
СОДЕРЖАНИЕ

Том 86, номер 10, 2022

Достижения современной фотоники

- Спектрально-люминесцентные свойства поверхностных слоев, содержащих наноразмерные металлические кластеры, в диэлектрических кристаллах
В. П. Дресвянский, А. С. Ищенко, Е. Ф. Мартынович, С. В. Мурзин, А. А. Черных, В. Л. Паперный 1374
- Фокусировка оптического излучения металлическими фотонными кристаллами
А. Ю. Ветлужский 1380
- Спектры брэгговского микрорезонатора с активной графеновой средой
С. В. Елисеева, Д. И. Семенцов 1385
- Две стороны энтропии Шеннона и инварианты быстрых осцилляций орбитального углового момента
А. В. Воляр, Е. Г. Абрамочкин, М. В. Брецько, Я. Е. Акимова, Ю. А. Егоров 1392
- Индекс поляризационной сингулярности пучков Пуанкаре
В. В. Котляр, А. А. Ковалёв, С. С. Стафеев, В. Д. Зайцев 1400
- Анализ спектров пропускания волоконно-оптических элементов в ближнем ИК-диапазоне для увеличения безопасности систем квантового распределения ключа
Б. А. Наседкин, И. М. Филипов, А. О. Исмаилов, В. В. Чистяков, Ф. Д. Киселев, А. Н. Цыпкин, В. И. Егоров 1406
- Лазерный синтез титаната висмута $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ для применения в фотокатализе
Е. Д. Фахрутдинова, Л. С. Егорова, В. А. Светличный 1411
- Спектральные свойства супрамолекулярных комплексов арабиногалактана и родаминовых красителей
Е. В. Хименко, Е. А. Слюсарева, Н. Ю. Васильева, Н. В. Слюсаренко 1418
- Термическая устойчивость и тушение люминесценции рабочих центров окраски в нелинейных объемных фотографических материалах на основе соединения KCl-TiNO_3
Е. А. Протасова, А. Л. Ракевич, Е. Ф. Мартынович 1424
- Нелинейно-оптические свойства коллоидных квантовых точек PbS и Ag_2S , пассивированных 2-меркаптопропионовой кислотой
А. И. Звягин, Т. А. Чевычелова, К. С. Чирков, М. С. Смирнов, О. В. Овчинников 1429
- Влияние температуры синтеза на собственную люминесценцию $g\text{-C}_3\text{N}_4$
Н. А. Мартемьянов, И. Н. Ильяшенко, Р. В. Камалов, А. В. Ищенко, И. А. Вайнштейн 1435
- Исследование пироэлектрического отклика тонких сегнетоэлектрических пленок ниобата бария–стронция при их нагреве импульсным лазером
А. М. Пугачев, А. А. Соколов 1441
- Влияние вязких сред на фотофизические характеристики флавиномононуклеотида
Д. В. Гульнов, М. А. Герасимова, Л. А. Суковатый, Е. В. Немцева 1444
- Влияние фосфат-ионов на дианион-анионное равновесие флуоресцеина в возбужденном состоянии
Д. П. Суржикова, М. А. Герасимова, Е. А. Слюсарева 1452
-
-

Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов

От нано- к макромеханическим свойствам древесины через иерархию структуры и размерные эффекты (обзор)	
<i>Ю. И. Головин, А. А. Гусев, С. М. Матвеев</i>	1458
Профилирование механических свойств древесины скретч методом и наноиндентированием для применения в дендрохронологии	
<i>Ю. И. Головин, А. А. Самодуров, А. И. Тюрин, М. А. Юнак, И. А. Васюкова</i>	1473
Исследование влияния типа инертного газа на процесс плазмодинамического синтеза оксидов железа	
<i>А. И. Циммерман, И. И. Шаненков, А. А. Сивков, А. С. Иващутенко, А. Р. Насырбаев, В. А. Власов</i>	1479
Теоретическое исследование влияния давления на структуру и электронные свойства карбонатов металлов	
<i>Ю. Н. Журавлев, Д. В. Корабельников</i>	1486
Исследование влияния величины подведенной энергии на фазовый состав продукта плазмодинамического синтеза в системе Ti–O	
<i>А. А. Сивков, Ю. Н. Вымпина, И. А. Рахматуллин, А. С. Иващутенко, Ю. Л. Шаненкова, А. Насырбаев</i>	1500
Модель кинетики возбуждения фотопроводимости в поверхностно-барьерных структурах	
<i>Т. Л. Майорова, В. Г. Клюев</i>	1505
Динамическое деформационное старение объемно-центрированных кубических металлов по механизму типа Снука	
<i>Б. В. Петухов</i>	1513

Contents

Vol. 86, No. 10, 2022

Advances in Modern Photonics

Spectral and luminescent properties of surface layers containing nanosized metal clusters in dielectric crystals	
<i>V. P. Dresvyanskiy, A. S. Ischenko, E. F. Martynovich, S. V. Murzin, A. A. Chernykh, V. L. Paperny</i>	1374
Focusing of optical radiation by metallic photonic crystals	
<i>A. Yu. Vetluzhsky</i>	1380
Spectra of a Bragg microresonator with an active graphene medium	
<i>S. V. Eliseeva, D. I. Sementsov</i>	1385
Two sides of the Shannon entropy and invariants of fast oscillations of the orbital angular momentum	
<i>A. V. Volyar, E. G. Abramochkin, M. V. Bretsko, Ya. E. Akimova, Yu. A. Egorov</i>	1392
Index of the polarization singularity of Poincare beams	
<i>V. V. Kotlyar, A. A. Kovalev, S. S. Stafeev, V. D. Zaitsev</i>	1400
Transmission spectra analysis of fiber-optic elements in the near IR range to increase the security of quantum key distribution systems	
<i>B. A. Nasedkin, I. M. Filipov, A. O. Ismagilov, V. V. Chistiakov, F. D. Kiselev, A. N. Tsyppkin, V. I. Egorov</i>	1406
Laser assisted synthesis of bismuth titanate $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ for application in photocatalysis	
<i>E. D. Fakhrutdinova, L. S. Egorova, V. A. Svetlichnyi</i>	1411
Spectral properties of the supramolecular complexes of arabinogalactan with rhodamine dyes	
<i>E. V. Khimenko, E. A. Slyusareva, N. Yu. Vasilyeva, N. V. Slyusarenko</i>	1418
Thermal stability and luminescence quenching of working color centers in nonlinear volume photographic materials based on the KCl-TiNO_3 compound	
<i>E. A. Protasova, A. L. Rakevich, E. F. Martynovich</i>	1424
Nonlinear optical properties of colloidal PbS and Ag_2S quantum dots passivated with 2-mercaptopropionic acid	
<i>A. I. Zvyagin, T. A. Chevychelova, K. S. Chirkov, M. S. Smirnov, O. V. Ovchinnikov</i>	1429
Effect of synthesis temperature on intrinsic luminescence in $\text{g-C}_3\text{N}_4$	
<i>N. A. Martemyanov, I. N. Ilyashenko, R. V. Kamalov, A. V. Ishchenko, I. A. Weinstein</i>	1435
Study of the pyroelectric response of thin ferroelectric strontium barium niobate films during their heating by a pulsed laser	
<i>A. M. Pugachev, A. A. Sokolov</i>	1441
Effect of viscous media on photophysical characteristics of flavin mononucleotide	
<i>D. V. Gulnov, M. A. Gerasimova, L. A. Sukovaty, E. V. Nemtseva</i>	1444
Effect of phosphate ions on dianion-anion equilibrium of fluorescein excited state	
<i>D. P. Surzhikova, M. A. Gerasimova, E. A. Slyusareva</i>	1452

