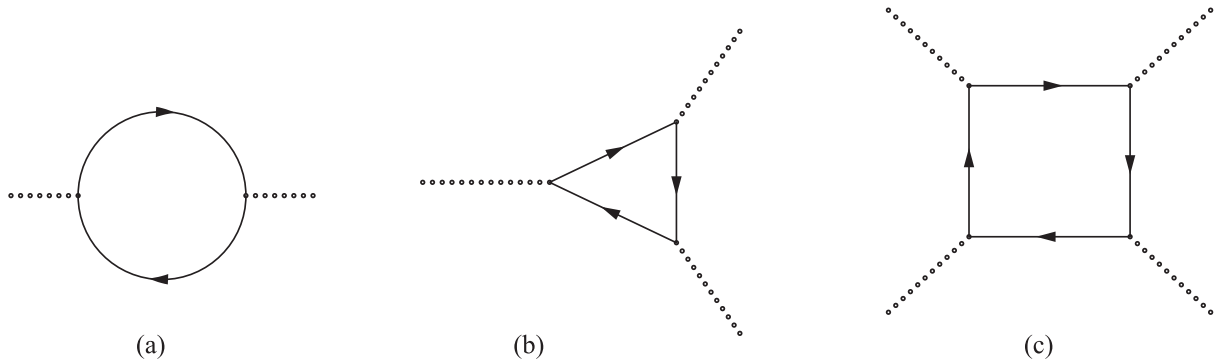


Рис. 2. Квантовые поправки в собственно-энергетическую часть (a) и самодействия (b), (c) скалярного поля

где μ_S^2, μ_V^2 и μ_T^2 – затравочные массовые члены[4]. Используя соотношения (1)–(3), последние два члена в (5) могут быть представлены как

$$g_T\,\overline{\psi}\sigma^{\mu\nu}\psi\;\hat{\partial}_\mu R_\nu + ig_T\,\overline{\psi}\sigma^{\mu\nu}\gamma^5\psi\;\hat{\partial}_\mu B_\nu + \frac{\mu_T^2}{2}\left(R_\mu^2 + B_\mu^2\right). \tag{6}$$

Соответствующие диаграммы Фейнмана показаны на рис. 1.

III. Квантовые поправки и нарушение симметрии. Кинетические члены для мезонных полей могут быть получены из квантовых радиационных поправок. Давайте вычислим однопетлевые вклады в собственно-энергетические части для всех бозонных полей. Например, вклад в собственно-энергетическую часть скалярного поля (рис. 2a) имеет вид

$$\begin{aligned}\Pi^{SS}(q) &= ig_S^2 N_C \times \\ &\times \int \frac{\mathrm{d}^4p}{(2\pi)^4}\mathrm{Tr}\left[(\not p - m_0)^{-1}(\not p - \not q - m_0)^{-1}\right] = \\ &= 4ig_S^2 N_C \int \frac{\mathrm{d}^4p}{(2\pi)^4}\frac{1}{p^2 - m_0^2} - \\ &- 2ig_S^2 N_C \int \frac{\mathrm{d}^4p}{(2\pi)^4}\frac{q^2 - 4m_0^2}{(p^2 - m_0^2)^2} + \text{finite terms} = \\ &= 4g_S^2 N_C I_2 - 8g_S^2 N_C m_0^2 I_0 + \\ &+ 2g_S^2 N_C I_0\, q^2 + \text{finite terms},\end{aligned} \tag{7}$$

где

$$I_2 \equiv i\int \frac{\mathrm{d}^4p}{(2\pi)^4}\frac{1}{p^2 - m_0^2} = \int \frac{\mathrm{d}^4p_E}{(2\pi)^4}\frac{1}{p_E^2 + m_0^2} > 0 \tag{8}$$

квадратично расходящийся интеграл и

$$I_0 \equiv -i\int \frac{\mathrm{d}^4p}{(2\pi)^4}\frac{1}{(p^2 - m_0^2)^2} = \int \frac{\mathrm{d}^4p_E}{(2\pi)^4}\frac{1}{(p_E^2 + m_0^2)^2} > 0 \tag{9}$$

– логарифмически расходящийся интеграл.

Первые два члена в последнем равенстве (7) представляют собой дополнительный вклад в массовый член скалярного поля $m_S^2 = \mu_S^2 + 4g_S^2 N_C(2m_0^2 I_0 - I_2)$. Третье слагаемое демонстрирует появление кинетического члена. Для правильной нормировки волновой функции скалярного поля мы должны потребовать выполнение условия

$$2g_S^2 N_C I_0 = 1. \tag{10}$$

Применяя аналогичную процедуру для всех бозонных полей, введенных в (5) и (6),

$$\begin{aligned}\Pi_{\mu\nu}^{VV} &= \frac{4}{3}\,g_V^2 N_C I_0(q_\mu q_\nu - q^2 g_{\mu\nu}) - \\ &- 2g_V^2 N_C(m_0^2 I_0 + I_2)g_{\mu\nu} + \text{finite terms},\end{aligned} \tag{11}$$

$$\Pi_{\mu\nu}^{VR} = 4g_V g_T N_C I_0 \frac{m_0}{\sqrt{q^2}}(q_\mu q_\nu - q^2 g_{\mu\nu}) + \text{finite terms}, \tag{12}$$

$$\begin{aligned}\Pi_{\mu\nu}^{RR} &= \frac{2}{3}\,g_T^2 N_C I_0(q_\mu q_\nu - q^2 g_{\mu\nu}) + \\ &+ 4g_T^2 N_C I_0 \frac{m_0^2}{q^2}(q_\mu q_\nu - q^2 g_{\mu\nu}) + \text{finite terms},\end{aligned} \tag{13}$$

$$\begin{aligned}\Pi_{\mu\nu}^{BB} &= \frac{2}{3}\,g_T^2 N_C I_0(q_\mu q_\nu - q^2 g_{\mu\nu}) - \\ &- 4g_T^2 N_C I_0 \frac{m_0^2}{q^2}(q_\mu q_\nu - q^2 g_{\mu\nu}) + \text{finite terms},\end{aligned} \tag{14}$$

мы получим полезные соотношения между различными юкавскими константами связи из нормировочных условий для кинетических членов

$$3g_S^2 = 2g_V^2 = g_T^2 = \frac{3}{2N_C I_0}. \tag{15}$$

Иными словами, благодаря динамической природе кинетических членов, все взаимодействия в данной модели описываются только одной константой связи, например, $g = g_S$.

[4] Вид массового члена для антисимметричного тензорного поля был предложен в [13].

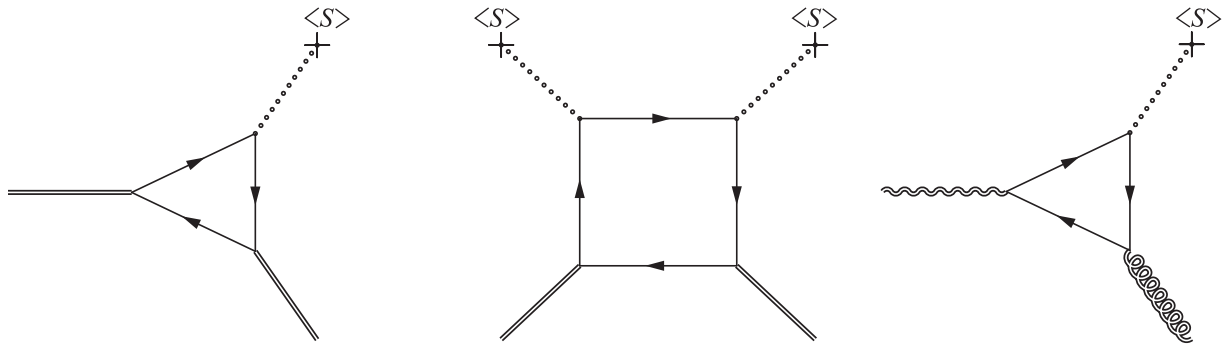


Рис. 3. Квантовые поправки в массовые члены и смешивание между векторными бозонами после спонтанного нарушения симметрии. Двойные линии соответствуют одновременно R_μ или B_μ бозонам

Самодействия на рис. 2b, c приводят к следующему эффективному потенциалу для скалярного поля

$$V_{\text{eff}} = \frac{m_S^2}{2}\, S^2 - 2gm_0S^3 + \frac{g^2}{2}S^4. \tag{16}$$

Условие экстремума

$$\left.\frac{\mathrm{d}V_{\text{eff}}}{\mathrm{d}S}\right|_{S=\langle S\rangle} = m_S^2\langle S\rangle - 6gm_0\langle S\rangle^2 + 2g^2\langle S\rangle^3 = 0 \tag{17}$$

для отрицательных m_S^2 всегда приводит к абсолютному минимуму эффективного потенциала с нетривиальным решением $g\langle S\rangle = (3m_0 - \sqrt{9m_0^2 - 2m_S^2})/2 < 0$. Это соответствует спонтанному нарушению симметрии, которое приводит к положительной конституентной массе странного кварка

$$m_s = m_0 - g\langle S\rangle > 0. \tag{18}$$

Это также приводит к дополнительным вкладам в массовые члены и смешиванию между векторными бозонами (рис. 3).

Заметим, что здесь нет дополнительного вклада в массовый член векторного поля V_μ: $m_V^2 = \mu_V^2 - 2g_V^2N_C(m_0^2I_0 + I_2)$, в то время как его смешивание с векторным полем R_μ (12) получает таковой после спонтанного нарушения симметрии

$$\Delta\Pi_{\mu\nu}^{VR} = -4g_Vg_TN_CI_0\frac{g\langle S\rangle}{\sqrt{q^2}}(q_\mu q_\nu - q^2g_{\mu\nu}) + \text{finite terms} \tag{19}$$

таким образом, оно зависит только от физической конституентной массы странного кварка:

$$\Pi_{\mu\nu}^{VR} + \Delta\Pi_{\mu\nu}^{VR} = \sqrt{\frac{18m_s^2}{q^2}}\,(q_\mu q_\nu - q^2g_{\mu\nu}) + \text{finite terms}. \tag{20}$$

В свою очередь поля R_μ и B_μ получают дополнительные вклады

$$\Delta\Pi_{\mu\nu}^{RR} = 4g_T^2N_CI_0\frac{g^2\langle S\rangle^2 - 2m_0g\langle S\rangle}{q^2} \times \times (q_\mu q_\nu - q^2g_{\mu\nu}) + \text{finite terms}, \tag{21}$$

$$\Delta\Pi_{\mu\nu}^{BB} = -4g_T^2N_CI_0\frac{g^2\langle S\rangle^2 - 2m_0g\langle S\rangle}{q^2} \times \times (q_\mu q_\nu - q^2g_{\mu\nu}) + \text{finite terms}, \tag{22}$$

в их массовые члены $m_R^2 = \mu_T^2 - 4g_T^2N_CI_0(m_0^2 + g^2\langle S\rangle^2 - 2m_0g\langle S\rangle) = \mu_T^2 - 6m_s^2$ и $m_B^2 = \mu_T^2 + 4g_T^2N_CI_0(m_0^2 + g^2\langle S\rangle^2 - 2m_0g\langle S\rangle) = \mu_T^2 + 6m_s^2$, которые также зависят только от физической конституентной массы странного кварка.

В результате эффективный свободный лагранжиан для бозонов единичного спина приобретает следующий вид

$$\mathcal{L}_{\text{eff}} = -\frac{1}{2}(V_\mu\ R_\mu)\begin{pmatrix} q^2 - m_V^2 & \sqrt{18m_s^2q^2} \\ \sqrt{18m_s^2q^2} & q^2 - m_B^2 + 12m_s^2 \end{pmatrix} \times \times \begin{pmatrix} V^\mu \\ R^\mu \end{pmatrix} - \frac{1}{2}\,B_\mu\big(q^2 - m_B^2\big)B^\mu. \tag{23}$$

В работе [7] было показано, что массы изовекторных состояний ρ, $\rho' = \rho(1450)$, b_1 и массы легких изосинглетов ω, ω', $h_1(1170)$ удовлетворяют гипотезе максимального смешивания между состояниями V_μ и R_μ. Это приводит к дополнительному условию

$$m_V^2 = m_B^2 - 12m_s^2. \tag{24}$$

Нули определителя матрицы между дублетами $(V_\mu\ R_\mu)^T$ соответствуют массам физических ϕ и ϕ' мезонов, в то время как $h_1(s\bar{s})$ мезон имеет массу m_B. Используя формулы Виета

$$m_\phi^2 + m_{\phi'}^2 = 2(m_V^2 + 9m_s^2), \quad m_\phi m_{\phi'} = m_V^2 \tag{25}$$

для биквадратного уравнения $(q^2)^2 - 2(m_V^2 + 9m_s^2)q^2 + m_V^4 = 0$ и соотношение (24), мы можем воспроизвести массовую формулу (4) без предположения о безмассовости начального кварка.

IV. Заключение. В данной работе мы показали, что новое массовое соотношение (4) для случая U(1) странного кварка с ненулевой токовой массой m_0 имеет тот же самый вид, что и для изначально безмассового кварка. Поэтому предсказание массы аксиально-векторного состояния $h_1(s\bar{s})$ со скрытой странностью и квантовыми числами 1^{+-}, опубликованное в [7], остается справедливым. Данное предсказание также подтверждено экспериментально коллаборацией BESIII [3].

1. M. Ablikim, M. N. Achasov, X. C. Ai et al. (BESIII Collaboration), Phys. Rev. D **91**, 112008 (2015).
2. M. Ablikim, M. N. Achasov, S. Ahmed et al. (BESIII Collaboration), arXiv:1804.05536v1 [hep-ex].
3. M. Ablikim, M. N. Achasov, S. Ahmed et al. (BESIII Collaboration), Phys. Rev. D **98**, 072005 (2018).
4. D. Aston, N. Awaji, T. Bienz et al. (LASS Collaboration), Phys. Lett. B **201**, 573 (1988).
5. A. Abele, J. Adomeit, C. Amsler et al. (Crystal Barrel Collaboration), Phys. Lett. B **415**, 280 (1997).
6. M. Tanabashi, K. Hagiwara, K. Hikasa et al. (Particle Data Group), Phys. Rev. D **98**, 030001 (2018) and 2019 update.
7. M. Chizhov, JETP Lett. **80** 73 (2004), hep-ph/0307100.
8. Y. Nambu, *A "Superconductor" Model of Elementary Particles and its Consequencies*, Talk given at a conference at Purdue (1960), reprinted in *Broken Symmetries, Selected Papers by Y. Nambu*, ed. by T. Eguchi and K. Nishijima, World Scientific, Singapore, New Jersey, London, Hong Kong (1995).
9. M. Gell-Mann, Phys. Lett. **8** 214 (1964).
10. G. Zweig, preprint CERN-TH-401, January 17 (1964).
11. Y. Nambu and G. Jona-Lasinio, Phys. Rev. **122**, 345 (1961); ibid. **124**, 246 (1961).
12. G. Ecker, Prog. Part. Nucl. Phys. **35**, 1 (1995).
13. M. V. Chizhov, Mod. Phys. Lett. A **8** 2753 (1993).

Письма в ЖЭТФ, том 112, вып. 3, с. 152 – 159 © 2020 г. 10 августа

Фокусировка длинноволнового рентгеновского излучения с использованием сферических и плоских микроканальных пластин

М. И. Мазурицкий[1)], *А. М. Лерер*

Южный федеральный университет, физфак, 344090 Ростов-на-Дону, Россия

Поступила в редакцию 8 июня 2020 г.
После переработки 8 июня 2020 г.
Принята к публикации 19 июня 2020 г.

Экспериментально и теоретически исследована возможность фокусировки (концентрации) толстыми сферически изогнутыми и плоскими микроканальными пластинами длинноволнового рентгеновского излучения. Выполнено электродинамическое моделирование излучения конечной антенной решетки, состоящей из невзаимодействующих излучателей, которыми являются полые микроканалы. Теоретически показано, что параллельный пучок синхротронного излучения можно эффективно фокусировать не только сферической микроканальной пластиной, но также с использованием пары плоских параллельно ориентированных пластин.

DOI: 10.31857/S1234567820150021

Синхротронное излучение и лазеры на свободных электронах представляют высокоинтенсивные и когерентные источники рентгеновского излучения, позволяющие на атомном уровне исследовать структуру и электронные свойства вещества. Современные требования к таким источникам предполагают разработку новых рентгенооптических элементов, способных формировать профили пучков с высокой степенью фокусировки излучения на образце, что имеет исключительное значение для развития науки и новых технологий. Таким образом, задача управления рентгеновскими пучками, возникшая в прошлом веке, сегодня по-прежнему актуальна в связи с развитием целого ряда направлений [1–3].

Фокусирующая поликапиллярная рентгеновская оптика, содержащая полые микроканалы, эффективно используется вместе с различными источниками рентгеновского излучения, увеличивая плотность потока излучения на выходе. Свойства и характеристика транспортировки рентгеновского излучения полыми микроканалами, распространение поля внутри поликапиллярных структур стали активно исследовать с начала 1990-х гг. и получили применение в связи с работами М.А. Кумахова и других авторов [4–9].

Технология, основанная на элементах капиллярной оптики, использует поликапиллярные рентгеновские линзы, представляющие собой массив из большого количества тонких длинных трубок, имеющих правильную форму упаковки с отношением длины к диаметру порядка 10000. Эти фокусирующие устройства, хорошо работающие в диапазоне энергий 1–50 кэВ, основаны на волноводном распространении излучения [10–13] внутри полых микроканалов. Они позволяют увеличить плотность излучения, изменить расходимость, обеспечить поворот и формирование профиля первичного пучка. Создаваемые сегодня на их основе различные рентгенооптические системы [14–17] делают возможным формировать пучки в широком диапазоне углов и энергий, используются для коллимации и фильтрации рентгеновского излучения [1, 17]. Устройства обладают способностью собирать под большим телесным углом рентгеновские лучи, их используют для концентрации и формирования высокой плотности пучка [18–20] на микронном и субмикронном уровне.

Микроканальные пластины (МКП) представляют собой компактные поликапиллярные системы, подходящие для фокусировки и формирования профиля пучков, особенно длинноволнового рентгеновского диапазона. Следует отметить, что технология полых стеклянных трубок, используемая для поликапиллярных линз, отличается от технологии изготовления МКП. Относительно тонкие МКП (толщина 0.3–1.5 мм, что соответствует длине каналов) представляют собой пластины свинцово-силикатного стекла, имеющие сквозные отверстия. Отношение длины к диаметру микроканалов может составлять величину порядка 100. Миллионы полых микроканалов, ориентированных параллельно друг другу, распределенны с определенной симметрией и высокой степенью регулярности структуры. В мягком рентге-

[1)]e-mail: mazurmik@gmail.com

новском диапазоне МКП обладают дополнительными преимуществами для увеличения плотности потока и пространственного разрешения когерентного излучения.

Обладая комбинацией важных свойств (высокая эффективность – прозрачность достигает 57 % [21]), МКП могут быть использованы в качестве волноводов в режиме пропускания [22–23], для фокусировки и увеличения плотности излучения, изменения профиля пучка, проходящего через микроканалы. Исследования по распространению рентгеновских лучей через МКП представляют несомненный интерес, в частности, для так называемого диапазона "water window". Эта оптика может успешно работать в области энергий исследования различных органических (биологических) образцов, где необходимы специальные устройства, подходящие для источников синхротронного излучения и рентгеновских лазеров на свободных электронах. Увеличение эффективности транспортировки и фокусировки такого излучения через МКП является важной, но сложной задачей.

В 1990-х гг. были опубликованы работы [24–27] по использованию изогнутых МКП для фокусировки рентгеновского излучения, в которых авторы объясняли экспериментальные результаты на основе многократного отражения рентгеновских лучей от стенок микроканалов. В этих работах теоретический анализ распространения излучения через МКП основывался на зеркальном отражении без учета фаз и интерференции волн. Другими словами, объяснение фокусирующих свойств МКП было сделано на основе геометрической оптики. Однако более точное описание распространения и фокусировки излучения внутри микроканалов МКП может быть дано только в рамках волновой модели [28–29], чтобы адекватно объяснить сложные процессы и явления, конструкции новых приборов. Особенности распространения рентгеновского излучения внутри микроканалов обусловлены взаимодействием поля с внутренними поверхностями микрокапилляров, связаны с волнами, распространяющимися в приповерхностном слое стенок микроканалов (поверхностное каналирование [10]). Волноводное представление позволяет правильно интерпретировать не только распространение излучения внутри микроканалов, но и пространственное распределение, дифракцию за пределами МКП.

Плоские круглые свинцово-силикатные образцы заготовок МКП [30] по нашему заказу были специально изготовленны Владикавказским технологическим центром (ВТЦ) "Баспик" [31]. Толстые (1.3–1.5 мм) стеклянные пластины в поперечном сечении имели гексагональное расположение микроканалов диаметром 10 мкм, шаг структуры составлял 12 мкм. Наклон стенок цилиндрических микроканалов к нормалям плоских поверхностей был менее 5 мрад.

Сферическая форма поверхности достигалась термическим изгибом исходных плоских заготовок МКП под давлением в специально изготовленных для этих целей пресс-формах из нержавеющей стали. До требуемых радиусов неупругая деформация образцов была выполнена ВТЦ "Баспик" (по совместно разработанной методике) в муфельных печах. С заданным графиком регулировки давления и температуры (до 600 °) для каждого образца длительность процесса составляла несколько часов.

Образцы сферических ($R = 50$ мм) МКП исследованы в синхротронном центре BESSY II (Project # 191-07912-ST) на экспериментальной станции Reflectometer [32] (Optics Beamline) при энергии первичного излучения $E = 450$ эВ. В данных экспериментальных условиях первичный квазипараллельный пучок синхротронного излучения имел расходимость, не превышающую 2.3 мрад и профиль поперечного сечения на поверхности образца 100×100 мкм^2. Рисунок 1 представляет данные эксперимента, а также результаты теоретического моделирования.

Вакуумный объем позволяет исследовать на прохождение большие по размеру образцы МКП (диаметр 25 мм). В режиме пропускания сферически изогнутые МКП закреплялись в специально изготовленном для этих целей держателе, который был установлен на оси высоковакуумного манипулятора [33], обладающего высокой точностью независимого поворота и перемещения по трем осям. Поверхность сферической МКП с выпуклой стороны освещалась первичным монохроматическим пучком синхротронного излучения (см. рис. 1b). Сходящиеся после МКП лучи регистрировались детектором, к которому образец мог двигаться вдоль первичного пучка (ось "z"), по нормали к вершине сферической поверхности. Сверхвысоковакуумная станция Reflectometer имеет дополнительную возможность управлять движением детектора в плоскости, перпендикулярной первичному пучку. Изменяя расстояние (z) между образцом и детектором, измерения интенсивности излучения и профиля пучка, прошедшего через микроканалы изогнутой МКП, проводились путем сканирования детектора в плоскости, перпендикулярной пучку.

Как видно из рис. 1b, сближение МКП и детектора до $z = 20$ мм (оптимальное расстояние) приводит к уменьшению размера фокусного пятна (ширины на половине высоты), а также к возрастанию плотности

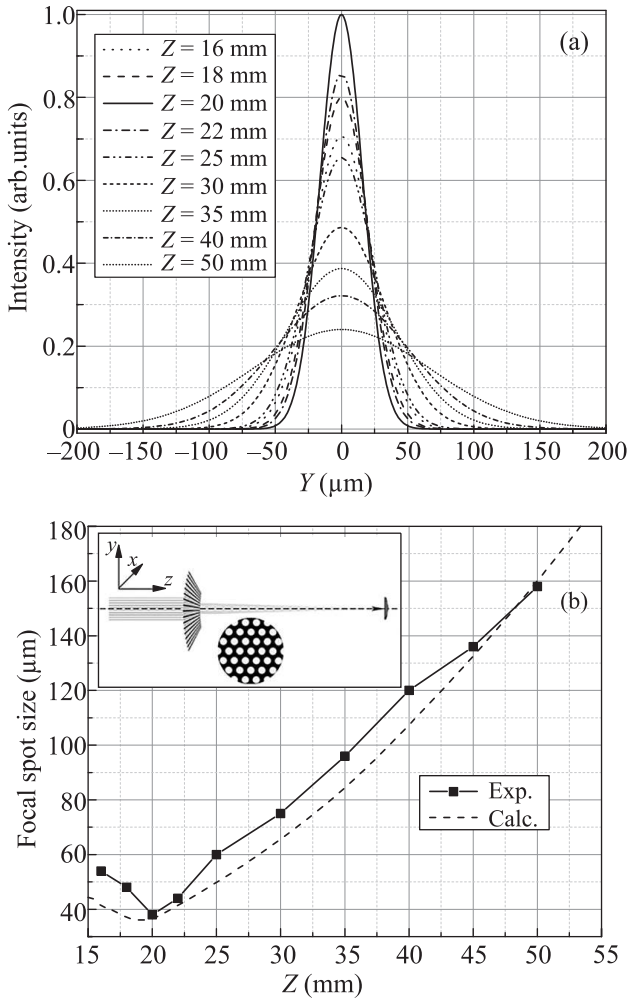


Рис. 1. Фокусировка излучения с энергией $E = 450$ эВ сферически изогнутой МКП ($R = 50$ мм): (a) – профили пучков, полученные на разных расстояниях от детектора; (b) – зависимость диаметра фокусного пятна от расстояния между МКП и детектором: сплошная линия – эксперимент; пунктирная – расчет

потока излучения. При этом диаметр пятна достигал минимального значения $d = 38$ мкм. Эффективность, измеренная как отношение интегральных интенсивностей фокусированного к первичному пучку, составила $\eta = 38\,\%$.

Хорошее согласие с экспериментом для расчета профиля пучка в данной работе показала волноводная модель, описанная в [21]. В рамках этого подхода без учета поляризации были рассчитаны постоянные распространения волноводных мод в одиночном полом микрокапилляре. Параметры мод и распространения излучения полагали одинаковыми для всех каналов МКП. Методом Кирхгофа–Гюйгенса рассчитаны амплитуды мод на входе цилиндрических полых волноводов. С использованием найденных постоянных затухания были рассчитаны амплитуды мод на выходе микроканалов. Методом Кирхгофа-Гюйгенса получена диаграмма направленности излучения, выходящего из сферически изогнутой антенной решетки – исследовалось угловое распределение излучения на удаленном расстоянии. При расчете использованы данные [34] для комплексного показателя преломления свинцово-силикатного стекла.

Расчет показал, что наилучшая фокусировка достигается при расстоянии $z = 19.2$ мм. Это значение меньше половины радиуса кривизны, что объясняется интерференцией волн, отраженных от стенок микроканалов с различной глубиной проникновения. При этом пространственное распределение в дальней зоне определяется разной степенью затухания излучения, выходящего под различными углами к оси волновода. Этот результат дополнительно подчеркивает необходимость использования волновой модели для корректного описания процессов фокусировки и распространения рентгеновского излучения через микроканалы МКП.

В настоящей работе представлены результаты еще одного математического моделирования возможности фокусировки (концентрации) мягкого рентгеновского излучения, прошедшего сквозь две специально ориентированные плоские МКП. В рассматриваемой теоретической модели в качестве первичного пучка (источника) полагали плоскую монохроматическую волну, распространяющуюся вдоль нормали к пластинам (ось "z") с Гауссовым распределением амплитуды в поперечном сечении. На рис. 2a показана схема, использованная для расчета: положение двух соосных МКП, источника (S) и детектора (D).

Мы учитывали разные диаметры микроканалов и периоды структур двух МКП. Расстояние между первой (на которую падает первичный пучок) и второй МКП, а также расстояние от второй пластины до детектора являлись параметрами модели. Для обеих пластин имеет место соосность центральных отверстий микроканалов ($m = n = 0$), центры которых лежат на оси "z". Для обеих МКП также полагали одинаковую симметрию расположения остальных микроканалов, причем их соответствующие центры (имеющие одинаковую нумерацию $m = n = 1$, $m = n = 2$, и т. д.) расположены в плоскости, содержащей ось симметрии обеих пластин – ось "z".

Теоретическая модель рассматривает дифракцию в приближении Кирхгоффа–Гюйгенса. В рамках этой модели не учитывается взаимодействие между каналами. Поле в дальней зоне волны, излучаемое одиночным цилиндрическим каналом j-й МКП:

$$V_j(x,y,z) = \frac{\exp(-ikr)}{r}\hat{V}_j(x,y,z),\ r = \sqrt{x^2+y^2+z^2},$$

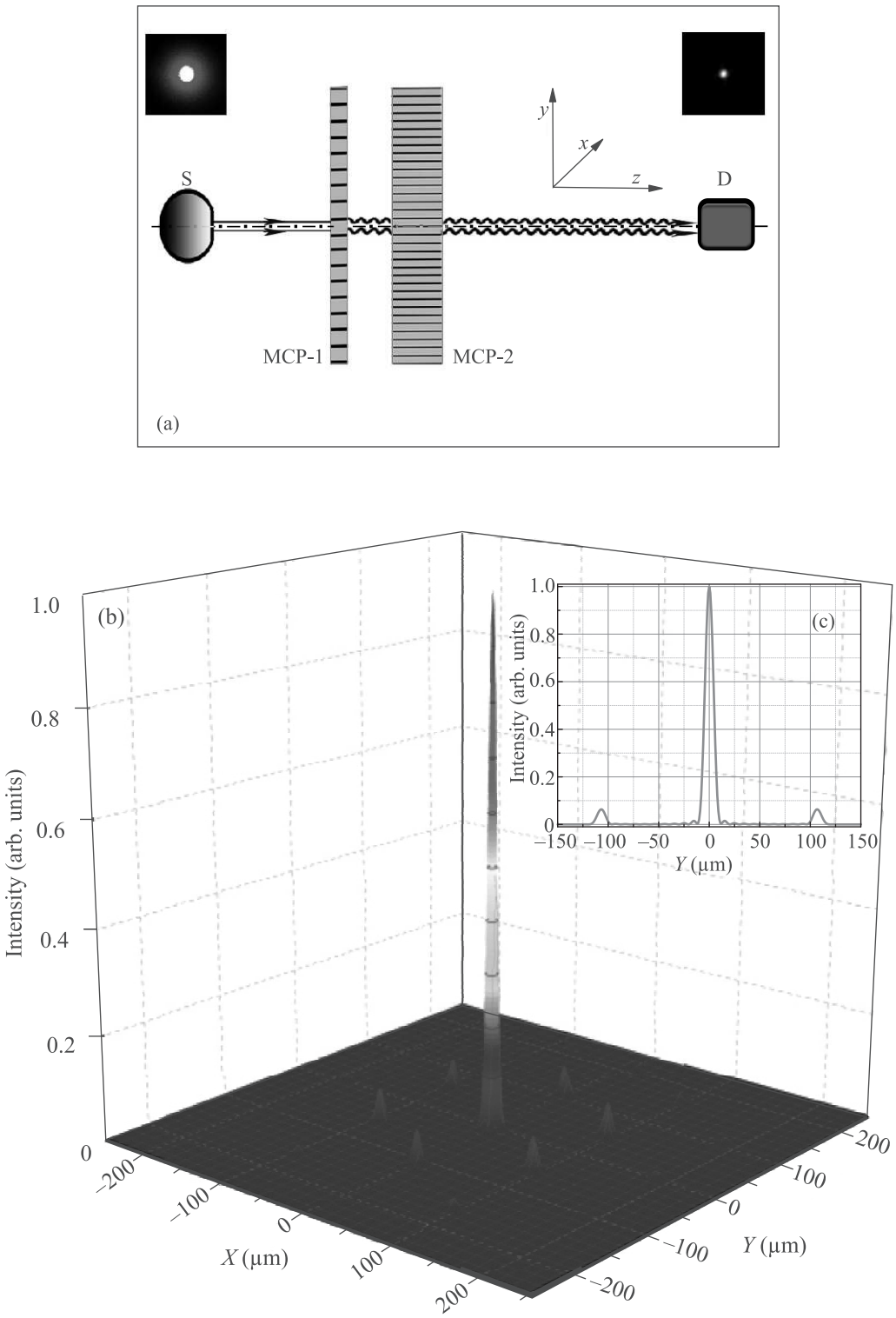


Рис. 2. (a) – Расположение двух соосных МКП, источника излучения (S) и детектора (D). (b) – Распределение интенсивности излучения. (c) – Профиль пучка в плоскости сканирования детектора

где k – волновое число; $j = 1, 2$; ось "z" направлена перпендикулярно плоскостям пластин, вдоль направления распространения первичного пучка.

Функция $\hat{V}(x, y, z)$ описывается [35] полем внутри полого микроканала и определяет излучение, выходящее из одиночного волновода. В данной работе для экспресс-анализа использовано приближение поля, рассеянного круглым отверстием в непрозрачном экране:

$$\hat{V}_j(x, y, z) = 2\pi \hat{R}_j^2 \frac{J_1(\rho \hat{R}_j)}{\rho}, \ \rho = k\sqrt{x^2 + y^2}/r,$$

где $\hat{R}_j$ – эффективный радиус отверстия микроканала – параметр расчета, выбирался исходя из расчетов [35] и экспериментов по дифракции на МКП. Для толстых пластин эффективный радиус равен реальному радиусу микрокапилляра. В рамках данного подхода уменьшение толщины пластины (длины каналов) моделируется уменьшением эффективного радиуса, поскольку приводит к увеличению телесного угла распространения излучения на выходе капилляра.

В этом приближении дифракционная картина от второй МКП в плоскости детектора ($z = d_2$) рассчитывается по формуле:

$$U_2(x, y, d_2) \approx V_2(x, y, z) \sum_{m=-N}^{N} \sum_{n=-N}^{N} U_1(x_{mn}^{(2)}, y_{mn}^{(2)}) \times$$

$$\times \exp[i(\chi_x^{(2)} x_{mn}^{(2)} + \chi_y^{(2)} y_{mn}^{(2)})],$$

где N определяет число освещенных каналов, $U_1(x_{mn}^{(2)}, y_{mn}^{(2)})$ – поле первой МКП.

$$U_1(x, y, d_1) \approx V_1(x, y, z) \sum_{m=-N}^{N} \sum_{n=-N}^{N} U_0(x_{mn}^{(1)}, y_{mn}^{(1)}) \times$$

$$\times \exp[i(\chi_x^{(1)} x_{mn}^{(1)} + \chi_y^{(1)} y_{mn}^{(1)})],$$

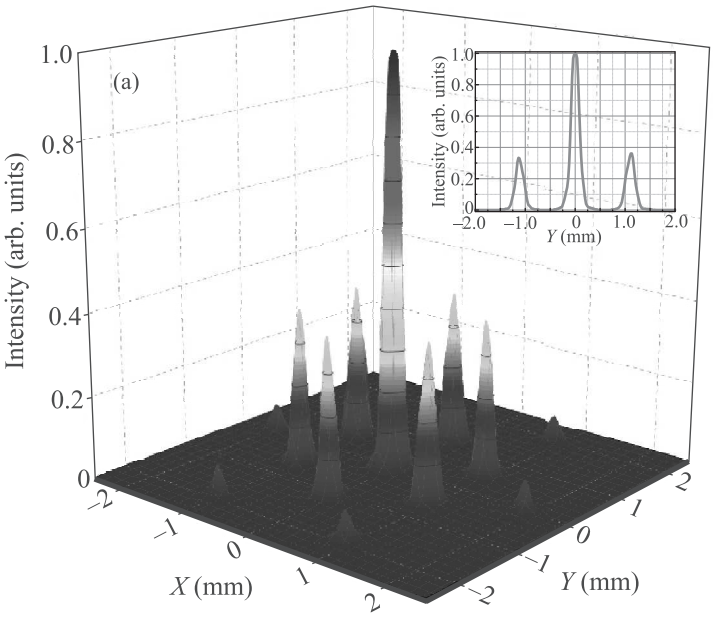
$\chi_x^{(1)} = k\frac{x}{d_j}$, $\chi_y^{(1)} = k\frac{y}{d_j}$, $U_0(x_{mn}^{(1)}, y_{mn}^{(1)})$ – поле первичного излучения.

При расчете мы полагали, что первая пластина (МКП-1), на которую направляется параллельный первичный пучок 100×100 мкм^2, имеет стандартное отношение 80 толщины к диаметру отверстий, гексагональную упаковку полых цилиндрических микроканалов с диаметрами 10 мкм (шаг структуры 12 мкм). Для моделирования концентрации излучения, направленного в детектор, вторая пластина (МКП-2) имеет большую толщину (1.5 мм), диаметры микроканалов 3.2 мкм и расстояние между осями каналов 4.2 мкм. Параметры обеих свинцово-силикатных МКП, использованные при расчете, соответствуют образцам, выпускаемым ВТЦ "Баспик". По нашему эскизу (специальному заказу) на предприятии была изготовлена первая экспериментальная сборка, содержащая две толстые (1.3 мм) заготовки плоских МКП. Опытный образец находится в синхротронном центре "INFN LNF Frascati (Italy)", но к настоящему времени не был протестирован в связи с "lockdown" в синхротронных центрах.

Расчет (рис. 2b) был выполнен для энергии первичного пучка $E = 94$ эВ, расстоянии между пластинами 100 мм и дистанции 30 мм между второй МКП и детектором. Выбор энергии объясняется имеющимися данными наших предыдущих экспериментов по дифракции излучения на одиночной МКП. Размер 100 мм соответствует стандартной длине поликапиллярной линзы, которая фокусирует выходящий пучок на расстоянии 15–30 мм. Учитывались условия эксперимента, в которых фотодиод с окном 10 мкм может перемещаться в плоскости, перпендикулярной первичному пучку (Reflectometer, BESSY II (Berlin), [21]). Это также соответствует регистрации пространственного распределения длинноволнового рентгеновского излучения с использованием 2D-детектора, имеющего соответствующее разрешение (CiPo, ELETTRA Trieste (Italy), [36]).

Расчеты показывают, что волноводная фокусировка длинноволнового рентгеновского излучения возможна с использованием пары плоских параллельных пластин. Основным результатом, показанным на рис. 2b, можно считать увеличение плотности излучения на оси "z", связанное с высокой контрастностью центрального пика, ширина которого на половине высоты оказалась меньше 10 мкм. Для такого способа фокусировки эффективность в длинноволновом диапазоне может составлять $\eta = 32\,\%$. Эта оценка сделана на основании экспериментально измеренного значения эффективности $\eta = 57\,\%$ [21] для плоской МКП в этом диапазоне энергий. Таким образом, можно полагать, что система из двух плоских МКП будет иметь хорошую эффективность в длинноволновом рентгеновском диапазоне, что обусловлено малыми потерями интенсивности из-за поглощения в стенках микроканалов.

Расчет дифракции рентгеновского излучения при той же энергии ($E = 94$ эВ) на одиночной пластине позволил протестировать данный теоретический подход. Для МКП толщиной 0.3 мм, диаметром микроканалов 3.2 мкм (шаг структуры 4.2 мкм) результаты сравнения с экспериментом, выполненного на таком же образце, представлены на рис. 3. Экспе-



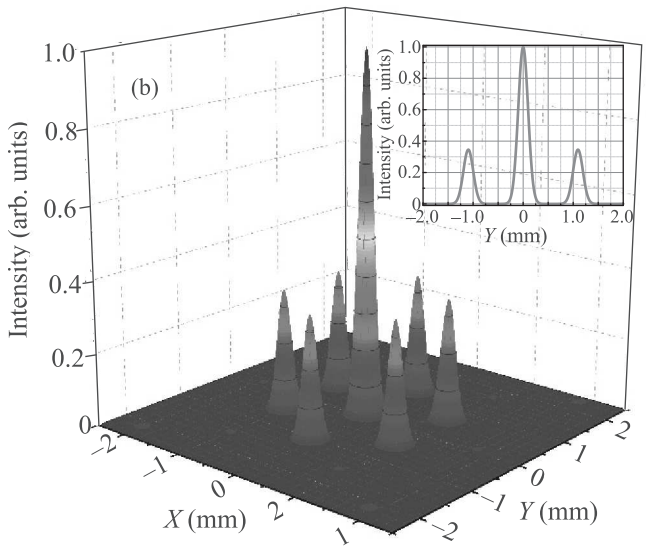


Рис. 3. Дифракция длинноволнового рентгеновского излучения ($E = 94$ эВ) на одиночной МКП: (a) – экспериментальное распределение интенсивности, профиль пучка на вставке. (b) – Теоретический расчет, профиль пучка на вставке

риментальные данные с высоким пространственным разрешением были получены нами ранее в синхротронном центре BESSY II (Project # 18106366-ST) на сверхвысоковакуумной станции Reflectometer (Optics Beamline). Пространственное распределение интенсивности получено с использованием фотодиода, находящегося на расстоянии 310 мм, который перемещался в плоскости, перпендикулярной первичному пучку (параллельно плоскости МКП). В эксперименте с хорошей пространственной когерентностью первичного пучка удалось получить не только достаточно узкие пики нулевого и первого порядков, но также слабые максимумы второго порядка дифракции. Это дало возможность корректно сопоставить экспериментальные данные с расчетом, о чем свидетельствует рис. 3.

Получено хорошее согласие с экспериментом, в том числе и по соотношению интенсивностей, что дополнительно указывает на достоверность результатов для сборки из двух МКП, представленных на рис. 2. Здесь первая МКП с большими диаметрами микроканалов обеспечивает начальную концентрацию широкого в сечении первичного пучка. Эта пластина, имеющая хорошую пропускную способность, направляет на вторую МКП излучение с высокой пространственной когерентностью. Толстая с узкими микроканалами вторая пластина осуществляет следующий "этап" концетрации на оси "z" излучения за счет малой пространственной расходимости лучей на выходе из длинных микроканалов. В дальней зоне дифракционная картина имеет высокую контрастность центрального максимума, что создает предпосылки для использования сборки в качестве концентратора длинноволнового рентгеновского излучения. Таким образом, пропускание первичного пучка через две микроканальные пластины (с точно установленных друг напротив друга) будет способствовать концентрации рентгеновского излучения на оси и уменьшению интенсивностей пиков более высокого порядка дифракции.

В предыдущих работах [36] экспериментально обнаружена и теоретически объяснена возможность возбуждения и транспортировки рентгеновской флуоресценции полыми микроканалами МКП. В диапазоне энергий 100–600 эВ получены данные пространственного распределения вторичного излучения, возбуждаемого первичным монохроматическим синхротронным пучком. На основе волноводного подхода определены условия для направленного (осевого) распространения флуоресценции, исследовано пространственное распределение, имеющее узкую направленность этого излучения на выходе микроканалов.

Представляется актуальным в будущем использовать МКП с модифицированными микроканалами путем нанесения различных тонких слоев на внутренние поверхности волноводных структур с це-

лью формирования требуемого спектрального состава рентгеновского флуоресцентного излучения на выходе. Метод атомно-слоевого осаждения (*Atomic Layer Deposition* – ALD) является одним из современных методов химического осаждения, в том числе для МКП [37]. Выбор материалов покрытия позволит с использованием источников синхротронного излучения возбудить и фокусировать на выходе флуоресцентное рентгеновское излучение, имеющее заданное значение энергии квантов.

В работе представлены новые экспериментальные данные пространственного распределения, а также результаты математического моделирования для мягкого рентгеновского излучения, прошедшего и фокусированного сферически изогнутыми и плоскими МКП. Экспериментально и теоретически исследована дифракционная картина распространения первичного монохроматического пучка ультрадлинноволнового рентгеновского синхротронного излучения через одну плоскую, сферическую и две плоские МКП с цилиндрическими микроканалами. Математическая модель предусматривает рассмотрение излучения конечной антенной решеткой, состоящей из невзаимодействующих излучателей, которыми являются полые стеклянные микроканалы. Полученные результаты для сборки, состоящей из двух плоских МКП, дают основания полагать эффективным использования такой системы в области малых энергий для концентрации (фокусировки) рентгеновского излучения.

Работа выполнена с использованием экспериментальных данных, полученных в рамках проектов (Projects: #18106366-ST, #191-07912-ST), поддержанных синхротронным центром Helmholtz-Zentrum Berlin BESSY II (Berlin). Авторы благодарны А. Соколову (beamline scientist, BESSY II) за помощь при работе на станции Reflectometer.

Работа выполнена при поддержке Южного федерального университета.

1. *X-Ray Spectrometry: Recent Technological Advances*, ed. by K. Tsuji, J. Injuk, and R. van Grieken, John Wiley & Sons, Chichester, West Sussex, England (2004), p. 616.
2. Q. Zhang, K. Zhao, J. Li, M. Chini, Y. Cheng, Y. Wu, E. Cunningham, and Z. Chang, Opt. Lett. **39**, 3670 (2014); https://doi.org/10.1364/OL.39.003670.
3. P. Nussey, *Thesis for the Degree of Doctor Philosophy*, University of Leicester, Leicester, United Kingdom (2005).
4. D. H. Bilderback, S. A. Hoffman, and D. J. Thiel, Science **263**, 201 (1994).
5. В. А. Аркадьев, А. И. Коломийцев, М. А. Кумахов, И. А. Пономарев, И. А. Ходеев, Ю. П. Чертов, И. М. Шахпаронов, УФН **157**, 529 (1989).
6. M. A. Kumakhov and F. F. Komarov, Phys. Rep. **191**, 289 (1990).
7. S. B. Dabagov, M. A. Kumakhov, S. V. Nikitina, V. A. Murashova, R. V. Fedorchuk, and M. N. Yakimenko, J. Synchrotron Radiat. **2**, 132 (1995).
8. S. B. Dabagov, M. A. Kumakhov, and S. V. Nikitina, Phys. Lett. A **203**, 279 (1995).
9. P. Engström, A. Rindby, and L. Vincze, Instrumentation Report, Newsletter (ESRF) **26**, 30 (1996).
10. С. Б. Дабагов, УФН **173**(10), 1083 (2003).
11. C. Bergemann, H. Keymeulen, and J. F. van der Veen, Phys. Rev. Lett. **91**, 204801-1 (2003).
12. D. H. Bilderback, X-Ray Spectrom. **32** 195 (2003).
13. F. Pfeiffer, C. David, M. Burghammer, C. Riekel, and T. Salditt, Science **297**, 230 (2002).
14. C. Fuhse and T. Salditt, Physica B **357**, 57 (2005).
15. I. Bukreeva, D. Pelliccia, A. Cedola, F. Scarinci, M. Ilie, C. Giannini, L. De Caro, and S. Lagomarsino, J. Synchrotron Radiat. **17**, 61 (2010).
16. C. A. MacDonald, X-Ray Opt. Instrum. **10**, 1 (2010).
17. C. Zhurong, J. Fengtao, D. Jianjun, Y. Zhenghua, Z. Xiayu, Y. Zheng, Z. Haiying, J. Shaoen, and D. Yongkun, Opt. Lett. **38**(9), 1509 (2013).
18. T. Sun and C. A. MacDonald, J. Appl. Phys. **113**, 053104 (2013).
19. H. Soejima and T. Narusawa, *JCPDS-International Centre for Diffraction Data 2001, Advances in X-ray Analysis*, vol. 44; http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.305.2099&rep=rep1&type=pdf.
20. D. Gibson and W. Gibson, *JCPDS-International Centre for Diffraction Data 2002, Advances in X-ray Analysis*, v. 45, http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.296.1504&rep=rep1&type=pdf.
21. M. I. Mazuritskiy, S. B. Dabagov, A. Marcelli, K. Dziedzic-Kocurek, D. Hampai, and A. M. Lerer, Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques **13**(6), 1005 (2019).
22. M. I. Mazuritskiy and A. M. Lerer, Письма в ЖЭТФ **105**(9), 539 (2017).
23. M. I. Mazuritskiy, S. B. Dabagov, A. Marcelli, A. Lerer, A. Novakovich, and K. Dziedzic-Kocurek, J. Opt. Soc. Am. B **31**, 2182 (2014).
24. H. N. Chapman, K. A. Nugent, S. W. Wilkins, and T. J. Davies, J. X-ray Sci. Technol. **2**, 117 (1990).
25. H. N. Chapman, K. A. Nugent, and S. W. Wilkins, Appl. Opt. **32**, 6316 (1993).
26. P. Kaaret, P. Geissbuhler, A. Cher, and E. Glavinas, Appl. Optics **31**, 7339 (1992).

27. A. N. Brunton, A. P. Martin, G. W. Fraser, and W. B. Feller, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Section A **431**, 356 (1994).
28. M. I. Mazuritskiy, S. B. Dabagov, A. M. Lerer, K. Dziedzic-Kocurek, A. Sokolov, M. Coreno, S. Turchini, A. D'Elia, M. Sacchi, and A. Marceli, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Section B **402**, 282 (2017).
29. M. I. Mazuritskiy, S. B. Dabagov, A. Marcelli, A. M. Lerer, and K. Dziedzic-Kocurek, J. Synchrotron Radiat. **23**, 274 (2016).
30. М. И. Мазурицкий, А. М. Лерер, С. К. Кулов, Д. Г. Самканашвили, Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исследования **13**(6), 43 (2019).
31. Vladikavkaz Technological Center "BASPIK", Microchannel Plates http://www.baspik.com/eng/products/nauka/.
32. A. A. Sokolov, F. Eggenstein, F. A. Erko, R. Follath, S. Kunstner, M. Mast, J. S. Schmidt, F. Senf, F. Siewert, T. Zeschke, and F. Schäfers, Proc. SPIE **9206**, 92060J (2014).
33. F. Schäfers, P. Bischoff, F. Eggenstein, A. Erko, A. Gaupp, S. Künstner, M. Mast, J.-S. Schmidt, F. Senf, F. Siewert, A. Sokolov, and T. Zeschke, J. Synchrotron Radiat. **23**, 67 (2016).
34. NIST Scientific and Technical Databases, http://physics.nist.gov/PhysRefData/FFast/html/form.html.
35. М. И. Мазурицкий, А. М. Лерер, П. В. Махно, ЖЭТФ **150**(6), 1084 (2016)
36. M. I. Mazuritskiy, A. M. Lerer, A. Marceli, S. B. Dabagov, M. Coreno, and A. D'Elia, JETP Lett. **107**(10), 600 (2018).
37. O. H. W. Siegmund, N. Richner, G. Gunjala, J. B. McPhate, A. S. Tremsin, H. J. Frisch, J. Elam, A. Mane, R. Wagner, C. A. Craven, and M. J. Minot, Proc. of SPIE, v. 8859; http://doi.org/10.1117/12.2024919.

Письма в ЖЭТФ, том 112, вып. 3, с. 160 – 164 © 2020 г. 10 августа

Антистоксова люминесценция объемного β-InSe и его тонких пленок при оптическом ИК-возбуждении

С. Н. Николаев[1)], *М. А. Чернопицский, В. С. Багаев, В. С. Кривобок*

Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 119991 ГСП-1 Москва, Россия

Поступила в редакцию 13 мая 2020 г.
После переработки 30 июня 2020 г.
Принята к публикации 2 июля 2020 г.

В объемных кристаллах β-InSe и полученных из них тонких пленках при низких температурах обнаружен новый механизм излучательной рекомбинации, приводящий к появлению интенсивной антистоксовой люминесценции с энергией фотонов 2.54 эВ. Соответствующая линия излучения по своему спектральному положению близка к экситонному резонансу прямого в k-пространстве межзонного перехода, который связан с рекомбинацией электронов из дна зоны проводимости с дырками на Se-p_{xy} орбиталях. Обнаруженное антистоксово излучение, предположительно, связано с Оже-рекомбинацией непрямых в k-пространстве электронно-дырочных пар, приводящей к заселению нижележащих состояний валентной зоны. Обнаружено, что относительная интенсивность антистоксовой люминесценции более чем на два порядка возрастает при переходе от объемного InSe к пленкам InSe толщиной несколько десятков нанометров.

DOI: 10.31857/S1234567820150033

1. Введение. Последние годы активно развиваются области физики твердого тела, связанные с изучением слоистых полупроводников. Столь большой интерес к этим материалам связан с возможностью управлять их зонной структурой при уменьшении толщины пленок до единиц монослоев. Наряду с дихалькогенидами переходных металлов, к таким соединениям, в частности, относятся монохалькогениды элементов 3 группы: InSe, GaS, GaSe. InSe обладает высокой подвижностью носителей заряда, высоким квантовым выходом излучения и возможностью перестройки оптических свойств. Это определяет перспективность селенида индия для оптоэлектронных применений.

2. Объемный InSe. Кристалл InSe представляет собой набор слоев, содержащих 4 атомных плоскости Se-In-In-Se, связанных между собой силами Ван-дер-Ваальса. В зависимости от взаимного расположения этих слоев выделяют несколько политипов [1, 2]. Рентгеноструктурный анализ образцов, отобранных для исследований, позволил определить их симметрию ($P6_3/mmc$) и постоянные решетки ($a = 4.005$ Å, $c = 16.64$ Å). Такие параметры соответствуют β политипу InSe [3].

С начала исследований InSe ведется дискуссия о взаимном расположении экстремумов зоны проводимости и валентной зоны в k-пространстве. Прямой край собственного поглощения объемного β-InSe составляет примерно 1.36 эВ [4]. С уменьшением толщины пленки InSe ширина запрещенной зоны увеличивается и переходит к выраженному непрямому в k-пространстве типу [5]. В работе [6] показано, что при высокой плотности экситонов в объемном InSe может наблюдаться неупругое экситон-экситонное рассеяние, что приводит к появлению в спектре соответствующей полосы излучения P. В данной работе исследовалась возможность наблюдения многочастичных эффектов в InSe при существенно меньших плотностях возбуждения.

При исследовании спектров низкотемпературной фотолюминесценции β-InSe было обнаружено, что кроме излучения, связанного с оптическими переходами вблизи фундаментальной щели, также присутствует полоса с энергией фотона около 2.54 эВ. При ультрафиолетовом (УФ) возбуждении (штриховые линии на рис. 1) это излучение представляет собой широкую полосу и объясняется рекомбинацией горячих носителей заряда из дополнительных экстремумов зонной структуры. При переходе к ИК-возбуждению (790 нм, $\sim$1.57 эВ) видимое излучение объемного InSe падает по интенсивности более, чем на 3 порядка, и становится существенно уже спектрально, а спектр и интенсивность ИК-излучения практически не меняется. Данные спектры (черные кривые на рис. 1) характерны для кристаллов InSe высокого качества и представлены линиями излуче-

[1)]e-mail: nikolaev-s@yandex.ru

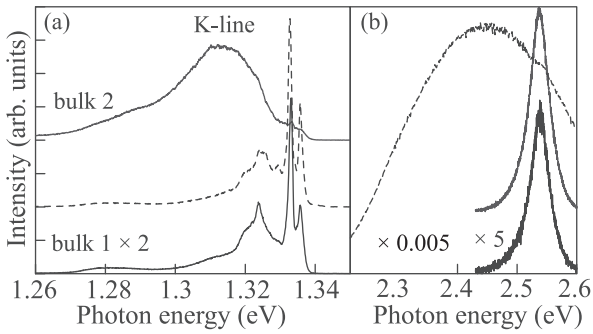


Рис. 1. (Цветной онлайн) Спектры ИК (a) и видимой (b) фотолюминесценции объемного InSe (bulk 1, bulk 2) при непрерывном возбуждении лазером с длиной волны 790 нм (сплошные кривые) и 450 нм (штрих). Плотность мощности лазерного излучения составляла 2 Вт/см^2

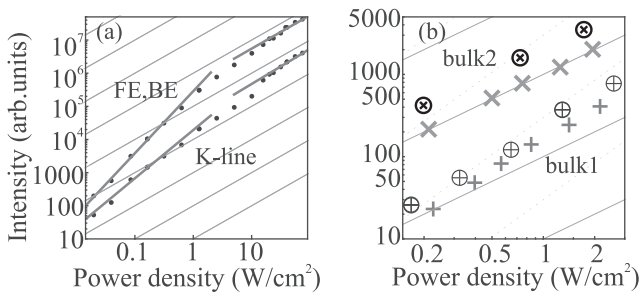


Рис. 2. (Цветной онлайн) (a) – Зависимость интенсивности ИК-люминесценции в области экситонного излучения и K-линии (1.32 эВ) от плотности мощности возбуждения. (b) – Зависимость интенсивности излучения InSe в видимой области спектра в точках bulk 1 (+) и bulk 2 (×) и вблизи K-полосы излучения в ИК-области (те же символы в кружках) от плотности мощности возбуждения. Сплошные наклонные линии соответствуют линейной зависимости $I \propto P$, а штриховые – степенной зависимости $I \propto P^{1.5}$

ния свободного (FE, 1.3375 эВ) и связанных на мелких примесях (BE, 1.3355 и 1.3339 эВ) экситонов. Полоса с энергией 1.277 эВ связана с излучением донорно-акцепторных пар и наблюдается при низких температурах. В нарушенных областях спектр излучения β-InSe может существенно модифицироваться. В то же время спектральная форма линии в видимой области остается практически неизменной. Наибольшая интенсивность этой полосы была получена в точке bulk 2 (синие кривые на рис. 1). ИК-спектр в этой точке отличается пониженной интенсивностью экситонного излучения, а доминирует в спектре полоса с энергией 1.315 эВ. В ранних работах указывалось на возможную связь этой полосы (K) с излучением непрямой в k-пространстве электронно-дырочной жидкости (ЭДЖ) [7].

Для прояснения механизма, ответственного за появление интенсивного видимого излучения InSe, была измерена зависимость спектров видимой и ИК ФЛ от плотности мощности оптического возбуждения и температуры. Для большинства линий ИК-спектра при плотностях мощности меньше 1 Вт/см^2 наблюдается сверхлинейный рост интенсивности с показателем степени 1.5–2 с постепенным переходом к линейной зависимости при плотностях накачки 10–50 Вт/см^2 (см. рис. 2a).

Было обнаружено, что спектральная форма E_1'-линии практически не меняется с изменением накачки. В точке bulk 1 интенсивность этой полосы растет сверхлинейно с показателем степени, близким к 1.5 (рис. 2b, +), а в точке bulk 2 – линейно (×). В обоих случаях по аналогичному закону растет и интенсивность ИК-люминесценции образца в области линии 1.315 эВ. С ростом температуры E_1'-полоса приобретает существенную асимметрию формы линии, смещается в длинноволновую область спектра, ее интенсивность падает почти на порядок к 70 K (рис. 3). Можно оценить характерную энергию термической активации такого состояния, которая составляет 19 ± 2 мэВ.

3. Пленки InSe. Была исследована возможность наблюдения обнаруженной полосы также в пленках InSe, полученных *top-down* методом. На вставках рис. 4 представлены снимки таких чешуек толщиной 70 и 25 нм на поверхности Si/SiO_2 подложки и их спектры в ИК и видимой областях спектра.

Квантовый выход ИК-излучения полученных чешуек оказался существенно ниже (на 3–4 порядка), чем для объемного материала, а спектр претерпел существенные изменения. Оказалось, что для относительно толстых (> 20 нм) пленок β-InSe характерно излучение в области 1.28–1.29 эВ, которое мы связываем с образованием структурных дефектов в β-InSe при их расщеплении липкой лентой. Эти дефекты подавляют экситонное излучение прямого края фундаментального поглощения, однако, оказывают лишь незначительное влияние на положение линии в видимой области спектра. Интенсивность же видимого излучения, напротив, оказывалась выше в тех чешуйках, где ИК-спектр был представлен дефектной полосой. Соотношение интенсивностей видимого и ИК-излучения в исследованных пленках InSe оказалось на 2–3 порядка выше, чем в объемном материале.

4. Обсуждение. В качестве механизмов антистоксовой люминесценции можно рассматривать излучение горячих носителей из высоколежащих долин и 2Eg-люминесценцию. 2Eg-люминесценция —

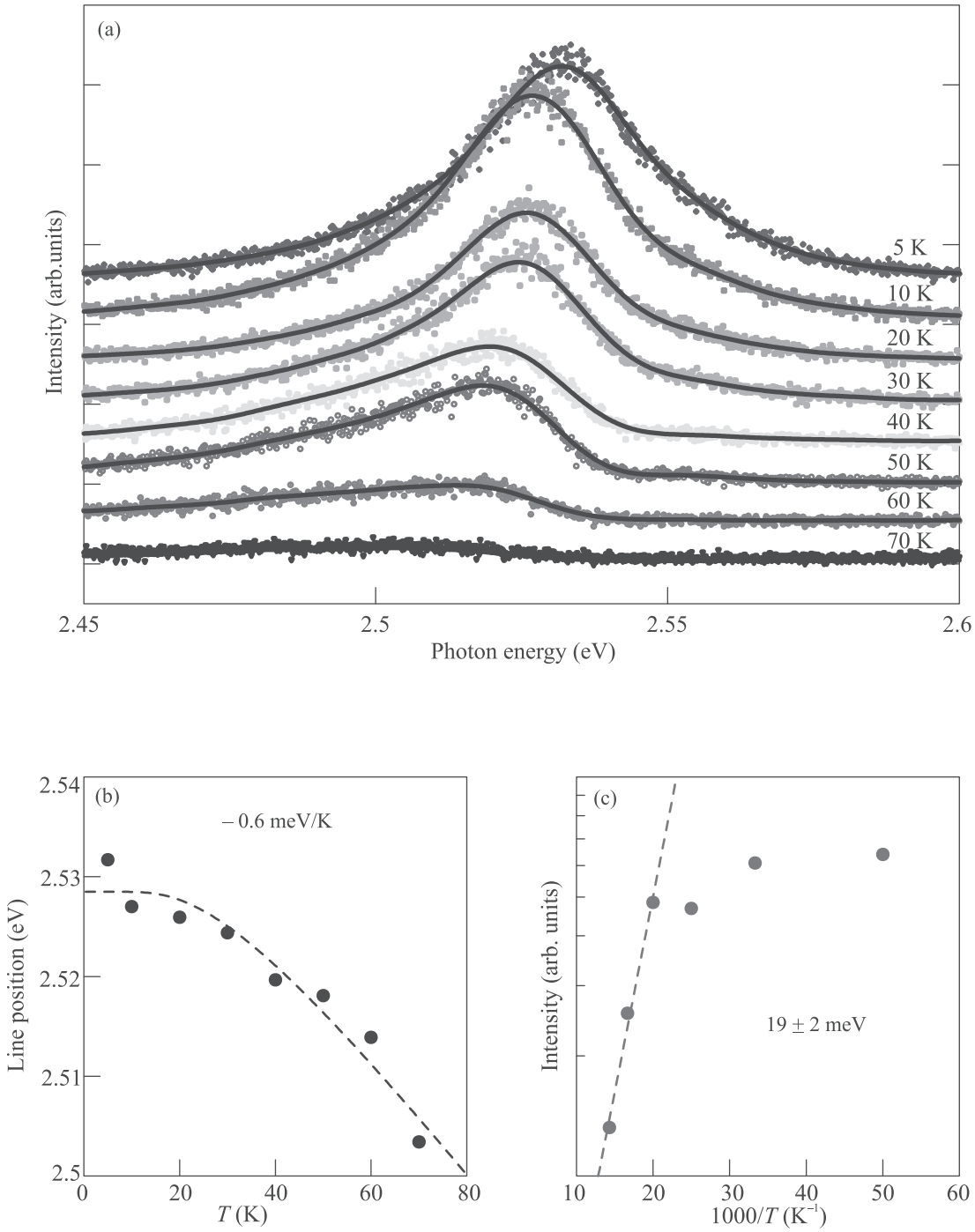


Рис. 3. (Цветной онлайн) (a) – Температурная зависимость видимого излучения β-InSe при плотности мощности $40\,\text{Вт/см}^2$ в диапазоне температур 5–70 K. Точками показаны экспериментальные данные, линии – результат интерполяции экспериментальных точек. Зависимость спектрального положения максимума этой полосы (b) и ее интегральной интенсивности (c) от температуры и обратной температуры соответственно. По спаду интенсивности с ростом температуры определена энергия связи, равная 19 ± 2 мэВ

это излучение, наблюдающееся при совместной рекомбинации двух электронов и двух дырок с передачей энергии одному фотону [8]. Такое излучение характерно для многочастичных состояний в непрямозонных гетероструктурах на основе Si и Ge [9]. Однако для 2Eg-люминесценции следовало бы ожи-

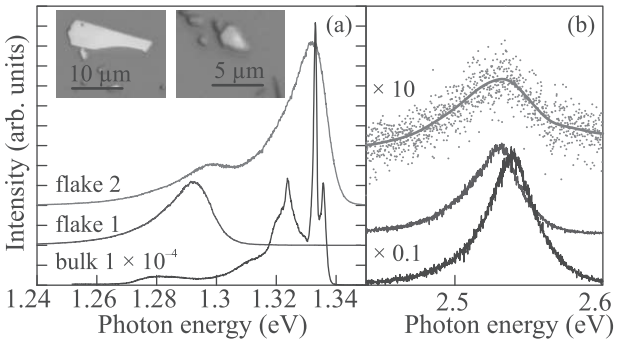


Рис. 4. (Цветной онлайн) Спектры ИК (a) и видимой (b) фотолюминесценции чешуек InSe толщиной 70 нм (flake 1) и 25 нм (flake 2) при непрерывном возбуждении лазером с длиной волны 790 нм с плотностью мощности 40 кВт/см^2. На вставках рис. (a) приведены оптические изображения чешуек flake 1 и flake 2, полученные в отраженном свете. Для сравнения приведены спектры объемного материала в тех же спектральных диапазонах при плотности возбуждения 2 Вт/см^2. Все спектры приведены к единице облученности образца и отражают эффективность преобразования падающего света в люминесценцию

дать чувствительности спектра излучения к фазовому составу экситонной подсистемы. Энергия фотонов 2Eg-люминесценции должна практически вдвое превышать энергию фотонов, наблюдаемых при рекомбинации одной электронно-дырочной пары в тех же многочастичных состояниях. Неясно, как в этом случае объяснить сдвиг E_1'-полосы, по крайней мере, на 100 мэВ относительно удвоенной энергии фотонов в ИК-спектре.

Поэтому мы считаем, что природа E_1'-полосы связана с заселением отщепленных подзон с последующей рекомбинацией горячих носителей заряда. В качестве такой подзоны мы рассматриваем максимум в валентной зоне, соответствующий Se-p$_{xy}$ орбиталям [10].

Можно выделить несколько механизмов заселения высокоэнрегетических состояний в полупроводниках: 1) двухфотонное поглощение; 2) вторичное фотовозбуждение дырки, локализованной на дефекте; 3) Оже-рекомбинация.

При двухфотонном поглощении должен наблюдаться квадратичный рост интенсивности E_1'-полосы. Кроме того, такой механизм не может объяснить различие спектров при возбуждении люминесценции УФ и ИК лазерами (рис. 1). Для двух других механизмов характерно заселение состояний вблизи Г-точки, а широкая полоса излучения при возбуждении УФ-лазером может быть связана с заселением локальных экстремумов вблизи других точек высокой симметрии.

Для вторичного фотовозбуждения дырок также следовало бы ожидать квадратичного роста скорости протекания этого процесса, пока не наступит насыщения дефектных состояний, на которых локализована дырка. При плотности мощности 0.2 Вт/см^2 еще не происходит насыщения примесных состояний (интенсивность донорно-акцепторных пар, 1.28 эВ, растет линейно), а E_1'-линия уже растет медленнее, чем $I^{1.5}$.

Ранее линию излучения в γ-InSe в области 1.32 эВ связывали с излучением непрямой электронно-дырочной жидкости. В настоящее время считается, что зонная структура InSe трансформируется с уменьшением толщины пленки, приобретая непрямой в k-пространстве характер при толщине пленки в несколько монослоев. Фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением (ARPES) γ-InSe на Si(111) указывает на то, что этот переход происходит при толщине пленки 2 монослоя [5, 11]. Расчет зонной структуры β-InSe указывает на то, что такой переход может происходить при толщине в десятки монослоев [12]. Следует ожидать большой плотности состояний вблизи потолка валентной для пленок InSe, как до перехода к непрямому характеру зонной структуры, так и после него. Известно, что большая плотность состояний носителей заряда создает благоприятные условия для образования многочастичных состояний, а также увеличивает перенормировку запрещенной зоны в ЭДЖ. В многочастичных состояниях, в частности ЭДЖ, должны эффективно проходить процессы Оже-рекомбинации, когда одна из e-h пар рекомбинирует и передает свою энергию оставшемуся носителю заряда. Так как плотность ЭДЖ постоянна, то скорость протекания различных столкновительных процессов в ней должна быть постоянной, а количество столкновений растет линейно с накачкой ввиду увеличения объема, занимаемого жидкостью. В точке bulk 2, где регистрируется высокая интенсивность K-полосы, наблюдается линейная зависимость как самой K-линии, так и видимого излучения кристалла (рис. 2b). В точке bulk 1 интенсивность обеих линий падает, а зависимость от накачки приобретает нелинейный характер, что может указывать на вклад других многочастичных состояний в заселение отщепленной дырочной подзоны. Природа этой линии излучения и ее связь с заселением высокоэнергетичных состояний требует дополнительного исследования.

5. Выводы. При фотовозбуждении β-InSe и полученных из него тонких пленок лазерным излучением с длиной волны 790 нм обнаружена полоса интен-

сивной антистоксовой люминесценции с длиной волны 488 нм (2.54 эВ). Это излучение объясняется возбуждением высокоэнергетичных экситонов при Оже-рекомбинацией и последующей их рекомбинацией в области межзонного экситонного перехода E_1'. Для объемного InSe за Оже-рекомбинации ответственна, предположительно, электронно-дырочная жидкость, содержащая дырочные состояния с ненулевым квазиимпульсом. При переходе к тонким пленкам InSe, полученным с помощью механического слоения объемного материала, относительная интенсивность антистоксовой люминесценции возрастает более чем на два порядка. Данный эффект мы предварительно связываем с влиянием структурных дефектов на электронно-дырочную систему тонких пленок.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда # 18-72-00235 (раздел 2) и Российского фонда фундаментальных исследований # а 18-02-01129 (разделы 3, 4).

1. A. Kuhn, A. Chevy, and R. Chevalier, Phys. Status Solidi A **31**(2), 469 (1975).
2. J. Srour, M. Badawi, F. E. H. Hassan, and A. Postnikov, J. Chem. Phys. **149**(5), 054106 (2018).
3. A. Politano, D. Campi, M. Cattelan, I. Ben Amara, S. Jaziri, A. Mazzotti, A. Barinov, B. Gürbulak, S. Duman, S. Agnoli, L. S. Caputi, G. Granozzi, and A. Cupolillo, Sci. Rep. **7**(1), 3445 (2017).
4. J. Camassel, P. Merle, H. Mathieu, and A. Chevy, Phys. Rev. B **17**(12), 4718 (1978).
5. M. J. Hamer, J. Zultak, A. V. Tyurnina et al. (Collaboration), ACS Nano **13**, 2136 (2019).
6. T. V. Shubina, W. Desrat, M. Moret, A. Tiberj, O. Briot, V. Yu. Davydov, A. V. Platonov, M. A. Semina, and B. Gil, Nat. Commun. **10**(1), 3479 (2019).
7. M. O. Godzaev and B. E. Sernelius, Phys. Rev. B **33**(12), 8568 (1986).
8. T. W. Steiner, L. C. Lenchyshyn, M. L. W. Thewalt, J.-P. Noël, N. L. Rowell, and D. C. Houghton, Solid State Commun. **89**(5), 429 (1994).
9. V. S. Bagaev, V. S. Krivobok, S. N. Nikolaev, A. V. Novikov, E. E. Onishchenko, and M. L. Skorikov, Phys. Rev. B **82**(11), 115313 (2010).
10. N. Kuroda, I. Munakata, and Yu. Nishina, Solid State Commun. **33**, 687 (1980).
11. I. A. Kibirev, A. V. Matetskiy, A. V. Zotov, and A. A. Saranin, Appl. Phys. Lett. **112**, 191602 (2018).
12. D. V. Rybkovskiy, A. V. Osadchy, and E. D. Obraztsova, Phys. Rev. B **90**, 235302 (2014).

Письма в ЖЭТФ, том 112, вып. 3, с. 165 – 171 © 2020 г. 10 августа

Взаимодействие двух газовых пузырьков вблизи контакта, пульсирующих в жидкости в переменном поле давления

Ш. В. Сандуляну[+*1)], *А. Г. Петров*[+]

[+]*Институт проблем механики им. А. Ю. Ишлинского РАН, 119526 Москва, Россия*

[*]*Московский физико-технический институт, 141700 Долгопрудный, Россия*

Поступила в редакцию 7 июня 2020 г.
После переработки 18 июня 2020 г.
Принята к публикации 2 июля 2020 г.

Исследуются условия слияния и его отсутствия двух пульсирующих сферических пузырьков в жидкости под действием слабого низкочастотного акустического поля давления. Благодаря тому, что частота поля давления много меньше собственных частот, пузырьки пульсируют с одинаковыми относительными амплитудами и фазами. На больших расстояниях пузырьки сближаются в соответствии с законом Бьеркнесов. Однако вблизи контакта вязкие силы могут уравновесить силу притяжения и пузырьки не будут сливаться. Показано, что при отношении радиусов, меньше 3, пузырьки сливаются, а в противном случае устанавливаются периодические колебания при малом зазоре между поверхностями пузырьков и слияния не происходит. Эти теоретические результаты подтверждаются имеющимися в литературе экспериментами.

DOI: 10.31857/S1234567820150045

1. Введение. Эффекты акустического воздействия на газожидкостные системы имеют широкое применение в различных областях: в химико-технологических и биотехнологических реакторах [1], в пищевой промышленности [2], в микрофлотации для очистки от угольных частиц [3], при водоочистке и обогащении [4], в медицине [5].

Проблема взаимодействия двух сфер в жидкости восходит к классическим работам Томсона, Стокса, Бьеркнесов, Хикса и др. ученых XIX в. В них рассматриваются как сферы с постоянными радиусами [6, 7], так и с переменными радиусами [8, 9].

Наиболее полно и просто изучено взаимодействие двух сфер переменных радиусов, находящихся далеко друг от друга. Под действием переменного поля давления два пульсирующие в фазе пузырька притягиваются, а пульсирующие в противофазе отталкиваются благодаря силе Бьеркнеса, обратно пропорциональной квадрату расстояния между центрами сфер r.

Экспериментальное подтверждение силы Бьеркнеса как силы притяжения можно найти в [10–15].

В ряде работ [16–23] для силы взаимодействия получены разложения по обратным степеням расстояния между сферами. Сила может существенно отличаться от классической силы Бьеркнеса. Если частота акустического воздействия сравнима с собственными частотами газовых пузырьков, то можно воздействовать на фазу их пульсаций. Как следствие, сила взаимодействия может стать силой отталкивания, и таким воздействием можно предотвратить сближение пузырьков. Существуют эксперименты, в которых сближение пузырьков не заканчивается слиянием [24, 25]. Несмотря на то, что формула Бьеркнеса была уточнена до членов порядка r^{-6}, она не применима для описания динамики пузырьков при сближении их к контакту.

В настоящем исследовании используется метод Лагранжа, примененный для двух пузырков равных радиусов [26], а также метод Рауса, примененный для случая произвольных радиусов [27]. Главным слагаемым функции Лагранжа является кинетическая энергия жидкости. Ее точное выражение найдено в [9, 28, 29]. В отличии от предыдущих исследований, взаимодействие сфер с учетом вязкости изучается в окрестности их контакта. Для частот акустической волны, много меньших собственных частот пузырьков, они пульсируют в фазе и классическая сила Бьеркнеса притягивает их. Тем не менее вблизи контакта притяжение может смениться отталкиванием. Показано, что характер взаимодействия пульсирующих пузырьков вблизи их контакта существенно зависит от отношения их радиусов.

2. Постановка задачи. Рассматривается взаимодействие двух сферических газовых пузырьков, радиусов R_1 и R_2 (см. рис. 1), пульсирующих в жид-

[1)]e-mail: shtefan.sanduleanu@gmail.com

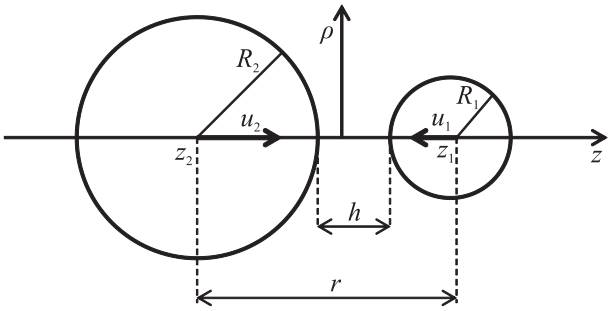


Рис. 1. Постановка задачи

кости при их движении вдоль линии центров (ось z) под действием слабого акустического поля давления $\Delta p \sim 10$ кПа с частотой $\omega/2\pi \sim 20$ кГц. Для пузырьков с характерными радиусами $R \sim 5 \div 25$ мкм собственная частота колебаний в воде $\omega_0/2\pi \sim 200$ кГц, много больше частоты акустического воздействия, и, как следствие, пузырьки пульсируют с одинаковой фазой. В таком случае в соответствии с законом Бьеркнесов на больших расстояниях пузырьки притягиваются друг к другу. Однако при сближении пузырьков к их контакту закон Бьеркнесов неприменим и возможность слияния требует специального рассмотрения.

При изучении взаимодействия пузырьков не будет учитываться сила Архимеда, ввиду того, что ее можно компенсировать градиентом давления в стоячей акустической волне, что отмечено в экспериментальных работах [12–14]. Благодаря слабому акустическому воздействию, числа Вебера и капиллярности много меньше единицы, что оправдывает предположение сферичности пузырьков. Эффекты сжимаемости жидкости не учитываются. Более подробно условие сферичности, а также влияние силы Архимеда обсуждаются в разделе 4.

3. Метод Лагранжа. Динамические уравнения записываются в форме Лагранжа второго рода [30], в которых вязкие силы учитываются как обобщенные. При больших расстояниях между пузырьками вязкие силы пренебрежимо малы по сравнению с инерционными силами. Известно [31], что вязкая сила вблизи контакта растет обратно пропорционально зазору между поверхностями пузырьков. Поэтому при сближении пузырьков, когда зазор h стремится к нулю, вязкие силы становятся сравнимыми с инерционными. Таким образом, гидродинамические силы разделяются на инерционные, которые определяются в рамках модели идеальной жидкости методом Лагранжа, и вязкие силы, которые учитываются в безынерционном приближении Стокса. В монографии Ландау и Лифшица [32] аналогичными рассуждениями построено выражение для силы, действующей на сферу, движущуюся с переменной скоростью в вязкой жидкости. Сила складывается из силы присоединенной массы, силы Стокса и силы Бассе. Следует также указать, что при малых зазорах между пузырьками основной вклад в вязкую силу набирается около контакта, а кинетическая энергия и соответственно силы инерции набираются на масштабе размера пузырьков.

Лагранжиан системы $L = T - \Pi$ зависит от четырех обобщенных координат: координаты центров сфер z_1, z_2, их радиусов R_1, R_2 и скоростей $\dot{z}_1 = -u_1$, $\dot{z}_2 = u_2$, $\dot{R}_1$, $\dot{R}_2$ (рис. 1). Здесь T – кинетическая энергия жидкости с плотностью ρ_l

$$T = 2\pi\rho_l\big(A_1u_1^2 + 2Bu_1u_2 + A_2u_2^2 + \\ + D_1\dot{R}_1^2 + 2E\dot{R}_1\dot{R}_2 + D_2\dot{R}_2^2 + \\ + C_{11}u_1\dot{R}_1 + C_{12}u_1\dot{R}_2 + C_{21}u_2\dot{R}_1 + C_{22}u_2\dot{R}_2\big). \quad (1)$$

В точной постановке, для движения двух пульсирующих сфер вдоль линии центров в идеальной несжимаемой жидкости, коэффициенты кинетической энергии $A_1, B, ..., C_{22}$ были ранее найдены в виде рядов, зависящих от R_1, R_2 и $r = z_1 - z_2$ [7, 9, 26, 28, 29]. Кинетической энергией газа пренебрегаем.

Потенциальная энергия имеет вид [26, 33]

$$\Pi = \sum_{i=1}^{2}\left(\frac{4}{3}\pi R_i^3\left(p(t) + \frac{p_{i0}}{\gamma-1}\left(\frac{R_{i0}}{R_i}\right)^{3\gamma}\right) + 4\pi\sigma R_i^2\right), \quad (2)$$

где $p(t) = \bar{p} + \Delta p\cos\omega t$, σ – коэффициент поверхностного натяжения, γ – показатель адиабаты газа в пузырьках, $p_{i0} = \bar{p} + 2\sigma/R_{i0}$ и R_{i0} – давление и радиус пузырька в отсутствии пульсации давления.

Уравнения Лагранжа принимают вид

$$\frac{dI_1}{dt} = F_B + F_{\mu_l 1}, \quad \frac{dI_2}{dt} = -F_B + F_{\mu_l 2}, \quad (3)$$

$$\frac{dJ_1}{dt} = \frac{\partial T}{\partial R_1} - \frac{\partial \Pi}{\partial R_1}, \quad \frac{dJ_2}{dt} = \frac{\partial T}{\partial R_2} - \frac{\partial \Pi}{\partial R_2}, \quad (4)$$

где $I_i = \partial T/\partial \dot{z}_i$, $J_i = \partial T/\partial \dot{R}_i$, $i = 1, 2$ – четыре импульса системы, $F_B = \partial T/\partial r$ – обобщенная сила Бьеркнеса, $F_{\mu_l 1}$ и $F_{\mu_l 2}$ – вязкие силы, действующие на сферы.

При наличии поверхностно активных веществ (ПАВ) в жидкости на поверхности сферических пузырьков выполняется условие прилипания. Как в случае твердых шаров [31], так и для пульсирующих сфер [34, 35], было показано, что вблизи их контакта

главные асимптотики вязких сил равны между собой и имеют разные знаки

$$\frac{F_{\mu_l 1}}{6\pi\mu_l\bar{R}} \approx \frac{-F_{\mu_l 2}}{6\pi\mu_l\bar{R}} = -\frac{\bar{R}}{h}\dot{h} - \ln\left(\frac{\bar{R}}{h}\right)\left(\frac{1}{5}+\alpha_1\alpha_2\right)\dot{h} - \\ - \ln\left(\frac{\bar{R}}{h}\right)(\alpha_2(1+\alpha_1)\dot{R}_1 + \alpha_1(1+\alpha_2)\dot{R}_2) + O(1), \tag{5}$$

где $\dot{h} = -(\dot{R}_1 + \dot{R}_2 + u_1 + u_2)$, $\bar{R} = R_1R_2/(R_1+R_2)$, $\alpha_i = R_i/(R_1+R_2)$, μ_l – коэффициент вязкости жидкости.

В случае отсутствия ПАВ (дистиллированная вода) на поверхности сфер выполняется условие нулевого тангенциального напряжения. Главная асимптотика вязких сил логарифмическая [36–38]:

$$F_{\mu_l 1} \approx -F_{\mu_l 2} = -2\pi\mu_l\bar{R}\dot{h}\ln(\bar{R}/h) + O(1). \tag{6}$$

В обоих случаях из (5) и (6) следует, что суммарный импульс сохраняется не только в идеальной жидкости, но и с учетом вязких сил

$$I = I_1 + I_2 = \text{const}. \tag{7}$$

4. Вынужденные пульсации пузырьков. При малых амплитудах $\Delta p \ll \bar{p}$, а также при низких частотах акустического воздействия $\omega^2 \ll \omega_0^2$, в уравнениях Лагранжа (4), следуя [17, 26], можно пренебречь инерционными членами. Тогда в линейном приближении по относительным амплитудам колебаний $\varepsilon_i(t) = (R_i(t) - R_{i0})/R_{i0}$ из уравнений (4) получим

$$\frac{\partial\Pi}{\partial\varepsilon_i} = 0, \quad \Pi = \Pi_1 + \Pi_2, \tag{8}$$

где $\Pi_i = 2\pi R_{i0}^3\left(C_i + 2\Delta p\cos(\omega t)\varepsilon_i + 3\gamma\bar{p}\varepsilon_i^2\right)$. Из (8) следует, что пузырьки пульсируют с одинаковыми относительными амплитудами и одинаковыми фазами

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon(t) = \varepsilon_0\cos(\omega t), \tag{9}$$

где $\varepsilon_0 = -\Delta p/(3\gamma\bar{p})$. Из уравнений Лагранжа для четырех степеней свободы остаются уравнения для двух оставшихся степеней свободы, координат центров сфер (3).

В работах [12–14] замечено, что в вертикально стоячей волне $p(x,t) = \bar{p} + \Delta p_{\max}\cos(2\pi x/\lambda)\cos\omega t$ эффект всплытия пузырьков за счет силы Архимеда гасится. Действительно, в градиенте давления возникает сила, направленная вдоль вертикальной оси x (в западной литературе *primary Bjerknes force*). Эта сила, усредненная по временному периоду с учетом (9), равна

$$F_i^p = \left\langle \frac{4\pi}{3}R_i^3\nabla p\right\rangle = \frac{4\pi}{3}R_{i0}^3\frac{\Delta p_{\max}^2}{\gamma\bar{p}}\frac{2\pi}{\lambda}\frac{\sin(4\pi x/\lambda)}{4}. \tag{10}$$

Отсюда видно, что отношение силы F_i^p к силе Архимеда $F_i^A = \rho_l g 4\pi R_{i0}^3/3$ не зависит от радиуса. Поэтому при

$$\sin(4\pi x/\lambda) = \frac{2\rho_l g\gamma\bar{p}\lambda}{\pi\Delta p_{\max}^2} \tag{11}$$

эти силы будут уравновешиваться для пузырьков любых размеров.

Например, при $\Delta p_{\max} \sim 10$ кПа, частоте $\omega/2\pi \sim 20$ кГц, $\gamma = 1.4$, $\bar{p} = 100$ кПа, $\lambda = 2\pi c/\omega$, скорость звука в воде $c = 1500$ м/с получим $\sin(4\pi x/\lambda) = 0.66$ и пузырьки будут взаимодействовать в горизонтальной плоскости при фиксированном уровне x.

Для пузырьков с радиусами $R \sim 10$ мкм число Вебера

$$We = \frac{\rho v^2 R}{\sigma} \sim \frac{\rho R^3\omega^2\varepsilon_0^2}{\sigma} \sim 10^{-4}. \tag{12}$$

Число капиллярности около зазора можно оценить как [35]

$$Ca = \frac{\mu\dot{R}}{h}\frac{R}{\sigma} = \frac{\mu R^2\omega\varepsilon_0}{\sigma h}, \tag{13}$$

учитывая, что критический зазор, при котором пузырьки сливаются $h \sim 100$ нм [1], для пузырьков с радиусами $R \sim 10$ мкм в воде имеем $Ca \lesssim 4\cdot 10^{-2}$.

Малость чисел Вебера и капиллярности оправдывает предположение сферичности пузырьков.

5. Преобразования Рауса. Закон сохранения (7) позволяет понизить порядок системы уравнений с помощью преобразования Рауса [30]. Перейдя к координатам $\delta = h/R_1 = (z_1 - z_2 - R_1 - R_2)/R_1$ $(R_2 \geq R_1)$, $z_{\text{sum}} = z_1 + z_2$, с учетом $F_{\mu_l 1} + F_{\mu_l 2} \approx 0$, уравнения Лагранжа (3) имеют вид

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial T}{\partial\dot{\delta}} = \frac{\partial T}{\partial\delta} + F_{\mu_l}\frac{\partial h}{\partial\delta}, \quad \frac{d}{dt}\frac{\partial T}{\partial\dot{z}_{\text{sum}}} = 0, \tag{14}$$

где $T = T(\delta, \dot{\delta}, \dot{z}_{\text{sum}}, t)$, $F_{\mu_l} \approx F_{\mu_l 1}$. Таким образом, переменная z_{sum} является циклической и может быть исключена методом Рауса. Предполагая, что для установившегося периодического движения суммарный импульс равен нулю $\partial T/\partial\dot{z}_{\text{sum}} = I = I_1 + I_2 = 0$, находим безразмерную функцию Рауса

$$T_R = \frac{T - I\dot{z}_{\text{sum}}}{2\pi\rho_l R_{10}^5} = \frac{\mu_{11}(1+\varepsilon)^5\dot{\delta}^2}{2} + \\ + \mu_{12}(1+\varepsilon)^4\dot{\varepsilon}\dot{\delta} + \frac{\mu_{22}(1+\varepsilon)^3\dot{\varepsilon}^2}{2} \tag{15}$$

и безразмерные функции $\mu_{ij}(k,\delta)$

$$\mu_{11}(k,\delta) = \frac{2}{R_1^3}\frac{A_1A_2 - B^2}{F_1 + F_2}, \tag{16}$$

$$\mu_{12}(k,\delta) = \mu_{11}(k,\delta)(1+k+\delta) - \frac{1}{R_1^3}\frac{F_2G_1+F_1G_2}{F_1+F_2}, \tag{17}$$

$$\mu_{22}(k,\delta) = (2\mu_{12}(k,\delta) - \mu_{11}(k,\delta))(1+k+\delta) + \\ + \frac{2}{R_1^3}\left(D_1 + 2Ek + D_2k^2 - \frac{(G_1-G_2)^2}{4(F_1+F_2)}\right), \tag{18}$$

где $F_i = A_i - B$, $G_i = C_{i1} + kC_{i2}$, $k = R_2/R_1$.