Crystal Physics and Mechanical Behavior of Advanced Materials

From nano- to macromechanical properties of wood considering the hierarchy of its structural units and size effects (a review)	
<i>Yu. I. Golovin, A. A. Gusev, S. M. Matveev</i>	1458
Profiling wood mechanical properties using scratch test and nanoindentation for dendrochronology application	
<i>Yu. I. Golovin, A. A. Samodurov, A. I. Tyurin, M. A. Yunak, I. A. Vasyukova</i>	1473
Studying the influence of the inert gas type on the plasma dynamic synthesis process of iron oxides	
<i>A. I. Tsimmerman, I. I. Shanenkov, A. A. Sivkov, A. S. Ivashutenko, A. R. Nassyrbayev, V. A. Vlasov</i>	1479
Theoretical study of the pressure effect on the structure and electronic properties of metal carbonates	
<i>Yu. N. Zhuravlev, D. V. Korabel'nikov</i>	1486
Study of the influence of the supplied energy on the phase composition of the plasma dynamic synthesis product in the Ti–O system	
<i>A. A. Sivkov, Yu. N. Vympina, I. A. Rakhmatullin, A. S. Ivashutenko, Yu. L. Shanenkova, A. Nassyrbayev</i>	1500
The model of the photoconductivity excitation kinetics in surface-barrier structures	
<i>T. L. Mayorova, V. G. Klyuev</i>	1505
Dynamic deformation aging of body-centered cubic metals by the Snook type mechanism	
<i>B. V. Petukhov</i>	1513

Достижения современной фотоники

Редактор тематического выпуска
докт. физ.-мат. наук **Е. А. Слосарева**

УДК 538.958

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОРАЗМЕРНЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРЫ, В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ

© 2022 г. В. П. Дресвянский^{1, 2, *}, А. С. Ищенко³, Е. Ф. Мартынович^{1, 2},
С. В. Мурзин^{1, 3}, А. А. Черных², В. Л. Паперный²

¹Иркутский филиал федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института лазерной физики Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Иркутский государственный университет”, Иркутск, Россия

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Иркутский государственный университет путей сообщения”, Иркутск, Россия

*E-mail: nadvp@list.ru

Поступила в редакцию 01.06.2022 г.

После доработки 15.06.2022 г.

Принята к публикации 22.06.2022 г.

Представлены результаты исследований спектрально-люминесцентных свойств поверхностных слоев, содержащих наноразмерные металлические кластеры Ag и Cu, внедренных в кристаллическую матрицу диэлектрика методом ионной имплантации с флюенсом в диапазоне $2 \cdot 10^{13} - 10^{18}$ ионов/см². Определены временные параметры центров свечения, ответственных за фотолюминесценцию.

DOI: 10.31857/S0367676522100040

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря своим уникальным свойствам наноразмерные металлические частицы, интегрированные в различные матрицы, представляют значительный научный интерес и имеют существенный потенциал технологического применения. С практической точки зрения, в настоящее время наиболее привлекательными являются металлические наночастицы Ag, Au, Cu, имеющие полосы поверхностного плазмонного резонанса в видимой области оптического спектра [1, 2]. Композитные металл-диэлектрические материалы, содержащие наночастицы металлов, являются перспективными для различных приложений, в частности, в преобразовании солнечной энергии, биосенсорике, оптических спектральных трансформаторах [3–5]. Локальное усиление поля электромагнитной волны на частоте поверхностного плазмонного резонанса металлических наночастиц приводит к увеличению интенсивности люминесценции редкоземельных ионов [6] и биологических молекул [7, 8].

В свою очередь, кристаллы щелочных галоидов и щелочноземельных фторидов, обладающие большой шириной запрещенной зоны, являются уникальным оптическим материалом, обеспечи-

вающим светопропускание в широком спектральном диапазоне от вакуумного ультрафиолета до средней инфракрасной области. Создание на основе данных кристаллов металл-диэлектрических композитных материалов является перспективным с точки зрения расширения области их возможного применения. В первую очередь, это материалы с уникальными нелинейно-оптическими и спектрально-люминесцентными свойствами [9–11]. Диэлектрические материалы на основе галоидного серебра и наночастиц меди широко применяются в качестве оптических запиоминающих сред [12–14]. Щелочно-галоидные кристаллы фторида лития, активированные медью, нашли широкое применение в твердотельной дозиметрии [15]. Кроме того, оптические свойства таких нанокompозитных материалов могут быть применены в различных областях нанофотоники, интегральной оптики [16–18], а также в качестве люминесцентных меток, устройствах записи оптической информации [19, 20], оптических коммутаторов [21] и волоконных лазеров [22].

Метод ионной имплантации является одним из наиболее перспективных методов синтеза композитных слоев металл-диэлектрик в диэлектрических кристаллах. Он позволяет производить

материалы с различной структурой наночастиц, с практически любым типом металлов и их сплавов [23]. Функциональные возможности таких композитных металл-диэлектрических материалов во многом определяются их спектрально-люминесцентными характеристиками.

Методы синтеза наноразмерных металлических кластеров в матрице щелочно-галогенидных кристаллов и редкоземельных фторидов путем высокоэнергичной ионной имплантации были рассмотрены нами в предыдущих работах [24, 25]. С помощью метода люминесцентного Z-сканирования было показано, что при имплантации ионов Ag в кристаллическую матрицу LiF, в поверхностном слое кристалла формируется люминесцирующий слой толщиной порядка 1 мкм, состоящий из центров окраски и внедренных металлических наночастиц [24]. Расчетными методами было показано, что максимум концентрации имплантированных ионов металла находится на расстоянии 150–200 нм от кристаллической поверхности [24]. В настоящей работе мы впервые представляем краткий анализ спектрально-кинетических характеристик люминесценции поверхностных слоев, содержащих наноразмерные металлические кластеры Ag и Cu, внедренных в кристаллическую матрицу диэлектрика методом ионной имплантации.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы исследуемых кристаллов облучались потоком ионов металла, создаваемым компактным импульсным имплантером MEVVA.RU. Ионный пучок длительностью 200 мкс и плотностью одиночного импульса $2 \cdot 10^{13}$ ионов/см² извлекался трехсеточной ускорительной системой из плазменного факела вакуумной дуги и ускорялся напряжением 50 кВ. Поскольку средний заряд, например, ионов серебра в этих импульсных разрядах находится между +2 и +3, мы предполагаем, что энергия ускоренных ионов лежит в диапазоне 100–150 кэВ [24].

Исследования спектрально-кинетических характеристик фотолюминесценции кристаллических образцов, имплантированных ионами металла, проводились на высокочувствительном сканирующем конфокальном флуоресцентном микроскопе MicroTime 200 (фирмы PicoQuant, Германия) с пикосекундным временным разрешением. Спектры фотолюминесценции, измеренные при возбуждении пикосекундными лазерными импульсами с длиной волны 375 и 405 нм, регистрировались спектрометром Ocean Optics 65000, сопряженным с микроскопом MicroTime 200. Для подавления рассеянного возбуждающего лазерного излучения использовались оптические фильтры с коротковолновой границей отсечки 400 и 430 нм, соответственно.

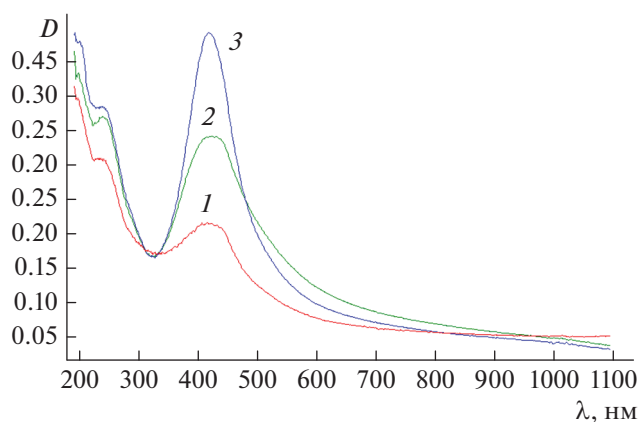


Рис. 1. Спектры поглощения кристаллов LiF, имплантированных ионами Ag с флюенсом $1.5 \cdot 10^{17}$ (кривая 1); $3 \cdot 10^{17}$ (кривая 2); $5 \cdot 10^{17}$ (кривая 3) ионов/см².

Спектры поглощения измерялись на спектрофотометре СФ-56.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры поглощения кристаллов фторида лития, имплантированных ионами серебра с флюенсом от $1.5 \cdot 10^{17}$ до $5 \cdot 10^{17}$ ионов/см² представлены на рис. 1. Известно, что при воздействии на щелочно-галогенидные кристаллы высокоэнергетического ионизирующего излучения формируются стабильные продукты взаимодействия излучения и вещества – агрегатные центры окраски. Спектры поглощения кристаллов фторида лития, имплантированных ионами Ag, показывают две ярко выраженные полосы поглощения с максимумами $\lambda = 250$ нм и $\lambda = 441$ нм (рис. 1). Первая полоса отвечает за поглощение F центров окраски. Вторая – комплементарная M-полоса связана с поглощением F₂ и F₃⁺ агрегатных центров окраски. По мере увеличения флюенса от $1.5 \cdot 10^{17}$ до $5 \cdot 10^{17}$ ионов/см² оптическая плотность в F и M-полосах поглощения также возрастает. Наблюдается рост концентрации радиационных дефектов. Проведенные нами оценки показывают, что концентрация агрегатных центров окраски в кристалле LiF, облученном с флюенсом $5 \cdot 10^{17}$ ионов/см² достигает значений не менее 10^{17} см⁻³.

В процессе температурного отжига (рис. 2), по мере роста температуры в интервале от 373 до 673 К, происходит разрушение центров окраски, оптическая плотность в F и M-полосах поглощения снижается. В результате отжига кристалла при температуре 673 К агрегатные центры полностью разрушаются. В спектре поглощения наблю-

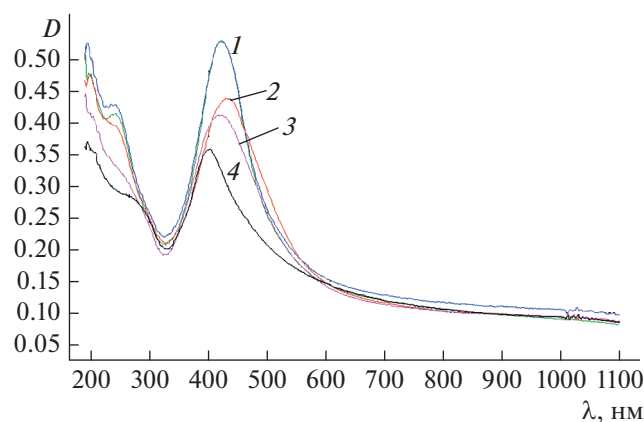


Рис. 2. Спектры поглощения кристалла LiF, имплантированного ионами Ag с флюенсом $5 \cdot 10^{17}$ ион/см², измеренные при разных температурах: 373 (кривая 1); 473 (кривая 2); 573 (кривая 3); 673 К (кривая 4).

дается термостабильная полоса (рис. 2 кривая 4) поверхностного плазмонного резонанса с максимумом $\lambda = 400$ нм, возникающая вследствие образования наночастиц серебра из внедренных ионов.