Найденная функция Рауса T_R согласуется с результатом Хикса [7] для твердых шаров, движущихся в идеальной жидкости.

Уравнение Рауса приобретает вид

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial T_R}{\partial \dot\delta} = \frac{\partial T_R}{\partial \delta} + \frac{F_{\mu_l}}{2\pi\rho_l R_{10}^5}\frac{\partial h}{\partial \delta}. \tag{19}$$

6. Метод осреднения. Подставляя (15) в уравнение (19) в предположении $\varepsilon \ll 1$, учтем первый порядок по ε и δ в левой части и второй порядок в правой части

$$\frac{d}{dt'}\left(\mu_{11}\dot\delta + \mu_{12}\dot\varepsilon\right) = f_B + f_{\mu_l}, \tag{20}$$

$$f_B = \frac{1}{2}(d_{22}\dot\varepsilon^2 + 2d_{12}\dot\varepsilon\dot\delta + d_{11}\dot\delta^2),\ f_{\mu_l} = \frac{F_{\mu_l}(1+\varepsilon)}{2\pi\rho\omega^2 R_{10}^4}, \tag{21}$$

где $d_{ij} = \partial\mu_{ij}/\partial\delta$, в отличии от [26], μ_{ij}, d_{ij}, f_{μ_l} зависят от отношения радиусов пузырьков $k = R_2/R_1$.

Здесь и далее точкой обозначена производная по безразмерному времени $t' = \omega t$.

В случае отсутствия слияния пузырьков, решение уравнения (20) представляет собой периодические осцилляции около некоторого среднего безразмерного зазора $\bar\delta$. Тогда безразмерный зазор можно искать в виде $\delta(t') = \bar\delta + x(t')$, при этом $\dot\delta(t') = \dot x(t')$.

Рассмотрим сперва вязкие силы для граничных условий прилипания (5)

$$f_{\mu_l} = \eta_{11}(\delta,k,\varepsilon)\dot\delta + \eta_{12}(\delta,k,\varepsilon)\dot\varepsilon, \tag{22}$$

где $\eta_{ij}(\delta,k,\varepsilon)$ выражаются из (5)

$$\eta_{11} = -3M\frac{(1+\varepsilon)^3k}{(1+k)^2}\left(\frac{k}{\delta} - \frac{1+7k+k^2}{5(1+k)}\ln\frac{\delta(k+1)}{k}\right),$$

$$\eta_{12} = 9M\frac{(1+\varepsilon)^2k^2}{(1+k)^2}\ln\frac{\delta(k+1)}{k},$$

где $M = \mu_l/\rho\omega R_{10}^2$.

Перенесем линейные члены по x и ε в левую часть равенства (20), а квадратичные в правую, причем полные дифференциалы по квадратичным членам опускаются:

$$\frac{d}{dt'}\left(\mu_{11}\dot x + \bar\eta_{11}x + \mu_{12}\dot\varepsilon + \bar\eta_{12}\varepsilon\right) = f_B + f_{\mu_l}^{(2)}, \tag{23}$$

где введены обозначения $\bar\eta_{ij} = \eta_{ij}(\bar\delta,k,0)$,

$$f_{\mu_l}^{(2)} = x\dot\varepsilon\frac{9Mk^2}{(1+k)^2\bar\delta} + 3\dot x\varepsilon\bar\eta_{11}. \tag{24}$$

Учитывая (9), в линейном приближении получим

$$x = -\varepsilon_0\left(a\cos(t') + b\sin(t')\right), \\ a = (\eta_{11}\eta_{12} + \mu_{11}\mu_{12})/(\eta_{11}^2 + \mu_{11}^2), \\ b = (\eta_{12}\mu_{12} - \eta_{11}\mu_{11})/(\eta_{11}^2 + \mu_{11}^2). \tag{25}$$

Стоящая в правой части уравнения (23) осредненная по периоду суммарная сила

$$\bar f(M,k,\bar\delta) = \bar f_B + \bar f_{\mu_l}^{(2)} \tag{26}$$

определяет характер сближения пузырьков. Она зависит от параметра вязкости $M = \mu_l/\rho\omega R_{10}^2$, отношения радиусов k и среднего по периоду зазора между сферами.

Если $\bar f$ остается отрицательной во время сближения, то процесс сближения заканчивается слиянием пузырьков. Этот случай демонстрируется на рис. 2a и b при отношении радиусов 1 и 2.8. Исследование показывает, что средняя сила не меняет отрицательного знака при отношении радиусов $R_2/R_1 \le 2.8$, произвольных значениях $\bar\delta > 0$ и для значений M, меняющихся в широких пределах. В недавних экспериментах [12–14] рассматривался следующий диапазон параметров: $0 < M < 0.07$. В этом случае как в теории, так и в экспериментах процесс сближения заканчивался слиянием пузырьков.

При $R_2/R_1 \ge 3$ вблизи контакта средняя сила меняет знак с минуса на плюс. В точке $\bar\delta = \delta_0$ средняя сила обращается в нуль. В этой точке процесс сближения заканчивается и устанавливаются периодические колебания при положительном зазоре $\bar\delta = \delta_0 > 0$. Этот случай демонстрируется на рис. 2c и d при отношении радиусов 3 и 5. Как видно из графиков, установившийся зазор δ_0 зависит от параметра вязкости M. Анализ показывает, что зависимость δ_0 от M близка к линейной.

Аналогично был рассмотрен случай взаимодействия двух пузырьков с учетом вязкой силы, определенной по формуле (6) для нулевого тангенциального напряжения. Такое граничное условие реализуется в хорошо очищенной жидкости (в частности, в дистиллированной воде). Анализ показал, что в этом случае средняя сила $\bar f$ всегда отрицательна при любых значениях M, k и $\bar\delta$. Таким образом, можно заключить, что в дистиллированной воде вязкие силы не могут препятствовать слиянию пузырьков.

7. Численное решение уравнений Лагранжа. Полученные методом осреднения результаты можно

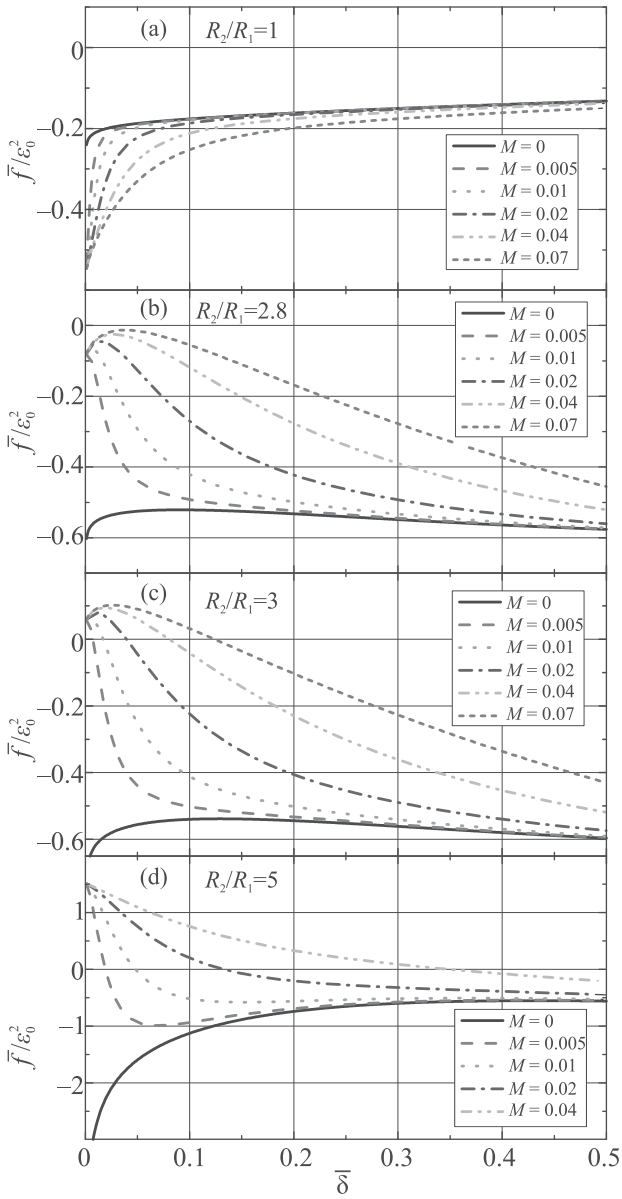


Рис. 2. (Цветной онлайн) Зависимость осредненной силы $\overline{f}/\varepsilon_0^2$ от среднего безразмерного зазора $\overline{\delta}$ для: (a) – $k = 1$, (b) – $k = 2.8$, (c) – $k = 3$, (d) – $k = 5$ при разных параметрах M

проверить с помощью численного решения уравнений Лагранжа (3). Как коэффициенты кинетической энергии $A_1, B, ..., C_{22}$, так и вязкие силы $F_{\mu_l 1}$ и $F_{\mu_l 2}$ были найдены из точных рядов [9, 28, 29, 34, 37, 39] в разложении до h^3.

Система уравнений (3) второго порядка решалась численно для различных значений параметров M, ε_0 и k. Для одинаковых пузырьков ($k = R_2/R_1 = 1$) зависимость относительного зазора $\delta = h/R_1$ от ωt представлена на рис. 3. Начальный зазор полагался

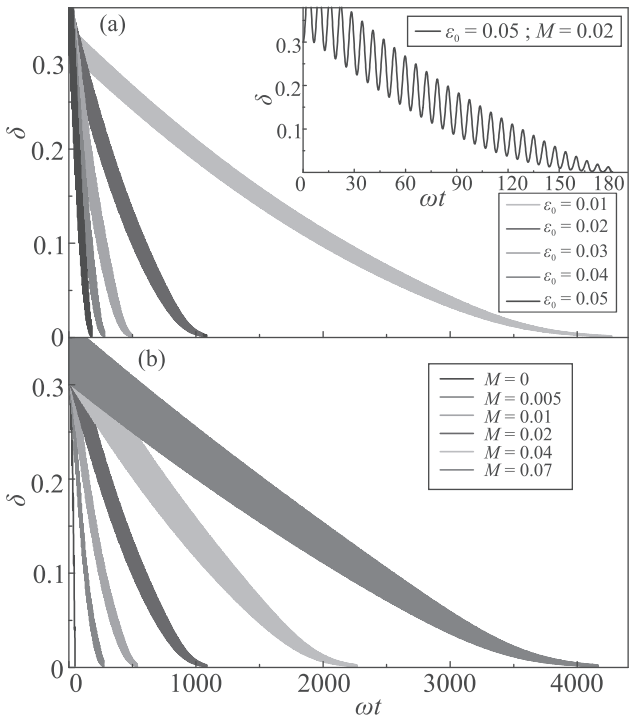


Рис. 3. (Цветной онлайн) Зависимость относительного зазора $\delta(\omega t) = h/R_1$ для $R_2/R_1 = 1$ при: (a) – $M = 0.02$ и $\varepsilon_0 = \{0.01 \div 0.05\}$, на вставке – при $M = 0.02$ и $\varepsilon_0 = 0.05$; (b) – $M = \{0 \div 0.07\}$ и $\varepsilon_0 = 0.02$

равным $\delta(0) = 0.3$, а скорости центров – равными нулю.

В виду того, что при $h \leq 100$ нм пленка, разделяющая пузырьки, вследствие флуктуаций разрушается [1, 14], то численное интегрирование уравнений (3) останавливалось при достижении критического зазора $\delta(\omega t^*) \leq \delta^* = 10^{-3}$, который считается достаточным для слияния пузырьков. Как видно из рис. 3, достижение критического значения зазора наблюдается для различных значений параметров $\varepsilon_0 = \{0.01 \div 0.05\}$ и $M = \{0 \div 0.07\}$. Данные результаты находятся в полном согласии с результатами метода осреднения рис. 3а.

Следует заметить, что из численных решений уравнений (3) была получена эмпирическая зависимость времени сближения от $\delta(0) = 0.3$ до δ^* в виде $\omega t^* \sim 20M/\varepsilon_0^2$. При отсутствии же вязкости время сближения значительно меньше и пропорционально $\omega t^* \sim 1/\varepsilon_0$.

Численные решения уравнений (3) дают аналогичные зависимости вплоть до отношений радиусов $R_2/R_1 \leq 2.8$, что согласуется с результатами метода осреднения.

Для отношения радиусов $R_2/R_1 \geq 3$ существует область параметров M, ε_0, для которых процесс

сближения не заканчивается слиянием пузырьков. Пузырьки сближаются до некоторого среднего расстояния, около которого устанавливаются периодические колебания (рис. 4). Это среднее расстояние

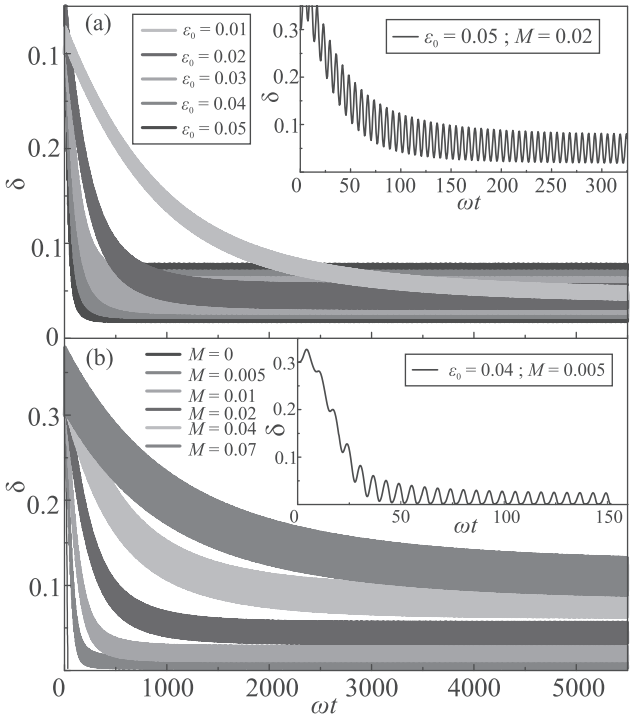


Рис. 4. (Цветной онлайн) Зависимость относительного зазора $\delta(\omega t) = h/R_1$ для $R_2/R_1 = 3$ при: (a) – $M = 0.02$ и $\varepsilon_0 = \{0.01 \div 0.05\}$, на вставке – при $M = 0.02$ и $\varepsilon_0 = 0.05$; (b) – $M = \{0 \div 0.07\}$ и $\varepsilon_0 = 0.02$, на вставке при $M = 0.005$ и $\varepsilon_0 = 0.04$ достигается критическое расстояние между пузырьками 10^{-3}

практически линейно растет с ростом M и согласуется с теоретическим значением δ_0, полученным методом осреднения рис. 2c.

При увеличении амплитуды пульсации пузырьков в этом установившемся режиме можно добиться слияния пузырьков за счет достижения величины $\delta(\omega t)$ ниже критического значения $\delta^* = 10^{-3}$, вставка на рис. 4b.

Из численных расчетов для $\varepsilon_0 \in [0.001; 0.05]$ и $R_2/R_1 = 3$ получено, что при параметре вязкости M таком, что

$$\frac{\varepsilon_0}{M} < 16/\lg(1/\varepsilon_0) - 4 \approx 4, \qquad (27)$$

процесс сближения пузырьков заканчивается до достижения критического зазора и устанавливаются периодические колебания на конечном расстоянии между сферами. Слияния не происходит.

Аналогичные численные расчеты были проведены для пузырьков с большим отношением радиусов вплоть до $R_2/R_1 = 10$. Слияния не происходит при выполнении аналогичного неравенства (27).

Для случая нулевого тангенциального напряжения (6) численное решение уравнений (3) дает слияние для любых отношений радиусов и параметров M, k и ε_0, что также согласуется с результатами, полученными методом осреднения.

8. Обсуждение результатов. В недавних экспериментальных работах [12–15] изучалось парное слияние газовых пузырьков в воде, пульсирующих в переменном поле давления. Пузырьки имели радиусы $R \sim 5 \div 60$ мкм, при этом отношение радиусов варьировалось в пределах $1 \le R_2/R_1 < 2.5$, частота акустического воздействия и амплитуда осцилляции давления соответственно равны $\omega/2\pi \sim 20 \div 30$ кГц, $\Delta p \sim 10 \div 20$ кПа. В этом случае параметр $M = \mu_l/(\rho_l \omega R_{10}^2)$ меняется в пределах $\sim 0.002 \div 0.07$, а относительная амплитуда осцилляции радиусов $\varepsilon_0 = \Delta p/(3\gamma\bar{p})$ изменяется между значениями 0.02 и 0.05. В согласии с теорией при $R_2/R_1 \le 2.8$ во всех экспериментах наблюдалось слияние.

Отсутствие слияния при отношении радиусов $R_2/R_1 \ge 3$ требует отдельную экспериментальную проверку, однако в литературе уже имеется косвенное подтверждение справедливости данного результата. В работе [14] рассматривалось парное слияние пузырьков с радиусами ~ 20 мкм. На приведенной серии рисунков видно, что на протяжении всего процесса их сближения, с одним из пузырьков находится в "контакте" третий малый пузырек радиуса ~ 5 мкм. После слияния первых двух пузырьков на фоне слившегося пузырька можно заметить третий малый пузырек, который так и остался в контакте, а слияния не произошло.

9. Заключение. Таким образом, было получено, что для отношения радиусов пузырьков не более 2.8 вязкие силы не препятствуют их слиянию. При отношении больше 3 и при наличии ПАВ существует область параметров вязкости и амплитуды акустического давления, при которых вязкие силы способны уравновесить силы гидродинамического притяжения. Случаи парного слияния для отношения радиусов менее 2.8 находятся в согласии с известными экспериментами. Случаи отсутствия слияния также находят экспериментальные подтверждения.

Работа выполнена по теме государственного задания (# госрегистрации AAAA-A20-120011690138-6).

1. T. O. Oolman and H. W. Blanch, Chem. Eng. Comm. **43**, 237 (1986).

2. H. Feng, G. V. Barbosa-Cánovas, and J. Weiss, *Ultrasound technologies for food and bioprocessing*, Springer, N.Y. (2011).
3. Y. Chen, G. Xie, J. Chang, J. Grundy, and Q. Liu, Fuel **248**, 38 (2019).
4. Б. В. Дерягин, С. С. Духин, Н. Н. Рулев, *Микрофлотация: Водоочистка, Обогащение*, Химия, М. (1986).
5. C. C. Coussios and R. A. Roy, Annu. Rev. Fluid Mech. **40**, 395 (2008).
6. Г. Ламб, Гидродинамика, *Гостехиздат*, М., Л. (1947).
7. W. M. Hicks, Philos. Trans. R. Soc. **171**, 455 (1880).
8. V. Bjerknes, *Fields of force: Supplementary Lectures, Applications to Meteorology*, The Columbia university press, N.Y. (1906).
9. R. A. Herman, The Quarterly Journal of Pure and Applied Mathematics **87**, 204 (1887).
10. В. Ф. Казанцев, ДАН СССР **129**, 64 (1959).
11. L. A. Crum, J. Acoust. Soc. Am. **57**, 1363 (1975).
12. J. Jiao, Y. He, T. Leong, S. E. Kentish, M. Ashokkumar, R. Manasseh and J. Lee, J. Phys. Chem. B **117**, 12549 (2013).
13. J. Jiao, Y. He, S. E. Kentish, M. Ashokkumar, R. Manasseh, and J. Lee, Ultrasonics **58**, 35 (2015).
14. J. Jiao, Y. He, K. Yasui, S. E. Kentish, M. Ashokkumar, R. Manasseh, and J. Lee, Ultrasonics Sonochemistry **22**, 70 (2015).
15. S. Cleve, M. Guédra, C. Inserra, C. Mauger, and P. Blanc-Benon, Phys. Rev. E **98**, 033115 (2018).
16. Е. А. Заболотская, Акустический журнал **30**, 618 (1984).
17. A. Harkin, T. J. Kaper, and A. L. I. Nadim, J. Fluid Mech. **445**, 377 (2001).
18. R. Mettin, I. Akhatov, U. Parlitz, C. D. Ohl, and W. Lauterborn, Phys. Rev. E **56**, 2924 (1997).
19. A. A. Doinikov, Phys. Rev. E **64**, 026301 (2001).
20. Г. Н. Кузнецов, И. Е. Щукин, Акустический журнал **18**, 565 (1972).
21. H. N. Oguz and A. Prosperetti, J. Fluid Mech. **218**, 143 (1990).
22. А. А. Аганин, А. И. Давлетшин, Математическое моделирование **21**, 89 (2009).
23. A. A. Doinikov and A. Bouakaz, Phys. Rev. E **92**, 043001 (2015).
24. Ю. А. Кобелев, Л. А. Островский, А. М. Сутин, Письма в ЖЭТФ **30**, 423 (1979).
25. P. L. Marston, E. H. Trinh, J. Depew, and J. Asaki, in *Bubble Dynamics and Interface Phenomena*, ed. by J. R. Blake, J. M. Boulton-Stone, and N. H. Thomas, Kluwer Academic, Dordrecht (1994), p. 343.
26. А. Г. Петров, МЖГ **4**, 81 (2011).
27. S. V. Sanduleanu and A. G. Petrov, J. Phys.: Conf. Ser. **656**, 012035 (2015).
28. О. В. Воинов, А. Г. Петров, Итоги науки и техники. Механика жидкости и газа **10**, 86 (1976).
29. Ш. В. Сандуляну, ПММ **3**, 312 (2020).
30. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Механика*, Наука, М. (1988).
31. D. J. Jeffrey, Mathematika **29**, 58 (1982).
32. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Гидродинамика*, Наука, М. (1988).
33. А. Г. Петров, *Аналитическая гидродинамика*, Физматлит, М. (2010).
34. Ш. В. Сандуляну, ПМТФ **4**, в печати (2020).
35. S. Michelin, G. Gallino, F. Gallaire, and E. Lauga, J. Fluid Mech. **860**, 172 (2019).
36. А. З. Зинченко, ПММ **42**, 955 (1978).
37. Ш. В. Сандуляну, *Волны и вихри в сложных средах: 10-ая межд. конф. – школа молодых ученых; 03–05 декабря 2019 г.*, ООО “Премиум-принт”, М. (2019).
38. S. Michelin, E. Guérin, and E. Lauga, Phys. Rev. Fluids. **3**, 043601 (2018).
39. Ш. В. Сандуляну, А. Г. Петров ДАН **483**, 393 (2018).

Pis'ma v ZhETF, vol. 112, iss. 3, pp. 172 – 173 © 2020 August 10

Microstructure and formation mechanism of V-defects in the InGaN/GaN multiple quantum wells with a high in content

H. Wang[+1)], *Q. Tan*[+*], *X. He*[+]

[+]*Academy of Electronic Information and Electrical Engineering, Xiangnan University, 423000 Chenzhou, China*

[*]*Institute of Physics and Information Science, Hunan Normal University, 410081 Changsha, China*

Submitted 2 June 2020
Resubmitted 19 June 2020
Accepted 19 June 2020

DOI: 10.31857/S1234567820150057

InGaN/GaN heterostructures and multi-quantum well (MQW) structures have a wide range of applications such as the active layers in GaN-based light-emitting diodes [1] as it is possible to tune the optical band gap from visible to ultraviolet spectral range by controlling the In composition [2]. However, the initial GaN layer is usually grown on a sapphire substrate, and the high lattice mismatch between substrate and epilayer leads to highly defective material with high densities of threading dislocations (TD). These defects affect the structural and optical quality of the active layer composed of the InGaN/GaN MQW structure [3]. The so-called V-defects have been frequently observed in the InGaN/GaN MQW [4–6]. The origin of these defects and the role they play on the optical emission are still not clear though there are some studies focused on this issue [3, 4, 7].

All layers of this sample were grown on a c-sapphire (0001) substrate by using metal-organic chemical vapor deposition (MOVCD). Trimethylgallium (TMGa), trimethylindium (TMIn), and ammonia (NH_3) were used as the source precursors for Ga, In, and N, respectively. After thermal cleaning of the substrates in hydrogen ambient for 10 min at 1100 °C, a 25 nm thick GaN nucleation layer was deposited at 550 °C. Subsequently, an undoped GaN (u-GaN) layer and a n-type doped GaN (n-GaN) layer were grown on the low temperature GaN/sapphire at 1050 °C for 2 h with a V/III flux ratio of 1500. The InGaN/GaN MQW is composed of fifteen periods of 3 nm $In_{0.20}Ga_{0.80}N$ nominal composition wells and 13 nm GaN barriers. Finally, a GaN capping layer was deposited on the MQW.

The TEM diagram in Fig. 1 shows that the V defect begins at a TD, which runs through MQW from the high temperature GaN layer to the capping layer. During the MWQ deposition, the InGaN and GaN sidewall layers were epitaxially grown successively on the six $\{10\bar{1}1\}$ planes (marked with "s-QW"). The InGaN and GaN sidewall layers forming by the layer-by-layer growth similar to that on the (0001) planes (marked with "c-QW"). Because the thin InGaN layer is separated from the thin GaN layer, having almost the same composition with the main $In_{0.20}Ga_{0.80}N$ MQW, they might also work as another MQW, emitting undesirable long-wavelength weak extra lights. Therefore, the entire MQW has the (0001) surface and the $\{10\bar{1}1\}$ surfaces during the MQW deposition. The angle of connecting the $(10\bar{1}1)$ interface (or the $(\bar{1}011)$ interface) with the (0001) interface are not sharp (about an angle of 118°), but this corner is curved, as seen in Fig. 1.

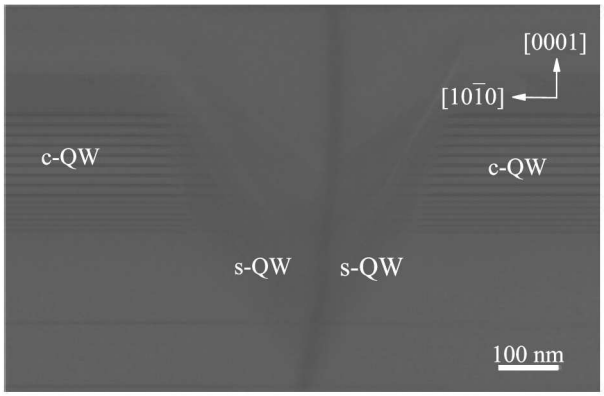


Fig. 1. Dark-field HRTEM images of V-defects in the InGaN/InGaN MQW

The InGaN and GaN crystals were formed by the layer-by-layer growth on the (0001) and $\{10\bar{1}1\}$ surfaces, where each monolayer on these surfaces would extend from the distant nucleation site toward the edge through the supply of atoms that adhere and migrate on the surface. With the growth of monolayers, the supply of atoms on both the (0001) and $\{10\bar{1}1\}$ surfaces may be

1)e-mail: whycs@163.com

gradually insufficient, especially in InGaN with growth rate less than GaN. Then, the monolayers on the (0001) and $\{10\bar{1}1\}$ surfaces stop growing before they meet with each other. This might be due to the low growth rate at the low temperature of 800 °C. Due to the continuous growth of these monolayers, at the corner a surface with step-wise lattices was formed.

Figure 2 shows the plot of the PL spectra for the InGaN/GaN MQW measured at room temperature.

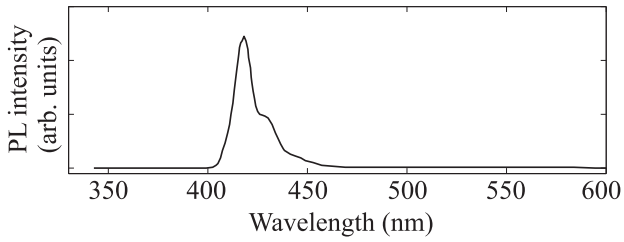


Fig. 2. Photoluminescence (PL) spectra of InGaN/GaN MQW

The emission peak is not symmetrical and there is a slight hump at the longer wavelength side. This broad dominant emission is observed in the region of 428 to 442 nm. This would be due to the inhomogeneous distribution of indium across the QWs or existence of localized states related transitions. Hence, the common-featured PL bands, peaking at 419 nm, is attributed to the excitons confined in the c-QW. In addition, the growth rate at the side $\{10\bar{1}1\}$ surfaces of the V-defects is indeed lower, than at the (0001) surface. Therefore, during the adatom diffusion, the growth rate and In-concentration increase at the lower (0001) surface of the overturned pyramid due to the well-known effect of the growth acceleration in the vicinity of reentrant angles. Therefore, the enhanced quantum confinement would increase the energy bandgap. Besides, owing to the decreased piezoelectric field in such tilted MQW, the reduced quantum confined Stark effect would also cause a much smaller bandgap [8]. Thus, the broad dominant emission bands of 428 to 442 nm are attributed to the MQWs grown on the $\{10\bar{1}1\}$ faceted sidewalls of the V-defects because of the above combined effects.

Full text of the paper is published in JETP Letters journal. DOI: 10.1134/S0021364020150035

1. F. C.-P. Massabuau, M. K. Horton, E. Pearce, S. Hammersley, P. Chen, M. S. Zielinski, T. F. K. Weatherley, G. Divitini, P. R. Edwards, M. J. Kappers, C. McAleese, M. A. Moram, C. J. Humphreys, P. Dawson, and R. A. Oliver, J. Appl. Phys. **125**(16), 165701 (2019).
2. H. Wang, G. Jin, and Q. Tan, JETP Lett. **111**, 264 (2020).
3. H. Y. Wang, X. C. Wang, Q. L. Tan, and X. H. Zeng, Materials Science in Semiconductor Processing **29**, 112 (2015).
4. Y. B. Tao, T. J. Yu, Z. Y. Yang, D. Ling, Y. Wang, Z. Z. Chen, Z. J. Yang, and G. Y. Zhang, J. Cryst. Growth **315**, 183 (2011).
5. N. Sharma, P. Thomas, D. Tricker, and C. Humphreys, Appl. Phys. Lett. **77**, 1274 (2000).
6. H. K. Cho, J. Y. Lee, C. S. Kim, G. M. Yang, N. Sharma, and C. Humphreys, J. Cryst. Growth **231**, 466 (2001).
7. Q. C. Nie, Z. M. Jiang, Z. Y. Gan, S. Liu, H. Yan, and H. S. Fang, J. Cryst. Growth **488**, 1 (2018).
8. A. Hangleiter, F. Hitzel, C. Netzel, D. Fuhrmann, U. Rossow, G. Ade, and P. Hinze, Phys. Rev. Lett. **95**, 127402 (2005).

Письма в ЖЭТФ, том 112, вып. 3, с. 174 – 186 © 2020 г. 10 августа

Фото- и термоэлектрические явления в двумерных топологических изоляторах и полуметаллах на основе HgTe квантовых ям (Миниобзор)

З. Д. Квон[+*1)], *М. Л. Савченко*[+*], *Д. А. Козлов*[+*], *Е. Б. Ольшанецкий*[+], *А. С. Ярошевич*[+], *Н. Н. Михайлов*[+*]

[+]*Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова, 630090 Новосибирск, Россия*

[*]*Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 8 июня 2020 г.
После переработки 11 июня 2020 г.
Принята к публикации 11 июня 2020 г.

Дан краткий обзор экспериментальных исследований фото- и термоэлектрических явлений в двумерных топологических изоляторах и полуметаллах на основе HgTe квантовых ям.

DOI: 10.31857/S1234567820150069

Введение. Квантовые ямы на основе HgTe благодаря тому, что их свойства полностью определяются релятивистскими эффектами, оказались в последние 10–15 лет объектами интенсивных исследований, так как на их основе можно реализовать ряд принципиально новых низкоразмерных электронных систем. Поэтому начнем с краткого анализа их энергетического спектра. На рисунке 1a показан качественный вид зависимости энергии дна основных подзон размерного квантования в HgTe яме от ее толщины d. Из него видно, что поведение спектра принципиальным образом зависит от толщины ямы, и условно его можно разделить на три области: область при $d < d_c$, где реализуется прямозонный двумерный изолятор, щель которого уменьшается с ростом толщины; при критической толщине ямы, равной в зависимости от ориентации и деформации квантовой ямы $d_c = (6.2–6.5)$ нм, она схлопывается, и затем с дальнейшим ростом d возникает вторая область, где существует двумерный изолятор уже с инверсными зонами (двумерный топологический изолятор) [1–3], и наконец при $d > (14–16)$ нм возникает полуметаллическое состояние [4, 5], вызванное перекрытием дырочно-подобных зон H1 (зона проводимости) и H2 (валентная зона). Поскольку далее у нас речь пойдет о свойствах двумерных топологических изоляторов (ДТИ) и полуметаллов (ДП), нас будет интересовать только вторая ($d = (8–9)$ нм) и третья ($d = (20–22)$ нм) области. Энергетический спектр ДТИ, рассчитанный в работе [6] для поверхностей (100) и (013), показан на рис. 1b. Как видно, в своих основных характеристиках этот спектр слабо зависит от ориентации поверхности. В обоих случаях критическая толщина $d_c = (6.2–6.3)$ нм. Также видно, что состояние двумерного топологического изолятора (ТИ) с наибольшей щелью, характеризующееся наиболее простой s-p инверсией, реализуется при толщине $(8.2–8.5)$ нм. В этом случае величина щели равна приблизительно 30 мэВ. Закон дисперсии для краевых и объемных состояний в яме толщиной 8.5 нм и ориентацией (013) показан на рис. 1c. На рисунке 2 показан пример энергетического спектра уже двумерного полуметалла в яме толщиной 20 нм и с ориентацией (100). Краткому описанию наиболее интересных результатов экспериментального исследования фото- и термоэлектрических свойств указанных систем посвящен данный обзор.

1. Терагерцовое и микроволновое фотосопротивление двумерного топологического изолятора [7, 8]. Опишем вначале экспериментальные образцы, использованные для исследования фотоэлектрических свойств двумерного топологического изолятора. Они имели специальную геометрию полевого мезоскопического холловского транзистора и были изготовлены на основе HgTe ям толщиной 8–8.3 нм с помощью фотолитографии с последующим нанесением диэлектрика и напылением полупрозрачного металлического затвора. Фотография типичного готового образца показана на рис. 3a. На рисунке 3b представлены его транспортные характеристики. На указанном рисунке приведены зависимости от эффективного затворного напряжения $V_g^{\rm eff}$ ($V_g^{\rm eff} = V_g - V_g^{\rm max}$, V_g – затворное напряжение, $V_g^{\rm max}$ – величина затворного напряжения, со-

1)e-mail: kvon@isp.nsc.ru

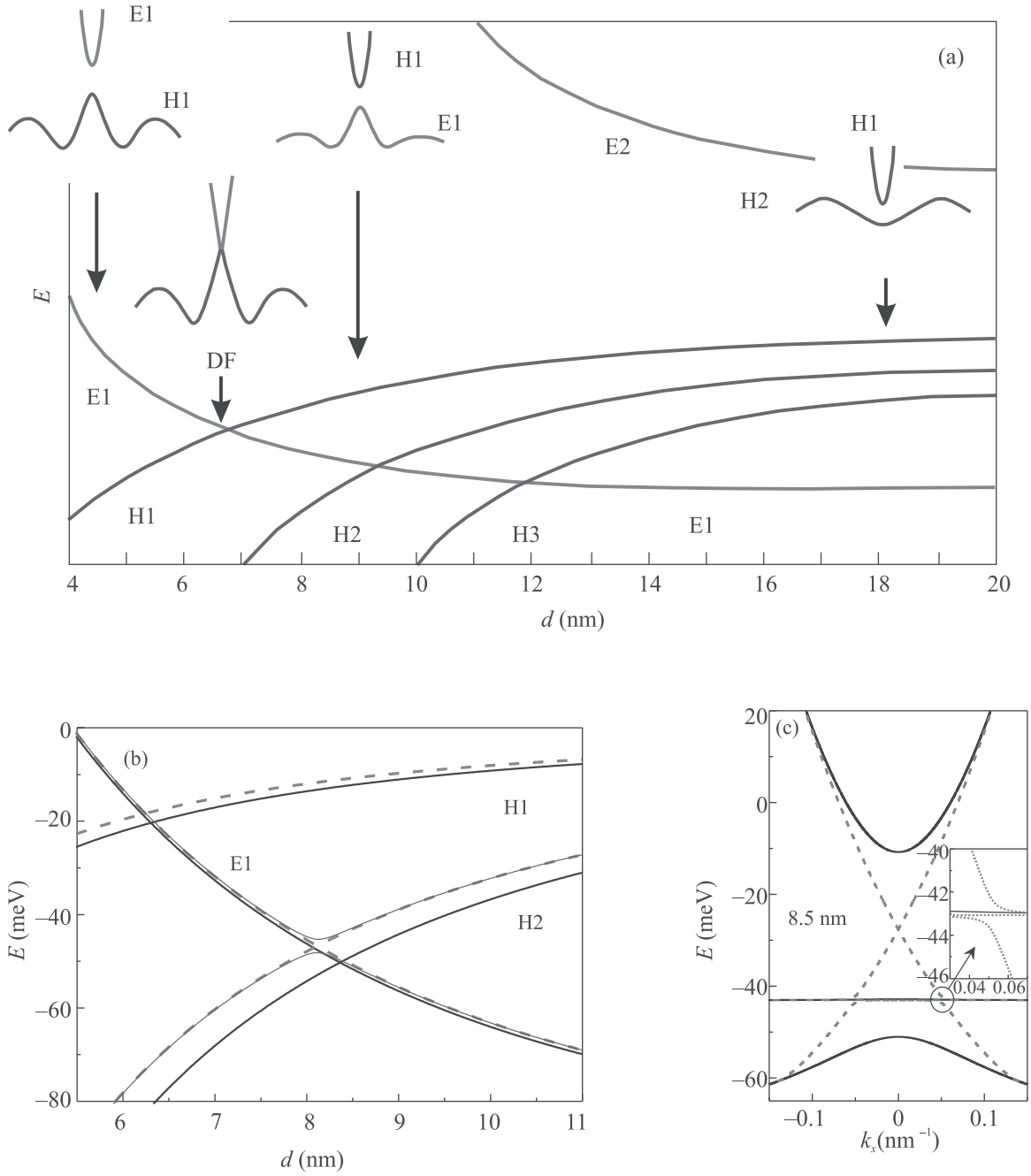


Рис. 1. (Цветной онлайн) (a) – Качественный вид зависимости энергии дна подзон (E1 и E2 – энергия дна электронных подзон, H1, H2 и H3 – энергии дна дырочных подзон) размерного квантования HgTe ямы от ее толщины. (b) – Зависимость энергии дна подзон от толщины в диапазоне 5.5–11 нм (сплошные линии – ориентация поверхности (100), штриховые – ориентация (013)). (c) – Закон дисперсии объемных и краевых состояний для HgTe ямы с ориентацией (013) и $d = 8.5$ нм [6]

ответствующая максимуму локального сопротивления) холловского сопротивления $R_H(V_g^{\text{eff}})$ и локального сопротивления $R^L_{1645}(V_g^{\text{eff}})$, измеренного на самой короткой части образца, для которой расстояние между потенциометрическими контактами (контакты 4 и 5 на рис. 3a) было равно 2.8 мкм. Наблюдается картина, качественно совпадающая с той, что получается для всех двумерных ТИ в HgTe квантовых ямах [1, 2, 9, 10]. Сопротивление мало (порядка 1 кОм/квадрат) при смещениях, соответствующих

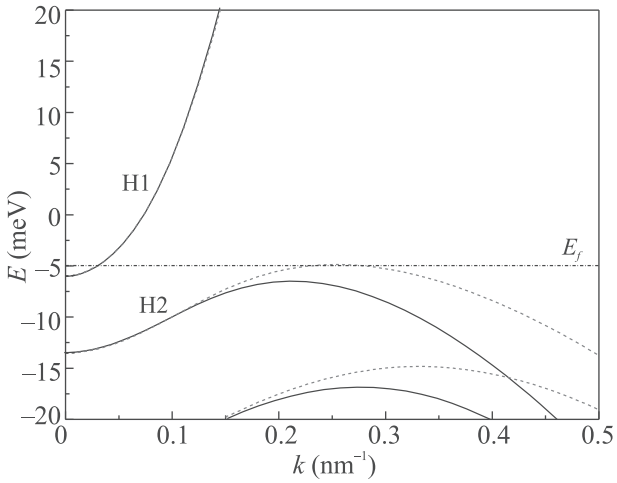


Рис. 2. (Цветной онлайн) Закон дисперсии в зоне проводимости и валентной зоне HgTe квантовой ямы толщиной 20 нм и ориентацией (100)

положению уровня Ферми (E_{F}) в зоне проводимости, проходит через максимум (равный в данном случае 13.4 кОм) в точке зарядовой нейтральности (CNP), совпадающей с $V_g^{\max}$ (в этот момент E_{F} проходит через дираковскую точку), затем начинает уменьшаться, достигая значений нескольких кОм/квадрат при попадании уровня Ферми в валентную зону. При этом зависимость $R_H(V_g^{\mathrm{eff}})$ проходит через нуль, меняя знак. Там же (рис. 3c) показано поведение нелокального сопротивления образца $R_{4857}^{nL}(V_g^{\mathrm{eff}})$, когда в качестве токовых и потенциометрических контактов служили, соответственно, контакты 4–8 и 5–7. Как и следовало ожидать, сигнал нелокального сопротивления значительно меньше локального, когда уровень Ферми расположен в разрешенных зонах. В CNP он почти в три раза превышает локальный сигнал, что полностью подтверждает именно краевой характер транспорта. Проанализируем приведенные данные. Значение локального сопротивления R_{1645}^{L} в максимуме близко к величине $h/2e^2$ (отмечено штриховой линией на рис. 3b). Это означает, что на самом малом по размеру (около 10 мкм вдоль края образца) участке исследуемой холловской структуры реализуется практически баллистический транспорт. Значение нелокального сопротивления R_{4857}^{nL} определяется разделением идущего через контакты 4–8 тока между частью образца с баллистическим транспортом и частью с диффузионным. По этой причине оно имеет значение, лежащее между $2h/e^2$ и h/e^2. Величина h/e^2 отмечена на рис. 3b и с штриховой линией.

Рисунок 4a показывает типичные результаты измерения зависимости локального фотосопротивления (ФС) образца $\Delta R_{1645}^{L}(V_g^{\mathrm{eff}})$ от эффективного за-

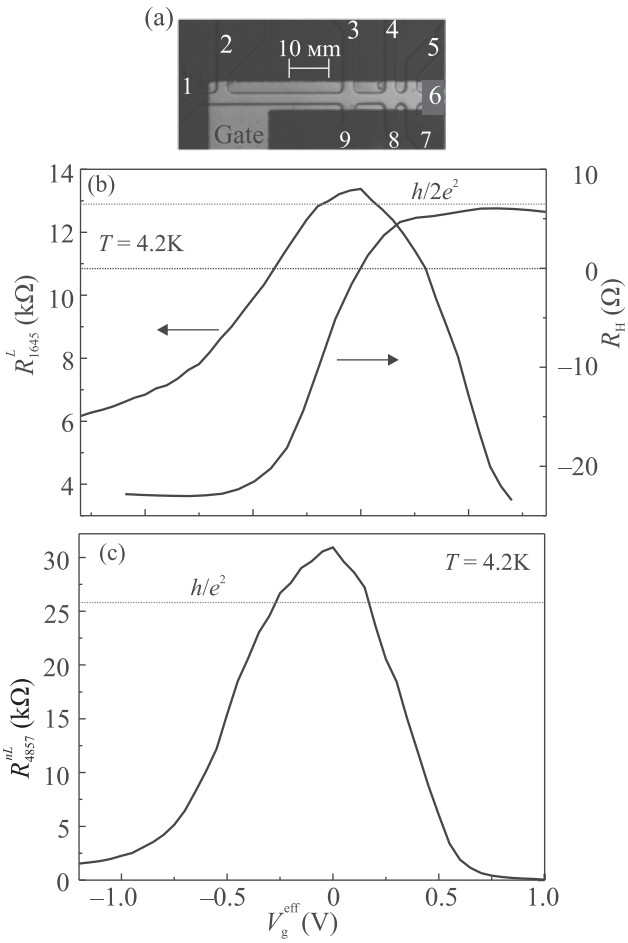


Рис. 3. (Цветной онлайн) (a) – Фотография микроструктуры специальной холловской геометрии. (b) – Зависимости локального $R_{1645}^{L}(V_g^{\mathrm{eff}})$ при $B = 0$ и холловского $R_H(V_g^{\mathrm{eff}})$ при $B = 1$ Тл сопротивлений от эффективного затворного напряжения. (c) – Зависимость нелокального сопротивления $R_{4857}^{nL}(V_g^{\mathrm{eff}})$ от эффективного затворного напряжения

творного напряжения при его облучении терагерцовым излучением на длине волны 118 мкм мощностью около 20 мВт. Для удобства сравнительного анализа на этом же рисунке приведена зависимость $R_{1645}^{L}(V_g^{\mathrm{eff}})$. Поведение зависимости нелокального ФС $\Delta R_{4857}^{nL}(V_g^{\mathrm{eff}})$ при тех же значениях мощности показано на рис. 4b. Там же приведена зависимость $R_{4857}^{nL}(V_g^{\mathrm{eff}})$. Опишем теперь приведенные данные. Хорошо видно, что и локальное и нелокальное ФС равны практически нулю, когда уровень Ферми расположен в разрешенных зонах, и появляются только, когда уровень Ферми входит в запрещенную зону, причем знак ФС является отрицательным, т.е. сопротивление образца уменьшается под воздействием излучения. При достижении CNP обе зависимо-

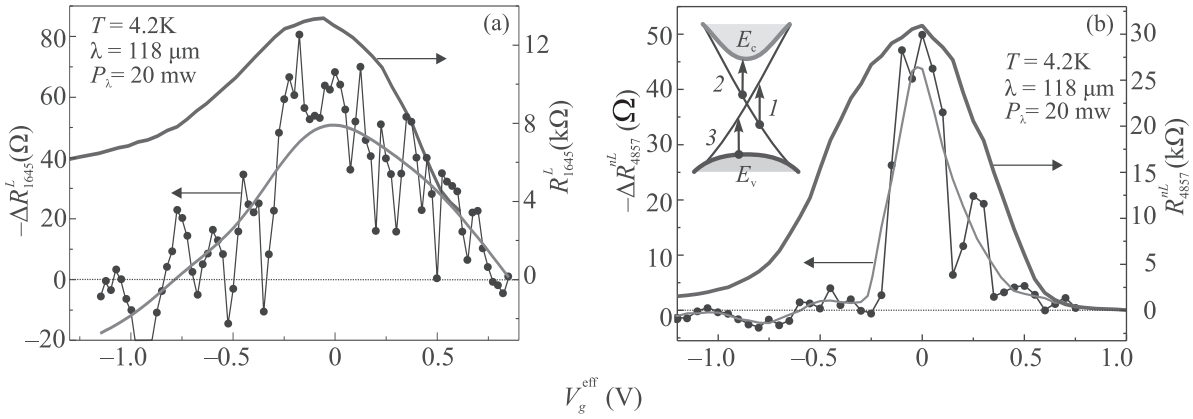


Рис. 4. (Цветной онлайн) (a) – Зависимости локальных сопротивления и терагерцового ФС от эффективного затворного напряжения. (b) – Зависимости нелокальных сопротивления и терагерцового ФС от эффективного затворного напряжения (на вставке показаны возможные типы оптических переходов под действием терагерцового излучения)

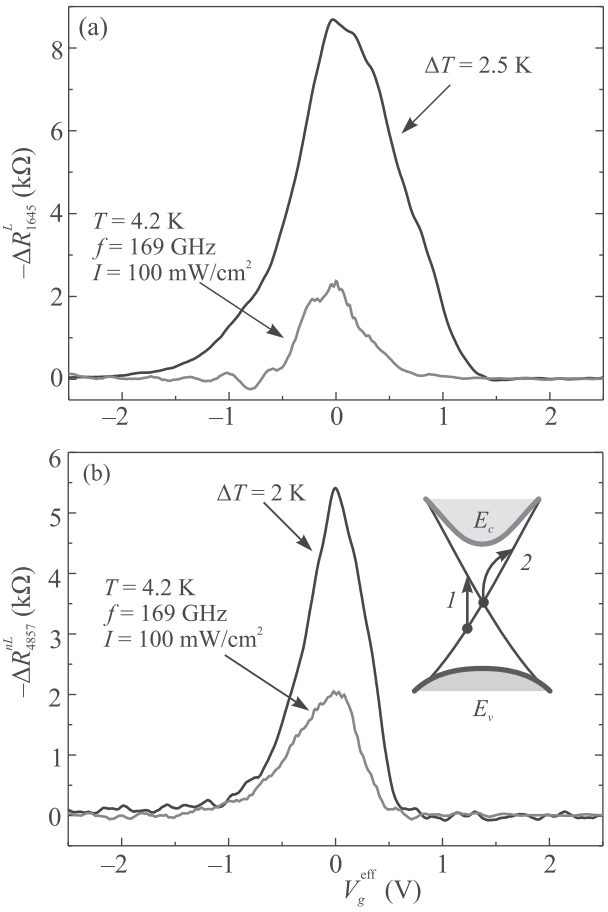


Рис. 5. (Цветной онлайн) (a) – Зависимости локального микроволнового ФС $\Delta R^L_{1645}(V_g^{\rm eff})$ и разогревной добавки $\Delta R^{\Delta T}(V_g^{\rm eff})$ от эффективного затворного напряжения. (b) – Зависимости нелокального микроволнового ФС $\Delta R^L_{4875}(V_g^{\rm eff})$ и разогревной добавки $\Delta R^{\Delta T}(V_g^{\rm eff})$ от эффективного затворного напряжения

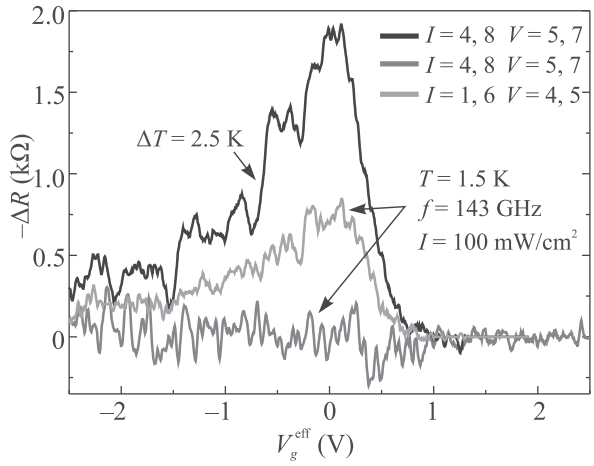


Рис. 6. (Цветной онлайн) Зависимости локального $\Delta R^L_{1645}(V_g^{\rm eff})$ и нелокального $\Delta R^{nL}_{4857}(V_g^{\rm eff})$ микроволнового ФС, а также разогревной добавки $\Delta R^{\Delta T}(V_g^{\rm eff})$ от эффективного затворного напряжения для образцов с объемной утечкой

сти проходят через максимум, в котором их величина составляет (0.1–0.5) % от полного сопротивления. Обсудим полученные результаты. В нашем случае возможны три типа переходов (вставка к рис. 4b): 1) между дираковскими ветками одномерных краевых состояний; 2) между электронной дираковской веткой и зоной проводимости; 3) между валентной зоной и дырочной дираковской веткой. Очевидно, что переходы последних двух типов привели бы к появлению максимумов ФС вблизи разрешенных зон, т.е. справа (для переходов второго типа) или слева (для переходов третьего типа) от CNP на зависимостях ФС от $V_g^{\rm eff}$. Подобного поведения в эксперименте не наблюдается. Таким образом, анализ про-

веденных измерений теграгерцового фотосопротивления показывает, что она, скорее всего, обусловлена оптическими переходами именно между краевыми ветками. Первоначальный анализ поглощения на указанных переходах показал, что дипольные переходы между краевыми дираковскими ветками запрещены, и существуют только значительно более слабые магнитодипольные. Однако недавно в работе [11] было установлено, что подобный вывод не является справедливым для HgTe квантовых ям, так как не учитывает нарушения пространственной инверсии на границах этих ям с барьерными HgCdTe слоями. В [11] было показано, что вследствие нарушения инверсионной симметрии на указанных границах прямые дипольные переходы между краевыми ветками разрешены и были получены выражения для коэффициента поглощения. Тем самым экспериментальный вывод о том, что наблюдаемое в эксперименте терагерцовое ФС ДТИ в HgTe квантовой яме вызвано переходами между краевыми ветками был подтвержден в [11] теоретически. Фотосопротивление, возникновение которого обусловлено аналогичным механизмом, было обнаружено и в микроволновом отклике при воздействии на образец излучения в диапазоне частот 110–169 ГГц (рис. 5a и b). При исследовании микроволнового ФС в образцах с небольшой объемной утечкой (сопротивление объема больше краевого только на порядок) был обнаружен еще один механизм, связанный с воздействием излучения на объем (рис. 6), наблюдаемый только в нелокальной геометрии. Его можно объяснить следующим образом. Падающее на образец излучение меняет объемное сопротивление за счет разогревного эффекта. Тем самым оно изменяет величину объемной утечки, но это изменение столь мало, что его вклад при измерении в локальной геометрии не наблюдается, так как он просто складывается с намного меньшим по величине сопротивлением краевого канала. Реакция же нелокального сопротивления на изменение объемной проводимости должна быть значительно более сильной. В локальной геометрии $\Delta R^L \approx \Delta\rho_{xx}(R_{\rm edge}/\rho_{xx})^2$. В нелокальной же геометрии $\Delta R^{nL} \approx \Delta\rho_{xx}\exp(-\pi L/W)$, т.е. на порядок больше. $R_{\rm edge}$ – краевое сопротивление.

2. Фотогальванический эффект в двумерном топологическом изоляторе [12]. Схема эксперимента по наблюдению фотогальванического эффекта, который проводился на описанных выше образцах, представлена на рис. 7. Образец освещался циркулярно поляризованным терагерцовым излучением на длине волны 118 и 184 мкм. Как видно из рис. 1c, энергия фотонов (10.4 и 6.7 мэВ) на обоих

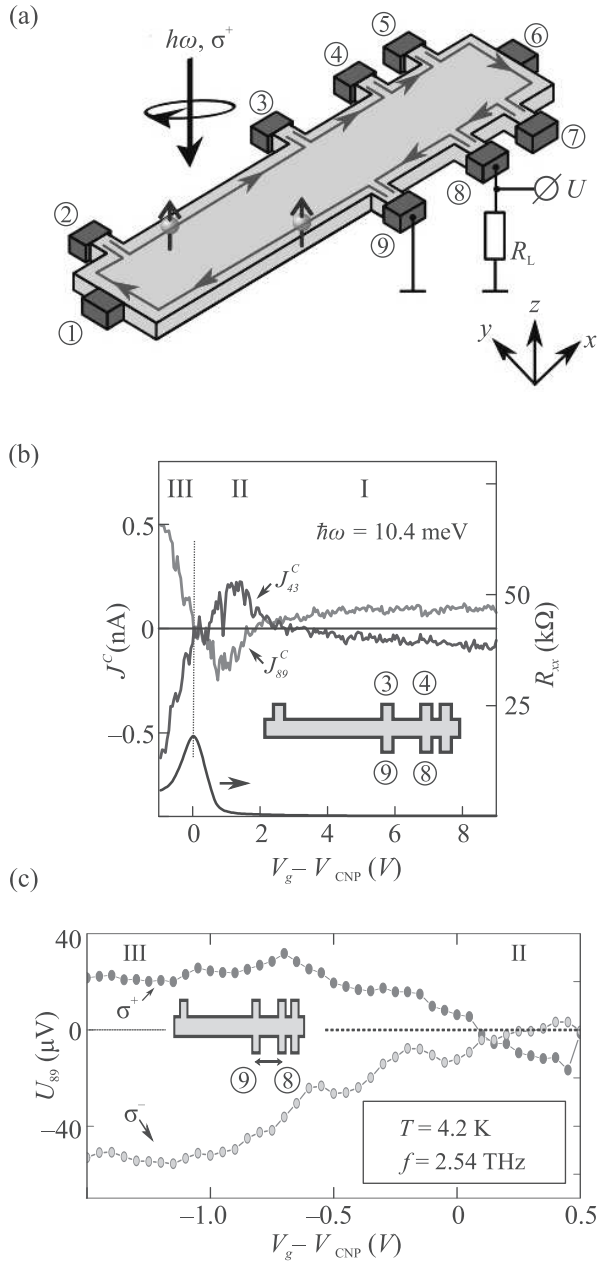


Рис. 7. (Цветной онлайн) (a) – Геометрия эксперимента по наблюдению циркулярного фотогальванического эффекта в двумерном топологическом изоляторе. (b) – Краевой фототок, измеренный через контакты 4–3 и 8–9 (I – уровень Ферми в зоне проводимости, II – уровень Ферми между CNP и дном зоны проводимости, III – уровень Ферми между CNP и потолком валентной зоны). (c) – Фотоэдс, измеренная на контактах 8–9 для двух знаков циркулярной поляризации падающего на образец терагерцового излучения частотой 2.54 ГГц

длинах волн значительно (в 3–5 раз) меньше ширины объемной щели и тогда под действием излучения возможны, как отмечалось в разделе 1, три типа оп-

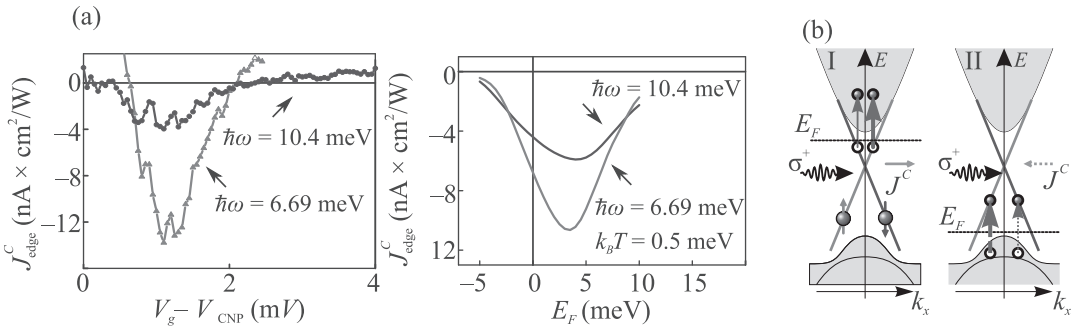


Рис. 8. (Цветной онлайн) (a) – Экспериментальная зависимость краевого фототока от затворного напряжения для частот 1.2 и 2.54 ТГц и расчетная зависимость краевого фототока от энергии Ферми для тех же частот. (b) – Оптические переходы краевые состояния–зона проводимости (I) и валентная зона–краевые состояния (II) при воздействии циркулярно поляризованного излучения

тических переходов (см. рис. 4b): 1) между краевыми ветками, 2) переходы краевая ветка–зона проводимости и 3) и переходы валентная зона–краевая ветка. Как показывают теории фотогальванического эффекта (ФГЭ) в ДТИ, построенные в [12–14], все три перехода могут привести к возникновению кирального спинового фототока вдоль периметра образца, направление которого определяется знаком циркулярной поляризации, как это показано на рис. 7a. Ключевой экспериментальный результат представлен на рис. 7b, который показывает зависимость генерируемого терагерцовым излучением фототока от затворного напряжения на длине волны 118 мкм, измеренного с двух противоположных пар контактов: 4–3 и 8–9. Он хорошо демонстрирует, как смена пары контактов ведет к смене знака фототока, как и следовало ожидать в случае его протекания вдоль периметра экспериментального образца. Не менее важный экспериментальный факт (смена знака фототока при изменении знака циркулярной поляризации) представлен на рис. 7c. Проанализируем теперь данные на рис. 7b и c. Начнем с зависимости фототока от затворного напряжения, представленной на рис. 7 (b) в наиболее широком интервале V_g. В нижней части этого рисунка приведена зависимость от V_g сопротивления исследуемого образца. Положение ее максимума $V_g^{\max}$ позволяет определить точку зарядовой нейтральности ($V_{\mathrm{CNP}} = V_g^{\max}$), и тем самым проанализировать поведение фототока при всех принципиально важных положениях уровня Ферми. Когда он находится в зоне проводимости, наблюдается небольшой фототок, который уменьшается по мере продвижения E_F к дну зоны проводимости. Далее в момент вступления E_F в щель фототок меняет знак, а его величина начинает расти по мере продвижения вглубь щели. Затем этот рост прекращается и фототок проходит через максимум, который соответствует расположению уровня Ферми между серединой щели и дном зоны проводимости. При движении уровня Ферми к точке зарядовой нейтральности (CNP) фототок быстро уменьшается, и наконец в CNP он снова меняет знак, после чего начинает сильно расти по мере продвижения E_F к валентной зоне. Как показывает сравнение описанного экспериментального поведения фототока с рядом уже отмеченных выше теорий фотогальванического эффекта (ФГЭ) [12, 14], наиболее адекватно оно описывается переходами краевые состояния - зона проводимости. Это иллюстрирует рис. 8a, который демонстрирует неплохое согласие теории и эксперимента в ситуации, когда уровень Ферми расположен между серединой щели и дном зоны проводимости. Согласно этим теориям ФГЭ возникает вследствие разной вероятности переходов краевые состояния–зона проводимости (возбуждаемых циркулярно поляризованным излучением) для веток с различным направлением спина (см. рис. 8b, поясняющий сказанное). Предложенные теории не объясняют смены знака фототока в точке зарядовой нейтральности. Скорее всего, подобное разногласие с экспериментом связано с тем, что в развитых теориях [12, 14] не учитывается сложная структура валентной зоны квантовых ям на основе HgTe, обусловленная сильным влиянием на формирование волновых функций вблизи потолка основной валентной подзоны нижележащих состояний. В заключение следует отметить, что наиболее простая и эффектная модель ФГЭ, предложенная в [13], в эксперименте не реализовалась. Поначалу этот факт связывался с тем, что между краевыми ветками разрешены только слабые магнитодипольные прямые переходы (*1* на вставке к рис. 4b). Однако недавно в работе [11] было показано, что ес-

ли учесть нарушение пространственной симметрии на границе HgTe/CdHgTe, то тогда будут разрешены и прямые дипольные переходы, наблюдаемые в микроволновом и терагерцовом фотосопротивлении. Но обнаружение связанного с ними ФГЭ требует дальнейших более детальных экспериментов.

3. Циклотронная резонансная фотопроводимость в сильно разбалансированном двумерном полуметалле [15]. Одной из особенностей

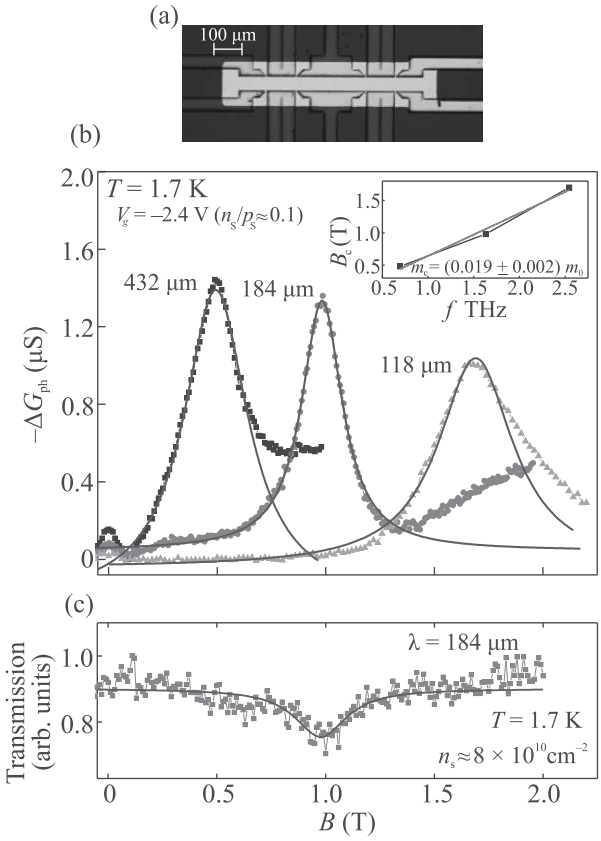


Рис. 9. (Цветной онлайн) (a) – Фотография холловской структуры с полупрозрачным затвором. (b) – Магнитополевая зависимость фотопроводимости $\Delta G_{\rm ph}(B)$ при нескольких длинах волн падающего излучения λ = 432, 184 и 118 мкм для затворного напряжения $V_g = -2.5$ В ($n_{\rm s}/p_{\rm s} \approx 0.1$). Вставка: частотная зависимость положения циклотронного резонанса. (c) – Магнитополевая зависимость сигнала пропускания всего образца при $\lambda = 184$ мкм, $n_{\rm s} \approx 8\times10^{10}$ см$^{-2}$ (пояснения в тексте). Сплошные кривые соответствуют аппроксимации лоренцовскими контурами

двумерного полуметалла, существующего в квантовых ямах на основе HgTe [4], является возможность получать на его основе состояния с различным соотношением между концентрациями электронов ($n_{\rm s}$) и дырок ($p_{\rm s}$) [5]. В частности, в ямах толщиной 20 нм

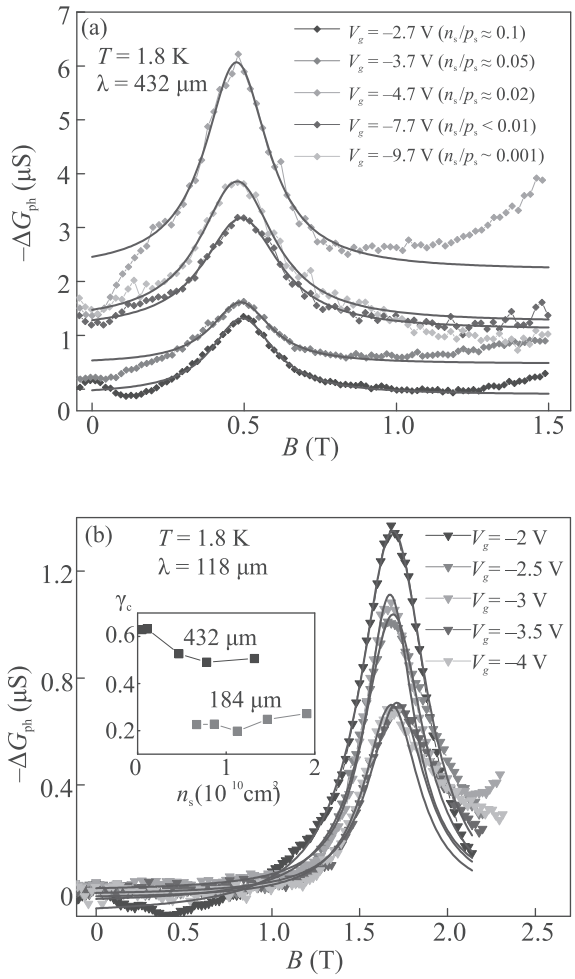


Рис. 10. (Цветной онлайн) Зависимости $\Delta G_{\rm ph}(B)$ для 432 мкм (a) и 118 мкм (b) при нескольких значениях затворного напряжения, соответствующих условию $n_{\rm s}/p_{\rm s} \lesssim 0.1$. Вставка: концентрационная зависимость нормированной на значение $B_{\rm c}$ ширины $\gamma_{\rm c}$ пиков резонансной фотопроводимости, определенная из подгонки кривых лоренцианами

и ориентацией (100), энергетический спектр которых показан на рис. 2, удалось наблюдать транспортный отклик электронов, когда их концентрация была меньше дырочной на два порядка [16]. Указанное свойство данной системы позволяет исследовать двумерные электроны в довольно своеобразной ситуации, когда они движутся не среди себе подобных квазичастиц, а погружены в дырочную жидкость, которая экранирует примесный флуктуационный потенциал, в результате чего движение электронов при их концентрации около 10^9 см$^{-2}$ остается свободным в отличие от однокомпонентных систем, в которых даже в самых чистых AlGaAs/GaAs системах при таких концентрациях происходит переход к перко-

ляционному режиму [17]. Циклотронная резонансная фотопроводимость (ЦР ФП) газа именно таких электронов была изучена. В качестве экспериментальных образцов служили макроскопические полевые холловские мостики с полупрозрачным затвором, фотография одного из которых представлена на рис. 9a. Там же указаны его размеры. На рисунке 9b показаны типичные зависимости ФП $\Delta G_{\rm ph}$ от магнитного поля при освещении образца терагерцовым излучением на длинах волн 432, 184 и 118 мкм. Хорошо видно, что на всех трех длинах волн наблюдается резонансное поведение ФП с пиками в магнитных полях $B_{\rm c} = 0.5, 1$ и 1.7 Тл для 432, 184 и 118 мкм, соответственно. Рисунок 9c демонстрирует магнитополевую зависимость сигнала пропускания всего образца при $\lambda = 184$ мкм и электронной концентрации 8×10^{10} см$^{-2}$. Отметим, что положение резонанса позволяет определить величину циклотронной эффективной массы, которая в данном случае оказалась равной $m_{\rm c} = (0.019 \pm 0.002)\, m_0$.

Основной результат работы представлен на рис. 10a и b, где изображены зависимости ФП для $\lambda = 432$ и 118 мкм при нескольких значениях затворного напряжения, соответствующего условию $n_{\rm s}/p_{\rm s} < 0.2$. Обратим внимание, что резонанс наблюдается даже при $V_g = -9.7$ В, когда $n_{\rm s}/p_{\rm s} \sim 10^{-3}$ и отсутствуют какие-либо признаки существования электронов в магнитотранспортном отклике. Концентрация электронов столь мала, что ЦР для всех длин волн соответствует переходу с частично заполненного основного уровня Ландау (когда фактор его заполнения ν меняется в диапазоне $1 \geq \nu \geq 0.08$) на первый. Поскольку речь идет о переходах между двумя дискретными уровнями, резонно предположить, что форма сигнала ФП должна феноменологически описываться лоренцевскими зависимостями. Эти зависимости показаны на рис. 10 сплошными линиями и, как видно, хорошо описывают эксперимент. На вставке к рис. 10b показаны зависимости нормированной к значению $B_{\rm c}$ ширины ($\gamma_{\rm c}$) резонанса от электронной концентрации для 432 и 118 мкм. Величины $\gamma_{\rm c}$ находятся в пределах 0.3–0.8 и слабо меняются при изменении концентрации. Указанная ширина соответствует энергетическому уширению резонанса 1–3 мэВ. Интересно сравнить его с транспортным уширением уровня Ландау, пользуясь хорошо известным выражением для него в случае короткодействующего потенциала [18]:

$$\Gamma^2 = (2/\pi)\hbar\omega_{\rm c}(\hbar/\tau_{\rm tr}), \qquad (1)$$

где $\tau_{\rm tr} = (m_{\rm n}/e)\mu_{\rm n}$, $\omega_{\rm c}$ – циклотронная частота, $\mu_{\rm n}$ – электронная подвижность. Подставляя величину подвижности, равную в нашем случае $\mu_{\rm n} = 2 \times 10^5$ см^2/Вс, получим согласно (2) $\Gamma \approx (0.8–1.2)$ мэВ, соответствующую экспериментальным значениям. Таким образом, измеренная в настоящем эксперименте ФП хорошо описывается как ЦР ФП, обусловленная переходами между уровнями Ландау, уширение которых вызвано влиянием короткодействующего рассеивающего потенциала. Проанализируем теперь поведение амплитуды ФП в зависимости от концентрации. Как видно из рис. 10, при уменьшении концентрации электронов от 2×10^{10} до 10^9 см$^{-2}$ сигнал ФП не исчезает. При $\lambda = 118$ мкм амплитуда ФП уменьшается всего лишь в два раза при падении электронной концентрации более, чем на порядок. А на длине волны падающего излучения $\lambda = 432$ мкм она вначале растет при уменьшении электронной концентрации до $n_{\rm s}/p_{\rm s} \approx 0.01$, но затем начинается ее уменьшение до первоначальных значений при $n_{\rm s}/p_{\rm s} \approx 0.1$. Таким образом, амплитуда ФП примерно одинакова для $n_{\rm s}/p_{\rm s} \approx 0.1$ и 0.001, т.е. остается одной и той же при уменьшении электронной концентрации на два порядка. Описанное поведение ФП означает, что формирование ЦР ФП нельзя объяснить простым механизмом, когда она пропорциональна интенсивности поглощения излучения, поскольку коэффициент поглощения должен быть пропорционален концентрации электронов, населяющих основной уровень Ландау. Необходимо значительное усиление эффективного электрического поля падающего терагерцового излучения, действующего на электрон. Недавно в [19] была развита теория, в которой, в частности, показано, что резкое усиление действующего на электрон электрического поля излучения может происходить из-за его взаимодействия с другими электронами. Также не исключены магнитоплазменные эффекты [20]. Однако для более определенного ответа на поставленную проблему требуются как дальнейшие эксперименты, так и построение наиболее близкой рассматриваемой ситуации теории.

4. Термоэдс двумерного топологического изолятора [21]. В данной части обзора описываются эксперименты по исследованию термоэдс двумерного топологического изолятора в HgTe квантовых ямах с инверсным спектром. В качестве образцов были использованы такие же мезоскопические полевые холловские транзисторы, как и при изучении фотоэлектрических свойств ДТИ (см. рис. 3a). Схема измерения термоэдс показана на рис. 11a. С одной стороны образца напротив одного из токовых контак-

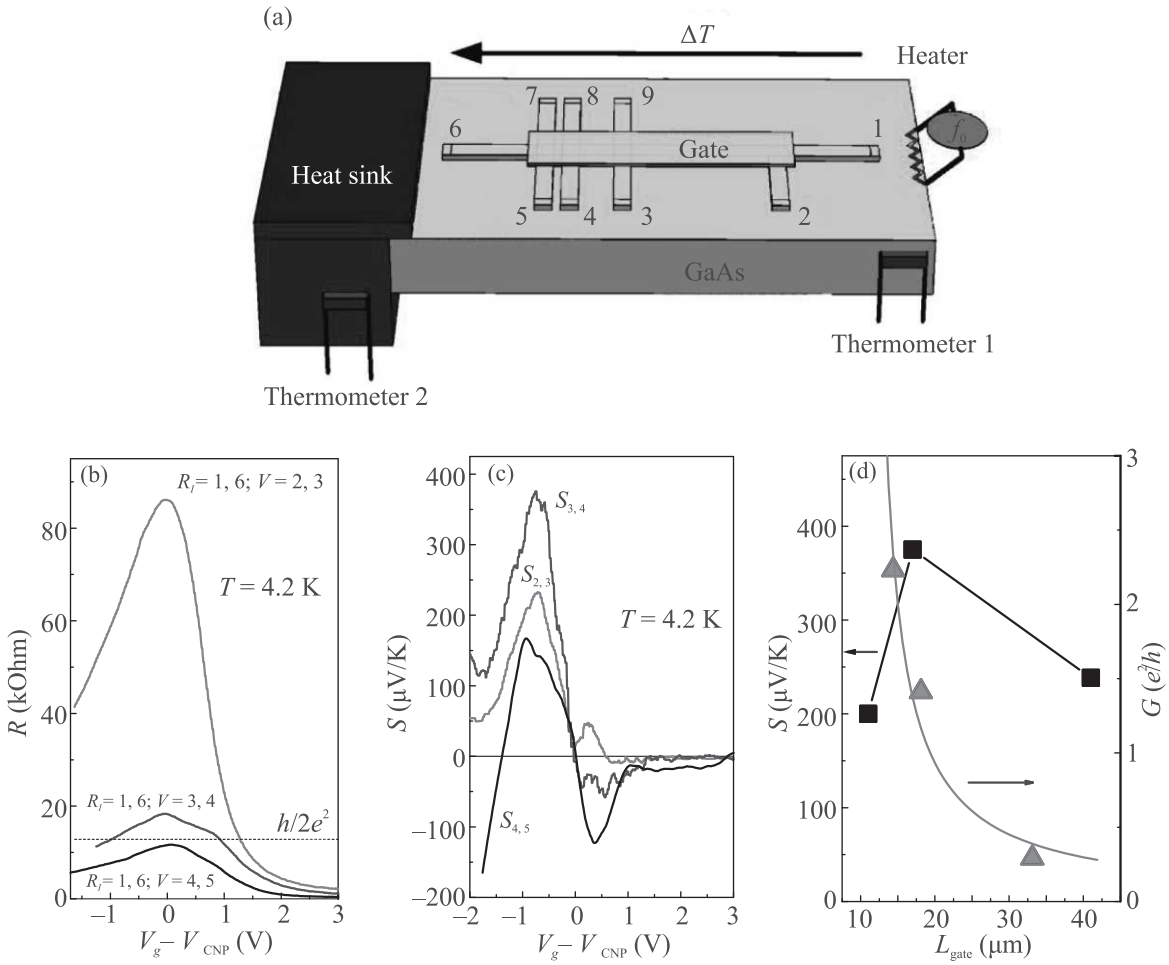


Рис. 11. (Цветной онлайн) (a) – Схематическое изображение конструкции для измерения термоэдс ДТИ. (b) – Зависимость сопротивления холловских мостиков различной длины от затворного напряжения. (c) – Аналогичные зависимости коэффициента Зеебека. (d) – Зависимости кондактанса и коэффициента Зеебека от расстояния между потенциометрическими контактами

тов размещался нагреватель, представляющий собой тонкую металлическую полоску с сопротивлением ≈ 100 Ом. На противоположный конец образца наносился индий и через него образец приводился в термический контакт с медным термоякорем размером 5 мм^3, который, в свою очередь, контактировал с массивным медным держателем образца. Для создания вдоль образца градиента температуры через металлическую полоску (нагреватель) пропускался переменный ток с частотой (0.4–1) Гц и величиной до 60 мА. В указанном диапазоне токов нагреватель функционировал в линейном режиме. Для контроля возникающего вдоль образца градиента температуры использовались два калиброванных термистора – со стороны нагревателя и со стороны термоякоря. Оценка разности температур между наиболее удаленными (35 мкм) друг от друга контактами 2 и 3 дает для разности температур между ними $\Delta T \approx 0.02$ K при $T = 4.2$ K и токе через нагреватель 50 мА. В рабочем интервале температур ($T = (2.2–4.2)$ K) теплопроводность жидкого гелия пренебрежимо мала по сравнению с фононной теплопроводностью подложки. В этих условиях именно теплопроводность подложки определяла градиент температуры вдоль образца. Сигнал термоэдс измерялся на удвоенной частоте с использованием всех потенциометрических контактов. Было изучено около десятка образцов. Основные результаты представлены на рис. 11b, c и d. На рисунке 11b показаны зависимости сопротивлений всех трех частей образца: между контактами 4–5, где реализуется баллистический транспорт, между контактами 3–4 с квазибаллистическим транспортом и между самыми дальними 2–3, где идет уже диффузионный перенос заряда.

Результаты измерения термоэдс с указанных контактов показывает рис. 11c в виде зависимостей коэффициента Зеебека (S) от ($V_g - V_{\mathrm{CNP}}$). Из него хорошо видно, что ее качественное поведение одинаково для всех частей образца: термоэдс мала, когда уровень Ферми находится в зоне проводимости, затем начинает расти по мере его движения вглубь щели, далее она проходит через максимум и начинает уменьшаться при дальнейшем движении к CNP; в CNP происходит смена знака термоэдс, и далее наблюдается ее заметный рост до абсолютных величин в максимуме, в несколько раз превышающих те, что наблюдаются в верхней половине щели. Рисунок 11d показывает, как меняются величины термоэдс и сопротивления в окрестности максимума термоэдс слева от CNP в зависимости от расстояния между потенциометрическими контактами. Из него видно, что величина S в отличие от R не растет с увеличением расстояния между ними, а ведет себя сложным образом. Подобное поведение говорит о том, что формирование термоэдс в реальном топологическом изоляторе не подчиняется линейному закону, а в сильной степени зависит не только от состояния краевых каналов, но также от состояния объема и от характера взаимодействия между ними. Измерение температурной зависимости показало, что наблюдаемая термоэдс уменьшается с падением температуры примерно по линейному закону. А резкая асимметрия величины сигнала термоэдс свидетельствует, что ее формирование не связано с краевыми каналами. Тогда остается предположить, что в основном она связана с вкладом объема. Остановимся на этом важно утверждении подробнее. Если полная проводимость (G_{tot}) ДТИ определяется суммой краевого (G_{e}) и объемного (G_{b}) вкладов, то тогда имеем для измеряемого коэффициента Зеебека

$$S_{\mathrm{tot}} = (S_{\mathrm{e}}G_{\mathrm{e}} + S_{\mathrm{b}}G_{\mathrm{b}})/(G_{\mathrm{e}} + G_{\mathrm{b}}). \qquad (2)$$

Когда уровень Ферми расположен в щели, тогда очевидно, что $G_{\mathrm{e}} \gg G_{\mathrm{b}}$, и выражение (2) упрощается $S_{\mathrm{tot}} = S_{\mathrm{e}} + S_{\mathrm{b}}(G_{\mathrm{b}}/G_{\mathrm{e}})$. То есть объемный вклад в полный коэффициент термоэдс будет определяться не только значением S_{b}, но и отношением $G_{\mathrm{b}}/G_{\mathrm{e}} \ll 1$. Расчет обоих вкладов показал, что несмотря на это, вклад объема может быть доминирующим. Подобный факт связан с тем, что в режиме прыжковой проводимости, которым характеризуется объем, величина S_{b} может быть очень большой из-за сильной зависимости плотности состояний от энергии. На рисунке 12a и b показаны качественная картина поведения плотности состояний в HgTe квантовой яме с инверсным спектром и сравнение измеренного S и рассчитанного на основе теории [22], в которой он определяется термоэдс, связанной с прыжковой проводимостью [23] в запрещенной зоне объема квантовой ямы. Хорошо видно неплохое согласие. Расхождение величин экспериментального и расчетного значения S в нижней части запрещенной зоны может быть связано с более сложной структурой хвостов валентной зоны в реальном образце, чем предполагалось в расчете. Таким образом, описанные результаты позволяют сделать вывод, что термоэдс реального двумерного ТИ в HgTe квантовой яме обусловлена ее генерацией объемом ямы, находящейся в режиме прыжковой проводимости, а не краевыми состояниями, роль которых сводится к шунтированию термоэдс в силу значительно более высокой проводимости.

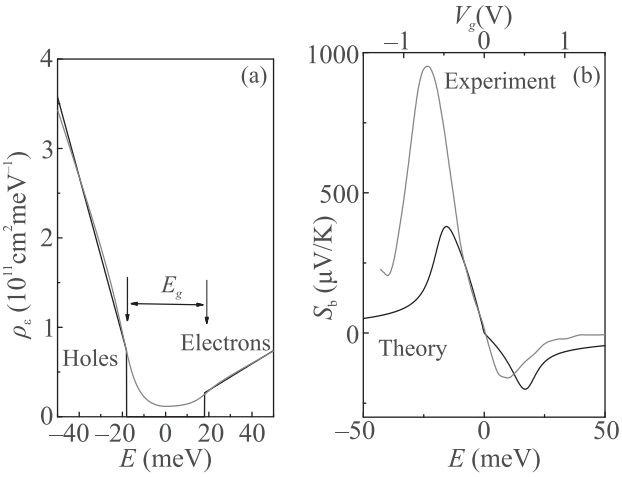


Рис. 12. (Цветной онлайн) (a) – Качественный вид плотности состояний в двумерном топологическом изоляторе при наличии беспорядка. (b) – Зависимость экспериментального и расчетного коэффициентов Зеебека от энергии

5. Термомоэдс двумерного полуметалла [22]. Термоэдс двумерного полуметалла исследовалась с использованием изготовленного на основе квантовой ямы толщиной 20 нм и с ориентацией (013) макроскопического полевого холловского транзистора, имеющего два мостика с размерами $L \times W = 100 \times 50$ мкм и 250×50 мкм. Методика измерения была такой же, как и описанная в предыдущем разделе. На рисунке 13a показаны зависимости сопротивления от затворного напряжения при разных температурах. Видно, что их поведение хорошо соответствует тому, что должно наблюдаться в 20 нм HgTe ямах, в которых при изменении затворного напряжения реализуется переход двумерный металл – двумерный полуметалл [5]. При таком переходе резко меняется температурная зависимость сопро-

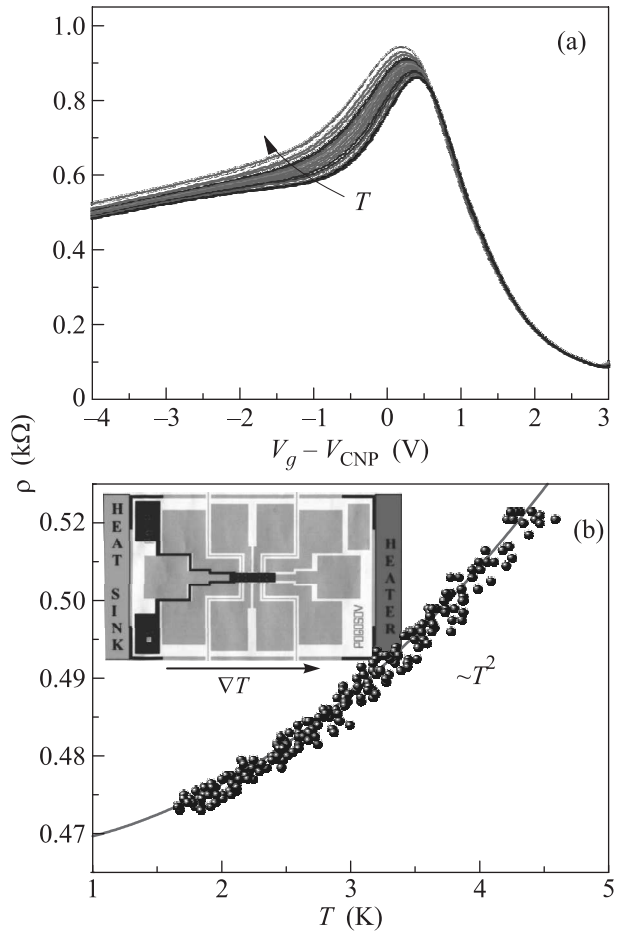


Рис. 13. (Цветной онлайн) (a) – Зависимость удельного сопротивления экспериментального образца двумерного полуметалла от затворного напряжения при различных температурах (диапазон $T = (2.1 - 6)$ K). (b) – Температурная зависимость сопротивления в полуметаллическом состоянии ($V_g = -5$ V). Вставка: схематическое изображение расположения образца при измерении термоэдс

тивления: до момента перехода она очень слаба и отражает типичную температурную зависимость двумерного металла при $k_F l \gg 1$ (k_F – волнововой вектор электрона, l – его длина свободного пробега) и низких температурах, когда фононное рассеяние практически отсутствует, и температурная зависимость определяется эффектами слабой локализации, а после перехода в полуметаллическое состояние наблюдается заметное увеличение сопротивления с ростом температуры, вызванное электронно-дырочным рассеянием, и поэтому пропорциональное квадрату температуры (рис. 13b). Результаты измерения термоэдс между потенциометрическими контактами мостика длиной $L = 100$ мкм представлены на рис. 14 в виде зависимости коэффициента

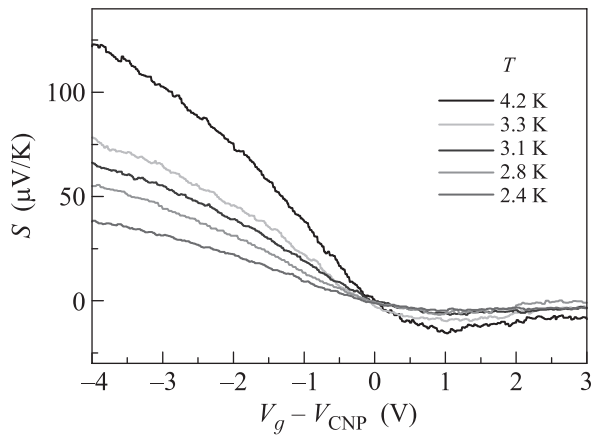


Рис. 14. (Цветной онлайн) Зависимость измеренного коэффициента Зеебека от затворного напряжения при различных температурах

Зеебека от затворного напряжения при нескольких температурах. Как видно, при затворных напряжениях, соответствующих электронному металлу, S относительно мал и уменьшается с ростом концентрации в соответствии с формулой Мотта для термоэдс металлов. При приближении к CNP S меняет знак и начинает расти примерно по линейному закону по мере углубления в полуметаллическое состояние, т.е. по мере роста концентрации дырок и уменьшения электронной концентрации, причем ее величина почти на порядок превышает ту, что наблюдалась справа от CNP. Кривые на рис. 14 также ясно указывают, что с ростом температуры величина термоэдс растет во всем диапазоне затворных напряжений. Магариллом и Энтиным была построена теория диффузионной термоэдс для электронно-дырочной системы [22]. Она была использована для расчета S в полуметаллическом состоянии, т.е. слева от CNP. В металлическом состоянии, т.е. справа от CNP была использована стандартная формула Мотта [24]. Сравнение расчета и эксперимента дает неплохое согласие для этого состояния (рис. 15a). В противоположность этому, слева от точки зарядовой нейтральности на рис. 15a согласие эксперимента и теории значительно ухудшается. В данном диапазоне затворных напряжений теория дает значения коэффициента Зеебека, заниженные примерно в 4 раза по сравнению с полученными экспериментально. Причина наблюдаемого расхождения связана, вероятно, с тем, что расчет описывает только диффузионный вклад в термоэдс полуметалла. Но помимо диффузионного вклада, в измеряемой термоэдс может также присутствовать вклад, вызванный фононным

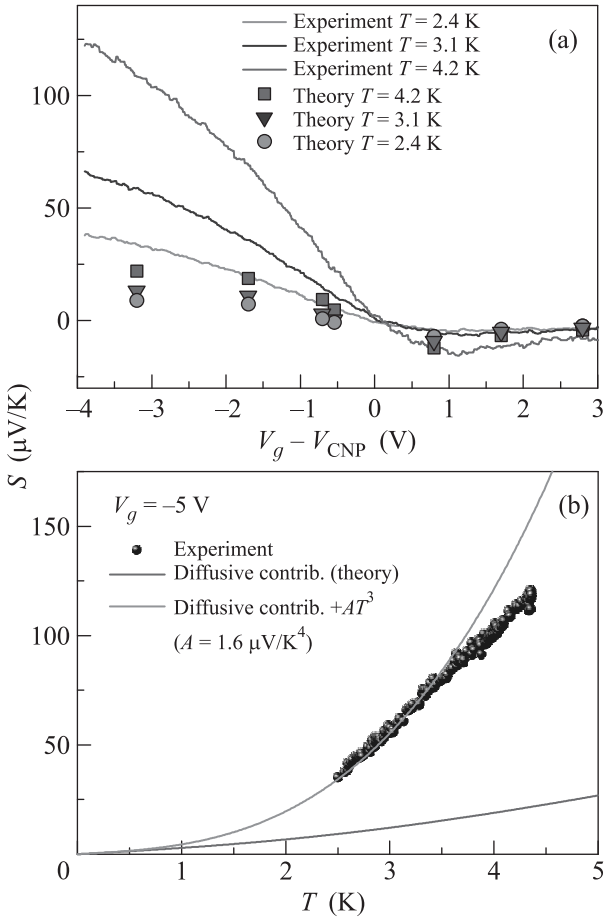


Рис. 15. (Цветной онлайн) (a) – Экспериментальные и рассчитанные зависимости коэффициента Зеебека от затворного напряжения. (b) – Экспериментальные и рассчитанные зависимости коэффициента Зеебека от температуры

увлечением [25], который не учитывался в теории. Как известно, величина фононного увлечения пропорциональна квадрату массы носителей заряда. Масса электронов в 20 нм КЯ HgTe $m_e = 0.025\,m_0$, а масса дырок $m_h = 0.15\,m_0$. По этой причине вклад фононного увлечения слева от CNP (т.е. в области, где доминируют дырки) оказывается значительным, в то время, как справа от CNP, где реализуется двумерный металл, он малозаметен. На рисунке 15b символами показана экспериментальная температурная зависимость коэффициента Зеебека при $V_g = -5$ В. Видно, что она значительно превосходит по величине соответствующий диффузионный вклад, даваемый расчетом. Можно предположить, что разность между указанными экспериментальной и расчетной зависимостями соответствует вкладу в коэффициент Зеебека от фононного увлечения в двумерном полуметалле в условиях доминирования дырок. В качестве примера фононного увлечения в обычном двумерном металле рассмотрим вклад, пропорциональный T^3 [25]. На рисунке 15b через экспериментальные точки проведена зависимость (рис. 15b, зеленая кривая), равная сумме диффузионного вклада и функции $S = A \times T^3$ ($A = 1.6$ мкВ/К^4). Видно, что в диапазоне (2.5–3.5) К данная кривая хорошо описывает эксперимент, но при более высоких температурах наблюдается расхождение, причем экспериментальные значения оказываются ниже расчетной кривой. Можно предположить, что наблюдаемое расхождение обусловлено усиливающимся с повышением температуры рассеянием увлекаемых фононами дырок на электронах, что приводит к уменьшению измеряемого коэффициента Зеебека. Однако для того, чтобы сделать более определенный вывод, необходимо построение теории фононного увлечения в двумерном полуметалле при наличии взаимного рассеяния электронов и дырок.

Заключение. При изучении фото- и термоэлектрических явлений в двумерных топологических изоляторах и полуметаллах на основе HgTe квантовых ям обнаружен ряд новых интересных эффектов, обусловленных особенностями их энергетического спектра, а также процессов рассеяния в них. Данный обзор не подводит черту описанным исследованиям, а говорит о том, что их продолжение является интересной и насущной задачей, как новых экспериментов, так и для дальнейшего развития теории. В частности, актуальным является поиск и исследование ФГЭ в двумерном топологическом изоляторе, вызванного прямыми переходами между дираковскими ветками, недавно предсказанного в [11] и рассчитанных в этой же работе поляризационных зависимостей терагерцовой фотопроводимости. Также необходимо продолжить экспериментальный и теоретической поиск объяснения аномальной ЦР ФП в сильно разбалансированном двумерном полуметалле. Если говорить о термоэлектрических эффектах, то наиболее интригующей, хотя и не простой, задачей остается поиск и наблюдение термоэдс двумерного ТИ, обусловленной именно краевыми состояниями. В двумерных полуметаллах требуется последовательное и детальное исследование эффектов фононного увлечения и эффекта Нернста–Эттингсгаузена.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант РНФ # 16-12-10041-П).

1. M. Konig, S. Wiedmann, C. Brune, A. Roth, H. Buhmann, L. W. Molenkamp, X.-L. Qi, and S.-C. Zhang, Science **318**(5857), 766 (2007).

2. M. Konig, H. Buhman, L. M. Molencamp, T. Hughes, C.-X. Liu, X.-L. Qi, and S.-C. Zhang, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 031007 (2008).
3. A. Roth, C. Brune, H. Buhmann, L. W. Molenkamp, J. Maciejko, X.-L. Qi, and S.-C. Zhang, Science **325**, 294 (2009).
4. Z. D. Kvon, E. B. Olshanetsky, D. A. Kozlov, N. N. Mikhailov, and S. A. Dvoretskii, JETP Lett. **87**, 502 (2008).
5. Е. Б. Ольшанецкий, З. Д. Квон, М. В. Энтин, Л. И. Магарилл, Н. Н. Михайлов, С. А. Дворецкий, Письма в ЖЭТФ **89**, 338 (2009).
6. O. E. Raichev, Phys. Rev. B **85**, 045310 (2012).
7. З. Д. Квон, К.-М. Дантчер, М.-Т. Шерр, А. С. Ярошевич, Н. Н. Михайлов, Письма в ЖЭТФ **104**, 729 (2016).
8. А. С. Ярошевич, З. Д. Квон, Г. М. Гусев, Н. Н. Михайлов, Письма в ЖЭТФ **111**, 107 (2020).
9. G. M. Gusev, Z. D. Kvon, and O. A. Shegai, Phys. Rev. B **84**, 121302(R) (2011).
10. E. B. Olshanetsky, Z. D. Kvon, G. M. Gusev, A. D. Levin, O. E. Raichev, N. N. Mikhailov, and S. A. Dvoretsky, Phys. Rev. Lett. **114**, 126802 (2015).
11. M. V. Durnev and S. A. Tarasenko, J. Phys.: Condens. Matter **31**, 035301 (2019).
12. K.-M. Dantscher, D. A. Kozlov, M. T. Scherr, S. Gebert, J. Barenfänger, M. V. Durnev, S. A. Tarasenko, V. V. Belkov, N. N. Mikhailov, S. A. Dvoretsky, Z. D. Kvon, J. Ziegler, D. Weiss, and S. D. Ganichev, Phys. Rev. B **95**, 201103(R) (2017).
13. S. N. Artemenko and V. O. Kaladzhyan, Письма в ЖЭТФ **97**, 88 (2013).
14. Л. И. Магарилл, М. В. Энтин, Письма в ЖЭТФ **104**, 792 (2016).
15. М. Л. Савченко, З. Д. Квон, С. Кандуссио, Н. Н. Михайлов, С. А. Дворецкий, С. Д. Ганичев, Письма в ЖЭТФ **108**, 253 (2018).
16. E. B. Olshanetsky, Z. D. Kvon, N. N. Mikhailov, E. G. Novik, I. O. Parm, and S. A. Dvoretsky, Solid State Commun. **152**, 265 (2012).
17. S. Das Sarma, M. P. Lilly, E. H. Hwang, L. N. Pfeifer, K. W. West, and J. L. Reno, Phys. Rev. Lett. **94**, 136401 (2005).
18. Т. Андо, А. Фаулер, Ф. Стерн, *Электронные свойства двумерных систем*, Мир: М. (1985).
19. A. D. Chepelianskii and D. L. Shepelyansky, Phys. Rev. B **97**, 125415 (2018).
20. A. A. Zaboltnykh and V. A. Volkov, Phys. Rev. B **99**, 165304 (2019).
21. G. M. Gusev, O. E. Raichev, E. B. Olshanetsky, A. D. Levin, Z. D. Kvon, N. N. Mikhailov, and S. A. Dvoretsky, 2D Materials **6**, 014001 (2018).
22. Г. М. Гусев, Е. Б. Ольшанецкий, З. Д. Квон, Л. И. Магарилл, М. В. Энтин, А. Левин, Н. Н. Михайлов, Письма в ЖЭТФ **107**, 814 (2018).
23. О. Е. Парфенов, Ф. А. Шклярук, ФТП **41**, 1041 (2007).
24. Дж. Займан, *Принципы теории твердого тела*, Мир, М. (1966).
25. Н. В. Заварицкий, З. Д. Квон, Письма в ЖЭТФ **38**, 85 (1983).

Pis'ma v ZhETF, vol. 112, iss. 3, pp. 187 – 188 © 2020 August 10

Influence of interfacial stress on microstructural evolution in NiAl alloys

A. M. Roy[1)]

University of Michigan, Aerospace Engineering Department, Ann Arbor, MI 48109, USA

Submitted 19 May 2020
Resubmitted 13 June 2020
Accepted 13 June 2020

DOI: 10.31857/S1234567820150070

Phase-field (PF) or Ginzburg–Landau (G-L) theory is used to capture various first-order solid-solid phase transformations (PTs) such as martensitic PT [1–4] which plays a crucial role in the evolution of unique microstructures in different materials such as shape memory alloys [5–11]. It is well known that the material interface experiences biaxial tension of magnitude of the surface energy [12]. However, most of the cases the material parameters for interfaces are unknown. Hence it is challenging to formalize simple constitutive equations that could capture the complex, strongly heterogeneous properties, strains, and stresses fields across an interface. This problem has been overcome in [13–16]. Such interface stress has also been introduced in multiphase PF theory for generalized n phases [17–19] as well as martensitic PTs [9, 11, 17]. The PF theory in [11], formulated in polar coordinate system, only requires one order parameter to describe variant-variant PT and twinning. Such a description allows us to get the analytical solution of interface profile, energy, and width as well as interfacial stress which is consistent with the sharp interface limit. The thickness of the martensitic variant is of the order of 1 nm and they possess sharp tips. Hence, the interface stress plays a significant role in different interesting twinning microstructures [11, 17, 19]. In this work, the effect of the interface tension and the stress and temperature-induced growth of the martensitic phase inside austenite, and twining are simulated. Some of the nontrivial experimentally observed microstructures which were reproduced in the simulations [9, 11] are discussed in detail.

In this model [9, 11], austenite A and two martensitic variants, T_1 and T_2 are considered. The radial order parameter Υ describes $\mathsf{A}\leftrightarrow\mathsf{T}_1$ and $\mathsf{A}\leftrightarrow\mathsf{T}_2$ PTs. The angular order parameter ϑ, bounded by $0 \le \vartheta \le 1$ describes $\mathsf{T}_1 \leftrightarrow \mathsf{T}_2$ (variant-variant) transformations. The Cauchy stress tensor has the following form [9, 11]: $\boldsymbol{\sigma} = \frac{\rho}{\rho_0}\mathbf{V}\cdot\frac{\partial\psi^h}{\partial\mathbf{B}}\cdot\mathbf{V} - \frac{\rho}{\rho_0}\left(\boldsymbol{\nabla}\Upsilon\otimes\frac{\partial\psi^h}{\partial\boldsymbol{\nabla}\Upsilon}\right)_s - \sum_{i=1}^{n-1}\frac{\rho}{\rho_0}\left(\boldsymbol{\nabla}\vartheta_i\otimes\frac{\partial\psi^h}{\partial\boldsymbol{\nabla}\vartheta_i}\right)_s$. The stress tensor $\boldsymbol{\sigma}$ can be splitted into two parts, $\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma}_e + \boldsymbol{\sigma}_{st}$. The dissipative part and the surface tension contribution are obtained by decomposing the $\boldsymbol{\sigma}$. The term $\boldsymbol{\sigma}_{st} = (\psi^\nabla + \breve{\psi}_\theta)\mathbf{I} - \beta_\Upsilon\boldsymbol{\nabla}\Upsilon\otimes\boldsymbol{\nabla}\Upsilon - q(\Upsilon)\,\beta_\vartheta\boldsymbol{\nabla}\vartheta\otimes\boldsymbol{\nabla}\vartheta$ is defined as a non-mechanical type of stress called "surface tension" which is localized at the interface and equal to zero in the bulk. The combined $\mathsf{A}\leftrightarrow\mathsf{T}$ and $\mathsf{T}_1 \leftrightarrow \mathsf{T}_2$ PTs and corresponding microstructure evolution similar to experimentally observed microstructures of NiAl alloy [20, 21] are discussed. Material parameters are taken from [11]. In the final microstructure, bending and splitting of martensitic tips are observed in Fig. 1c, e, similar to experiments [20, 21]. Since, between T_1 and T_2 there is invariant plane interface, it requires mutual rotation of these variants by the angle $\beta = 12.1°$. Here the angle between horizontal and vertical variants T_2 is $1.5\beta = 18.15°$, which is in good agreement with our simulations. The narrowing and bending of the tips of one T_2 horizontal plates due to the reduction of the boundary area, caused by a reduction in the internal stresses at this boundary [20]. For intermediate stage of the evolution, one twin penetrates in to region of another twin, results in crossed twins type microstructure as shown in Fig. 1e. They were also observed in experiments [21]. Moreover, most of the cases the twin planes are visibly bending or reorienting in areas close to the interface and the small microtwin variants penetrating into the other varients. In these zones, the formation of a needle like microtwin occurs which usually tapered to the microtwin boundary, and the penetrating microtwin variant tends to disappear.

Summarizing, a PF approach is applied to multivariant martensitic phase transformations and twinning within these variants. Different types of nontrivial experimentally observed microstructures which were reproduced in the simulations [9, 11] are discussed. It is found that the interfacial stress is an important factor, influencing the stress distribution at interfaces and the PF solution significantly.

[1)]e-mail: arunabhr@umich.edu; arunabhr.umich@gmail.com. Author's ORCID ID: 0000-0003-4790-726X

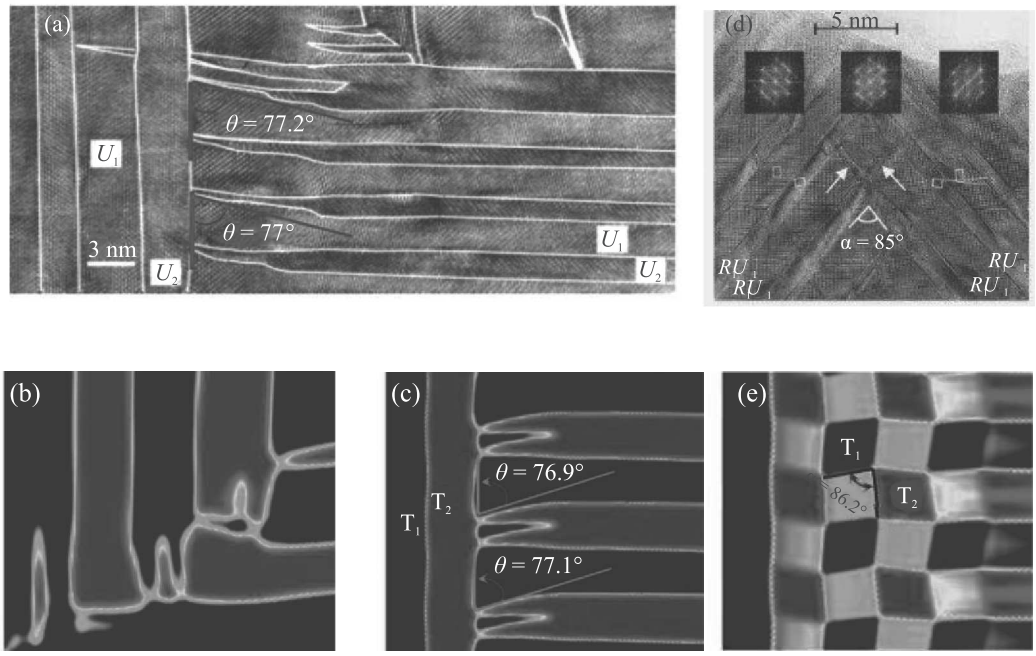


Fig. 1. (Color online) Comparison of simulation result with TEM image of NiAl alloy [20]. (a), (d) – TEM microscopy image of NiAl alloy [20]. (b) – Simulation results showing L shaped twin microstructure. (c), (e) – Simulation results from [11] showing tip splitting, bending, and crossed martensite twins. A is represented as green. Blue and red are for T_1 and T_2, respectively

The support of Los Alamos National Laboratory (Contract #104321), National Science Foundation (Grant #CMMI-0969143) and the help of Dr. V. I. Levitas from Iowa State University is gratefully acknowledged.

Full text of the paper is published in JETP Letters journal. DOI: 10.1134/S0021364020150023

1. V. I. Levitas and D. L. Preston, Phys. Rev. B **66**, 134206 (2002).
2. V I. Levitas and D. L. Preston, Phys. Rev. B **66**, 134207 (2002).
3. V. I. Levitas, D. L. Preston, and D. W. Lee, Phys. Rev. B **68**, 134201 (2003).
4. V. I. Levitas and D.-W. Lee, Phys. Rev. Lett. **99**, 245701 (2007).
5. R. Ahluwalia, T. Lookman, A. Saxena, and A. R. Bishop, Phys. Rev. Lett. **91**, 055501 (2003).
6. A. Artemev, Y. Jin, and A. G. Khachaturyan, Acta Mater. **49**, 1165 (2001).
7. S. H. Curnoe and A. E. Jacobs, Phys. Rev. B **64**, 064101 (2001).
8. Y. U. Wang, Y. M. Jin, A. M. Cuitino, and A. G. Khachaturyan, Acta Mater. **49**, 1847 (2001).
9. A. M. Roy, App. Phys. A **126**, 576 (2020).
10. V. I. Levitas and M. Javanbakht, Phys. Rev. Lett. **107**, 175701 (2011).
11. V. I. Levitas, A. M. Roy, and D. L. Preston, Phys. Rev. B **88**, 054113 (2013).
12. D. A. Porter, K. E. Easterling, and M. Sherif, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Boca Raton, CRC Press (2009).
13. V. I. Levitas, Phys. Rev.B **87**, 054112 (2013).
14. V. I. Levitas, Acta Mater. **61**, 4305 (2013).
15. V. I. Levitas, Int. J. Plast. **49**, 85 (2013).
16. V. I. Levitas, J. Mech. Phys. Solids **70**, 154 (2014).
17. V. I. Levitas and A. M. Roy, Phys. Rev. B **91**, 174109 (2015).
18. V. I. Levitas and A. M. Roy, Acta Matt. **105**, 244 (2016).
19. A. M. Roy, *Phase Field Approach for Multiphase Phase Transformations, Twinning, and Variant-Variant Transformations in Martensite*, Graduate Thesis and Dissertations **14635**, Iowa State University, Ames (2015).
20. Ph. Boullay, D. Schryvers, and R. V. Kohn, Phys. Rev. B **64**, 144105 (2001).
21. Ph. Boullay, D. Schryvers, and J. M. Ball, Acta. Matt. **51**, 1421 (2003).

Письма в ЖЭТФ, том 112, вып. 3, с. 189 – 195 © 2020 г. 10 августа

Фазовые переходы в фрустрированных кобальтитах $ErBaCo_4O_{7+x}$ ($x \approx 0$, 0.03) при небольшом отклонении от стехиометрии

З. А. Казей[1)], *В. В. Снегирев, М. С. Столяренко*

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 119992 Москва, Россия

Поступила в редакцию 4 июня 2020 г.
После переработки 14 июня 2020 г.
Принята к публикации 17 июня 2020 г.

Впервые проведены экспериментальные исследования структурных (метрики решетки) и упругих характеристик в области структурного и магнитного фазовых переходов в кобальтитах $ErBaCo_4O_{7+x}$ с различной термообработкой, отличающихся небольшим избытком кислорода x. Обнаружено, что для отожженного в вакууме стехиометрического образца $ErBaCo_4O_7$ при структурном переходе параметр $\Delta a/a$ особенности не обнаруживает, параметры b и c испытывают скачки разного знака и разной величины $\Delta b/b \approx 4 \cdot 10^{-3}$ и $\Delta c/c \approx -5 \cdot 10^{-3}$, что приводит к скачку объема $\Delta V/V \approx -1 \cdot 10^{-3}$. При незначительном отклонении от стехиометрии по кислороду меняется характер искажения структуры, а именно, величина анизотропной и знак изотропной деформации. Искажение структуры в стехиометрическом образце сопровождается резким скачком модуля Юнга $\Delta E(T)/E_0 \sim 8 \cdot 10^{-2}$, а в слабо нестехиометрических образцах с $x \sim 0.03$ упругие аномалии в области T_S на порядок уменьшаются. Сравнение упругих аномалий в области температуры магнитного фазового перехода T_N для искаженных образцов с разным отклонением от стехиометрии свидетельствует, что на установление дальнего магнитного порядка в кобальтовой подсистеме влияет, по-видимому, не только искажение структуры, но и наличие беспорядка, вносимого нестехиометрическим кислородом.

DOI: 10.31857/S1234567820150082

Введение. Редкоземельные (РЗ) кобальтиты $RBaCo_4O_{7+x}$ (R = редкоземельный ион, Ca, Y) демонстрируют необычное магнитное поведение, обусловленное фрустрацией обменных взаимодействий и переменной валентностью в кобальтовой подсистеме [1–6]. Подобные соединения позволяют изучать фундаментальные проблемы магнетизма, такие как нетривиальные основные магнитные состояния и эффекты ближнего порядка, сложные магнитные структуры и индуцированные фазовые переходы.

Слоистые кобальтиты $RBaCo_4O_{7+x}$, кроме ионов Y и Ca, образуются также с тяжелыми РЗ ионами, начиная с Tb. В стехиометрических соединениях с трехвалентным ионом R^{3+} ионы кобальта имеют смешанную валентность Co^{2+} и Co^{3+} в соотношении 3 : 1 и распределены в структуре неупорядоченно по двум типам тетраэдрических позиций. Соотношение разновалентных ионов Co^{2+}/Co^{3+} в кобальтовой подсистеме можно варьировать с помощью неизовалентного замещения $R^{3+} \to Ca^{2+}$ или $Co^{2+}/Co^{3+} \to Zn^{2+}/Al^{3+}$, а также изменением содержания кислорода $(7 + x)$. Кристаллическая структура РЗ кобальтитов при высоких температурах описывается гексагональной $P6_3mc$ (или тригональной $P31c$) пространственной группой [7–11]. В каркасной кристаллической структуре тетраэдры CoO_4, объединенные общими углами, образуют упакованные поочередно вдоль оси c треугольные слои и слои Кагоме.

Двумерная решетка Кагоме, состоящая из соединенных углами треугольников, хорошо известна как структурная топология, приводящая к геометрической фрустрации. Фрустрации в магнитной системе часто приводят к вырожденному основному состоянию, а также к отсутствию дальнего магнитного порядка даже при значительных константах обменного взаимодействия [12]. Искажение кристаллической структуры, также как различные слабые взаимодействия, способны частично или полностью снять фрустрации и привести к появлению дальнего магнитного порядка [13].

Y-кобальтит, содержащий один тип магнитных ионов, позволяет изучать поведение фрустрированной Co-подсистемы. При $T_S = 313$ K он испытывает структурный переход, приводящийся к понижению симметрии от гексагональной до орторомбической (пространственная группа $Pbn2_1$; $a_o \approx a_h$,

[1)]e-mail: kazei@plms.phys.msu.ru

$b_o \approx \sqrt{3}a_h$). Этот переход первого рода сопровождается аномалиями упругих, магнитных и транспортных свойств. Так как за счет структурного перехода геометрические фрустрации снимаются, в $YBaCo_4O_7$ наблюдается сначала появление ближнего магнитного порядка в Co-подсистеме, а затем ниже $T_N \approx$ ≈ 110 K – трехмерногого антиферромагнитного упорядочения [1] с понижением симметрии до моноклинной $P112_1$ [12, 14]. При дальнейшем понижении температуры наблюдается еще один магнитный фазовый переход при $T_{N2} \sim 70$ K [15], который обусловлен спиновой переориентацией в Co-подсистеме [12]. Для других РЗ кобальтитов с магнитными РЗ ионами структура также обнаруживает небольшое искажение, происходящее в виде фазового перехода, приводящего к аномалиям упругих, магнитных и транспортных свойств [16–19]. Критическая температура структурного перехода T_S монотонно понижается при уменьшении радиуса РЗ иона.

В фрустрированных и низкоразмерных системах на установление дальнего магнитного порядка существенно влияют различные слабые взаимодействия и возмущения, такие как небольшое искажение структуры, магнитная анизотропия, беспорядок различной природы и др. Небольшое искажение структуры в стехиометрических РЗ кобальтитах снимает фрустрацию обменных взаимодействий, что сказывается на магнитных фазовых переходах в Co подсистеме при $T_N < T_S$ [13, 20]. Структуры нестехиометрических соединений остаются неискаженными, и фрустрации в системе сохраняются. Как следствие, при понижении температуры постепенно развивается ближний магнитный порядок, для которого длина корреляции не достигает размеров кристаллитов. Поэтому можно ожидать, что характер фазовых переходов и различные физические свойства в слоистых кобальтитах $RBaCo_4O_{7+x}$ в очень сильной степени зависят как от искажения структуры, определяемого избытком кислорода, так, по-видимому, и от магнитной анизотропии РЗ подсистемы.

Структура слоистого кобальтита изучена достаточно подробно в гексагональной фазе и значительно меньше – в искаженной орторомбической фазе. При этом характер изменения параметров решетки (метрика решетки) при структурном переходе практически не исследован. Влияние искажения структуры на поведение фрустрированной Co подсистемы исследовалось для серии Y-кобальтитов с небольшим отклонением от стехиометрии [21]. В частности, было обнаружено, что упругие свойства слоистых кобальтитов $YBaCo_4O_{7+x}$ в очень сильной степени зависят от избытка кислорода. Представляет интерес, на наш взгляд, исследование слоистых кобальтитов с магнитными РЗ ионами, дающими большой вклад в магнитную анизотропию. В настоящей работе исследуются структурные и магнитные фазовые переходы, а также структурные и упругие характеристики слоистых кобальтитов $ErBaCo_4O_{7+x}$ с небольшим контролируемым отклонением от стехиометрии по кислороду.

Образцы и экспериментальная техника. Исследования структурных и упругих свойств проводились на поликристаллических образцах $ErBaCo_4O_{7+x}$, синтезированных по керамической технологии в три стадии при температурах 900, 1000 и 1100 °C с промежуточным перетиранием. Каждая стадия завершалась закалкой образца от 900–950 °C [22]. Для получения требуемого содержания кислорода и его однородного распределения по объему образцы керамики подвергались дополнительной термообработке, которая имеет свою специфику для слоистых кобальтитов [23]. Закаленный образец Q имел небольшой избыток кислорода $x \leq 0.03$, а для получения кислорода с $x = 0$ образец A отжигался в вакууме при 500 °C. Исследовался также образец T, подвергнутый небольшой дополнительной термообработке – отжигу на воздухе при $t_{tr} \sim 150$ K в течении 12 ч. Содержание кислорода в образцах определялось йодометрическим титрованием [24] на оригинальной автоматизированной установке, управляемой компьютерной программой. Конечная точка титрования (точка эквивалентности) регистрировалась по скачку потенциала в растворе в процессе химической реакции путем измерения ЭДС обратимого гальванического элемента.

Рентгенографические исследования в интервале температур (80–300) K проводились на дифрактометре "Тейгерфлекс" ($CoK_{\alpha1,\alpha2}$ излучение без монохроматора) с проточным криостатом. Полнопрофильный анализ рентгенограммы в интервале углов (18–120)° при температуре 300 и 80 K с использованием программы Full_Prof позволил определить значения параметров a, b и c гексагональной и слабо искаженной гексагональной (орторомбической) элементарной ячейки (обозначения для орторомбической ячейки) и их изменение с температурой. Температурные измерения параметров решетки проводились по рефлексам $\{(400)+(260)\}$ и (004) с углами $2\theta_{1,2} \approx 69$ и $2\theta_3 \approx 41°$ соответственно.

Модуль Юнга E и коэффициент внутреннего трения q^{-1} измерялись методом составного резонатора на частоте ~ 110 кГц в интервале температур (80–280) на оригинальной автоматизированной установке. Температурные зависимости амплитуд и час-

тот резонанса и антирезонанса, найденные из экспериментальной сглаженной амплитудно-частотной характеристики $A_{sm}(f)$ в области резонанса, позволяют определить изменение модуля Юнга и поглощения (коэффициента внутреннего трения) в широком диапазоне температур.

Экспериментальные результаты и обсуждение. Структурные исследования серии образцов $ErBaCo_4O_{7+x}$, выполненные в нашей работе, представляют интерес и с точки зрения искажения структуры, снимающего фрустрации, и для выявления природы структурного перехода в семействе РЗ кобальтитов. Для стехиометрического образца $ErBaCo_4O_7$ все линии на рентгенограмме при комнатной температуре индицируются в рамках гексагональной структуры. На рентгенограмме при $T = 80$ K наблюдается заметное отличие для ряда рефлексов (наиболее сильно на рефлексах с углами $2\theta \approx 63$ и $69°$), чувствительных к ромбическому искажению. Структура образца при $T = 80$ K описывается с учетом небольшого ромбического искажения. Расщепление рефлекса $\{(400)+(260)\}$, наиболее чувствительного к ромбическому искажению, напрямую дает величину искажения $\varepsilon_o = (a_0 - b_0/\sqrt{3})/a_0 = 2(d_1^2 - d_2^2)/(4d_1^2 - d_2^2)$ $(d_{1,2}^{-1} = 2\sin(\theta_{1,2})/\lambda)$, где $\theta_1 = \theta_{400}$, $\theta_2 = \theta_{260}$ – Брэгговские углы соответствующих рефлексов. Видно, что при $T = 300$ K на излучении $CoK_{\alpha1,\alpha2}$ наблюдается нерасщепленный дублетный рефлекс для $d_1 = d_2$ при $b_0 = a_0\sqrt{3}$, тогда как при $T = 260$ K этот рефлекс обнаруживает расщепление на две линии (рис. 1). При этом высокоугловая компонента расщепленного рефлекса с $2\theta_2$ остается на месте, а возникает дополнительная линия, смещенная на $\Delta(2\theta_1) \approx 0.25°$. Расщепление рефлекса с углом $2\theta_{1,2} \approx 69°$ возникает скачком при температуре фазового перехода $T_S \approx 280$ K и уменьшается при понижении температуры до 80 K. Для второго рефлекса (004) угол $2\theta_3 \approx 41°$ скачком возрастает на $\Delta(2\theta_3) \approx 0.2°$ при T_S и продолжает увеличиваться при понижении температуры до 80 K. По рефлексу (004) можно наблюдать двухфазное состояние образца, когда в диапазоне ~ 5 K сосуществуют две фазы.

Относительные изменения $\Delta a/a$, $\Delta b/b$, $\Delta c/c$ (кривые *1–3*) параметров решетки, $\Delta V/V = (\Delta a/a + \Delta b/b + \Delta c/c)$ (кривая *4*) объема и $\varepsilon_o = (\Delta a/a - \Delta b/b)$ (кривая *5*) степени ромбического искажения с температурой приведены на рис. 2. Для удобства сравнения для всех параметров приведены относительные изменения, например $\Delta a/a = \Delta a(T)/a_0$ $(\Delta a(T) = a(T) - a_0$; $a_0 = a(T = 300\,\text{K}))$, нормированные на их значение при $T = 300$ K. Интересно и необычно, что при

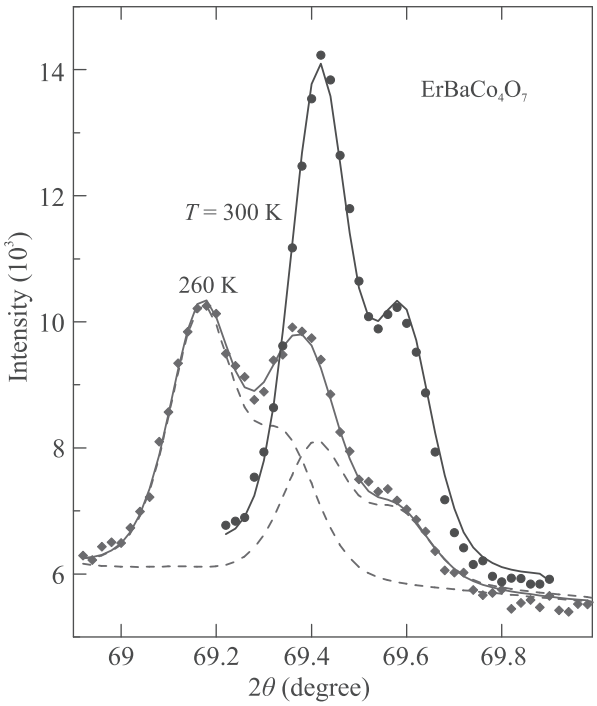


Рис. 1. (Цветной онлайн) Экспериментальный (точки) и рассчитанный (линии) дифракционные пики $\{(400)+(260)\}$ на $CoK_{\alpha1,\alpha2}$ излучении стехиометрического образца $ErBaCo_4O_7$ в гексагональной ($T = 300$ K) и орторомбической ($T = 260$ K; пунктирные кривые – компоненты расщепленного при искажении пика) фазе

температуре T_S параметр a никакой аномалии не обнаруживает, тогда как параметры b и c испытывают скачки разного знака и разной величины $\Delta b/b \approx 4 \cdot 10^{-3}$ и $\Delta c/c \approx -5 \cdot 10^{-3}$, что приводит к скачку объема $\Delta V/V \approx -1 \cdot 10^{-3}$. С понижением температуры от $T \leq T_S$ параметр c уменьшается, параметр b практически не меняется, а параметр a, наоборот, растет (аномальное тепловое расширение), что приводит к уменьшению степени ромбического искажения $\varepsilon_o(T)$ почти в 2 раза. Для закаленного образца Q с небольшим отклонением от стехиометрии $x \approx 0.03$ температура T_S заметно не меняется, а максимальное изменение параметров $\Delta a/a$, $\Delta b/b$ в диапазоне (80–300) K и, соответственно их скачок, а также степень ромбического искажения ε_o при T_S уменьшаются. Наоборот, для параметра c максимальное изменение и скачок уменьшаются почти в два раза, так что изменение объема при структурном переходе меняет знак.

Упругие модули очень чувствительны к фазовым переходам различной природы и их температурные зависимости позволяют регистрировать как температуру перехода, так и влияние на переход различ-

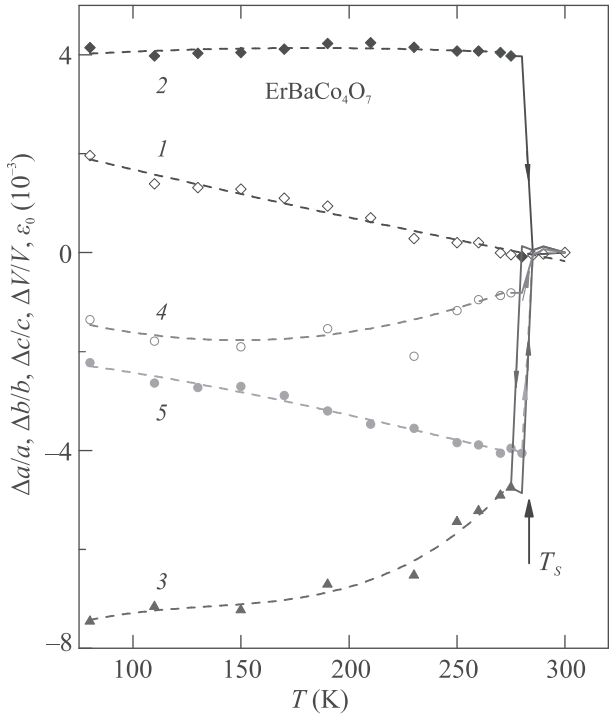


Рис. 2. (Цветной онлайн) Относительные изменения параметров решетки (кривая *1* – $\Delta a/a$, *2* – $\Delta b/b$, *3* – $\Delta c/c$), объема $\Delta V/V = (\Delta a/a + \Delta b/b + \Delta c/c)$ (кривая *4*) и степени ромбического искажения $\varepsilon_o = (\Delta a/a - \Delta b/b)$ (кривая *5*) с температурой стехиометрического образца $ErBaCo_4O_7$. Все зависимости нормированы на значение параметров при $T = 300$ K

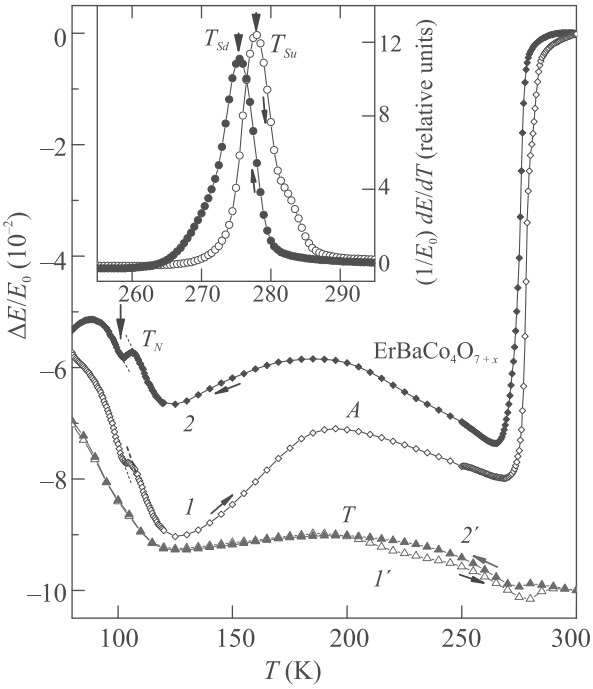


Рис. 3. (Цветной онлайн) Зависимость относительной величины модуля Юнга $\Delta E/E_0$ от температуры для образцов $ErBaCo_4O_{7+x}$ с небольшим отклонением от стехиометрии (кривые *1*, *2* – отожженный в вакууме образец A; пунктиром показана экстраполяция температурного хода вне аномалии; кривые *1′*, *2′* – образец T с дополнительной термообработкой) при нагреве (светлые точки) и охлаждении (темные точки). На вставке показана зависимость от температуры $(1/E_0)dE/dT$ производной модуля Юнга в области структурного перехода для стехиометрического образца A

ных факторов [19]. В работе исследовались температурные зависимости модуля Юнга $E(T)$ и внутреннего трения $q^{-1}(T)$ закаленного Q, отожженного A и подвергнутого дополнительной термообработке T образцов $ErBaCo_4O_{7+x}$, близких к стехиометрическим. Для образцов с различной термообработкой, которые отличаются величиной и характером искажения структуры, температурные зависимости $\Delta E(T)/E_0$ обнаруживают существенно различное поведение. Для удобства сравнения на рисунках приведены относительные изменения модуля $\Delta E(T)/E_0$ ($\Delta E(T) = E(T) - E_0$; $E_0 = E(T = 300\,\text{K})$), нормированные на значение E_0 при $T = 300$ K.

Для отожженного стехиометрического образца A на зависимости $\Delta E(T)/E_0$ наблюдается резкий скачок $\sim 8 \cdot 10^{-2}$ при температуре T_S структурного фазового перехода (рис. 3). Переход происходит с гистерезисом ~ 3 K, температура перехода, определенная по максимуму $(1/E_0)dE/dT$ производной модуля, составляет $T_{Su} = 278$ K при нагреве и $T_{Sd} = 275$ K при охлаждении (вставка на рис. 3). Переход сопровождается двойным максимумом на зависимости внутреннего трения $q^{-1}(T)$ при T_S и $T_d = 220$ K (рис. 4). Такое поведение обычно наблюдается при структурных фазовых переходах, где низкотемпературный максимум поглощения связан с релаксацией структурных доменов под действием упругих напряжений звуковой волны. На закаленном образце Q аномалии на кривых $\Delta E(T)/E_0$ и $q^{-1}(T)$ при T_S выражены очень слабо и наблюдаются только на производной модуля Юнга $(1/E_0)dE/dT$. Более того, небольшая дополнительная термообработка отожженного образца (отжиг при $t_{tr} \sim 150$ K в течении 12 ч) значительно съедает аномалии на кривых $\Delta E(T)/E_0$ и $q^{-1}(T)$ при T_S (образец T, кривые *1′*, *2′* на рис. 3 и 4), тогда как сама температура T_S меняется незначительно. Согласно нашим рентгеновским данным при отклонении от стехиометрии величина ромбического искажения меняется незначительно, а наибольшее изменение испытывает объемная аномалия, которая меняет знак. Известно, что вклады изотроп-

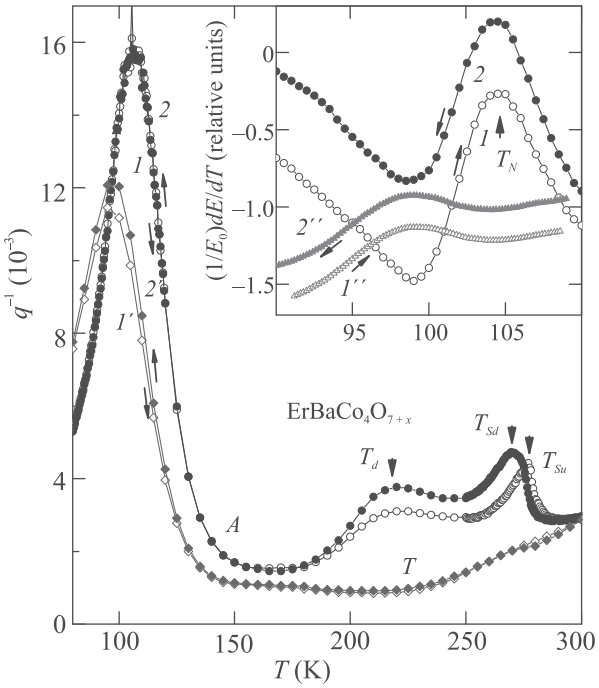


Рис. 4. (Цветной онлайн) Температурная зависимость внутреннего трения $q^{-1}(T)$ для образцов $ErBaCo_4O_{7+x}$ с небольшим отклонением от стехиометрии (кривые *1*, *2* – отожженный в вакууме образец A; кривые *1′*, *2′* – образец T с дополнительной термообработкой) при нагреве (светлые точки) и охлаждении (темные точки). На вставке показана зависимость от температуры $(1/E_0)dE/dT$ производной модуля Юнга в области магнитного перехода для (кривые *1*, *2*) отожженного A и (кривые *1″*, *2″*) закаленного Q образцов. Кривые для различных образцов смещены по вертикальной оси на произвольную величину

ной и анизотропной спонтанных деформаций при фазовом переходе в модуль Юнга, также как и в модуль сдвига, различаются [25, 26]. Это позволяет объяснить такое резкое изменение величины скачка на кривой $\Delta E(T)/E_0$ при небольшом отклонении от стехиометрии.

Искажение кристаллической структуры в стехиометрическом образце $ErBaCo_4O_7$ приводит к снятию фрустраций и последующему установлению дальнего магнитного порядка в кобальтовой подсистеме. В этом случае можно ожидать появление явно выраженного магнитного фазового перехода и аномалий упругих свойств системы при T_N. Действительно, для отожженного стехиометрического образца A на кривой $\Delta E(T)/E_0$ наблюдается также четкая, но на порядок меньшая аномалия при $T_N = 105$ K, сопровождаемая сильным асимметричным (двойным) максимумом поглощения на кривой $q^{-1}(T)$ (кривые *1*, *2* на рис. 3, 4). В области магнитного фазового перехода на фоне монотонного изменения $\Delta E(T)/E_0$ наблюдаются скачки модуля Юнга, имеющие место как при нагреве, так и при охлаждении, и воспроизводящиеся при повторном термоциклировании. С учетом температурного хода на кривых $\Delta E(T)/E_0$ (пунктиром показана экстраполяция температурного хода в области T_N) величины скачков при охлаждении и нагреве практически совпадают и составляют $\delta E(T_N)/E_0 \approx 0.5 \cdot 10^{-2}$. Точка фазового перехода T_N соответствует скачку на зависимости $\Delta E(T)/E_0$ или максимуму производной $(1/E_0)dE/dT$ модуля Юнга по температуре (вставка на рис. 4). Эти аномалии упругих свойств обусловлены магнитным фазовым переходом второго рода, температура T_N которого близка к литературным данным для Y-кобальтита.

Для закаленного образца Q (вставка на рис. 4, кривые *1″*, *2″*), также как и для образца T, с небольшими отклонениями от стехиометрии аномалия при T_N видна только на температурной производной модуля Юнга. При этом величина аномалии на кривой $(1/E_0)dE/dT$ и характерная температура уменьшаются. Отметим также уменьшение характерной температуры и величины максимума на кривой $q^{-1}(T)$ для образцов Q и T. Этот максимум, как было ранее обнаружено, пропадает в сильно разбавленных кобальтитах $RBaCoZn_3O_{7+x}$, что подтверждает его связь с магнитным упорядочением в Co подсистеме [27].

Модификация упругих свойств образцов Q и T коррелирует с небольшим отклонением $x < 0.03$ от стехиометрии из-за поглощения нестихиометрического кислорода при дополнительной термообработке. Таким образом, структура слабо нестехиометрических Er образцов, в отличие от Y-кобальтитов, искажена и фрустрации сняты, но магнитный переход обнаруживает тенденцию к подавлению.

Заключение. Проведенные исследования обнаруживают сильное влияние небольшого отклонения от стехиометрии как на структурный и магнитный фазовые переходы, так и на физические свойства слоистого кобальтита $ErBaCo_4O_{7+x}$. Согласно рентгеновским исследованиям, для стехиометрического образца $ErBaCo_4O_7$ при структурном переходе параметр $\Delta a/a$ особенности не обнаруживает, параметры b и c испытывают скачки разного знака и разной величины, что приводит к изменению отношения c/a_{av} для структуры и отрицательному скачку объема $\Delta V/V \approx -1 \cdot 10^{-3}$. В настоящее время отсутствует общепринятое мнение о механизме структурного перехода в РЗ кобальтитах и обсуждаются раз-

личные модели, такие как зарядовое упорядочение в Co-подсистеме, оптимизация ненасыщенных связей Ba координационного многогранника или нарушение условия толерантности для структуры. Полученные данные об искажении структуры при фазовом переходе свидетельствуют об уменьшении отношения параметров решетки c/a_{av}, которое может быть важным фактором для устойчивости структуры.

Искажение структуры в стехиометрическом образце сопровождается резким скачком модуля Юнга $\Delta E(T)/E_0 \sim 8 \cdot 10^{-2}$. В нестехиометрических соединениях из-за нерегулярного положения ионов избыточного (или дефицитного) кислорода в решетке структура становится дефектной, что сказывается на характере искажения структуры, а именно уменьшается анизотропная деформация и меняется знак объемной (изотропной) деформации. В результате аномалии упругих характеристик в области T_S резко уменьшаются. Это согласуется с изменением соотношения изотропной и анизотропной деформации при структурном переходе при небольшом отклонении от стехиометрии.

Снятие фрустраций при искажении должно способствовать последующему установлению дальнего магнитного порядка в кобальтовой подсистеме. Для стехиометрического Er-кобальтита наблюдаются выраженные аномалии магнитных и упругих свойств в области температуры магнитного фазового перехода в Co-подсистеме при $T_N < T_S$ [13, 21, 28]. При этом температурные зависимости модулей Юнга и коэффициентов внутреннего трения в области T_N аналогичны зависимостям для $YBaCo_4O_7$ [21], т.е. основную роль в формировании магнитного поведения РЗ кобальтитов также играет кобальтовая подсистема. Структуры нестехиометрических образцов Q и T для $x \leq 0.03$ тоже являются искаженными, но наличие беспорядка, вносимого нестехиометрическим кислородом, по-видимому, препятствует установлению дальнего магнитного порядка даже в искаженной фрустрированной системе. Как следствие, при понижении температуры постепенно развивается ближний магнитный порядок, для которого длина корреляции не достигает размеров кристаллитов.

1. L. C. Chapon, P. G. Radaelli, H. Zheng, and J. F. Mitche, Phys. Rev. B **74**, 172401 (2006).
2. P. Manuel, L. C. Chapon, P. G. Radaelli, H. Zheng, and J. F. Mitchell, Phys. Rev. Lett. **103**, 037202 (2009).
3. W. Schweika, M. Valldor, and P. Lemmens, Phys. Rev. Lett. **98**, 067201 (2007).
4. V. Caignaert, V. Pralong, A. Maignan, and B. Raveau, Solid State Commun. **149**, 453 (2009).
5. V. Caignaert, V. Pralong, V. Hardy, C. Ritter, and B. Raveau, Phys. Rev. B **81**, 094417 (2010).
6. K. Singh, V. Caignaert, L. C. Chapon, V. Pralong, B. Raveau, and A. Maignan, Phys. Rev. B **86**, 024410 (2012).
7. E. A. Juarez-Arellano, A. Friedrich, D. J. Wilson, L. Wiehl, W. Morgenroth, B. Winkler, M. Avdeev, R. B. Macquart, and C. D. Ling, Phys. Rev. B **79**, 064109 (2009).
8. E. V. Tsipis, J. C. Waerenborgh, M. Avdeev, and V. V. Kharton, J. Solid State Chem. **182**, 640 (2009).
9. Л. П. Козеева, М. Ю. Каменева, А. И. Смоленцев, В. С. Данилович, Н. В. Подберезская, ЖСХ **6**, 1108 (2008).
10. A. Huq, J. F. Mitchell, H. Zheng, L. C. Chapon, P. G. Radaelli, K. S. Knight, and P. W. Stephens, J. Solid State Chem. **179**, 1136 (2006).
11. D. D. Khalyavin, L. C. Chapon, P. G. Radaelli, H. Zheng, and J. F. Mitchell, Phys. Rev. B **80**, 144107 (2009).
12. D. D. Khalyavin, P. Manuel, B. Ouladdiaf, A. Huq, P. W. Stephens, H. Zheng, J. F. Mitchell, and L. C. Chapon, Phys. Rev. B **83**, 094412 (2011).
13. M. Markina, A. N. Vasiliev, N. Nakayama, T. Mizota, and Y. Yed, J. Magn. Magn. Mater. **322**, 1249 (2010).
14. M. J. R. Hoch, P. L. Kuhns, S. Yuan, T. Besara, J. B. Whalen, T. Siegrist, A. P. Reyes, J. S. Brooks, H. Zheng, and J. F. Mitchell, Phys. Rev. B **87**, 064419 (2013).
15. M. Soda, Y. Yasui, T. Moyoshi, M. Sato, N. Igawa, and K. Kakurai, J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 054707 (2006).
16. N. Nakayama, T. Mizota, Y. Ueda, A. N. Sokolov, and A. N. Vasiliev, J. Magn. Magn. Mater. **300**, 98 (2006).
17. V. Caignaert, A. Maignan, K. Singh, Ch. Simon, V. Pralong, B. Raveau, J. F. Mitchell, H. Zheng, A. Huq, and L. C. Chapon, Phys. Rev. B **88**, 174403 (2013).
18. A. Maignan, V. Caignaert, D. Pelloquin, S. Hébert, V. Pralong, J. Hejtmanek, and D. Khomski, Phys. Rev. B **74**, 165110 (2006).
19. З. А. Казей, В. В. Снегирев, А. С. Андреенко, Л. П. Казеева, ЖЭТФ **140**, 282 (2011).
20. M. Valldor, Y. Sanders, and W. Schweika, J. Phys.: Confer. Ser. **145**, 012076 (2009).
21. З. А. Казей, В. В. Снегирев, Л. П. Козеева, М. Ю. Каменева, А. Н. Лавров, ЖЭТФ **153**, 782 (2018).
22. Л. П. Козеева, М. Ю. Каменева, А. Н. Лавров, Н. В. Подберезская, Неорганические материалы **49**, 668 (2013).
23. А. В. Алексеев, М. Ю. Каменева, Л. П. Козеева, А. Н. Лавров, Н. В. Подберезская, А. И. Смоленцев, А. Н. Шмаков, Известия РАН. Сер. физическая **77**, 173 (2013).

24. M. Karppinen, M. Matvejeff, K. Salomaki, and H. Yamauchi, J. Mater. Chem. **12**, 1761 (2002).
25. M. Fukuhara, M. Yagi, and A. Matsuo, Phys. Rev. B **65**, 224210 (2002).
26. L. R. Testardi, Phys. Rev. B **12**, 3849 (1975).
27. З. А. Казей, В. В. Снегирев, Л. П. Козеева, М. Ю. Каменева, ЖЭТФ **149**, 155 (2016).
28. Z. A. Kazei, V. V. Snegirev, A. A. Andreenko, L. P. Kozeeva, and M. Yu. Kameneva, Solid State Phenomena **233–234**, 145 (2015).

Письма в ЖЭТФ, том 112, вып. 3, с. 196 – 202 © 2020 г. 10 августа

Моделирование квантового эффекта Холла в образцах с длинноволновым слабым беспорядком[1)]

О. А. Ткаченко[+2)], *В. А. Ткаченко*[+*], *Д. Г. Бакшеев*[*], *О. П. Сушков*[×]

[+]*Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия*

[*]*Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия*

[×]*School of Physics, University of New South Wales, 2052 Sydney, Australia*

Поступила в редакцию 1 июня 2020 г.
После переработки 3 июля 2020 г.
Принята к публикации 7 июля 2020 г.

В режиме квантового эффекта Холла численно изучена тонкая структура плотности состояний при баллистическом прохождении электрона через площадку 1 мкм^2 двумерного электронного газа со слабым длинноволновым беспорядком. Найденные ширины строгих квантовых плато соответствуют экспериментальным данным. В центральной части нижней зоны Ландау обнаружены периодические осцилляции кондактанса, отвечающие добавлению двух электронов к моделируемой площадке. Внутри площадки и на ее краю обнаружены одномерные противотоки, разделенные магнитной длиной и объясняемые движением электрона с малой дрейфовой скоростью.

DOI: 10.31857/S1234567820150094

Квантовый эффект Холла (КЭХ) [1, 2] широко известен благодаря своей связи с мировыми константами и узнаваемости экспериментальных проявлений в разнообразных двумерных проводящих системах (см. обзоры [3–6] и ссылки там). Несмотря на обширность литературы по механизму КЭХ, неясным остается: как происходит переход между режимами локализованных, делокализованных и краевых состояний [3, 7, 8], сосуществуют ли они, как соотносятся между собой ширины плато квантованных значений сопротивления и переходных областей, как эти ширины зависят от типа, амплитуды беспорядка и крупномасштабных особенностей потенциала [9–13], как беспорядок влияет на квантование Ландау [3, 4, 14, 15] и какую роль в КЭХ играют спин, взаимодействие, корреляции и фазовые переходы в многочастичной системе [4–6, 13, 16, 17]. Для объяснения КЭХ было выполнено множество квантово-механических расчетов, в том числе, весьма сложных [16, 17]. При этом результаты автоматически распространялись на макроскопические системы с двумерным электронным газом (ДЭГ), хотя были получены для *субмикронных* размеров области счета. При таких размерах вклад краевых состояний в ширины квантованных плато значительно больше, чем в макросистемах, для которых так же велика роль декогерентности [5], сжимаемых/несжимаемых полос [12] и неоднородностей холловских полей [13]. Моделирование экспериментальных наблюдений КЭХ в небольших мезоскопических структурах позволило бы ответить на часть вопросов.

Благодаря совершенствованию технологии и измерений [6, 18–20] недавно удалось наблюдать КЭХ в очень чистой баллистической структуре с квадратом ДЭГ размером 1 мкм^2 и довольно резкими краями (почти без несжимаемых полос) [21]. Важно, что в малых образцах холловские плато наблюдаемы не только в сопротивлении R_{xy} [22, 23], но также в кондактансе по диагонали через образец G_{xy} [21, 24] и в обычном двухтерминальном кондактансе [25, 26]. Трактовка последнего в подходе Ландаура [27] не нуждается в рассмотрении холловских полей и распределений химпотенциала внутри образца, которое необходимо для макросистем [13].

Целью настоящей работы является моделирование целочисленного КЭХ в структурах с чистым ДЭГ, которое ограничивается расчетом когерентного рассеяния частицы на слабом длинноволновом беспорядке в квадратных образцах со стороной от 1 до 4 мкм в двухтерминальной ситуации. Беспорядок считается длинноволновым, если его корреляционная длина $L_{\rm corr}$ много больше магнитной длины l_B. Универсальным способом решения задачи од-

[1)]См. дополнительные материалы к данной статье на сайте нашего журнала www.jetpletters.ac.ru.

[2)]e-mail: otkach@isp.nsc.ru

ночастичного квантового рассеяния является метод неравновесных функций Грина [27, 28], который позволяет численно находить локальную и полную плотность состояний (LDoS(x, y) и DoS), кондактанс G и распределение неравновесного тока $J(x, y)$ практически для любой малой двумерной системы, встроенной в однородный канал [29–32]. В этой работе двумерный эффективный потенциал $U(x, y)$ получен в результате численного решения задачи трехмерной электростатики твердотельной структуры по найденному коррелированному распределению локализованных зарядов на плоскости, удаленной от ДЭГ [33]. Беспорядок в $U(x, y)$ характеризуется корреляционной функцией Гаусса $\exp[-(|\Delta\mathbf{r}|/L_{\mathrm{corr}})^2]$. Расчеты показывают, что в зависимости от расстояния z между плоскостью локализованных зарядов и ДЭГ длина корреляции L_{corr} меняется от 30 до 100 нм. При $z \geq 40$ нм ($L_{\mathrm{corr}} \geq 80$ нм) в квантующих магнитных полях $B \geq 1$ Тл ($l_B \leq 26$ нм) беспорядок можно считать длинноволновым: $L_{\mathrm{corr}} \gg l_B$. Способ расчета $U(x, y)$ и L_{corr} приведен в приложении (см. дополнительный материал к данной работе). Чтобы промоделировать ослабление влияния беспорядка, мы использовали вычисленный из трехмерной электростатики потенциал $U(x, y)$, умноженый на некоторый коэффициент, меньший единицы. Диапазоны изменения амплитуд флуктуаций потенциала 0.05–1.5 мэВ и, соответственно, среднеквадратичных отклонений δU_{rms} от 0.016 до 0.5 мэВ отвечают высокому качеству структур с подвижностью (10^6–10^7 см^2/Вс) [6, 18, 20]. В предлагаемой модели КЭХ область рассеяния встроена в однородный канал, внутри которого потенциал U принят равным $-\Delta U$, а на границах – бесконечным (рис. 1). Канал находится между широкими резервуарми с ДЭГ. Функции распределения электронов, падающих на область рассеяния слева ($k_x > 0$) и справа ($k_x < 0$) есть $f^+(E) = \Theta(\mu_L - E)$, $f^-(E) = \Theta(\mu_R - E)$ [27]. Двухтерминальный кондактанс определяется по формуле Ландауэра для нулевой температуры при $V \to 0$. Одночастичные состояния при $V = 0$ заполняются вплоть до уровня Ферми E_F. Спиновое расщепление состояний [3, 5] и зависимость двумерного потенциала U от B и n – концентрации ДЭГ [4, 9, 18] не учитываются. Мы строим зависимости DoS, G и E_F от n при фиксированном B, а не наоборот, что требовало бы самосогласованного расчета $E_F(B, n)$. Такие расчеты без дополнительных гипотез позволяют получить ширины квантованых плато кондактанса, тонкую структуру уровней Ландау и распределение одномерных токовых состояний. Результаты сравниваются с измерениями в больших

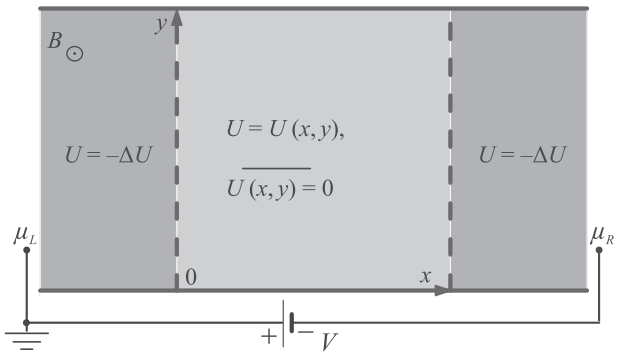


Рис. 1. (Цветной онлайн) Схематическое изображение моделируемой ситуации: область рассеяния с потенциалом $U(x, y)$ ограничена пунктирными линиями в канале, U – потенциал в двумерном уравнении Шредингера, μ_L, μ_R, – химпотенциалы, V – напряжение между резервуарами ДЭГ

и малых образцах [10, 11, 18, 19, 21, 23]. Дробные особенности кондактанса [21, 25, 26] остаются за пределами предложенной модели.

Рисунки 2, 3 демонстрируют вычисленные по алгоритму [28] зависимости DoS(n), $G(n)$ и $E_F(n)$ для *одной реализации* двумерного потенциала U, отвечающей некоторому рабочему состоянию мезоскопического образца. В расчете использован потенциал $U(x, y)$ с $L_{\mathrm{corr}} = 80$ нм, заданный на квадрате со стороной 1 мкм и показанный на рис. 4 вместе с координатными зависимостями локальной плотности состояний и неравновесного тока. Задача квантового рассеяния решалась при характерном для КЭХ фиксированном перпендикулярном магнитном поле $B = 2$ Тл ($\hbar\omega_c = 3.46$ мэВ). Плотность состояний DoS в области рассеяния и двухтерминальный кондактанс G вычислялись через функции Грина [27] в зависимости от энергии электрона E, меняемой с малым шагом $\sim 10^{-6}$ мэВ. Суммированием DoS(E), начиная от состояния с DoS $= 0$ до текущей энергии Ферми E_F, находилась плотность ДЭГ $n(E_F)$ в области рассеяния. Затем строились зависимости от затворно-управляемой переменной концентрации n. Анализ этих зависимостей является основным содержанием данной работы, поскольку их легко сопоставлять с измерениями электронного транспорта. Подробности расчетов, в том числе, вычисленные зависимости по энергии, вынесены в дополнительный материал. В контрасте с исходной зависимостью DoS(E) (Fig. S2 дополнительного материала) уровни Ландау, имеющие при слабом плавном беспорядке ширину $\Gamma \sim \delta U_{\mathrm{rms}} = 0.016$ мэВ $\ll \hbar\omega_c$ превратились на зависимости DoS(n) в широкие зоны, а провалы между ними резко сузились (рис. 2а).

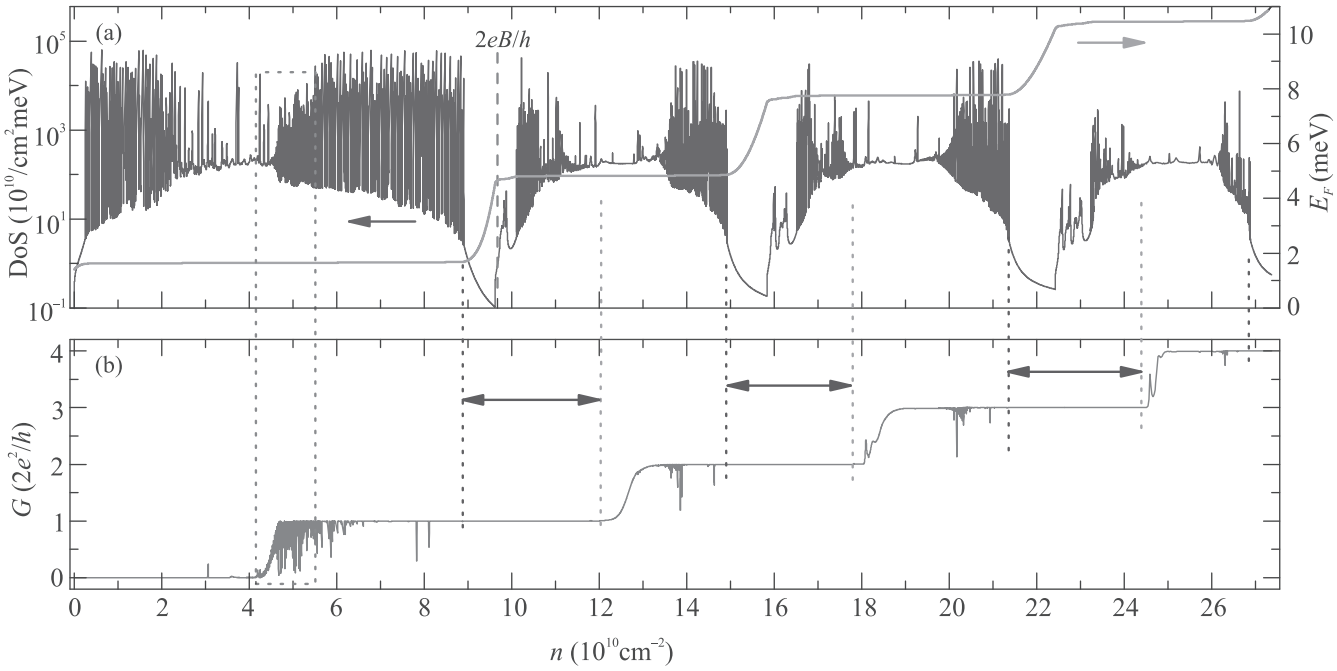


Рис. 2. (Цветной онлайн) Зависимости плотности состояний DoS(n), уровня Ферми $E_F(n)$ (a) и кондактанса $G(n)$ (b) при $B = 2$ Тл для *одной из реализаций* потенциала в области рассеяния 1 мкм^2 с $U_{\max} - U_{\min} = 0.1$ мэВ, $\delta U_{\rm rms} = 0.016$ мэВ, $L_{\rm corr} = 80$ нм, $\Delta U = 0.25$ мэВ. Горизонтальные стрелки показывают ширины строгих квантовых плато кондактанса

Хорошо видна тонкая структура зон Ландау. Эти зоны состоят из сотен узких пиков DoS, причем их высота в довольно широкой окрестности центра зоны на порядки ниже, чем на хвостах зоны. Заметим, что с увеличением размера изучаемой области рассеяния количество пиков DoS растет. В макроскопическом образце происходит усреднение зависимости DoS(E), и информация о распределении локализованных и делокализованных состояний пропадает.

Из рисунка 2b видно, что на левой стороне каждого плато квантования кондактанса есть узкие провалы. Участки непрерывных плато строгого квантования, окружающих характерные значения плотности $n = 10, 16, 23 \cdot 10^{10}$ см$^{-2}$, одинаковы по ширине. Сравнение графиков $G(n)$, DoS(n) и $E_F(n)$ (рис. 2) показывает, что возле этих характерных значений n находятся глубокие провалы DoS и резкие переходы между широкими, почти горизонтальными участками $E_F(n)$. Непрерывные строгие плато квантования кондактанса проникают в соседние зоны Ландау, причем гораздо глубже в начало зон с более высоким номером, так что центры строгих плато лежат по n справа от точек минимального DoS, например, от $2eB/h$. Отметим, что подобный сдвиг в экспериментах является редкостью, но при близких условиях [21], действительно, наблюдался сдвиг центров плато R_{xy} к более высоким B по сравнению с предсказанными по классическому эффекту Холла. На рисунке 2 ширина переходных областей $G(n)$, содержащих узкие пики, провалы кондактанса и плавные изменения $G(n)$, соизмерима с шириной строгого плато. Об этом говорят приблизительно равные дистанции $3 \cdot 10^{10}$ см$^{-2}$ между соседними вертикальными пунктирными разделительными линиями (рис. 2a, b). Исходя из рис. 2, можно ожидать, что ширина строгих плато в чистых структурах с учетом снятия спинового вырождения будет $1.5 \cdot 10^{10}$ см$^{-2}$. Это значение *почти совпадает* с измеренной шириной квантовых плато при факторах заполнения $\nu = 1$ и $\nu = 2$ в случае макроскопических образцов с подвижностями (0.5–4) $\times$ 10^6 см^2/Вс [18]. В мезоскопическом холловском мостике размером 2×13 мкм экспериментально обнаружена тонкая структура в DoS(n) с большим числом тонких пиков на краю зоны Ландау и ее проникновение вглубь плато $R_{xy} = h/2e^2$ [23], что напоминает поведение при $n \approx 10^{11}$ см$^{-2}$ на рис. 2.

На рисунке 3 в увеличенном масштабе показаны периодические антифазные осцилляции DoS(n) и $G(n)$ в центральной области первой зоны Ландау. Период осцилляций отвечает добавлению к области

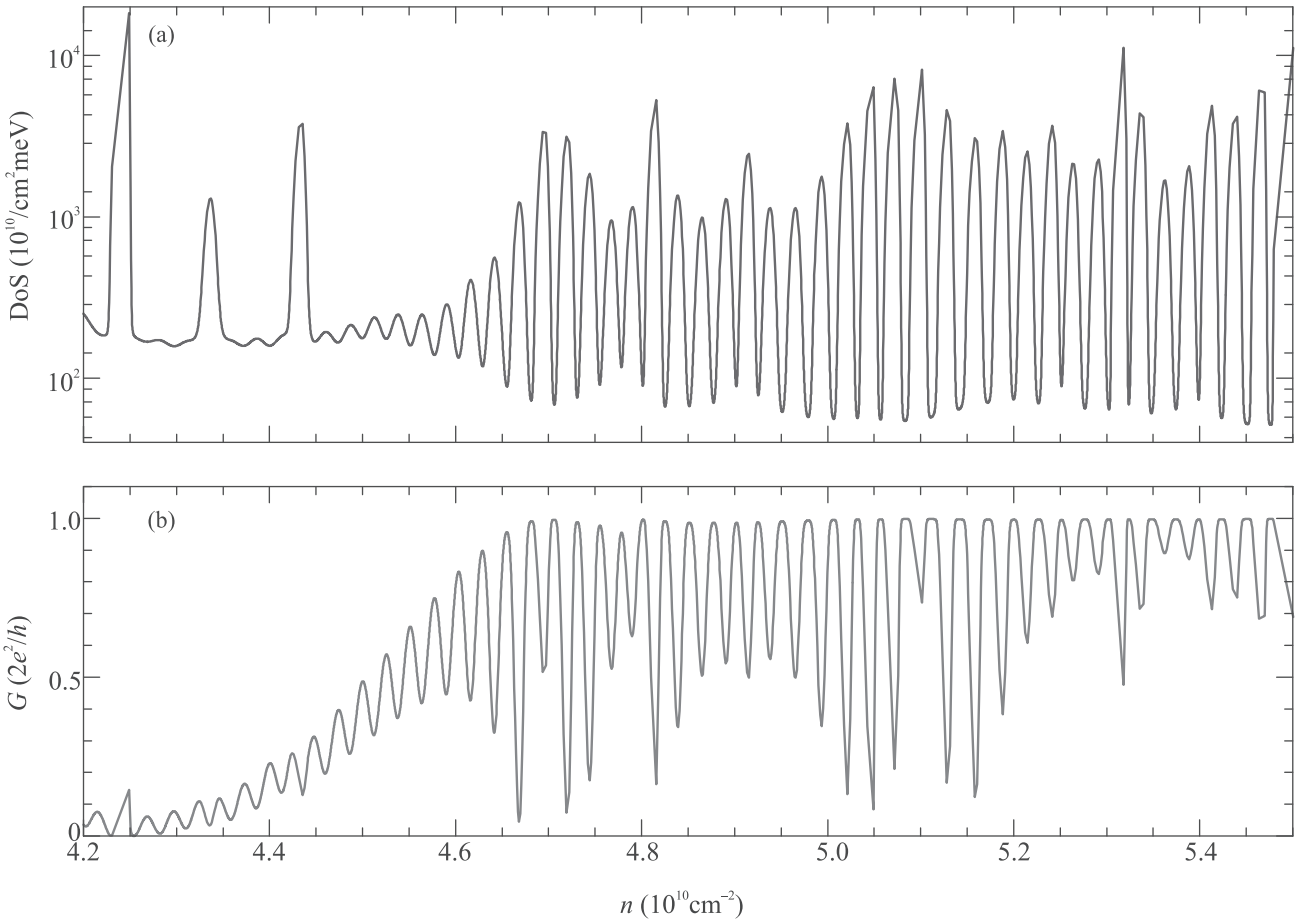


Рис. 3. (Цветной онлайн) Зависимости DoS(n) и $G(n)$, отвечающие области внутри пунктирного прямоугольника возле центра нижней зоны Ландау из рис. 2

рассеяния приблизительно 2.5 электронов, что будет обсуждаться ниже.

Наиболее простые картины LDoS(x, y) и $J(x, y)$ получаются для глубоких провалов DoS, т.е. состояний глубоко внутри строго квантованных плато кондактанса, когда $E_F - \hbar\omega/2 \gg \delta U_{\rm rms}$ (пример на рис. 4a, b). Видны обычные краевые состояния в виде тонких линий повышенной LDoS на краях канала, отвечающие равновесному току при нулевом тянущем напряжении (рис. 4a). Неравновесный ток присутствует лишь на том краю квадрата, который отвечает заданному знаку разности химпотенциала в подводящих идеальных каналах. Распределение тока по y на этом краю выглядит *одиночной* узкой линией, и его направление указано стрелкой (рис. 4b). Пространство вне указанных линий является изолятором, поскольку LDoS(x, y) и $J(x, y)$ здесь меньше, чем на линиях почти на 8 порядков. Слабый плавный беспорядок в $U(x, y)$, найденный решением задачи 3D электростатики (рис. 4c), не проявляет себя на этих линиях и в области изолятора.

Ситуация качественно меняется для состояний, отвечающих области периодических осцилляций кондактанса возле центра нижней зоны Ландау $E_F - \hbar\omega_c/2 < \delta U_{\rm rms}$. Это показано на рис. 4d, e, f. Из сравнения с рис. 4c видно, что электроны на уровне Ферми заполняют лишь сеть линий LDoS (рис. 4e), совпадающих с изолиниями потенциала при $U(x, y) = 0$. Ширины извилистых линий LDoS(x, y) определяются магнитной длиной. В промежутках между линиями LDoS(x, y) падает на порядки. Отметим, что аналогичная сеть в LDoS наблюдалась экспериментально, но для более сильного и менее плавного беспорядка [10]. Неравновесный ток на рис. 4d, f тоже течет вдоль изолиний нулевого потенциала, но не в одном, как было на рис. 4b, а в *двух встречных* направлениях, что проявляется в раздвоенности линий плотности тока J, показанной мелкими стрелками (направление стрелок можно

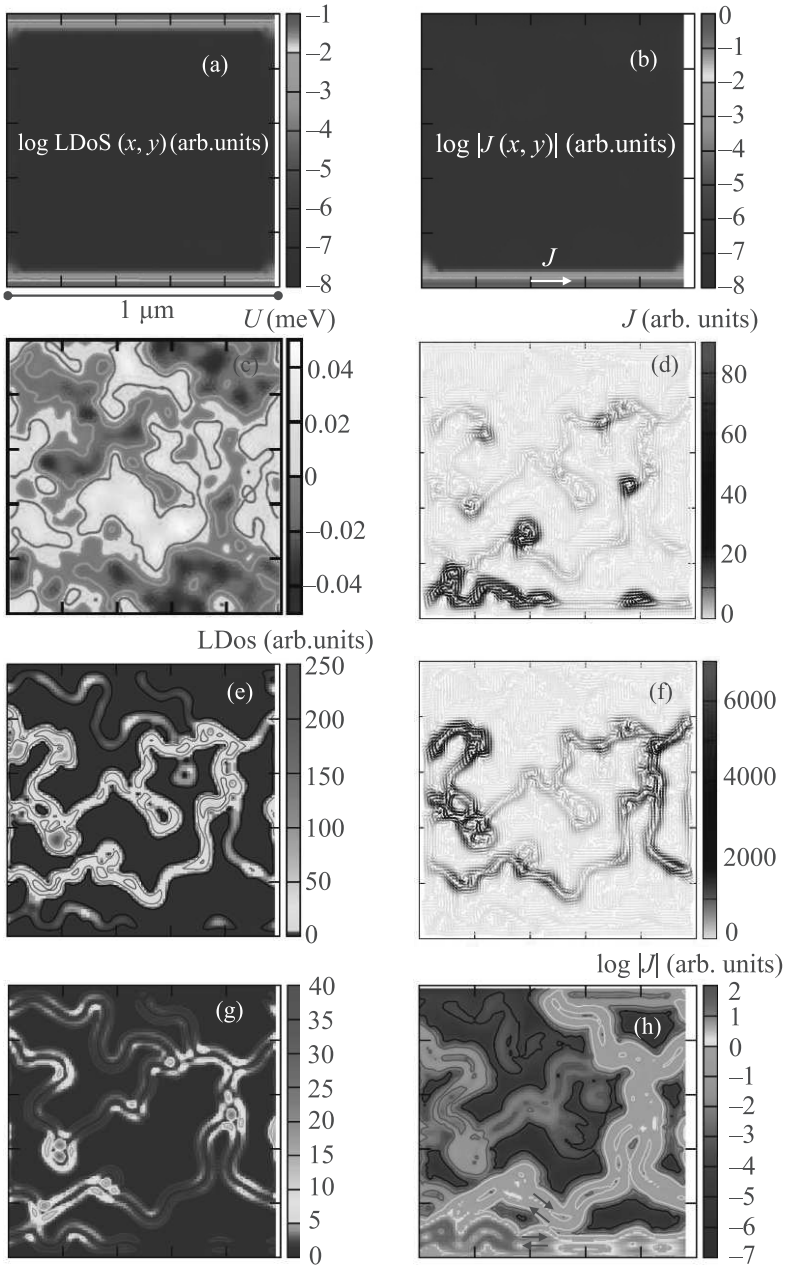


Рис. 4. (Цветной онлайн) Картины LDoS (a), (e), (g) и неравновесного тока (b), (d), (f), (h) в области рассеяния. (a), (b) – Случай наиболее глубокого провала DoS из рис. 2 ($n = 2eB/h$, $E_F = \hbar\omega_c$, $G = 2e^2/h$): обычное краевое состояние с однонаправленным током (b), направление указано стрелкой. (c) – $U(x, y)$, использованный при построении рис. 2, 3. (e) – Пример линий повышенной LDoS, идущих вдоль изолиний $U(x, y) = 0$ для состояний возле центра нижней зоны Ландау с $E_F \approx \hbar\omega_c/2$, $G = 0.7 \cdot 2e^2/h$. (d), (f) – Примеры линий повышенной плотности тока J, идущего во встречных направлениях вдоль изолиний $U(x, y) = 0$. (d) – Случай $G = 0.99 \cdot 2e^2/h$ при $n = 4.68 \cdot 10^{10}$ см$^{-2}$, отвечающий узкому пику на рис. 3. (f) – Случай $G = 0.084 \cdot 2e^2/h$ при $n = 5.05 \cdot 10^{10}$ см$^{-2}$, отвечающий узкому провалу. (g), (h) – Состояние возле центра второй зоны Ландау с $E_F \approx 3\hbar\omega_c/2$, $G = 1.98 \cdot 2e^2/h$. Видны идущие вдоль изолиний $U(x, y) = 0$ двойные линии повышенной LDoS и сдвоенные линии встречных токов, обозначенных стрелками

разглядеть в сильно увеличенном масштабе, см. дополнительный материал). Этот эффект объясняется малой дрейфовой скоростью электрона. В данном случае скорость кругового движения электрона $\omega_c r_c \approx 10^6$ см/с в 50 раз выше дрейфовой. Видно, что на изолиниях потенциала LDoS

неоднородна из-за плавных и резких изменений величины и направления дрейфовой скорости. Если с повышением n электроны заполняют лишь невырожденные квазидискретные уровни, то резонансы следуют с периодом по n, отвечающим добавлению двух электронов ко всей моделируемой площадке. Простой расчет для развилки одномерных проводников [29] показывает, что средний период по n может увеличиваться до 2.5 электронов.

Рисунок 4g, h в дополнение к рис. 4d, e, f демонстрирует универсальность эффекта движения электрона вдоль изолиний $U(x, y) = 0$, когда речь идет о состояниях возле центра зоны Ландау. В данном случае зона является второй и кондактанс чуть ниже, чем $2{\cdot}2e^2/h$. Линии LDoS теперь раздвоены (два максимума плотности вероятности). Заметим, что подобное раздвоение извилистых линий LDoS недавно наблюдалось экспериментально при менее плавном беспорядке [11]. Линии J на рис. 4h, как и на рис. 4d, f, состоят из двух противотоков. В дополнительном материале показано, что аналогичные противотоки существуют на краю структур, как при более сильном беспорядке, так и в его отсутствии. Их причиной является быстрое движение частицы по окружности, центр которой медленно дрейфует. Краевые состояния появляются в виде противотоков, когда электроны населяют примерно половину уровня Ландау (дрейфовая скорость близка к нулю), а затем преобразуются в однонаправленные токи в провале DoS между уровнями Ландау (дрейфовая скорость высокая). В дополнительном материале также показано, что узким пикам на краях (хвостах) зон Ландау отвечают локализованные состояния в виде кольцевых токов, которые сосуществуют с краевым током. Вместе с рис. 2–4 это уточняет предсказания проникновения квантовых плато R_{xy} в область локализованных состояний [3, 8].

Мы проверили устойчивость плато кондактанса к изменению B от 1 до 3 Тл, ширины канала от 1 до 3 мкм и к изменению параметров потенциала. Если беспорядок оставался длинноволновым и меньшим, чем $\hbar\omega_c$, то строгие плато $G(n)$ глубоко проникали в зоны Ландау. Однако при указанных B этот эффект исчез, когда длинноволновый беспорядок был заменен короткодействующим с сохранением $\delta U_{\rm rms}$. Наконец, в дополнительном материале показано, что в случае отсутствия беспорядка увеличение ширины канала до 3 мкм резко сужает квантованные плато кондактанса, т.е. убивает квантовый эффект Холла.

Итак, при слабом длинноволновом беспорядке численно изучена тонкая структура плотности состояний в квантовом эффекте Холла. В центральной части зоны Ландау одночастичные токи текут вдоль изолиний нулевого потенциала в двух противоположных направлениях, что связано с медленным дрейфом электрона. На краях зоны Ландау кольцевые токи внутри образца сосуществуют с краевыми токами. Квазипериодические осцилляции в DoS(n) отвечают добавлению двух электронов к области рассеяния. Ширины плато кондактанса и переходных областей согласуются с измерениями.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 19-72-30023). Использовались вычислительные ресурсы Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН, авторы благодарят A. R. Hamilton, А. А. Быкова, З. Д. Квона, Г. М. Минькова, Д. Г. Полякова, И. В. Горного за обсуждение.

1. K. von Klitzing, G. Dorda, and M. Pepper, Phys. Rev. Lett. **45**, 494 (1980).
2. D. C. Tsui, H. L. Stormer, and A. C. Gossard, Phys. Rev. Lett. **48**, 1559 (1982).
3. H. Aoki, Rep. Prog. Phys. **50**, 655 (1987).
4. I. V. Kukushkin and V. B. Timofeev, Adv. Phys. **45**, 147 (1996).
5. В. Т. Долгополов, УФН **184**, 113 (2014).
6. M. J. Manfra, Annu. Rev. Condens. Matter Phys. **5**, 347 (2014).
7. H. Levine, S. Libby, and A. M. M. Pruisken, Phys. Rev. Lett. **51**, 1915 (1983).
8. K. Shizuya, Phys. Rev. Lett. **73**, 2907 (1994).
9. A. L. Efros, F. G. Pikus, and V. G. Burnett, Phys. Rev. B **47**, 2233 (1993).
10. K. Hashimoto, C. Sohrmann, J. Wiebe, T. Inaoka, F. Meier, Y. Hirayama, R. A. Römer, R. Wiesendanger, and M. Morgenstern, Phys. Rev. Lett. **101**, 256802 (2008).
11. J. R. Bindel, J. Ulrich, M. Liebmann, and M. Morgenstern, Phys. Rev. Lett. **118**, 016803 (2017).
12. D. B. Chklovskii, B. I. Shklovskii, and L. I. Glazman, Phys. Rev. B **46**, 4026 (1992).
13. J. Weis and K. von Klitzing, Phil. Trans. R. Soc. A **369**, 3954 (2011).
14. E. Brezin, D. J. Gross, and C. Itzykson, Nucl. Phys. B **235**, 24 (1984).
15. I. S. Burmistrov and M. A. Skvortsov, JETP Lett. **78**, 156 (2003).
16. J. Oswald and R. A. Römer, Phys. Rev. B **96**, 125128 (2017).
17. W. Zhu and D. N. Sheng, Phys. Rev. Lett. **123**, 056804 (2019).