Спектры фотолюминесценции кристаллов LiF, KCl и CaF₂, имплантированных ионами серебра представлены на рис. 3. При увеличении флюенса от $2 \cdot 10^{13}$ до $2 \cdot 10^{16}$ ионов/см² в спектрах фотолюминесценции кристаллов фторида лития (рис. 3а) наблюдается рост интенсивности. Это свидетельствует о росте концентрации центров свечения. Анализ спектров показывает, что наряду с максимумами полос люминесценции F₃⁺ ($\lambda = 530$ нм), F₂ ($\lambda = 680$ нм) и F₂⁺ ($\lambda = 860$ нм) центров окраски, наблюдается полоса свечения с максимумом $\lambda = 460$ нм. Данная полоса не может быть ассоциирована с какими-либо известными центрами окраски, характерными для радиационно окрашенных кристаллов фторида лития [25, 26]. Наличие полосы свечения с максимумом $\lambda = 460$ нм мы связываем с люминесценцией нанокластеров серебра. Данная полоса присутствует и в имплантированном кристалле CaF₂. Это видно из сопоставления спектров фотолюминесценции кристаллов LiF (кривая 1 на рис. 3б) и CaF₂ (кривая 2 на рис. 3б), имплантированных ионами серебра с флюенсом $2 \cdot 10^{14}$ ион/см².

Характер спектра фотолюминесценции имплантированных ионами Ag кристаллов CaF₂ существенным образом зависит от плотности потока ионов. При увеличении флюенса до $2 \cdot 10^{16}$ ион/см² наблюдается существенное расширение спектра фотолюминесценции и резкое увеличение интенсивности свечения. Спектр состоит из нескольких полос ($\lambda = 460$ и 760 нм), а главный максимум сме-

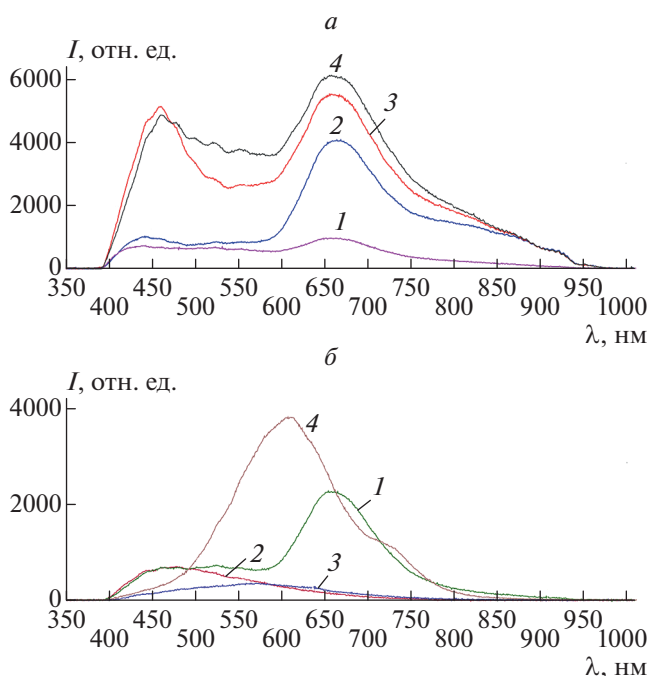


Рис. 3. Спектры люминесценции кристаллов, имплантированных ионами Ag: LiF с флюенсами: $2 \cdot 10^{13}$ (кривая 1); $2 \cdot 10^{14}$ (кривая 2); $2 \cdot 10^{15}$ (кривая 3); $2 \cdot 10^{16}$ (кривая 4) ионов/см² (а); LiF и CaF₂ (кривая 2) – с флюенсом $2 \cdot 10^{14}$ ионов/см²; KCl (кривая 3) и CaF₂ (кривая 4) – с флюенсом $2 \cdot 10^{16}$ ионов/см² (б).

щается в область $\lambda = 600$ нм (кривая 1 на рис. 3б). Это свидетельствует о том, что при высокой плотности потока ионов в кристалле CaF₂ происходит образование нескольких типов люминесцирующих частиц.

Аналогичную ситуацию мы наблюдали и для кристаллов KCl. При небольшом флюенсе $2 \cdot 10^{13}$ ионов/см² в данном кристалле присутствует очень слабое (на пределе регистрации) свечение в полосе с максимумом $\lambda = 460$ нм. При увеличении флюенса до $2 \cdot 10^{16}$ ионов/см² происходит рост интенсивности свечения, существенное расширение спектра и смещение максимума полосы фотолюминесценции в длинноволновую область (кривая рис. 3б).

Результаты измерения кинетических характеристик люминесценции кристаллов LiF, KCl и CaF₂, имплантированных ионами серебра с флюенсом $2 \cdot 10^{16}$ ионов/см² представлены на рис. 4. Кривая затухания фотолюминесценции LiF содержит три временных компонента 14,8, 6 и 1,4 нс (рис. 4а). Первые два соответствуют характерным временам затухания люминесценции F₂ (~16 нс) и F₃⁺ (~8 нс) центров окраски в кристаллах LiF [25]. Быстрый компонент со временем затухания 1,4 нс

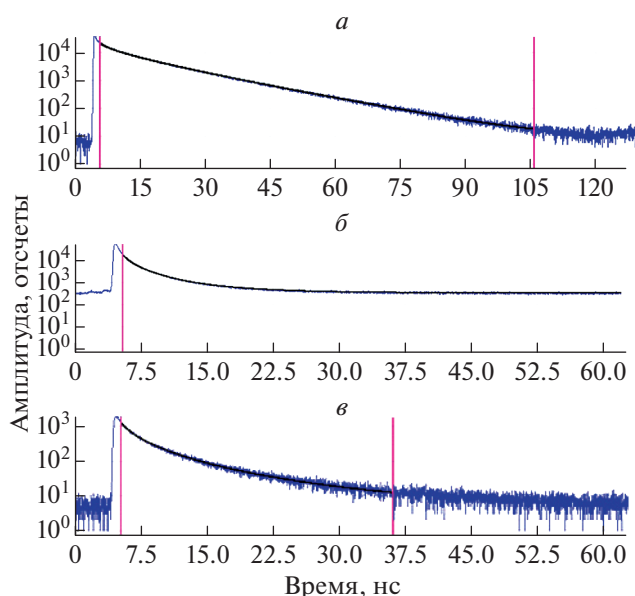


Рис. 4. Кривые затухания люминесценции кристаллов LiF (а), KCl (б) и CaF₂ (в), имплантированных ионами Ag с флюенсом $2 \cdot 10^{16}$ ионов/см².