18. S. Ilani, J. Martin, E. Teitelbaum, J. H. Smet, D. Mahalu, V. Umansky, and A. Yacoby, Nature **427**, 328 (2004).
19. O. E. Dial, R. C. Ashoori, L. N. Pfeiffer, and K. W. West, Nature **448**, 176 (2007).
20. M. Sammon, M. A. Zudov, and B. I. Shklovskii, Phys. Rev. Mater. **2**, 064604 (2018).
21. J. Nakamura, S. Fallahi, H. Sahasrabudhe, R. Rahman, S. Liang, G. C. Gardner, and M. J. Manfra, Nature Phys. **15**, 563 (2019).
22. Z. D. Kvon, E. B. Ol'shanestkiĭ, M. I. Katkov, A. E. Plotnikov, A. I. Toropov, N. T. Moshegov, M. Cassé, and J. C. Portal, Semiconductors **33**, 1238 (1999).
23. O. Couturaud, S. Bonifacie, B. Jouault, D. Mailly, A. Raymond, and C. Chaubet, Phys. Rev. B **80**, 033304 (2009).
24. N. Pascher, C. Rössler, T. Ihn, K. Ensslin, C. Reichl, and W. Wegscheider, Phys. Rev. X **4**, 011014 (2014).
25. X. Du, I. Skachko, F. Duerr, A. Luican, and E. Y. Andrei, Nature **462**, 192 (2009).
26. A. Grivnin, H. Inoue, Y. Ronen, Y. Baum, M. Heiblum, V. Umansky, and D. Mahalu, Phys. Rev. Lett. **113**, 266803 (2014).
27. S. Datta, *Electronic transport in mesoscopic systems*, Cambridge University Press, Cambridge, UK (1997).
28. A. Cresti, R. Farchioni, G. Grosso, and G. P. Parravicini, Phys. Rev. B **68**, 075306 (2003).
29. O. A. Tkachenko, V. A. Tkachenko, Z. D. Kvon, A. L. Aseev, and J.-C. Portal, Nanotechnology **23**, 095202 (2012).
30. О. А. Ткаченко, В. А. Ткаченко, Письма в ЖЭТФ **99**, 231 (2014).
31. O. A. Tkachenko, V. A. Tkachenko, I. S. Terekhov, and O. P. Sushkov, 2D Materials **2**, 014010 (2015).
32. O. Tkachenko, V. Tkachenko, Z. Kvon, D. Sheglov, and A. Aseev, in *Advances in Semiconductor Nanostructures, Growth, Characterization, Properties and Applications*, ed. by A. Latyshev, A. Dvurechenskii, and A. Aseev, Elsevier, Amsterdam (2017), p. 131.
33. О. А. Ткаченко, Д. Г. Бакшеев, В. А. Ткаченко, О. П. Сушков, *Труды международной конференции "Актуальные проблемы вычислительной и прикладной математики"*, Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск (2019), с. 509, 515.

Письма в ЖЭТФ, том 112, вып. 3, с. 203 – 208 © 2020 г. 10 августа

Скорости продольных и поперечных упругих колебаний в суперионном сульфиде серебра

С. И. Садовников[1)]

Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, 620990 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 30 июня 2020 г.
После переработки 7 июля 2020 г.
Принята к публикации 7 июля 2020 г.

Показано, что теплоемкость нанокристаллического суперионного сульфида серебра – аргентита β-Ag_2S, – включает дополнительный положительный вклад, обусловленный ограничением фононного спектра со стороны низких и высоких частот вследствие малого размера частиц. Оценка этого вклада на основе экспериментальных данных по разности теплоемкостей нано- и крупнокристаллического аргентита β-Ag_2S в области его существования 470–850 K впервые позволила определить скорости распространения продольных и поперечных упругих колебаний c_l и c_t и постоянные упругой жесткости c_{11}, c_{12} и c_{44}. Установлено, что рост температуры приводит к уменьшению упругих характеристик аргентита. Определены направления кристаллической решетки аргентита, соответствующие наибольшей и наименьшей величинам модулей упругости.

DOI: 10.31857/S1234567820150100

Сульфид серебра является полупроводником при температуре ниже 450 K и суперионным проводником при температуре от 452 до $\sim$859 K. Суперионная фаза, называемая аргентитом β-Ag_2S, имеет объемно-центрированную кубическую (оцк) (пр. гр. $Im\bar{3}m$) решетку. При температуре от $\sim$860 K до температуры плавления стабильна высокотемпературная гранецентрированная кубическая (гцк) (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) фаза γ-Ag_2S. При охлаждении оцк аргентита β-Ag_2S ниже температуры 450 K происходит фазовый переход с образованием моноклинного акантита α-Ag_2S, а при нагреве аргентита до температуры выше $\sim$850 K происходит фазовый переход с образованием γ-Ag_2S [1–4].

В электронике потенциально наиболее применим суперионный аргентит β-Ag_2S, для использования которого нужны сведения об его теплофизических и упругих свойствах в температурной области существования аргентита. Недавно термическое расширение и теплоемкость крупно- и нанокристаллического сульфида серебра были измерены в температурном интервале 300–930 K [5–8], включающем область существования аргентита.

Большое внимание привлекают гетеронаноструктуры на основе полупроводниковых сульфидов Ag_2S и ZnS [9, 10], позволяющие регулировать ширину запрещенной зоны и рассматриваемые как перспективные наноматериалы для твердотельных ультрафиолетовых лазеров и быстродействующих переключателей сопротивления. В гетеронаноструктурах $(Ag_2S)_x(ZnS)$ важная роль принадлежит границе раздела (интерфейсу) между сульфидами серебра и цинка, деформационные искажения на которой должны быть минимальны. Для их оценки нужны сведения об упругих характеристиках ZnS и Ag_2S. Упругие свойства кубического ZnS достаточно хорошо известны [11], тогда как аналогичные данные по упругим свойствам кубического Ag_2S отсутствуют.

В структуре суперионного кубического сульфида серебра β-Ag_2S четыре атома серебра Ag статистически распределены по 54 позициям $6(b)$ и $48(j)$ с вероятностями заполнения $\sim$0.0978 и $\sim$0.0711 соответственно [3]. Физически это означает, что в решетке кубического аргентита 4 атома серебра находятся в непрерывном движении по 54 возможным для них кристаллографическим позициям. Такое непрерывное движение атомов Ag обеспечивает стабильность решетки кубического аргентита и его суперионную проводимость. В работе [12] показано, что кристаллическую решетку моноклинного акантита α-Ag_2S можно рассматривать как искаженную решетку аргентита.

Стандартным методом определения упругих модулей и компонент тензора упругости крупнокристаллических материалов являются ультразвуковые измерения на монокристаллах. В случае тонких пленок для аналогичных измерений применяют контактный метод, основанный на механическом взаи-

[1)]e-mail: sadovnikov@ihim.uran.ru

модействии в зондовом микроскопе индентора (кантилевера) с поверхностью материала. Для нанокристаллических материалов с размером частиц менее 20–30 нм подобные измерения экспериментально не удается осуществить. Поэтому в литературе отсутствуют сведения об упругих свойствах каких-либо суперионных халькогенидов, например, α-AgI, α-Ag_2Te, α-Cu_2Se, α-CuI, халькозина α-Cu_2S или аргентита β-Ag_2S. В случае суперионных халькогенидов и сульфидов такие данные отсутствуют не только для нанокристаллических, но и крупнокристаллических соединений из-за отсутствия их монокристаллов. Теоретические данные по упругим свойствам полупроводниковых монокристаллических частиц сульфида серебра Ag_2S с моноклинной (пр. гр. $\#11 - P2_1/m$) и орторомбической (пр. гр. $\#63 - Cmcm$) структурами в виде баз данных представлены на сайтах [13, 14]. Упругие константы рассчитаны *ab initio* методом, описанном в общем виде в работе [15]. Согласно [13], максимальная величина модуля Юнга модельного моноклинного (пр. гр. $P2_1/m$) сульфида серебра равна ~ 37.9 ГПа. По данным [14] максимальный модуль Юнга E орторомбического (пр. гр. $Cmcm$) Ag_2S равен ~ 48.1 ГПа. Об упругих свойствах кубического аргентита β-Ag_2S ничего не известно. В связи с этим в данной работе с помощью совместного анализа ранее полученных экспериментальных данных по теплоемкости нано- и крупнокристаллического аргентита впервые оценены скорости распространения продольных и поперечных упругих колебаний в аргентите β-Ag_2S и его упругие характеристики.

Известно, что в фононном спектре малых частиц появляются низкочастотные моды, которые отсутствуют в спектре объемного (bulk) кристалла [16, 17]. Согласно [16, 17], в наночастицах могут возникать волны, длина которых не превышает удвоенный наибольший размер частицы D, т.е. $\lambda \leq 2D$, поэтому со стороны низкочастотных колебаний фононный спектр ограничен минимальной частотой $\omega_{\min} \leq \leq 2\pi c_{\mathrm{t}}/(2D)$, где c_t – скорость поперечных упругих колебаний (поперечная скорость звука). В объемных (bulk) кристаллах такого ограничения нет. В результате отмеченного ограничения в фононном спектре малых частиц появляется вклад, обусловленный поверхностными колебаниями, который увеличивается при уменьшении размера частиц. Кроме того, фононный спектр ограничен со стороны высоких частот.

Ранее на примере сульфида свинца [18] с учетом ограничений фононного спектра было показано, что теплоемкость нанокристаллического вещества является функцией не только температуры T, но и размера D малой частицы, и связана со скоростями продольных и поперечных колебаний c_l и c_t в решетке.

Экспериментальные зависимости теплоемкости $C_{\mathrm{p}}(T)$ крупно- и нанокристаллического аргентита β-Ag_2S в области между переходами "акантит α-Ag_2S–аргентит β-Ag_2S" и "аргентит β–Ag_2S-фаза γ-Ag_2S" показаны на рис. 1. Средний размер частиц нанопорошка β-Ag_2S по данным рентгеновской дифракции равен ~ 50 нм, средний размер частиц крупнокристаллического порошка аргентита достигал ~ 850 нм.

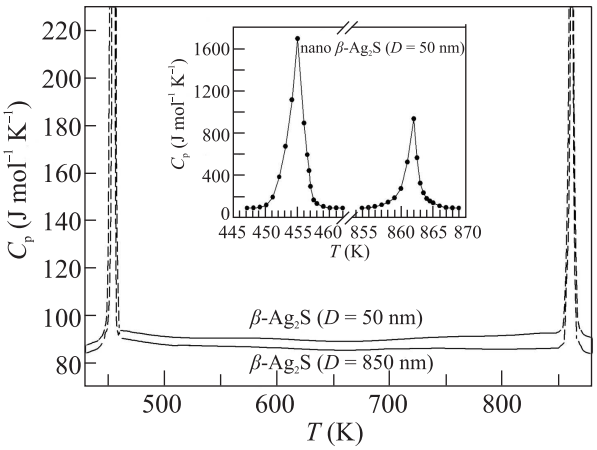


Рис. 1. Температурные зависимости теплоемкости $C_{\mathrm{p}}(T)$ нанокристаллического аргентита β-Ag_2S со средним размером частиц ~ 50 нм (верхняя кривая) и крупнокристаллического порошка β-Ag_2S с размером частиц ~ 850 нм (нижняя кривая). На вставке показаны скачки теплоемкости C_{p} нанопорошка β-Ag_2S в области превращений α-Ag_2S–β-Ag_2S и β-Ag_2S–γ-Ag_2S

Теплоемкости крупно- и нанокристаллического порошков сульфида серебра за исключением областей перехода достаточно монотонно меняются с ростом температуры (рис. 1). Теплоемкость испытывает разрыв вблизи температуры превращения акантит–аргентит $T_{\alpha-\beta}$, далее в области существования фазы β-Ag_2S теплоемкость слабо растет вплоть до температуры превращения аргентита в γ-фазу, $T_{\beta-\gamma}$, где испытывает второй разрыв. Температуры превращений $T_{\alpha-\beta}$ и $T_{\beta-\gamma}$ равны ~ 451 и ~ 858 K, что согласуется с литературными данными [2, 19, 20]. Во всем интервале температур от ~ 470 до ~ 840 K нанокристаллический аргентит β-Ag_2S имеет более высокую теплоемкость по сравнению с крупнокристаллическим аргентитом, причем с ростом температуры от ~ 500 до ~ 850 K разность теплоемкостей $(C_{\text{p-nano}}(T) - C_{\text{p-coarse}}(T))$ увеличивается. Измеренная теплоемкость крупнокристаллического порошка сульфида серебра с учетом ошибок измерений

практически совпадает с ранее определенной теплоемкостью сульфида Ag_2S [20].

Распределение собственных колебаний в низкотемпературной области при наличии ограничений со стороны низких и высоких частот обсуждалось в ряде работ [21–25]. В работе [23] были получены выражения для функции распределения частот $g(\omega)$ и верхней границы $\omega_{\max}$ фононного спектра малой анизотропной частицы прямоугольной формы:

$$g(\omega) = (V\omega^2/2\pi^2)c_3^{-1} + (S\omega/8\pi)c_2^{-1} + (L/16\pi)c_1^{-1}, \quad (1)$$

$$\omega_{\max} \approx \left(\frac{18\pi^2 N c_3}{V}\right)^{1/3} \times$$

$$\times \left[1 - \frac{S}{144\pi c_2 N^{1/3}}\left(\frac{18\pi^2 c_3}{V}\right)^{2/3} + \Delta(N^{-2/3})\right], \quad (2)$$

где V, S и L – объем, площадь поверхности и общая длина ребер малой частицы, N – число атомов в частице, $\Delta(N^{-2/3})$ – поправочный член порядка $N^{-2/3}$. Величины c_1, c_2 и c_3 есть эффективные скорости распространения упругих колебаний, определяемые через скорости продольных и поперечных колебаний c_l и c_t: $c_1^{-1} = c_l^{-1} + 2c_t^{-1}$ и $c_3^{-1} = c_l^{-3} + 2c_t^{-3}$. В [24, 25] показано, что $c_2^{-1} = \frac{2c_t^4 + 3c_t^2 c_l^2 + 3c_l^4}{c_t^2 c_l^2 (c_l^2 - c_t^2)}$.

С учетом (1) и (2) низкотемпературная молярная теплоемкость нанокристаллического вещества с частицами прямоугольной формы имеет вид:

$$C_V(T, D) = n\left[\frac{12\pi^4 N_{\mathrm{A}} k_{\mathrm{B}}}{5}\left(\frac{k_{\mathrm{B}}T}{\hbar\omega_{\max}}\right)^3 + \right.$$

$$\left. + k_1 c_1^{-1} L_\Sigma T + k_2 c_2^{-1} S_\Sigma T^2\right] =$$

$$= c_{V\text{-bulk}}(T) + n(k_1 c_1^{-1} L_\Sigma T + k_2 c_2^{-1} S_\Sigma T^2), \quad (3)$$

где первый член представляет собой дебаевскую теплоемкость крупнокристаллического (bulk) кристалла; n – число атомов в молекуле ($n = 3$ для аргенита β-Ag_2S); L_Σ и S_Σ – общая длина ребер и общая площадь поверхности малых частиц; $k_1 = (k_{\mathrm{B}}^2/8\pi\hbar)I_2$ и $k_2 = (k_{\mathrm{B}}^3/2\pi\hbar^2)I_3$, где $I_{\mathrm{m}} = (4m!/2^{m+1})\sum\limits_{N=1}^{\infty} N^{-m} \equiv$ $\equiv (4nm!/2^{m+1})\zeta(m)$, $\zeta(m)$ – дзета-функция Римана ($I^2 = \pi^2/6$, $I_3 = 1.8031$). С учетом значений I_2 и I_3 коэффициенты $k_1 = 1.18 \cdot 10^{-13}$ Дж$\cdot$с$^{-1}\cdot$К$^{-2}$ и $k_2 = 0.0679$ Дж$\cdot$с$^{-2}\cdot$К$^{-3}$. Для оценки величин L_Σ и S_Σ введем молярный объем $v_{\mathrm{m}} = M/\rho$, где M – молярная масса, ρ – плотность. Если малые частицы имеют форму куба с ребрами длиной D, то число таких частиц, содержащихся в объеме v_{m}, равно $n_{\mathrm{p}} = v_{\mathrm{m}}/D^3$. Длина ребер и площадь поверхности одной частицы равны $12D$ и $6D^2$ соответственно. С учетом этого $L_\Sigma = 12n_{\mathrm{p}}D = 12v_{\mathrm{m}}/D^2$ и $S_\Sigma = 6n_{\mathrm{p}}D^2 = 6v_{\mathrm{m}}/D$. Второе и третье слагаемые в (3) есть положительные величины, зависящие от c_1^{-1} и c_2^{-1}. Из (4) ясно, что дополнительный вклад $\Delta C_V(T, D)$ в теплоемкость, обусловленный малым размером частиц (или разность теплоемкостей нано- и крупнокристаллического соединения), равен

$$\Delta C_V(T, D) = C_{V\text{-nano}}(T) - C_{V\text{-coarse}}(T) =$$

$$= n(k_1 c_1^{-1} L_\Sigma T + k_2 c_2^{-1} S_\Sigma T^2) =$$

$$= n[I_2(k_{\mathrm{B}}^2/8\pi\hbar)(12v_{\mathrm{m}}/D^2)c_1^{-1}T +$$

$$+ I_3(k_{\mathrm{B}}^3/2\pi\hbar^2)(6v_{\mathrm{m}}/D)c_2^{-1}T^2]. \quad (4)$$

Из выражений (3) и (4) ясно, что эффективные скорости упругих колебаний c_1 и c_2 и обратные им величины c_1^{-1} и c_2^{-1} зависят от размера D частиц. Поскольку $k_2 \geq k_1$, то из выражений (3), (4) следует, что в случае малых частиц основной дополнительный вклад в теплоемкость пропорционален $S_\Sigma T^2$ и обусловлен большой поверхностью малых частиц. По разным литературным оценкам, величина этого вклада (т.е. границ раздела) при $T > 15$ К может доходить до 2 %.

Согласно [24–26], в области температур $T > 300$ К увеличивается вклад линейного по температуре слагаемого, и уменьшается вклад слагаемого, квадратичного по температуре, в соответствии с чем

$$\Delta C_V(T, D) = n[3I_2(k_{\mathrm{B}}^2/2\hbar)(12v_{\mathrm{m}}/D^2)c_1^{-1}T +$$

$$+ I_3(k_{\mathrm{B}}^3/360\pi^2\hbar^2)(6v_{\mathrm{m}}/D)c_2^{-1}T^2]. \quad (5)$$

В адиабатической калориметрии экспериментально измеряемой величиной является C_{p}, поэтому при аппроксимации измеренной теплоемкости крупно- и нанокристаллического аргентита нужно учитывать поправку $(C_{\mathrm{p}} - C_V)$. В общем случае $C_V = C_{\mathrm{p}} - 9\alpha^2 v_{\mathrm{m}} BT$, где α – коэффициент линейного термического расширения, B – модуль всестороннего сжатия. С учетом этого

$$\Delta C_V(T, D) = C_{V\text{-nano}}(T) - C_{V\text{-coarse}}(T) =$$

$$= C_{\mathrm{p\text{-nano}}}(T) - C_{\mathrm{p\text{-coarse}}}(T) + \Delta C(T), \quad (6)$$

где $\Delta C(T) = 9[\alpha_{\mathrm{coarse}}^2(T)B_{\mathrm{coarse}}(T) - \alpha_{\mathrm{nano}}^2(T)B_{\mathrm{nano}}(t)]v_{\mathrm{m}}T$ – величина поправки.

Зависимости теплоемкости $C_{\mathrm{p}}(T)$ и коэффициента линейного термического расширения $\alpha(T)$ крупно- и нанокристаллического аргентита от температуры в интервале 470–850 К определены ранее

[5–8], а в работе [27] для того же температурного интервала найдена температурная зависимость модуля всестороннего сжатия $B(T)$ крупно- и нанокристаллического аргентита β-Ag_2S. На основе данных [7, 8, 27] для крупно- и нанокристаллического аргентита оценили поправку $\Delta C(T)$ и получили зависимость $\Delta C_V(T,D) = C_{V\text{-nano}}(T) - C_{V\text{-coarse}}(T)$ аргентита. Температурные зависимости величин $\Delta C_{\text{p}}(T,D) = C_{\text{p-nano}}(T) - C_{\text{p-coarse}}(T)$ и $\Delta C_V(T,D) = C_{V\text{-nano}}(T) - C_{V\text{-coarse}}(T)$ показаны на рис. 2.

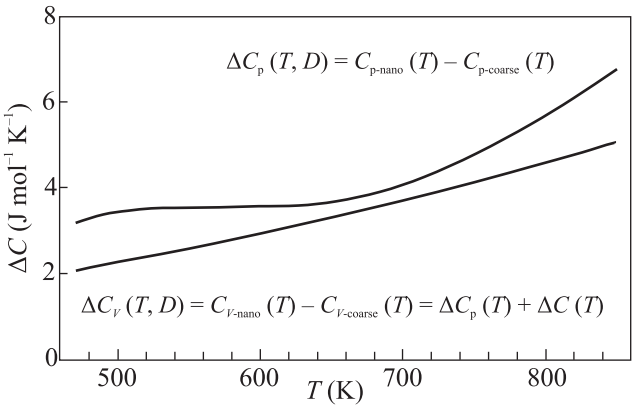


Рис. 2. Температурные зависимости разностей теплоемкостей $\Delta C_{\text{p}}(T) = C_{\text{p-nano}}(T) - C_{\text{p-coarse}}(T)$ и $\Delta C_V(T,D) = C_{V\text{-nano}}(T) - C_{V\text{-coarse}}(T)$ нано- и крупнокристаллического аргентита β-Ag_2S

Согласно [28], модуль всестороннего сжатия B кубических кристаллов является функцией постоянных упругой жесткости c_{11} и c_{12}, зависящих от скоростей распространения c_l и c_t продольных и поперечных колебаний. Найденная в [28] температурная зависимость модуля $B(T)$ означает, что скорости продольных и поперечных колебаний c_l и c_t являются функциями температуры. С учетом этого эффективные скорости распространения упругих колебаний $c_1(T)$ и $c_2(T)$ и обратные им величины $c_1^{-1}(T)$ и $c_2^{-1}(T)$ тоже зависят от температуры. Поэтому выражение (5) для интервала температур 470–850 K, где существует аргентит, нужно записать в более точном виде

$$\Delta C_V(T,D) = n[3I_2(k_{\text{B}}^2/2\hbar)(12v_{\text{m}}/D^2)c_1^{-1}(T)T + \\ + I_3(k_{\text{B}}^3/360\pi^2\hbar^2)(6v_{\text{m}}/D)c_2^{-1}(T)T^2]. \qquad (7)$$

В первом приближении зависимости $c_1^{-1}(T)$ и $c_2^{-1}(T)$ были описаны линейными функциями вида $c[1 + a(T-470)]$. Для аргентита β-Ag_2S плотность $\rho = 7.25 \cdot 10^3$ кг $\cdot$ м$^{-3}$, молярный объем $v_{\text{m}} \approx 3.42 \times 10^{-5}$ м^3 $\cdot$ моль и $n = 3$. Численная аппроксимация зависимости $\Delta C_V(T,D)$ аргентита с размером частиц $D = 50$ нм функцией (7) позволила найти изменения величин $c_1^{-1} = c_l^{-1} + 2c_t^{-1}$ и $c_2^{-1} = \frac{2c_t^4 - 3c_t^2c_l^2 + 3c_l^4}{c_t^2c_l^2(c_l^2 - c_t^2)}$ с температурой и через них рассчитать скорости продольных и поперечных колебаний $c_l(T)$ и $c_t(T)$.

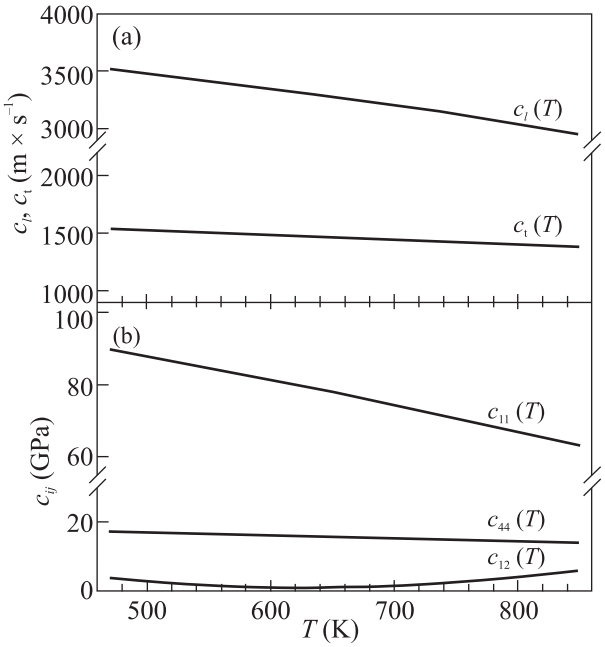


Рис. 3. Температурные зависимости: (a) – скоростей продольных и поперечных колебаний $c_l(T)$ и $c_t(T)$ и (b) – постоянных упругой жесткости $c_{11}(T)$, $c_{44}(T)$ и $c_{12}(T)$ для аргентита β-Ag_2S

По данным [8], точность измерения теплоемкости сульфида серебра достаточно высока и составляет $\pm 1\,\%$ (± 0.8 Дж K^{-1} моль$^{-1}$), величина $\Delta C_V(T,D)$ для крупно- и нанокристаллического аргентита оценена на основе данных [8] с точностью $\pm 1\,\%$. С учетом этого эффективные скорости распространения упругих колебаний $c_1(T)$ и $c_2(T)$, обратные им величины $c_1^{-1}(T)$ и $c_2^{-1}(T)$, скорости продольных и поперечных колебаний $c_l(T)$ и $c_t(T)$, постоянные упругой жесткости c_{11}, c_{12} и c_{44} аргентита и упругие модули получены с точностью не менее ± 2–$3\,\%$. Согласно [29], теоретические модельные приближения позволяют оценить теплоемкость с точностью $\pm 1\,\%$. В итоге общая ошибка оценки скоростей продольных и поперечных колебаний $c_l(T)$ и $c_t(T)$ и упругих модулей не превышает 3–4 %. Заметим, что аналогичные расчеты скоростей продольных и поперечных колебаний, выполненные ранее для сульфида свинца PbS [18], и сравнение их с экспериментальными данными дают примерно такую же и даже меньшую ошибку: теоретические скорости c_l и c_t для PbS при 300 K

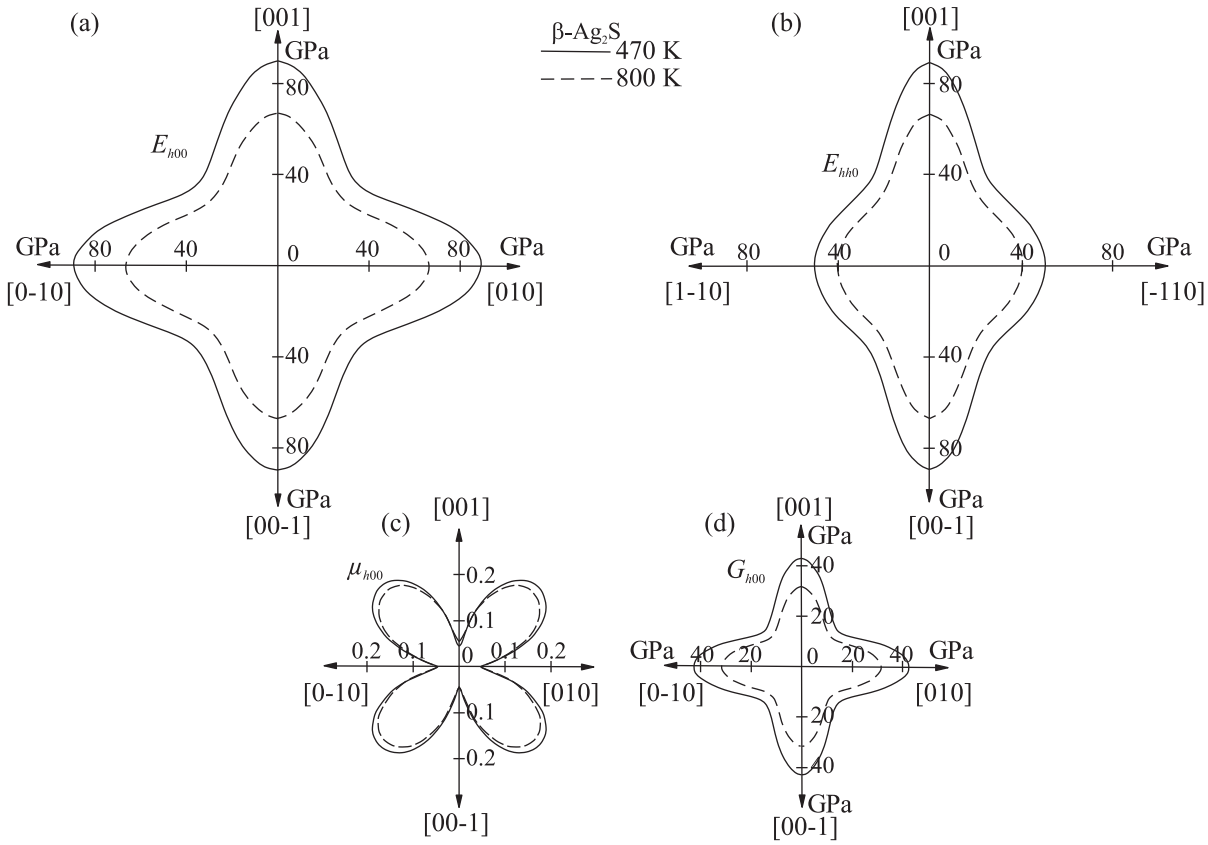


Рис. 4. Зависимости упругих характеристик монокристаллических частиц β-Ag_2S от кристаллографического направления при 470 K (сплошная линия) и 800 K (пунктир): распределения модуля упругости E_{hkl} в (a) – плоскости $(hk0)$ и (b) – плоскости (hhl); распределения (c) – коэффициента Пуассона μ_{hk0} и (d) – модуля сдвига G_{hk0} сульфида β-Ag_2S в плоскости $(hk0)$. Распределения E_{hkl}, μ_{hkl} и G_{hkl} в плоскостях $(h0l)$ и $(0kl)$ имеют такой же вид, как в плоскости $(hk0)$

равны 3980 и 1880 м · с$^{-1}$, а экспериментальные скорости составляют 4080 и 1840 м · с$^{-1}$ соответственно, т.е. ошибка составляет $\sim$2–3 %.

По результатам аппроксимации зависимости ΔC_V (T, D = 50 нм) для аргентита β-Ag_2S в области 470–850 K имеем $c_1^{-1}(T) = 1.584[1 + 0.000331(T - 470)] \cdot 10^{-3}$ с · м$^{-1}$ и $c_2^{-1}(T) = 1.306[1 + 0.0006494(T - 470)] \cdot 10^{-6}$ с^2 · м$^{-2}$. Рассчитанные изменения скоростей продольных и поперечных колебаний $c_l(T)$ и $c_t(T)$ с температурой показаны на рис. 3a. В частности, скорости продольных и поперечных колебаний в аргентите β-Ag_2S при температуре 470 K равны 3516 и 1539 м · с$^{-1}$, а при 850 K уменьшаются до 2954 и 1385 м · с$^{-1}$ соответственно. Заметим, что в рамках использованных приближений скорости упругих колебаний и упругие характеристики в данной работе оценены для монокристаллической частицы Ag_2S.

Постоянные упругой жесткости c_{11} и c_{44} аргентита равны $c_{11}(T) = \rho c_l^2(T)$ и $c_{44}(T) = \rho c_t^2(T)$ (рис. 3b). Величину c_{12} рассчитывали как $c_{12}(T) = [3B(T) - c_{11}(T)]/2$, используя значения модуля всестороннего сжатия B крупнокристаллического аргентита из работы [27].

Постоянные упругой жесткости c_{11}, c_{12}, c_{44} и постоянные упругой податливости s_{11}, s_{12}, s_{44} для кубических кристаллов связаны известными соотношениями: $s_{44} = 1/c_{44}$, $s_{11} = (c_{11} + c_{12})/[(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})]$ и $s_{12} = -c_{12}/[(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})]$ [29].

В соответствии с найденными зависимостями $c_{11}(T)$, $c_{12}(T)$ и $c_{44}(T)$ при 470 K компоненты тензора податливости аргентита β-Ag_2S равны $s_{11} = 11.20 \times 10^{-12}$, $s_{12} = -0.48 \cdot 10^{-12}$ и $s_{44} = 58.24 \cdot 10^{-12}$ Па$^{-1}$, а при 800 K $s_{11} = 14.99 \cdot 10^{-12}$, $s_{12} = -0.78 \cdot 10^{-12}$ и $s_{44} = 70.27 \cdot 10^{-12}$ Па$^{-1}$.

Согласно [30], для кубических монокристаллов зависимости модуля Юнга E и коэффициента Пуассона μ от направления $[hkl]$ имеют вид:

$$E_{hkl} = \frac{1}{s_{11} - 2(s_{11} - s_{12} - \frac{1}{2}s_{44})\Gamma}, \qquad (8)$$

$$\mu_{hkl} = 1/2 - \frac{E_{hkl}}{2(c_{11}+2c_{12})} \equiv \frac{1 - E_{hkl}(s_{11}+2s_{12})}{2},$$

где $\Gamma = \frac{h^2k^2+h^2l^2+k^2l^2}{(h^2+k^2+l^2)^2}$.

С учетом (8) модуль сдвига G_{hkl} и модуль всестороннего сжатия B равны

$$G_{hkl} = 1/[2s_{11} - 2s_{12} - 6(s_{11} - s_{12} - s_{44}/2)\Gamma],$$
$$B = 1/[3(s_{11}+2s_{12})]. \quad (9)$$

Полученные данные по s_{11}, s_{12} и s_{44} позволяют найти распределения упругих характеристик монокристаллических частиц кубического аргентита β-Ag_2S от направления $[hkl]$. На рисунке 4 как пример показаны зависимости упругих свойств кубического аргентита β-Ag_2S от направления $[hkl]$, рассчитанные для температур 470 и 800 K. Распределения модуля Юнга E_{hkl} показаны в плоскостях $(h00)$ и $(hh0)$ (рис. 4a, b).

Максимальную величину модуль Юнга E_{hkl} принимает в направлениях [010] и [001] и обратных направлениях. При 470 K максимальный модуль E_{hkl} аргентита равен ~ 89.3 ГПа, минимальную величину ~ 44.2 ГПа модуль E_{hkl} аргентита β-Ag_2S имеет в восьми эквивалентных направлениях $[\pm 1 \pm 1 \pm 0.6]$. Распределения коэффициента Пуассона μ_{h00} и модуля сдвига G_{h00} кубического сульфида серебра β-Ag_2S в зависимости от направления $[hkl]$ показаны в плоскости $(h00)$ (рис. 4c, d). Эти распределения симметричны относительно плоскостей $(0k0)$ и $(00l)$. Модуль всестороннего сжатия B изотропен и при 470 K равен ~ 32.7 ГПа.

В целом впервые показано, что совместный анализ экспериментальных данных по теплоемкости нано- и крупнокристаллического вещества позволяет найти скорости продольных и поперечных упругих колебаний. На примере кубического суперионного аргентита β-Ag_2S в области 470–850 K впервые определены скорости продольных и поперечных колебаний и оценены упругие свойства этого сульфида.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект # 19-79-10101) в Институте химии твердого тела Уральского отделения РАН.

1. S. I. Sadovnikov, A. A. Rempel, and A. I. Gusev, *Nanostructured Lead, Cadmium and Silver Sulfides: Structure, Nonstoichiometry and Properties*, Springer Intern. Publ. AG, Cham–Heidelberg (2018), 331 p.
2. W. T. Thompson and S. N. Flengas, Can. J. Chem. **49**, 1550 (1971).
3. С. И. Садовников, А. В. Чукин, А. А. Ремпель, А. И. Гусев, ФТТ **58**, 32 (2016).
4. С. И. Садовников, А. И. Гусев, Письма в ЖЭТФ **109**, 605 (2019).
5. S. I. Sadovnikov, A. I. Gusev, A. V. Chukin, and A. A. Rempel, Phys. Chem. Chem. Phys. **18**, 4617 (2016).
6. С. И. Садовников, А. И. Гусев, ФТТ **59**, 1863 (2017).
7. S. I. Sadovnikov and A. I. Gusev, J. Therm. Anal. Calor. **131**, 1155 (2018).
8. A. I. Gusev and S. I. Sadovnikov, Thermochim. Acta **660**, 1 (2018).
9. S. I. Sadovnikov, A. V. Ishchenko, and I. A. Weinstein, J. Alloys Compd. **831**, 154846 (2020).
10. S. I. Sadovnikov and I. A. Balyakin, Compd. Mater. Sci. **184**, 109821 (2020).
11. R. Khenata, A. Bouhemadou, M. Sahnoun, A. H. Reshak, H. Baltache, and M. Rabah, Compd. Mater. Sci. **38**, 29 (2006).
12. С. И. Садовников, А. И. Гусев, ЖЭТФ **156**, 1101 (2019).
13. http://progs.coudert.name/elate/mp?query=mp-556225.
14. http://progs.coudert.name/elate/mp?query=mp-36216.
15. R. Gaillac, P. Pullumbi, and F.-X. Coudert, J. Phys.: Condedns. Matter **28**, 275201 (2016).
16. Ю. И. Петров, *Физика малых частиц*, Наука, М. (1982), 360 с.
17. A. I. Gusev and A. A. Rempel, *Nanocrystalline Materials*, Cambridge Intern. Science Publ., Cambridge (2004), 351 p.
18. S. I. Sadovnikov and A. I. Gusev, J. Alloys Compd. **610**, 196 (2014).
19. C. M. Perrott and N. H. Fletcher, J. Chem. Phys. **50**, 2344 (1969).
20. F. Grønvold and E. F. Westrum, J. Chem. Therm. **18**, 381 (1986).
21. R. H. Bolt, J. Acoust. Soc. Am. **10**, 228 (1939).
22. D.-Y. Maa, J. Acoust. Soc. Am. **10**, 235 (1939).
23. E. W. Montrol, J. Chem. Phys. **18**, 183 (1950).
24. Ya. A. Iosilevskii, Phys. Stat. Sol. (b) **60**, 39 (1973).
25. M. G. Burt, J. Phys. C: Solid State Phys. **6**, 855 (1973).
26. G. H. Comsa, D. Heitkamp, and H. S. Räde, Solid State Commun. **24**, 547 (1977).
27. С. И. Садовников, ФТТ **60**, 2396 (2018).
28. G. A. Alers, in *Lattice Dynamics / Physical Acoustics. Principles and Methods*, ed. by W. P. Mason, Academic Press, N.Y.–London (1965), v. III, part B, ch. 1, p. 12.
29. R. E. Newnham, *Properties of Materials: Anisotropy, Symmetry, Structure*, Oxford Univ. Press, Oxford–N.Y. (2005), p. 106.
30. T. Gnäupel-Herold, P. C. Brand, and H. J. Prask, J. Appl. Cryst. **31**, 929 (1998).

Р О С С И Й С К А Я А К А Д Е М И Я Н А У К

П И С Ь М А
В
ЖУРНАЛ
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ
И ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

том 112

Выпуск 4

25 августа 2020

Журнал издается под руководством
Отделения физических наук РАН

Главный редактор В. М. Пудалов

Заместители главного редактора
Г. Е. Воловик, В. П. Пастухов

Зав. редакцией *И. В. Подыниглазова*

Адрес редакции	119334 Москва, ул. Косыгина 2
тел./факс	(499)-137-75-89
e-mail	letters@kapitza.ras.ru
Web-страница	http://www.jetpletters.ac.ru

Интернет-версия английского издания
http://www.springerlink.com/content/1090-6487

© Российская академия наук, 2020

© Редколлегия журнала “Письма в ЖЭТФ” (составитель), 2020

Письма в ЖЭТФ, том 112, вып. 4, с. 211 – 225 © 2020 г. 25 августа

Анализ результатов эксперимента Нейтрино-4 по поиску стерильного нейтрино и сравнение с результатами других экспериментов

А. П. Серебров[1)], *Р. М. Самойлов*

Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт" Петербургский институт ядерной физики, 188300 Гатчина, Россия

Поступила в редакцию 23 марта 2020 г.
После переработки 6 июля 2020 г.
Принята к публикации 7 июля 2020 г.

Представлены новые результаты измерений зависимостей потока реакторных антинейтрино и их спектра от расстояния до центра активной зоны реактора СМ-3 (Димитровград, Россия) в диапазоне 6–12 м. Проведены дополнительные измерения. Статистика экспериментальных данных была увеличена практически в два раза. Используя все данные, мы провели модельно независимый анализ, чтобы определить параметры осцилляций Δm^2_{14} и $\sin^2 2\theta_{14}$. Метод когерентного сложения результатов измерений позволяет напрямую продемонстрировать эффект осцилляций. Мы наблюдаем эффект осцилляций в окрестности значений $\Delta m^2_{14} = 7.25 \pm 0.13_{\rm st} \pm 1.08_{\rm sys}$ и $\sin^2 2\theta = 0.26 \pm 0.08_{\rm stat} \pm 0.05_{\rm syst}$. В работе представлено сравнение этого результата с результатами других экспериментов по поиску стерильного нейтрино. Объединяя результаты эксперимента Нейтрино-4 с результатами галлиевой и реакторной аномалий, мы получили значение $\sin^2 2\theta_{14} \approx 0.19 \pm 0.04$ (4.6σ). Проведено сравнение результатов эксперимента Нейтрино-4 с результатами других реакторных экспериментов: NEOS, DANSS, STEREO, PROSPECT, с результатами ускорительных экспериментов MiniBooNE, LSND и с результатами эксперимента IceCube. Масса стерильного нейтрино из эксперимента Нейтрино-4 (полагая, что $m_4^2 \approx \Delta m^2_{14}$) равна $m_4 = 2.68 \pm 0.13$ эВ. Используя оценки углов смешивания из других экспериментов, можно вычислить следующие массы для электронного нейтрино, мюонного нейтрино и тау-нейтрино: $m^{\rm eff}_{\upsilon_e} = (0.58 \pm 0.09)$ эВ, $m^{\rm eff}_{\upsilon_\mu} = (0.42 \pm 0.24)$ эВ, $m^{\rm eff}_{\upsilon_\tau} \leq 0.65$ эВ. Приведена расширенная матрица PMNS для модели (3+1) с одним стерильным нейтрино.

DOI: 10.31857/S1234567820160016

1. Введение. Экспериментальный поиск возможных осцилляций нейтрино в стерильное состояние проводится уже на протяжении многих лет. Этому посвящены эксперименты на ускорителях, реакторах, на искусственных нейтринных источниках [1–24]. Стерильное нейтрино является кандидатом в частицы темной материи. Гипотеза осцилляций в стерильное состояние может быть проверена прямым измерением зависимости нейтринного потока и нейтринного энергетического спектра на различных расстояниях в диапазоне 6–12 м. Это метод относительных измерений, который может быть более точным. Для этого детектор должен быть передвижным и спектрально чувствительным. Для наблюдения осцилляций в стерильное состояние необходимо зарегистрировать отклонение зависимости нейтринного потока от расстояния от закона $1/L^2$ и изменение формы спектра с расстоянием. Если процесс осцилляций в стерильное состояние действительно имеет место, он может быть описан на коротких расстояниях следующей формулой:

$$P(\bar{\nu}_e \to \bar{\nu}_e) = 1 - \sin^2 2\theta_{14} \sin^2 \left(1.27 \frac{\Delta m^2_{14}[\text{эВ}^2] L[\text{м}]}{E_{\bar{\nu}}[\text{МэВ}]}\right), \quad (1)$$

где $E_{\bar{\nu}}$ – энергия антинейтрино в мегаэлектронвольтах, L – расстояние в метрах, Δm^2_{14} – разность квадратов масс электронного нейтрино и стерильного нейтрино, θ_{14} – угол смешивания электронного нейтрино и стерильного нейтрино. В ходе эксперимента необходимо проводить измерения потока и спектра антинейтрино как можно ближе к практически точечному источнику антинейтрино.

Данная статья является продолжением статьи "Первое наблюдение эффекта осцилляций в эксперименте Нейтрино-4 по поиску стерильного нейтрино", которая была опубликована в "Письмах в ЖЭТФ" ранее [24]. Здесь мы ставим задачу показать, что дало удвоение статистики в подтверждение старого результата и провести сравнение с другими экс-

[1)]e-mail: serebrov_ap@pnpi.nrcki.ru

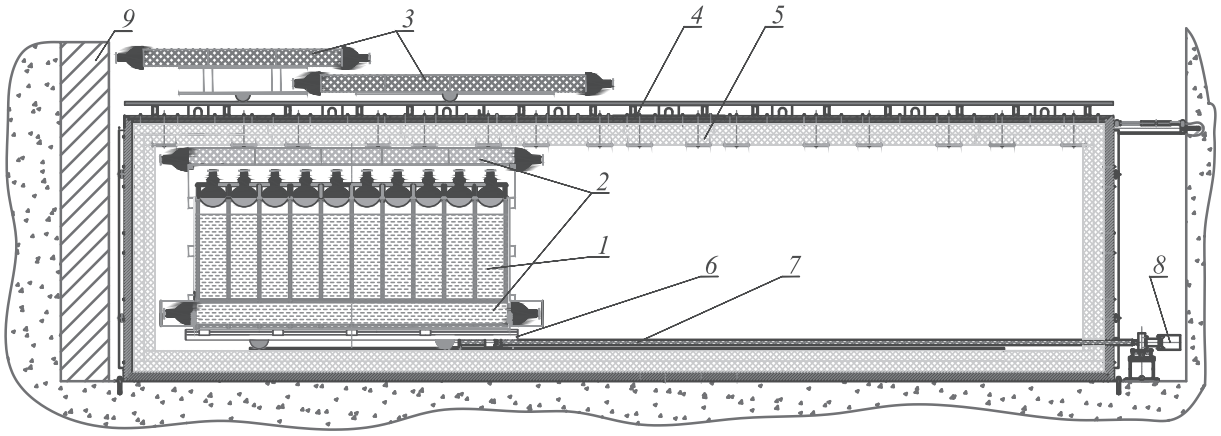


Рис. 1. (Цветной онлайн) Общая схема экспериментальной установки: *1* – детектор реакторных антинейтрино; *2* – внутренняя активная защита; *3* – внешняя активная защита (зонтик); *4* – стальная и свинцовая пассивная защита; *5* – борированный полиэтилен пассивной защиты; *6* – передвижная платформа; *7* – винт подачи; *8* – шаговый двигатель; *9* – защита от быстрых нейтронов из железной дроби

периментами, чтобы показать общее состояние дел в плане гипотезы о существовании стерильного нейтрино.

2. Схема детектора. Схема детектора с пассивной и активной защитой показана на рис. 1. Подробное описание детектора, используемого в эксперименте Нейтрино-4, описание подготовки нейтринной лаборатории, результаты измерения фона и схему проведения измерений с полномасштабным детектором можно найти в [25].

3. Матрица измерений зависимости потока антинейтрино от расстояния и энергии. Ниже представлен анализ всех данных, накопленных с июня 2016 по июнь 2019 г., когда реактор был остановлен для реконструкции. С июня 2019 по январь 2020 г. измерялся фон. Всего измерения с реактором на мощности (ON) длились 720 дней, а с остановленным реактором (OFF) – 417 дней. Реактор включался и выключался 87 раз. Разность ON – OFF составляет 223 событий в сутки по диапазону от 6.5 до 9.0 м. Соотношение сигнал/фон равно 0.54. При получении антинейтринного разностного ON – OFF спектра процессы, связанные с космическим фоном вычитаются. Напомним, что до постановки детектора в пассивную защиту были выполнены измерения фона быстрых нейтронов и гамма-квантов в зависимости от расстояния и мощности реактора [25, 26]. Они показали отсутствие значимой зависимости фона, как от мощности реактора, так и от расстояния. Это позволяет рассчитывать на то, что разностный сигнал (реактор включен – реактор выключен) определяется потоком антинейтрино при включении реактора. Таким образом, здесь и в дальнейшем ON – OFF счет означает счет антинейтрино.

Результаты измерений зависимости потока антинейтрино от расстояния и энергии могут быть представлены в виде матрицы, содержащей 216 элементов N_{ik}, обозначающих разностный сигнал в i-том интервале энергий и k-том интервале расстояний от центра реактора. Энергетический спектр разбивается на 9 интервалов по 500 кэВ, что соответствует энергетическому разрешению детектора ±250 кэВ. Пространственный интервал соответствует размерам ячейки детектора и составляет 23 см. В сумме мы получаем 24 положения, в которых измеряется поток антинейтрино в диапазоне от 6.4 м до 11.9 м. Также рассматрвалось более детальное представление данных с подробным разбиением энергетического спектра на интервалы по 125 и по 250 кэВ.

4. Схема анализа экспериментальных данных. Существует общеизвестная проблема расхождения экспериментально измеренного и рассчитанного спектров антинейтрино, проявляющаяся и в нашем эксперименте [24]. Следовательно, метод анализа экспериментальных данных не должен полагаться на точное определение энергетического спектра. Поэтому мы предлагаем модельно независимый анализ данных, использующий уравнения (2), где числитель – это счет антинейтринных событий за 10^5 с с поправкой на геометрический множитель L^2, а знаменатель – счет антинейтринных событий усредненный по всем расстояниям:

$$(N_{ik} \pm \Delta N_{ik})L_k^2 \Big/ K^{-1}\sum_k^K (N_{ik} \pm \Delta N_{ik})L_k^2 = \\ = \frac{\left(1 - \sin^2 2\theta_{14} \sin^2\left(\frac{1.27\Delta m_{14}^2 L_k}{E_i}\right)\right)}{K^{-1}\sum_k^K \left(1 - \sin^2 2\theta_{14} \sin^2\left(\frac{1.27\Delta m_{14}^2 L_k}{E_i}\right)\right)}. \quad (2)$$

Уравнение (2) позволяет провести модельно независимый анализ данных, так как левая часть включает только экспериментальные данные $k = 1, 2, \ldots, K$ для всех расстояний в диапазоне 6.4–11.9 м, $K = 24$; $i = 1, 2, \ldots, 9$, что соответствует интервалу энергии 500 кэВ в диапазоне 1.5–6.0 МэВ. В правой части стоит такое же отношение, ожидаемое при наличии осцилляций. В левой части уравнения произведена нормировка на спектр, усредненный по всем расстояниям, поэтому в знаменателе эффект осцилляций усредняется в значительной степени, если осцилляции достаточно частые для данного интервала расстояний.

5. Анализ экспериментальных результатов поиска осцилляций. Матрица измерений включает в себя данные потока антинейтрино от расстояния и энергии. Она представлена элементами N_{ik}, обозначающими разностный сигнал в i-том интервале энергий и k-том интервале расстояний от центра реактора. Эта матрица должна сравниваться с расчетной матрицей.

$$R_{ik}^{\exp} = N(E_i, L_k)L_k^2 \Big/ K^{-1}\sum_k^K (E_i, L_k)L_k^2 =$$

$$= \frac{1 - \sin^2 2\theta_{14}\sin^2(1.27\Delta m_{14}^2 L_k/E_i)}{K^{-1}\sum_k^K (1 - \sin^2 2\theta_{14}\sin^2(1.27\Delta m_{14}^2 L_k/E_i))} = R_{ik}^{\text{th}}.$$

При диапазоне расстояний измерений, существенно большем, чем характерный период осцилляций, знаменатель для R_{ik}^{th} значительно упрощается:

$$R_{ik}^{\text{th}} \approx \frac{1 - \sin^2 2\theta_{14}\sin^2(1.27\Delta m_{14}^2 L_k/E_i)}{1 - 1/2\sin^2 2\theta_{14}} \xrightarrow[\theta_{14}=0]{} 1.$$

Сравнение экспериментальных результатов с матрицей, полученной из расчетов по методу Монте-Карло, может быть проведено с использованием метода $\Delta\chi^2$.

$$\sum_{i,k}(R_{ik}^{\exp} - R_{ik}^{\text{th}})^2/(\Delta R_{ik}^{\exp})^2 = \chi^2(\sin^2 2\theta_{14}, \Delta m_{14}^2).$$

Результаты анализа экспериментальных данных с использованием метода $\Delta\chi^2$ показаны на рис. 2, 3.

Однако, в области $\Delta m_{14}^2 = (7.26 \pm 0.07)$ эВ^2 и $\sin^2 2\theta_{14} = 0.38 \pm 0.11$ наблюдается эффект осцилляций со статистической достоверностью (3.5σ) для случая обработки данных с разбиением энергетического спектра на интервалы по 500 кэВ. Для случая обработки данных с разбиением энергетического спектра на интервалы по 125, 250 и 500 кэВ с усреднением трех выборок данных наблюдается эффект осцилляций в области $\Delta m_{14}^2 = (7.25 \pm 0.13)$ эВ^2 и $\sin^2 2\theta_{14} = 0.26 \pm 0.08$ со статистической достоверностью (3.2σ).

6. Расчеты методом Монте-Карло. В этом параграфе мы представляем вычисления по методу Монте-Карло, в которых использованы геометрические параметры источника и детектора с учетом разбиения на отдельные секции.

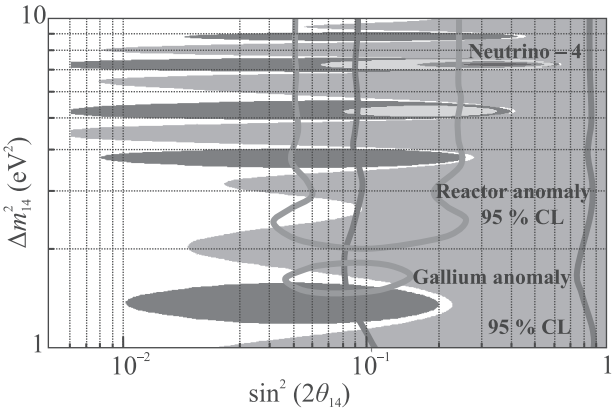


Рис. 2. (Цветной онлайн) Ограничения на параметры осцилляций в стерильное состояние с уровнем достоверности 99.95 % CL (розовая область), область допустимых параметров с достоверностью 99.73 % (желтая), область допустимых параметров с достоверностью 95.45 % (зеленая), область допустимых параметров с достоверностью 68.30 % (синяя). Представлены результаты для случая обработки данных с разбиением энергетического спектра на интервалы по 500 кэВ

Разыгрывался источник антинейтрино с геометрическими размерами активной зоны реактора $42 \times \times 42 \times 35$ см^3, а также детектор антинейтрино с учетом его геометрических размеров (50 секций по $22.5 \times 22.5 \times 85$ см^3). Использовался антинейтринный спектр U^{235} (хотя это не имело значения, так как энергетический спектр антинейтрино в уравнении (2) сокращается), умноженный на функцию эффекта осцилляций $(1 - \sin^2 2\theta_{14}\sin^2(1.27\Delta m_{14}^2 L_k/E_i))$. Важнейшим параметром в этом моделирования было энергетическое разрешение детектора, которое составляло ± 250 кэВ. На рисунке 4 справа показана зависимость картины осцилляций от энергетического разрешения детектора. Осцилляционная кривая с измеренным энергетическим разрешением детектора ± 250 кэВ должна наилучшим образом подходить для описания экспериментальных данных.

На рисунке 4 слева представлена модельная матрица $(N_{ik} \pm \Delta N_{ik})L_k^2/K^{-1}\sum(N_{ik} \pm \Delta N)L_k^2$ для расчетов, где $\Delta N_{ik}/N_{ik}$ составляет 1 %, что значительно лучше, чем в эксперименте. Можно видеть картину процесса осцилляций на плоскости (E, L), а на рис. 4 справа по зависимости L/E.

Из проведенного моделирования методом Монте-Карло ясно, что энергетическое разрешение детектора очень важно для детектирования эффекта осцил-

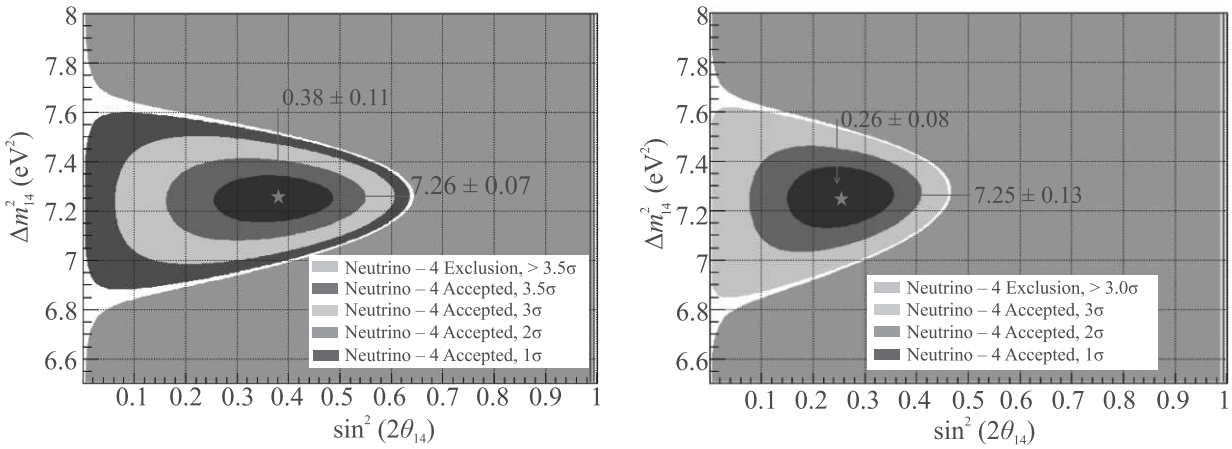


Рис. 3. (Цветной онлайн) Слева – центральная область с еще большим увеличением для случая обработки данных с разбиением энергетического спектра на интервалы по 500 кэВ. Справа – та же область для случая обработки данных с разбиением энергетического спектра на интервалы по 125 кэВ, 250 кэВ и 500 кэВ с усреднением трех выборок данных

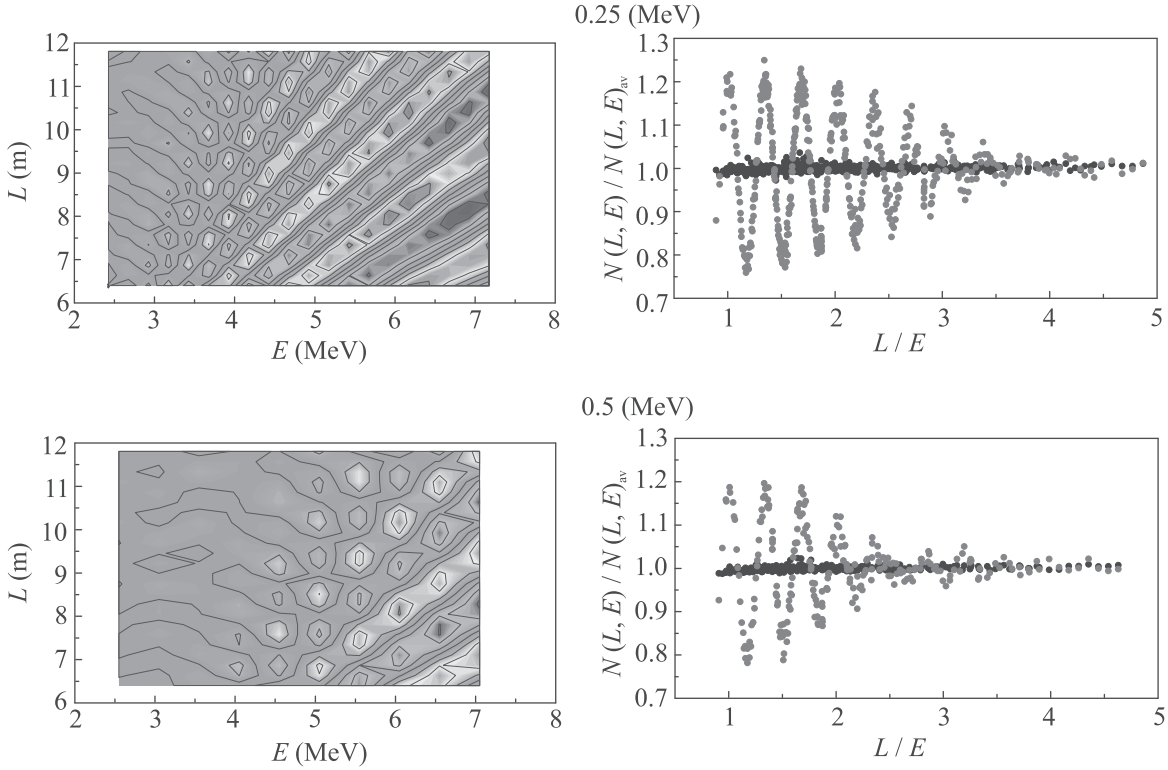


Рис. 4. (Цветной онлайн) Моделирование отношения $N_{ik}L_k^2/K^{-1}\sum N_{ik}L_k^2$ на плоскости E, L при разных энергетических разрешениях детектора $2\sigma = 250$ кэВ и $2\sigma = 500$ кэВ (слева), отношения $N_{ik}L_k^2/K^{-1}\sum N_{ik}L_k^2$ как зависимость от E/L (справа). Красные точки – наличие осцилляций, черные точки отсутствие осцилляций

ляций. Заметим, что энергетическое разрешение детектора определяет число наблюдаемых осцилляций, но не амплитуду наблюдаемых осцилляций. Кроме того, эффект осцилляций может быть выявлен только из построения зависимости экспериментального отношения $N_{ik}L_k^2/K^{-1}\sum N_{ik}L_k^2$ как функции L/E. Следует отметить, что суммирование элементов матрицы по энергии или расстоянию существенно умень-

шает возможность выявления эффекта осцилляций. Кроме того, измерения в диапазоне 6–9 м являются особенно важными, тогда как измерения в диапазоне 9–12 м не вносят существенный вклад в чувствительность эксперимента, но служат для правильной общей нормировки результатов.

7. Метод когерентного сложения результатов измерений. Как было отмечено ранее, эффект осцилляций может быть выявлен полноценно из построения зависимости экспериментального отношения $N_{ik}L_k^2/K^{-1}\sum N_{ik}L_k^2$ как функции L/E. Когерентное сложение данных с одинаковым отношением L/E позволяет напрямую продемонстрировать эффект осцилляций. Метод $\Delta\chi^2$, использованный ранее для сравнения экспериментальной E, L матрицы с расчетной матрицей, позволяет только обнаружить наличие осцилляций и выявить оптимальные параметры. Используя эти оптимальные параметры, мы строим экспериментальную зависимость отношения $N_{ik}L_k^2/K^{-1}\sum N_{ik}L_k^2$ от L/E и сравниваем ее с расчетной зависимостью. Снова используем метод $\Delta\chi^2$ и проверяем оптимальность параметров.

Детальный анализ экспериментальных данных был сделан, используя разбиения энергетического спектра на различные интервалы: по 125, 250 и 500 кэВ. Эта обработка данных имела целью избежать флуктуации окончательного результата при одной системе выборки данных. Для этой цели мы использовали 24 позиции по расстоянию (с интервалом 23 см) и различные варианты разбиения на энергетические интервалы: 9 энергетических интервалов (с шагом 0.5 МэВ), 18 энергетических интервалов (с шагом 0.25 МэВ) и 36 энергетических интервалов (с шагом 0.125 МэВ). Соответствующие матрицы содержали или 216, или 432, или 864 элемента. При построении зависимости $N_{ik}L_k^2/K^{-1}\sum N_{ik}L_k^2$ от отношения L/E производилось объединение соседних результатов по 8, 16 и 32 точки соответственно. Далее полученные L/E зависимости усреднялись и таким образом усреднялись флуктуации при различной выборке данных.

Для обработки данных с усреднением по интервалам: 125, 250 и 500 кэВ (черные квадраты) фитирование с приведенными параметрами дает критерий согласия 28 %, в то время как фитирование с константой дает критерий согласия только 3 %. Для гипотезы осцилляций мы получили значение $\chi^2/DOF = 20/17$, а для варианта без осцилляций – $\chi^2/DOF = 32/19$. Соответствующие уровни достоверности изображены на рис. 3 (справа).

На рисунке 5 показаны результаты обработки данных с усреднением (черные квадраты). Для сравнения представлены результаты обработки с интервалом 500 кэВ, соответствующим энергетическому разрешению детектора (синие треугольники). Можно видеть, что квадраты и треугольники статистически совместимы. И тот и другой набор точек может быть удовлетворительно описаны расчетной кривой с параметрами $\Delta m_{14}^2 \approx 7.25$ эВ^2, $\sin^2 2\theta_{14} \approx 0.26$. Для обработки данных с энергетическим интервалом 500 кэВ, соответствующим энергетическому разрешению детектора (синие треугольники) фитирование с этими параметрами дает критерий согласия 45 %, в то время как фитирование с константой (отсутствие осцилляций) дает критерий согласия всего 8 %. Для гипотезы осцилляций мы получили значение $\chi^2/\mathrm{DoF} = 17.1/17$, а для варианта без осцилляций – $\chi^2/\mathrm{DoF} = 30/19$.

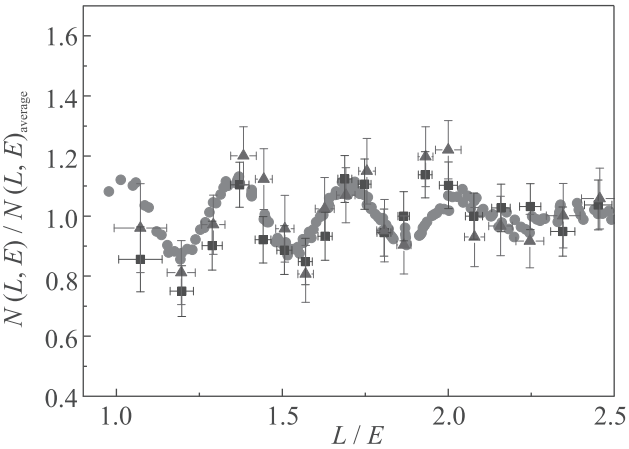


Рис. 5. (Цветной онлайн) Результаты обработки данных с энергетическим интервалом 500 кэВ (синие треугольники). Результаты обработки данных с усреднением результатов, полученных по интервалам: 125, 250 и 500 кэВ (черные квадраты). Ожидаемая зависимость при значениях параметров осцилляций $\Delta m_{14}^2 = 7.25$ эВ^2, $\sin^2 2\theta_{14} = 0.26$ (красные точки). По вертикальной оси указаны статистические ошибки, по горизонтальной оси для синих треугольников указан разброс восьми значений L/E отношения. Для данных с усреднением по интервалам: 125, 250 и 500 кэВ (черные квадраты) указан усредненный разброс L/E отношения

Из соображений надежности окончательного результата мы выбираем случай обработки данных с усреднением. В этом случае эффект осцилляций наблюдается в области $\Delta m_{14}^2 = (7.25 \pm 0.13)$ эВ^2 и $\sin^2 2\theta_{14} = 0.26 \pm 0.08$ со статистической достоверностью (3.2σ).

Проверка на возможные систематические эффекты была сделана, используя фон быстрых нейтронов от космического излучения. Дело в том, что быстрые

нейтроны имитируют процесс регистрации антинейтрино, так как протоны отдачи от быстрых нейтронов подменяют сигнал от позитрона. Чтобы провести проверку на систематические эффекты, нужно выключить поток антинейтрино (реактор) и провести такой же анализ данных. Это было сделано, и осцилляционная кривая исчезла. Таким образом, было показано отсутствие аппаратурных систематических эффектов.

8. Дополнительный анализ достоверности результата. Довольно часто обсуждается, что более строгие ограничения на достоверность результата могут быть с применением метода Фельдмана–Казинаса. В соответствии теоремой Вилкса метод $\Delta\chi^2$ можно успешно применять при наличии эффекта на уровне достоверности 3σ и больше. Результат обработки без учета систематических ошибок при выборке только с интервалом 500 кэВ составляет $\sin^2 2\theta_{14} = 0.38 \pm 0.11 (3.5\sigma)$, а при усреднении данных по трем выборкам $\sin^2 2\theta_{14} \approx 0.26 \pm 0.08 (3.2\sigma)$. Поскольку достоверность наблюдаемого нами эффекта превышает 3σ, мы не считаем обязательным применение метода Фельдмана–Казинса и предлагаем сделать другой дополнительный анализ наших данных.

Исходное распределение счета (ON – OFF) $= N_\nu$ во всем энергетическом диапазоне показано на рис. 6 (сверху). Оно представляет собой отклонение счета от среднего значения для разных серий измерений, которое в каждом случае нормировано на свою статистическую ошибку. Это позволяет объединить все измерения вместе с целью выявления дополнительного разброса данных кроме статистического. Верхний рисунок 6 демонстрирует нормальное распределение, определяемое практически статистикой. Это означает, что дополнительных нестабильностей, кроме изменений космического фона, мы не наблюдаем [25].

Мы сравниваем его с распределением, полученным для отношения $R_{ik}^{\exp}$ из того же набора данных. Оно, так же, как и распределение ON–OFF, нормировано на статистическую ошибку и представляет собой отклонение $R_{ik}^{\exp}$ от единицы. На рисунке 6 (снизу) показано распределение всех 216 точек по L/E диапазону от 0.9 до 4.7. Можно видеть, что распределение $R_{ik}^{\exp}$ уже отличается от нормального за счет эффекта осцилляций. Значение χ^2/DoF полученное при данном сравнении, составляет 25.9/16, что исключает возможность описания распределение отношения $R_{ik}^{\exp}$ такой функцией, поскольку достоверность такого описания составляет всего 5 %. Уширение распределения $R_{ik}^{\exp}$ должно возникнуть при наличии эффекта осцилляций.

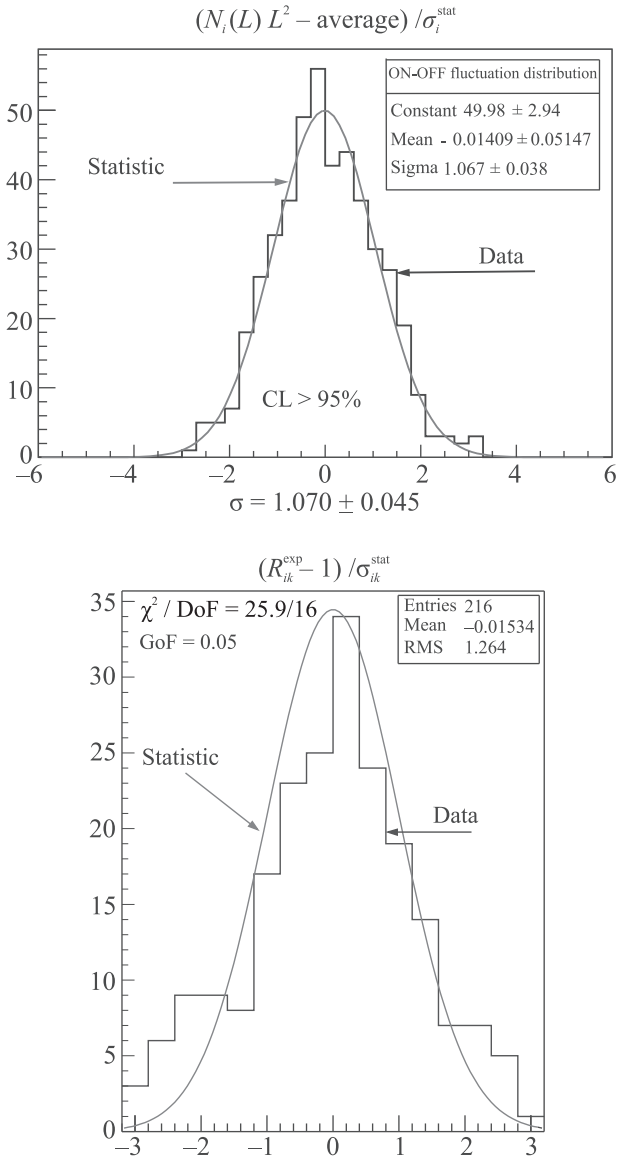


Рис. 6. (Цветной онлайн) Сверху – распределение счета ON – OFF во всем энергетическом диапазоне, нормированное на σ. Снизу – распределение $R_{ik}^{\exp}$ для всех 216 точек по L/E диапазону от 0.9 до 4.7, нормированное на σ

Подводя итоги, хотелось бы заметить, что эффект осцилляций проявляется при использовании трех методов обработки.

1. Метод $\Delta\chi^2$ на плоскости $(\sin^2 2\theta_{14}, \Delta m_{14}^2)$.

2. Метод когерентного сложения по переменной L/E.

3. Анализ распределения $R_{ik}^{\exp}$ на отличие от нормального распределения из-за эффекта осцилляций.

9. Систематические ошибки эксперимента. Одна из возможных систематических ошибок параметра осцилляций Δm_{14}^2 определяется точностью

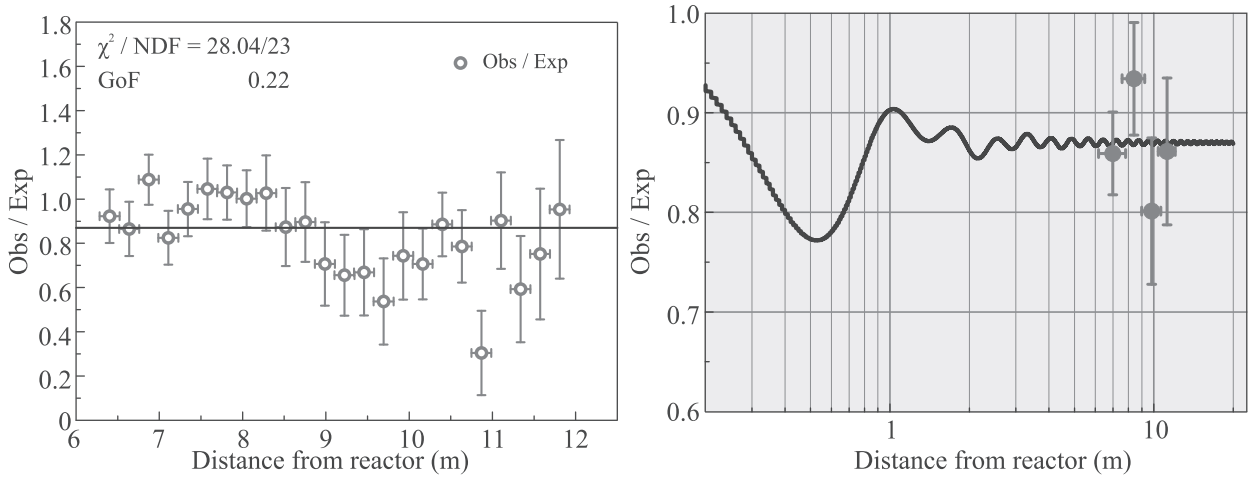


Рис. 7. (Цветной онлайн) Слева – зависимость потока антинейтрино от расстояния до центра активной зоны реактора, нормированная на закон A/L^2 с учетом эффекта дефицита из-за осцилляций ($1 - 1/2\sin^2 2\theta_{14} = 0.87$). Отношение Obs/Exp по оси ординат означает отношение потока антинейтрино с осцилляциями к потоку без осцилляций. Справа – осцилляционная кривая на самых малых расстояниях, рассчитанная для $\Delta m^2_{14} = 7.25$ и $\sin^2 2\theta_{14} = 0.26$ и результаты измерений в диапазоне 6–12 м. Красные точки – данные эксперимента Нейтрино-4

энергетической калибровки детектора, которая оценивается как ± 250 кэВ. Относительная точность отношения L/E определяется относительной точностью измерения энергии, так как относительная точностью измерения расстояния значительно лучше. Относительная точность измерения энергии в наиболее статистической части, измеряемого нейтринного спектра 3–4 МэВ составляет $\pm 8\,\%$. Поэтому возможная систематическая ошибка параметра Δm^2_{14} составляет $0.6\,\text{эВ}^2$ $\delta(\Delta m^2)_{\text{syst1}} \approx 0.6\,\text{эВ}^2$. Другая систематическая ошибка в определении параметра Δm^2_{14} может возникать при обработке данных методом χ^2 из-за возникновения дополнительных областей (сателлитов) вокруг оптимального значения $\Delta m^2_{14} \approx 7.25\,\text{эВ}^2$. Ближайшие области находятся при значениях 5.6 и $8.8\,\text{эВ}^2$. Однако их вероятность появления такого значения не превышает $9\,\%$. Поэтому возможную систематическую ошибку можно оценить как $\delta(\Delta m^2)_{\text{syst2}} \approx 0.9\,\text{эВ}^2$. Таким образом, суммарная систематическая ошибка Δm^2_{14} составляет $\delta(\Delta m^2)_{\text{syst}} \approx 1.08\,\text{эВ}^2$.

$$\Delta m^2_{14} = (7.25 \pm 0.13_{\text{st}} \pm 1.08_{\text{syst}})\,\text{эВ}^2 = (7.25 \pm 1.09)\,\text{эВ}^2.$$

Систематическая ошибка параметра $\sin^2 2\theta_{14}$ может возникать при получении оптимального значения $\sin^2 2\theta_{14}$ методом χ^2. Ранее представленный анализ показал, что такое отклонение возможно. Оно было устранено более детальной обработкой с использованием разных энергетических интервалов. Этот анализ с разными энергетическими интервалами был расширен. В результате корень среднеквадратичного отклонения по выборкам не превышает 0.05, которое следует рассматривать как дополнительную систематическую ошибку параметра $\sin^2 2\theta_{14}$. Таким образом, $\delta(\sin^2 2\theta_{14})_{\text{syst}} \approx 0.05$, тогда параметр смешивания: $\sin^2 2\theta = 0.26 \pm 0.08_{\text{stat}} \pm \pm 0.05_{\text{syst}}$. Итак, уровень статистической достоверности составляет 3.2σ, а квадратичное сложение статистической и систематической ошибки дает следующий результат: $\sin^2 2\theta = 0.26 \pm 0.09$.

10. Зависимость потока антинейтрино от реактора в диапазоне 6–12 м. Результаты измерений разности счета при включенном и выключенном реакторе показаны на рис. 7 (слева) в виде нормированной на закон A/L^2 зависимости антинейтринного потока от расстояния до центра реактора. При этой нормировке нужно учитывать то обстоятельство, что уже на расстоянии 6 м от активной зоны реактора наблюдается усреднение эффекта осцилляций для интеграла от энергетического спектра. Это приводит к хорошо известному эффекту дефицита нейтринного потока, который равен $1 - 1/2\sin^2 2\theta_{14}$ или 0.87 для $\sin^2 2\theta_{14} = 0.26$. Таким образом, не проводя абсолютных измерений потока антинейтрино от реактора, мы знаем размер дефицита на больших расстояниях, принимая гипотезу осцилляций. Фитирование экспериментальной зависимости константой дает удовлетворительный результат. Критерий согласия имеет значение $22\,\%$. Поправки на конечные размеры активной зоны реактора и секций детектора пренебрежимо малы – $0.3\,\%$, поправками на разницу между осью движения детектора и направлением на центр

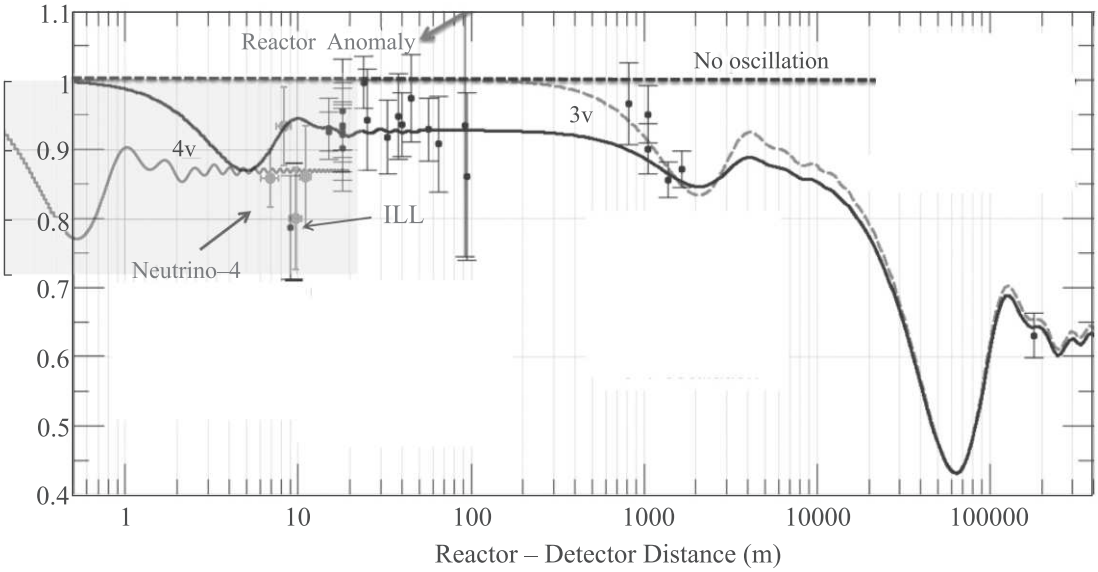


Рис. 8. (Цветной онлайн) Реакторная антинейтринная аномалия [30] с добавлением осцилляционной кривой, полученной в эксперименте Нейтрино-4. Зависимости отношения измеренного потока к ожидаемому от расстояния. Прямая черная пунктирная линия – отсутствие осцилляций; серая пунктирная линия – кривая осцилляций в модели трех нейтрино; черная сплошная линия – кривая осцилляций в модели четырех нейтрино с одним стерильным состоянием. Черная кривая на желтом фоне Neutrino-4 – результат эксперимента Нейтрино-4; ILL – отношение полученное в эксперимента на реакторе ILL. Reactor Antineutrino Anomaly – результаты других реакторных нейтринных экспериментов с короткой (до 100 м) базой

активной зоны реактора также можно пренебречь, они составляют приблизительно 0.6 %. Поправки на сигналы реакторных быстрых нейтронов составляют приблизительно 3 %.

На рисунке 7 справа показана зависимость от расстояния, начиная от активной зоны реактора, для интеграла от энергетического спектра потока антинейтрино, рассчитанная для $\Delta m^2_{14} = 7.25$ и $\sin^2 2\theta_{14} = 0.26$. Четыре экспериментальные точки на этой зависимости соответствуют интервалам: 6–7.5 м, 7.5–9 м, 9–10.5 м и 10.5–12 м. Их положение по оси ординат есть $1 - 1/2 \sin^2 2\theta_{14} = 0.87$, что отражает эффект дефицита для интегрального спектра.

11. Сравнение результатов эксперимента Нейтрино-4 с реакторной и галлиевой аномалией. В эксперименте Нейтрино-4 измеряется значение параметра осцилляций $\sin^2 2\theta_{14}$, которое вдвое больше, чем дефицит потока антинейтрино от реактора на больших расстояниях. Для сравнения результатов эксперимента Нейтрино-4 с реакторной и галлиевой аномалией значение параметра осцилляций $\sin^2 2\theta_{14}$ может быть пересчитано в дефицит, как, впрочем, и наоборот. Мы будем в дальнейшем проводить сравнение в единицах параметра осцилляций $\sin^2 2\theta_{14}$.

Рисунок 8 демонстрирует знаменитую осцилляционную кривую реакторных антинейтрино и осцилляционную кривую, полученную в эксперименте Нейтрино-4 с параметрами $\sin^2 2\theta = 0.26 \pm 0.09$ (2.9σ). Эффект дефицита нейтрино, называемый галлиевой аномалией (ГА) [8, 9], составляет $\sin^2 2\theta_{14} \approx \approx 0.32 \pm 0.10$ (3.2σ). Результат измерений, формирующий реакторную антинейтринную аномалию (РАА) [27–29] составляет $\sin^2 2\theta_{14} \approx 0.13 \pm 0.05$ (2.6σ). Объединение этих результатов дает оценку на угол смешивания $\sin^2 2\theta_{14} \approx 0.19 \pm 0.04$ (4.6σ).

12. Сравнение с результатами других экспериментов, проводимых на исследовательских и промышленных реакторах. Рисунок 9 (слева) иллюстрирует чувствительности эксперимента Нейтрино-4 и других экспериментов DANSS [17], NEOS [18], PROSPECT [19] и STEREO [20]. В экспериментах, проводимых на промышленных реакторах, чувствительность к осцилляциям с большими значениями параметра Δm^2_{14} существенно подавляется из-за большого размера активной зоны реактора. Эксперимент Нейтрино-4 имеет ряд преимуществ в чувствительности к осцилляциям при больших значениях параметра Δm^2_{14} благодаря компактному ядру реактора, возможности проводить измерения на малых расстояниях от реактора и широкому диапазону передвижений детектора.

Следующими по чувствительности к большим значениям параметра Δm^2_{14} являются эксперименты

PROSPECT и STEREO. На данный момент в этих экспериментах получена чувствительность в два раза меньшая, чем в эксперименте Нейтрино-4. В этих экспериментах недавно был начат набор данных, поэтому возможно наш результат получит подтверждение при продолжении этих экспериментов. Эксперимент BEST, начатый в августе 2019 г. в BNO, имеет хорошую чувствительность в области $\Delta m^2_{14} > 5\,\text{эВ}^2$ [22].

Следует отметить, что метод когерентного сложения результатов по параметру L/E является необходимым для демонстрации реального эффекта осцилляций. Пока метод когерентного сложения результатов по параметру L/E на коротких расстояниях был активно использован только в эксперименте Нейтрино-4. На рисунке 9 (справа) показано сравнение плоскостей значений $(E,\, L)$ в экспериментах Нейтрино-4, STEREO и PROSPECT. Это может определять разницу в чувствительность между этими экспериментами.

13. Структура нейтринной модели $3+1$ и представление вероятности различных осцилляций. Для сопоставления с мюонными экспериментами напомним структуру нейтринной модели $3+1$ и представление вероятности различных осцилляций.

$$\begin{bmatrix} \nu_e \\ \nu_\mu \\ \nu_\tau \\ \nu_s \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} U_{e1} & U_{e2} & U_{e3} & U_{e4} \\ U_{\mu1} & U_{\mu2} & U_{\mu3} & U_{\mu4} \\ U_{\tau1} & U_{\tau2} & U_{\tau3} & U_{\tau4} \\ U_{s1} & U_{s2} & U_{s3} & U_{s4} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \nu_1 \\ \nu_2 \\ \nu_3 \\ \nu_4 \end{bmatrix}$$

$$|U_{e4}|^2 = \sin^2(\theta_{14})$$
$$|U_{\mu4}|^2 = \sin^2(\theta_{24}) \cdot \cos^2(\theta_{14})$$
$$|U_{\tau4}|^2 = \sin^2(\theta_{34}) \cdot \cos^2(\theta_{24}) \cdot \cos^2(\theta_{14})$$

$$P_{\nu_e\nu_e} = 1 - 4|U_{e4}|^2(1-|U_{e4}|^2)\sin^2\left(\frac{\Delta m^2_{14}L}{4E_{\nu_e}}\right) = 1 - \sin^2 2\theta_{ee}\sin^2\left(\frac{\Delta m^2_{14}L}{4E_{\nu_e}}\right)$$

$$P_{\nu_\mu\nu_\mu} = 1 - 4|U_{\mu4}|^2(1-|U_{\mu4}|^2)\sin^2\left(\frac{\Delta m^2_{14}L}{4E_{\nu_\mu}}\right) = 1 - \sin^2 2\theta_{\mu\mu}\sin^2\left(\frac{\Delta m^2_{14}L}{4E_{\nu_\mu}}\right)$$

$$P_{\nu_\mu\nu_e} = 4|U_{e4}|^2|U_{\mu4}|^2\sin^2\left(\frac{\Delta m^2_{14}L}{4E_{\nu_e}}\right) = \sin^2 2\theta_{\mu e}\sin^2\left(\frac{\Delta m^2_{14}L}{4E_{\nu_e}}\right)$$

$$\sin^2 2\theta_{ee} \equiv \sin^2 2\theta_{14}$$

$$\sin^2 2\theta_{\mu\mu} = 4\sin^2\theta_{24}\cos^2\theta_{14}(1-\sin^2\theta_{24}\cos^2\theta_{14}) \approx \sin^2 2\theta_{24}$$

$$\sin^2 2\theta_{\mu e} = 4\sin^2\theta_{14}\sin^2\theta_{24}\cos^2\theta_{14} \approx \frac{1}{4}\sin^2 2\theta_{14}\sin^2 2\theta_{24}.$$

Соотношения между параметрами различных осцилляций, необходимые для сравнительного анализа результатов экспериментов, представленных ниже (рис. 10 и 11).

Важно отметить, что амплитуды электронных и мюонных осцилляций в процессах исчезновения определяют амплитуду $\sin^2 2\theta_{\mu e}$ в процессе появления электронных нейтрино в пучке мюонных нейтрино. Это важное соотношение для экспериментальной проверки модели $3+1$.

Эксперименты, в которых обнаружены эффекты, указывающие на процесс осцилляций в стерильное нейтрино это Нейтрино-4, реакторная аномалия, галлиевая аномалия, MiniBooNE, LSND и IceCube.

14. Сопоставление результатов эксперимента Нейтрино-4 с результатами эксперимента IceCube. На рисунке 10 представлено сопоставление результатов эксперимента Нейтрино-4 с результатами эксперимента IceCube. Лучшие значения подгонки параметров осцилляций в эксперименте IceCube [31] составляют:

$$\Delta m^2_{14} = 4.47^{+3.53}_{-2.08}\,\text{эВ}^2,$$
$$\sin^2(2\theta_{24}) = 0.10^{+0.10}_{-0.07}.$$

Значение Δm^2_{14} из обоих экспериментов согласуются в пределах одного стандартного отклонения, а значения $\sin^2 2\theta_{14}$ и $\sin^2 2\theta_{24}$ согласуются в пределах 1.3σ, хотя модель $3+1$ этого не требует.

15. Сопоставление результатов эксперимента Нейтрино-4 с результатами ускорительных экспериментов MiniBooNE и LSND. Кроме того, представляет интерес сопоставление результатов эксперимента Нейтрино-4 с ускорительными экспе-

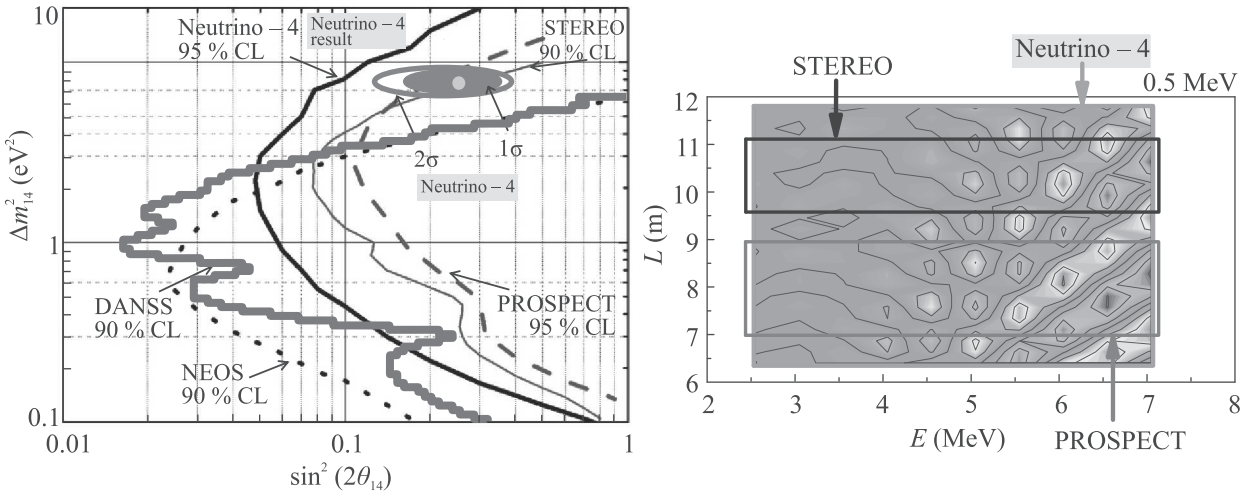


Рис. 9. (Цветной онлайн) Слева – сравнение результатов эксперимента Нейтрино-4 с другими экспериментами (линиями обозначены области чувствительности различных экспериментов). Справа – сравнение плоскостей параметров (E, L) экспериментов Нейтрино-4, STEREO и PROSPECT

риментами (LSND [1] и MiniBooNE [2]). Используя данные этих экспериментов [32], мы провели сравнение (рис. 11) их результатов с результатами эксперимента Нейтрино-4 на плоскости $\sin^2 2\theta_{\mu e}$ и Δm^2_{14}. В экспериментах MiniBooNE и LSND изучается процесс, который происходит во втором порядке по стерильному нейтрино – появление электронного нейтрино из мюонного нейтрино ($\nu_\mu \to \nu_e$) через стерильное нейтрино. Сопоставление между $\sin^2 2\theta_{\mu e}$ из экспериментов MiniBooNE и LSND и $\sin^2 2\theta_{14}$ из эксперимента Нейтрино-4 может быть сделано, используя результат эксперимента IceCube: $\sin^2 2\theta_{24} \approx 0.03 \div 0.2$. Значения $\sin^2 2\theta_{\mu e}$ и $\sin^2 2\theta_{24}$, $\sin^2 2\theta_{14}$ связаны следующим образом, $\sin^2 2\theta_{\mu e} \approx \approx \frac{1}{4}\sin^2 2\theta_{14}\sin^2 2\theta_{24}$.

Расчетное значение $\sin^2 2\theta_{\mu e}$ из экспериментов Нейтрино-4 и IceCube составляет $\sin^2 2\theta_{\mu e} \approx 0.002 \div \div 0.013$ и согласуется со значением $\sin^2 2\theta_{\mu e} \approx 0.002 \div \div 0.006$ из экспериментов MiniBooNE и LSND. Таким образом, в пределах имеющейся точности значения углов смешивания экспериментов MiniBooNE и LSND, Нейтрино-4 и IceCube согласуются в рамках модели $3+1$. Сопоставление результатов эксперимента Нейтрино-4 с результатами ускорительных экспериментов MiniBooNE и LSND на плоскости $\sin^2 2\theta_{\mu e}$ и Δm^2_{14}, представленное на рис. 11, показывает, что в области больших Δm^2_{14} имеется локальный минимум в распределении $\Delta\chi^2$, который совпадает с областью минимума $\Delta m^2_{14} \approx \approx 7.25\,\text{эВ}^2$ в распределении $\Delta\chi^2$ для эксперимента Нейтрино-4.

16. Сравнение с экспериментом KATRIN по измерению массы нейтрино. Из значений параметров осцилляций, полученных в эксперименте Нейтрино-4 можно сделать оценку на массу электронного нейтрино, используя общеизвестные формулы для нейтринной модели [33, 34] с расширением на модель $3+1$:

$$m^{\text{eff}}_{\nu_e} = \sqrt{\sum m_i^2 |U_{ei}|^2},$$

$$\sin^2 2\theta_{14} = 4|U_{14}|^2(1-|U_{14}|^2),$$

$$|U_{14}|^2 \ll 1; \quad |U_{14}|^2 \approx \frac{1}{4}\sin^2 2\theta_{14}.$$

Ограничения на сумму масс активных нейтрино $\sum m_\nu = m_1 + m_2 + m_3$ из космологии находятся в диапазоне $0.54 \div 0.11\,\text{эВ}$ [35]. При этом зная, что $\Delta m^2_{14} \approx 7.25\,\text{эВ}^2$, можно написать $m_4^2 \approx 7.25\,\text{эВ}$, а m_1^2, m_2^2, $m_3^2 \lll m_4^2$. Таким образом, эффективная масса элекронного нейтрино может быть вычислена по формуле:

$$m^{\text{eff}}_{\nu_e} \approx \sqrt{m_4^2|U_{e4}|^2} \approx \frac{1}{2}\sqrt{m_4^2 \sin^2 2\theta_{14}}.$$

При более точном рассмотрении данного приближения с использованием матрицы PMNS верхний предел на точность результата не превышает 10 %.

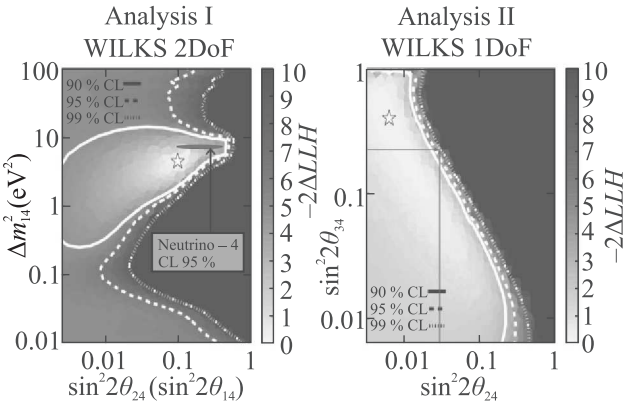


Рис. 10. (Цветной онлайн) Сопоставление результатов эксперимента Нейтрино-4 с результатами эксперимента IceCube. На рисунке слева выбрана единая шкала углов смешивания. Результат Нейтрино-4 представлен в соответствии со значением $\sin^2 2\theta_{14} = 0.26$

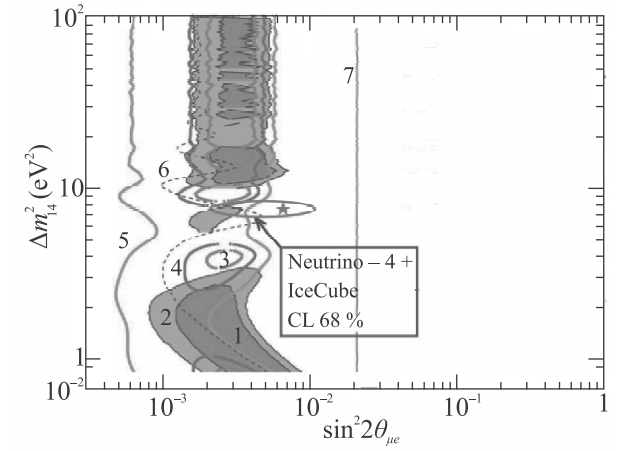


Рис. 11. (Цветной онлайн) Сравнение результатов эксперимента Нейтрино-4 с результатами экспериментов на ускорителе MiniBooNE и LSND на плоскости параметров $\sin^2 2\theta_{\mu e}$ и Δm^2_{14} и проверка соотношения $\sin^2 2\theta_{\mu e} \approx \frac{1}{4}\sin^2 2\theta_{14}\sin^2 2\theta_{24}$. *1* – LSND 90 % CL; *2* – LSND 99 % CL; *3* – MiniBooNE 99 % CL; *4* – MiniBooNE 3σ CL; *5* – MiniBooNE 4σ CL; *6* – KARMEN2 90 % CL; *7* – OPERA 90 % CL

Здесь необходимо сделать небольшое обсуждение в связи с известными ограничениями на число типов нейтрино и на сумму масс активных нейтрино из космологии.

В зависимости от масштаба масс стерильные нейтрино могут оказывать влияние на развитие Вселенной и быть ответственными за барионную асимметрии Вселенной и явление темной материи [36]. Однако для стерильных нейтрино с малой массой и углом смешивания можно допустить существование стерильного нейтрино, которое не оказывает существенного влияния на космологию [36]. Такие стерильные нейтрино практически не термализуются в первичной плазме и покидают ее на ранней стадии.

Исходя из вышесказанного, можно сделать оценку на массу стерильного нейтрино: $m_4 = (2.68 \pm \pm 13)$ эВ. При параметрах $\sin^2 2\theta_{14} \approx 0.19 \pm 0.04\,(4.6\sigma)$, полученных при объединении результатов эксперимента Нейтрино-4, реакторной и галлиевой аномалии и, что самое главное, при значении $\Delta m^2_{14} \approx \approx (7.2 \pm 1.09)$ эВ^2, полученном впервые в эксперименте Нейтрино-4, можно сделать оценку на массу электронного нейтрино: $m^{\rm eff}_{\nu_e} = (0.58 \pm 0.09)$ эВ. Вычисленная масса нейтрино не противоречит ограничению на массу нейтрино $m^{\rm eff}_{\nu_e} \leq 1.1$ эВ 90 % CL, полученному в эксперименте KATRIN [37]. Более того, результаты определения параметров стерильного нейтрино делают возможным предсказать значение, которое может быть получено в эксперименте KATRIN. На рисунке 12 [38] показаны ограничения на стерильное нейтрино из эксперимента KATRIN на уровне достигнутой точности и перспективы ее увеличения.

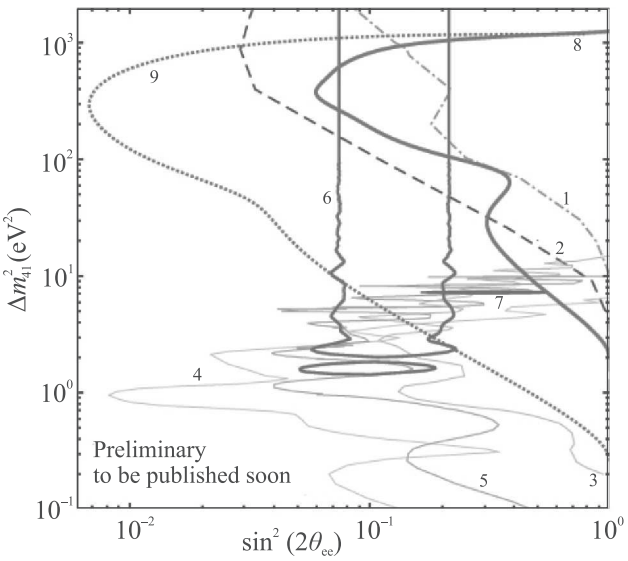


Рис. 12. (Цветной онлайн) Ограничения на параметры осцилляций из эксперимента KATRIN, а также из других экспериментов: *1* – Mainz 95 % CL (розовая штрих-пунктирная линия); *2* – Troitsk 95 % CL (черная пунктирная); *3* – PROSPECT 95 % CL (голубая сплошная); *4* – DANSS 95 % CL (серая сплошная); *5* – STEREO 95 % CL (оранжевая сплошная); *6* – реакторная + галлиевая аномалии 95 % CL (зеленая сплошная); *7* – Нейтрино-4 2σ (красная сплошная); *8* – KATRIN 95 % CL (голубая сплошная жирная); *9* – ожидаемая чувствительность KATRIN 95 % CL (голубая короткий пунктир)

Таким же образом, привлекая данные эксперимента IceCube о $\sin^2 2\theta_{24}$, может быть сделана оценка на массу мюонного нейтрино: $m^{\text{eff}}_{\nu_\mu} = (0.42 \pm 0.24)$ эВ.

Наконец, используя верхний предел на $\sin^2 2\theta_{34} \leq 0.21$, можно получить верхний предел на массу тау нейтрино: $m_\tau \leq 0.65$ эВ.

17. Сравнение с экспериментами по измерению массы нейтрино из двойного без нейтринного бета распада. В экспериментах по двойному бета распаду майорановская масса нейтрино определяется следующим соотношением:

$$m(0\nu\beta\beta) = \sum_{i=1}^{4} |U_{ei}|^2 m_i.$$

Это соотношение для модели 3+1 и $m_1, m_2, m_3 \ll m_4$ может быть упрощено: $m(0\nu\beta\beta) \approx m_4 U_{14}^2$. Численный результат из этого соотношения представлен ниже.

$$m(0\nu\beta\beta) = (0.13 \pm 0.03)\,\text{эВ}.$$

Лучшие ограничения на майорановскую массу получены в эксперименте GERDA [39]. В этих экспериментах измеряется период полураспада изотопа, который зависит от майорановской массы следующим образом:

$$1/T^{0\nu}_{1/2} = g_A^4 G^{0\nu} |M^{0\nu}|^2 \frac{\langle m_{\beta\beta}\rangle^2}{m_e^2}.$$

Верхний предел на период полураспада дает верхний предел на майорановскую массу:
Нижний предел для $T^{0\nu}_{1/2} > 1.8 \cdot 10^{26}$ лет (90 % CL).
Верхний предел для $m_{\beta\beta} < [80 - 182]$ мэВ.

Дальнейшее улучшение точности эксперимента по двойному бета распаду может дать обнаружение майорановской массы или закрытие майораовского нейтрино. Следует заметить, что результаты зависят от иерархии нейтринных масс.

18. PMNS матрица в модели $3+1$. Матрица PMNS для четырех состояний вместе со стерильным нейтрино, параметры которого определены в нашем эксперименте Нейтрино-4 в экспериментах по реакторной и галлиевой аномалии, а также в эксперименте IceCube, показана ниже:

$$U^{(3+1)}_{\text{PMNS}} =$$

$$= \begin{pmatrix} 0.824^{+0.007}_{-0.008} & 0.547^{+0.011}_{-0.011} & 0.147^{+0.003}_{-0.003} & 0.224^{+0.025}_{-0.025} \\ 0.409^{+0.036}_{-0.060} & 0.634^{+0.022}_{-0.065} & 0.657^{+0.044}_{-0.014} & 0.160^{+0.08}_{-0.05} \\ 0.392^{+0.025}_{-0.048} & 0.547^{+0.056}_{-0.028} & 0.740^{+0.012}_{-0.048} & < 0.229 \\ < 0.24 & < 0.30 & < 0.26 & > 0.93 \end{pmatrix}.$$

Ограничения на значения U_{si} получены из соотношений унитарности для столбцов при условии, что сумма квадратов всех четырех элементов столбца не превышает 1 более, чем на одно стандартное отклонение. Схема смешивания нейтринных флейворов со стерильным нейтрино для прямой и обратной иерархии масс представлена ниже (рис. 13).

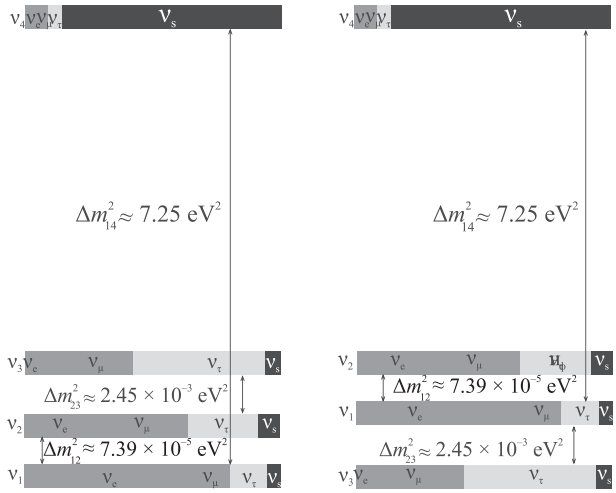


Рис. 13. (Цветной онлайн) Схема смешивания нейтринных флейворов со стерильным нейтрино для прямой (слева) и обратной (справа) иерархии масс

19. Заключение. Результаты анализа данных эксперимента Нейтрино-4 и сравнения с другими экспериментами по поиску стерильного нейтрино можно подытожить несколькими выводами.

1. Область реакторной и галлиевой аномалий с параметрами $\Delta m^2_{14} < 3$ эВ^2 и $\sin^2 2\theta_{14} > 0.1$ исключена с достоверностью больше 99.7 % ($> 3\sigma$).

2. Однако мы наблюдаем эффект осцилляций в области параметров $\Delta m^2_{14} \approx (7.25 \pm 1.09)$ эВ^2 и $\sin^2 2\theta = 0.26 \pm 0.08_{\text{stat}} \pm 0.05_{\text{syst}}$.

3. Полученный результат можно сравнить с результатами других экспериментов по поиску стерильного нейтрино. Существует 5 типов экспериментов, в которых обнаружены эффекты, указывающие на процесс осцилляций в стерильное нейтрино:

а) в эксперименте Нейтрино-4;

б) в целом ряде реакторных экспериментов, так называемая реакторная аномалия;

в) в экспериментах с источником нейтрино на основе Cr-51 (галлиевая аномалия);

г) в ускорительных экспериментах MiniBooNE и LSND;

д) в эксперименте IceCube.

В таблице 1 приведены результаты экспериментов: реакторной аномалии, Нейтрино-4 и галлиевой аномалии. Распределения значений параметра

$\sin^2 2\theta_{14}$, соответствующего этим экспериментам показаны на рис. 14.

Таблица 1. Результаты экспериментов: реакторной аномалии, Нейтрино-4 и галлиевой аномалии

Реакторная аномалия	Нейтрино-4	Галлиевая аномалия
0.13 ± 0.05 (2.6σ)	0.26 ± 0.09 (2.9σ)	0.32 ± 0.10 (3.2σ)
	0.29 ± 0.07 (4.3σ)	
0.19 ± 0.04 (4.6σ)		

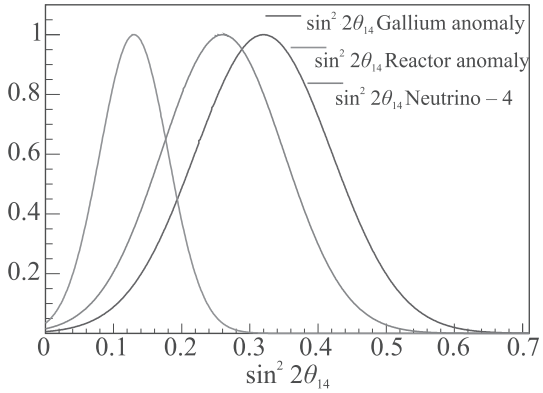


Рис. 14. (Цветной онлайн) Распределения для значений $\sin^2 2\theta_{14}$ из ГА, РАА и Нейтрино-4

4. Объединение этих результатов дает оценку на угол смешивания $\sin^2 2\theta_{14} \approx 0.19 \pm 0.04$ (4.6σ). Справедливость объединения результата эксперимента Нейтрино-4 и результата реакторной аномалии может вызвать вопросы, однако разность этих результатов 0.13 ± 0.09 составляет всего лишь 1.4σ и, кроме того, ошибка результата реакторной аномалии не включает систематическую ошибку реакторных расчетов, которые до сих пор обсуждаются.

5. Сопоставление результатов эксперимента Нейтрино-4 с результатами эксперимента IceCube указывает на возможное согласование параметра осцилляций эксперимента Нейтрино-4 $\Delta m^2_{14} \approx 7\,\text{эВ}^2$ и параметра осцилляций эксперимента IceCube $\Delta m^2_{14} \approx 4.5\,\text{эВ}^2$ в пределах имеющейся точности эксперимента IceCube.

6. Сопоставление результатов эксперимента Нейтрино-4 и эксперимента IceCube с результатами ускорительных экспериментов MiniBooNE и LSND на плоскости $\sin^2 2\theta_{\mu e}$ и Δm^2_{14} также указывает на возможное совпадение параметра осцилляций $\Delta m^2_{14} \approx 7\,\text{эВ}^2$. Расчетное значение $\sin^2 2\theta_{\mu e}$ из экспериментов Нейтрино-4 и IceCube составляет $\sin^2 2\theta_{\mu e} \approx 0.002 \div 0.013$ и согласуется со значением $\sin^2 2\theta_{\mu e} \approx 0.002 \div 0.006$ из экспериментов MiniBooNE и LSND.

7. Наконец, из анализа результатов эксперимента Нейтрино-4 и выше обсуждавшихся экспериментов можно сделать вывод о возможности существования стерильного нейтрино с параметрами $\Delta m^2_{14} \approx \approx (7.25 \pm 1.09)\,\text{эВ}^2$ и $\sin^2 2\theta_{14} \approx 0.19 \pm 0.04$ (4.6σ). При этом полагая, что $m^2_4 \approx \Delta m^2_{14}$, можно сделать оценку на массу стерильного нейтрино: $m_4 = (2.68 \pm 0.13)\,\text{эВ}$.

8. Из этих значений параметров осцилляций можно сделать оценку на массу электронного нейтрино: $m^{\text{eff}}_{\nu_e} = (0.58 \pm 0.09)\,\text{эВ}$.

9. Используя оценку на $\sin^2 2\theta_{24}$ из эксперимента IceCube и $\Delta m^2_{14} \approx (7.25 \pm 1.09)\,\text{эВ}^2$ из эксперимента Нейтрино-4, можно сделать оценку на массу мюонного нейтрино: $m^{\text{eff}}_{\nu_\mu} = (0.42 \pm 0.24)\,\text{эВ}$, а верхний предел на $\sin^2 2\theta_{34} \leq 0.21$ позволяет оценить верхний предел на массу тау нейтрино: $m^{\text{eff}}_{\nu_\tau} \leq 0.65\,\text{эВ}$.

Иллюстрация оценок на массы электронного нейтрино, мюонного нейтрино, тау нейтрино и стерильного нейтрино представлена на рис. 15. Можно видеть, что стерильное нейтрино определяет массы остальных нейтрино посредством углов смешивания θ порядка $0.1 \div 0.2$ и меньше.

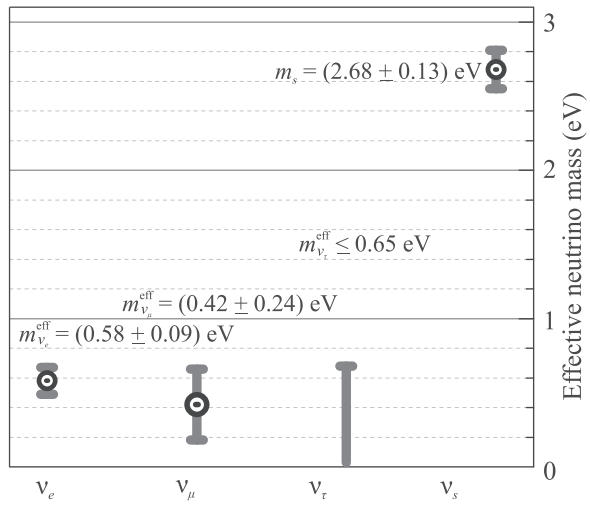


Рис. 15. (Цветной онлайн) Оценки на массы нейтрино

Следует заметить, что сумма эффективных масс активных нейтрино $m^{\text{eff}}_{\nu_e} + m^{\text{eff}}_{\nu_\mu} + m^{\text{eff}}_{\nu_\tau}$ не имеет прямого отношения к космологическим оценкам на сумму масс $m_1 + m_2 + m_3$.

10. Представлена матрица PMNS для четырех состояний вместе со стерильным нейтрино, параметры которого определены в нашем эксперименте Нейтрино-4, в экспериментах по реакторной и галлиевой аномалии, а также в эксперименте IceCube.

Для окончательного подтверждения существования стерильного нейтрино требуется получение результата на уровне достоверности 5σ. Мы планируем создание второй нейтринной лаборатории на реакторе СМ-3 и нового детектора с чувствительностью, увеличенной в три раза.

Авторы выражают благодарность Российскому научному фонду (проект # 20-12-00079). Авторы благодарны М. В. Данилову, В. Б. Бруданину, В. Г. Егорову, Ю. А. Камышкову, В. А. Щегельскому, В. В. Синеву, Д. С. Горбунову и особенно Ю. Г. Куденко за полезные обсуждения. Значительный вклад в данное исследование внесла поставка жидкого сцинтиллятора из лаборатории, возглавляемой профессором Джун Сяо (Институт физики высоких энергий, Пекин, Китай).

1. A. Aguilar, L. B. Auerbach, R. L. Burman et al. (LSND Collaboration), Phys. Rev. D **64**, 112007 (2001); hep-ex/0104049.
2. A. Aguilar-Arevalo, B. C. Brown, L. Bugel et al. (MiniBooNE Collaboration), Phys. Rev. Lett. **110**, 161801 (2013); 1207.4809.
3. B. Armbruster, I. M. Blair, B. A. Bodmann et al. (KARMEN Collaboration), Phys. Rev. D **65**, 112001 (2002).
4. P. Astier, D. Autiero, A. Baldisseri et al. (NOMAD Collaboration), Phys. Lett. B **570**, 19 (2003); hep-ex/0306037.
5. M. Antonello, B. Baibussinov, P. Benetti et al. (ICARUS Collaboration), Eur. Phys. J. C **73**(3), 2345 (2013); 1209.0122.
6. L. Borodovsky, C. Y. Chi, Y. Ho et al. (Collaboration), Phys. Rev. Lett. **68**, 274 (1992).
7. N. Agafonova, A. Aleksandrov, A. Anokhina et al. (OPERA Collaboration), JHEP **07**, 004 (2013); 1303.3953 [Addendum: JHEP **07**, 085 (2013)].
8. W. Hampel, G. Heusser, J. Kiko et al. (GALLEX Collaboration), Phys. Lett. B **420**, 114 (1998).
9. J. Abdurashitov, V. N. Gavrin, S. V. Girin et al. (SAGE Collaboration), Phys. Rev. C **59**, 2246 (1999); hep-ph/9803418.
10. Y. Declais, H. de Kerret, B. Lefiévre, M. Obolensky, A. Etenko, Yu. Kozlov, I. Machulin, V. Martemianov, L. Mikaelyan, M. Skorokhvatov, S. Sukhotin, and V. Vyrodov, Phys. Lett. B **338**, 383 (1994).
11. B. Achkar, R. Aleksan, M. Avenier, G. Bagieu et al. (Collaboration), Nucl. Phys. B **434**, 503 (1995).
12. G. S. Vidyakin, V. N. Vyrodov, Yu. V. Kozlov, A. V. Martemyanov, V. P. Martemyanov, A. N. Odinokov, S. V. Sukhotin, V. G. Tarasenkov, E. V. Turbin, S. G. Tyurenkov, S. V. Khalturtsev, and S. Kh. Khakimov, JETP Lett. **59**, 390 (1994).
13. A. A. Kuvshinnikov, L. A. Mikaelyan, S. V. Nikolaev, M. D. Skorokhvatov, and A. F. Etenko, JETP Lett. **54**(5), 259 (1991).
14. G. Zacek, F. von Feilitzsch, R. L. Mössbauer, L. Oberauer, V. Zacek, F. Boehm, P. H. Fisher, J. L. Gimlett, A. A. Hahn, H. E. Henrikson, H. Kwon, J. L. Vuilleumier, and K. Gabathuler, Phys. Rev. D **34**, 2621 (1986).
15. Z. D. Greenwood, W. R. Kropp, M. A. Mandelkern, S. Nakamura, E. L. Pasierb-Love, L. R. Price, F. Reines, S. P. Riley, H. W. Sobel, N. Baumann, and H. S. Gurr, Phys. Rev. D **53**, 11 (1996).
16. A. Hoummada, S. Lazrak Mikou, M. Avenier, G. Bagieu, J. F. Cavaignac, and Dy. Holm Koang, Appl. Rad. Isot. **46**(6–7), 449 (1995).
17. I. Alekseev, V. Belov, V. Brudanin et al. (DANSS Collaboration), Phys. Lett. B **787**, 56 (2018); arXiv:1804.04046.
18. Y. J. Ko, B. R. Kim, J. Y. Kim et al. (NEOS Collaboration), Phys. Rev. Lett. **118**, 121802 (2017).
19. J. Ashenfelter, A. B. Balantekin, C. Baldenegro et al. (PROSPECT Collaboration), Phys. Rev. Lett. **121**, 251802 (2018); arXiv:1806.02784.
20. H. Almazán, L. Bernard, A. Blanchet et al. (STEREO Collaboration), arXiv:1912.06582.
21. Y. Abreu, Y. Amhis, L. Arnold et al. (SoLid Collaboration), arXiv:2002.05914.
22. V. Barinov, V. Gavrin, V. Gorbachev, D. Gorbunov, and T. Ibragimova, Phys. Rev. D **99**, 111702(R) (2019).
23. M. G. Aartsen, K. Abraham, M. Ackermann et al. (IceCube Collaboration), Phys. Rev. Lett. **117**(7), 071801 (2016); 1605.01990.
24. A. Serebrov, V. Ivochkin, R. Samoilov et al. (Neutrino-4 Collaboration), JETP Lett. **109**, 213 (2019).
25. A. P. Serebrov, V. G. Ivochkin, R. M. Samoilov et al. (Neutrino-4 Collaboration); arXiv:2005.05301.
26. A. P. Serebrov, V. G. Ivochkin, R. M. Samoilov et al. (Neutrino-4 Collaboration), Tech. Phys. **62**, 322 (2017); arXiv:1605.05909.
27. Th. A. Mueller, D. Lhuillier, M. Fallot, A. Letourneau, S. Cormon, M. Fechner, L. Giot, T. Lasserre, J. Martino, G. Mention, A. Porta, and F. Yermia, Phys. Rev. C **83**, 054615 (2011).
28. G. Mention, M. Fechner, Th. Lasserre, Th. A. Mueller, D. Lhuillier, M. Cribier, and A. Letourneau, Phys. Rev. D **83**, 073006 (2011).
29. S. Gariazzo, C. Giunti, M. Laveder, and Y. F. Lie, JHEP **06**, 135 (2017); arXiv:1703.00860.
30. D. Lhuillier, 16th Lomonosov conference, http://nuclphys.sinp.msu.ru/conf/epp10/Lhuillier.pdf.
31. Spencer Axani, arXiv:2003.02796.
32. A. A. Aguilar-Arevalo, B. C. Brown, L. Bugel et al. (MiniBooNE Collaboration), Phys. Rev. Lett. **121**, 221801 (2018); 1805.12028.

33. M. Tanabashi, K. Hagiwara, K. Hikasa et al. (Particle Data Group), Chapter 14, Phys. Rev. D **98**, 030001 (2018) and 2019 update; http://pdg.lbl.gov/2019/reviews/rpp2019-rev-neutrino-mixing.pdf.
34. S. Haystotz, P. F. de Salas, S. Gariazzo, M. Gerbino, M. Lattanzi, S. Vagnozzi, K. Freese, and S. Pastor, arXiv:2003.02289.
35. M. Tanabashi, K. Hagiwara, K. Hikasa et al. (Particle Data Group), Chapter 25, Phys. Rev. D **98**, 030001 (2018); http://pdg.lbl.gov/2019/reviews/rpp2019-rev-neutrinos-in-cosmology.pdf.
36. D. S. Gorbunov, Phys.-Uspekhi **57**(5), 503 (2014).
37. M. Aker, K. Altenmüller, M. Arenz et al. (KATRIN Collaboration), Phys. Rev. Lett. **123**, 221802 (2019); arXiv:1909.06048.
38. S. Mertens, KATRIN Collaboration, *The XXIX International Conference on Neutrino Physics and Astrophysics Neutrino – 2020*, https://indico.fnal.gov/event/43209/contributions/187858/attachments/129656/158440/Mertens_Neutrino_final.pdf.
39. Y. Kermaidic (GERDA Collaboration), *The XXIX International Conference on Neutrino Physics and Astrophysics Neutrino – 2020*, https://indico.fnal.gov/event/43209/contributions/187846/attachments/129106/159515/20200701_Nu2020_Ge76_YoannKermaidic.pdf.

Письма в ЖЭТФ, том 112, вып. 4, с. 226 – 232 © 2020 г. 25 августа

Сильное увеличение эффективности изотопно-селективной лазерной ИК диссоциации молекул в неравновесных термодинамических условиях скачка уплотнения за счет использования смеси с резонансно поглощающим газом

Г. Н. Макаров[1)], *А. Н. Петин*

Институт спектроскопии РАН, 108840 Троицк, Москва, Россия

Поступила в редакцию 7 июля 2020 г.
После переработки 7 июля 2020 г.
Принята к публикации 8 июля 2020 г.

Обнаружено сильное увеличение эффективности лазерной изотопно-селективной ИК диссоциации молекул (на примере CF_2HCl) в неравновесных термодинамических условиях скачка уплотнения за счет использования смеси с резонансно поглощающим газом (CF_3Br). Показано, что выход диссоциации молекул CF_2HCl сильно (более чем в 5–10 раз) возрастает при их облучении в смеси с молекулами CF_3Br по сравнению со случаем их облучения в чистом газе. Порог диссоциации молекул CF_2HCl в смеси с молекулами CF_3Br также значительно снижается (от $\approx$1.5–2.0 до 0.2–0.3 Дж/см^2). Это дает возможность проводить эффективную изотопно-селективную ИК диссоциацию молекул при низких плотностях энергии возбуждения ($\Phi \leq 1.0-1.5$ Дж/см^2), а также повысить селективность процесса. Описан метод и приведены первые результаты. Реализована селективная по отношению к изотопам хлора ^{35}Cl и ^{37}Cl диссоциация молекул CF_2HCl с коэффициентом обогащения $K_{\rm enr}(^{35}{\rm Cl}/^{37}{\rm Cl}) = 0.90 \pm 0.05$ при облучении смеси $CF_2HCl/CF_3Br = 1/1$ CO_2-лазером на линии 9R(30) (1084.635 см$^{-1}$) при плотности энергии $\Phi \approx 1.3$ Дж/см^2.

DOI: 10.31857/S1234567820160028

1. Введение. В настоящее время проводится много исследований с использованием молекулярных и кластерных пучков по разработке низкоэнергетических методов молекулярного лазерного разделения изотопов (МЛРИ) [1–15]. Основной целью этих исследований является поиск эффективных и экономичных методов разделения изотопов урана, а также других элементов. Метод инфракрасной (ИК) многофотонной диссоциации (МФД) молекул [16] был успешно применен на практике для разделения изотопов углерода с использованием молекул CF_2HCl [17]. Применение этого метода для разделения изотопов тяжелых элементов сдерживается из-за высокой энергоемкости процесса (для диссоциации молекулы UF_6 требуется поглощение $\approx$40–50 квантов ИК излучения с длиной волны 16 мкм, т.е. около 3.2–4.0 эВ), отсутствия высокоэффективных и мощных лазерных систем и ряда других факторов. Поэтому разработка низкоэнергетических методов МЛРИ и альтернативных им методов является важной и актуальной задачей.

Как было показано в работах [1, 18], альтернативу низкоэнергетическим методам МЛРИ может составить подход, в котором изотопно-селективная ИК диссоциация молекул проводится в импульсном газодинамически охлажденном молекулярном потоке, взаимодействующем с твердой поверхностью, в том числе в скачке уплотнения (ударной волне), формирующемся перед поверхностью при падении на нее интенсивного молекулярного потока. В этом подходе реализуются новые термодинамические условия для облучаемых молекул в скачке уплотнения, а процессы столкновений возбужденных молекул друг с другом приводят, наряду с радиационным возбуждением, к эффективной диссоциации молекул [1, 18]. Этот подход был предложен и развит в работах [19–22], в которых в неравновесных термодинамических условиях скачка уплотнения исследовалась изотопно-селективная лазерная ИК диссоциация молекул SF_6 [19–21] и CF_3I [22, 23]. Высокие значения выхода продуктов и селективности были получены при относительно низкой плотности энергии возбуждения ($\Phi \leq 1.5-2$ Дж/см^2) [19–23].

В случае молекул SF_6 и CF_3I изотопные сдвиги в спектрах ИК поглощения возбуждаемых лазером

[1)]e-mail: gmakarov@isan.troitsk.ru

колебаний ν_3 (SF_6) и ν_1 (CF_3I) составляют, соответственно, $\Delta\nu_{\rm is} \approx 17\,{\rm см}^{-1}$ (относительно изотопов ^{32}S и ^{34}S) [24, 25] и $\approx 27\,{\rm см}^{-1}$ (относительно изотопов ^{12}C и ^{13}C) [26]. Эти величины значительно превышают ширины полос ИК поглощения молекул в газодинамически охлажденном молекулярном потоке. Принципиально иная ситуация реализуется в случае молекул, имеющих небольшие изотопные сдвиги, когда спектры ИК поглощения разных изотопомеров практически полностью перекрываются.

Недавно мы начали исследование селективной ИК диссоциации в неравновесных термодинамических условиях скачка уплотнения других, хорошо изученных в плане ИК многофотонного возбуждения и диссоциации молекул [16], а именно, CF_2HCl и CF_3Br. Указанные молекулы характеризуются весьма малыми (менее $0.25\,{\rm см}^{-1}$) изотопными сдвигами в спектрах ИК поглощения, возбуждаемых CO_2-лазером колебаний по отношению к изотопам, соответственно, хлора и брома. Так, изотоп-сдвиг в спектре поглощения колебания ν_3 ($\approx 1109\,{\rm см}^{-1}$ [27]) молекул CF_2HCl составляет $\Delta_{\rm is} \approx 0.048\,{\rm см}^{-1}$ [27], а изотоп-сдвиг в спектре поглощения колебания ν_1 ($\approx 1085\,{\rm см}^{-1}$ [28]) молекул CF_3Br – $\Delta_{\rm is} \approx 0.248\,{\rm см}^{-1}$ [28]. Поэтому полученные с этими молекулами результаты представляют особый интерес в контексте выяснения возможности применения рассматриваемого подхода для разделения изотопов в молекулах, имеющих небольшой изотопический сдвиг в спектрах возбуждаемых колебаний, что характерно для молекул, содержащих изотопы тяжелых элементов. Например, для изотопомеров $^{235}UF_6$ и $^{238}UF_6$ изотопический сдвиг в спектрах колебания ν_3 ($\approx 627\,{\rm см}^{-1}$ [29]) также мал и составляет около $0.65\,{\rm см}^{-1}$ [29].

В исследованиях с молекулами CF_2HCl нами обнаружено сильное увеличение эффективности изотопно-селективной лазерной ИК диссоциации молекул в случае их облучения в смеси с резонансно поглощающими излучение лазера молекулами CF_3Br. Полученные результаты важны, на наш взгляд, как в научном, так и практическом плане, поскольку обнаруженный эффект характерен для любых других молекул, а конкретно молекулы CF_2HCl используются в технологии лазерного разделения изотопов углерода на практике [17]. В данном Письме излагается метод и приведены первые результаты исследований.

Молекула CF_2HCl имеет сравнительно большой изотопический сдвиг по отношению к изотопам углерода ($\Delta\nu_{\rm is} \approx 24\,{\rm см}^{-1}$ [30]), и поэтому в процессе ИК МФД молекул была реализована довольно высокая селективность ($\alpha \geq 10^2$ [31]). В то же время эффективная ИК диссоциация молекул происходит только при довольно высоких плотностях энергии возбуждения ($\Phi \geq 3{-}4\,{\rm Дж/см}^2$) [31, 32]. Это связано с особенностями энергетического спектра колебательных состояний молекул CF_2HCl [32] и большим ангармонизмом возбуждаемого колебания ν_3 молекулы (константа ангармонизма X_{33} составляет $\approx -5\,{\rm см}^{-1}$ [30]). При многофотонном ИК возбуждении CF_2HCl происходит накопление ("прилипание") молекул на нижних колебательных уровнях [32]. Это существенно ограничивает выход диссоциации молекул при умеренных плотностях энергии возбуждения. Эффект "прилипания" преодолевается либо в результате возбуждения молекул двух- или многочастотным ИК лазерным излучением, либо за счет использования относительно высоких давлений собственного газа CF_2HCl или буферного газа [32]. В данной работе нами показано, что эффективность ИК МФД молекул CF_2HCl в неравновесных термодинамических условиях скачка уплотнения можно существенно увеличить за счет использования резонансно поглощающих излучение лазера на частоте возбуждения CF_2HCl молекул CF_3Br, что позволило наблюдать также изотопно-селективную диссоциацию молекул CF_2HCl по отношению к изотопам хлора ^{35}Cl и ^{37}Cl.

2. Термодинамические условия в скачке уплотнения. В процессе быстрого охлаждения молекулярного газа при расширении из сопла термодинамическое равновесие между различными степенями свободы молекул нарушается. Для поступательной, вращательной и колебательной температур многоатомных молекул в потоке реализуются [33] условия: $T_{1,\rm tr} \leq T_{1,\rm rot} \leq T_{1,\rm vib}$.

В скачке уплотнения [34], формирующемся при взаимодействии импульсного газодинамически охлажденного молекулярного потока с поверхностью, из-за разницы в скоростях поступательной, вращательной и колебательной релаксаций [35], реализуются обратные неравновесные условия, а именно: $T_{2,\rm tr} \geq T_{2,\rm rot} \geq T_{2,\rm vib}$.

При этом из-за большого времени колебательно-поступательной релаксации (например, для CF_3Br $p\tau_{\rm V\text{-}T} \approx 135\,{\rm мкс}\cdot{\rm торр}$ [36], для CF_2HCl $p\tau_{V-T} \approx 65\,{\rm мкс}\cdot{\rm торр}$ [37]), колебательная температура молекул в скачке уплотнения в случае использования импульсного потока разреженного газа может практически не отличаться от колебательной температуры молекул в падающем потоке ($T_{2,\rm vib} \approx T_{1,\rm vib}$), в то время как поступательная и вращательная температуры молекул в скачке уплотнения значительно выше, чем в невозмущенном потоке: $T_{2,\rm tr} > T_{1,\rm tr}$ и $T_{2,\rm rot} > T_{1,\rm rot}$.

Таким образом, в скачке уплотнения создаются новые неравновесные условия, которые характеризуются тем, что колебательная температура молекул существенно меньше поступательной и вращательной температур.

3. Эксперимент и метод. *Экспериментальная установка.* Схема установки показана на рис. 1. Она включает [15] высоковакуумную камеру с

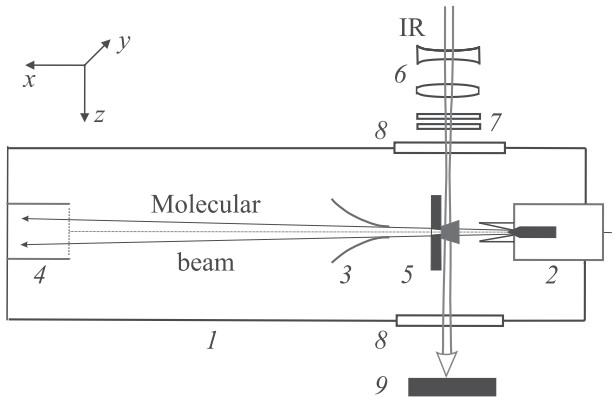


Рис. 1. (Цветной онлайн) Схема экспериментальной установки. *1* – Высоковакуумная камера; *2* – импульсное сопло; *3* – скиммер; *4* – квадрупольный масс-спектрометр; *5* – подложка с усеченной тетраэдрической пирамидой для формирования ударной волны; *6* – цилиндрические линзы; *7* – ослабители; *8* – окна из NaCl; *9* – поглотитель

импульсным источником молекулярного пучка, квадрупольный масс-спектрометр для детектирования частиц пучка и перестраиваемый по частоте импульсный CO_2-лазер с энергией в импульсе до 4 Дж для возбуждения молекул. Установка включает также персональный компьютер для управления масс-спектрометром, систему синхронизации лазерного импульса с импульсом молекулярного пучка и систему сбора и обработки данных. Камеры источника молекулярного пучка и квадрупольного масс-спектрометра откачивались турбомолекулярными насосами до давления не более 10^{-5} и $\sim 10^{-7}$ торр соответственно.

Молекулярный пучок CF_2HCl (или смеси молекул CF_2HCl/CF_3Br) генерировался в камере источника пучка в результате сверхзвукового расширения указанных газов через импульсное сопло General Valve с диаметром выходного отверстия 0.8 мм. С целью увеличения интенсивности молекулярного пучка к соплу прикреплялся расходящийся конус длиной 20 мм и углом раствора 15°. Частота повторения импульсов сопла составляла 0.7 Гц, а длительность импульса варьировалась от 390 до 475 мкс (на половине максимума). Давление газа над соплом составляло от 4.0 до 8.0 атм. Расстояние от выхода сопла до ионизационной камеры масс-спектрометра составляло 350 мм. Камера источника пучка отделялась от ионизационной камеры масс-спектрометра скиммером с диаметром отверстия 1.05 мм, расположенном на расстоянии 150 мм от сопла. ИК лазерное излучение с использованием двух фокусирующих цилиндрических линз с фокусным расстоянием 240 и 180 мм фокусировалось в камеру молекулярного пучка через окно из NaCl. Лазерное излучение пересекало молекулярный пучок под углом около 90°. Размеры лазерного пучка на пересечении с молекулярным пучком составляли $\sim 8\times 6$ мм^2. Для резонансного возбуждения колебания ν_3 молекул CF_2HCl CO_2-лазер был настроен на частоту генерации 1084.635 см$^{-1}$ (линия излучения 9R(30)).

На расстоянии $x = 50$ мм от сопла располагалась перпендикулярно направлению молекулярного потока металлическая подложка толщиной 6 мм и диаметром 50 мм. В центре подложки имелось полированное конусное отверстие с входным диаметром (со стороны сопла) 1.2 мм и выходным – 5.0 мм. При падении интенсивного импульсного молекулярного потока на эту пластинку перед ней формировался скачок уплотнения (ударная волна) [34] с неоднородными, нестационарными и неравновесными условиями [20, 21]. Характерный размер фронта скачка уплотнения, который по порядку величины равен длине свободного пробега молекул [34], в условиях рассматриваемых экспериментов составлял 5–7 мм [20–22]. С целью получения более интенсивного скачка уплотнения к пластинке прикреплялась со стороны сопла сходящая усеченная четырехгранная пирамида высотой 12 мм. Две грани пирамиды были изготовлены из тонких пластинок NaCl, прозрачных для излучения лазера. Молекулы пучка, а также образующиеся в результате возбуждения лазером и последующей диссоциации молекул продукты, находящиеся в скачке уплотнения, выходили через конусное отверстие в пластинке, формировали вторичный молекулярный пучок [23] и попадали в ионизатор масс-спектрометра.

Метод. При лазерной ИК диссоциации молекул CF_2HCl образуются радикалы CF_2 и молекулы HCl. В результате последующей рекомбинации радикалов CF_2 образуются молекулы C_2F_4 [38]. Энергия диссоциации молекул CF_2HCl составляет 47.9 ± 4.0 ккал/моль [39]. При лазерной ИК диссоциации молекул CF_3Br образуются радикалы CF_3 и атомы Br, а конечными продуктами диссоциации и последующих химических реакций являются молекулы C_2F_6

и Br_2 [40]. Энергия диссоциации молекул CF_3Br значительно больше, чем у молекул CF_2HCl. Она составляет 66.9 ± 3.0 ккал/моль [39].

Выходы диссоциации β_{35} и β_{79} молекул CF_2HCl и CF_3Br определялись на основе измерений интенсивности времяпролетных спектров, соответственно, молекулярного иона $CF_2H^{35}Cl^+$ ($m/z = 86$) и ионного фрагмента $CF_2^{79}Br^+$ ($m/z = 129$). Времяпролетные спектры указанных ионов измерялись как в отсутствии возбуждения молекул в формирующемся перед поверхностью скачке уплотнения, так и при их возбуждении лазером. Так, в случае молекул CF_2HCl:

$$S_L = S_0(1 - \beta_{35}\Gamma), \tag{1}$$

где S_0 и S_L – соответственно времяпролетные ионные сигналы $CF_2H^{35}Cl^+$ в отсутствии возбуждения молекул и при их возбуждении лазером. Γ – отношение облучаемого объема ко всему объему молекулярного потока. В экспериментах мы анализировали с помощью масс-спектрометра состав лишь облучаемой лазерным излучением части молекулярного потока. Поэтому в нашем случае реализовывалось условие $\Gamma = 1$.

Коэффициент обогащения $K_{\text{enr}}(^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl})$ в остаточном после облучения газе CF_2HCl (изотопом ^{35}Cl по отношению к изотопу ^{37}Cl) определялся как отношение концентраций изотопов ^{35}Cl и ^{37}Cl в остаточном после облучения газе CF_2HCl к аналогичному отношению концентраций изотопов хлора в исходном (природном) газе CF_2HCl на основе соотношения:

$$K_{\text{enr}}(^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}) = \frac{1 - \beta_{35}}{1 - \beta_{37}}. \tag{2}$$

Отношение концентраций изотопов хлора в облученном газе CF_2HCl при каждой фиксированной плотности энергии возбуждения определялось в результате усреднения пяти измеренных масс-спектров.

4. Результаты и их обсуждение. На рисунке 2 показана временная зависимость (времяпролетный спектр) ионного сигнала $CF_2H^{35}Cl^+$ без облучения молекул в ударной волне (*1*) и при их облучении лазерным импульсом на линии 9R(30) (на частоте 1084.635 см$^{-1}$) при плотности энергии возбуждающего излучения 2.2 Дж/см^2 (*2*). Для формирования молекулярного потока использовалась смесь CF_2HCl/CF_3Br при соотношении давлений 1/1 и суммарном давлении газа над соплом 8.0 атм. Видно, что при облучении молекул во временной зависимости молекулярного ионного сигнала $CF_2H^{35}Cl^+$ "выжигается" провал. Глубина провала, равная выходу диссоциации молекул $CF_2H^{35}Cl$, зависит от плотности энергии возбуждающего излучения и определяется на основе приведенного выше соотношения (1).

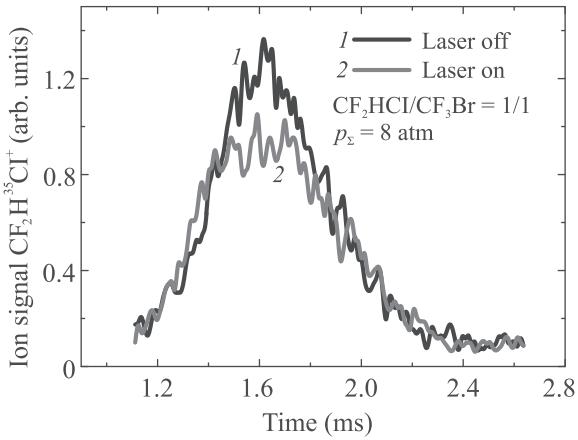


Рис. 2. (Цветной онлайн) Зависимости величины ионных сигналов $CF_2H^{35}Cl^+$ от времени без облучения молекул в скачке уплотнения (*1*) и в случае их облучения CO_2-лазером на линии 9R(30) (на частоте 1084.635 см$^{-1}$) при плотности энергии 2.2 Дж/см^2 (*2*). Давление смеси CF_2HCl/CF_3Br = 1/1 над соплом 8 атм. Длительность импульса открывания сопла – 475 мкс

На рисунке 3 приведены зависимости выхода диссоциации β_{35} молекул $CF_2H^{35}Cl$ от плотности энергии Φ возбуждающего лазерного излучения, которые измерялись по величине молекулярного ионного сигнала $CF_2H^{35}Cl^+$ при возбуждении молекул в ударной волне в двух различных случаях. В первом случае (*1*) ударная волна формировалась молекулярным потоком чистого газа CF_2HCl, а во втором случае (*2*) – молекулярным потоком смеси газов CF_2HCl/CF_3Br = 1/1. В обоих случаях общее давление газа над соплом составляло 4.0 атм. Видно, что в широком диапазоне плотностей энергии (Φ = 0.2–3.0 Дж/см^2) выход диссоциации молекул CF_2HCl намного больше, когда они возбуждаются в смеси с молекулами CF_3Br, чем при возбуждении чистого CF_2HCl. Например, при плотности энергии возбуждения ≈ 2 Дж/см^2 выход диссоциации молекул CF_2HCl при облучении в смеси с молекулами CF_3Br примерно в 4–5 раз больше, чем в случае облучения чистого газа CF_2HCl. Эта разница еще больше при плотностях энергии менее 1 Дж/см^2. Увеличение выхода диссоциации молекул CF_2HCl в смеси с CF_3Br обусловлено [41] эффективной передачей им колебательной энергии за счет дальнодействующего дипольно-дипольного взаимодействия от молекул CF_3Br, возбужденных лазером.

При облучении молекул CF_2HCl в смеси с молекулами CF_3Br значительно (примерно в 3–5 раз) умень-

шается также порог их диссоциации (см. рис. 3). Это позволяет проводить эффективную изотопно-

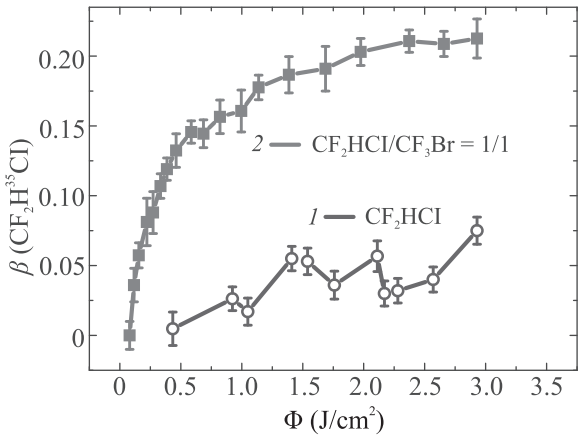


Рис. 3. (Цветной онлайн) Зависимости выхода диссоциации молекул $CF_2H^{35}Cl$ от плотности энергии лазерного излучения в случае облучения молекул CF_2HCl в ударной волне в чистом газе (*1*) и в случае их облучения в смеси $CF_2HCl/CF_3Br = 1/1$ (*2*). Молекулы возбуждались на линии 9R(30) лазера. В обоих случаях давление газа над соплом 4 атм. Длительность импульса открывания сопла – 410 мкс

селективную диссоциацию молекул CF_2HCl при низких плотностях энергии возбуждения и тем самым повысить селективность процесса [31]. Благодаря столкновениям и обмену энергией с молекулами CF_2HCl, молекулы CF_3Br устраняют эффект "прилипания" молекул CF_2HCl на нижних колебательных уровнях и способствуют их более эффективному возбуждению вплоть до границы диссоциации.

Поскольку энергия диссоциации молекул CF_3Br намного больше, чем у молекул CF_2HCl, при облучении смеси CF_2HCl/CF_3Br диссоциация молекул CF_2HCl происходит при значительно более низкой колебательной энергии смеси, т.е. при более низкой плотности энергии возбуждения, чем диссоциация молекул CF_3Br. В результате при небольших плотностях энергии возбуждения реализуются условия, когда молекулы CF_2HCl будут эффективно диссоциировать, в то время как молекулы CF_3Br не будут подвергаться диссоциации.

На рисунке 4 показан масс-спектр молекул CF_2HCl в области $m/z = 86, 87, 88$ (ионные сигналы $CF_2H^{35}Cl^+$, $CF_2^{37}Cl^+$, $CF_2H^{37}Cl^+$ соответственно) без облучения смеси $CF_2HCl/CF_3Br = 1/1$ (*1*) и при ее облучении лазером (*2*). Молекулы возбуждались в скачке уплотнения на частоте линии 9R(30) лазера при плотности энергии $\Phi = 2.2$ Дж/см^2. Видно, что имеет место преимущественная диссоциация

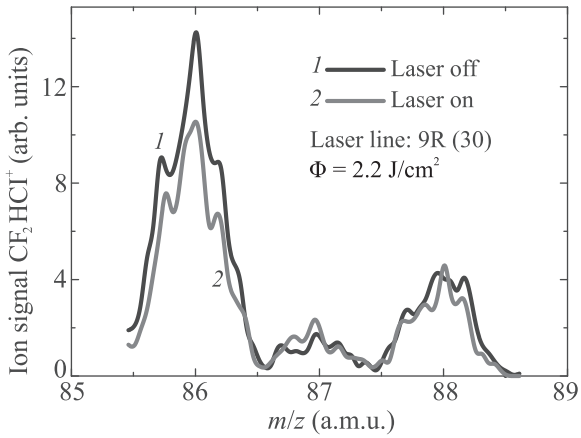


Рис. 4. (Цветной онлайн) Масс-спектры молекул CF_2HCl ($m/z = 86, 87, 88$) до облучения (*1*) и после облучения смеси $CF_2HCl/CF_3Br = 1/1$ в ударной волне (*2*). Молекулы возбуждались на линии 9R(30) лазера при плотности энергии 2.2 Дж/см^2. Давление газа над соплом 8 атм. Длительность импульса открывания сопла – 475 мкс

молекул $CF_2H^{35}Cl$ по сравнению с диссоциацией молекул $CF_2H^{37}Cl$.

На рисунке 5 приведена зависимость коэффициента обогащения $K_{\rm enr}(^{35}Cl/^{37}Cl)$ в остаточном

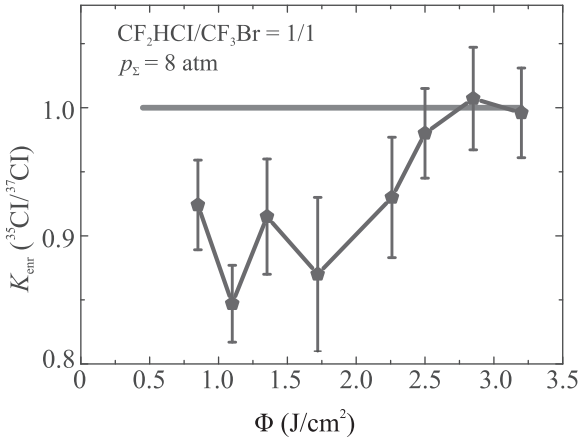


Рис. 5. (Цветной онлайн) Зависимость коэффициента обогащения $K_{\rm enr}(^{35}Cl/^{37}Cl)$ в остаточном газе CF_2HCl от плотности энергии возбуждающего излучения в случае облучения смеси молекул $CF_2HCl/CF_3Br = 1/1$ в скачке уплотнения на линии 9R(30) лазера (на частоте 1084.635 см$^{-1}$). Давление газа над соплом 8 атм. Длительность импульса открывания сопла – 475 мкс

газе CF_2HCl от плотности энергии возбуждающего излучения в случае облучения смеси $CF_2HCl/CF_3Br = 1/1$ на линии 9R(30) лазера (на частоте 1084.635 см$^{-1}$). Из рисунка 5 следует, что селективная диссоциация молекул CF_2HCl

реализуется только при низких плотностях энергии возбуждения ($\Phi \leq 1{-}2.0$ Дж/см^2). Следовательно, селективная диссоциация молекул CF_2HCl возможна только в смеси с молекулами CF_3Br, поскольку при столь низких плотностях энергии возбуждения диссоциация молекул CF_2HCl в чистом газе практически не происходит (см. рис. 3). При высоких плотностях энергии возбуждения селективная диссоциация молекул CF_2HCl, как и молекул CF_3Br, имеющих небольшие изотопические сдвиги в спектрах ИК поглощения, не реализуется [15] из-за динамического полевого уширения возбуждаемых переходов молекул (частоты Раби).

Сделанные нами оценки [15] показывают, что концентрации молекул CF_2HCl в падающем потоке и ударной волне в условиях наших экспериментов (давление газа над соплом 4.2 атм, длительность импульса открывания сопла 410 мкс, число молекул, выходящих из сопла за импульс, $\approx 1.7 \times 10^{17}$) составляют $\approx 5.2 \times 10^{15}$ см$^{-3}$ и $\approx 6.3 \times 10^{16}$ см$^{-3}$ соответственно.

Результаты, представленные на рис. 3–5, показывают, что благодаря совместному действию радиационного и столкновительного механизмов возбуждения резонансно поглощающих молекул обоих типов, которые имеют место при их облучении в неравновесных термодинамических условиях скачка уплотнения [20, 21], можно существенно увеличить как выход диссоциации молекул, так и формирование продуктов. Это дает возможность проводить ИК диссоциацию молекул при значительно более низких плотностях энергии возбуждения и повысить селективность процесса диссоциации.

5. Заключение. В работе продемонстрировано сильное увеличение эффективности индуцированной ИК лазером изотопно-селективной диссоциации молекул (на примере CF_2HCl) в неравновесных термодинамических условиях скачка уплотнения за счет использования смеси с резонансно поглощающим газом (CF_3Br). Установлено, что выход диссоциации молекул CF_2HCl сильно (более, чем в 5–10 раз) увеличивается при их облучении в смеси с молекулами CF_3Br по сравнению со случаем их облучения в чистом газе CF_2HCl. Показано, что порог диссоциации молекул CF_2HCl в смеси с молекулами CF_3Br также значительно снижается (примерно от 1.5–2.0 Дж/см^2 до 0.2–0.3 Дж/см^2). Наблюдена селективная по изотопам хлора ^{35}Cl и ^{37}Cl диссоциация молекул CF_2HCl с коэффициентом обогащения в остаточном газе $K_{\rm enr}(^{35}{\rm Cl}/^{37}{\rm Cl}) = 0.90 \pm 0.05$. Полученные результаты дают основание полагать, что обнаруженный эффект распространяется также и на другие молекулы, что особенно важно при селективной лазерной ИК диссоциации молекул, имеющих небольшие изотопные сдвиги в спектрах ИК поглощения.

Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант # 18-02-00242).

1. Г. Н. Макаров, УФН **185**, 717 (2015).
2. J. W. Eerkens and J. Kim, AIChE Journal **56**(9), 2331 (2010).
3. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, Письма в ЖЭТФ **93**, 123 (2011).
4. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, Письма в ЖЭТФ **97**, 82 (2013).
5. K. A. Lyakhov and H. J. Lee, J. Laser Appl. **27**(2), 022008 (2015).
6. В. М. Апатин, В. Н. Лохман, Г. Н. Макаров, Н.-Д. Д. Огурок, Е. А. Рябов, ЖЭТФ **152**, 627 (2017).
7. Г. Н. Макаров, УФН **188**, 689 (2018).
8. В. М. Апатин, В. Н. Лохман, Г. Н. Макаров, Н.-Д. Д. Огурок, Е. А. Рябов, Квантовая электроника **48**, 157 (2018).
9. В. М. Апатин, Г. Н. Макаров, Н.-Д. Д. Огурок, А. Н. Петин, Е. А. Рябов, ЖЭТФ **154**, 287 (2018).
10. V. N. Lokhman, G. N. Makarov, A. L. Malinovskii, A. N. Petin, D. G. Poydashev, and E. A. Ryabov, Laser Phys. **28**, 105703 (2018).
11. Г. Н. Макаров, Н.-Д. Д. Огурок, А. Н. Петин, Квантовая электроника **48**, 667 (2018).
12. В. Н. Лохман, Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, Д. Г. Пойдашев, Е. А. Рябов, ЖЭТФ **155**, 216 (2019).
13. А. Н. Петин, Г. Н. Макаров, Квантовая электроника **49**, 593 (2019).
14. Г. Н. Макаров, УФН **190**, 264 (2020).
15. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, Письма в ЖЭТФ **111**, 361 (2020).
16. V. N. Bagratashvili, V. S. Letokhov, A. A. Makarov, and E. A. Ryabov, *Multiple Photon Infrared Laser Photophysics and Photochemistry*, Harwood Acad. Publ., Chur (1985).
17. В. Ю. Баранов, А. П. Дядькин, В. С. Летохов, Е. А. Рябов, *Лазерное разделение изотопов углерода*, в кн. *Изотопы: свойства, получение, применение*, под ред. В. Ю. Баранова, Физматлит, М. (2005), т. I, с. 460.
18. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, Квантовая электроника **46**, 248 (2016).
19. G. N. Makarov and A. N. Petin, Chem. Phys. Lett. **323**, 345 (2000).
20. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, ЖЭТФ **119**, 5 (2001).
21. G. N. Makarov and A. N. Petin, Chem. Phys. **266**, 125 (2001).
22. Г. Н. Макаров, С. А. Мочалов, А. Н. Петин, Квантовая электроника **31**, 263 (2001).

23. Г. Н. Макаров, УФН **173**, 913 (2003).
24. R. S. McDowell, B. J. Krohn, H. Flicker, and M. C. Vasquez, Spectrochim. Acta **42A**, 351 (1986).
25. G. Baldacchini, S. Marchetti, and V. Montelatici, J. Mol. Spectrosc. **91**, 80 (1982).
26. W. Fuss, Spectrochim. Acta A **38**, 829 (1982).
27. M. Snels and G. D'Amico, J. Mol. Spectrosc. **209**, 1 (2001).
28. A. Pietropolli Charmet, P. Stoppa, P. Toninello, A. Baldacci, and S. Giorgiani, Phys. Chem. Chem. Phys. **8**, 2491 (2006).
29. D. M. Cox and J. Elliot, Spectrosc. Lett. **12**, 275 (1979).
30. J. G. McLaughlin, M. Poliakoff, and J. J. Turner, J. Mol. Struct. **82**, 51 (1982).
31. В. Н. Лохман, Г. Н. Макаров, Е. А. Рябов, М. В. Сотников, Квантовая электроника **23**, 81 (1996).
32. А. В. Евсеев, А. А. Пурецкий, В. В. Тяхт, ЖЭТФ **88**, 60 (1985).
33. J. B. Anderson, *Molecular beams from nozzle sources*, in *Gasdynamics, Molecular Beams and Low Density Gasdynamics*, ed. by P. P. Wegener, Marcel Dekker, N.Y. (1974).
34. Я. Б. Зельдович, Ю. П. Райзер, *Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений*, Наука, М. (1966).
35. Е. В. Ступоченко, С. А. Лосев, А. И. Осипов, *Релаксационные процессы в ударных волнах*, Наука, М. (1965).
36. R. Kadibelban, R. Ahrensbotzong, and P. Hess, Z. Naturforsch. **37a**, 271 (1982).
37. V. Tosa, R. Bruzzese, C. De Listo, and D. Tescione, Laser Chem. **15**, 47 (1994).
38. D. S. King and J. C. Stephenson, Chem. Phys. Lett. **66**, 33 (1979).
39. *Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации и сродство к электрону*, ред. В. Н. Кондратьев, Наука, М. (1974).
40. M. Drouin, M. Gauthier, R. Pilon, P. A. Hackett, and C. Willis, Chem. Phys. Lett. **60**, 16 (1978).
41. R. S. Karve, S. K. Sarkar, K. V. S. Rama Rao, and J. P. Mittal, Appl. Phys. B **53**, 108 (1991).

Письма в ЖЭТФ, том 112, вып. 4, с. 233 – 239 © 2020 г. 25 августа

Времена задержки в фотоионизации эндоэдралов

М. Я. Амусья[+*1)], *Л. В. Чернышева*

[+]*Институт физики Рака, Еврейский университет, 91904 Иерусалим, Израиль*

[*]*Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, 194021 С.-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 21 июня 2020 г.
После переработки 13 июля 2020 г.
Принята к публикации 14 июля 2020 г.

В этом Письме мы исследуем время задержки фотоэлектронов фуллереновой оболочкой эндоэдралов. Мы приводим общие формулы в рамках приближения случайных фаз с обменом (RPAE), в применении к эндоэдралам A@C_N, которые состоят из атома A, расположенного внутри фуллереновой оболочки, содержащей N атомов углерода C. Мы вычисляем времена задержки электронов, покидающих внутренний атом A при фотоионизации A@C_N. Наша цель – прояснить роль, которую играет оболочка C_N, ее статический потенциал и динамическая поляризация. В качестве конкретных примеров A мы рассмотрели Ne, Ar, Kr и Xe, а в качестве фуллерена – C_{60}. Наличие оболочки C_{60} проявляется в весьма больших осцилляциях времен задержки $\tau_{nl}(\omega)$ электрона, ионизованного из данной nl подоболочки фотоном с энергией ω. Расчеты выполнены для внешних, субвалентных и d-подоболочек.

DOI: 10.31857/S123456782016003X

1. Цель настоящего Письма – прояснить, каким образом присутствие фуллереновой оболочки C_N, состоящей из N атомов углерода C, изменяет времена задержки электронов, удаляемых из nl подоболочки атома A, находящегося внутри фуллерена, образуя эндоэдрал A@C_N. Описание физических процессов во времени распространено в классической физике. До недавнего времени для квантово-механических объектов доминирующим было энергетическое представление. В этом подходе атомная фотоионизация рассматривается как процесс поглощения фотона определенной энергии атомом или атомоподобным объектом, который приводит к удалению одного или нескольких электронов, имеющих четко определенные энергии и направления их линейных импульсов. В рамках подобного подхода такие вопросы, как, например, сколько времени электрону требуется, чтобы покинуть атом после поглощения фотона, или сколько времени требуется, чтобы произошел Оже-распад, не имеют смысла.

Техника описания процессов во времени для квантово-механических объектов была разработана давно и опубликована в основополагающих работах Л. Айзенбада [1], Ю. Вигнера [2] и Ф. Смита [3], которые представили так называемое время задержки EWS как наблюдаемую квантово-динамическую величину. Начиная с простого вопроса: "Сколько времени требуется частице, чтобы проникнуть через потенциальный барьер?", они вывели общее выражение для внутреннего времени задержки из-за любого физического процесса. Время задержки является четко определенной характеристикой процесса только в случае короткодействующего взаимодействия волнового пакета частицы с мишенью. Поэтому требуется определенная осторожность в применении понятия времени задержки при описании фотоионизации атомов, где вылетающий электронный пакет взаимодействует с ионом-остатком дальнодействующими кулоновскими силами.

Формулы EWS оставались почти без применения в течение десятилетий, пока сравнительно недавно не были созданы короткие, аттосекундные импульсы и использованы для исследования фотоионизации. Затем с помощью формул EWS стало возможным представить картину атомных и молекулярных процессов, протекающих во времени. Изучение времен задержек при атомной и молекулярной фотоионизации представляют собой в настоящее время быстро развивающуюся область исследований (см., например, [4–9] и ссылки в них).

Фуллереновая оболочка является дополнительным источником времен задержек в фотоионизации эндоэдрала. Важно иметь в виду, что аттосекундная спектроскопия молекулярных систем дает замечательную возможность понять процесс формирования пакета исходящих волн в молекуле, где очень важно многократное рассеяние электронной волны атомными составляющими. Особый интерес представля-

1)e-mail: amusia@vms.huji.ac.il

ют пустые внутри фуллерены C_N, куда помещаются атомы A, образуя так называемые эндоэдралы $A@C_N$. Среди этой группы объектов относительно легко создаются эндоэдралы, образованные благородными газами He, Ne, Ar и Xe, помещенными внутри почти идеально сферически симметричной оболочки C_{60}. Мы исследуем эти объекты в рамках приближения случайных фаз с обменом (RPAE), которое наиболее легко применимо для описания атомов со всеми замкнутыми подоболочками [10]. Мы применяем версию RPAE, учитывающую влияние оболочки C_{60}, которую заменяем сферической статической потенциальной ямой, и дополняем это учетом способности C_{60} к дипольной поляризации входящим пучком фотонов [11].

2. Как было показано в [1–3], время задержки физического процесса τ в зависимости от его энергии ω[2)] связано с фазой амплитуды f рассматриваемого процесса следующим соотношением

$$\tau(\omega) = \frac{d}{d\omega} f(\omega) \equiv \mathrm{Im}\left[\frac{1}{f(\omega)}\frac{df(\omega)}{d\omega}\right]. \qquad (1)$$

В одноэлектронном приближении Хартри–Фока (HF) к описанию фотоионизации, матричный элемент $\langle\psi_{\mathbf{k}}^{(-)}|z|\phi_i\rangle$ [10, 12] определяет амплитуду перехода атомного электрона из состояния i с волновой функцией $\phi_i(\mathbf{r}) = R_{n_i l_i}(r) Y_{l_i m_i}(\hat{\mathbf{r}})$ в состояние электрона в непрерывном спектре с импульсом $\mathbf{k}$ после поглощения линейно поляризованного фотона, когда вектор поляризации направлен вдоль оси z и $z = \sqrt{4\pi/3} r Y_{10}(\hat{\mathbf{r}})$[3)] [5, 10, 12]. Поэтому в HF приближении $f(\omega) \Rightarrow f^{\mathrm{HF}}_{n_i l_i}(\varepsilon, \hat{\mathbf{k}})$ определяется следующей формулой:

$$f^{\mathrm{HF}}_{n_i l_i}(\varepsilon, \hat{\mathbf{k}}) \propto \langle\psi_{\mathbf{k}}^{(-)}|z|\phi_i\rangle = \frac{(2\pi)^{3/2}}{k^{1/2}} \times \qquad (2)$$

$$\times \sum_{\substack{l=l_i\pm \\ m=m_i}} e^{i\delta_l} i^{-l} Y_{lm}(\hat{\mathbf{k}})(-1)^m \begin{pmatrix} l & 1 & l_i \\ -m & 0 & m_i \end{pmatrix} \langle\varepsilon l\|r\|n_i l_i\rangle,$$

где $\omega = \varepsilon + I_{n_i l_i}$, $\varepsilon = k^2/2$.

Здесь

$$\langle\varepsilon l\|r\|n_i l_i\rangle = \sqrt{(2l+1)(2l_i+1)} \begin{pmatrix} l & 1 & l_i \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times$$

$$\times \int_0^\infty r^2 dr R_{\varepsilon l}(r) r R_{n_i l_i}(r) =$$

$$= e^{i\pi l_>} \sqrt{l_>} \int_0^\infty r^2 dr R_{\varepsilon l}(r) r R_{n_i l_i}(r), \qquad (3)$$

где $l_>$ обозначает большее значение углового момента, l или l_i. Радиальная волновая функция непрерывного спектра нормируется в энергетической шкале согласно соотношению $\langle\varepsilon l|\varepsilon' l\rangle = \delta(\varepsilon - \varepsilon')$, а ее асимптотика задается следующей формулой [13]

$$R_{\varepsilon l}(r)|_{r\to\infty} = \sqrt{\frac{2}{\pi k}}\frac{1}{r}\sin\left(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l\right). \qquad (4)$$

Здесь $\delta_l \equiv \delta_l(\varepsilon)$ есть фаза рассеяния электронов непрерывного спектра в HF-приближении [10–12].

Обычно при измерении времени задержки в аттосекундных экспериментах интерес представляет амплитуда рассеяния вперед. В этом случае следует заменить $Y_{lm}(\hat{\mathbf{k}})$ на $\sqrt{(2l+1)/4\pi}\delta_{m0}$. Как видно из (1), время задержки не изменяют реальные численные факторы в общей амплитуде, поскольку они не влияют на фазовый сдвиг. Вот почему мы можем определить амплитуду фотоионизации в направлении вперед, исключив численные коэффициенты из (2). Таким образом, для целей определения времен задержки мы имеем в HF:

$$f^{\mathrm{HF}}_{n_i l_i}(\varepsilon, 0) = \frac{1}{\sqrt{k(2l_i+1)}} \times$$

$$\times \sum_{l=l_i\pm 1} e^{i[\delta_l(\varepsilon) + l_>\pi - l\pi/2]} \sqrt{l_>} \langle\varepsilon l\|r\|n_i l_i\rangle,$$

$$\mathrm{Im}\, f^{\mathrm{HF}}_{n_i l_i}(\varepsilon, 0) = \frac{1}{\sqrt{k(2l_i+1)}} \times$$

$$\times \sum_{l=l_i\pm 1} \sin[\delta_l(\varepsilon) + l_>\pi - l\pi/2] \sqrt{l_>} \langle\varepsilon l\|r\|n_i l_i\rangle, \qquad (5)$$

$$\mathrm{Re}\, f^{\mathrm{HF}}_{n_i l_i}(\varepsilon, 0) = \frac{1}{\sqrt{k(2l_i+1)}} \times$$

$$\times \sum_{l=l_i\pm 1} \cos[\delta_l(\varepsilon) + l_>\pi - l\pi/2] \sqrt{l_>} \langle\varepsilon l\|r\|n_i l_i\rangle.$$

Времена задержки в HF даются в соответствие с (1) и (5) выражением

$$\tau^{\mathrm{HF}}_{n_i l_i}(\varepsilon) = \frac{d}{d\varepsilon}\varphi^{\mathrm{HF}}_{n_i l_i}(\varepsilon) = \frac{d}{d\varepsilon}\arctan\frac{\mathrm{Im}\, f^{\mathrm{HF}}_{n_i l}(\varepsilon)}{\mathrm{Re}\, f^{\mathrm{HF}}_{n_i l}(\varepsilon)}. \qquad (6)$$

Учет электронных RPAE корреляций приводит к RPAE амплитуде $f^{\mathrm{RPAE}}_{n_i l_i}(\varepsilon, 0)$, которая получается из (5) после замены матричного элемента $\langle\varepsilon l\|r\|n_i l_i\rangle$ его значением в RPAE $\langle\varepsilon l\|D(\omega)\|n_i l_i\rangle$, которое определяется уравнением [10, 11]

$$\langle\varepsilon l\|D(\omega)\|n_i l_i\rangle = \langle\varepsilon l\|r\|n_i l_i\rangle + \qquad (7)$$

[2)] В статье используется атомная система единиц $e = m = \hbar = 1$, где e – заряд электрона, m – его масса, $\hbar$ – постоянная Планка.

[3)] Знак крышки над вектором, например, в $\hat{\mathbf{r}}$ означает единичный вектор в направлении вектора $\mathbf{r}$.

$$+\frac{1}{3}\sum_{\substack{n'l'\\ n_jl_j}}\int\limits_0^\infty d\varepsilon'\left[\frac{\langle\varepsilon'l'\|D(\omega)\|n_jl_j\rangle\langle n_jl_j,\varepsilon l\|U\|\varepsilon'l',n_il_i\rangle}{\omega-\varepsilon'+\varepsilon_{n_il_i}+i\eta}+\right.$$

$$\left.+\frac{\langle n_jl_j\|D(\omega)\|\varepsilon'l'\rangle\langle\varepsilon'l',\varepsilon l\|U\|n_jl_j,n_il_i\rangle}{\omega+\varepsilon'-\varepsilon_{n_il_i}}\right],\ \eta\to+0.$$

Здесь суммирование по n_jl_j включает в себя все занятые электронные подоболочки атома, а суммирование по $n'l'$ проводится по всем дискретным возбужденным состояниям. Матричные элементы U являются комбинациями прямого и обменного кулоновского межэлектронного взаимодействия $V = 1/|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|$. Более подробную информацию о решении (7) и соответствующих вычислительных программах можно найти в [12].

Дополнительная фаза $\varphi_{D_l}(\varepsilon)$ к амплитуде фотоионизации в RPAE происходит от члена в (7), который содержит $\eta\to+0$. Матричный элемент $\langle\varepsilon l\|D(\omega)\|n_il_i\rangle$ может быть представлен как

$$\langle\varepsilon l\|D(\omega)\|n_il_i\rangle=\mathrm{Re}\langle\varepsilon l\|D(\omega)\|n_il_i\rangle+$$

$$+\,i\mathrm{Im}\langle\varepsilon l\|D(\omega)\|n_il_i\rangle\equiv\langle\varepsilon l\|\tilde{D}(\omega)\|n_il_i\rangle e^{i\varphi_{D_l}(\varepsilon)},\quad(8)$$

где

$$\varphi_{D_l}(\varepsilon)=\arctan\left[\mathrm{Im}\langle\varepsilon l\|D(\omega)\|n_il_i\rangle/\mathrm{Re}\langle\varepsilon l\|D(\omega)\|n_il_i\rangle\right].\quad(9)$$

В результате, следующее соотношение определяет амплитуду RPAE изолированного атома

$$f^{\mathrm{RPAE}}_{n_il_i}(\varepsilon,0)=\frac{1}{\sqrt{k(2l_i+1)}}\sum_{l=l_i\pm1}\sqrt{l_>}\times\quad(10)$$

$$\times\exp\{i[\delta_l(\varepsilon)+\varphi_{D_l}(\varepsilon)+l_>\pi-l\pi/2]\}\langle\varepsilon l\|\tilde{D}(\omega)\|n_il_i\rangle.$$

Время задержки в RPAE дается, подобно (6), выражением

$$\tau^{\mathrm{RPAE}}_{n_il_i}(\varepsilon)=\frac{d}{d\varepsilon}\varphi^{\mathrm{RPAE}}_{n_il_i}(\varepsilon)=\frac{d}{d\varepsilon}\arctan\frac{\mathrm{Im}\,f^{\mathrm{RPAE}}_{n_il}(\varepsilon)}{\mathrm{Re}\,f^{\mathrm{RPAE}}_{n_il}(\varepsilon)}.\quad(11)$$

Определение фазового сдвига приводит к некоторым трудностям, связанным с заданием области определения функции arctan. Поэтому для выполнения численных расчетов более удобно иметь дело непосредственно с задержкой по времени, т.е. с производной по энергии отношения мнимой и реальной частей амплитуды. Это может быть достигнуто с помощью следующей формулы:

$$\tau^{\mathrm{RPAE}}_{n_il_i}(\varepsilon)=\frac{d}{d\varepsilon}\arg f^{\mathrm{RPAE}}_{n_il_i}(\varepsilon)=$$

$$\frac{\left[\frac{d\mathrm{Im}f^{\mathrm{RPAE}}_{n_il_i}(\varepsilon)}{d\varepsilon}\right]\mathrm{Re}f^{\mathrm{RPAE}}_{n_il_i}(\varepsilon)-\left[\frac{d\mathrm{Re}f^{\mathrm{RPAE}}_{n_il_i}(\varepsilon)}{d\varepsilon}\right]\mathrm{Im}\,f^{\mathrm{RPAE}}_{n_il_i}(\varepsilon)}{[\mathrm{Re}\,f^{\mathrm{RPAE}}_{n_il_i}(\varepsilon)^2+\mathrm{Im}\,f^{\mathrm{RPAE}}_{n_il_i}(\varepsilon)^2]}.\quad(12)$$

3. В принципе, можно напрямую применить уравнение (7) к эндоэдралам A@C_{60}. Для этого необходимо включить в суммирование по n_jl_j все одноэлектронные занятые уровни в эндоэдрале и расширить суммирование по $n'l'$, учитывая все дискретные возбужденные состояния. Это почти невозможно и не нужно. Вместо этого мы заменим C_{60} статическим потенциалом $W(r)$, который соответствует разумному распределению электрических зарядов, и удовлетворительно воспроизводит экспериментальное значение сродства s-электрона с эндоэдралом, равное $E_s=-2.65$ эВ [14]. В этом подходе, обозначаемом RPAE$_C$, электростатический потенциал фуллереновой оболочки в целом представляет собой сумму положительного потенциала ядер атомов углерода, размазанных по сфере с радиусом R, и отрицательного потенциала, создаваемого электронными облаками. Потенциал $W(r)$ добавляется к HF-потенциалу атома A. Он влияет на матричные элементы и фазы в HF$_C$ и RPAE$_C$ [11, 12]. Потенциал C_{60} выбираем в форме "пузырька" Лоренца, как предложено в [15]

$$W(r)=-W_{\max}\frac{d^2}{(r-R)^2+d^2}.\quad(13)$$

Здесь R – радиус фуллерена, а параметр d связан с толщиной его оболочки. Этот потенциал, в отличие от часто используемых потенциалов прямоугольной формы [7, 16], относится к классу потенциалов с плавно изогнутым дном, которые физически удовлетворительно воспроизводят распределение электрического заряда оболочки C_{60} [15].

В дополнение к статическому потенциалу $W(r)$ необходимо учитывать дипольную поляризацию фуллереновой оболочки полем налетающего фотона. Поляризация существенно изменяет действие потока фотонов на ионизованный внутренний атом A. Предполагая для простоты, что радиус атома R_a много меньше, чем R, в рамках RPAE можно выразить эффект дипольной поляризации через коэффициент $G_{C_N}(\omega)$, который связывает амплитуду фотоионизации эндоэдрала в "атомном" RPAE $f^{\mathrm{RPAE}}_{n_il_i}(\varepsilon)$ с амплитудой фотоионизации эндоэдрала в RPAE $f^{\mathrm{A@C}_N}_{n_il_i}(\varepsilon)$ простым соотношением $f^{\mathrm{A@C}_N}_{n_il_i}(\varepsilon)=G_{C_N}(\omega)f^{\mathrm{RPAE}_{C_N}}_{n_il_i}(\varepsilon)$. Коэффициент поляризации выражается через дипольную поляризуемость C_{60} [11, 12, 14]:

$$G_{C_N}(\omega)=\left[1-\frac{\alpha^d_C(\omega)}{R^3}\right]\equiv\tilde{G}_{C_N}(\omega)e^{i\varphi_C(\omega)},\quad(14)$$

где $\alpha_C^d(\omega)$ – дипольная динамическая поляризуемость C_{60}, определяемая полным сечением фотоионизации $\sigma(\omega)$ в C_N (см., например, [11]):

$$\mathrm{Re}\,\alpha_C^d(\omega) \cong \frac{c}{2\pi^2}\int\limits_{I_C}^{\infty}\frac{\sigma(\omega')d\omega'}{\omega'^2-\omega^2};$$

$$\mathrm{Im}\,\alpha_C^d(\omega) = \frac{c\sigma(\omega)}{4\pi\omega};\quad \frac{c}{2\pi^2}\int\sigma(\omega)d\omega \cong N_e. \qquad (15)$$

Здесь c – скорость света, а N_e – общее число электронов в C_N. Аналогично (5) и (10), следующие соотношения определяют амплитуду фотоионизации $A@C_N$ при нулевом угле вылета фотоэлектрона

$$f_{n_il_i}^{A@C}(\varepsilon,0) = \frac{\tilde{G}_{C_N}(\omega)}{\sqrt{k(2l_i+1)}}\sum_{l=l_i\pm1}\sqrt{l_>}\exp\{i[\delta_l(\varepsilon)+$$

$$+\varphi_{D_l}(\varepsilon)+\varphi_C(\omega)+l_{>\pi}-l\pi/2]\}\langle\varepsilon l\|\tilde{D}(\omega)\|n_il_i\rangle, \quad (16)$$

и соответствующее время задержки электрона при фотоионизации $A@C_N$

$$\tau_{n_il_i}^{A@C}(\varepsilon,0) = \qquad (17)$$

$$\frac{\left[\frac{d\mathrm{Im}f_{n_il_i}^{A@C_N}(\varepsilon)}{d\varepsilon}\right]\mathrm{Re}f_{n_il_i}^{A@C_N}(\varepsilon)-\left[\frac{d\mathrm{Re}f_{n_il_i}^{A@C_N}(\varepsilon)}{d\varepsilon}\right]\mathrm{Im}f_{n_il_i}^{A@C_N}(\varepsilon)}{[\mathrm{Re}f_{n_il_i}^{A@C_N}(\varepsilon)^2+\mathrm{Im}f_{n_il_i}^{A@C_N}(\varepsilon)^2]}.$$

Легко и просто обобщить выражения для амплитуд и времен задержки на ненулевой угол вылета фотоэлектронов θ. Усредним формулы для амплитуд HF, RPAE и $A@C_{60}$ по направлению входящего фотонного пучка. Тогда можно продемонстрировать, что обобщения на $\theta \neq 0$ достигается путем добавления в суммирование по l в формулах (5), (10), (16) полиномов Лежандра $P_l(\cos\theta)$ как множителей. Это приведет к колебаниям интерференционного типа в зависимости $\tau_{n_il_i}(\varepsilon,\theta)$ от угла при данной энергии фотоэлектрона ε.