вероятнее всего связан с фотолюминесценцией наночастиц серебра. В кривой затухания фотолюминесценции KCl наблюдаются компоненты с временами 6.9, 2.2 и 0.6 нс. Кривая затухания фотолюминесценции кристалла CaF₂ включает компоненты с временами 9.2, 3 и 0.9 нс. Обобщенные данные измерений спектрально-кинетических характеристик кристаллов LiF, KCl и CaF₂, имплантированных ионами серебра, представлены в табл. 1. Там же, для сравнения, приведены результаты исследований спектров и кинетики фотолюминесценции нанокластеров Ag в матрице из оксифторидного стекла [30].

Известно, что кристаллы KCl, подвергшиеся облучению ионизирующим излучением, по истечению всех пострадиационных процессов при

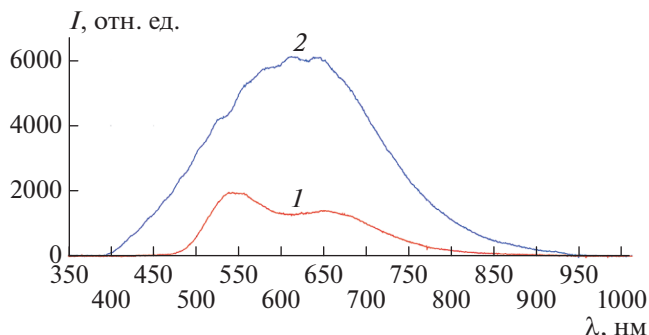


Рис. 5. Спектры люминесценции кристаллов LiF, имплантированных ионами Cu с флюенсом $2 \cdot 10^{16}$ ионов/см² при возбуждении фотолюминесценции пикосекундным лазерным излучением $\lambda = 375$ нм (кривая 1) и $\lambda = 405$ нм (кривая 2).

температуре выше 293 К, не содержат радиационных дефектов, люминесцирующих в видимой области оптического спектра [27]. Также хорошо известно, что беспримесные кристаллы CaF₂ являются радиационно-стойкими и плохо подвержены окрашиванию [28, 29]. Поэтому мы полагаем, что наблюдаемые в кривых затухания фотолюминесценции кристаллов KCl и CaF₂ временные компоненты, связаны со свечением нанокластеров серебра (табл. 1). Наблюдаемые в табл. 1 различия в спектрально-кинетических характеристиках наночастиц серебра, интегрированных в матрицу оксифторидного стекла [30] и имплантированных в диэлектрические кристаллы, связаны с особенностями локального окружения люминесцирующих частиц.

Результаты измерений спектров фотолюминесценции кристаллов LiF, имплантированных ионами Cu с флюенсом $2 \cdot 10^{16}$ ионов/см² представлены на рис. 5. Спектр, зарегистрированный при возбуждении фотолюминесценции лазерным излучением с длиной волны 405 нм (кривая 1 на рис. 5), содержит две ярко выраженные полосы с

Таблица 1. Спектрально-кинетические характеристики кристаллов, имплантированных ионами серебра

Материал	Источник возбуждения фотолюминесценции	Время затухания фотолюминесценции, нс (максимум полосы свечения)		
Оксифторидное стекло [30]	Пикосекундный лазер $\lambda = 406$ нм	2.4 (450 нм)	0.8 (600 нм)	6.5 (700 нм)
Кристалл KCl	Пикосекундный лазер $\lambda = 375$ нм	2.2	0.6 (575 нм)	6.9
Кристалл CaF ₂	Пикосекундный лазер $\lambda = 375$ нм	3.0 (460 нм)	0.9 (600 нм)	9.2 (760 нм)
Кристалл LiF	Пикосекундный лазер $\lambda = 375$ нм	1.4 (460 нм)	6 (530 нм)	14.8 (680 нм)

Таблица 2. Спектрально-кинетические характеристики кристаллов, имплантированных ионами меди

Источник возбуждения фотолюминесценции	Время затухания фотолюминесценции, нс (тип центра свечения)			
	Пикосекундный лазер $\lambda = 405$ нм	13.7 (F_2)	5.2 (F_3^+)	1.2 (нанокластеры Cu)
Пикосекундный лазер $\lambda = 375$ нм	21.3 (комплекс $F_2 + Cu_n$)	7.4 (F_3^+)	2.3 (нанокластеры Cu)	0.9 (нанокластеры Cu)

максимумами около $\lambda = 530$ и $\lambda = 650$ нм. Данные полосы связаны со свечением F_2 и F_3^+ центров окраски в кристаллах LiF.

При возбуждении фотолюминесценции пикосекундным лазерным излучением $\lambda = 375$ нм в исследуемом кристалле наблюдается широкая неэлементарная полоса свечения в интервале $\lambda = 450-800$ нм (кривая 2 на рис. 5). Известно, что коллоидные растворы, содержащие наночастицы меди, при возбуждении люминесценции излучением $\lambda = 350$ нм имеют широкую спектральную полосу флуоресценции в интервале длин волн $\lambda = 400-800$ нм с максимумом около $\lambda = 530$ нм [31]. Кроме этого, считается, что люминесцентными свойствами обладают молекулярные нанокластеры меди, состоящие не более чем из 10 атомов [32]. Мы полагаем, что широкая интенсивная неэлементарная полоса при возбуждении люминесценции лазерным излучением с длиной волны 375 нм обусловлена суммарным свечением центров окраски и кластеров Cu субнанометрового размера.

Результаты измерений кинетики фотолюминесценции кристаллов LiF, имплантированных ионами меди при плотности потока $2 \cdot 10^{16}$ ион/см², представлены в табл. 2. При возбуждении фотолюминесценции пикосекундным лазерным излучением с длиной волны 405 нм было зарегистрировано три временных компонента (табл. 2). Времена затухания 13.7 и 5.2 нс, связаны с фотолюминесценцией F_2 и F_3^+ центров окраски. Быстрый временной компонент 1.2 нс мы связываем с фотолюминесценцией нанокластеров меди. Временной состав кинетики фотолюминесценции, возбуждаемой пикосекундным лазерным излучением с длиной волны 375 нм, более сложен. Было зарегистрировано четыре временных компонента с временами 21.3, 7.4, 2.3 и 0.9 нс. Первые два компонента можно связать с временами затухания люминесценции F_2 (~16 нс) и F_3^+ (~8 нс) центров окраски в кристаллах LiF, подверженных радиационному окрашиванию [26]. Однако временной компонент 21.3 нс существенно отличается от характерного времени жизни F_2 центров окраски и, по всей видимости, связан с люминесценцией ком-

плексов, состоящих из центров окраски и внедренных в кристаллическую матрицу ионов металла. Быстрые временные компоненты 2.3 и 0.9 нс мы связываем со свечением нанокластеров меди.