4. Мы провели конкретные расчеты для эндоэдралов благородных газов Ne, Ar, Kr, $Xe@C_{60}$. Параметры потенциала (13) такие же, как в работах [14, 15]. Использование выражений для разных вкладов $\varphi_{D_l}(\varepsilon)$ и $\varphi_C(\omega)$ в полные фазовые сдвиги амплитуды фотоионизации приводит к техническим трудностям, поскольку фаза $\varphi_\chi(x) = \arctan[\mathrm{Im}\,\chi(x)/\mathrm{Re}\,\chi(x)]$ комплексной функции $\chi(x)$ по определению переходит от $-\pi/2$ к $+\pi/2$ в точке $x=a$, где $\mathrm{Re}\,\chi(x)$ меняет знак при прохождении через нуль как $\mathrm{Re}\,\chi(x) = \mathrm{A}(x-a)$ (для A, $\mathrm{Im}\,\chi(x) > 0$). Та же проблема существует с фактором $G_{C_N}(\omega)$, так как при некотором значении ω $\mathrm{Re}\,G_{C_N}(\omega)$ меняет знак, проходя через нуль. Важно отметить, что хотя фазы $\varphi_{D_l}(\varepsilon)$ и $\varphi_C(\omega)$ имеют скачки в своих значениях, но их производные и, соответственно, время задержек их не имеют. Это следует из численных расчетов и аналитической модели, которая воспроизводит поведение $\mathrm{Re}\,f(\omega) = f'(\Omega)(\omega-\Omega)$ вблизи точки $\mathrm{Re}\,f(\Omega) = 0$.

Определение $\delta_l(\varepsilon)$ не просто, потому что эту фазу определяет не только короткодействующий потенциал, но и дальнодействующий кулоновский "хвост". Это отражает тот факт, что фотоэлектрон чувствует поле притяжения однозарядного эндоэдрального иона. Известно, что уравнение (4) неверно при наличии кулоновского поля и наряду с kr в аргументе функции sin имеется также логарифмический член $k^{-1}\ln 2kr$. Соответствующие особенности для достаточно больших значений r важны только для очень малого линейного импульса k. Как показали пробные расчеты, это имеет место для $k \le 0.15$, что соответствует начальной энергии непрерывного спектра $\varepsilon = 0.025$, которая для наших расчетов достаточно близка к $\varepsilon = 0$.

Были рассчитаны амплитуды фотоионизации и парциальные сечения для внешних p- и субвалентных s-подоболочек благородных газов, а также для $3d$-подоболочки Kr и $4d$-подоболочки Xe. Результаты расчетов представлены на рис. 1–4, где сечения даны в мегабарнах (Mb, $1\,\mathrm{Mb} = 10^{-18}\,\text{см}^2$), энергия фотонов – в ридбергах (Ry, $1\,\mathrm{Ry} = 13.6\,$эВ), времена задержки в аттосекундах (ас, $1\,\text{ас} = 10^{-18}\,$с). Для атомов расчеты выполняются в RPAE и для эндоэдралов $A@C_{60}$ в RPAE_C с включением G_C, что обозначается как RPAE_{CG}. Мы не приводим здесь результатов вычислений в HF, поскольку хорошо известно, что для внешних, субвалентных и d-подоболочек роль поправок RPAE велика.

Чтобы лучше понять причину изменения времен задержки, мы представляем их на рисунках под соответствующими сечениями фотоионизации. Известно, что RPAE удовлетворительно описывает парциальные сечения фотоионизации атомов, в частности атомов благородных газов [11]. Таким образом, сравнение времен задержки и сечений в RPAE отражает почти однозначное сравнение зависимости времен задержки RPAE от энергии фотонов с экспериментальными сечениями. Мы видим, что с помощью (12) и (17) зависимости времен задержки от энергий фотона стали разумно выглядящими гладкими функциями от ω. Результаты для Ne на рис. 1 хорошо согласуются с результатами рис. 2 в [5]. Включение оболочки C_{60} добавляет сечениям и временам задержки заметные осцилляции, связанные с интерференцией,

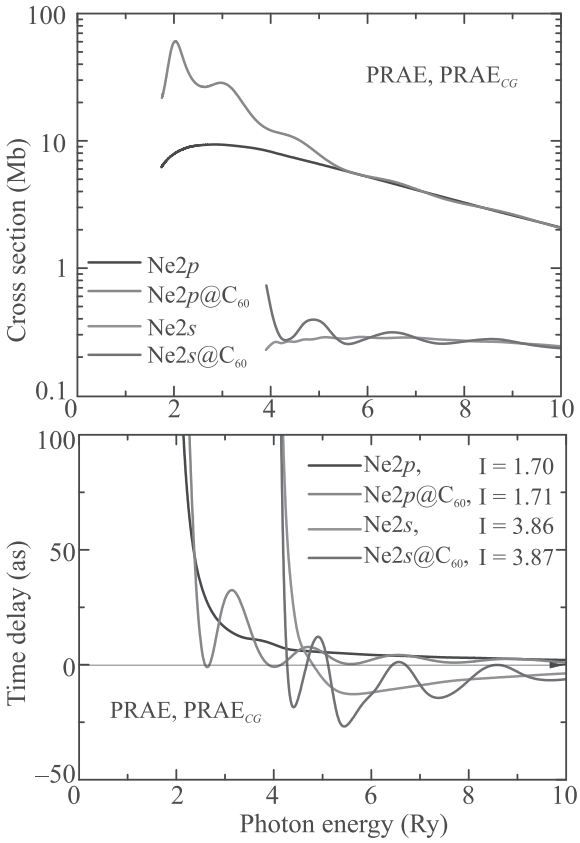


Рис. 1. (Цветной онлайн) Парциальные сечения фотоионизации и времена задержки для электронов из $2p$ и $2s$ подоболочек Ne и Ne@C$_{60}$

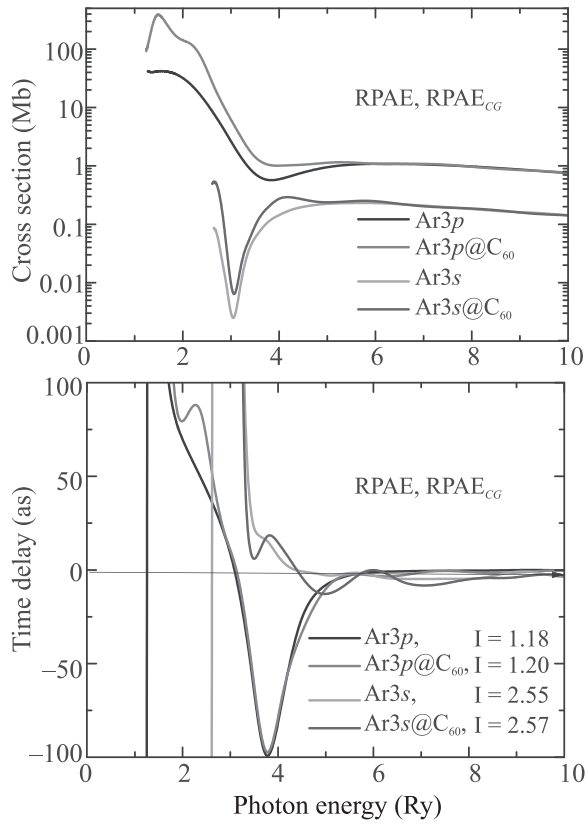


Рис. 2. (Цветной онлайн) Парциальные сечения фотоионизации и времена задержки для электронов из $3p$ и $3s$ подоболочек Ar и Ar@C$_{60}$

вызванной проходом фотоэлектрона над потенциальной ямой $W(r)$. На рисунке 1 видны сильные колебания времен задержки для Ne, которые являются результатом действия $W(r)$ (см. (13)). Фактор поляризации влияет в основном на внешнюю подоболочку и приводит к довольно плавному добавлению ко временам задержек у всех атомов, кроме атома Ne и эндоэдрального Ne.

Интересно отметить, что для Ne осцилляции особенно сильны в отрицательном направлении времени задержки. Обратим внимание, что большие отрицательные времена задержки находятся в явном противоречии с принципом причинности. С классической точки зрения, большое отрицательное значение времени задержки означает, что электрон покидает атом или эндоэдрал до того, как входящий фотон воздействует на них. Однако не слишком большие отрицательные значения совместимы с причинностью из-за квантовой природы процесса фотоионизации (см. [2]). На рисунке 2 представлены результаты для атома Ar и соответствующего эндоэдрала. Обратим внимание на очень глубокий минимум в τ_{3p}, который соответствует почти мгновенному изменению не $\sigma_{3p}(\omega)$, но $d\sigma_{3p}(\omega)d\omega$. Что касается глубокого минимума в $\sigma_{3s}(\omega)$, то он соответствует быстрому росту с уменьшением ω при приближении к порогу ионизации $3s$. Присутствие C$_{60}$ приводит к заметным изменениям сечения фотоионизации и времен задержки. Фактор поляризации $G_C(\omega)$ влияет на время задержки слабее, чем на сечения.

На рисунках 3 и 4 представлены результаты для Kr и Xe. Максимумы в $\tau_{4s,3d}$ для Kr соответствуют минимумам в сечении $\sigma_{4s,3d}$. Времена задержки $\tau_{4p,4s,3d}$ имеют мощные максимумы на пороге, на которые заметно влияет фактор поляризации $G_C(\omega)$. Атом Xe и Xe@C$_{60}$ представляют особый интерес из-за наличия гигантского резонанса в $4d$-подоболочке (см., например, [10]). Отметим на рис. 4 отражение этого мощного резонанса в $\sigma_{5p}(\omega)$ и $\sigma_{5s}(\omega)$ при $\omega \approx \approx 5 \div 9$Ry. Примечательно, что минимумы около 5, 11, 12 и 13Ry в парциальных сечениях фотоионизации согласуются с минимумами во временах задержек электронов, ионизирующихся из соответствующих подоболочек. Обратим внимание, что эти ми-

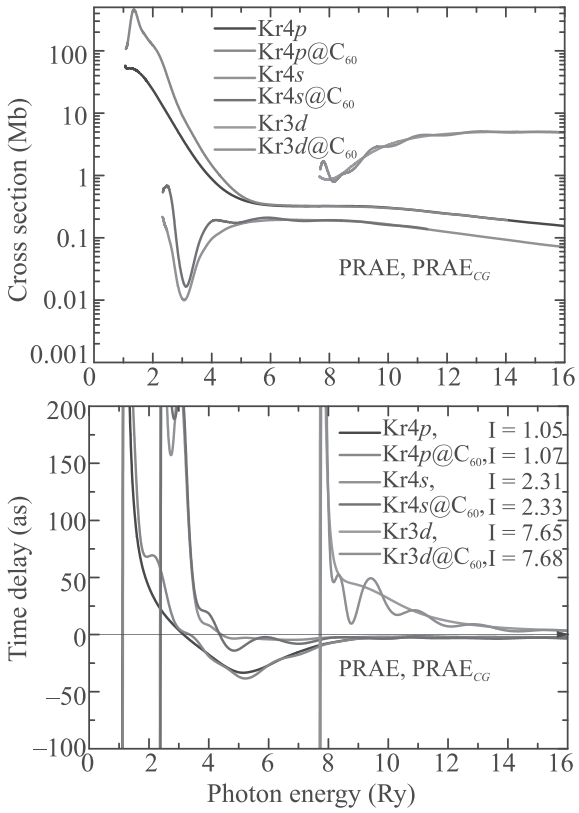


Рис. 3. (Цветной онлайн) Парциальные сечения фотоионизации и времена задержки для электронов из $4p$, $4s$ и $3d$-подоболочек Kr и Kr@C_{60}

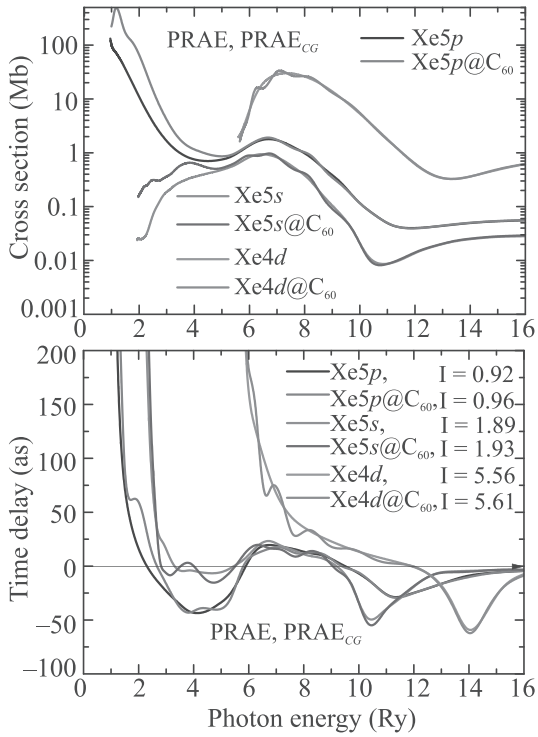


Рис. 4. (Цветной онлайн) Парциальные сечения фотоионизации и времена задержки для электронов из $5p$, $5s$ и $5d$-подоболочек Xe и Xe@C_{60}

нимумы соответствуют отрицательным временам задержки.

5. Наш подход отличается от ранее примененных к проблеме вычисления времен задержек в эндоэдралах [7, 17]. По сравнению с [7] мы учли динамическую поляризуемость оболочки фуллеренов и выбрали вместо прямоугольной потенциальной ямы физически приемлемый эндоэдральный потенциал (13), который в отличие от прямоугольной ямы соответствует качественно приемлемому распределению электрического заряда оболочки C_{60}. Вместо зависящего от времени приближения локальной плотности в [14] мы используем RPAE, который более точно описывает процесс фотоионизации атомов. Мы также полагаем, что, поскольку используем выражения для времен задержки (12) и (17), нам удается избежать вычислений фаз рассеяния в качестве промежуточного шага, и значительно улучшить точность численной процедуры.

Абсолютные значения амплитуды вместе с ее фазами полностью характеризуют такой квантово-механический процесс, как фотоионизация. До недавнего времени для дипольной фотоионизации $n_i l_j$ подоболочки можно было получить из эксперимента только разности фаз $[\delta_{l_i+1}(\varepsilon) + \varphi_{D_{l_i+1}}(\varepsilon) - \delta_{l_i-1}(\varepsilon) - \varphi_{D_{l_i-1}}(\varepsilon)]$. Время задержки зависит от самих фаз, что в принципе дает новую информацию об амплитуде фотоионизации. Однако для измерения времен задержки EWS необходимо избавиться от дополнительных вкладов, которые вносятся техникой их экспериментального измерения (см., например, [18] и ссылки в ней).

Имея дело с аттосекундными импульсами, нужно иметь в виду также ограничения, которые вводятся соотношением неопределенности по времени. Действительно, например 10 ас соответствует энергетической неопределенности около 60 эВ. Это означает, что вместо одного электрона, который покидает атом-мишень или эндоэдрал в процессе ионизации внешней или субвалентной подоболочек, в формировании исходящего волнового пакета участвуют более сложные возбуждения мишени.

Несмотря на упомянутые трудности, теоретическое исследование временных задержек и их экспериментальное измерение является перспективным направлением в области исследований взаимодействия световых пучков с атомами и эндоэдралами.

Авторы благодарны проф. В. Долматову, который обратил их внимание на альтернативное выражение для временной задержки EWS, представленное в (12) и (17).

1. L. E. Eisenbud, *Ph. D. thesis*, Princeton University, Princeton (1948).
2. E. P. Wigner, Phys. Rev. **98**, 145 (1955).
3. F. T. Smith, Phys. Rev. **118**, 349 (1960).
4. A. S. Kheifets and I. A. Ivanov, Phys. Rev. Lett. **105**, 233002 (2010).
5. A. S. Kheifets, Phys. Rev. A **87**, 063404 (2013).
6. R. Pazourek, S. Nagele, and J. Burgdörfer, Faraday Discuss. **163**, 353 (2013).
7. P. C. Deshmukh, A. Mandal, S. Saha, A. S. Kheifets, V. K. Dolmatov, and S. T. Manson, Phys. Rev. A **89**, 053424 (2014).
8. R. Pazourek, S. Nagele, and J. Burgdörfer, Rev. Mod. Phys. **87**, 765 (2015).
9. P. Hockett, E. Frumker, D. M. Villeneuve, and P. B. Corkum, J. Phys. B **49**, 095602 (2016).
10. M. Ya. Amusia, *Atomic Photoeffect*, Plenum Press, N.Y.–London (1990), 303 p.
11. М. Я. Амусья, Л. В. Чернышева, В. Г. Яржемский, *Поглощение фотонов, рассеяние электронов, распад вакансий: атомные данные*, Наука, СПб. (2010), 314 с.; компакт-диск 504 с.
12. М. Я. Амусья, С. К. Семенов, Л. В. Чернышева, *АТОМ-М. Алгоритмы и программы для исследования атомных и молекулярных процессов*, Наука, СПб. (2016), 551 с.
13. L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Quantum Mechanics: Non-Relativistic Theory*, 3rd ed., Pergamon Press, N.Y. (1977).
14. M. Ya. Amusia and L. V. Chernysheva, JETP Lett. **109**(6), 345 (2019) [Pis'ma v ZhETF **109**(6), 355 (2019)].
15. A. S. Baltenkov, S. T. Manson, and A. Z. Msezane, J.'Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **48**, 185103 (2015).
16. V. K. Dolmatov, in *Theory of Confined Quantum Systems: Part Two*, ed. by J. R. Sabin and E. Brandas, v. 58 of *Advances in Quantum Chemistry*, Academic Press, N.Y. (2009), p. 13.
17. G. Dixit, H. S. Chakraborty, and M. E. Madjet, Phys. Rev. Lett. **111**, 203003 (2013).
18. M. Isinger, R. J. Squibb, D. Busto, S. Zhong, A. Harth, D. Kroon, S. Nandi, C. L. Arnold, and M. Miranda, Science **358**, 893 (2017).

Письма в ЖЭТФ, том 112, вып. 4, с. 240 – 245 © 2020 г. 25 августа

Влияние морфологии ансамбля микростержней ZnO на оптические и люминесцентные свойства

А. Э. Муслимов[+1)], *И. Д. Веневцев*[*], *Л. А. Задорожная*[+], *П. А. Родный*[*], *В. М. Каневский*[+]

[+]*Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова*
Федеральный научно-исследовательский центр "Кристаллография и фотоника" РАН, 119333 Москва, Россия

[*]*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 195251 С.-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 16 июля 2020 г.
После переработки 16 июля 2020 г.
Принята к публикации 17 июля 2020 г.

Представлены результаты исследования влияния морфологии на оптические и рентгенолюминесцентные свойства ансамбля микростержней оксида цинка на подложках монокристаллического сапфира. Показано, что интенсивность рентгенолюминесценции зависит от объема монокристаллической фазы ZnO и связанной с ним эффективной плотности поглощающей среды. Установлено, что спектры полного пропускания образцов имеют сложную структуру. Пропускающая способность в большей степени зависит от условий синтеза, зарождения, морфологии микростержней ZnO и степени их разориентации в ансамбле. Получен образец массива микростержней ZnO, характеризующийся быстрой компонентой кинетики рентгенолюминесценции в диапазоне 0–5 нс со временем спада около 0.7 нс (с учетом возбуждающего импульса).

DOI: 10.31857/S1234567820160041

Введение. Ансамбль одноосных микрокристаллов (вискеров) ZnO представляет собой массив вертикально ориентированных монокристаллических микростержней с высоким аспектным отношением. Благодаря уникальной морфологии и связанными с этим уникальными свойствами, такие структуры на основе ZnO весьма активно используются в качестве функциональных элементов для современной фотоники [1], микроэлектроники [2], медицины [3] и хемосенсорики [4]. В последнее время обнаружились весьма широкие перспективы применения ZnO в сцинтилляционных детекторах. Дело в том, что ввод в действие современных ускорителей с их высокой энергией и светимостью требует конструирования детекторов с улучшенными характеристиками в энергетическом, пространственном и временном разрешении, при сохранении высокой надежности, радиационной стойкости, а также простоте и дешевизне изготовления. Большинству этих требований удовлетворяют сцинтилляционные детекторы на основе ZnO. В спектре излучения ZnO обычно присутствуют две компоненты излучения: краевая (экситонная) люминесценция (КрЛ), находящаяся вблизи края фундаментального поглощения (380–400 нм), и зеленая люминесценция (ЗЛ) с максимумом в области 450–650 нм [5], связанная в основном с вакансиями кислорода. Экситонная люминесценция в ZnO имеет характерное время высвечивания менее 1 нс [6], и это может быть использовано в быстрых сцинтилляционных детекторах. Однако удовлетворительное для применения временное разрешение достигается только с использованием объемных кристаллов ZnO с высоким кристаллическим совершенством. Помимо этого, объемные кристаллы ZnO применимы для регистрации гамма-квантов и рентгеновского излучения, для которых необходим достаточно большой объем вещества. Имеющиеся на данный момент исследования [7, 8] показывают техническую сложность и высокую стоимость получения крупных монокристаллов ZnO. Альтернативой объемным кристаллам могут являться ансамбли микрокристаллов ZnO, формирующиеся в процессе "автокаталитического" роста по механизму пар-жидкость-кристалл (ПЖК) [9]. Исследования полученных по данной технологии микростержней ZnO показали, что они являются высокочистыми монокристаллами с малым содержанием дефектов и стехиометрическим составом. В зависимости от условий получения системы вискерных микроструктур могут иметь различные размеры, геометрию, плотность и взаимную ориентацию. Все эти факторы будут влиять на их оптические свойства. В настоящей работе представлены результаты иссле-

[1)]e-mail: amuslimov@mail.ru

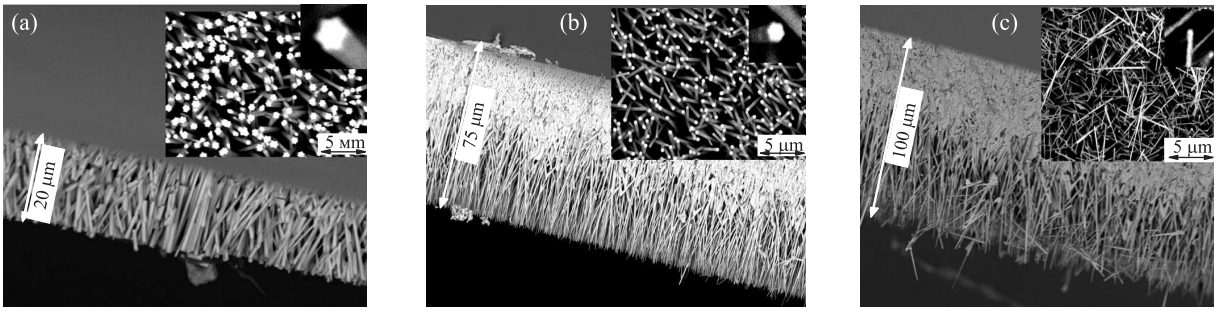


Рис. 1. РЭМ-изображения поперечных сколов ансамблей микростержней ZnO типа I (a), II (b), III (c). На вставках: морфология ансамбля микростержней и форма отдельных микрокристаллов ZnO соответственно

дований влияния морфологии (напрямую связанной с условиями зарождения) на оптические и рентгенолюминесцентные свойства ансамбля микростержней оксида цинка на монокристаллическом сапфире.

Экспериментальная часть. Массивы микрокристаллов оксида цинка вюрцитной структуры были выращены методом химического осаждения из газовой фазы из паров цинка и кислорода в процессе "автокаталитического" синтеза за счет механизма ПЖК [9], в котором роль металла-катализатора одномерного роста выполняли капли жидкого цинка. Известно [10], что образование отличающихся по морфологии и свойствам упорядоченных массивов микростержней оксида цинка зависит не только от поддержания стационарных условий кристаллизации (градиент температуры ΔT между зонами испарения и роста, соотношение компонент газовой смеси) в течение всего процесса, но и от расположения подложек в реакторе относительно источника Zn. Расположение подложек в реакторе относительно источника Zn определяет фактические величины температуры роста (Tp) и соотношения Zn/O в зоне роста. В оптимальных условиях, найденных экспериментально [11], синтез упорядоченных массивов микрокристаллов оксида цинка проводился при большом избытке паров Zn. Концентрация кислорода в кислородо-аргоновом потоке не превышала $\sim 10\,\%$. Температура в зоне испарения составляла $650\,^{\circ}$C, температура в зоне роста – $580\,^{\circ}$C. В качестве подложек использовались монокристаллические пластины сапфира, двусторонне обработанные химико-механическим способом. Выбор сапфировых подложек обусловлен их высокой температурной и химической стойкостью. Осаждение проводили одновременно на три подложки размером 10×10 мм, расположенных вдоль зоны роста. Ближе всего к источнику Zn располагалась подложка I. Расстояние между лодочкой с порошком цинка в зоне испарения и подложкой I в зоне роста составляло 25 мм. Далее располагались еще последовательно две подложки II и III с расстоянием друг от друга 2 мм.

Микроскопические исследования проводились на растровом электронном микроскопе Jeol Neoscope 2 (JCM-6000), который был дополнительно оборудован рентгеновским микроанализаторов для проведения анализа состава образцов. Исследовалась центральная область подложек. Средняя толщина слоя определялась исследованием поперечных срезов образцов методом электронной микроскопии.

Измерения спектров рентгенолюминесценции (РЛ) производились в геометрии "на отражение" под непрерывным рентгеновским возбуждением (40 кВ, 10 мА, вольфрамовый анод) с выведением пятна в центральную область образцов. Для регистрации оптического излучения использовался монохроматор МДР-2 и система счета фотонов Hamamatsu H8259-01. Спектр излучения снимался в диапазоне 350–650 нм. При этом производилась корректировка на спектральную чувствительность установки.

Спектры полного пропускания снимались в диапазоне 350–1100 нм при помощи двулучевого спектрофотометра SPECORD 200 PLUS, оборудованного интегрирующей сферой.

Исследования кинетики РЛ производились в интегральном режиме, т.е. без выделения определенного спектрального диапазона, при импульсном рентгеновском возбуждении методом однофотонного счета при помощи установки, описанной в [12]. Все спектральные и кинетические исследования производились при комнатной температуре.

Результаты и обсуждение В результате эксперимента была получена серия образцов (рис. 1) ансамблей микростержней различной морфологии, толщины, однородности по толщине слоя. Массивы микростержней ZnO, выращенные на подложке I (рис. 1a), представляют собой ансамбль, сформированный из гексагональных призм, частично разориентированных друг относительно друга, с четко

выраженными боковыми гранями и плоскими торцами звездчатой формы. Столбчатые микрокристаллы одинаковы по размеру и равномерно распределены по поверхности подложки. По данным растровой электронной микроскопии (РЭМ) диаметр микрокристалла – 4 мкм, высота – 20 мкм, плотность микростержней в массиве составляла $4.7 \cdot 10^7$ см$^{-2}$. Постоянный поперечный размер растущих микростержней наглядно свидетельствует о том, что их формирование происходит из капель Zn в соответствии с общими закономерностями процесса роста по механизму ПЖК. Диаметр растущего микрокристалла определяется диаметром капли Zn. В этом заложены предпосылки управляемого выращивания нитевидных кристаллов [13]. По мере удаления подложек от источника цинка наблюдается уменьшение диаметра и увеличение высоты наностержней до 40–60 мкм. На подложках, находившихся в положении II (рис. 1b) и III (рис. 1c), выросли вискеры цилиндрической формы диаметром 2 и 1 мкм соответственно.

Следует обратить внимание на глубинный, прилегающий к подложке поликристаллический слой ZnO толщиной 35 мкм в образце II и 40 мкм в образце III. Этот глубинный слой, образующийся на начальной стадии роста, представляет собой текстуру, состоящую из взаимно-разориентированных кристаллитов неправильной формы. В работе [9] образование этого слоя объясняется конкуренцией двух разных механизмов кристаллизации ZnO, а именно: микростержни растут по механизму ПЖК, а образование поликристаллического слоя протекает по прямому механизму пар-кристалл (ПК). Плохо ориентированный поликристаллический слой ZnO состоит из частиц Zn и ZnO, падающих из газовой фазы на подложку (рис. 2). Примечательно, что глубинный поликристаллический слой содержит в избытке цинк, а в области у основания микростержней наблюдается избыток кислорода.

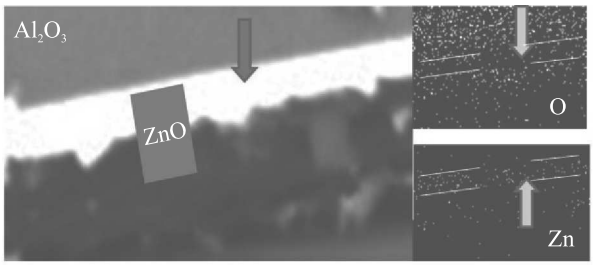


Рис. 2. РЭМ-изображение поперечного среза образца типа III и карты распределения Zn и O вдоль него

Поликристаллический слой обладает большей дефектностью по сравнению с массивом микростержней ZnO. Основной массив микростержней на подложке II в процессе дальнейшего роста оказывается ориентированным перпендикулярно плоскости подложки за счет подавления роста неупорядоченных микрокристаллитов (в соответствии с правилом геометрического отбора) [14]. Осевое разупорядочение микростержней ZnO относительно нормали к поверхности подложки увеличивалось от образца I к образцу III. В образце III пространственное расположение вискеров близко к хаотическому. Можно предположить, что на поверхности образца III микрокристаллиты осаждались непосредственно из газовой фазы по механизму ПК. Особенностью парофазных процессов с участием химических реакций является их высокая чувствительность к гетерогенностям на подложках. Поэтому если микрокристаллит образуется на поверхности подложки посредством осаждения из паровой фазы, то после достижения размеров 5–10 нм он будет увеличиваться со все возрастающей скоростью, его подвижность будет быстро уменьшаться, практически исключая возможность ориентированного роста.

На образцах I, II, III измерялись спектры полного пропускания, спектры РЛ, интегральные кинетики РЛ. На рисунке 3a показаны спектры полного пропускания образцов. Пропускание образцов I, II, III имеет сложную структуру. В нем присутствует полоса поглощения в диапазоне 420–620 нм. Край поглощения испытывает красное смещение от образца I к образцу III. С увеличением толщины коротковолновая граница пропускания становится более плавной и уменьшается максимальное значение полного пропускания. Также в образцах регистрируется полоса поглощения с максимумом при 828 нм.

На рисунке 3b приведены спектры РЛ образцов I, II, III при комнатной температуре. Во всех образцах регистрируется как КрЛ, так и ЗЛ. Наименьшей интенсивностью обладает ЗЛ в образце I, однако при этом она заметно шире и смещена в длинноволновую область, что не характерно для ZnO. Соотношения интенсивностей $КрЛ_{III}/КрЛ_{II}$ и $ЗЛ_{III}/ЗЛ_{II}$ для образцов II и III были порядка 6–7 раз. Максимум КрЛ образцов регистрируется при 388 нм. Влияние спектра пропускания на спектр РЛ достаточно слабое, поскольку измерение спектра РЛ производится в геометрии “на отражение”.

Процесс зарождения твердой фазы ZnO, в основном, контролировался реакциями окисления в окрестности и на поверхности жидких частиц цинка. Можно предположить, что скорость конденсции кис-

лорода на идеально шероховатой жидкой поверхности капель Zn соответствует коэффициенту конденсации, близкому к единице, т.е. молекулы кислорода, попавшие на поверхность капель Zn, не десорбируются обратно в газовую фазу. Следовательно, скорость роста микростержней ZnO определяется скоростью диффузии кислорода, которая зависит от концентрации O_2 в кислородо-аргоновой смеси, от давления паров Zn и от места расположения подложек в зоне роста. Кроме того, скорость массопереноса химических элементов (Zn и O_2) в газовой фазе определяет геометрию ансамбля микростержней ZnO. Высокоанизотропное формирование массива ориентированных микростержней требует кинетического режима роста, когда скорость подачи молекул на растущую поверхность больше, чем их диффузия на поверхности [15]. Следовательно, важно поддерживать оптимальное давление пара Zn в потоке кислород-аргоновой смеси, чтобы получить направленный рост на большинстве участков, "затравленных" жидкой фазой Zn. Согласно схеме эксперимента, образец I находился ближе всего к источнику Zn. Соответственно, в этой области наиболее активно протекали диффузионные процессы, которые позволяли формировать на подложке зародышевые капли цинка размером ~ 4 мкм. В процессе роста микрокристаллы ZnO, благодаря анизотропии поверхностной энергии, формируются в виде гексагональных призм, с четко выраженными боковыми гранями и плоскими торцами. Микрокристаллы цилиндрической формы при таком диаметре обладали бы значительной поверхностной энергией. По всей видимости, в области расположения образца I достигнуты оптимальные условия для роста микростержней ZnO, что является предпосылкой минимизации поликристаллического слоя на подложке. В то же время, недостаток кислорода, который интенсивно конденсируется в области образца I, приводит на начальной стадии роста к образованию дефектного, прилегающего к подложке поликристаллического слоя ZnO с избытком цинка в образцах II и III. Рост микрокристаллов в них инициируется только при достижении концентрации кислорода сверх стехиометрии. В этой связи, люминесцентые свойства полученных образцов должны определяться не только геометрическими параметрами (форма, разупорядочение в ансамбле) вискерных микрокристаллов ZnO, но и их дефектной структурой. Тем более образцы отличаются неоднородностью состава по глубине – от областей с избытком кислорода, до областей с избытком цинка.

С наличием поликристаллического слоя (рис. 2) с избыточным содержанием цинка у основания в образцах II, III связано наблюдаемое в них уменьшение полного пропускания (рис. 3a). Также на величину полного пропускания влияет увеличение длины и разупорядоченности микрокристаллов ZnO. Такая структура приводит к значительному рассеянию света и увеличению оптического пути, вследствие роста числа преломляющих и рассеивающих поверхностей. В свою очередь, увеличение оптического пути приводит к увеличению вероятности поглощения света образцом. Происхождение полосы 828 нм (рис. 3a) связано с заряженными вакансиями кислорода, которые всегда присутствуют в ZnO в термодинамическом равновесии.

В прямой зависимости от указанных выше особенностей образцов находятся и их спектральные характеристики РЛ (рис. 3b). Полосы ЗЛ с максимумами при 495, 510, 540 нм связаны соответственно с неионизованными [16], однократно [17], двукратно [18] ионизованными вакансиями кислорода. Полоса с максимумом при 560 нм связана с поверхностными дефектами [19]. ЗЛ с максимумом при 520 нм связана с вакансиями цинка [20]. Образец типа I наиболее близок к образцам ZnO в термодинамическом равновесии, в которых преимущественно наблюдаются вакансии кислорода. Однако ЗЛ (рис. 3b) в образце типа I, незначительная по интенсивности, подавлена широкой полосой люминесценции подложки сапфира в красной области 600–1000 нм, связанной с переходами $^2E{-}^2T_2$ в примесных центрах Ti^{3+} [21]. ЗЛ в образцах типа II, III приходится на область 450–600 нм и, в основном, сосредоточена в микрокристаллах. Свечение в поликристаллическом слое, скорее всего, подавлено избыточной дефектностью. Увеличение интенсивности как КрЛ, так и ЗЛ от образца I к образцу III связано с увеличением эффективного объема монокристаллического ZnO, а также с увеличением суммарной площади поверхности ZnO. Первый фактор приводит к увеличению интенсивности полосы КрЛ и ЗЛ за счет увеличения концентрации центров экситонной рекомбинации и объемных дефектов соответственно. Второй – к увеличению концентрации поверхностных дефектов. Образец III наиболее отличается от остальных хаотичностью ориентации в пространстве вискеров ZnO и, как следствие, высокой эффективной плотностью поглощающей среды, если рассматривать их взаимодействие с рентгеновским излучением. Основной пик при 388 нм в образцах связан с рекомбинацией экситонов, локализованных на донорных примесях.

Для образца типа III, характеризовавшегося наибольшей интенсивностью КрЛ, была исследована кинетика РЛ (рис. 4). В целом, форма кинетики

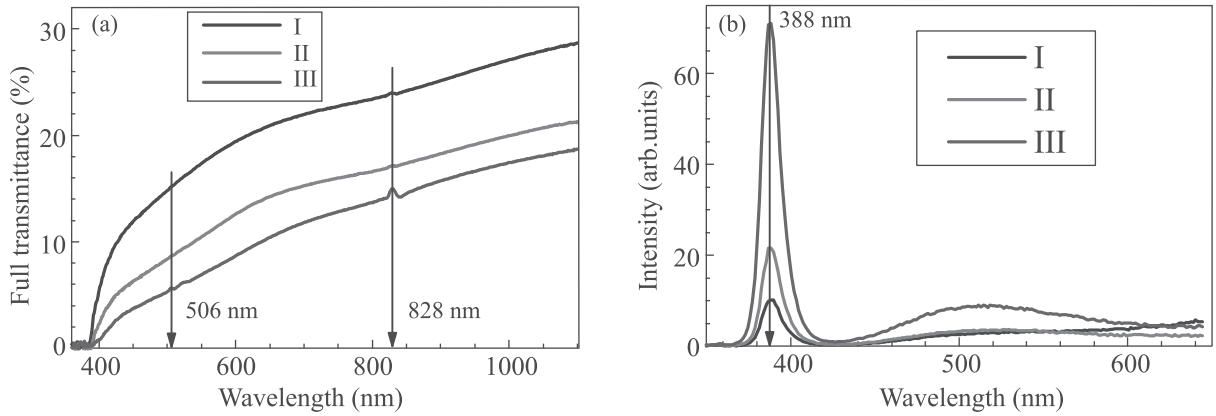


Рис. 3. (Цветной онлайн) Спектры полного пропускания (a) и РЛ (b) ансамблей микростержней ZnO образцов I, II, III

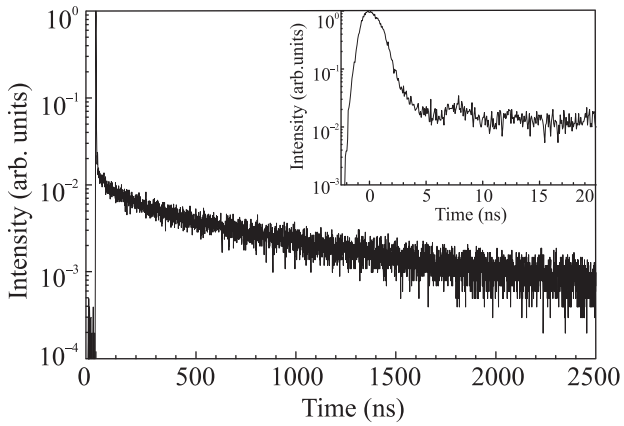


Рис. 4. Кинетика РЛ образца типа III

соответствует наблюдаемой спектральной картине (рис. 3a). В диапазоне 0–5 нс преобладает быстрая компонента со временем спада около 0.7 нс (с учетом возбуждающего импульса), что является величиной приемлемой для использования в сцинтилляторной технике. Присутствует также и медленная компонента, у которой время спада колеблется в диапазоне 0.55–0.75 мкс в зависимости от диапазона, в котором производится аппроксимация.

Заключение. Представлены результаты исследования влияния морфологии ансамбля микростержней оксида цинка на оптические и рентгенолюминесцентные свойства. Показано, что интенсивность рентгенолюминесценции зависит от объема монокристаллической фазы ZnO и связанной с ним эффективной плотностью поглощающей среды. Представленные данные свидетельствуют о зависимости пропускательной способности образцов от условий синтеза и морфологии, непосредственно связанной с условиями зарождения микростержней ZnO. В результате исследования получен образец ансамбля микростержней ZnO с характеристиками, удовлетворяющими требованиям к быстрым сцинтилляторам нового поколения: быстрая компонента кинетики РЛ в диапазоне 0–5 нс имеет время спада около 0.7 нс (с учетом возбуждающего импульса).

Работа проведена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения Государственного задания Федерального научно-исследовательского центра “Кристаллография и фотоника” РАН, а также при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 18-29-12099 мк в части получения и микроскопических исследований образцов, грант # 18-52-76002 ЭРА_а в части исследования люминесцентных свойств образцов). Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования Федерального научно-исследовательского центра “Кристаллография и фотоника” при поддержке Минобрнауки (проект RFMEFI62119X0035).

Авторы искренне признательны В. И. Альшицу за многократные стимулирующие обсуждения и конструктивную критику.

1. А. П. Тарасов, Ч. М. Брискина, В. М. Маркушев, Л. А. Задорожная, А. С. Лавриков, В. М. Каневский, Письма в ЖЭТФ **110**(11), 750, (2019).
2. Б. Б. Страумал, С. Г. Протасова, Б. Барецки, А. А. Мазилкин, Г. Шютц, Э. Геринг, Б. Барецки, П. Б. Страумал, Письма в ЖЭТФ **97**(6), 415 (2013).
3. Z. H. Ibupoto, S. M. Ali, K. Khun, C. Chey, O. Nur, and M. Willander, Biosensors **1**, 153 (2011).
4. X. Zhou, J. Li, M. Ma, and Q. Xue, Physica E **43**(5), 1056 (2011).
5. П. А. Родный, К. А. Черненко, И. Д. Веневцев, Оптика и спектроскопия **125**(3), 357 (2018).
6. M. R. Wagner, G. Callsen, G. S. Reparaz et al. (Collaboration), Phys. Rev. B **84**, 035313 (2011).

7. K. Oka, H. Shibata, and S. Kashiwaya, J. Cryst. Growth **237**(1), 509 (2002).
8. F. Huang, Z. Lin, W. Lin, J. Zhang, K. Ding, Y. Wang, Q. Zheng, Z. Zhan, F. Yan, D. Chen, P. Lv, and X. Wang, Chin. Sci. Bull. **59**(12), 1235 (2014).
9. А. Н. Редькин, З. И. Маковей, А. Н. Грузинцев, Е. Е. Якимов, О. В. Кононенко, А. А. Фирсов, Неорганические материалы **45**(11), 1330 (2009).
10. Т. В. Плахов, М. В. Шестаков, А. Н. Баранов, Неорганические материалы **48**(5), 549 (2012).
11. А. М. Ополченцев, Л. А. Задорожная, Ч. М. Брискина, А. П. Тарасов, В. М. Маркушев, А. Э. Муслимов, В. М. Каневский, Оптика и спектроскопия **125**(4), 501,(2018).
12. P. A. Rodnyi, S. B. Mikhrin, A. N. Mishin, and A. V. Sidorenko, IEEE Trans. Nucl. Sci. **48**(6), 2340 (2001).
13. Е. И. Гиваргизов, *Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара*, Наука, М. (1977), с. 42.
14. И. С. Волчков, А. М. Ополченцев, Л. А. Задорожная, Ю. В. Григорьев, В. М. Каневский, Письма в ЖТФ **45**(13), 8 (2019).
15. J. Watt, N. Young, S. Haigh, A. Kirkland, and R. D. Tilley, Adv. Mater. **21**, 2288 (2009).
16. M. K. Patra, K. Manzoor, M. Manoth, S. P. Vadera, and N. Kumar, J. Lumin. **128**(2), 267 (2008).
17. K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, and J. A. Voigt, Appl. Phys. Lett. **68**(3), 403 (1996).
18. A. van Dijken, E. A. Meulenkamp, D. Vanmaekelbergh, and A. Meijerink, J. Phys. Chem. B **104**(8), 1715 (2000).
19. I. Shalish, H. Temkin, and V. Narayanaxmurti, Phys. Rev. B **69**(24), 245401 (2004).
20. Q. X. Zhao, P. Klason, M. Willander, H. M. Zhong, W. Lu, and J. H. Yang, Appl. Phys. Lett. **87**(21), 211912 (2005).
21. V. B. Mikhailik, P. C. F. Di Stefano, S. Henry, H. Kraus, A. Lynch, V. Tsybulskyi, and M. A. Verdier, J. Appl. Phys. **109**, 053116 (2011).

Письма в ЖЭТФ, том 112, вып. 4, с. 246 – 250 © 2020 г. 25 августа

Локализация экситонов на плоских дефектах в полупроводниковых кристаллах

М. М. Махмудиан[+*1)], *А. В. Чаплик*[+*1)]

[+]*Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия*

[*]*Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 18 июня 2020 г.
После переработки 27 июня 2020 г.
Принята к публикации 10 июля 2020 г.

Теоретически исследованы локализованные состояния экситона большого радиуса на плоском короткодействующем дефекте, который моделируется потенциалом $-V\delta(z)$. Отношение амплитуды V к e^2/ε (ε – диэлектрическая постоянная) определяет два асимптотических режима – слабая или сильная локализация. В обоих случаях радиационное время жизни экситона увеличивается с ростом V по степенным законам: $V^{1/4}$ в случае слабой и V в случае сильной локализации.

DOI: 10.31857/S1234567820160053

Введение. В физике экситонов существенный интерес представляет проблема образования связанных состояний экситонов с разного рода дефектами. В случае заряженных примесных центров взаимодействие экситона с дефектом является дальнодействующим и приводит к образованию атомноподобного комплекса. Типичный пример – локализация на заряженном доноре, наблюдавшаяся в квантовых ямах арсенида галлия [1]. Такая же локализация экситона по всем трем измерениям реализуется на флуктуациях толщины квантовой ямы [2]. Двумерные структурные дефекты решетки приводят к одномерной локализации экситона, когда движение его центра масс вдоль дефекта остается свободным. Такие дефекты могут соответствовать короткодействующему потенциалу. Примерами являются плоские дефекты упаковки (*stacking faults*), двойниковые границы (*twins*), границы блоков. В работе [3] исследовалось связанное состояние экситона на двойниковой границе. Авторы провели численные расчеты из первых принципов для GaAs и показали, в частности, что радиационное время жизни экситона в присутствии двойника возрастает. Работа [4] посвящена локализации экситона на плоском дефекте другого типа, когда существенно встроенное электрическое поле. Оно соответствует двойному слою и, следовательно, скачку потенциала при переходе через плоскость дефекта. В модели [4] эффективный потенциал дефекта упаковки состоит из прямоугольного барьера и дельта-образной ямы на его краю. Основное состояние локализованного экситона найдено прямым вариационным методом, причем дырка считается жестко локализованной на плоскости дефекта (длина локализации равна нулю). В такой асимметричной системе экситон обладает большим дипольным моментом вдоль нормали к плоскости дефекта [5].

Особый интерес могут представить плоские дефекты с локализованными на них экситонами для исследования коллективных эффектов в экситонном газе. Коррелированная на макроскопических масштабах фаза в экситонной системе, аналогичная конденсату Бозе–Эйнштейна, изучается довольно давно (см. [6–11]). Обычно экспериментируют с двойными или широкими одинарными квантовыми ямами, в плоскости которых создаются электростатические ловушки (*traps*) для экситонов. В случае плоских дефектов возможно (как будет показано) существование более одного уровня поперечного квантования центра масс экситона. Это ставит интересный с общефизической точки зрения вопрос о сосуществовании нескольких компонент конденсата.

Нам представляется интересным получить аналитическое описание экситона, локализованного на плоскости короткодействующего дефекта в рамках простой модели, позволяющей качественно выяснить зависимость характерных параметров связанного экситона (в том числе и времени жизни) от амплитуды потенциала взаимодействия с дефектом. Этому посвящена предлагаемая работа.

Пусть электрон и дырка взаимодействуют с плоским дефектом, расположенным при $z = 0$ как

1)e-mail: mahmood@isp.nsc.ru; chaplik@isp.nsc.ru

с короткодействующим центром. Это взаимодействие моделируется дельта-образными потенциалами $V_{1,2}\delta(z_{1,2})$, где индексы 1 и 2 относятся к электрону и дырке соответственно. Постоянные V_1, V_2 могут иметь любые знаки, но нас, естественно, будет интересовать случай, когда хотя бы одна из этих величин соответствует притяжению. Таким образом, исследуется вопрос об экситоне, локализованном на плоском дефекте.

Полная потенциальная энергия системы имеет вид

$$U(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = -\frac{e^2}{\varepsilon|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|} + V_1(z_1) + V_2(z_2), \qquad (1)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость. Перейдя в двухчастичном уравнении Шредингера к координатам $\mathbf{R}$ – центр масс и $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$, получим ($\hbar = 1$):

$$\left[-\frac{1}{2M}\Delta_{\mathbf{R}} - \frac{1}{2\mu}\Delta_{\mathbf{r}} - \frac{e^2}{\varepsilon r} + V_1\delta\left(Z + \frac{m_2}{M}z\right) + \right.$$
$$\left. + V_2\delta\left(Z - \frac{m_1}{M}z\right)\right]\Psi = E\Psi. \qquad (2)$$

Здесь M и μ – полная масса экситона и приведенная масса электрона и дырки соответственно. Разложим искомое решение уравнения (2) по функциям свободного экситона и учтем, что импульс центра масс вдоль плоскости дефекта $\mathbf{P}_\parallel$ сохраняется:

$$\Psi_{\mathbf{P}_\parallel}(Z,\mathbf{r}) = \frac{e^{i\mathbf{P}_\parallel\mathbf{R}_\parallel}}{\sqrt{S}}\sum_n C_n(Z)\varphi_n(\mathbf{r}), \qquad (3)$$

где $\varphi_n(\mathbf{r})$ – волновая функция внутреннего движения экситона для n-го уровня энергии ε_n, $\mathbf{R}_\parallel$ – проекция $\mathbf{R}$ на плоскость дефекта, Z – расстояние от дефектной плоскости до центра масс экситона, S – площадь системы в сечении, перпендикулярном оси z.

Дальнейшее вполне аналогично адиабатическому приближению в теории молекул (в данном случае двухатомных). Функции $\varphi_n(\mathbf{r})$ соответствуют "быстрой" подсистеме, термы которой (аналог электронных термов молекулы) даются величинами ε_n – уровнями энергии внутреннего движения в экситоне. Роль ядерных волновых функций играют величины $C_n(Z)$, описывающие движение центра масс экситона. Особенность рассматриваемой нами ситуации состоит в том, что в отличие от обычных молекул функции $\varphi_n(\mathbf{r})$ не зависят (параметрически) от "ядерной координаты", т.е. от Z. Связь между быстрой и медленной подсистемами здесь реализуется только через взаимодействие электрона и дырки с дефектом и определяется параметрами V_1, V_2. Матричный элемент этого взаимодействия $U_{nn'}(Z)$ имеет вид:

$$U_{nn'}(Z) = \frac{M}{m_2}V_1\Phi_{nn'}\left(-\frac{M}{m_2}Z\right) +$$
$$+ \frac{M}{m_1}V_2\Phi_{nn'}\left(\frac{M}{m_1}Z\right), \qquad (4)$$

где $\Phi_{nn'}(Z) = \int\varphi^*_{n'}(\boldsymbol{\rho},Z)\varphi_n(\boldsymbol{\rho},Z)d\boldsymbol{\rho}$, $\boldsymbol{\rho}$ – проекция вектора относительного положения электрона и дырки на плоскость дефекта. Обычным путем получаем систему уравнений для функций $C_n(Z)$:

$$\frac{1}{2M}\frac{d^2C_n(Z)}{dZ^2} - \left(\frac{\mathbf{P}_\parallel^2}{2M} + \varepsilon_n - E\right)C_n(Z) =$$
$$= \sum_{n'} C_{n'}(Z)U_{nn'}(Z). \qquad (5)$$

Исходные термы быстрой подсистемы "плоские", т.е. не зависят от Z и равны просто $\varepsilon_n + \frac{\mathbf{P}_\parallel^2}{2M}$. Зависимость от Z потенциала, в котором движется центр масс экситона, дается диагональными элементами U_{nn}. Недиагональные элементы этой матрицы ответственны за неадиабатические переходы $n \to n'$, т.е. за связь движения экситона как целого с его внутренним движением.

Таким образом, вопрос о существовании связанных состояний экситона на плоском дефекте становится вполне аналогичным вопросу о существовании устойчивой молекулы в том или ином электронном состоянии. Конкретней: в зависимости от вида потенциала $U_{nn}(Z)$ (и, разумеется, от параметров V_1, V_2) в нем может существовать или не существовать уровень (уровни) энергии, отвечающие локализованным состояниям экситона. Адиабатическое приближение требует, чтобы частота внутреннего движения экситона, т.е. (деленный на $\hbar$) эффективный ридберг $\mu e^4/\varepsilon^2$, была много больше частоты колебаний центра масс в потенциальной яме $U_{nn}(Z)$. Приведем для примера этот потенциал, соответствующий основному состоянию экситона в водородоподобной модели. Будем считать, что дефект притягивает лишь одну частицу, например, с массой m_1 и не взаимодействует с другой. Простое вычисление дает:

$$U_{1s1s}(Z) = -\frac{|V_1|}{a_1}e^{-\frac{2|Z|}{a_1}}\left(\frac{1}{2} + \frac{|Z|}{a_1}\right), \qquad (6)$$

где a_1 – эффективный боровский радиус частицы 1. Видно, что если притягивается легкая частица, то потенциальная яма для центра масс получается более мелкой и широкой, чем в случае притяжения тяжелой, поскольку $a_2 < a_1$. Число уровней в яме, когда оно велико, равно

$$N = \frac{1}{2\pi}\int \sqrt{2M|U|}dZ \approx 0.3\sqrt{Ma_1|V_1|}. \qquad (7)$$

Если $N \gg 1$, то нижние колебательные состояния можно описывать в гармоническом приближении:

$$U_{1s1s}(Z) \approx -\frac{|V_1|}{2a_1} + \frac{2|V_1|Z^2}{a_1^3}. \qquad (8)$$

Частота колебаний центра масс равна при этом $\omega = 2(|V_1|/Ma_1^3)^{1/2}$, а условие адиабатичности требует выполнения неравенства $\mu e^4/\varepsilon^2 \gg \omega$. Если $m_1 \ll M$, то приведенная масса близка к массе легкой частицы m_1, и тогда критерий применимости адиабатического приближения принимает вид $M/m_1 \gg \sqrt{Ma_1|V_1|}$, т.е. отношение масс дырки и электрона должно быть существенно больше числа связанных состояний экситона на дефекте.

Если число уровней в яме не велико (например, всего один), то вместо ω надо написать $|V_1|/a_1$. Это дает условие адиабатичности в виде $\mu e^4/\varepsilon^2 \gg |V_1|/a_1$, что эквивалентно $|V_1| \ll e^2/\varepsilon$. Интересно отметить (см. уравнение (7)), что при заданной амплитуде потенциала притяжения большее число уровней возникает, если притягивается электрон (более легкая частица, так как $a_1 > a_2$).

На рисунке 1 приведен график потенциала $U_{nn}(Z)$ для уравнения (6) и численно найденное положение нижнего уровня для $m_1 = 0.1m_0$. Значения использованных в расчете параметров приведены в подписи к рисунку. Зависимость положения нижнего уровня от m_1 для тех же параметров приведена на рис. 2.

Совсем иная ситуация возникает в противоположном пределе, когда взаимодействие одной из частиц с плоским дефектом столь велико, что частота ее движения в связанном на дефекте состоянии превосходит ридберговскую частоту экситона.

Пусть притягивается тяжелая частица 2. Уровень ее энергии в потенциале $-|V_2|\delta(z_2)$ равен $-m_2V_2^2/2$ и существенно превышает (по модулю) величину $\mu e^4/\varepsilon^2$. Тогда медленной подсистемой становится внутреннее движение экситона. Оно соответствует движению частицы с анизотропной массой $m_{xx} = m_{yy} = \mu$, $m_{zz} = m_1$ в кулоновом поле заряда, который распределен в пространстве с плотностью $e|\psi|^2$, где ψ_2 – волновая функция связанного состояния в потенциале $-|V_2|\delta(z_2)$: $\psi_2 = \sqrt{m_2|V_2|}\exp(-m_2|V_2z_2|)$. Спектр быстрой подсистемы состоит из одного дискретного уровня ε_0 и непрерывного спектра $E \geq 0$. Поскольку предполагается выполненным условие адиабатичности ($|\varepsilon_0| \gg \mu e^4/\varepsilon^2$), то в системе (5) можно оставить лишь одно уравнение на функцию $\varphi(\boldsymbol{\rho}, z_1)$, описывающую

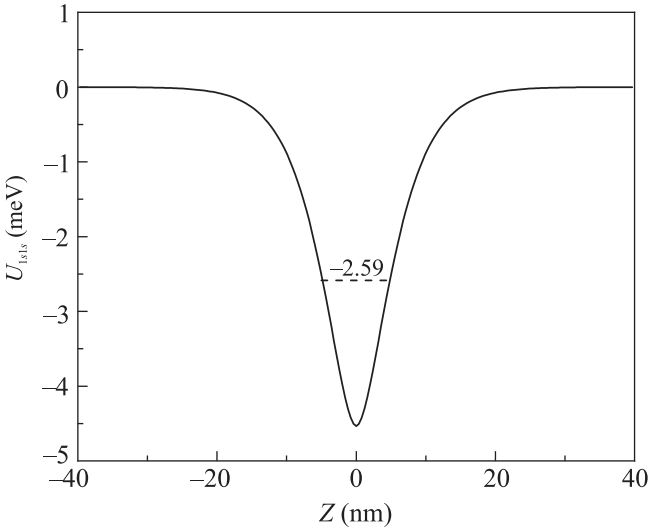


Рис. 1. График потенциала $U_{nn}(Z)$ для уравнения (6) и численно найденное положение нижнего уровня для $|V_1| = 60$ мэВ · нм, $\varepsilon = 12.5$, $m_1 = 0.1m_0$ (m_0 – масса электрона)

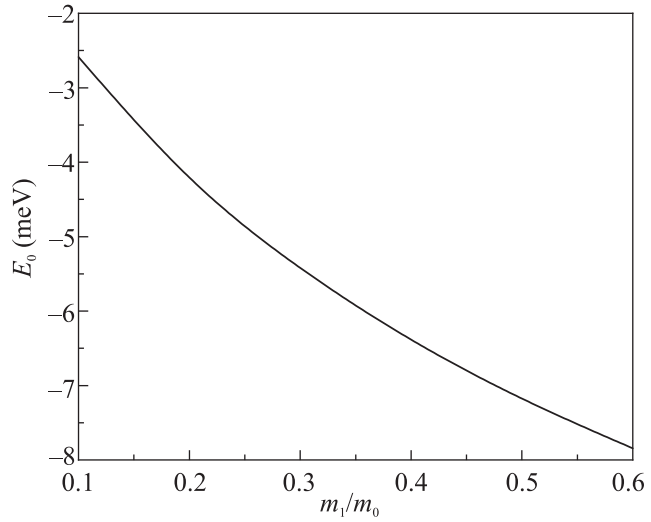


Рис. 2. Зависимость положения нижнего уровня от m_1. Параметры V_1, ε – те же, что и на рис. 1

относительное движение электрона и дырки в усредненном потенциале:

$$\overline{U}(\boldsymbol{\rho}, z_1) = -\frac{e^2}{\varepsilon}m_2|V_2|\int \frac{e^{-2m_2|V_2z_2|}}{\sqrt{\rho^2 + (z_1 - z_2)^2}}dz_2. \qquad (9)$$

Это уравнение имеет вид:

$$-\frac{1}{2\mu}\Delta_{\boldsymbol{\rho}}\varphi - \frac{1}{2m_1}\frac{d^2\varphi}{dz_1^2} + \left[\overline{U}(\boldsymbol{\rho}, z_1) + \frac{\mathbf{P}_\parallel^2}{2M}\right]\varphi = E\varphi, \qquad (10)$$

и описывает движение частицы с анизотропной массой в поле заряженной нити с экспоненциально спа-

дающей от середины к краям линейной плотностью заряда $\kappa(z) = m_2|V_2|\exp(-2m_2|V_2 z|)$. Если размер локализации дырки много меньше эффективного боровского радиуса электрона, т.е. $m_2|V_2|a_1 \gg 1$, то электрон движется в основном на больших расстояниях от дырки, на которых поле распределенного заряда можно представить разложением по мультиполям. Дипольный момент, очевидно, исчезает, а квадрупольный дает поправку, аналогичную поправке на несферичность атомного ядра. Квадрупольный момент локализованной дырки с волновой функцией ψ_2 имеет вид:

$$D_{\alpha,\beta} = 0, \quad \text{при} \quad \alpha \neq \beta;$$
$$D_{xx} = D_{yy} = -\frac{e}{4m_2^2V_2^2}, \; D_{zz} = \frac{e}{2m_2^2V_2^2}. \qquad (11)$$

Поправка к потенциалу точечного заряда равна

$$\delta U_Q = -\frac{3e^2}{2\varepsilon m_2^2V_2^2r^3}\left(1 - \frac{3}{2}\sin^2\theta\right), \qquad (12)$$

где θ – полярный угол сферической системы координат с осью z, нормальной к плоскости дефекта.

Возмущение (12) понижает симметрию экситона со сферической до цилиндрической, что снимает вырождение уровней в водородоподобной модели экситона по орбитальному числу l (магнитное число m сохраняется). В первом приближении по δU_Q s-состояния не смещаются. Например, уровень с главным квантовым числом 2 расщепляется на три подуровня $2s_0$, $2p_0$ и $2p_{\pm1}$: $\delta E_{2s_0} = 0$, $\delta E_{2p_0} = -e^2/40a_1^3V_2^2m_1^2$, $\delta E_{2p_{\pm1}} = e^2/80a_1^3V_2^2m_1^2$. Здесь использовано приближение $m_2 \gg m_1$, когда $\mu \approx m_1$.

Таким образом, линия основного перехода в экситоне $1s - 2p$ становится дублетом $1s - 2p_0$, $1s - 2p_{\pm1}$.

Имеется еще возмущение, связанное с анизотропией массы, которое мало по параметру m_1/m_2 и дается оператором $-\hat{p}_z^2/2m_2$. Легко видеть из теоремы вириала, что это возмущение приводит к общему отрицательному сдвигу всех вырожденных состояний каждого уровня экситона на величину $(-1/3)(m_1/m_2)|\varepsilon_n|$ и, следовательно, не дает вклада в расщепление уровня. При этом центр тяжести линии перехода $1s - 2p$ смещается (частота увеличивается) на $(1/3)(m_1/m_2)(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)$.

Обсудим теперь влияние локализации на радиационное время жизни экситона. Вероятность перехода с образованием (или рекомбинацией) экситона определяется безразмерным параметром $\mathcal{P} = |\int \Psi(\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2 = \mathbf{R})d\mathbf{R}|^2$. Поскольку двухчастичная волновая функция пропорциональна $\exp(i\mathbf{P}_\parallel\mathbf{R}_\parallel)$, то интегрирование по $\mathbf{R}_\parallel$ дает $\delta(\mathbf{P}_\parallel)$: экситон рождается с нулевым продольным импульсом. В рассмотренной выше осцилляторной модели в пределе $R_y^* \gg \omega$, т.е. $(M/m_1)e^2/\varepsilon \gg |V_1|$, параметр $\mathcal{P}$ для основного осцилляторного уровня равен (на единицу площади дефекта)

$$\mathcal{P}_n = |\varphi_n(0)|^2(a_1^3/M|V_1|)^{1/4}. \qquad (13)$$

Индекс n указывает на образование экситона в n-м состоянии по внутреннему движению. Видно, что вероятность перехода уменьшается, а радиационное время жизни растет с усилением локализации пропорционально $|V_1|^{1/4}$.

В случае сильно локализованной дырки ($|V_2| \gg e^2/\varepsilon$) имеем: $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varphi_n(\boldsymbol{\rho}, z_1)\psi_2(z_2) \times e^{i\mathbf{P}_\parallel\mathbf{R}_\parallel}/\sqrt{S}$. В водородоподобной модели для основного состояния $n = 1$ получается

$$\mathcal{P}_1 = \frac{m_2|V_2|}{a_1^3(1/a_1 + m_2|V_2|)^2}. \qquad (14)$$

Поскольку условие сильной локализации дырки требует выполнения неравенства $m_2|V_2|a_1 \gg 1$, то время жизни экситона растет пропорционально $|V_2|$.

Таким образом, в обеих рассмотренных модельных ситуациях локализация приводит к увеличению времени излучательной рекомбинации экситона, что согласуется с численными расчетами из первых принципов, проведенными в работе [3].

Авторы благодарят М. М. Глазова за возможность познакомиться с работой [4] до опубликования.

1. О. В. Волков, С. В. Товстоног, И. В. Кукушкин, К. фон Клитцинг, К. Эберл, Письма в ЖЭТФ **70**, 588 (1999).
2. П. С. Копьев, Б. Я. Мельцер, И. Л. Уральцев, Ал. Л. Эфрос, Д. Р. Яковлев, Письма в ЖЭТФ **42**, 325 (1985).
3. K. Shimamura, Z. Yuan, F. Shimojo, and A. Nakano, Appl. Phys. Lett. **103**, 022105 (2013).
4. M. V. Durnev, M. M. Glazov, X. Linpeng, M. L. K. Viitaniemi, B. Matthews, S. R. Spurgeon, P. V. Sushko, A. D. Wieck, A. Ludwig, and K.-M. C. Fu, Phys. Rev. B **101**, 125420 (2020).
5. T. Karin, X. Linpeng, M. M. Glazov, M. V. Durnev, E. L. Ivchenko, S. Harvey, A. K. Rai, A. Ludwig, A. D. Wieck, and K.-M. C. Fu, Phys. Rev. B **94**, 041201(R) (2016).
6. L. V. Butov, A. C. Gossard, and D. S. Chemla, Nature **418**, 751 (2002).
7. А. В. Горбунов, В. Б. Тимофеев, Письма в ЖЭТФ **80**, 210 (2004).

8. А. В. Горбунов, В. Б. Тимофеев, Письма в ЖЭТФ **83**, 178 (2006).
9. А. В. Горбунов, В. Б. Тимофеев, Письма в ЖЭТФ **87**, 797 (2008).
10. A. A. Hish, T. T. Novitskaya, L. V. Butov, M. Hanson, and A. A. Gossard, Science **321**, 229 (2008).
11. G. Grosso, J. Graves, A. T. Hammak, A. A. Hish, L. V. Butov, M. Hanson, and A. C. Gossard, Nature Photon. **3**, 577 (2009).

Письма в ЖЭТФ, том 112, вып. 4, с. 251 – 257 © 2020 г. 25 августа

Двумерное кулоновское стекло как модель пиннинга вихрей в сверхпроводящих пленках[1)]

И. В. Побойко[2)], *М. В. Фейгельман*

Институт теоретической физики им. Л. Д. Ландау РАН, 119334 Москва, Россия

Сколковский институт науки и технологий, 121205 Москва, Россия

Национальный исследовательский университет "Высшая школа экономики", 101000 Москва, Россия

Поступила в редакцию 26 июня 2020 г.
После переработки 4 июля 2020 г.
Принята к публикации 10 июля 2020 г.

Предложена стекольная модель пиннинга вихрей в тонких сверхпроводящих пленках с сильным беспорядком в области магнитных полей $B \ll H_{c2}$ и при низких температурах. Впервые теоретически исследован *сильный коллективный пиннинг* системы вихрей, реализующийся в сильно неупорядоченных сверхпроводниках находящихся недалеко от квантового фазового перехода в состояние изолятора – таких, как InO_x, NbN, TiN, MoGe, наногранулированный алюминий и подобные. С помощью метода реплик, развитого в теории спиновых стекол, показано, что такая система вихрей находится в неэргодическом состоянии стекольного типа с большой кинетической индуктивностью на квадрат пленки L_K. Вычислена функция распределения локальных энергий пиннинга вихрей, и показано, что она имеет широкую "щель", т.е. вероятность найти слабо запиннингованный вихрь чрезвычайно мала.

DOI: 10.31857/S1234567820160065

1. Введение. В предлагаемой работе исследована проблема очень сильно неупорядоченного сверхпроводника в магнитном поле $B \ll H_{c2}$ и при низких температурах. Интерес к такой постановке задачи связан с активными экспериментальными исследованиями в данной области (см., например, обзорную статью [1]; более подробно некоторые из этих экспериментов [2, 3] обсуждаются в заключительной части настоящей статьи). Существо изучаемой проблемы состоит в конкуренции между сильным пиннингом каждого отдельного вихря беспорядком и отталкиванием между вихрями. Сильный пиннинг здесь означает, что энергия кора вихря меняется на величину порядка самой этой энергии при сдвиге вихря на расстояние порядка размера его кора ξ. Столь сильный пиннинг возникает из-за того, что флуктуации параметра порядка в пространстве превышают его среднее значение [4]. Регулярная решетка вихрей при таких условиях не образуется, нет даже и ближнего решеточного порядка, однако плотность вихрей в среднем постоянна и задана магнитным полем с хорошей точностью. Для существования такого состояния важно, что энергия сдвиговых деформаций решетки вихрей много меньше, чем энергия деформаций сжатия (согласно [5], энергия правильной треугольной решетки лишь на 2 % ниже, чем для квадратной решетки). Отсутствие даже ближнего решеточного порядка не позволяет строить теорию известными методами, восходящими к работе А. И. Ларкина [6] (см. также статью [7] и обзоры [8–10]), поскольку все они рассматривают потенциал дефектов как возмущение по сравнению с энергией упругой деформации решетки вихрей (в модели коллективного слабого пиннинга), либо же рассматривают пиннинг отдельных вихрей без учета межвихревого взаимодействия; оба эти подхода неприменимы в интересующем нас случае. Отдельно следует также упомянуть теорию сильного пиннинга [11–13], где рассматриваются сильные примеси, а межвихревое взаимодействие учитывается в рамках теории упругости вихревой решетки: это оказывается возможным в силу предположения о малости концентрации сильных дефектов. Отличие нашей ситуации в том, что дефекты сильные и концентрация их велика.

Наша задача состоит в построении теории вихревого стекла в ситуации, которая в значительной мере напоминает "кулоновское стекло" модели кулоновской щели Эфроса–Шкловского [14, 15], но в ситуации, когда взаимодействие частиц (в данном случае – вихрей) является логарифмическим отталкиванием,

[1)] См. дополнительные материалы к данной статье на сайте нашего журнала www.jetpletters.ac.ru.

[2)] e-mail: poboiko@itp.ac.ru

$U(r) = U_0 \ln \frac{a}{r}$, а не обычным кулоновским. Постоянная $U_0 = \frac{\Phi_0^2 d}{8\pi^2\lambda^2}$ для пленки сверхпроводника толщиной d много меньшей, чем лондоновская глубина проникновения λ. Строго говоря, на самых больших расстояниях $r \geq \lambda_{2D} = 2\lambda^2/d$ энергия взаимодействия вихрей описывается уже не логарифмическим законом, а убывает $\propto 1/r$, однако мы будем интересоваться пределом очень больших отношений $\lambda/d \geq 100$ (легко реализуемым в тонких пленках сильно грязных сверхпроводников), когда конечность величины λ_{2D} не играет никакой роли.

Феноменологический подход к задаче о вихрях в пленке, подобный использованному в [14, 15], был развит в работе [16], см. также [17]. Мы здесь развиваем другой подход, опирающийся на работу Мюллера и Иоффе [18] (см. также ряд последующих работ [19, 20]), где задача о развитии кулоновской щели изучалась методами теории спиновых стекол, и предсказывался фазовый переход в неэргодическое состояние с нарушенной репличной симметрией. Однако, в отличие от работы [18] и последующих за ней, мы не будем закладывать в нашу теорию предположения о возможности представить ее в полностью локальном виде, не содержащем пространственных зависимостей матричных полей, описывающих стекольное упорядочение.

2. Модель и теория среднего поля. Мы сделаем модельное приближение о том, что вихри могут занимать положения дискретной регулярной решетки с шагом a. Описывать вихревую конфигурацию мы будем набором "чисел заполнения" каждого узла $\{n_{\mathbf{r}}\}$. Поскольку к системе приложено магнитное поле, и тем самым имеется конечная концентрация вихрей $\langle n_{\mathbf{r}}\rangle \equiv K = Ba^2/\Phi_0$, мы будем пренебрегать возможностью возникновения антивихрей в системе, а также вихрей с зарядом $n_{\mathbf{r}} > 1$. В рамках модели эту концентрацию мы будем фиксировать введением химического потенциала μ. Наконец, беспорядок в нашей модели будет учитываться в виде случайной энергии кора вихря $u_{\mathbf{r}}$ с коррелятором $\overline{u_{\mathbf{r}} u_{\mathbf{r}'}} = W^2\delta_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}$. Это приводит нас к следующему гамильтониану:

$$H = \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{r},\mathbf{r}'} \delta n_{\mathbf{r}} J_{\mathbf{r}\mathbf{r}'} \delta n_{\mathbf{r}'} + \sum_{\mathbf{r}} (u_{\mathbf{r}} - \mu)\delta n_{\mathbf{r}}, \qquad (1)$$

где $\delta n_{\mathbf{r}} \equiv n_{\mathbf{r}} - K$ и $J_{\mathbf{r}\mathbf{r}'} = U_0 \ln \frac{L}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$. Величина беспорядка предполагается большой, $W \gg U_0$. Фактически в рассматриваемых сверхпроводниках $W \sim U_0$; в конце статьи мы поясним, почему модельное предположение $W \gg U_0$ не влияет на наши основные результаты. Усредняя свободную энергию по беспорядку при помощи метода реплик и проводя преобразование Хаббарда–Стратановича для нелокального члена при помощи вспомогательного поля φ (имеющего смысл дуальной переменной к сверхпроводящей фазе), мы приходим к следующему выражению для статсуммы:

$$\overline{Z^n} = \int \mathcal{D}\varphi \exp\left(-\frac{1}{2}\varphi(\beta\hat{J})^{-1}\varphi\right) \times \qquad (2)$$
$$\times \prod_{\mathbf{r}} \mathrm{Tr}_{\mathrm{v}} \exp\left(\sum_a (\beta\mu + i\varphi_{\mathbf{r}}^a)\delta n_{\mathbf{r}}^a + \frac{\beta^2 W^2}{2}\delta n_{\mathbf{r}} \hat{\mathcal{I}} \delta n_{\mathbf{r}}\right),$$

где обозначено $\mathrm{Tr}_{\mathrm{v}} \equiv \sum_{n_{\mathbf{r}}=0,1}$; латинские индексы отвечают за репличное пространство $a = 1, \ldots, n$ $(n \to 0)$, матрица $\mathcal{I}^{ab} = 1$ описывает вмороженный беспорядок, одинаковый для всех реплик, а взаимодействие $\hat{J} = \delta^{ab} J_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}$ диагонально по репликам. Отметим, что в такой постановке "вихревая" часть действия стала сугубо локальной.

Мы будем описывать стекольное состояние при помощи диагональной в пространстве (но зависящей от координат) матрицы $\mathcal{G}_{\mathbf{r}}^{ab} = -\varphi_{\mathbf{r}}^a \varphi_{\mathbf{r}}^b$, описывающей корреляции медленной в пространстве части билинейной комбинации полей. Стекольный переход будет соответствовать спонтанному нарушению репличной симметрии в этой матрице. Введем параметр порядка при помощи тождества (интегрирование по $\mathcal{Q}$ происходит вдоль мнимой оси):

$$1 = \int \mathcal{D}\mathcal{G} \prod_{\mathbf{r}} \delta(\mathcal{G}_{\mathbf{r}}^{ab} + \varphi_{\mathbf{r}}^a \varphi_{\mathbf{r}}^b) =$$
$$= \int \mathcal{D}\mathcal{G}\mathcal{D}\mathcal{Q} \exp\left(-\frac{1}{2}\mathrm{Tr}\left(\hat{\mathcal{G}}\hat{\mathcal{Q}}\right) - \frac{1}{2}\varphi\hat{\mathcal{Q}}\varphi\right). \qquad (3)$$

Флуктуации поля φ описываются пропагатором с длиной экранировки $l \sim a\sqrt{W/U_0}$. Разумно предполагать, что в стекольной фазе и вблизи перехода, флуктуации параметра порядка $\hat{\mathcal{G}}_{\mathbf{r}}$ будут скоррелированы на гораздо бóльших длинах.

Чтобы учесть взаимодействие между числами заполнения вихрей $n_{\mathbf{r}}^a$ и полем $\varphi_{\mathbf{r}}^a$, мы разложим $\exp(i\sum_a \varphi_{\mathbf{r}}^a \delta n_{\mathbf{r}}^a)$ в ряд Тейлора и запишем произвольный член в импульсном представлении:

$$e^{i\sum_a \varphi_{\mathbf{r}}^a \delta n_{\mathbf{r}}^a} = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{\mathbf{q}_1+\cdots+\mathbf{q}_k=0} \frac{i^k}{k!} \delta n_{\mathbf{r}}^{a_1} \ldots \delta n_{\mathbf{r}}^{a_k} \varphi_{\mathbf{q}_1} \ldots \varphi_{\mathbf{q}_k}. \qquad (4)$$

Мы хотим описать флуктуации мягких мод параметра порядка $\hat{\mathcal{G}}_{\mathbf{r}}$ с импульсами, много меньшими, чем типичные импульсы для поля φ, $q_i \sim l^{-1}$. Основной вклад в такие флуктуации будет даваться теми членами в выражении (4), в которых какие-то пары импульсов аномально близки, $|\mathbf{q}_i + \mathbf{q}_j| \ll l^{-1}$ — такие

"спаривания" мы будем заменять на $\mathcal{G}^{a_i a_j}_{\mathbf{q}_i+\mathbf{q}_j}$ (имея в виду малость суммарного импульса). В таком случае, для выделения основного вклада в динамику мягких мод, нам необходимо рассмотреть все возможные "спаривания" полей φ в этом выражении. Члены с нечетными k в таком случае описывают взаимодействие мягких мод и массивных, и в ведущем приближении могут быть выброшены. Это позволяет нам свести взаимодействие поля $\varphi(\mathbf{r})$ и вихревых степеней свободы к эффективному локальному члену взаимодействия вихрей вида $\delta n_{\mathbf{r}}\hat{\mathcal{G}}_{\mathbf{r}}\delta n_{\mathbf{r}}/2$ в экспоненте.

Наконец, беря оставшийся Гауссов интеграл по $\varphi(\mathbf{r})$, мы приходим к следующей теории поля, которая описывает флуктуации мягких мод матричного параметра порядка:

$$\overline{Z^n} = \int \mathcal{D}\mathcal{G}\mathcal{D}\mathcal{Q}\exp\left(-nS[\hat{\mathcal{G}},\hat{\mathcal{Q}}]\right), \tag{5}$$

$$nS[\hat{\mathcal{G}},\hat{\mathcal{Q}}] = \frac{1}{2}\mathrm{Tr}(\hat{\mathcal{G}}\hat{\mathcal{Q}}) + \frac{1}{2}\mathrm{Tr}\ln(1+\beta\hat{J}\hat{\mathcal{Q}}) + \beta n\sum_{\mathbf{r}} F_{\mathrm{v}}[\hat{\mathcal{G}}_{\mathbf{r}}], \tag{6}$$

где локальная свободная энергия определяется следующим образом:

$$e^{-\beta n F_{\mathrm{v}}[\hat{\mathcal{G}}]} = \mathrm{Tr}_{\mathrm{v}}\exp\left(\frac{1}{2}\delta n(\beta^2 W^2\hat{\mathcal{I}} + \hat{\mathcal{G}})\delta n + \beta\mu\sum_a \delta n^a\right). \tag{7}$$

Мы начнем анализ действия (6) с исследования пространственно однородных седловых точек:

$$\frac{\delta S}{\delta\hat{\mathcal{G}}} = \frac{1}{2}(\hat{\mathcal{Q}} - \hat{Q}) = 0, \quad Q_{ab} = \langle\delta n_a \delta n_b\rangle_{\mathcal{G}}, \tag{8}$$

где $\hat{Q}$ – локальная корреляционная функция плотности, сосчитанная в локальной модели (7).

Второе уравнение, в полном согласии с определением матрицы $\mathcal{G}$, дает:

$$\frac{\delta S}{\delta\hat{\mathcal{Q}}} = \frac{1}{2}(\hat{\mathcal{G}} + \hat{G}_{\mathbf{rr}}) = 0, \quad \hat{G} = ((\beta\hat{J})^{-1} + \hat{\mathcal{Q}})^{-1}. \tag{9}$$

Для того, чтобы прояснить физический смысл матрицы $\hat{G}$, рассмотрим результат добавления пары инфинитезимальных вихрей с зарядами $q_{1,2} \ll 1$ в точки $\mathbf{r}_{1,2}$ в репликах $a_{1,2}$. Такая операция описывается следующим возмущением:

$$V = \sum_{\mathbf{r}}(q_1 J_{\mathbf{r}_1\mathbf{r}}\delta n^{a_1}_{\mathbf{r}} + q_2 J_{\mathbf{r}_2\mathbf{r}}\delta n^{a_2}_{\mathbf{r}}) + q_1 q_2 J_{\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2} \tag{10}$$

Рассмотрим отклик свободной энергии на такое возмущение – этот отклик имеет физический смысл энергии взаимодействия двух вихрей. После преобразования Хаббарда–Стратановича, к формуле (3) в экспоненте будет поправка к действию $-i(q_1\varphi^a_{\mathbf{r}_1} + q_2\varphi^b_{\mathbf{r}_2})$. Соответственно, после взятия Гауссового интеграла по φ в выражении (6) возникнет поправка к действию, имеющая вид:

$$\delta S = \frac{1}{2}\left(q_1^2 G^{a_1 a_1}_{\mathbf{r}_1\mathbf{r}_1} + q_2^2 G^{a_2 a_2}_{\mathbf{r}_2\mathbf{r}_2}\right) + q_1 q_2 G^{a_1 a_2}_{\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2}. \tag{11}$$

Таким образом, матрица $\hat{G}$ (а точнее, ее среднее значение) может быть отождествлена с перенормированным взаимодействием двух "инфинитезимальных" вихрей:

$$U^{(\mathrm{eff})}_{a_1 a_2}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) \equiv \left.\frac{\partial^2 F}{\partial q_1 \partial q_2}\right|_{q_{1,2}=0} = T\left\langle G^{a_1 a_2}_{\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2}\right\rangle. \tag{12}$$

Наконец, можно также сразу записать уравнение, определяющее химический потенциал:

$$\left\langle\frac{\partial S}{\partial(\beta\mu)}\right\rangle = \sum_a \langle\delta n^a\rangle_{\mathcal{G}} = 0. \tag{13}$$

Поскольку параметр W предполагается самым большим в задаче, то химический потенциал определяется в первую очередь "затравочной" плотностью состояний $\nu(u) = \exp(-u^2/2W^2)/\sqrt{2\pi}W$ и следующим уравнением:

$$1 - 2K = \int \nu(u)du\tanh\frac{\beta(u-\mu)}{2} \approx \approx \int \nu(u)du\cdot\mathrm{sign}(u-\mu), \tag{14}$$

откуда следуют асимптотики:

$$\mu \approx -W\cdot\begin{cases}\sqrt{2\pi}\left(\frac{1}{2}-K\right), & |K-1/2|\ll 1,\\ \left(2\ln\frac{1}{\sqrt{2\pi}K}\right)^{1/2}, & K\ll 1.\end{cases} \tag{15}$$

3. Высокотемпературная фаза и фазовый переход. Мы начнем исследование седловых уравнений с высокотемпературной фазы, которая соответствует реплично-симметричным решениям $\mathcal{G}_{ab} = \mathcal{G}_0\delta_{ab} + \mathcal{G}_1\mathcal{I}_{ab}$ (и аналогично для $\mathcal{Q}$). Сразу отметим, что поскольку вихревые переменные δn подобны Изинговским спинам (принимают два значения), то для них имеет место тождество $\delta n^2 = \delta n(1-2K) + K(1-K)$ (при $K = 1/2$ оно вырождается в $s^2 = 1/4$ для буквально Изинговских спинов). Как следствие, диагональная часть $\mathcal{G}_0$ попросту перенормирует химический потенциал $\mu \mapsto \mu + T\mathcal{G}_0\left(\frac{1}{2}-K\right)$, а оффдиагональная — беспорядок $W \mapsto \sqrt{W^2 + T^2\mathcal{G}_1}$. Оба этих эффекта будут незначительны, поскольку $\mu \sim W \gg T, U_0$.

Тогда получаем:

$$\mathcal{Q}_0 = \int\frac{\nu(u)du}{\left(2\cosh\frac{\beta(u-\mu)}{2}\right)^2} \approx T\nu_0. \tag{16}$$

$$\mathcal{Q}_1 = K(1-K) - \mathcal{Q}_0. \tag{17}$$

Отметим, что в силу большого W, плотность состояний $\nu(u)$ может быть заменена на константу:

$$\nu_0 \equiv \nu(\mu) \approx \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2\pi}W}, & |K-1/2| \ll 1, \\ \frac{K}{W}\left(2\ln\frac{1}{\sqrt{2\pi}K}\right)^{1/2}, & K \ll 1. \end{cases} \tag{18}$$

Как следствие, в пропагаторе $G_{ab}(\mathbf{k}) = G_0(\mathbf{k})\delta_{ab} + G_1(\mathbf{k})\mathcal{I}_{ab}$ возникает экранировка:

$$G_0(\mathbf{k}) = \frac{2\pi\beta U_0}{k^2 + l^{-2}}, \quad G_1(\mathbf{k}) = -\mathcal{Q}_1 G_0^2(\mathbf{k})/a^2, \tag{19}$$

где $l = a(2\pi\nu_0 U_0)^{-1/2} \sim a\sqrt{W/U_0}$. Наконец, параметр порядка принимает следующее значение:

$$\mathcal{G}_0 \approx -\frac{\beta U_0}{2}\ln\frac{1}{\nu_0 U_0}, \quad \mathcal{G}_1 \approx \frac{\beta^2 U_0}{\nu_0}K(1-K). \tag{20}$$

Для исследования устойчивости репличносимметричного решения и нахождения температуры замерзания, нам необходимо изучить гессиан – квадратичное разложение действия (6):

$$nS^{(2)}[\delta\hat{\mathcal{G}}, \delta\hat{\mathcal{Q}}] = \frac{1}{2}\mathrm{Tr}(\delta\hat{\mathcal{G}}\delta\hat{\mathcal{Q}}) - \frac{1}{4}\mathrm{Tr}(\hat{G}\delta\hat{\mathcal{Q}}\hat{G}\delta\hat{\mathcal{Q}}) - \\ - \frac{1}{8}\sum_{\mathbf{r}} Q_{(a_1b_1)(a_2b_2)}\delta\mathcal{G}_{\mathbf{r}}^{a_1b_1}\delta\mathcal{G}_{\mathbf{r}}^{a_2b_2}, \tag{21}$$

где введена корреляционная функция:

$$Q_{(a_1b_1)(a_2b_2)} \equiv \langle\delta n_{a_1}\delta n_{b_1}\delta n_{a_2}\delta n_{b_2}\rangle_{\mathcal{G}} - \\ - \langle\delta n_{a_1}\delta n_{b_1}\rangle_{\mathcal{G}}\langle\delta n_{a_2}\delta n_{b_2}\rangle_{\mathcal{G}}. \tag{22}$$

По мере понижения температуры, сингулярность возникает в так называемой репликонной моде. Эта мода соответствует линейному подпространству матриц с нулевыми диагональными элементами: $\delta\mathcal{G}_{aa} = 0$ и $\sum_a \delta\mathcal{G}_{ab} = 0$. Действие, описывающее репликонные флуктуации, сводится к следующему:

$$nS^{(2)} \approx \\ \approx \int\frac{(d\mathbf{q})}{4a^2}\mathrm{tr}\left(\delta\hat{\mathcal{G}}_{\mathbf{q}} \;\; \delta\hat{\mathcal{Q}}_{\mathbf{q}}\right)\begin{pmatrix} -Q_{22} & 1 \\ 1 & -\mathcal{B}_2(\mathbf{q}) \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \delta\hat{\mathcal{G}}_{-\mathbf{q}} \\ \delta\hat{\mathcal{Q}}_{-\mathbf{q}} \end{pmatrix}, \tag{23}$$

где символ tr отвечает следу лишь по репличным индексам; а также введены обозначения:

$$\mathcal{B}_2(\mathbf{q}) = \int(d\mathbf{k})G_0(\mathbf{k})G_0(\mathbf{k}+\mathbf{q}) \approx \pi(\beta U_0 l)^2\left(1 - q^2l^2/6\right), \tag{24}$$

$$Q_{22} = \int\frac{\nu(u)du}{\left(2\cosh\frac{\beta(u-\mu)}{2}\right)^4} \approx T\nu_0/6. \tag{25}$$

Квадратичное разложение (24) соответствует лестничному суммированию диаграммного ряда для четырехточеченой функции Грина поля φ. Из действия (24) следуют пропагаторы:

$$\left\langle\left\langle\mathcal{G}_{\mathbf{r}}^{ab}\mathcal{G}_{\mathbf{r}'}^{a'b'}\right\rangle\right\rangle_{\mathbf{q}} \approx \frac{12\beta a^2/\nu_0}{\tau + q^2l^2/6}\mathbb{P}_{bb'}^{aa'}, \tag{26}$$

$$\left\langle\left\langle\mathcal{Q}_{\mathbf{r}}^{ab}\mathcal{Q}_{\mathbf{r}'}^{a'b'}\right\rangle\right\rangle_{\mathbf{q}} \approx \frac{a^2\nu_0T^2/3T_c}{\tau + q^2l^2/6}\mathbb{P}_{bb'}^{aa'}, \tag{27}$$

где введена температура замерзания $T_c \equiv U_0/12$; при этой температуре величина $\tau \equiv T/T_c - 1$ меняет знак, а в теории (24) возникает неустойчивость по отношению к спонтанному нарушению репличной симметрии. Тензор $\mathbb{P}_{bb'}^{aa'}$ представляет собой проектор на репликонную моду.