В качестве базовых механизмов возникновения люминесценции металлических нанокластеров, как правило, рассматриваются межзонные *sp-d* или внутризонные *sp-sp* электронные переходы [33], в том числе и вследствие наличия дискретных уровней энергии, образующихся в зоне проводимости в процессе укрупнения наночастиц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлен обзор результатов исследований спектрально-люминесцентных свойств поверхностных слоев, содержащих наноразмерные металлические кластеры Ag и Cu, внедренных кристаллическую матрицу диэлектрика методом ионной имплантации с флюенсом в диапазоне $2 \cdot 10^{13}-10^{18}$ ионов/см². Исследования показали, что спектрально-кинетические характеристики фотолюминесценции кристаллов LiF, KCl и CaF₂, имплантированных ионами металлов существенно зависят от плотности потока ионов. При флюенсе около 10^{17} ионов/см² в поверхностном слое кристаллической матрицы формируется несколько типов центров люминесценции, связанных как с радиационными центрами окраски, так и с нанокластерами имплантируемых металлов. Определены временные параметры центров свечения, ответственных за фотолюминесценцию. Одно из практических применений диэлектрических кристаллов, содержащих поверхностные слои наноразмерных металлических кластеров, синтезированных методом ионной имплантации, показано нами в работе [25].

Авторы работы выражают глубокую признательность Ракевичу Александру Леонидовичу за помощь, оказанную при проведении исследований на лазерном люминесцентном конфокальном сканирующем микроскопе.

Работа выполнена в рамках Плана фундаментальных исследований РАН на период до 2025 г. (проект № 0243-2021-0004) и при финансовой

поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-02-00322).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang J.Z. Optical properties and spectroscopy of nanomaterials. London: World Scientific Publishing, 2009. 384 p.
2. Eichelbaum M., Rademann K. // Adv. Func. Mater. 2009. V. 19. No. 13. P. 2045.
3. Shalaev V.M. Optical properties of nanostructured random media. Berlin, Heidelberg: Springer, 2002. 454 p.
4. Flytzanis C., Hache F., Klein M.C. et al. // in: Progress in optics. V. 29. Amsterdam: Elsevier, 1991. P. 321.
5. Kreibig U., Vollmer M. Optical properties of metal clusters. Berlin, Heidelberg: Springer, 1995. 535 p.
6. Hayakawa T., Selvan S.T., Nogami M. // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 74. No. 11. P. 1513.
7. Shang L., Dong S., Nienhaus G.U. // Nano Today. 2011. V. 6. No. 4. P. 401.
8. Xiao Y., Wu Z., Yao Q., Xie J. // Aggregate. 2021. V. 2. No. 1. P. 114.
9. Stepanov A.L. // Rev. Adv. Mater. Sci. 2011. V. 27. No. 2. P. 115.
10. Chakraborty P. // J. Mater. Sci. 1998. V. 33. No. 9. P. 2235.
11. Veronis G., Yu Z., Kocabas S.E. et al. // Chin. Opt. Lett. 2009. V. 7. No. 4. P. 302.
12. Shirif M.A., Medhat M., El-Zaiat S.Y. et al. // Silicon. 2018. V. 10. No. 2. P. 219.
13. Klyukin D.A., Dubrovin V.D., Pshenova A.S. et al. // Opt. Engin. 2016. V. 55. No. 6. Art. No. 067101.
14. Подсви́ров О.А., Сидоров А.И., Цехомский В.А., Востоков А.В. // ФТТ. 2010. Т. 52. № 9. С. 1776; Podsvirov O.A., Sidorov A.I., Tsekhomskii V.A., Vostokov A.V. // Phys. Solid State. 2010. V. 52. No. 9. P. 1906.
15. Bilski P., Obryk B., Gieszczyk W., Baran P. // Radiat. Meas. 2020. V. 139. Art. No. 106486.
16. Stepanov A.L. // in: Metal-polymer nanocomposites. London: JohnWiley & Sons, 2004. P. 241.
17. Holmgaard T., Gosciniak J., Bozhevolnyi S.I. // Opt. Express. 2010. V. 18. No. 22. Art. No. 23009.
18. Martin L.L., León-Luis S.F., Pérez-Rodríguez C. et al. // J. Opt. Soc. Amer. B. 2013. V. 30. No. 12. P. 3254.
19. Zheng J., Dickson R.M. // J. Amer. Chem. Soc. 2002. V. 124. No. 47. Art. No. 13982.
20. Martynovich E.F., Chernova E.O., Dresvyansky V.P. et al. // Opt. Laser Technol. 2020. V. 131. Art. No. 106430.
21. Adhikari B., Banerjee A. // Chem. Mater. 2010. V. 22. No. 15. P. 4364.
22. Lumeau J., Glebov L.B. // Appl. Opt. 2014. V. 53. No. 31. P. 7362.
23. Townsend P.T., Chandler P.J., Zhang L. Optical effects of ion implantation. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1994. 294 p.
24. Shipilova O.I., Gorbunov S.P., Paperny V.L. et al. // Surf. Coat. Technol. 2020. V. 393. Art. No. 125742.
25. Dresvyanskiy V.P., Paperny V.L., Chernykh A.A. et al. // AIP Conf. Proc. 2021. V. 2392. Art. No. 040007.
26. Nahum J., Wiegand D.A. // Phys. Rev. 1967. V. 154. No. 3. P. 817.
27. Baldacchini G., Montekali R.M., Tsuboi T. // Eur. Phys. J. D. 2001. V. 17. No. 2. P. 261.
28. Кочубей В.И. Формирование и свойства центров люминесценции в щелочно-галлоидных кристаллах. М.: Физматлит, 2006. 188 с.
29. Cooke D.W., Bennett B.L. // J. Nucl. Mater. 2003. V. 321. No. 2–3. P. 158.
30. Chen W., Joly A.G., Roark J. // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. No. 24. Art. No. 245404.
31. Velázquez J.J., Tikhomirov V.K., Chibotaru L.F. et al. // Opt. Express. 2012. V. 20. No. 12. P. 13582.
32. Das R., Nath S.S., Bhattacharjee R. // J. Luminescence. 2011. V. 131. P. 2703.
33. Vázquez-Vázquez C., Bañobre-López M., Mitra A. et al. // Langmuir. 2009. V. 25. No. 14. P. 8208.