Как показано в дополнительном материале 1, корреляционная функция $\langle\langle\mathcal{Q}\mathcal{Q}\rangle\rangle$ имеет наглядный физический смысл: она представляет собой длинноволновую асимптотику среднеквадратичной флуктуации поляризуемости:

$$\overline{\langle\delta n_{\mathbf{r}}\delta n_{\mathbf{r}'}\rangle^2} = \lim_{n\to 0}\frac{1}{n(n-1)}\sum_{a\neq b}\left\langle\left\langle\hat{\mathcal{Q}}_{\mathbf{r}}^{ab}\hat{\mathcal{Q}}_{\mathbf{r}'}^{ab}\right\rangle\right\rangle. \tag{28}$$

Наконец, можно убедиться, что учет репличной структуры проектора на репликонную моду дает дополнительный фактор $\lim_{n\to 0}\mathbb{P}_{bb}^{aa}/n(n-1) = 3/2$ к выражению (27).

В окрестности перехода при $\tau \ll 1$, квадратичная часть действия (24) приближенно диагонализуется следующим преобразованием:

$$\begin{pmatrix} \hat{\Psi} \\ \hat{\Phi} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2Q_{22} \\ 1/2 & -1/2Q_{22} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \delta\hat{\mathcal{G}} \\ \delta\hat{\mathcal{Q}} \end{pmatrix}, \tag{29}$$

при этом мода Ψ оказывается мягкой, а мода Φ обладает щелью в спектре и должна быть отброшена. Проводя разложение функционала по $\hat{\Psi}$, мы приходим (вывод приведен в дополнительном материале 2) к следующему функционалу Гинзбурга–Ландау:

$$nS[\hat{\Psi}] = \nu_0T_c\Bigg(\frac{1}{24}\mathrm{Tr}(\tau\hat{\Psi}^2 + (\nabla\hat{\Psi})^2l^2/6) - \\ - \frac{1}{2160}\left(7\mathrm{Tr}\hat{\Psi}^3 + 6\sum_{ab,\mathbf{r}}\Psi_{ab,\mathbf{r}}^3\right) - \frac{1}{2016}\sum_{ab,\mathbf{r}}\Psi_{ab,\mathbf{r}}^4\Bigg). \tag{30}$$

Несмотря на наличие в задаче формально большого радиуса взаимодействия $l \gg a$, все коэффициенты при нелинейных членах одного порядка $\sim\nu_0T_c \sim U_0/W$. Как следствие, в полученной теории Гинзбурга–Ландау отсутствует малый параметр, и область Гинзбурга, где флуктуационные эффекты

сильны, имеет ширину $\mathrm{Gi} = O(1)$, так что область применимости теории среднего поля в окрестности точки перехода отсутствует. Этот же вывод относится и к трехмерному аналогу той же задачи, который был исследован в работе [18]. Поэтому мы не будем останавливаться на окрестности T_c и сразу перейдем к области низких температур $T \ll T_c$, где флуктуационные эффекты подавлены.

4. Низкотемпературная фаза в приближении одноступенчатого нарушения репличной симметрии. Соотношение между коэффициентами при двух кубических членах действия (31), $c_1/c_2 = 6/7 < 1$, предсказывает непрерывное нарушение репличной симметрии в духе схемы Паризи [21], в то время как теории, в которых это отношение > 1, описываются одноступенчатым нарушением (1-RSB) репличной симметрии [22]. Имея в виду, что в нашей задаче отношение c_1/c_2 довольно близко к единице, мы попробуем ограничиться 1-RSB и покажем, что полученное решение *численно* является очень хорошим приближением. В рамках такой схемы

$$\mathcal{G}_{ab} = \mathcal{G}_0\delta_{ab} + \mathcal{G}_1\mathcal{R}_{ab} + \mathcal{G}_2\mathcal{I}_{ab}, \tag{31}$$

$$\mathcal{Q}_{ab} = \mathcal{Q}_0\delta_{ab} + \frac{1}{m}(\mathcal{Q}_1 - \mathcal{Q}_0)\mathcal{R}_{ab} + \mathcal{Q}_2\mathcal{I}_{ab}. \tag{32}$$

Матрица $\mathcal{R}_{ab} = \delta_{[a/m],[b/m]}$ (где $[\ldots]$ обозначает целую часть) представляет собой блочно-диагональную матрицу, в которой диагональные блоки размера $m \times m$ заполнены единицами, а вне-диагональные блоки – нулями. В репличном пределе $n \to 0$ параметр $m \in (0,1)$ становится дополнительным вариационным параметром теории. Функция Грина $\hat{G}$, см. ур. (9), параметризуется аналогично:

$$G_{ab}(\mathbf{k}) = G_0(\mathbf{k})\delta_{ab} + \frac{1}{m}(G_1(\mathbf{k}) - G_0(\mathbf{k}))\mathcal{R}_{ab} + G_2(\mathbf{k})\mathcal{I}_{ab} \tag{33}$$

при этом:

$$G_{0,1}(\mathbf{k}) = \frac{2\pi\beta U_0}{k^2 + l_{0,1}^{-2}}, \quad G_2(\mathbf{k}) = -\mathcal{Q}_2 G_1^2(\mathbf{k})/a^2, \tag{34}$$

где введены две различные длины экранировки $l_{0,1} = a(2\pi\beta U_0\mathcal{Q}_{0,1})^{-1/2}$. Тогда первая серия седловых уравнений следует из (9):

$$\begin{cases} \mathcal{G}_0 &\approx -\beta U_0 \ln(l_0/a) \approx \beta U_0 \ln(\beta U_0 \mathcal{Q}_0)/2, \\ \mathcal{G}_1 &= \beta U_0 \ln(l_0/l_1)/m = \beta U_0 \ln(\mathcal{Q}_1/\mathcal{Q}_0)/2m, \\ \mathcal{G}_2 &= \pi\mathcal{Q}_2(\beta U_0 l_1/a)^2 = \beta U_0 \mathcal{Q}_2/2\mathcal{Q}_1. \end{cases} \tag{35}$$

Второй набор седловых уравнений, следующих из (8) с учетом $W \gg U_0$, может быть выражен (вывод приведен в дополнительном материале 3) через вспомогательную безразмерную функцию $f_{\mathrm{v}}(m, \mathcal{G}_1)$:

$$\begin{cases} \mathcal{Q}_0 &= \frac{\nu_0 T}{1-m}\partial f_{\mathrm{v}}/\partial\mathcal{G}_1, \\ \mathcal{Q}_1 &= \nu_0 T, \\ \mathcal{Q}_2 &= K(1-K) + \left(\frac{1}{m} - 1\right)\mathcal{Q}_0 - \frac{1}{m}\mathcal{Q}_1, \end{cases} \tag{36}$$

а сама функция определяется следующим образом:

$$f_{\mathrm{v}}(m, \mathcal{G}_1) = \frac{2}{m}\int dz\Big(\ln\Xi(z, m, \mathcal{G}_1) - \\ - m\ln 2\cosh\frac{z}{2} - \frac{m^2\mathcal{G}_1}{8}\Big), \tag{37}$$

$$\Xi(z, m, \mathcal{G}_1) = \int \frac{dy e^{-y^2/2\mathcal{G}_1}}{\sqrt{2\pi\mathcal{G}_1}}\left[2\cosh\frac{y-z}{2}\right]^m. \tag{38}$$

Последнее уравнение в (36) – тривиальное следствие того, что диагональные элементы фиксированы соотношением $\mathcal{Q}_{aa} = K(1-K)$; второе уравнение утверждает, что длина экранировки l_1 совпадает с таковой в реплично-симметричной фазе. Наконец, система уравнений замыкается, если добавить условие экстремума действия по m, которое, с учетом остальных седловых уравнений, может быть записано в следующей форме:

$$-\frac{6T_c}{mT}\left(1 - \frac{1}{1-m}\frac{\partial f_{\mathrm{v}}}{\partial\mathcal{G}_1}\right) + \mathcal{G}_1\frac{\partial f_{\mathrm{v}}}{\partial\mathcal{G}_1} - m\frac{\partial f_{\mathrm{v}}}{\partial m} = 0. \tag{39}$$

Отметим, что среди уравнений (35), (36), (39) в действительности нетривиальные – лишь уравнения на $(m, \mathcal{G}_1, \mathcal{Q}_0)$.

При низких температурах система уравнений (35), (36), (39) допускает (вывод этого утверждения содержится в дополнительном материале 3.1) следующее решение:

$$m \approx 1.09\,(T/T_c), \quad \mathcal{G}_1 \approx 61.0\,(T_c/T)^2, \tag{40}$$

$$\mathcal{Q}_0 \approx 1.43 \cdot 10^{-5}\,\nu_0 T. \tag{41}$$

5. Физические свойства низкотемпературной фазы. Как было показано ранее (ур. (12)), матрица $\hat{G}$ представляет собой фактически энергию взаимодействия двух внесенных в систему вихрей. Из теории спиновых стекол [21] известно, что нарушение репличной симметрии физически соответствует нарушению эргодичности и зависимость состояния системы от ее предыстории. В частности, для подобных возмущений, как правило, выделяют два различных протокола: так называемое “охлаждение в нулевом поле” (*Zero Field Cooling*, ZFC), что соответствует внесению в систему пары вихрей *после* перехода в стекольное состояние, и “охлаждение в поле” (*Field*

Cooling, FC), что соответствует внесению в системы пары вихрей *до* ее замерзания. В репличной технике это соответствует следующим двум функциям отклика:

$$U^{(\mathrm{eff})}_{\mathrm{ZFC}}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = \lim_{b\to a}\left[U^{(\mathrm{eff})}_{aa}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) - U^{(\mathrm{eff})}_{ab}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)\right] = \\ = TG_0(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2), \tag{42}$$

$$U^{(\mathrm{eff})}_{\mathrm{FC}}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = \frac{1}{n}\sum_{ab} U^{(\mathrm{eff})}_{ab}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = TG_1(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2). \tag{43}$$

Чрезвычайная малость (см. (41)) величины $\mathcal{Q}_0$ и соотношение (34) приводит к выводу об очень большой длине экранировки для ZFC-отклика в замерзшей фазе $l_0 \approx 260 l_1$ (напомним, l_1 фактически совпадает с длиной экранировки в высокотемпературной фазе). В почти любой экспериментальной ситуации такую величину l_0 можно считать бесконечной. Как следствие, при низких температурах $T \ll T_c$ фактически восстанавливается логарифмическое взаимодействие между вихрями, и эта фаза обладает конечной сверхтекучей плотностью:

$$\rho^{(\mathrm{s})}_{\mathrm{ZFC}} = \frac{T}{4\pi^2}\lim_{k\to 0} k^2 G_0(\mathbf{k}) \simeq \frac{U_0}{2\pi}. \tag{44}$$

Важной физической величиной является функция распределения $P(u)$ локального потенциала для отдельного вихря. Подробное вычисление функции распределения при низких температурах вынесено в дополнительный материал 2.2; приведем тут приближенный результат, работающий при низких температурах:

$$P\left(h \equiv \frac{u-\widetilde{\mu}}{T_c}\right) \approx \nu_0 \cdot \frac{1}{2}\mathrm{erfc}\left(3.03 - 0.09|h|\right). \tag{45}$$

При низких температурах в этой величине возникает щель. Полуширина щели $\sim 30T_c = 2.5U_0$, а плотность состояний в щели проваливается хоть и не до нуля, но до значений, имеющих порядок $\sim 10^{-5}$. Именно такая малая плотность состояний и приводит к столь малому значению $\mathcal{Q}_0$ (ур. (41)), которая выражается через нее следующим образом:

$$\mathcal{Q}_0 = \int \frac{P(u)du}{\left(2\cosh\frac{\beta(u-\widetilde{\mu})}{2}\right)^2} \approx TP_0, \quad P_0 \equiv P(\widetilde{\mu}). \tag{46}$$

Последнее равенство учитывает то обстоятельство, что плотность состояний на масштабах $|u-\widetilde{\mu}| \sim T$ может считаться постоянной.

Сама низкотемпературная фаза в приближении 1-RSB оказывается неустойчивой – репликонная мода, отвечающая дальнейшему нарушению репличной симметрии, оказывается отрицательной. Однако, формулы (24)–(27) оказываются пригодными и для описания репликонной моды при низких температурах, только лишь с тем отличием, что длину экранировки l необходимо заменить на l_0, а значение ν_0 – на ее перенормированное значение P_0. Это связано с тем, что хотя функция распределения и имеет глубокий провал, но его характерный масштаб – порядка $30T_c$, и на интересующих нас масштабах $\sim T$ функция распределения с хорошей точностью может считаться константой. В частности, при $T \ll T_c$ величина $\tau \equiv T/T_c - 1 \approx -1$, и поэтому мода $q = 0$ действительно неустойчива. Однако, из-за того, что величина $l_0 = a/\sqrt{2\pi\beta U_0 \mathcal{Q}_0}$ содержит большой параметр ~ 250, фазовый объем неустойчивых мод с $q \lesssim 1/l_0$ оказывается очень мал. Поэтому естественно ожидать, что сделанное тут приближение описывает систему с хорошей точностью.

Энтропия в приближении 1-RSB при произвольной температуре может быть записана в следующем виде:

$$S = \nu_0 T\left[f_{\mathrm{v}}(m,\mathcal{G}_1) + \frac{1}{2}m\frac{\partial f_{\mathrm{v}}}{\partial m} - \mathcal{G}_1\frac{\partial f_{\mathrm{v}}}{\partial \mathcal{G}_1} + \frac{\pi^2}{3}\right] - 3\beta T_c \mathcal{Q}_0. \tag{47}$$

При низких температурах поведение энтропии разобрано в дополнительном материале 2.3; сразу приведем результат. Энтропия при нулевой температуре хоть и получается отрицательная, но в действительности численно она очень мала (в меру малости плотности состояний):

$$S(T=0) = -3\beta T_c \mathcal{Q}_0 \approx -4.29\cdot 10^{-5}\nu_0 T_c \tag{48}$$

Фазовый переход замерзания вихревого стекла может быть рассмотрен также совсем иным образом, как задача о статистической механике частицы в логарифмически коррелированном случайном потенциале [23]. Действительно, хотя "затравочный" случайный потенциал коррелирован локально, но эффективный случайный потенциал, который чувствует отдельный вихрь, имеет вид:

$$u_{\mathrm{eff}}(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r}) + \sum_{\mathbf{r}'} J_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}\delta n_{\mathbf{r}'}, \tag{49}$$

и его флуктуация на масштабах $l_0 \gg r \gg l_1$ может быть оценена (с использованием (34) и (40)) как:

$$\overline{\langle u_{\mathrm{eff}}(\mathbf{r}) - u_{\mathrm{eff}}(0)\rangle^2} \underset{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|\gg l_1}{=} \\ \underset{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|\gg l_1}{=} \frac{2(1-m)}{m}T^2(G_0(\mathbf{r}) - G_0(0)) \approx \\ \approx 11T_c^2 \ln\frac{r}{a}, \quad T \ll T_c. \tag{50}$$

Критерий замерзания [23], согласно которому система находится в замерзшем состоянии при $T < \sqrt{5.5T_c^2} \propto T_c$, подтверждает наш вывод о реализации стекольного состояния при $T \ll T_c$.

6. Заключение. Развитая теория применима (качественно) к экспериментальным результатам [2, 3], где исследовались очень сильно неупорядоченные сверхпроводящие пленки InO_x и MoGe. В работе [2] измерялась кинетическая индуктивность L_K пленки на низкой частоте в широком диапазоне магнитных полей и температур; показано, что граница существования сверхпроводящего состояния со сверхтекучей плотностью $\rho_s \propto 1/L_K > 0$ определяется условием, близким к критерию перехода Березинского-Костерлица-Таулеса, т.е. $\rho_s/T_c \approx$ const. В работе [3] исследовался критический ток j_c пленок InO_x при $T \ll T_c$ и магнитных полях, близких к верхнему критическому полю. Оказалось, что зависимость $j_c(B)$ близка к "среднеполевому" результату $j_c(B) \propto (H_{c2} - B)^{3/2}$. В работе [3] были приведены качественные аргументы, объясняющие такое поведение. Главное, о чем говорят эксперименты [2, 3], – это наличие сверхтекучей плотности ρ_s и критического тока j_c в сильном магнитном поле, означающее, что плотная система вихрей в 2D системе находится в стекольном состоянии. Теории такого состояния ранее не существовало. В данной работе мы впервые предложили последовательный аналитический подход в описании такого стекла.

Мы использовали модельное предположение об очень сильном локальном беспорядке, $W \gg U_0$. Фактически в рассматриваемых системах в области слабых магнитных полей $B \ll H_{c2}$ величина беспорядка $W \sim 0.5U_0$. Снятие требования $W \gg U_0$ не повлияет на наши основные результаты для стекольной фазы. Это следует из большой величины (см.(45)) "щели" в функции распределения $P(h)$ локальных энергий пиннинга, имеющей полуширину $30T_c \approx 2.5U_0$. Кроме того (см. [7]), с приближением B к H_{c2} энергия пиннинга отдельных вихрей падает как $1 - B/H_{c2}$, в то время как энергия их взаимодействия - как $(1 - B/H_{c2})^2$, что еще увеличивает отношение W/U_0.

Формально говоря, полученное нами 1-RSB решение является неустойчивым, что указывает на необходимость развития теории с полной непрерывной схемой Паризи. Однако отличие результатов такой полной теории от развитой нами здесь ожидается крайне малым, на что указывает величина энтропии на узел $-S_0 \approx 10^{-5}$. Кроме того, эти отличия должны на самом деле описываться при помощи динамической теории стекла, так как флуктуации на масштабах порядка l_0 при $T \ll T_c$ не могут происходить термодинамически равновесным образом. Заметим наконец, что для случая общего положения, $K \neq \frac{1}{2}$, в теории низкотемпературного состояния ожидается появление дополнительного члена в свободной энергии, который может сделать 1-RSB решение полностью устойчивым. Исследование этих вопросов мы также оставляем на будущее.

Авторы хотели бы выразить благодарность В. Б. Гешкенбейну, А. С. Иоселевичу и Я. В. Федорову за плодотворные обсуждения.

Работа была поддержана грантом Российского научного фонда 20-12-00361, а также грантом Фонда развития теоретической физики "Базис".

1. B. Sacépe, M. V. Feigel'man, and T. M. Klapwijk, Nature Phys. **16**(7), 734 (2020); https://doi.org/10.1038/s41567-020-0905-x.
2. S. Misra, L. Urban, M. Kim, G. Sambandamurthy, and A. Yazdani, Phys. Rev. Lett. **110**, 037002 (2013).
3. B. Sacépé, J. Seidemann, F. Gay, K. Davenport, A. Rogachev, M. Ovadia, K. Michaeli, and M. V. Feigel'man, Nature Phys. **15**, 48 (2019).
4. M. V. Feigel'man, L. B. Ioffe, V. E. Kravtsov, and E. Cuevas, Ann. Phys. **325**, 1390 (2010).
5. А. А. Абрикосов, ЖЭТФ **32**, 1442 (1957).
6. А. И. Ларкин, ЖЭТФ **58**, 1466 (1970).
7. A. I. Larkin and Yu. N. Ovchinnikov, J. Low Temp. Phys. **34**, 409 (1979).
8. H. Brandt, J. Low Temp. Phys. **26**, 709 (1977).
9. G. Blatter, M. V. Feigel'man, V. B. Geshkenbein, A. I. Larkin, and V. M. Vinokur, Rev. Mod. Phys. **66**, 1125 (1994).
10. W.-K. Kwok, U. Welp, A. Glatz, A. E. Koshelev, K. J. Kihlstrom, and G. W. Crabtree, Rep. Prog. Phys. **79**, 116501 (2016).
11. R. Labusch, Cryst. Lattice Defects **1**, 1 (1969).
12. G. Blatter, V. B. Geshkenbein, and J. A. G. Koopmann, Phys. Rev. Lett. **92**, 067009 (2004).
13. M. Buchacek, R. Willa, V. B. Geshkenbein, and G. Blatter, Phys. Rev. B **98**, 094510 (2018).
14. A. L. Efros and B. I. Shklovskii, J. Phys. C **8**, L49 (1975).
15. A. L. Efros, J. Phys. C **9**, 2021 (1976).
16. U. C. Tauber and D. R. Nelson, Phys. Rev. B **52**, 16106 (1995).
17. А. И. Ларкин, Д. Е. Хмельницкий, ЖЭТФ **83**, 1140 (1982).
18. M. Müeller and L. B. Ioffe, Phys. Rev. Lett. **93**, 256403 (2004).
19. S. Pankov and V. Dobrosavljevic, Phys. Rev. Lett. **94**, 046402 (2005).
20. M. Müeller and S. Pankov, Phys. Rev. B **75**, 144201 (2007).
21. M. Mézard, G. Parisi, and M. A. Virasoro, *Spin Glass Theory and Beyond*, World Scientific, Singapore (1987).
22. D. Gross, I. Kanter, and H. Sompolinsky, Phys. Rev. Lett. **55**, 304 (1985).
23. D. Carpentier and P. Le Doussal, Phys. Rev. E **63**, 026110 (2001).

Письма в ЖЭТФ, том 112, вып. 4, с. 258 – 262 © 2020 г. 25 августа

Механизмы перехода диэлектрик–металл и спинового кроссовера в CoO при высоких давлениях

В. А. Гавричков[+], *Ю. С. Орлов*[+*], *Т. М. Овчинникова*[×], *С. Г. Овчинников*[+*1)]

[+]*Институт физики им. Л. В. Киренского, Федеральный исследовательский центр "Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук", 660036 Красноярск, Россия*

[*]*Сибирский федеральный университет, 660041 Красноярск, Россия*

[×]*Институт леса им. В. Н. Сукачева, Федеральный исследовательский центр "Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук", 660036 Красноярск, Россия*

Поступила в редакцию 7 июля 2020 г.
После переработки 7 июля 2020 г.
Принята к публикации 8 июля 2020 г.

Влияние высокого давления на электронные свойства CoO проанализировано в рамках многоэлектронной модели оксидов переходных металлов. Обсуждается особенность спинового кроссовера для Co^{+2} термов d^7 по сравнению с d^5 и d^6 конфигурациями. Предсказан переход антиферромагнетик-ферромагнетик по давлению в точке спинового кроссовера. Предложена модель изменения электросопротивления с ростом давления со скачком на 8 порядков в точке структурного перехода при давлении 43 ГПа и дальнейшей металлизации выше 133 ГПа.

DOI: 10.31857/S1234567820160077

1. Тенденция к металлизации диэлектриков при мегабарных давлениях хорошо известна и на этом пути достигнуты недавние успехи в получении высокотемпературной сверхпроводимости в гидридах с критической температурой выше 200 K при давлениях выше 200 ГПа [1–4]. В связи с этим усилился интерес к исследованию поведения и других материалов при сверхвысоких давлениях, например, гидридов железа [5], металлизации молекулярного водорода [6]. Окислы переходных металлов обычно при нормальном давлении являются антиферромагнитными (АФМ) диэлектриками Мота–Хаббарда благодаря эффектам сильных электронных корреляций, например монооксиды MnO, FeO, CoO и NiO со структурой NaCl. При высоких давлениях в таких материалах могут происходить переходы диэлектрик-металл благодаря уширению электронной зоны и спиновые кроссоверы из состояния с высоким спином (HS) в состояние с низким спином (LS) благодаря росту величины кристаллического [7–11]. Эти два явления, вообще говоря, могут быть взаимосвязаны [12].

В настоящей работе мы рассмотрим спиновый кроссовер и металлизацию в CoO, в котором экспериментально при давлениях до 150 ГПа обнаружены структурные фазовые переходы из кубической фазы Куб I в орторомбическую Ромбо I при давлении $P_{c1} = 43$ ГПа без изменения объема, затем Ромбо I–Ромбо II при давлении $P_{c2} \sim 90$ ГПа с изменением объема на 2.7 % и возвращение в кубическую фазу Куб II при давлении $P_{c3} \sim 120$ ГПа [13, 14]. Зависимость электрического сопротивления от давления характеризуется резким понижением (скачком на 8 порядков) в интервале давлений 43–63 ГПа, изломом при 80 ГПа и металлическим поведением при 133 ГПа [14]. Авторы [14] обсуждают возможность спинового коллапса в интервале 80–90 ГПа, в основном ссылаясь на расчеты [7]. Прямых экспериментальных свидетельств спинового кроссовера в CoO в литературе мы не нашли.

Поэтому мы рассмотрим теоретически особенности механизмов перехода диэлектрик–металл и спинового кроссовера и их возможную взаимосвязь в CoO в рамках многоэлектронного подхода [12, 15]. Ранее в работе [15] было показано, что спиновый кроссовер в общем случае может изменять величину эффективного параметра электронных корреляций, в частности, ослаблять их для d^5 конфигураций. Усиление эффектов корреляций для d^6 конфигураций и особенности переходов диэлектрик–металл под давлением были рассмотрены в работе [12]. В настоящей работе мы покажем, что для иона Co^{+2} в конфигурации d^7 спиновый кроссовер не влияет на параметр электронных корреляций, и обсудим возможные ме-

1)e-mail: sgo@iph.krasn.ru

ханизмы влияния давления на поведение электрического сопротивления.

2. Как известно, сильные корреляции расщепляют одноэлектронную зону в модели Хаббарда на нижнюю и верхнюю хаббардовские подзоны (LHB и UHB соответственно). В обычной модели Хаббарда с орбитально невырожденной зоной шириной $2W$ и внутриатомным кулоновским параметром Хаббарда U, диэлектрическая щель в случае наполовину заполненной зоны $Eg = U - W$ в режиме сильных электронных корреляций ($U \gg W$) уменьшается с ростом P из-за увеличения ширины зоны при сближении атомов, $W(P) = W(0) + \alpha_W P$. Это приводит к переходу Мота–Хаббарда диэлектрик-металл, когда полуширина зоны достигает критического $W_c = aU$ ($a \sim 1$) [16, 17]. Параметр Хаббарда U имеет внутриатомную природу и предполагается независящим от давления.

Ситуация меняется в многоорбитальных аналогах модели Хаббарда, которые можно использовать для описания окислов $3d$ металлов с преимущественно ионным типом химической связи. Для таких моделей первоначальные идеи Хаббарда необходимо дополнить наличием различных многоэлектронных d^n термов и присутствием анионных sp состояний. В низкоэнергетической области эффективный гамильтониан подобной многозонной p-d может быть записан в виде эффективной модели Хаббарда, в которой атомные термы d^0, d^1 и d^2 однозонной модели Хаббарда заменяются локальными многоэлектронными термами d^{n-1}, d^n и d^{n+1} [18, 19]. Аналоги LHB и UHB в атомном пределе ($W = 0$) имеют энергии $\Omega_v = E_0(d^n) - E_0(d^{n-1})$ и $\Omega_c = E_0(d^{n+1}) - E_0(d^n)$, соответственно, где $E_0(d^n)$ есть энергия основного терма d^n конфигурации. Предполагается, что среднее число электронов $\langle n_d \rangle = n$. Тогда щель между UHB и LHB определяется эффективным параметром Хаббарда [18]:

$$U_{\text{eff}}(d^n) = E_0(d^{n+1}) + E_0(d^{n-1}) - 2E_0(d^n). \qquad (1)$$

Благодаря конкуренции внутриатомного обменного взаимодействия Хунда J и кубической компоненты кристаллического поля $10Dq$ каждый терм d^n ($n = 4$–7) может иметь HS или LS основные состояния [20, 21]. Спиновый кроссовер HS-LS может иметь место из-за роста кристаллического поля с давлением, которое можно аппроксимировать также линейной зависимостью $10Dq(P) = 10Dq(0) + \alpha_\Delta P$ [22]. В результате спиновый кроссовер изменяет $U_{\text{eff}}(d^n)$, обуславливая взаимосвязь с переходом Мота–Хаббарда. Влияние спинового кроссовера на параметр электронных корреляций оказалось не универсальным, для d^5 ионов U_{eff} подавляется, но для d^6 ионов U_{eff} возрастает благодаря спиновому кроссоверу [12, 15, 22, 23].

3. В случае CoO с ионом Co^{+2} в конфигурации d^7 с ростом давления конкурируют два терма:

а) высокоспиновый HS со спином $S = 3/2$ и энергией

$$E_{\text{HS}}(d^7) = E_C(d^7) - 8Dq - 11J; \qquad (2)$$

б) низкоспиновый LS со спином $S = 1/2$ и энергией

$$E_{\text{LC}}(d^7) = E_C(d^7) - 18Dq - 9J. \qquad (3)$$

Здесь $E_C(d^7)$ есть независящая от величины спина часть кулоновского взаимодействия для 7 электронов в ионе Co^{+2}. Из этих формул видно, что для свободного иона при нулевом кристаллическом поле выгоднее высокоспиновое состояние, но с ростом кристаллического поля низкоспиновое состояние понижает свою энергию быстрее и равенство энергий происходит при выполнении условия $10Dq = 2J$, что достигается при давлении

$$P_S = (2J - 10Dq(0))/\alpha_\Delta. \qquad (4)$$

Для расчета зависимости эффективного параметра Хаббарда (1) от давления необходимо записать энергии высоко- и низкоспиновых термов конфигураций d^6 с одной дыркой и d^8 с одним добавленным электроном аналогично формулам (2), (3) (рис. 1).

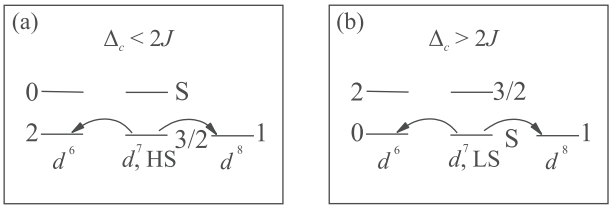


Рис. 1. Схема многоэлектронных термов для нейтральной конфигурации d^7, дырочной d^6 и электронной d^8 для основного высокоспинового состояния, когда кристаллическое поле меньше критического значения $2J$ (a) и низкоспинового состояния, когда кристаллическое поле больше критического значения $2J$ (b). Числа у термов показывают величину спина. Стрелками показаны процессы рождения дырки и электрона в основных состояниях

Соответствующие выражения приведены в работе [15]. В результате найдем, что как для HS, так и для LS состояний

$$U_{\text{eff}}(d^7) = U - J \qquad (5)$$

и не зависит от давления. Таким образом, кулоновская часть диэлектрической щели для CoO не зависит от давления, в отличие от оксидов с d^5 и d^6

ионами. Поскольку полуширина зоны $W = zt$, где z – число ближайших соседей и t – интеграл перескока между ближайшими соседями, также не зависят от спинового состояния, мы приходим к выводу о независимости спинового кроссовера и перехода диэлектрик-металл в CoO.

4. Для анализа зависимости электросопротивления от давления необходимо учитывать зависимость ширины зоны от межатомного расстояния, что приводит к следующей формуле для энергии диэлектрической щели

$$E_g(P) = U - J - W(0) - \alpha_W P. \tag{6}$$

Структурный переход из кубической фазы Куб I в орторомбическую Ромбо I при давлении $P_{c1} = 43$ ГПа может изменить ширину зоны благодаря орторомбическому искажению на величину δW. В результате выше точки перехода в фазе Ромбо I диэлектрическая щель может быть записана как $E_g(P) = U - W(0) - \alpha_W P - \delta W$. Поскольку в работе [14] нет никаких сведений о наличии примесей и механизме проводимости, мы предполагаем активационный тип проводимости с энергией активации $E_a = 1/2E_g$. Тогда из величины скачка сопротивления на 8 порядков в точке $P_{c1} = 43$ ГПа при комнатной температуре можно оценить величину скачка щели $\delta W \approx 0.5$ эВ. Остальные параметры, входящие в уравнение (6) при нулевом давлении ($U_{\text{eff}} = U - J$, $W(0) = 6t_0$), мы оценим по величине температуры Нееля $T_N = 290$ K [24] и используя результаты расчетов параметров в рамках теории функционала плотности [25]. В рамках ограниченного метода (*constrained DFT*) авторы [25] получили для CoO $U = 5.1$ эВ, $J = 0.9$ эВ. Расчеты диэлектрической щели E_g в этой же работе в рамках различных приближений дают следующие значения для CoO: 2.21 эВ (LDA + U), 2.47 эВ (LDA + U + корреляционные поправки в несамосогласованном методе G_0W_0), и 2.54 эВ (LDA+U+корреляционные поправки в частично самосогласованном методе GW_0). Экспериментально измеренные значения зонной щели для CoO методами фотоэлектронной спектроскопии равны 2.5 ± 0.3 эВ [26, 27], рентгеновской спектроскопии XAS и XES – 2.6 эВ [28], по спектрам оптического поглощения – 2.5 эВ [29]. Поэтому в дальнейших расчетах мы используем щель при нулевом давлении $E_g(0) = 2.5$ эВ.

Для оценки интеграла межатомного перескока t_0 в отсутствие внешнего давления мы воспользуемся выражением для межатомного эффективного гейзенберговского обменного взаимодействия I_H по механизму суперобмена Крамерса–Андерсона в модели Хаббарда,

$$I_H = 2t_0^2/U_{\text{eff}} = 2t_0^2/(U - J). \tag{7}$$

Величину I_H мы оценим через значение температуры Нееля в приближении среднего поля

$$T_N = \frac{1}{3} I_H z S(S+1) = 7.5 I_H. \tag{8}$$

Используя экспериментальные значения диэлектрической щели 2.5 эВ и $T_N = 290$ K и выражения (6)–(8), находим $t_0 = 0.076$ эВ и $U - J = 3$ эВ. Для хундовского обмена $J = 1$ эВ (близкого к значению 0.9 эВ из [25]) в результате получим параметр Хаббарда $U = 4$ эВ, что вполне согласуется со значениями из работы [25]. Заметим, что параметр электронного перескока $t_0 = 0.076$ эВ получался у нас ранее для $FeBO_3$ [28], и такое совпадение неудивительно, учитывая близость расстояния металл-кислород в октаэдрах и одинаковый тип химической связи.

Зная обменный интеграл Хунда 1 эВ, величину кристаллического поля $10Dq(0) = 0.7$ эВ [27] и предполагая, что барическая производная α_Δ для CoO близка к соответствующему параметру для $FeBO_3$ $\alpha_\Delta = 0.018$ эВ/ГПа, мы получаем оценку для давления спинового кроссовера $P_s = 72$ ГПа, что близко к значениям спинового коллапса из расчета [7]. Отличие ионных радиусов для высокоспинового и низкоспинового состояний примерно на 10 % приводит обычно к изоструктурному переходу также с большим изменением объема. Ситуация для CoO осложняется наличием нескольких структурных фазовых переходов, возможно поэтому переход в интервале 80–90 ГПа, который авторы [14] и связывают со спиновым кроссовером, сопровождается достаточно небольшим (2.7 %) изменением объема. С учетом скачка диэлектрической щели в точке $P_{c1} = 43$ ГПа выражение для всего интервала давлений может быть записано в виде

$$E_g(P) = \begin{cases} E_g(0) - \alpha_W P, & P < P_{c1}, \\ E_g(0) - \delta W - \alpha_W P, & P > P_{c1}. \end{cases} \tag{9}$$

Единственный неизвестный параметр в выражении (9), барическую производную щели α_W оценим из условия $E_g(133\,\text{ГПа}) = 0$, что дает $\alpha_W = 0.015$ эВ/ГПа. Полученная в результате зависимость электрического сопротивления от давления показана на рис. 2 и качественно совпадает с экспериментальной кривой из работы [14]. Вблизи точки перехода диэлектрик–металл поведение системы может быть более сложным [30], но в данной работе мы ограничиваемся только качественной картиной.

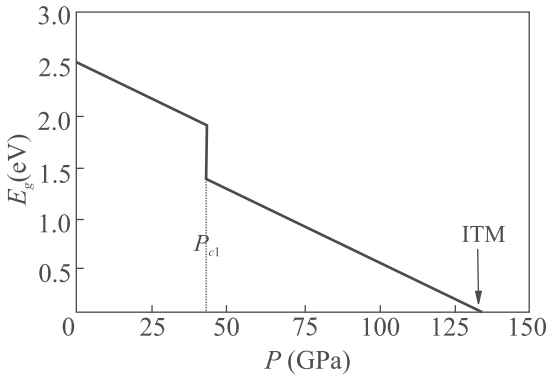


Рис. 2. Схема зависимости сопротивления от давления для CoO со скачком в точке структурного перехода P_{c1} и переходом диэлектрик металл (IMT)

5. Обсудим изменение эффективного гейзенберговского обменного взаимодействия I_H при спиновом кроссовере. В стандартной теории суперобменного взаимодействия магнитных катионов в основном состоянии через промежуточный анион величина антиферромагнитного обменного параметра $I_H \sim t^2/U$ [31], где параметр t описывает амплитуду рождения электронно-дырочных пар при межзонных перескоках электронов катион-анион-катион, а U есть диэлектрическая щель. Изменение основного состояния магнитного катиона в нейтральной конфигурации (рис. 1) вследствие кроссовера а также возможные кроссоверы в дырочной и электронной конфигурациях на рис. 1, может изменить тип перекрытия волновых функций и тем самым повлиять не только на величину, но и на знак суперобменного взаимодействия. Ранее для $FeBO_3$ было показано, что спиновый кроссовер изменяет знак суперобмена от антиферромагнитного в HS состоянии до ферромагнитного в LS состоянии [32]. Общая теория суперобменного взаимодействия для различных спиновых состояний магнитных катионов в конфигурациях d^2–d^9 развита в работе [29], где получен простой критерий для определения характера (ФМ или АФМ) суперобменного взаимодействия в оксидах переходных элементов. Ниже мы применим метод, развитый в работе [33], для анализа влияния спинового кроссовера в CoO на обменное взаимодействие. Знак взаимодействия определяется соотношением спинов электрона $S_\tau(d^8)$ и дырки $S_\nu(d^8)$ на виртуальной электрон-дырочной паре в состоянии $|\tau\rangle|\nu\rangle$, рожденной в процессе электронного перескока с i-го и j-й магнитный ион (см. рис. 3a, b). Если выполняется соотношение $S_\tau(d^8) = S_\nu(d^6)$, то вклад во взаимодействие I_H от такой пары имеет АФМ характер. В случае $S_\tau(d^8) = S_\nu(d^6) \pm 1$ – это ФМ вклад. В случае конкуренции между ними преобладает вклад с наибольшим σ орбитальным перекрытием. Согласно этому критерию, при обычном давлении оксид кобальта – это АФМ материал с суперобменным взаимодействием

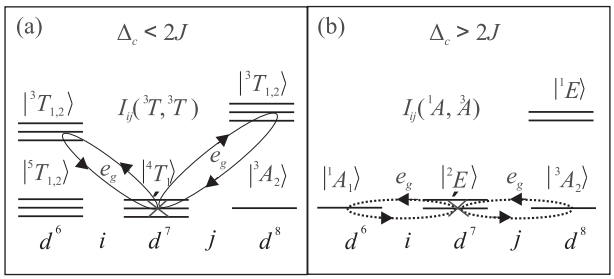


Рис. 3. Графическая схема виртуальной электрон-дырочной пары, дающей основной вклад в суперобменное взаимодействие i- и j-го ионов: (a) – в HS CoO под обычным давлением, где АФМ характер обусловлен вкладом $I_{ij}(^3T^3T)$ с участием возбужденных $^3T_{1,2}$ состояний и σ типом перекрытия; (b) – в LS CoO под высоким давлением, где ФМ характер обусловлен вкладом $I_{ij}(^1A,^3A)$ с σ типом перекрытия

$$I_H = \sum_{i\neq j} I_{ij}(^3T,^3T)\left(\hat{S}_i\hat{S}_j - \frac{1}{4}\hat{n}_i^{(e)}\hat{n}_j^{(h)}\right), \qquad (10)$$

где $I_{ij}(^3T,^3T)$ – это вклад виртуальных перескоков e_g электронов с участием $^3T_{1,2}$ состояний и σ типом перекрытия (рис. 3a).

После спинового кроссовера основных нейтрального $(3d^7)|^4T_1\rangle \leftrightarrow |^2E\rangle$ и дырочного $(3d^6)$ состояний $|^5T_2\rangle \leftrightarrow |^1A_1\rangle$ схема суперобменного взаимодействия в CoO под высоким давлением изменяется. Спин в основном терме дырочной конфигурации d^6 равен 0, а для электронной конфигурации d^8 спин равен 1. Вследствие этого, согласно [33], в LS состоянии возникает ФМ характер взаимодействия

$$I_H = -\sum_{i\neq j} I_{ij}(^1A,^3A)\left(\hat{S}_i\hat{S}_j + \frac{1}{4}\hat{n}_i^{(e)}\hat{n}_j^{(h)}\right), \qquad (11)$$

обусловленный вкладом $I_{ij}(^1A,^3A)$ также с σ типом перекрытия, где $I_{ij}(^1A,^3A)$ – это ФМ вклад виртуальных перескоков e_g электронов с участием основных $^1A_1$, $^3A_2$ состояний и σ типом перекрытия (рис. 3b). Таким образом, спиновый кроссовер при высоком давлении в CoO может привести к изменению характера магнитного упорядочения с АФМ на ФМ.

6. В заключение мы хотим подчеркнуть, что зависимость электронных и магнитных свойств CoO от давления в сравнении с другими оксидами пере-

ходных металлов имеет как общие черты (металлизация с ростом давления, переход из высокоспинового состояния в низкоспиновое), так и специфические различия. В первую очередь это слабая корреляция спинового кроссовера и перехода диэлектрик-металл. Для соединений железа с ионами Fe^{+3} в конфигурации d^5 и Fe^{+2} в конфигурации d^6 кроссовер непосредственно влиял на кулоновскую составляющую диэлектрической щели. Для CoO, как мы показали, кулоновская часть щели не меняется в точке кроссовера. Вообще говоря, за счет изменения объема в точке кроссовера может измениться величина ширины зоны, это иной механизм влияния спинового кроссовера на диэлектрическую щель.

Следует отметить, что в настоящее время нет прямых экспериментальных доказательств наблюдения спинового кроссовера в CoO. Если в соединениях железа есть удобный метод наблюдения спинового кроссовера с помошью эффекта Мессбауэра, то для CoO этот способ не годится. Возможно наблюдение спинового кроссовера через изменение интенсивности низкоэнергетического сателлита в рентгеновских эмиссионных спектрах высокого разрешения при изменении давления, как это было сделано в работе [34] для кроссовера в парамагнитной фазе $GdFe_3(BO_3)_4$, но это нетривиальный эксперимент. Косвенным методом подтверждения спинового кроссовера в CoO может быть обнаружение фазового перехода антиферромагнетик-ферромагнетик, предсказанный в настоящей работе.

Авторы благодарят Российский научный фонд за финансовую поддержку в рамках проекта Российского научного фонда 18-12-00022.

1. A. Drozdov, M. Eremets, I. Troyan, V. Ksenofontov, and S. Shylin, Nature **525**, 73, (2015).
2. I. Troyan, A. Gavriliuk, R. Ruffer, A. Chumakov, A. Mironovich, I. Lyubutin, D. Perekalin, A. Drozdov, and M. Eremets, Science **351**, 1303 (2016).
3. M. Somayazulu, A. Muhtar, A. Mishra, Z. Geballe, M. Baldini, Y. Meng, V. Struzhkin, and R. Hemley, Phys. Rev. Lett. **122**, 027001 (2019).
4. D. V. Semenok, A. G. Kvashnin, A. G. Ivanova, V. Svitlyk, V. Yu. Fominski, A. V. Sadakov, O. A. Sobolevskiy, V. M. Pudalov, I. A. Troyan, and A. R. Oganov, Mater. Today **33**(3), 36 (2020).
5. Д. Н. Сагатова, П. Н. Гаврюшкин, Н. Е. Сагатов, И. В. Медриш, К. Д. Литасов, Письма в ЖЭТФ **111**, 160 (2020).
6. Г. Э.Норман, И. М. Саитов, Письма в ЖЭТФ **111**, 175 (2020).
7. R. E. Cohen, I. I. Mazin, and D. G. Isaak, Science **275**, 654 (1997).
8. Z. Fang, K. Terakura, H. Sawada, T. Miyazaki, and I. Solovyev, Phys. Rev. Lett. **81**, 1027 (1998).
9. S. Ohnishi, Phys. Earth Planet. Int. **17**, 130 (1978).
10. D. M. Sherman and H. J. F. Jansen, Geophys. Res. Lett. **22**, 1001 (1995).
11. И. С. Любутин, А. Г. Гаврилюк, УФН **179**, 1048 (2009).
12. S. G. Ovchinnikov, JETP **116**(1), 123 (2013).
13. Q. Guo, H. K. Mao, J. Hu, J. Shu, and R. J. Hemley, J. Phys. Condens. Matter. **14**, 11369 (2002).
14. T. Atou, M. Kawasaki, and S. Nakajima, Jpn. J. Appl. Phys. **43**(10A), L1281 (2004).
15. С. Г. Овчинников, ЖЭТФ **134**, 172 (2008).
16. N. F. Mott, *Metal-Insulator Transitions*, Taylor and Francis, London (1974).
17. J. C. Hubbard, Proc. R. Soc. London Ser. A **276**, 238 (1963).
18. J. Zaanen, G. A. Sawatzky, and J. W. Allen, Phys. Rev. Lett. **55**, 418 (1985).
19. С. Г.Овчинников, УФН **167**, 1043 (1997).
20. Y. Tanabe and S. Sugano, J. Phys. Soc. Jpn. **9**, 753 (1954).
21. С. Г. Овчинников, Письма в ЖЭТФ **77**, 808 (2003).
22. А. Г. Гаврилюк, И. А. Троян, С. Г. Овчинников, И. С. Любутин, В. А. Саркисян, ЖЭТФ **126**, 650 (2004).
23. I. S. Lyubutin, S. G. Ovchinnikov, A. G. Gavriliuk, and V. V. Struzhkin, Phys. Rev. B **79**, 085125 (2009).
24. M. D. Rechtin, S. C. Moss, and B. L. Averbach, Phys. Rev. Lett. **24**, 1485 (1970).
25. H. Jiang, R. I. Gomez-Abal, P. Rinke, and M. Scheffler, Phys. Rev. B **82**, 045108 (2010).
26. J. van Elp, R. H. Potze, H. Eskes, R. Berger, and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **44**, 1530 (1991).
27. J. van Elp, J. L. Wieland, H. Eskes, P. Kuiper, and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **44**, 6090 (1991).
28. E. Z. Kurmaev, R. G. Wilks, A. Moewes, L. D. Finkelstein, S. N. Shamin, and J. Kunes, Phys. Rev. B **77**, 165127 (2008).
29. G. W. Pratt and R. Coelho, Phys. Rev. **116**, 281 (1959).
30. В. Н. Пудалов, М. Е. Гершензон, Письма в ЖЭТФ **111**, 237 (2020).
31. P. W. Anderson, Phys. Rev. **115**, 2 (1959).
32. В. А. Гавричков, С. И. Полукеев, С. Г. Овчинников, ЖЭТФ **154**(4), 835 (2018).
33. V. A. Gavrichkov, S. I. Polukeev, and S. G. Ovchinnikov, Phys. Rev. B **101**, 094409 (2020).
34. И. С. Любутин, А. Г. Гаврилюк, В. В. Стружкин, С. Г. Овчинников, С. А. Харламова, Л. Н. Безматерных, М. Ху, П. Чоу, Письма в ЖЭТФ **84**, 610 (2006).

Письма в ЖЭТФ, том 112, вып. 4, с. 263 – 267 © 2020 г. 25 августа

Радиочастотная фотопроводимость в гетероструктурах на основе $Hg_{1-x}Cd_xTe$

А. С. Казаков[+], *А. В. Галеева*[+], *Д. Е. Долженко*[+], *Л. И. Рябова*[*], *М. А. Банников*[×], *Н. Н. Михайлов*[°], *С. А. Дворецкий*[°], *Д. Р. Хохлов*[+×1)]

[+]*Физический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия*

[*]*Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия*

[×]*Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия*

[°]*Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 2 июля 2020 г.
После переработки 12 июля 2020 г.
Принята к публикации 12 июля 2020 г.

В работе сообщается об обнаружении нового эффекта – несимметричной по магнитному полю фотопроводимости, стимулированной импульсами радиочастотного излучения, в гетероструктурах на основе толстых пленок $Hg_{1-x}Cd_xTe$ с составами $x < 0.16$, соответствующими топологической фазе. При некоторых значениях радиочастоты возбуждения фотопроводимость может даже менять знак при изменении полярности магнитного поля на противоположную. Обсуждаются возможные причины появления эффекта.

DOI: 10.31857/S1234567820160089

Физика топологических изоляторов является одним из наиболее быстро развивающихся направлений современной физики твердого тела [1]. В трехмерных топологических изоляторах сильное спин-орбитальное взаимодействие приводит к инверсии энергетических уровней, соответствующих зоне проводимости и валентной зоне в объеме полупроводника. Как следствие, на поверхности трехмерных топологических изоляторов с необходимостью появляются двумерные топологические электронные состояния. Эти состояния характеризуются дираковским спектром с нулевой эффективной массой. Кроме того, направление спина электрона оказывается фиксированным перпендикулярно к его квазиимпульсу в плоскости поверхности, что препятствует рассеянию электронов назад, по крайней мере, в теории. Два упомянутых выше обстоятельства делают очень привлекательной идею использования электронного транспорта по топологическим поверхностным электронным состояниям в электронных устройствах.

Существование топологических поверхностных электронных состояний впервые было подтверждено экспериментально с помощью фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением [2]. Однако этот метод не дает прямой информации об электронном транспорте. В то же время исследования электронного транспорта по поверхностным топологическим состояниям существенно затруднены из-за того, что топологические изоляторы, как правило, являются узкощелевыми полупроводниками с большим количеством электрически активных дефектов роста. Эти дефекты приводят к высокой концентрации носителей заряда, поэтому объемная проводимость шунтирует проводимость вдоль тонкого поверхностного топологического слоя. Выделение вклада поверхностной проводимости является сложной задачей, которая не всегда имеет однозначное решение.

Альтернативный экспериментальный подход подразумевает оптоэлектронное зондирование поверхностных электронных состояний. Во многих случаях фотоэлектрические эффекты, такие как фотогальванический эффект [3–6] и фотоэлектромагнитный эффект [7–10], не чувствительны к объемной проводимости, даже если концентрация свободных носителей заряда велика.

Полупроводниковые твердые растворы $Hg_{1-x}Cd_xTe$ представляют собой необычный случай реализации топологической фазы. Во-первых, спин-орбитальное взаимодействие уменьшается с увеличением содержания CdTe x в сплаве. Поэтому энергетический спектр электронов инвертирован

1)e-mail: khokhlov@mig.phys.msu.ru

и соответствует топологическому состоянию при $x < 0.16$, а при $x > 0.16$ спектр является прямым, и формируется тривиальная фаза [11–15]. Следовательно, можно осуществить переход между топологической и тривиальной фазами при изменении состава сплава. Кроме того, современные методы эпитаксиального роста позволяют синтезировать пленки $Hg_{1-x}Cd_xTe$ с малой концентрацией свободных носителей $\sim 10^{14}$ см$^{-3}$, что дает возможность измерять фотопроводимость на фоне этой довольно низкой равновесной концентрации [16, 17].

Ранее в работах [18, 19] было установлено, что в пленках $Hg_{1-x}Cd_xTe$ с составом $x < 0.16$, соответствующим топологической фазе, при гелиевой температуре наблюдается положительная фотопроводимость под действием импульсов терагерцового излучения длительностью около 150 нс. Кроме того, было обнаружено, что в магнитном поле характер фотопроводимости изменяется: сигнал фотопроводимости оказывается асимметричным по магнитному полю [20]. Данную ситуацию можно рассматривать как нарушение симметрии обращения времени (T-симметрии). Эффект является совершенно необычным для материалов, в которых отсутствует встроенный магнитный момент. Кроме того, фотопроводимость оказывается несимметричной для двух зеркально расположенных пар потенциальных контактов, что можно трактовать как нарушение P-симметрии. В то же время фотоотклик не изменяется при одновременной инверсии магнитного поля и замене пары потенциальных контактов на зеркально расположенную, демонстрируя PT-инвариантность. Важно подчеркнуть, что вышеуказанные эффекты нарушения симметрии наблюдаются только в неравновесной ситуации. Равновесные характеристики, в частности, магнитосопротивление, симметричны по магнитному полю и не отличаются для зеркальных пар потенциальных контактов [20].

Важно отметить, что эти особенности фотопроводимости качественно не менялись вплоть до длины волны терагерцового излучения 500 мкм, соответствующей энергии кванта излучения всего лишь около 2 мэВ [18, 19]. Естественно было предположить, что красная граница фотоэффекта отсутствует, поэтому в настоящей работе исследовался характер фотопроводимости в рассматриваемых структурах при увеличении длины волны возбуждающего излучения почти на 4 порядка величины – до 3 м. Кроме того, изучался характер модификации фотопроводимости при приложении магнитного поля при возбуждении системы радиочастотными импульсами.

Пленки синтезировались методом молекулярно-пучковой эпитаксии на полуизолирующих подложках ⟨013⟩ GaAs через буферные слои ZnTe толщиной 30 нм, CdTe толщиной 5 мкм и варизонный слой $Hg_{1-y}Cd_yTe$ толщиной около 1.2 мкм с плавно изменяющимся содержанием кадмия. Толщина пленок составляла 3.5 мкм, содержание CdTe x в разных структурах соответствовало как топологической ($x = 0.12–0.15$), так и тривиальной фазе ($x = 0.175$). Пленки покрывались сверху защитным варизонным слоем $Hg_{1-x}Cd_xTe$. Холловские мостики с характерными размерами около 5×0.5 мм^2 изготовлялись фотолитографическим методом. Все образцы обладали проводимостью n-типа, концентрация электронов при гелиевой температуре составляла $\sim 10^{14}$ см$^{-3}$.

Образец помещался непосредственно в гелиевую ванну. Источник излучения позволял генерировать радиочастотные импульсы мощностью до 80 мВт и длительностью от 1 мкс в частотном диапазоне $f =$ $= (100$ МГц$–3$ ГГц$)$. Импульсы подавались на согласованный резистор 50 Ом, располагавшийся на расстоянии около 2 см от образца также в гелиевой ванне. Проводимость и фотопроводимость измерялись 4-зондовым методом для двух противоположных направлений тока.

В отсутствие магнитного поля фотопроводимость наблюдалась для всех исследованных структур из диапазона составов $0.12 < x < 0.15$ при частотах излучения от 100 МГц до 3 ГГц. На рисунке 1 приведена характерная кинетика фотонапряжения, т.е. изменения напряжения при воздействии радиочастотного импульса, на потенциальных контактах холловского мостика при изменении направления тока на противоположное, а также в отсутствие тока. Следует обратить внимание на две особенности фотосигнала. Прежде всего, фотонапряжение на потенциальных контактах меняет знак при изменении направления тока. Следовательно, можно говорить о фотопроводимости, индуцированной радиочастотным импульсом. Отметим, что зависимость сигнала фотопроводимости от величины тянущего напряжения $\varepsilon^{\pm}$ близка к линейной. Фотовольтаический эффект, т.е. возникновение напряжения на потенциальных контактах в отсутствие протекающего тока, также существует, однако его амплитуда существенно меньше амплитуды сигнала фотопроводимости. Более того, если учесть фотовольтаический эффект, модуль амплитуды фотонапряжения при коммутации тока не изменяется, инвертируется лишь его знак. Вторая особенность заключается в том, что наблюдаемая фотопроводимость является положительной, т.е. ее знак соответствует уменьшению сопротивле-

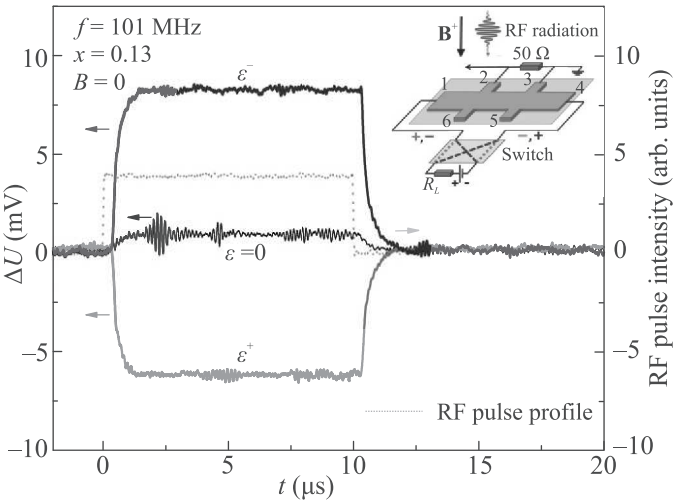


Рис. 1. Характерная кинетика фотонапряжения на потенциальных контактах при воздействии радиочастотного импульса при противоположных полярностях напряжения на токовых контактах (ε^+ и ε^-), а также в его отсутствие ($\varepsilon = 0$). Точками показана кинетика возбуждающего радиочастотного импульса (правая шкала). На вставке представлена геометрия эксперимента, а также электрическая схема измерений. Частота в радиоимпульсе – 101 МГц, содержание CdTe в пленке $x = 0.13$. Величина магнитного поля в данном эксперименте $B = 0$. Ток через образец составляет 2.8 мА

ния образца при воздействии радиочастотного импульса.

При приложении магнитного поля $B = 0.06$ Тл перпендикулярно поверхности образца фотопроводимость обнаруживает нетривиальные свойства. Прежде всего, амплитуда фотопроводимости $U_{\max}$ не является четной функцией магнитного поля. На рисунке 2a приведена характерная кинетика фотопроводимости для величины $f = 309$ МГц. Видно, что значения $U_{\max}$ для противоположных полярностей магнитного поля существенно различаются. Более того, для некоторых значений частоты возбуждающего импульса фотопроводимость меняет знак при инверсии магнитного поля. Характерный пример приведен на рис. 2b. При значении $f = 445$ МГц фотопроводимость для одного направления магнитного поля является положительной, а для противоположного – отрицательной. Отметим, что, как и в случае $B = 0$, амплитуда фотогальванического сигнала, измеренного в отсутствие электрического смещения, составляет менее 10 процентов от сигнала фотопроводимости для обеих частот возбуждения, представленных на рис. 2.

Для пленок с составом $x > 0.16$, соответствующим тривиальной фазе, радиочастотная фотопроводимость не была зарегистрирована ни при каких значениях магнитного поля.

Представленные результаты дают возможность сделать ряд выводов. Прежде всего, становится очевидным, что положительная фотопроводимость в структурах, соответствующих топологической фазе пленок $Hg_{1-x}Cd_xTe$, не имеет красной границы, поскольку она наблюдается как при терагерцовом [18–20], так и при радиочастотном фотовозбуждении с меньшей на 4 порядка величины энергией кванта, которая существенно ниже даже величины kT при гелиевой температуре. Следовательно, фотопроводимость не является квантовым эффектом, а обусловлена, по всей вероятности, разогревом носителей заряда радиочастотным излучением. Трудно предположить, что эффект связан с разогревом кристаллической решетки, поскольку, во-первых, образец помещен непосредственно в жидкий гелий, а, во-вторых, наблюдается существенная разница в амплитуде фотопроводимости в магнитном поле противоположной полярности.

В то же время только разогрев электронной подсистемы должен приводить к падению подвижности носителей заряда и к отрицательной фотопроводимости, как это происходит при возбуждении мощными импульсами терагерцового излучения структур на основе тривиальной фазы пленок $Hg_{1-x}Cd_xTe$ [18, 19]. Аналогичный эффект наблюдается и для топологической фазы в магнитных полях $B > 1$ Тл, когда положительная фотопроводимость полностью подавляется [20]. Следовательно, положительная фотопроводимость должна иметь более сложный механизм.

В работе [19] было предложено, что положительная фотопроводимость при возбуждении терагерцовыми импульсами обусловлена диффузией горячих электронов из объема толстой пленки в область гетероперехода между топологической пленкой и тривиальным буферным слоем. В этой области должны формироваться двумерные топологические электронные состояния с дираковским законом дисперсии. Поскольку подвижность носителей заряда в таком двумерном слое выше, чем в объеме пленки, при диффузии в этот слой электронов из объема будет наблюдаться положительная фотопроводимость. Направление диффузии электронов в слой, а не из него, связано с тем, что плотность двумерных состояний растет линейно с энергией для 2D дираковских электронов, в то время как для объемных электронов наблюдается существенно более медленный корневой рост плотности состояний.

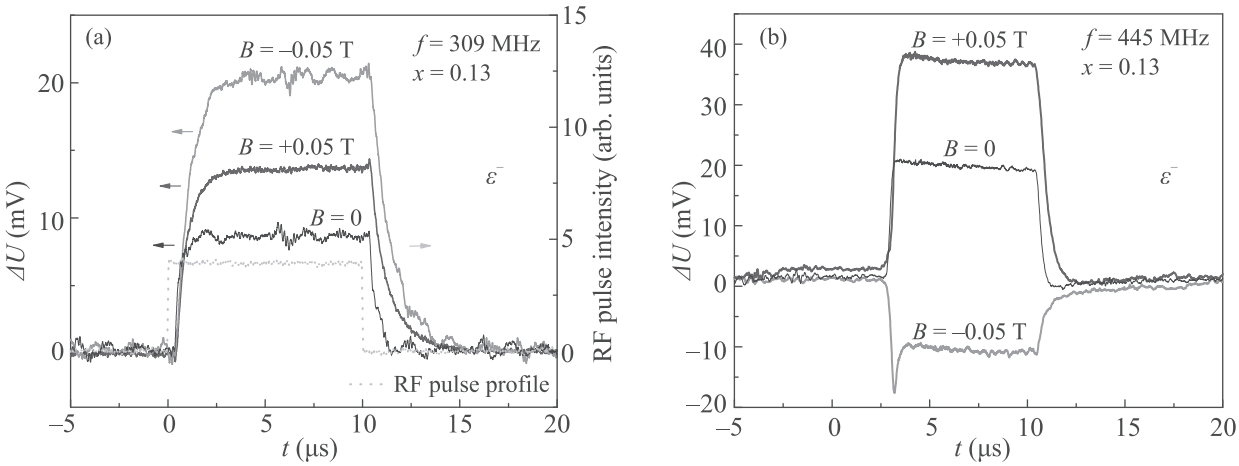


Рис. 2. Кинетика фотонапряжения на потенциальных контактах при воздействии радиочастотного импульса в отсутствие внешнего магнитного поля ($B = 0$), а также в магнитных полях $B = \pm 0.05$ Тл противоположной полярности. Полярность напряжения, прикладываемого к токовым контактам – ε^-, величина тока через образец – 2.8 мА. Содержание CdTe в пленке $x = 0.13$. (a) – Частота в радиоимпульсе $f = 309$ МГц, точками показана кинетика возбуждающего радиочастотного импульса (правая шкала); (b) – $f = 445$ МГц

Указанный механизм, тем не менее, не объясняет причину асимметрии фотопроводимости в магнитном поле. В работе [21] было показано, что существует нечетный по магнитному полю вклад в фотопроводимость, связанный с протеканием краевых фототоков и наиболее ярко проявляющийся при измерениях в нелокальной геометрии. При измерениях в традиционной холловской геометрии, использованной в настоящей работе, сигнал фотопроводимости можно представить как сумму четного и нечетного по магнитному полю вкладов. По всей видимости, четный по магнитному полю вклад связан с фотопроводимостью по всей ширине двумерного топологического слоя. Результаты настоящей работы свидетельствуют о том, что относительные амплитуды четного и нечетного вкладов зависят от частоты радиочастотного возбуждения. В частности, при определенной частоте f нечетный по полю вклад превалирует, в результате чего сигнал фотопроводимости меняет знак при инверсии магнитного поля. Выяснение природы появления нечетного по магнитному полю вклада в фотопроводимость требует дальнейших исследований.

В заключение, в работе был обнаружен новый эффект – фотопроводимость, стимулированная импульсами радиочастотного излучения, в гетероструктурах на основе толстых пленок $Hg_{1-x}Cd_xTe$ с составами $x < 0.16$, соответствующими топологической фазе. В нулевом магнитном поле $B = 0$ фотопроводимость всегда положительна. В слабом ненулевом поле $B = 0.06$ Тл амплитуда фотопроводимости зависит от направления поля. Более того, при некоторых значениях радиочастоты возбуждения фотопроводимость может даже менять знак при изменении полярности магнитного поля на противоположную. Показано, что природа эффекта, скорее всего, обусловлена разогревом электронов в радиочастотном поле с последующей их диффузией в область гетероперехода между топологической пленкой и тривиальным буферным слоем.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда # 19-12-00034. А. С. Казаков благодарит за поддержку грант Российского фонда фундаментальных исследований # 19-32-90259.

1. M. He, H. Sun, and Q. L. He, Front. Phys. **14**, 43401 (2019).
2. D. Hsieh, D. Qian, L. Wray, Y. Xia, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan, Nature **452**, 970 (2008).
3. H. Plank and S. D. Ganichev, Solid State Electronics **147**, 44 (2018).
4. K.-M. Dantscher, D. A. Kozlov, P. Olbrich, C. Zoth, P. Faltermeier, M. Lindner, G. V. Budkin, S. A. Tarasenko, V. V. Bel'kov, Z. D. Kvon, N. N. Mikhailov, S. A. Dvoretsky, D. Weiss, B. Jenichen, and S. D. Ganichev, Phys. Rev. B **92**, 165314 (2015).
5. K.-M. Dantscher, D. A. Kozlov, M. T. Scherr, S. Gebert, J. Barenfanger, M. V. Durnev, S. A. Tarasenko, V. V. Bel'kov, N. N. Mikhailov, S. A. Dvoretsky, Z. D. Kvon, J. Ziegler, D. Weiss, and S. D. Ganichev, Phys. Rev B **95**, 201103 (2017).
6. P. Olbrich, C. Zoth, P. Vierling, K.-M. Dantscher, G. V. Budkin, S. A. Tarasenko, V. V. Bel'kov, D. A. Kozlov, Z. D. Kvon, N. N. Mikhailov,

S. A. Dvoretsky, and S. D. Ganichev, Phys. Rev. B **87**, 235439 (2013).

7. S. G. Egorova, V. I. Chernichkin, L. I. Ryabova, E. P. Skipetrov, L. V. Yashina, S. N. Danilov, S. D. Ganichev, and D. R. Khokhlov, Sci. Rep. **5**, 11540 (2015).
8. A. V. Galeeva, S. G. Egorova, V. I. Chernichkin, M. E. Tamm, L. V. Yashina, V. V. Rumyantsev, S. V. Morozov, H. Plank, S. N. Danilov, L. I. Ryabova, and D. R. Khokhlov, Semicond. Sci. Technol. **31**, 095010 (2016).
9. A. V. Galeeva, I. V. Krylov, K. A. Drozdov, A. F. Knjazev, A. V. Kochura, A. P. Kuzmenko, V. S. Zakhvalinskii, S. N. Danilov, L. I. Ryabova, and D. R. Khokhlov, Beilstein J. Nanotechnol. **8**, 167 (2017).
10. А. В. Галеева, М. А. Гоманько, М. Е. Тамм, Л. В. Яшина, С. Н. Данилов, Л. И. Рябова, Д. Р. Хохлов, ФТП **53**, 41 (2019).
11. Н. Н. Берченко, В. М. Пашковский, УФН **119**, 223 (1976).
12. A. Rogalski, Rep. Prog. Phys. **68**, 2267 (2005).
13. M. Weiler, *Magnetooptical Properties of $Hg_{1-x}Cd_xTe$ Alloys*, in *Defects, (HgCd)Se, (HgCd)Te*, ed. by R. Willardson and A. Beer, Semiconductors and Semimetals, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands (1981).
14. M. Orlita, D. M. Basko, M. S. Zholudev, F. Teppe, W. Knap, V. I. Gavrilenko, N. N. Mikhailov, S. A. Dvoretskii, P. Neugebauer, C. Faugeras, A.-L. Barra, G. Martinez, and M. Potemski, Nature Phys. **10**, 233 (2014).
15. F. Teppe, M. Marcinkiewicz, S. S.'Krishtopenko, S. Ruffenach, C. Consejo, A. M. Kadykov, W. Desrat, D. But, W. Knap, J. Ludwig, S. Moon, D. Smirnov, M. Orlita, Z. Jiang, S. V. Morozov, V. I. Gavrilenko, N. N. Mikhailov, and S. A. Dvoretskii, Nature Commun. **7**, 12576 (2016).
16. S. Dvoretsky, N. Mikhailov, Yu. Sidorov, V. Shvets, S. Danilov, B. Wittman, and S. Ganichev, J. Electron. Mater. **39**, 918 (2010).
17. V. S. Varavin, S. A. Dvoretsky, V. I. Liberman, N. N. Mikhailov, and Yu. G. Sidorov, J. Cryst. Growth **159**, 1161 (1996).
18. А. В. Галеева, А. И. Артамкин, Н. Н. Михайлов, С. А. Дворецкий, С. Н. Данилов, Л. И. Рябова, Д. Р. Хохлов, Письма в ЖЭТФ **106**, 156 (2017).
19. A. V. Galeeva, A. I. Artamkin, A. S. Kazakov, S. N. Danilov, S. A. Dvoretskiy, N. N. Mikhailov, L. I. Ryabova, and D. R. Khokhlov, Beilstein J. Nanotechnol. **9**, 1035 (2018).
20. A. V. Galeeva, A. S. Kazakov, A. I. Artamkin, L. I. Ryabova, S. A. Dvoretsky, N. N. Mikhailov, M. I. Bannikov, S. N. Danilov, and D. R. Khokhlov, Sci. Rep. **10**, 2377 (2020).
21. А. С. Казаков, А. В. Галеева, А. И. Артамкин, С. А. Дворецкий, Н. Н. Михайлов, М. И. Банников, С. Н. Данилов, Л. И. Рябова, Д. Р. Хохлов, *XXIV Международный симпозиум "Нанофизика и наноэлектроника", Нижний Новгород, 10–13 марта, 2020, труды симпозиума*, изд-во Нижегородского госуниверситета им. Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород **2**, 601 (2020).

Письма в ЖЭТФ, том 112, вып. 4, с. 268 – 274 © 2020 г. 25 августа

Сверхбыстрая квантовая динамика релаксации магнитоупорядоченных систем со спиновым кроссовером в возбужденном состоянии при внезапном возмущении

Ю. С. Орлов[+*1)], *С. В. Николаев*[*], *С. Г. Овчинников*[+*], *А. И. Нестеров*[×]

[+]*Институт физики им. Л. В. Киренского, Федеральный исследовательский центр "Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук", 660036 Красноярск, Россия*

[*]*Сибирский федеральный университет, 660041 Красноярск, Россия*

[×]*Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías (CUCEI), Universidad de Guadalajara, Guadalajara, Codigo Postal 44420, Jalisco, Mexico*

Поступила в редакцию 19 июля 2020 г.
После переработки 19 июля 2020 г.
Принята к публикации 29 июля 2020 г.

На основе релаксационного уравнения для матрицы плотности предложена теоретическая модель для описания ультрабыстрой временной динамики магнитоупорядоченных систем со спиновым кроссовером в возбужденном состоянии при внезапном возмущении. Обнаружены осцилляции намагниченности, заселенности высокоспинового состояния и генерация локальных вибронов при переходе системы из световозбужденного Франк-Кондоновского состояния низкоспинового состояния в основное высокоспиновое состояние.

DOI: 10.31857/S1234567820160090

1. В последнее десятилетие в физике конденсированного состояния возникло и получило развитие новое направление – ультрабыстрый магнетизм (*ultrafast magnetism*) [1–5]. Ультракороткие лазерные импульсы высокой интенсивности способны возбуждать в магнитных материалах спиновую динамику, которая представляет значительный интерес с фундаментальной и прикладной точек зрения. Основной экспериментальной методикой в этой области является техника накачка–зондирование (*pump–probe technique*) [6, 7]. В зависимости от свойств магнитной среды импульс накачки приводит к сверхбыстрым размагничиванию или перемагничиванию образца либо к возбуждению прецессии намагниченности. В результате взаимодействия со светом возможно изменение обменного взаимодействия [8].

Одним из нестандартных объектов среди различных систем, интересных для исследования ультрабыстрого магнитного переключения, являются системы со спиновым кроссовером (СК) [9–11], которые могут встречаться в кристаллической фазе и в виде сложномолекулярных непериодических соединений. Так, например, в соединении $Fe(phen)_2(NCS)_2$ авторы [12] недавно исследовали LIESST-эффект (*Light Induced Spin State Trapping* [9, 10]) методами XANES (*X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy*) и оптической спектроскопии с временным разрешением. Были обнаружены локальные деформации лигандов и возбуждение различных вибронных мод при переключении иона Fe^{2+} из низкоспинового (LS) в высокоспиновое (HS) состояние. Другим важным классом соединений со спиновым кроссовером являются окислы железа с ионами Fe^{3+} и Fe^{2+} с основным HS-состоянием, в которых спиновый кроссовер в LS-состояние происходит при высоких давлениях [13].

В настоящей работе рассматривается сверхбыстрая квантовая динамика релаксации фотовозбужденного состояния со спином, отличающимся от спина основного состояния (что можно назвать динамическим спиновым кроссовером) в магнитоупорядоченных веществах с учетом спин-орбитального взаимодействия между HS- и LS-состояниями и электронно-колебательного взаимодействия за рамками адиабатического приближения. Спецификой магнитоупорядоченных систем является наличие межатомного обменного взаимодействия, которое наряду с упругим взаимодействием приводит к кооперативным явлениям вблизи спинового кроссовера.

2. Для определенности ограничимся случаем d^6-ионов (FeO и $Mg_{1-x}Fe_xO$), для которых $S_{HS} = S = 2$ и $S_{LS} = 0$. Для описания возможного сосущество-

1)e-mail: jso.krasn@mail.ru

вания различных катионных термов спиновые переменные неудобны, так как они действуют только в подпространстве спиновых подуровней данного спина. В этом случае более адекватен язык операторов Хаббарда, которые могут быть построены на базисе собственных состояний катиона с учетом нескольких термов. В данном случае X-операторы Хаббарда построены на HS-состояниях с различной проекцией спина $|\sigma\rangle$, $\sigma = -S, -S+1, \ldots, +S$ и синглетном LS-состоянии $|s\rangle$. Эффективный гамильтониан для описания влияния обменного взаимодействия между HS-состояниями с учетом вибронного и спин-орбитального взаимодействия может быть записан в виде

$$\hat{H}_{\text{eff}} = \hat{H}^{(S)} + \hat{H}^{(e,q)} + \hat{H}^{(SO)}. \tag{1}$$

Здесь первое слагаемое

$$\hat{H}^{(S)} = \frac{1}{2} J \sum_{\langle i,j \rangle} \left(\hat{\mathbf{S}}_i \hat{\mathbf{S}}_j - \frac{1}{4} \hat{n}_i \hat{n}_j \right) + \Delta_S \sum_i X_i^{s,s} \tag{2}$$

содержит энергии E_{LS} и E_{HS} электронных конфигураций LS- и HS-состояний и межатомное обменное взаимодействие J, $\Delta_S = E_{\text{LS}} - E_{\text{HS}}$ – величина спиновой щели (энергетический интервал между LS- и HS-состояниями). Δ_S определяется конкуренцией внутриатомного хундовского обменного взаимодействия с кристаллическим полем $10Dq$. Мы будем рассматривать только случай высокоспинового основного состояния, $E_{\text{LS}} > E_{\text{HS}}$. Операторы спина для $S = 2$ в представлении операторов Хаббарда выглядят следующим образом [14]: $\hat{S}_i^+ = 2X_i^{-1,-2} + \sqrt{6}X_i^{0,-1} + \sqrt{6}X_i^{+1,0} + 2X_i^{+2,+1}$, $\hat{S}_i^- = 2X_i^{-2,-1} + \sqrt{6}X_i^{-1,0} + \sqrt{6}X_i^{0,+1} + 2X_i^{+1,+2}$, $\hat{S}_i^z = 2X_i^{-2,-2} + X_i^{-1,-1} + X_i^{+1,+1} + 2X_i^{+2,+2}$; оператор числа частиц на узле i равен $\hat{n}_i = 6 \sum\limits_{\sigma=-S}^{+S} X_i^{\sigma,\sigma} + 6X_i^{s,s}$. Условие полноты для X-операторов Хаббарда $\sum\limits_{\sigma=-S}^{+S} X^{\sigma,\sigma} + X^{s,s} = 1$, среднее число электронов для d^6-иона $\langle \hat{n}_i \rangle = 6$. Вывод эффективного гамильтониана (2) из микроскопической многозонной p–d-модели с помощью техники проекционных операторов в рамках многоэлектронного LDA + GTB метода [15] можно найти в работе [16].

Второе слагаемое содержит энергию локальных полносимметричных колебаний катион-анионного комплекса (который мы рассматриваем как элементарную ячейку и в дальнейшем будем называть СК-комплексом, имея в виду возможность заселенности либо HS, либо LS при спиновом кроссовере), электронно-колебательное (вибронное) взаимодействие [17, 18] и упругое взаимодействие катионов на соседних узлах решетки, и описывает изменение объема системы при изменении температуры

$$\hat{H}^{(e,q)} = \sum_i \left(\frac{1}{2} k \hat{q}_i^2 + \frac{\hat{p}_i^2}{2M} \right) - \tag{3}$$

$$- \sum_i (g_1 \hat{q}_i + g_2 \hat{q}_i^2) \left(-X_i^{s,s} + \sum_{\sigma=-S}^{+S} X_i^{\sigma,\sigma} \right) - \frac{1}{2} V_q \sum_{\langle i,j \rangle} \hat{q}_i \hat{q}_j,$$

где g_1 и g_2 – константы электронно-колебательного взаимодействия, k – константа упругой связи, $\hat{q}$ – оператор нормальной координаты, соответствующий дыхательной моде колебаний лигандов и сопряженный ему оператор импульса $\hat{p}$, V_q – константа упругого межмолекулярного взаимодействия, M – эффективная масса осциллятора. Поскольку ионные радиусы катионов в LS- и HS-состояниях отличаются достаточно сильно (разница около 10 %), в электронно-колебательном взаимодействии необходимо учитывать не только линейные, но и квадратичные по $\hat{q}$ слагаемые. Константы упругой связи в LS- и HS-состояниях равны $k_{\text{LS}} = k + 2g_2$ и $k_{\text{HS}} = k - 2g_2$ соответственно. Из-за ангармонизма в электрон-фононном взаимодействии частоты локальных колебаний отличаются в HS и LS состоянии, $\omega_{\text{HS}} = \sqrt{(k - 2g_2)/M}$, $\omega_{\text{LS}} = \sqrt{(k + 2g_2)/M}$. Для выбранных значений параметров, приведенных ниже, $\omega_{\text{HS}} = 0.045$ эВ, $\omega_{\text{LS}} = 0.055$ эВ.

Третье слагаемое

$$\hat{H}^{(SO)} = J_x \sum_i \sum_{\sigma=-S}^{+S} (X_i^{s,\sigma} + X_i^{\sigma,s}) \tag{4}$$

смешивает HS- и LS-состояния за счет спин-орбитального взаимодействия [19].

При точном учете всех взаимодействий внутри СК-комплекса и приближении среднего поля для упругого и обменного межячеечных взаимодействий гамильтониан (1) имеет вид:

$$\hat{H}_{\text{eff}} = -B \sum_i \hat{S}_i^z + \Delta_S \sum_i X_i^{s,s} +$$

$$+ \sum_i \left(\frac{1}{2} k \hat{q}_i^2 + \frac{\hat{p}_i^2}{2M} \right) - \sum_i (g_1 \hat{q}_i + g_2 \hat{q}_i^2) \times$$

$$\times \left(-X_i^{s,s} + \sum_{\sigma=-S}^{+S} X_i^{\sigma,\sigma} \right) - V_q z \langle \hat{q} \rangle \sum_i \hat{q}_i +$$

$$+ J_x \sum_i \sum_{\sigma=-S}^{+S} (X_i^{s,\sigma} + X_i^{\sigma,s}) + \frac{1}{2} J z N S^2 m^2 + \frac{1}{2} V_q z N \langle q \rangle^2. \tag{5}$$

Здесь $B = zJSm$ – поле Вейсса, где $z = 6$ – число ближайших соседей, $m = \frac{\langle \hat{S}^z \rangle}{S}$ – намагниченность; N – число узлов кристаллической решетки. Мы рассматриваем двухподрешеточный антиферромагнетик с намагниченностью подрешетки m.

Набор собственных волновых функций (5) можно представить в виде

$$|\varphi_k\rangle = \tag{6}$$

$$= \sum_{n_{\rm ph}=0}^{N_{\rm ph}} \left[a_{n_{\rm ph},k} |2, 0, n_{\rm ph}\rangle + \sum_{s_z=-S}^{+S} b_{n_{\rm ph},s_z,k} |1, s_z, n_{\rm ph}\rangle \right],$$

где $|\alpha, s_z, n_{\rm ph}\rangle = |\alpha, s_z\rangle |n_{\rm ph}\rangle$ – ортонормированный базис функций в виде прямого произведения собственных состояний операторов проекции спина $|\alpha, s_z\rangle$, $s_z = -S, (-S+1), \ldots, +S$ в случае HS-состояния ($\alpha = 1$) и $s_z = 0$ для LS-состояния ($\alpha = 2$) и гармонического осциллятора $|n_{\rm ph}\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_{\rm ph}!}} (a^\dagger)^{n_{\rm ph}} |0, 0, \ldots, 0\rangle$, $n_{\rm ph} = 0, 1, 2, \ldots, N_{\rm ph}$. $N_{\rm ph}$ – число фононов, начиная с которого при $n_{\rm ph} > N_{\rm ph}$ перестает меняться энергия $E_0(N_{\rm ph}+1) \approx E_0(N_{\rm ph})$ основного состояния $|\varphi_0\rangle$ (погрешность вычисления меньше 1 %). При рассмотрении различных температурных эффектов необходимо отслеживать неизменность энергии E_k ближайших к основному возбужденных состояний $|\varphi_k\rangle$. Другими словами, $N_{\rm ph}$ определяет число фононов, которое необходимо учесть при данной величине электронно-колебательного взаимодействия, чтобы сформировалась "фононная шуба" основного и ближайших возбужденных состояний. В наших расчетах $N_{\rm ph} = 300 \div 500$ в зависимости от значений используемых параметров и температуры. Многофононные вклады в функции (6) приводят к резонансам Франка–Кондона при возбуждении таких состояний [20]. Тогда квантово-статистические средние операторов намагниченности $\hat{m} = \hat{S}^z/S$, смещения $\hat{q}$ и заселенность HS-состояния $\hat{n}_{\rm HS}$ будут равны

$$n = \langle \hat{n}_{\rm HS} \rangle = \sum_k p_k \left\langle \varphi_k \left| \sum_\sigma X^{\sigma,\sigma} \right| \varphi_k \right\rangle =$$

$$= \sum_k \sum_{n_{\rm ph}=0}^{N_{\rm ph}} \sum_{s_z=-S}^{+S} p_k |b_{n_{\rm ph},s_z,k}|^2, \tag{7}$$

$$q = \langle \hat{q} \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega}} \sum_k \sum_{n_{\rm ph}=0}^{N_{\rm ph}} p_k \times$$

$$\times \left\{ \begin{array}{l} \sqrt{n_{\rm ph}} \Big(a_{n_{\rm ph},k} a_{n_{\rm ph}-1,k} + \\ + \sum\limits_{s_z=-S}^{+S} b_{n_{\rm ph},s_z,k} b_{n_{\rm ph}-1,s_z,k} \Big) + \\ + \sqrt{n_{\rm ph}+1} \Big(a_{n_{\rm ph},k} a_{n_{\rm ph}+1,k} + \\ + \sum\limits_{s_z=-S}^{+S} b_{n_{\rm ph},s_z,k} b_{n_{\rm ph}+1,s_z,k} \Big) \end{array} \right\}, \tag{8}$$

$$m = \langle \hat{m} \rangle = \sum_k p_k \langle \varphi_k | \hat{m} | \varphi_k \rangle =$$

$$= \frac{1}{S} \sum_k \sum_{n_{\rm ph}=0}^{N_{\rm ph}} \sum_{s_z=-S}^{+S} p_k s_z |b_{n_{\rm ph},s_z,k}|^2, \tag{9}$$

где $p_k = \exp\left(-\frac{E_k}{k_B T}\right) Z^{-1}$, $Z = \sum\limits_k \exp\left(-\frac{E_k}{k_B T}\right)$ – статистическая сумма.

Длину связи металл-лиганд можно представить в виде $l = l_0 + q$, где l_0 – регулярная составляющая, обусловленная ангармонизмом колебаний решетки и аномальный вклад q, возникающий из-за вибронного взаимодействия. В отсутствии спин-орбитального взаимодействия равновесные положения лигандов, соответствующие минимумам потенциальной энергии, в LS- и HS-состояниях определяются выражениями $q^0_{\rm LS} = -\frac{g_1}{k_{\rm LS}}$, $q^0_{\rm HS} = \frac{g_1}{k_{\rm HS}}$. Для выбранных значений параметров, приведенных ниже, $q^0_{\rm LS} = -0.09$ Å, $q^0_{\rm HS} = 0.13$ Å, а $\Delta q^0 = q^0_{\rm HS} - q^0_{\rm LS} = 0.22$ Å. Поскольку длина связи l_0 при $T = 0$ порядка 2 Å, то Δq^0 составляет 10 % от этой величины. Это число согласуется с известной разностью ионных радиусов в LS- и HS-состояниях. Видно, что в отсутствии электронно-колебательного взаимодействия $q^0_{\rm LS(HS)} = 0$ и изменение объема системы с ростом температуры возможно только из-за ангармонизма.