Spectral and luminescent properties of surface layers containing nanosized metal clusters in dielectric crystals

V. P. Dresvyanskiy^{a, b, *}, A. S. Ischenko^c, E. F. Martynovich^{a, b}, S. V. Murzin^{a, c},
A. A. Chernykh^b, V. L. Paperny^b

^a Irkutsk branch of the Institute of Laser Physics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, 664033 Russia

^b Irkutsk State University, Irkutsk, 664003 Russia

^c Irkutsk State Transport University, Irkutsk, 664078 Russia

*e-mail: nadvp@list.ru

The results of studies of the spectral-luminescent properties of surface layers containing nanosized metal clusters of Ag and Cu embedded in a crystalline matrix of a dielectric by ion implantation with a fluence in the range of $2 \cdot 10^{13}$ – 10^{18} ions/cm² are presented. The time parameters of the luminescence centers responsible for photoluminescence are determined.

УДК 535.4

ФОКУСИРОВКА ОПТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ФОТОННЫМИ КРИСТАЛЛАМИ

© 2022 г. А. Ю. Ветлужский*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

“Институт физического материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук”, Улан-Удэ, Россия

*E-mail: vay@ipms.bscnet.ru

Поступила в редакцию 01.06.2022 г.

После доработки 15.06.2022 г.

Принята к публикации 22.06.2022 г.

Рассматриваются методы фокусировки электромагнитных волн, основанные на использовании двумерных фотонных кристаллов, образованных металлическими элементами. Физическая основа разработки методов заключается в проявлении такими фотонными кристаллами на частотах первой разрешенной зоны свойств однородной среды с ультранизкими значениями показателя преломления.

DOI: 10.31857/S0367676522100234

ВВЕДЕНИЕ

Фотонные кристаллы (ФК) – среды с периодически меняющейся в пространстве диэлектрической проницаемостью с характерным масштабом периодичности, сопоставимым с длиной волны электромагнитного излучения. Ключевое понятие теории фотонных кристаллов – запрещенная зона, означающее полосу частот, в пределах которой подавляется распространение электромагнитных волн через ФК. Физическая природа такого подавления заключается в брэгговском рассеянии излучения на периодических неоднородностях среды. Таким образом, спектр пропускания любого ФК представляет собой чередование запрещенных и разрешенных зон, при этом в диапазоне последних излучение практически свободно проходит через ФК.

Области практического применения ФК существенным образом зависят от характера пространственной периодичности кристалла. Одномерные ФК могут, например, рассматриваться как основа эффективных резонаторов радио- и оптического диапазонов [1], двумерные кристаллы – как базовый элемент различного рода волноводных и преобразующих световые потоки устройств [2], трехмерные, способные к формированию полных запрещенных зон кристаллы могут обеспечить полный контроль спонтанного испускания фотонов, что позволит, в принципе, создавать беспороговые лазеры [3]. Однако, несмотря на уникальные свойства трехмерных структур и проводимые в последние годы их все-

сторонние теоретические исследования, непосредственная практическая реализация таких ФК для использования в оптическом диапазоне все еще представляет значительные трудности. Поэтому двумерные ФК, создание которых современными технологическими методами не составляет сложностей, а интересные физические свойства выглядят на настоящее время даже более разнообразными, чем у их трехмерных аналогов, вызывают особый интерес в силу возможности непосредственного практического применения.

Особое место среди ФК занимают металлические структуры (проволочные среды, *wire media*). Наиболее распространенным их видом являются двумерно-периодические решетки, образованные цилиндрическими элементами малого радиуса, имеющие высокую проводимость в радио- и инфракрасном диапазонах. Основной особенностью металлических ФК, отличающей их от диэлектрических структур, является наличие полной низкочастотной запрещенной зоны, формирующейся при E – поляризации излучения. На рис. 1 представлен спектр пропускания металлического ФК, представляющего собой квадратную решетку круговых алюминиевых цилиндров, при прохождении волн в направлении ГХ или (10) в терминах индексов Миллера. Расчеты здесь и далее проводились методом самосогласованных уравнений [4], реализованном в системе научных расчетов MATLAB. Для описания электрофизи-

ческих свойств элементов использовалась дисперсионная модель Друдэ:

$$\epsilon'(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2}, \quad \epsilon''(\omega) = \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega^3 + \omega \gamma^2},$$

где $\epsilon'(\omega)$ и $\epsilon''(\omega)$ – частотно зависимые действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости, ω_p – плазменная частота, γ – фактор затухания, равные для алюминия соответственно 3570 и 19.4 ТГц [5].

Физический механизм, приводящий к формированию первой запрещенной зоны в металлическом ФК, не связан с брэгговским рассеянием, а может быть объяснен на основе проведения прямой аналогии между возбуждением среды из тонких проводников с поведением плазменных образований в твердом теле. Существование низко-частотной запрещенной зоны позволяет говорить о том, что на частотах ниже пороговой (плазменной) металлические ФК могут рассматриваться в качестве материалов с отрицательными значениями диэлектрической проницаемости (ϵ – негативных сред). Кроме того, на частотах выше плазменной такие структуры характеризуются значениями эффективного показателя преломления меньшими единицы [6], что дает основания рассматривать их не только как ФК, но и как своеобразные метаматериалы.

Описанные свойства двумерных металлических ФК обуславливают возможность их использования в качестве эффективных устройств преобразования пространственного распределения электромагнитного излучения, в частности, фокусирующих систем оптического диапазона. Важным этапом исследований в этом направлении явилась публикация на рубеже веков двух работ [7, 8]. В первой указывалось на тот факт, что линзы из метавещества, обладающего отрицательным показателем преломления, способны формировать изображение источника излучения без искажений, связанных с дифракционным пределом. Это объяснялось усилением в таких средах эванесцентных (затухающих) волн, присутствующих в спектре излучения любого точечного источника. Во второй работе была продемонстрирована структура, обладающая одновременно отрицательными значениями диэлектрической и магнитной проницаемостей и состоящая из чередующихся слоев тонких металлических проволок и кольцевых разомкнутых резонаторов. Не имея прямого отношения к ФК, тем не менее, эти работы определили большой интерес к исследованиям, связанным с поиском путей реализации метаматериалов, демонстрирующих эффекты отрицательного преломления, в роли которых выступали различного рода ФК, рассматриваемые в качестве основы для создания суперлинз [9–11].