3. Рассмотрим релаксацию СК-комплекса, помещенного в равновесную среду (термостат), при внезапном возбуждении светом из HS- в LS-состояние. Гамильтониан полной системы запишем в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_R + \hat{V}. \tag{10}$$

Здесь $\hat{H}_0 = \sum\limits_k E_k |\varphi_k\rangle\langle\varphi_k|$ – гамильтониан ячейки (5); $\hat{V} = \hat{V}_{v-\rm ph} + \hat{V}_{s-\rm ph} = \sum\limits_q (g_{v-{\rm ph},q} b_q^\dagger a + g^*_{v-{\rm ph},q} b_q a^\dagger) + \sum\limits_q (g_{s-{\rm ph},q} b_q^\dagger \hat{S}^+ + g^*_{s-{\rm ph},q} b_q \hat{S}^-)$ – оператор взаимодействия между СК-комплексом и термостатом, где $a^\dagger(a)$ – операторы рождения (уничтожения) квантов локальных колебаний (вибронов), введенные выше, $g_{v-\rm ph}$ и $g_{s-\rm ph}$ – константы виброн-фононного и спин-фононного взаимодействия соответственно; $\hat{H}_R = \sum\limits_q \hbar\omega_q b_q^\dagger b_q$ – гамильтониан термостата, где $b_q^\dagger(b_q)$ –

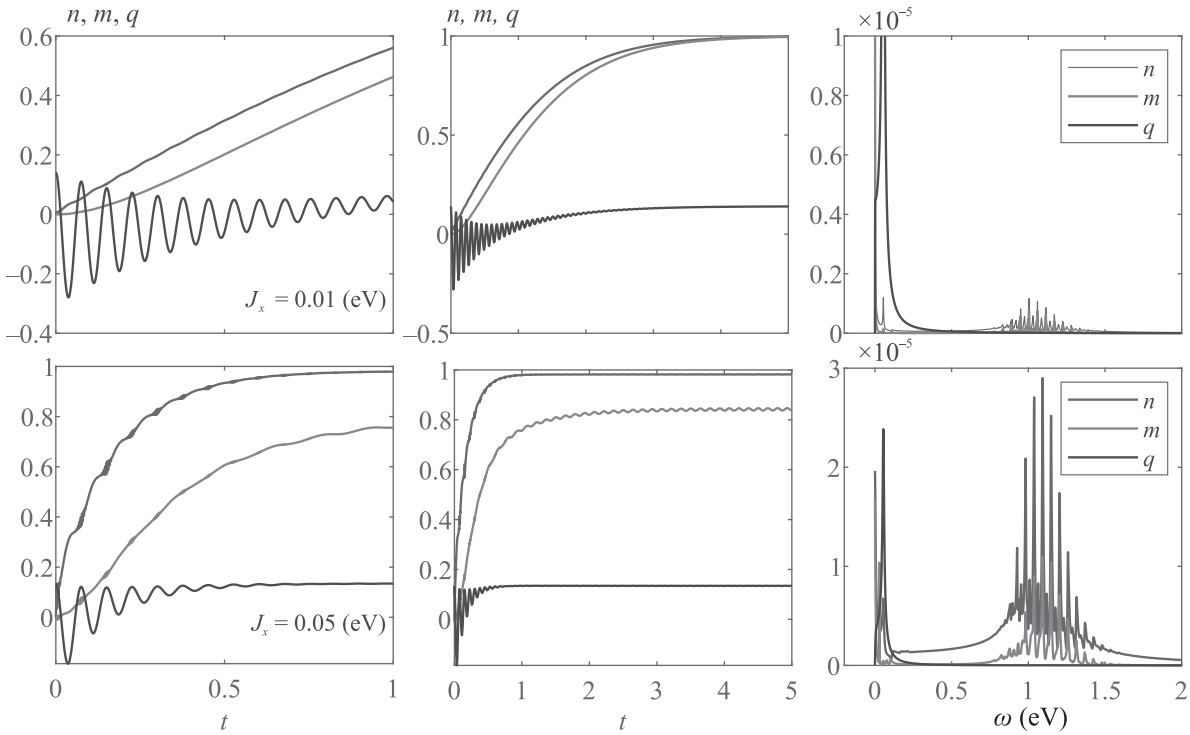


Рис. 1. (Цветной онлайн) Квантовая динамика релаксации низкоспиновых в начальный момент времени фотовозбужденных Франк-Кондоновских состояний при $T = 100$ K для $J_x = 0.01$ эВ – верхний ряд и $J_x = 0.05$ эВ – нижний ряд. В первом столбце время t по оси абсцисс приведено от 0 до 1, а во втором столбце – от 0 до 5 и указано в единицах $\tau_0 = 10^{-12}$ с. В правом столбце приведены результаты анализа Фурье спектров намагниченности m (красная линия), заселенности HS-состояния n (синяя линия) и смещения q (черная линия)

операторы рождения (уничтожения) фононов термостата с волновым вектором q.

Рассмотрим динамику системы в терминах редуцированной матрицы плотности $\hat{\rho}_0(t)$, используя обобщенное основное кинетическое уравнение (*generalized Master equation*) [21].

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho^0_{kl} = -i\omega_{kl}\rho^0_{kl} + \delta_{kl}\sum_{n\neq l}\rho^0_{nn}W_{ln} - \gamma_{kl}\rho^0_{kl}, \qquad (11)$$

где $W_{ln} = \Gamma^+_{nlln} + \Gamma^-_{nlln}$, $\gamma_{kl} = \sum_n(\Gamma^+_{knnk} + \Gamma^-_{lnnl}) - \Gamma^+_{llkk} - \Gamma^-_{llkk}$. Величины Γ даются выражениями

$$\Gamma^+_{mkln} = \frac{1}{\hbar^2}\int_0^\infty dt\exp(-it\omega_{ln})Tr_R(V_{mk}(t)V_{ln}(0)\rho_R(0)), \qquad (12)$$

$$\Gamma^+_{mkln} = \frac{1}{\hbar^2}\int_0^\infty dt\exp(-it\omega_{mk})Tr_R(V_{mk}(0)V_{ln}(t)\rho_R(0)), \qquad (13)$$

где $V_{mk}(t)$ – матричные элементы в представлении взаимодействия, $\omega_{kl} = \frac{E_k - E_l}{\hbar}$. Если $\hat{Q}_0$ – оператор, действующий на переменные только интересующей нас подсистемы (в нашем случае в качестве $\hat{Q}_0$ выступают операторы $\hat{m}$, $\hat{n}$, $\hat{q}$), тогда среднее значение некоторой величины, определяемой этим оператором, запишется в виде: $\langle\hat{Q}_0\rangle = \mathrm{Tr}\,\hat{Q}_0\hat{\rho}^0(t)$.

Стандартные вычисления коэффициентов Γ, входящих в уравнение (11), дают:

$$\Gamma^+_{nlln} = \Gamma^{(v-\mathrm{ph})+}_{nlln} + \Gamma^{(s-\mathrm{ph})+}_{nlln}, \qquad (14)$$

$$\Gamma^{(v-\mathrm{ph})+}_{nlln} \approx \gamma_0^{v-\mathrm{ph}}[a^2_{nl}n_{\mathrm{BE}}(\omega_{ln}) + a^2_{ln}(n_{\mathrm{BE}}(\omega_{nl}) + 1)], \qquad (15)$$

$$\Gamma^{(s-\mathrm{ph})+}_{nlln} \approx \gamma_0^{s-\mathrm{ph}}[s^2_{nl}n_{\mathrm{BE}}(\omega_{ln}) + s^2_{ln}(n_{\mathrm{BE}}(\omega_{nl}) + 1)], \qquad (16)$$

где $a_{ij} = \langle\varphi_i|a|\varphi_j\rangle$, $s_{ij} = \langle\varphi_i|\hat{S}^+|\varphi_j\rangle$, $n_{\mathrm{BE}}(\omega)$ – функция распределения Бозе–Эйнштейна. В нашем случае $\Gamma^+_{nlln} = \Gamma^-_{nlln}$, $\Gamma^+_{llkk} = \Gamma^-_{llkk} = 0$. Коэффициенты $\gamma_0^{v-\mathrm{ph}}$ и $\gamma_0^{s-\mathrm{ph}}$ в уравнениях (15), (16) определяются константами $g_{v-\mathrm{ph}}$ и $g_{s-\mathrm{ph}}$ соответственно. В качестве типичного значения этих коэффициентов используем $\tau_0^{v-\mathrm{ph}} \sim \frac{1}{\gamma_0^{v-\mathrm{ph}}} \sim 1$ пс и $\tau_0^{s-\mathrm{ph}} \sim \frac{1}{\gamma_0^{s-\mathrm{ph}}} \sim 1$ пс, соответствующие экспериментам [22, 23].

На рисунке 1 представлены результаты расчета квантовой динамики релаксации намагниченности

m (красная линия), заселенности HS-состояния n (синяя линия) и смещения q (черная линия) для различной величины параметра спин-орбитального взаимодействия $J_x = 0.01$ эВ (верхний ряд) и $J_x = 0.05$ эВ (нижний ряд). Расчеты были выполнены с учетом трехкратного орбитального вырождения HS-состояния, при $T = 100$ K для следующего набора параметров: $J = 28$ K (для $Fe_xMg_{1-x}O$) [24] и $k = 7.5$ эВ/Å^2, $\omega = 0.05$ эВ, $g_1 = 0.8$ эВ/Å^2, $g_2 = 0.75$ эВ/Å^2, $V_q = 0.2$ эВ/Å [25]. Время t по оси абсцисс в левом столбце приведено от 0 до 1, а в центре от 0 до 5 и указано в единицах $\tau_0 = 10^{-12}$ с. Справа приведены результаты анализа Фурье зависимости намагниченности m, заселенности HS-состояния n и смещения q от времени для определения интенсивности и частоты спектральных составляющих решений уравнения (11). В качестве начального фотовозбужденного состояния $|\psi_0\rangle$ задавалось состояние, которое получается из основного $|\varphi_0\rangle = \sum_{n_{\rm ph}=0}^{N_{\rm ph}} \left[a_{n_{\rm ph},0}|2,0,n_{\rm ph}\rangle + \sum_{s_z=-S}^{+S} b_{n_{\rm ph},s_z,0}|1,s_z,n_{\rm ph}\rangle \right]$ путем переключения квантовых чисел α и s_z. Так, если основным является магнитное HS-состояние, то возбужденное состояние $|\psi_0\rangle = \sum_{n_{\rm ph}=0}^{N_{\rm ph}} \left[a_{n_{\rm ph},0}|2,0,n_{\rm ph}\rangle + \sum_{s_z=-S}^{+S} b_{n_{\rm ph},s_z,0}|2,0,n_{\rm ph}\rangle \right]$ является низкоспиновым, при этом упругая (фононная) система оставалась неизменной, т.е. сохранялась в исходном, соответствующем HS-электронной конфигурации d-иона, состоянии. Другими словами, такое переключение состояний реализует динамический кроссовер катиона, оставляя при этом неизменным состояние лигандов, и оправдано тем, что в эксперименте фотовозбуждение системы из основного, например, LS $^1A_{1g}$ состояния происходит сначала в некоторое промежуточное $^1T_{2g}$, $^1T_{1g}$ или состояния с переносом заряда, из которого система достаточно быстро может вернуться обратно в основное или каскадным образом свалиться в возбужденное вибронное HS-состояние и в дальнейшем из-за фононного демпфирования уже гораздо медленнее релаксирует к основному состоянию. В случае же основного HS $^5T_{2g}$ состояния в качестве промежуточного выступает ^5E_g терм, из которого система достаточно быстро каскадным образом сваливается в возбужденное вибронное, но уже LS-состояние и в дальнейшем также из-за фононного демпфирования гораздо медленнее релаксирует к основному HS состоянию [22, 23]. Характерное время каскадных переходов меньше 100 фс, а релаксации по фононной лестнице около 3 пс [22, 23], поэтому в настоящей работе мы не рассматриваем первичные каскадные процессы в системе и в качестве начального состояния при $t = 0$ в уравнении (11) берется немагнитное вибронное LS-состояние. Фотовозбужденное состояние может быть разложено по базису собственных состояний гамильтониана изолированной подсистемы $|\psi_0\rangle = \sum_k C_{0k}|\varphi_k\rangle$, где $C_{0k} = \langle\varphi_k|\psi_0\rangle$, поэтому начальная матрица плотности имеет вид $\rho^0_{kk'}(0) = C_{0k}C^*_{0k'}$.

При конечных температурах подсистема находится в состояниях $|\varphi_k\rangle$ с вероятностью p_k, поэтому начальный оператор плотности имеет вид $\hat{\rho}^0(0) = \sum_k p_k|\psi_k\rangle\langle\psi_k| = \sum_k \sum_{ii'} p_k C_{ik}C^*_{i'k}|\varphi_i\rangle\langle\varphi_{i'}|$, где $|\psi_k\rangle = \sum_i C_{ki}|\varphi_i\rangle$, $C_{ki} = \langle\varphi_i|\psi_k\rangle$.

Для определения характерного времени затухания фотовозбужденных состояний использовалась экспоненциальная аппроксимация $y_i = y_{0i} + \eta_i e^{-\xi_i t}$ зависимости от времени намагниченности ($i = m$), заселенности HS-состояния ($i = n$) и смещения ($i = q$), где η_i и ξ_i – подгоночные параметры, а равновесное значение y_{0i} бралось из статического самосогласованного решения уравнений среднего поля (7)–(9). На рисунке 2 представлены результаты такой аппроксимации для $J_x = 0.01$ эВ и $J_x = 0.05$ эВ.

Как видно из рис. 1 и рис. 2, время релаксации для n и q практически одинаково, $\tau_n \approx \tau_q$. Это неудивительно, поскольку изменение длины связи q пропорционально ионному радиусу катиона. Времена релаксации приведены ниже в таблице 1.

Таблица 1. Характерное время релаксации намагниченности (τ_m), заселенности HS-состояния (τ_n) и длины связи металл-лиганд (τ_q) для двух значений параметра спин-орбитального взаимодействия J_x

J_x (мэВ)	τ_m (пс)	τ_n (пс)	τ_q (пс)
10	1.18	1.06	1.06
50	0.40	0.18	0.18

Из рисунков 1, 2 видно, что можно выделить несколько временных масштабов сложной динамики системы: период осцилляций намагниченности m, заселенности HS-состояния n и смещения q и характерное время релаксации системы к основному состоянию. Кроме того, заметна существенная разница временной динамики системы в случае слабого и сильного спин-орбитального взаимодействия. Так, например, при $J_x = 0.05$ эВ в зависимости $m(t)$ и $n(t)$ можно выделить ряд возмущений с перерывами между ними (волновой пакет или цуг высокочастотных волн с энергией колебаний ~ 1 эВ). Узкие пики в фурье-

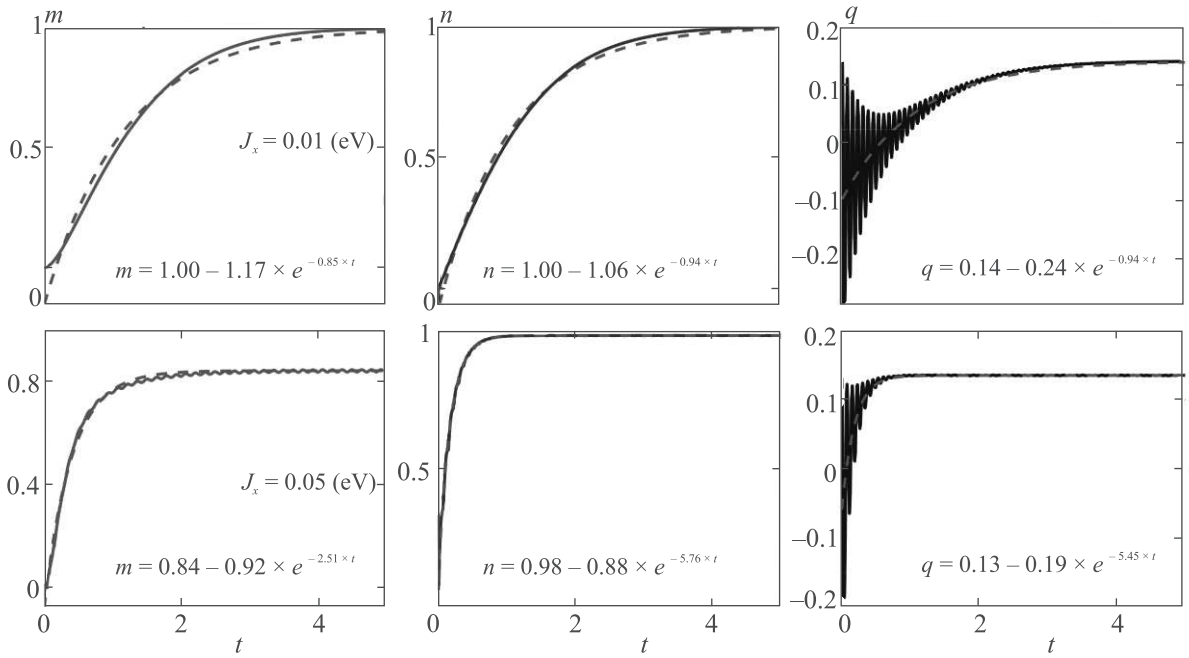


Рис. 2. (Цветной онлайн) Экспоненциальная аппроксимация функцией $y = y_0 + \eta e^{-\xi t}$ зависимости от времени намагниченности m, заселенности HS-состояния n и смещения q для $J_x - 0.01$ эВ – верхний ряд и $J_x = 0.05$ эВ – нижний ряд

спектре этого цуга высокочастотных волн в правой части рис. 1 (третий столбец) разделены интервалом частот дельта $\Delta\omega = 58$ мэВ, что практически совпадает с энергией колебаний решетки $\omega_{\mathrm{LS}} = 55$ мэВ и позволяет отождествить цуг высокочастотных колебаний как резонансы Франка–Кондона, коррелирующих с минимумами и максимумами осцилляций $q(t)$. Эти возмущения затухают за время $\sim \tau_q$, после чего наблюдаются долгоживущие периодические колебания намагниченности с периодом 140 фс и энергией 35 мэВ. Такие же частоты видны и для $J_x = 0.01$ эВ по результатам фурье-анализа (верхний ряд справа на рис. 1), но амплитуды колебаний много меньше, чем для случая $J_x = 0.05$ эВ (рис. 1, нижний ряд справа). Подобные низкочастотные колебания намагниченности при фемтосекундной накачке скошенного антиферромагнетика $FeBO_3$ были обнаружены экспериментально в работах [26, 27]. В этих работах исходное HS ($S = 5/2$) состояние иона Fe^{3+} возбуждалось в промежуточно спиновое состояние Fe^{3+} со спином $S = 3/2$, и спустя примерно 4 пс после возбуждения наблюдались колебания намагниченности с периодом около 2 пс. В наших расчетах колебания намагниченности устанавливались после возвращения электронной и упругой системы к равновесным HS значениям за время порядка 2 пс и имели период 0.14 пс. Поскольку в этой работе мы не рассматривали модель, соответствующую схеме уровней иона Fe^{3+} и адекватную $FeBO_3$, то претендовать на количественные совпадения с экспериментом не имеет смысла. В то же время качественная картина полученных нами долгоживущих магнитных колебаний вполне соответствует данным [26, 27].

4. В заключение отметим, что в настоящей работе впервые получены осцилляции намагниченности и сложная многомасштабная временная динамика релаксации намагниченности, заселенности HS-состояния и длины связи катион–анион в сильно коррелированных системах со спиновым кроссовером и дальним магнитным порядком. Мы надеемся, что наша работа послужит толчком для дальнейшего экспериментального исследования сверхбыстрой временной динамики магнитоупорядоченных систем со спиновым кроссовером.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант # 18-12-00022.

1. А. М. Калашникова, А. В. Кимель, Р. В. Писарев, УФН **185**, 1064 (2015).
2. А. П. Пятаков, А. С. Сергеев, Е. П. Николаева, Т. Б. Косых, А. В. Николаев, К. А. Звездин, А. К. Звездин, УФН **185**, 1077 (2015).
3. А. А. Мухин, А. М. Кузьменко, В. Ю. Иванов, А. Г. Пименов, А. М. Шуваев, В. Е. Дем, УФН **185**, 1089 (2015).

4. С. А. Никитов, Д. В. Калябин, И. В. Лисенков, А. Н. Славин, Ю. Н. Барабаненков, С. А. Осокин, А. В. Садовников, Е. Н. Бегинин, М. А. Морозова, Ю. П. Шараевский, Ю. А. Филимонов, Ю. В. Хивинцев, С. Л. Высоцкий, В. К. Сахаров, Е. С. Павлов, УФН **185**, 1099 (2015).
5. D. Bossini, V. I. Belotelov, A. K. Zvezdin, A. N. Kalish, and A. V. Kimel, ACS Photonics **3**, 1385 (2016).
6. A. V. Kimel, A. Kirilyuk, P. A. Usachev, R. V. Pisarev, A. M. Balbashov, and Th. Rasing, Nature **435**, 655 (2005).
7. T. Satoh, Y. Terui, R. Moriya, B. A. Ivanov, K. Ando, E. Saitoh, T. Shimura, and K. Kuroda, Nature Photon. **6**, 662 (2012).
8. С. О. Демокритов, Н. М. Крейнес, В. И. Кудинов, Письма в ЖЭТФ **41**, 38 (1985).
9. *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I-III*, ed. by P. Gütlich and H. A. Goodwin, Springer: Berlin, Heidelberg, Germany (2004).
10. *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*, ed. by M. A. Halcrow, John Wiley & Sons, Ltd.: Oxford, UK (2013).
11. S. Maekava, T. Tohyama, S. E. Barnes, S. Ishihara, W. Koshibae, and G. Khaliullin, *Physics of Transition Metal Oxides*, Springer, Berlin (2004).
12. M. Cammarata, R. Bertoni, M. Lorenc, H. Cailleau, S. Di Matteo, C. Mauriac, S. F. Matar, H. Lemke, M. Chollet, S. Ravy, C. Laulhe, J.-F. Létard, and E. Collet, Phys. Rev. Lett. **113**, 227402 (2014).
13. I. S. Luibutin and A. G. Gavrilyuk, Phys.-Uspekhi **52**, 989 (2009).
14. В. В. Вальков, С. Г. Овчинников, ТМФ **50**, 466 (1982).
15. M. M. Korshunov, S. G. Ovchinnikov, E. I. Shneyder, V. A. Gavrichkov, Yu. S. Orlov, I. A. Nekrasov, and Z. V. Pchelkina, Mod. Phys. Lett. B **26**, 1230016 (2012).
16. A. I. Nesterov, Yu. S. Orlov, S. G. Ovchinnikov, and S. V. Nikolaev, Phys. Rev. B **96**, 134103 (2017).
17. N. O. Lipari, C. B. Duke, and L. Pietronero, J. Chem. Phys. **65**, 1165 (1976).
18. A. Painelli and A. Girlando, J. Chem. Phys. **84**, 5655 (1986).
19. J. S. Griffith, *The Theory of Transition-Metal Ions*, Cambridge University Press, Cambridge (1961).
20. G. A. Sawatzky, Nature (London) **342**, 480 (1989).
21. K. Blum, *Density Matrix Theory and Applications*, 3rd ed., Springer Series on Atomic, Optical, and Plasma Physics, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2012).
22. G. Aubock and M. Chergui, Nature Chem. **7**, 629 (2015).
23. A. Cannizzo, C. J. Milne, C. Consani, W. Gawelda, Ch. Bressler, F. van Mourik, and M. Chergui, Coordination Chemistry Reviews **254**, 2677 (2010).
24. I. S. Lyubutin and S. G. Ovchinnikov, JMMM **324**, 3538 (2012).
25. G. D'Avino, A. Painelli, and K. Boukheddaden, Phys. Rev. B **84**, 104119 (2011).
26. A. M. Kalashnikova, A. V. Kimel, R. V. Pisarev, V. N. Gridnev, A. Kirilyuk, and Th. Rasing, Phys. Rev. Lett. **99**, 167205 (2007).
27. R. V. Mikhaylovskiy, E. Hendry, A. Secchi, J. H. Mentink, M. Eckstein, A. Wu, R. V. Pisarev, V. V. Kruglyak, M. I. Katsnelson, Th. Rasing, and A. V. Kimel, Nat. Commun. **6**, 8190 (2015).

Письма в ЖЭТФ, том 112, вып. 4, с. 275 – 280 © 2020 г. 25 августа

Фазовые переходы “смачивания” второй твердой фазой на линейных дефектах – тройных стыках границ зерен

А. Б. Страумал[+*], *И. А. Мазилкин*[+*], *К. В. Цой*[+], *Б. Барецки*[×], *Б. Б. Страумал*[+*×1)]

[+]*Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Россия*

[*]*Научно-исследовательский технологический университет “МИСиС”, 119049 Москва, Россия*

[×]*Institute of Nanotechnology, Karlsruhe Institute of Technology, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany*

Поступила в редакцию 16 июля 2020 г.
После переработки 21 июля 2020 г.
Принята к публикации 21 июля 2020 г.

В работе изучен фазовый переход “смачивания” границ зерен и их тройных стыков второй твердой фазой в магниевом сплаве EZ33A. Условие полного смачивания для тройных стыков границ зерен ($\sigma_{\rm GB} > \sqrt{3}\sigma_{\rm SS}$) менее жесткое, чем для границ зерен ($\sigma_{\rm GB} > 2\sigma_{\rm SS}$). Поэтому, если переход от неполного смачивания к полному происходит с повышением температуры, то все тройные стыки границ зерен должны стать полностью смоченными при температуре $T_{\rm wTJ}$, более низкой, чем температура $T_{\rm wGB}$, при которой становятся полностью смоченными все границы зерен. Впервые экспериментально было обнаружено, что тройные стыки границ зерен полностью смачиваются при $T_{\rm wTJ} = 380 \pm 10\,^{\circ}$C, которая примерно на $70\,^{\circ}$C ниже $T_{\rm wGB} = 450 \pm 10\,^{\circ}$C. Смачивающая фаза на границах зерен представляет собой интерметаллид $(\rm Mg,Zn)_{12}RE$. Подобное явление ранее наблюдалось для смачивания жидкой фазой [B. B. Straumal, O. Kogtenkova, and P. Zieba, Acta Mater. **56**, 925 (2008)].

DOI: 10.31857/S1234567820160107

Фазовые превращения в твердых телах – это тот инструмент, который позволяет контролировать структуру материалов и направленно изменять их свойства. К числу фазовых превращений, которые чаще всего используют материаловеды при создании новых и улучшении известных материалов, относятся плавление и затвердевание, формирование и распад твердого раствора, аморфизация, упорядочение и разупорядочение, эвтектические, перитектические, эвтектоидные и перитектоидные превращения, аллотропические фазовые переходы (например, в железе, титане, марганце, цирконии и т.д.). Однако, кроме таких превращений, которые наблюдаются в объемных (трехмерных) фазах, существуют еще и фазовые превращения на внутренних границах раздела (границах зерен (ГЗ) и межфазных границах). Прежде всего, к ним относятся фазовые переходы смачивания. Расплав может полностью или частично смачивать ГЗ. В первом случае слой расплава полностью отделяет одно зерно от другого и контактный угол между жидкой и твердой фазами равен нулю. Во втором случае расплав не полностью покрывает границу раздела, жидкая фаза имеет форму отдельных капель, а контактный угол по линии контакта границы и жидкости не равен нулю [1–4].

Переход от полного смачивания к неполному и обратно может происходить при изменении температуры или давления [5–8]. Еще Кан, а также Эбнер и Саам показали, что переходы смачивания на внешних или внутренних границах раздела представляют собой истинные двумерные фазовые превращения [9, 10]. Они могут быть как первого, так и второго рода (непрерывные) [11, 12]. По мере исследования фазовых переходов смачивания на внутренних границах раздела новые линии этих превращений все больше обогащают и дополняют традиционные фазовые диаграммы для трехмерных систем [1–8, 11–14]. Так, например, в двухфазных областях объемных фазовых диаграмм, где в равновесии находятся твердый раствор и расплав, появляются коноды фазовых переходов смачивания ГЗ. Обычно это две горизонтальные линии, ограничивающие интервал температур, в котором постепенно одна за другой границы с разной энергией $\sigma_{\rm GB}$ [1, 15, 16] становятся полностью смоченными. Нижняя из этих конод отвечает минимальной температуре смачивания $T_{\rm w\,min}$ на границах с наибольшей энергией $\sigma_{\rm GB\,max}$, а верхняя – максимальной температуре смачивания $T_{\rm w\,max}$ для границ с наименьшей энергией $\sigma_{\rm GB\,min}$. На ГЗ могут форми-

1) e-mail straumal@issp.ac.ru

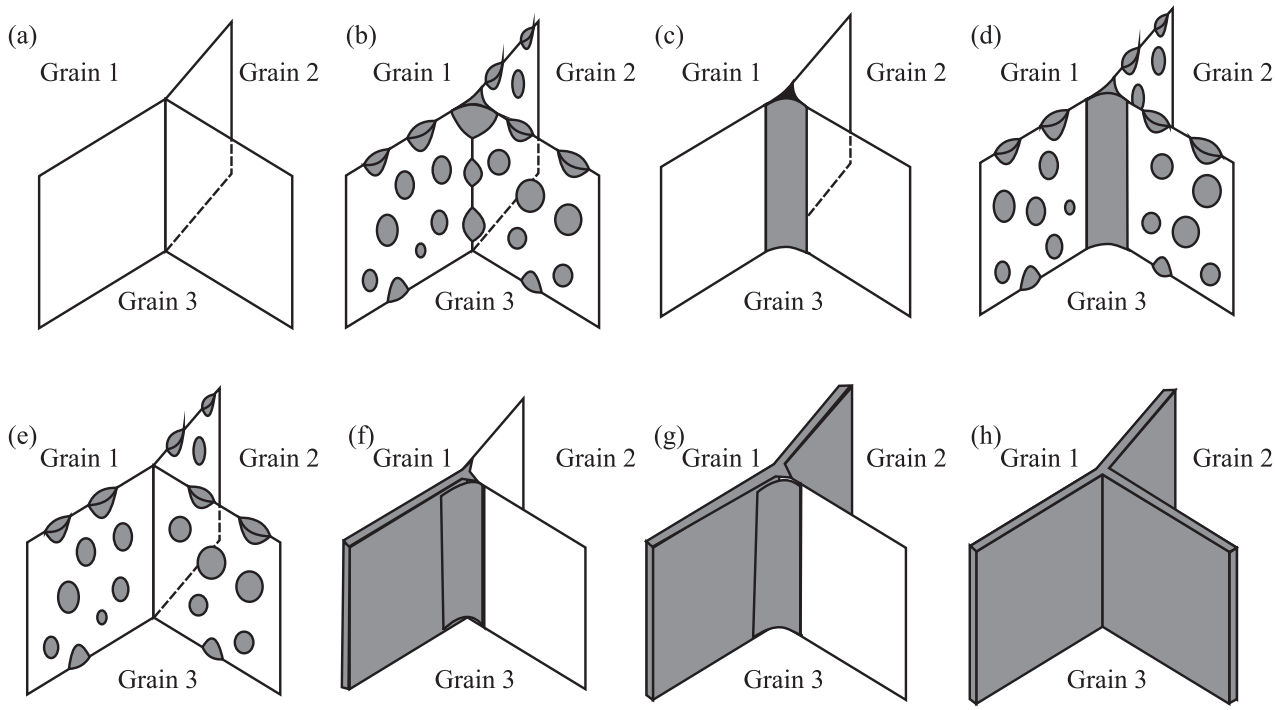


Рис. 1. ТС ГЗ между зернами 1, 2 и 3. (a) – "Сухой" ТС в контакте с тремя сухими ГЗ. (b) – Частично смоченный ТС ГЗ в контакте с тремя частично смоченными ГЗ. (c) – Полностью смоченный ТС ГЗ в контакте с тремя "сухими" ГЗ. (d) – Полностью смоченный ТС ГЗ в контакте с тремя частично смоченными ГЗ. (e) – Сухой ТС ГЗ в контакте с тремя частично смоченными ГЗ. (f) – Полностью смоченный ТС ГЗ в контакте с одной полностью смоченной ГЗ. (g) – Полностью смоченный ТС ГЗ в контакте с двумя полностью смоченными ГЗ. (h) – Полностью смоченный ТС ГЗ в контакте с двумя полностью смоченными ГЗ

роваться не только толстые прослойки "настоящей" объемной жидкой фазы, но и тонкие прослойки специфических зернограничных фаз. Так, например, от конод фазовых переходов смачивания в двухфазных областях в однофазную область твердого раствора отходят линии зернограничных фазовых переходов предсмачивания и предплавления [2–6].

В дополнение к трехмерным (объемным) фазам и двумерным границам их раздела в твердых телах существует еще и одномерные дефекты. Кроме всем известных дислокаций, к ним относятся еще и линии тройного стыка границ зерен (ТС ГЗ). Оказывается, что фазовые превращения смачивания могут наблюдаться и на одномерных дефектах (таких, как ТС ГЗ или дислокации) [17]. В случае полного смачивания, дефект на всей его длине заменяется трубкой жидкости, а в случае неполного – на дислокации наблюдают цепочки частиц второй фазы, которые "украшают" ее как бусы [18]. Различные возможные комбинации полностью и неполностью смоченных границ и тройных стыков схематически показаны на рис. 1. Фазовые превращения смачивания на одномерных (линейных) дефектах наблюдать еще сложнее, чем на двумерных. В случае ТС ГЗ морфология смачивающей фазы, в отличие от дислокации, больше похожа не на трубку, а на трехгранную призму, в вершинах которой находятся ГЗ.

Вторая фаза, смачивающая ГЗ или тройные стыки (ТС), может быть как жидкой, так и твердой [19–21]. Явления, связанные со "смачиванием" ГЗ второй фазой наблюдались в самых разных системах: сплавах на основе алюминия [22], титана [23], вольфрама [24], сталях [25], никелевых жаропрочных сплавах [26], многокомпонентных сплавах без главного компонента (т.н. высокоэнтропийных) [27, 28], композитах [29], сварных и паяных соединениях [30].

Еще Д. Маклин упоминал, что смачивание тройных стыков должно происходить в более "мягких" условиях, чем на ГЗ [31]. Ссылаясь на более старую работу Смита [32], Маклин с помощью очень простого вычисления показал, что ГЗ полностью смачиваются, если $\sigma_{\mathrm{GB}} > 2\,\sigma_{\mathrm{SL}}$, а ТС ГЗ смачиваются, если $\sigma_{\mathrm{GB}} > \sqrt{3}\,\sigma_{\mathrm{SL}}$ (здесь σ_{SL} – это энергия межфазных границ твердого тела и жидкости). Этот факт логически приводит к разнице температур T_{w} перехода смачивания для ГЗ и ТС ГЗ. В работе [17] было

показано, что переход от неполного смачивания ТС ГЗ к полному происходит при температуре T_{wTJ}, более низкой, чем такой переход для самих ГЗ T_{wGB}. Вопрос о соотношении температуры перехода смачивания для ГЗ T_{wGB} и их тройных стыков T_{wTJ} для "смачивания" второй твердой фазой остается, однако, открытым. Ответу на этот вопрос и посвящается данная работа.

"Смачивание" ГЗ и их ТС второй твердой фазой изучалось на поликристаллах магниевого сплава EZ33A (предоставлен компанией CanMet Materials, Канада). Сплав содержит (в массовых процентах) 2.5 % Zn, 0.4 % Zr, 3 % редкоземельных элементов (РЗ), остальное магний. Редкоземельные металлы добавлялись при выплавке в сплав Mg–Zn–Zr в виде "мишметалла", состоящего в основном из церия, лантана и неодима. Диски толщиной 2 мм отрезались от литого слитка EZ33A с помощью электроискровой резки. Образцы подвергались химическому травлению в растворе 75 % HCl + 25 % H_2O. После резки образцы помещали в вакуумированные кварцевые ампулы (остаточное давление $4 \cdot 10^{-4}$ Па) для предотвращения окисления. Затем образцы отжигали при 150 °C, 1826,ч, 200 °C, 2371 ч, 300 °C, 100 ч, 350 °C, 100 ч и 400 °C, 150 ч. После закалки образцы заливали в электропроводящую смолу, механически шлифовали и полировали. Полированные образцы исследовали с использованием растрового электронного микроскопа LEO 1530 VP (РЭМ), оборудованного энергодисперсионным рентгеновским детектором и детектором обратного рассеяния (EBSD – *electron back-scattering diffraction*).

Количественный анализ перехода смачивания был выполнен с использованием следующего критерия: каждая ГЗ считалась полностью смоченной только тогда, когда слой второй твердой фазы покрывал ГЗ полностью (все три ГЗ на рис. 1h). Если такой слой оказывался прерванным, ГЗ считалась частично (неполностью) смоченной (все три ГЗ на рис. 1b, d и e). Если в ГЗ отсутствовала вторая твердая фаза, она считалась "сухой" (все три ГЗ на рис. 1a). Точно также, тройной стык ГЗ считался смоченным, если в ТС был виден треугольник второй твердой фазы (рис. 1c, d, f–h), в других случаях стык считался "сухим" (рис. 1a, e). Тщательная последовательная шлифовка отожженных образцов не выявила каких-либо частично смоченных ТС (показаны на схеме рис. 1b). Поэтому они не рассматривались при анализе. Наряду с "сухими" ТС, мы подсчитывали отдельно смоченные ТС в контакте с тремя (рис. 1h), двумя (рис. 1g), одной (рис. 1f) или ни одной (рис. 1c) смоченными ГЗ. По меньшей мере 500 ГЗ и/или ТС ГЗ были проанализированы при каждой температуре.

На рисунке 2 показана микрофотография структуры сплава EZ33A после отжига при 150 °C, полученная с помощью РЭМ. Матрица, богатая

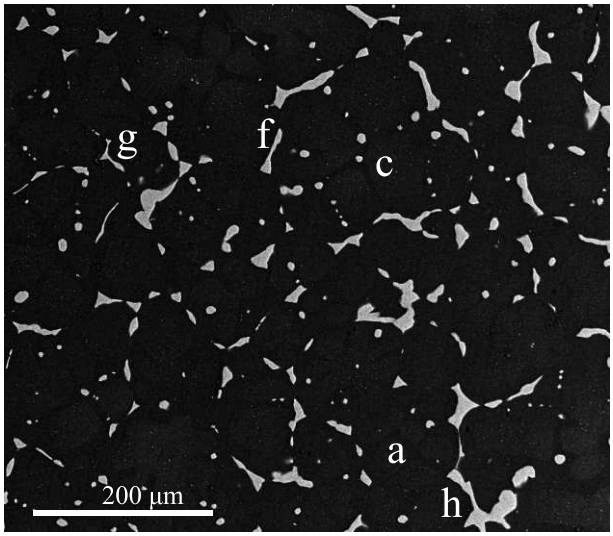


Рис. 2. (a) – Микроструктура сплава EZ33A после отжига при 150 °C, полученная методом РЭМ (обратное рассеяние электронов). Матрица, богатая магнием, выглядит темной; смачивающие слои на ГЗ и ТС выглядят светлыми. По разному смоченные ГЗ и ТС помечены буквами согласно схеме на рис. 1

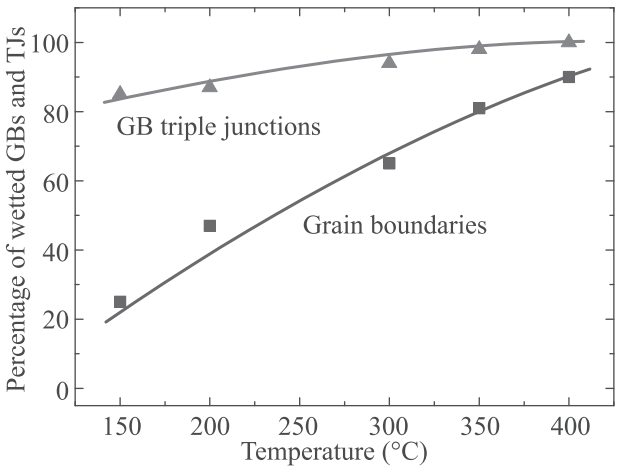


Рис. 3. (Цветной онлайн) Температурные зависимости доли смоченных ГЗ и ТС. Верхняя кривая (залитые треугольники): сумма конфигураций смоченных тройных стыков, показанных на рис. 1c, f–h. Нижняя кривая (залитые квадраты): полностью смоченные ГЗ

магнием, выглядит темной; смачивающие слои второй твердой фазы, богатые редкоземельными металлами (РЗМ), на ГЗ и ТС выглядят светлыми. Раз-

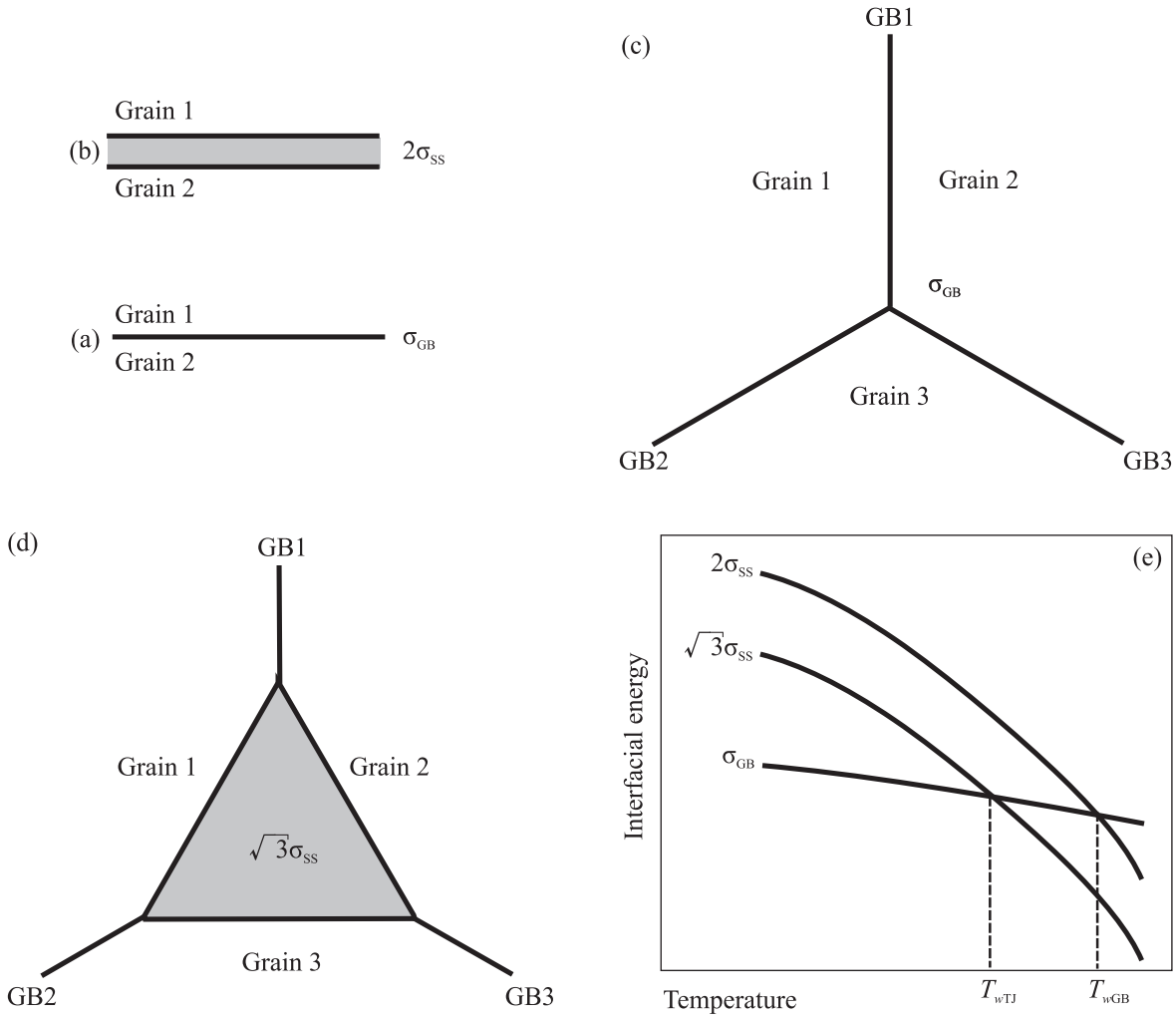


Рис. 4. (a) – "Сухая" граница зерен с энергией σ_{GB}. (b) – Полностью "смоченная" ГЗ, замещенная слоем второй твердой фазы (показана темно-серым цветом) и двумя межфазными границами с энергией $2\sigma_{\mathrm{SS}}$. (c) – "Сухой" тройной стык с тремя границами, имеющими одинаковую энергию σ_{GB}. (d) – Тройной стык ГЗ, замещенный треугольником второй твердой фазы (случай полного смачивания ТС ГЗ). (e) – Температурная зависимость для энергии ГЗ σ_{GB}, энергии двух межфазных границ раздела ГЗ $2\sigma_{\mathrm{SS}}$, а также энергии межфазных границ раздела двух твердых фаз $\sqrt{3}\,\sigma_{\mathrm{SS}}$ в треугольной призме, окружающей полностью "смоченный" тройной стык ГЗ

личные типы смоченных ГЗ и ТС отмечены на рис. 2 буквами, соответствующими схеме на рис. 1. Смачивающая фаза на ГЗ представляет собой интерметаллид $(\mathrm{Mg,Zn})_{12}\mathrm{RE}$ [33]. В сплаве EZ33A наблюдалось (при более высоких температурах) и смачивание ГЗ расплавом [34].

На рисунке 3 приведены температурные зависимости доли смоченных ГЗ и ТС. Залитые треугольники (верхняя кривая) обозначают долю смоченных тройных стыков. В нее входит сумма конфигураций, показанных на рис. 1c, f–h. Доля смоченных ТС ГЗ растет с увеличением температуры: при 150 °C она составляет $\sim 85\,\%$, а при $T_{\mathrm{wTJ}} = 380 \pm 10\,^{\circ}\mathrm{C}$ уже все тройные стыки "смочены" второй твердой фазой. Залитые квадраты (нижняя кривая) показывают долю полностью смоченных ГЗ. Она тоже растет с повышением температуры от $\sim 25\,\%$ при 150 °C до $\sim 90\,\%$ при 400 °C. Таким образом, доля смоченных ГЗ всюду меньше, чем доля смоченных тройных стыков. Если экстраполировать долю полностью смоченных ГЗ к 100 %, то можно определить температуру $T_{\mathrm{wGB}} = 450 \pm 10\,^{\circ}\mathrm{C}$. Таким образом, стопроцентное "смачивание" второй твердой фазой тройных стыков наступает на $70 \pm 10\,^{\circ}\mathrm{C}$ раньше (т.е. при более низкой температуре), чем стопроцентное смачивание всех ГЗ.

Рассмотрим ГЗ, находящуюся в равновесном контакте со второй твердой фазой. Вторая твердая фаза

может полностью "смочить" ГЗ, если $\sigma_{\rm GB} > 2\,\sigma_{\rm SS}$, т.е. если энергия ГЗ $\sigma_{\rm GB}$ выше, чем энергия двух межфазных границ раздела "твердая фаза/твердая фаза" $2\,\sigma_{\rm SS}$ (см. схему на рис. 4a, b). В случае полного смачивания ГЗ она должна быть заменена слоем второй твердой фазы и двумя межфазными границами раздела "твердая фаза/твердая фаза" (рис. 4b). Рассмотрим теперь ТС ГБ в том же сплаве. Вторая твердая фаза может полностью "смачивать" и ТС ГЗ. В этом случае треугольная призма, заполненная второй твердой фазой, заменяет ТС ГЗ (рис. 4c, d). Тогда "звездочка" из трех ГЗ (рис. 4c) заменяется треугольником из трех межфазных границ раздела (рис. 4d). В простейшем случае идеального симметричного ТС с одинаковыми границами и равными $\sigma_{\rm GB}$ условие полного смачивания будет $\sigma_{\rm GB} > \sqrt{3}\,\sigma_{\rm SS}$. Это условие – не такое жесткое, как для ГЗ ($\sigma_{\rm GB} > 2\,\sigma_{\rm SS}$). Здесь мы рассматриваем смоченный ТС макроскопического размера (не менее нескольких микрон) и, таким образом, пренебрегаем при первом приближении энергией самого ТС $\sigma_{\rm TJ}$. И $\sigma_{\rm GB}$ и $\sigma_{\rm SS}$ уменьшаются с ростом температуры из-за уменьшения упругих модулей (рис. 4e). Если температурные зависимости $\sigma_{\rm GB}(T)$ и $\sigma_{\rm SS}(T)$ пересекаются при $T_{\rm wGB}$ ниже температуры появления расплава $T_{\rm m}$, то при $T_{\rm wGB}$ происходит фазовый переход смачивания. Ниже $T_{\rm wGB}$ ГЗ может сосуществовать в равновесном контакте со второй твердой фазой. Выше $T_{\rm wGB}$ ГЗ должны быть замещена слоем второй твердой фазы. Она, таким образом, не может сосуществовать в равновесном контакте со второй твердой фазой и должна исчезнуть. Температурная зависимость $\sqrt{3}\,\sigma_{\rm SS}(T)$ лежит ниже зависимости $2\,\sigma_{\rm SS}(T)$ (рис. 4e). Следовательно, $\sqrt{3}\,\sigma_{\rm SS}(T)$ пересекается с $\sigma_{\rm GB}(T)$ при температуре $T_{\rm wTJ}$, которая ниже $T_{\rm wGB}$. В результате полностью смоченные ГЗ отсутствуют в поликристалле в интервале температур между $T_{\rm wTJ}$ и $T_{\rm wGB}$, однако полностью смоченные ТС могут существовать в интервале температур между $T_{\rm wGB}$ и $T_{\rm wTJ}$.

Таким образом, в данной работе наблюдается переход от неполного "смачивания" к полному "смачиванию" второй твердой фазой для ГЗ и их ТС с повышением температуры. В изученном магниевом сплаве EZ33A ТС и ГЗ "смачиваются" интерметаллидом $(\rm Mg,Zn)_{12}RE$. Экспериментально показано, что в этом случае все ТС ГЗ становятся полностью смоченными при температуре $T_{\rm wTJ}$, более низкой, чем температура $T_{\rm wGB}$, при которой становятся полностью смоченными все ГЗ. Температура $T_{\rm wTJ}$ составила $T_{\rm wTJ} = 380 \pm 10\,^{\circ}\rm C$. Это значение примерно на $70\,^{\circ}\rm C$ ниже температуры полного смачивания всех ГЗ $T_{\rm wGB} = 450 \pm 10\,^{\circ}\rm C$.

Работа выполнена при финансовом содействии Российского научного фонда (грант # 18-72-00243).

1. E. I. Rabkin, L. S. Shvindlerman, and B. B. Straumal, Int. J. Mod. Phys. B **5**, 2989 (1991).
2. L.-S. Chang, E. Rabkin, B. Straumal, P. Lejcek, S. Hofmann, and W. Gust, Scr. Mater. **37**, 729 (1997).
3. L.-S. Chang, E. Rabkin, B. B. Straumal, S. Hoffmann, B. Baretzky, and W. Gust, Defect and Diffusion Forum **156**, 135 (1998).
4. L.-S. Chang, B. B. Straumal, E. Rabkin, W. Gust, and F. Sommer, Journal of Phase Equilibria **18**, 128 (1997).
5. O. I. Noskovich, E. I. Rabkin, V. N. Semenov, B. B. Straumal, and L. S. Shvindlerman, Acta Metall. Mater. **39**, 3091 (1991).
6. B. B. Straumal, O. I. Noskovich, V. N. Semenov, L. S. Shvindlerman, W. Gust, and B. Predel, Acta Metall. Mater. **40**, 795 (1992).
7. Б. Б. Страумал, Б. С. Бокштейн, А. Б. Страумал, А. Л. Петелин, Письма в ЖЭТФ **88**, 615 (2008) [B. B. Straumal, B. S. Bokstein, A. B. Straumal, and A. L. Petelin, JETP Lett. **88**, 537 (2008)].
8. B. Straumal, E. Rabkin, W. Lojkowski, W. Gust, and L. S. Shvindlerman, Acta Mater. **45**, 1931 (1997).
9. J. W. Cahn, J. Chem. Phys. **66**, 3667 (1977).
10. C. Ebner and W. Saam, Phys. Rev. Lett. **38**, 1486 (1977).
11. B. B. Straumal, A. S. Gornakova, O. A. Kogtenkova, S. G. Protasova, V. G. Sursaeva, and B. Baretzky, Phys. Rev. B **78**, 054202 (2008).
12. B. B. Straumal, A. S. Gornakova, V. G. Sursaeva, and V. P. Yashnikov, Int. J. Mater. Res. **100**, 525 (2009).
13. B. B. Straumal, and B. Baretzky, Interf. Sci. **12**, 147 (2004).
14. О. А. Когтенкова, Б. Б. Страумал, С. Г. Протасова, А. С. Горнакова, П. Земба, Т. Чеппе, Письма в ЖЭТФ **96**, 419 (2012) [O. A. Kogtenkova, B. B. Straumal, S. G. Protasova, A. S. Gornakova, P. Zieba, and T. Czeppe, JETP Lett. **96**, 380 (2012)].
15. E. L. Maksimova, L. S. Shvindlerman, and B. B. Straumal, Acta Metall. **36**, 1573 (1988).
16. Б. Б. Страумал, П. В. Проценко, А. Б. Страумал, А. О. Родин, Ю. О. Кучеев, А. М. Гусак, В. А. Мурашов, Письма в ЖЭТФ **96**, 651 (2012) [B. B. Straumal, P. V. Protsenko, A. B. Straumal, A. O. Rodin, Yu. O. Kucheev, A. M. Gusak, and V. A. Murashov, JETP Lett. **96**, 582 (2012)].
17. B. B. Straumal, O. Kogtenkova, and P. Zięba, Acta Mater. **56**, 925 (2008).
18. S. Prokofjev and E. Johnson, J. Phys. Commun. **1**, 055001 (2017).
19. B. B. Straumal, O. A. Kogtenkova, A. B. Straumal, Yu. O. Kuchyeyev, and B. Baretzky, J. Mater. Sci. **45**, 4271 (2010).

20. Б. Б. Страумал, О. А. Когтенкова, К. И. Колесникова, А. Б. Страумал, М. Ф. Булатов, А. Н. Некрасов, Письма в ЖЭТФ **100**, 596 (2014) [B. B. Straumal, O. A. Kogtenkova, K. I. Kolesnikova, A. B. Straumal, M. F. Bulatov, and A. N. Nekrasov, JETP Lett. **100**, 535 (2014)].
21. B. B. Straumal, O. A. Kogtenkova, A. B. Straumal, and B. Baretzky, Lett. Mater. **8**, 364 (2018).
22. A. Mochugovskiy, N. Tabachkova, and A. Mikhaylovskaya, Mater. Lett. **247**, 200 (2019).
23. V. N. Chuvil'deev, V. I. Kopylov, A. V. Nokhrin, P. V. Tryaev, N. Y. Tabachkova, M. K. Chegurov, N. A. Kozlova, A. S. Mikhaylov, A. V. Ershova, M. Y. Grayznov, I. S. Shadrina, and C. V. Likhnitskii, J. Alloys Compd. **785**, 1233 (2019).
24. S. Tamang and S. Aravindan, Mater. Lett. **254**, 145 (2019).
25. Y. Luo, H. Guo, X. Sun, M. Mao, and J. Guo, Metals **7**, 27 (2017).
26. M. Rafiei, H. Mirzadeh, and M. J. Sohrabi, Mater. Lett. **266**, 127481 (2020).
27. D. E. Jodi and N. Park, Mater. Lett. **256**, 126654 (2019).
28. D. E. Jodi, J. Park, and N. Park, Materials Characterization **157**, 109888 (2019).
29. T. A. Krylova and Yu. A. Chumakov, Mater. Lett. **274**, 128022 (2020).
30. L. Maj and J. Morgiel, Mater. Lett. **189**, 38 (2017).
31. D. McLean, *Grain boundaries in metals*, Clarendon Press, Oxford (1957), p. 95.
32. C. H. Smith, Trans AIMME **175**, 15 (1948).
33. K. Bryla, J. Morgiel, M. Faryna, K. Edalati, and Z. Horita, Mater. Lett. **212**, 323 (2018).
34. A. B. Straumal, K. V. Tsoi, I. A. Mazilkin, A. N. Nekrasov, and K. Bryla, Arch. Metall. Mater. **64**, 869 (2019).

Erratum

to paper **Dmitriev V. V. *et al.*, "Spin diffusion in liquid ^{3}He confined in planar aerogel"**, published in Pis'ma v ZhETF, vol. 108, iss. 11, p. 772 (2018):

In our earlier paper we overestimated in-plane diffusion in diffuse scattering model (see the full version). The correct expression on page 772 should read

$$D_{\mathrm{D}}^{xx} = 0.265\,(1 + F_0^a)\,\frac{v_F d}{\nu}.$$

Predicted diffusion anisotropy is $D_{\mathrm{D}}^{xx}/D_{\mathrm{D}}^{zz} = 1.41$, and for our aerogel parameters $D_{\mathrm{D}}^{xx} = 0.00346\,\mathrm{cm}^2/\mathrm{s}$.

Текущий авторский указатель томов 111 и 112 за 2020 г.[1)]

Abbaoui S. **111**, 228 (210)
AlFiky M. T. **111**, 10 (8)
Barkalov O. I. **111**, 524 (456)
Baskakov A. O. **111**, 524 (456)
Belyaeva T. L. **111**, 483 (409)
Benatmane S. **111**, 819 ()
Bendeddouche Z. **111**, 228 (210)
Boukortt A. **111**, 228 (210)
Burtebaev N. **111**, 483 (409)
Chen J. **112**, 119 ()
Cherid S. **111**, 819 ()
Chernodubov D. A. **112**, 112 ()
Clark J. W. **111**, 86 (96)
Danilov A. N. **111**, 483 (409)
Demyanova A. S. **111**, 483 (409)
Deviatov E. V. **111**, 813 ()
Dmitriev S. V. **111**, 483 (409)
Dolinina D. A. **111**, 303 (268); **112**, 79 ()
Elsherif O. **111**, 10 (8)
Eltsov V. B. **111**, 462 (389); **111**, 707 ()
Esin V. D. **111**, 813 ()
Friesen A. V. **111**, 147 (129)
Goncharov S. A. **111**, 483 (409)
Gurov Yu. B. **111**, 483 (409)
Hamed A. M. **111**, 10 (8)
He X. **112**, 172 ()
Inyushkin A. V. **112**, 112 ()
Irkhin V. Yu. **111**, 242 (230)
Jansitov D. **111**, 483 (409)
Jin G. **111**, 301 (264)
Kacimi S. **111**, 228 (210)
Kadiri A. **111**, 228 (210)
Kalinovsky Yu. L. **111**, 147 (129)
Kamenshchik A. Yu. **111**, 343 (306); **111**, 485 (416)
Khlebnikov S. V. **111**, 483 (409)
Khodel V. A. **111**, 86 (96)
Kolesnikov N. N. **111**, 813 ()
Kolganov N. **111**, 623 (519)
Kotikov A. V. **111**, 59 (67)
Lebed A. G. **111**, 249 (239)
Li L. **112**, 119 ()
Louko J. **111**, 483 (409)
Luo M. **112**, 68 ()
L'vov V. S. **111**, 462 (389); **111**, 707 ()
Lyubutina M. V. **111**, 524 (456)
Lyubutin I. S. **111**, 524 (456)
Maslov V. A. **111**, 483 (409)
Medvedev S. A. **111**, 524 (456)
Morozov An. **111**, 623 (519)
Naumov P. G. **111**, 524 (456)
Ogarkova Yu. L. **111**, 524 (456)
Ogloblin A. A. **111**, 483 (409)
Panov A. V. **111**, 32 (36)
Penionzhkevich Yu. E. **111**, 483 (409)
Roy A. M. **112**, 187 ()
Semenov A. N. **111**, 50 (55)
Sepper O. **111**, 249 (239)
Sergeev V. M. **111**, 483 (409)
Shalin A. S. **111**, 303 (268); **112**, 79 ()
Shen Y. H. **112**, 68 ()
Shreter Yu. G. **112**, 112 ()
Skryabin Yu. N. **111**, 242 (230)
Sobolev Yu. G. **111**, 483 (409)
Sonin E. B. **111**, 705 ()
Starastsin V. I. **111**, 483 (409)
Starchikov S. S. **111**, 524 (456)
Subbotin A. V. **111**, 50 (55)
Taldenkov A. N. **112**, 112 ()
Tan Q. **111**, 301 (264); **112**, 172 ()
Timonina A. V. **111**, 813 ()
Toneev V. D. **111**, 147 (129)
Tronconi A. **111**, 485 (416)
Trzaska W. H. **111**, 483 (409)
Tyurin G. P. **111**, 483 (409)
Vardanyan T. **111**, 343 (306)
Venturi G. **111**, 485 (416)
Volovik G. E. **111**, 441 (368); **111**, 689 ()
Voronenkov V. V. **112**, 112 ()
Wang H. **111**, 301 (264); **112**, 172 ()
Yulin A. V. **111**, 303 (268); **112**, 79 ()
Zaoui A. **111**, 228 (210)
Zarembo K. **111**, 173 (157)
Zaslavskii O. B. **111**, 300 (260)
Zverev M. V. **111**, 86 (96)
Авдеев М. В. **111**, 154 (139)
Авосопянц Г. В. **111**, 646 ()
Агасян Н. О. **111**, 219 (201)
Аксенов С. В. **111**, 321 (286)
Алексенский А. Е. **111**, 375 (338)
Альшиц В. И. **112**, 127 ()
Амусья М. Я. **111**, 536 (472)
Амусья М. Я. **111**, 12 (18)
Андрюшечкин Б. В. **111**, 697 ()
Антипина Л. Ю. **111**, 244 (235)
Антонов Н. Н. **111**, 291 (251)
Арбузова Т. И. **111**, 186 (172)
Артюх А. А. **111**, 93 (109); **111**, 469 (397)
Архипов М. В. **111**, 586 (484); **111**, 794 ()
Архипов Р. М. **111**, 586 (484); **111**, 794 ()
Асадчиков В. Е. **111**, 597 (489)
Афанасьев А. Е. **111**, 757 ()
Афанасьева Е. Ю. **111**, 520 (452)
Афанасьев В. П. **111**, 230 (218)
Афонин Г. В. **111**, 691 ()
Багаев В. С. **112**, 160 ()
Баева Э. М. **111**, 88 (104)
Бакаров А. К. **112**, 54 ()
Бакшеев Д. Г. **112**, 196 ()
Балаев Д. А. **111**, 197 (183)
Балдин А. А. **111**, 291 (251)
Балтенков А. С. **111**, 12 (18); **111**, 536 (472)
Балыкин В. И. **111**, 757 ()
Банников М. И. **111**, 166 (151)
Бантыш Б. И. **111**, 615 (512)
Барецки Б. **111**, 674 (); **112**, 45 ()
Баркалова А. С. **112**, 88 ()
Барсукова М. Г. **111**, 40 (46)
Барышников К. А. **111**, 820 ()
Бахтизин Р. З. **111**, 396 (357)
Башаров А. М. **111**, 632 (532); **111**, 798 ()
Белов Н. К. **111**, 305 (273)
Белотелов В. И. **111**, 52 (62)
Белых С. Ф. **111**, 531 (467)
Березуцкий А. Г. **111**, 335 (299)
Бишлер Л. **111**, 591 (494)
Богацкая А. В. **111**, 443 (371)
Богданова Н. А. **111**, 646 ()
Богданов Ю. И. **111**, 615 (512); **111**, 646 ()
Бордонский Г. С. **111**, 311 (278)
Бояринцев Э. Л. **111**, 335 (299)
Брагута В. В. **112**, 9 ()
Брысев А. П. **111**, 464 (392)
Бузовкин А. Б. **111**, 509 (442)
Булатов М. Ф. **111**, 674 ()
Бункин А. Ф. **111**, 464 (392)
Буньков Ю. М. **111**, 52 (62); **112**, 101 ()
Буриков С. А. **111**, 625 (525)
Быков А. А. **112**, 54 ()
Бюхнер Б. **111**, 388 (350)
Вагизов Ф. Г. **111**, 181 (167)
Вальков В. В. **111**, 772 ()
Ваньков А. Б. **112**, 62 ()
Васильева О. Ф. **111**, 579 (477)
Васильев В. В. **111**, 579 (477)
Васильев О. А. **111**, 435 (363)
Введенский Н. В. **112**, 81 ()
Векман А. В. **111**, 767 ()
Великанов Д. А. **111**, 197 (183)
Вергелес С. С. **111**, 509 (442)
Ветошко П. М. **111**, 52 (62)
Вивек Кумар Сингх **111**, 591 (494)
Викторов В. А. **111**, 291 (251)
Владимирова Г. А. **111**, 223 (205)
Власенко В. А. **111**, 475 (403)
Власов И. И. **112**, 17 ()
Волочаев М. Н. **111**, 815 ()
Воронин А. А. **112**, 22 ()
Воронов В. В. **111**, 625 (525)
Врубель И. И. **111**, 328 (293)
Вуколов В. А. **111**, 295 (255)

[1)] В скобках указаны номера страниц английского издания для вып. 111(1)–111(9).

Вурмель С. **111**, 388 (350)
Гавриленко В. И. **111**, 682 ()
Гаврилкин С. Ю. **111**, 166 (151)
Гаврюшкин П. Н. **111**, 160 (145)
Галль Н. Р. **111**, 520 (452)
Галоян А. С. **111**, 291 (251)
гальперин Ю. М. **112**, 54 ()
Гапиенко В. А. **111**, 291 (251)
Гапиенко Г. С. **111**, 291 (251)
Гершензон М. Е. **111**, 237 (225)
Глазунов А. Л. **111**, 223 (205)
Глек П. Б. **112**, 22 ()
Головенчиц Е. И. **111**, 826 ()
Голуб Л. Е. **111**, 19 (24)
Голышев А. А. **111**, 838 ()
Гончарова Е. В. **111**, 691 ()
Горнакова А. С. **111**, 674 ()
Горяйнов С. В. **111**, 230 (218)
Горячук И. О. **111**, 789 ()
Гресь В. Н. **111**, 291 (251)
Григорьев П. Д. **112**, 107 ()
Григорьев Т. **111**, 591 (494)
Гришин М. Я. **111**, 464 (392)
Губайдуллин А. Р. **111**, 763 ()
Гунбина А. А. **111**, 641 ()
Гурулев А. А. **111**, 311 (278)
Гусев А. И. **111**, 190 (176)
Гусев Г. М. **111**, 107 (121)
Гусев Н. С. **111**, 370 (333); **111**, 815 ()
Гусихин П. А. **111**, 316 (282)
Гуськов С. Ю. **111**, 149 (135)
Дворецкий С. А. **111**, 682 (); **111**, 750 ()
Демин В. А. **111**, 469 (397)
Демьянов Б. Ф. **111**, 767 ()
Дмитриев А. А. **112**, 54 ()
Доленко Т. А. **111**, 625 (525)
Дорожкин С. И. **111**, 668 ()
Дричко И. Л. **112**, 54 ()
Дровосеков А. Б. **112**, 88 ()
Дроздов М. Н. **111**, 531 (467)
Дружинин А. В. **112**, 45 ()
Дьячкова И. Г. **111**, 597 (489)
Дюгаев А. М. **112**, 107 ()
Екимов Е. А. **112**, 17 ()
Екомасов Е. Г. **111**, 209 (193)
Ельцов К. Н. **111**, 697 ()
Ефимов М. А. **111**, 335 (299)
Жаров А. А. **112**, 73 ()
Жаров А. А. мл. **112**, 73 ()
Жарова Н. А. **112**, 73 ()
Желтиков А. М. **112**, 22 ()
Жолудев М. С. **111**, 682 ()
Зайцев-Зотов С. В. **111**, 45 (50); **112**, 93 ()
Зарезин А. М. **111**, 316 (282)
Зарецкий Н. П. **111**, 149 (135)
Захаров Ю. П. **111**, 335 (299)
Зинган А. П. **111**, 579 (477)
Зиняков Т. А. **111**, 65 (76)
Золотов Д. А. **111**, 597 (489)
Зыбцев С. Г. **112**, 93 ()
Иванов К. Е. **111**, 487 (422)
Ивахненко С. А. **111**, 597 (489)
Иешкин А. Е. **111**, 531 (467)
Иконников А. В. **111**, 682 ()
Илюшин М. А. **111**, 291 (251)
Исхаков Р. С. **111**, 197 (183)
Каган М. Ю. **111**, 321 (286)
Казей З. А. **112**, 189 ()
Кайсин Б. Д. **112**, 62 ()
Калитеевский М. А. **111**, 763 ()
Капустин А. А. **111**, 668 ()
Караштин Е. А. **112**, 121 ()
Кардакова А. И. **111**, 88 (104)
Карманов Д. Е. **111**, 435 (363)
Катаев А. Л. **111**, 789 ()
Катамадзе К. Г. **111**, 646 ()
Квашнин А. Г. **111**, 380 (343)
Квашнин Д. Г. **111**, 244 (235); **111**, 743 ()
Квон З. Д. **111**, 107 (121); **112**, 174 ()
Кильмаметов А. Р. **111**, 674 (); **112**, 45 ()
Кирпичев В. Е. **112**, 38 ()
Кирпиченкова Н. В. **112**, 114 ()
Кирпиченков В. Я. **112**, 114 ()
Кленов Н. В. **111**, 443 (371)
Клопотов Р. В. **111**, 464 (392)
Клочкова Н. В. **111**, 723 ()
Книжник А. А. **111**, 305 (273)
Кобелев Н. П. **111**, 691 (); **111**, 806 ()
Ковалев И. М. **111**, 435 (363)
Ковалевский В. В. **111**, 230 (218)
Коваленко С. Л. **111**, 697 ()
Ковражкин Р. А. **111**, 223 (205)
Козлов Д. А. **112**, 174 ()
Козлов Д. В. **111**, 682 ()
Колесников С. В. **111**, 101 (116)
Колмычек И. А. **111**, 370 (333)
Колоколов И. В. **111**, 509 (442)
Комиссарова М. В. **111**, 355 (320)
Компанец В. О. **111**, 27 (31)
Кон И. А. **111**, 45 (50); **112**, 93 ()
Константинов Д. **112**, 101 ()
Кончаков Р. А. **111**, 806 ()
Коробейщиков Н. Г. **111**, 531 (467)
Коробцев С. В. **111**, 305 (273)
Коротеев Г. А. **111**, 723 ()
Косарева О. Г. **111**, 27 (31)
Косач А. А. **112**, 114 ()
Костин В. А. **112**, 81 ()
Котова О. Д. **111**, 625 (525)
Котов А. Ю. **112**, 9 ()
Крайнов И. В. **111**, 820 ()
Крейнес Н. М. **112**, 88 ()
Кретова М. А. **111**, 806 ()
Кривобок В. С. **112**, 160 ()
Кригель М. Й. **111**, 674 ()
Кудрявцев А. Г. **111**, 112 (126)
Кудрявцев О. С. **112**, 17 ()
Кудряшов И. А. **111**, 435 (363)
Кузмичёв А. Н. **111**, 52 (62)
Кузнеделев Д. Д. **112**, 9 ()
Кузнецов С. В. **111**, 625 (525)
Кузьмичева Т. Е. **111**, 388 (350)
Кузьмичев С. А. **111**, 388 (350)
Кукушкин В. И. **112**, 38 ()
Кукушкин И. В. **111**, 316 (282);
Кукушкин И. В. **112**, 38 (); **112**, 62 ()
Кунцевич А. Ю. **111**, 166 (151); **111**, 750 ()
Курганов А. А. **111**, 435 (363)
Кутузов А. С. **111**, 154 (139)
Кучугов П. А. **111**, 149 (135)
Ладыгина В. П. **111**, 197 (183)
Ларюшин И. Д. **112**, 81 ()
Лебедев В. В. **111**, 509 (442)
Левченко А. А. **111**, 653 ()
Леднев В. Н. **111**, 464 (392)
Лемзяков С. А. **111**, 641 ()
Лерер А. М. **112**, 152 ()
Литасов К. Д. **111**, 160 (145); **111**, 230 (218)
Лозин О. И. **112**, 114 ()
Лукичев В. Ф. **111**, 646 ()
Любимов В. Н. **112**, 127 ()
Лютостанский Ю. С. **111**, 723 ()
Мазилкин А. А. **111**, 674 (); **112**, 45 ()
Мазилкин И. А. **111**, 514 (447)
Мазурицкий М. И. **112**, 152 ()
Маишеев В. А. **112**, 3 ()
Майдыковский А. И. **111**, 370 (333)
Макаров А. С. **111**, 691 ()
Макаров Г. Н. **111**, 361 (325)
Мальцев Е. И. **111**, 475 (403)
Мамин Г. В. **111**, 52 (62)
Мамрашев А. А. **111**, 75 (85)
Мартовицкий В. П. **111**, 166 (151)
Маслаков К. И. **111**, 487 (422)
Массалимов Б. И. **111**, 475 (403)
Ма Х. **111**, 501 (434)
Машко А. М. **111**, 757 ()
Медведев Д. Д. **111**, 305 (273)
Медриш И. В. **111**, 160 (145)
Межов-Деглин Л. П. **111**, 653 ()
Мейлахс А. П. **111**, 375 (338)
Мейстерсон А. А. **111**, 757 ()
Мильштейн А. И. **111**, 215 (197)
Минеев В. П. **111**, 833 ()
Миронов А. **111**, 591 (494)
Мирошниченко И. Б. **111**, 335 (299)
Митрофанов А. В. **112**, 22 ()
Михайлов Н. Н. **111**, 107 (121);
Михайлов Н. Н. **111**, 682 ();
Михайлов Н. Н. **111**, 750 (); **112**, 174 ()
Моисеев С. А. **111**, 602 (500)
Молодец А. М. **111**, 838 ()
Молотков С. Н. **111**, 608 (506); **111**, 778 ()
Морозов А. **111**, 591 (494)
Морозова Е. Н. **112**, 38 ()
Морозов Ан. **111**, 591 (494)
Морозов И. В. **111**, 388 (350)
Морозов К. М. **111**, 763 ()
Морозов С. В. **111**, 682 ()
Музыченко Д. А. **111**, 396 (357)
Муравьев В. М. **111**, 316 (282)

Мурзина Т. В. **111**, 370 (333)
Мусорин А. И. **111**, 40 (46)
Мяконьких А. В. **111**, 531 (467)
Надолинский А. М. **111**, 61 (72)
Найденов М. Н. **112**, 147 ()
Науменко Г. А. **111**, 295 (255)
Наумов С. В. **111**, 186 (172)
Некрасов А. Н. **111**, 674 ()
Никифорова П. М. **111**, 443 (371)
Николаева И. А. **111**, 27 (31)
Николаев И. Д. **111**, 682 ()
Николаев Н. Н. **111**, 215 (197)
Николаев С. Н. **112**, 88 ();
112, 160 ()
Норман Г. Э. **111**, 175 (162);
111, 251 (245)
Ольшанецкий Е. Б. **112**, 174 ()
Орешкин А. И. **111**, 396 (357)
Орешкин С. И. **111**, 396 (357)
Орлинский С. Б. **111**, 52 (62)
Орлов А. О. **111**, 311 (278)
Орлов А. П. **112**, 93 ()
Осипенко А. П. **111**, 723 ()
Павлова Т. В. **111**, 697 ()
Панкрац А. И. **111**, 197 (183)
Панов А. Д. **111**, 435 (363)
Панов В. И. **111**, 396 (357)
Панов Н. А. **111**, 27 (31)
Пацаева С. В. **111**, 625 (525)
Пашенькин И. Ю. **111**, 815 ()
Пеленович В. О. **111**, 531 (467)
Перваков К. С. **111**, 475 (403)
Первишко А. А. **111**, 328 (293)
Перминов Н. С. **111**, 602 (500)
Першин С. М. **111**, 464 (392)
Петин А. Н. **111**, 361 (325)
Петров А. Г. **112**, 165 ()
Петров И. Д. **111**, 61 (72)
Петросян А. С. **111**, 65 (76)
Петруша С. В. **111**, 88 (104)
Петухов М. Н. **111**, 396 (357)
Пех П. Л. **111**, 80 (90)
Подливаев А. И. **111**, 728 ()
Подорожный Д. М. **111**, 435 (363)
Полников В. Г. **111**, 501 (434)
Попов А. М. **111**, 443 (371)
Попов Е. Н. **111**, 846 ()
Попов З. И. **111**, 743 ()
Попов К. Е. **111**, 295 (255)
Посух В. Г. **111**, 335 (299)
Потапкин Б. В. **111**, 305 (273)
Потылицын А. П. **111**, 295 (255)
Пресняков И. А. **111**, 487 (422)
Пройдакова В. Ю. **111**, 625 (525)
Протасова С. Г. **112**, 45 ()
Прошин Ю. Н. **111**, 154 (139)
Прудковский П. А **111**, 494 (428)
Прудкогляд А. Ф. **111**, 291 (251)
Пряников Д. С. **111**, 291 (251)
Пудалов В. М. **111**, 237 (225)
Пунегов В. И. **111**, 448 (376)
Рамадеви П. **111**, 591 (494)
Ратников П. В. **111**, 80 (90)
Раттенбахер Д. **112**, 17 ()
Рафайя Д. **111**, 674 ()
Рахлин М. В. **112**, 17 ()
Резников М. **111**, 750 ()
Решетов В. А. **111**, 846 ()
Рогов В. В. **111**, 815 ()
Родин А. О. **111**, 514 (447)
Роенко А. А. **112**, 9 ()
Рожко М. В. **112**, 22 ()
Розанов Н. Н. **111**, 586 (484);
111, 794 ()
Романовский В. А. **111**, 291 (251)
Ромшин А. М. **112**, 17 ()
Рубан В. П. **111**, 455 (383)
Руменских М. С. **111**, 335 (299)
Румянцев В. В. **111**, 682 ()
Рутьков Е. В. **111**, 520 (452)
Рыбальченко Г. В. **111**, 166 (151)
Рыльков В. В. **112**, 88 ()
Рябчук С. В. **112**, 22 ()
Савченко М. Л. **112**, 174 ()
Сагатова Д. Н. **111**, 160 (145)
Сагатов Н. Е. **111**, 160 (145)
Садаков А. В. **111**, 475 (403)
Садовников С. И. **112**, 203 ()
Садовский М. В. **111**, 203 (188)
Сазонов С. В. **111**, 355 (320);
112, 30 ()
Саитов И. М. **111**, 175 (162)
Салецкий А. М. **111**, 101 (116)
Салимов Р. К. **111**, 209 (193)
Сальников С. Г. **111**, 215 (197)
Самцевич А. И. **111**, 380 (343)
Сандомирский Ю. Е. **112**, 3 ()
Сандуляну Ш. В. **112**, 165 ()
Санина В. А. **111**, 826 ()
Сапожников М. В. **111**, 815 ()
Сарманова О. Э. **111**, 625 (525)
Сасвати Дхара **111**, 591 (494)
Сафин Т. Р. **111**, 52 (62)
Селиванов Ю. Г. **111**, 166 (151)
Семак А. А. **111**, 291 (251)
Семенцов Д. И. **111**, 735 ()
Серебрянников Е. Е. **112**, 22 ()
Сидоренков А. В. **111**, 101 (116)
Сидоров-Бирюков Д. А. **112**, 22 ()
Силин А. П. **111**, 80 (90)
Сираев Ф. М. **111**, 154 (139)
Ситников А. В. **112**, 88 ()
Слепцов А. **111**, 591 (494)
Смет Ю. Х. **111**, 668 ()
Смирнов И. Ю. **112**, 54 ()
Снегирев В. В. **112**, 189 ()
Соболевский О. А. **111**, 475 (403)
Соловьев В. В. **112**, 38 ()
Солодовников И. П. **111**, 291 (251)
Сорокин А. О. **111**, 34 (41)
Сороко В. А. **111**, 469 (397)
Столяренко М. С. **112**, 189 ()
Столяр С. В. **111**, 197 (183)
Страумал А. Б. **111**, 514 (447)
Страумал Б. Б. **111**, 674 ();
112, 45 ()
Супрун Е. М. **111**, 597 (489)
Суханова Е. В. **111**, 743 ()
Сушков О. П. **112**, 196 ()
Тагиров М. С. **111**, 52 (62)
Тарасенко С. В. **111**, 345 (311)
Тарасов М. А. **111**, 641 ()
Татаринцев А. А. **111**, 531 (467)
Татарский Д. А. **111**, 815 ()
Терехов В. И. **111**, 291 (251)
Терешонок М. В. **111**, 443 (371)
Тетерин А. Ю. **111**, 487 (422)
Тетерин Ю. А. **111**, 487 (422)
Титова Н. А. **111**, 88 (104)
Тихонов В. Н. **111**, 723 ()
Ткаченко В. А. **112**, 196 ()
Ткаченко О. А. **112**, 196 ()
Толстогузов А. Б. **111**, 531 (467)
Торопов А. А. **112**, 17 ()
Трубилко А. И. **111**, 632 (532);
111, 798 ()
Тупиков Е. В. **111**, 750 ()
Турундаевский А. Н. **111**, 435 (363)
Уаман Светикова Т. А. **111**, 682 ()
Уманский В. **111**, 668 ()
Устинов Н. В. **112**, 30 ()
Уханов М. Н. **111**, 291 (251)
Фабричная О. Б. **111**, 674 ()
Фадин В. С. **111**, 3 (1)
Фазлиахметов А. Н. **111**, 723 ()
Федоров П. П. **111**, 625 (525)
Федотов А. Б. **112**, 22 ()
Федотова Я. В. **112**, 38 ()
Федянин А. А. **111**, 40 (46)
Филатов С. В. **111**, 653 ()
Флейта Д. Ю. **111**, 251 (245)
Фраерман А. А. **111**, 815 ()
Фу Д. **111**, 531 (467)
Ханнанов Б. Х. **111**, 826 ()
Хоник В. А. **111**, 691 ();
111, 806 ()
Хоперский А. Н. **111**, 61 (72)
Храпай В. С. **111**, 88 (104)
Цветков А. Ю. **111**, 166 (151)
Цзиао Ц. Ч. **111**, 691 ()
Цой К. В. **111**, 514 (447)
Цяо Ф. **111**, 501 (434)
Чанг Ш. **111**, 501 (434)
Чаповский П. Л. **111**, 75 (85)
Чекалин С. В. **111**, 27 (31)
Чернозатонский Л. А. **111**, 93 (109);
Чернозатонский Л. А. **111**, 244 (235);
111, 469 (397)
Чернопицский М. А. **112**, 160 ()
Чернышева Л. В. **111**, 12 (18)
Чернявский А. Ю. **111**, 615 (512)
Черняк А. М. **111**, 40 (46)
Чесноков М. Ю. **112**, 3 ()
Чесноков Ю. А. **112**, 3 ()
Чибранов А. А. **111**, 335 (299)
Чижевский Е. Г. **111**, 166 (151)
Чижов М. В. **112**, 147 ()
Шавров В. Г. **111**, 345 (311)
Шайхисламов И. Ф. **111**, 335 (299)
Шахмуратов Р. Н. **111**, 181 (167)
Шевелев М. В. **111**, 295 (255)
Шилов Г. В. **111**, 838 ()
Шиманский С. С. **111**, 291 (251)

Шипило Д. Е. **111**, 27 (31)
Ширяев А. А. **111**, 597 (489)
Шкарин А. Б. **112**, 17 ()
Шкитов Д. А. **111**, 295 (255)
Шорохов А. С. **111**, 40 (46)
Шпатаковская Г. В. **111**, 526 (463)
Шутый А. М. **111**, 735 ()
Щеголев А. Е. **111**, 443 (371)
Эггелер Г. **111**, 514 (447)
Эдельман В. С. **111**, 641 ()
Юсупов Р. А. **111**, 641 ()
Язынин И. А. **112**, 3 ()
Янович А. А. **112**, 3 ()
Яржемский В. Г. **111**, 487 (422)
Ярославцев Р. Н. **111**, 197 (183)
Ярошевич А. С. **111**, 107 (121); **112**, 174 ()

Содержание
Том 112, выпуск 3

Поля, частицы, ядра

Чижов М.В., Найденов М.Н. Предсказание массы последней открытой частицы аксиально-векторного нонета с квантовыми числами $J^{PC} = 1^{+-}$ 147

Оптика, лазерная физика

Мазурицкий М.И., Лерер А.М. Фокусировка длинноволнового рентгеновского излучения с использованием сферических и плоских микроканальных пластин 152

Николаев С.Н., Чернопицский М.А., Багаев В.С., Кривобок В.С. Антистоксова люминесценция объемного β-InSe и его тонких пленок при оптическом ИК-возбуждении 160

Плазма, гидро- и газодинамика

Сандуляну Ш.В., Петров А.Г. Взаимодействие двух газовых пузырьков вблизи контакта, пульсирующих в жидкости в переменном поле давления 165

Конденсированное состояние

Wang H., Tan Q., He X. Microstructure and formation mechanism of V-defects in the InGaN/GaN multiple quantum wells with a high in content 172

Квон З.Д., Савченко М.Л., Козлов Д.А., Ольшанецкий Е.Б., Ярошевич А.С., Михайлов Н.Н. Фото- и термоэлектрические явления в двумерных топологических изоляторах и полуметаллах на основе HgTe квантовых ям (Миниобзор) 174

Roy A.M. Influence of interfacial stress on microstructural evolution in NiAl alloys 187

Казей З.А., Снегирев В.В., Столяренко М.С. Фазовые переходы в фрустрированных кобальтитах $ErBaCo_4O_{7+x}$ ($x \approx 0$, 0.03) при небольшом отклонении от стехиометрии 189

Ткаченко О.А., Ткаченко В.А., Бакшеев Д.Г., Сушков О.П. Моделирование квантового эффекта Холла в образцах с длинноволновым слабым беспорядком 196

Садовников С.И. Скорости продольных и поперечных упругих колебаний в суперионном сульфиде серебра 203

Содержание
Том 112, выпуск 4

Поля, частицы, ядра

Серебров А.П., Самойлов Р.М. Анализ результатов эксперимента Нейтрино-4 по поиску стерильного нейтрино и сравнение с результатами других экспериментов 211

Оптика, лазерная физика

Макаров Г.Н., Петин А.Н. Сильное увеличение эффективности изотопно-селективной лазерной ИК диссоциации молекул в неравновесных термодинамических условиях скачка уплотнения за счет использования смеси с резонансно поглощающим газом 226

Амусья М.Я., Чернышева Л.В. Времена задержки в фотоионизации эндоэдралов 233

Муслимов А.Э., Веневцев И.Д., Задорожная Л.А., Родный П.А., Каневский В.М. Влияние морфологии ансамбля микростержней ZnO на оптические и люминесцентные свойства 240

Конденсированное состояние

Махмудиан М.М., Чаплик А.В. Локализация экситонов на плоских дефектах в полупроводниковых кристаллах 246

Побойко И.В., Фейгельман М.В. Двумерное кулоновское стекло как модель пиннинга вихрей в сверхпроводящих пленках 251

Гавричков В.А., Орлов Ю.С., Овчинникова Т.М., Овчинников С.Г. Механизмы перехода диэлектрик–металл и спинового кроссовера в CoO при высоких давлениях 258

Казаков А.С., Галеева А.В., Долженко Д.Е., Рябова Л.И., Банников М.А., Михайлов Н.Н., Дворецкий С.А., Хохлов Д.Р. Радиочастотная фотопроводимость в гетероструктурах на основе $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 263

Орлов Ю.С., Николаев С.В., Овчинников С.Г., Нестеров А.И. Сверхбыстрая квантовая динамика релаксации магнитоупорядоченных систем со спиновым кроссовером в возбужденном состоянии при внезапном возмущении 268

Страумал А.Б., Мазилкин И.А., Цой К.В., Барецки Б., Страумал Б.Б. Фазовые переходы “смачивания” второй твердой фазой на линейных дефектах – тройных стыках границ зерен 275

Dmitriev V.V., Kutuzov M.S., Melnikovsky L.A., Slavov B.D., Soldatov A.A., Yudin A.N. Erratum 281

Текущий авторский указатель томов 111 и 112 за 2020 г. 282