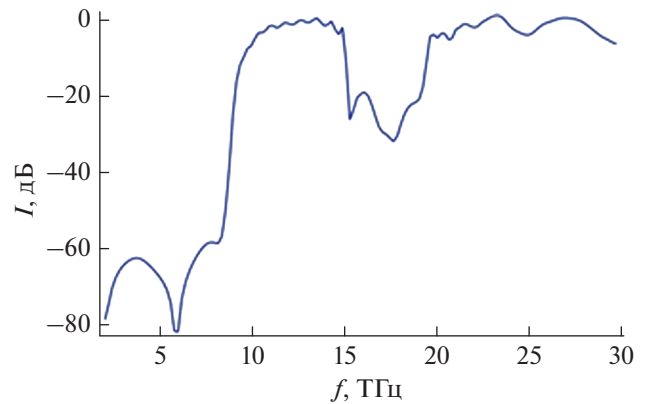


Рис. 1. Спектр пропускания металлического ФК. Период структуры равен 10 мкм, радиус элементов 0.5 мкм. I – нормированная интенсивность поля, прошедшего через кристалл.

Кроме фокусировки излучения за счет отрицательного преломления в ФК, известны работы по созданию фокусирующих систем с высоким разрешением на основе эффектов пространственной дисперсии в металлических ФК [12]. Значительное развитие получили исследования, связанные с разработкой субволновых фокусирующих фотонно-кристаллических систем, аналогичных по своим свойствам градиентной линзе Микаэляна. В таких ФК эффективный показатель преломления за счет изменения геометрических параметров элементов либо постоянной решетки меняется по определенному закону в направлении, перпендикулярном оптической оси, за счет чего достигается фокусировка излучения на “теневого” поверхности линзы [13, 14]. В последние годы активно исследуются линзы на основе ФК, имеющих необычные дисперсионные свойства, характеризующиеся наличием участков нулевой кривизны на изочастотных диаграммах. При взаимодействии излучения с такими ФК это приводит к эффекту суперколлимации [15, 16], физически заключающемуся в том, что в силу перпендикулярности векторов Пойтинга отдельных модовых составляющих излучения изочастотным контурам на частотах, соответствующих прямолинейным участкам контуров, все моды распространяются в одном направлении, приводя к возникновению недифрагирующих лучей в ФК.

Настоящая работа посвящена обсуждению ряда методов фокусировки излучения, в основе которых лежат дифракционные эффекты на границах структурно однородных ФК. К их числу относятся эффекты отражения и преломления, приводящие к высокой степени локализации излучения в ограниченных областях пространства за счет электродинамических свойств металлических ФК.

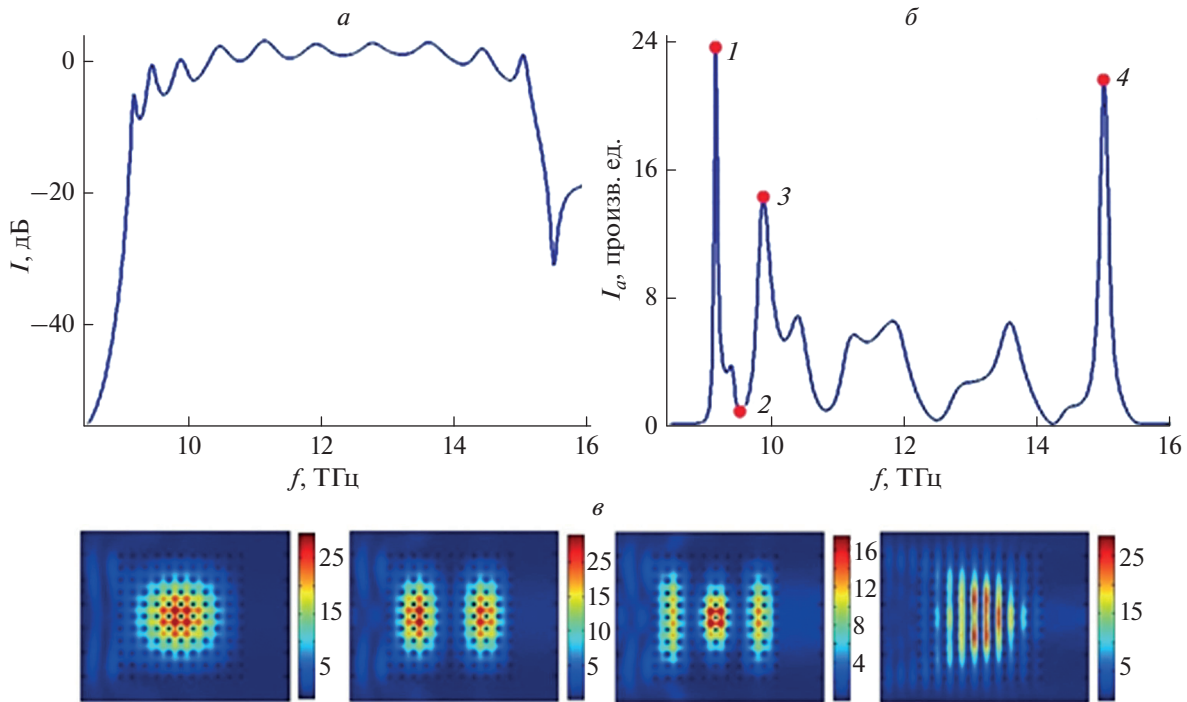


Рис. 2. Спектр пропускания 121-элементного (11 на 11) металлического ФК в диапазоне частот, соответствующем первой разрешенной зоне на рис. 1 (а). Спектральное представление абсолютной интенсивности I_a в центральной области ФК (б). Картины пространственного распределения поля на четырех частотах, отмеченных на рис. 2б (в). Направление прихода волн на рис. 2в — слева направо.

ФОКУСИРОВКА ИЗЛУЧЕНИЯ ЗА СЧЕТ СОБСТВЕННЫХ РЕЗОНАНСНЫХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФК

Рассмотрим подробнее спектр пропускания металлического ФК, представленный на рис. 1, в диапазоне частот первой разрешенной зоны. Рисунок 2а демонстрирует существование в этой полосе частот десяти пиков — на один меньше, чем число рядов структуры в направлении распространения падающей волны. Рисунок 2б описывает спектральную зависимость интенсивности поля в этом же диапазоне, рассчитанную в центральной области ФК и представляющую собой чередование ярко выраженных максимумов и минимумов. Наибольшей амплитудой обладают первый и последний максимумы, сформировавшиеся непосредственно на краях разрешенной зоны.

Для выяснения физического содержания процессов, приводящих к наблюдаемым результатам, рассмотрим пространственные картины поля в ФК (рис. 2в), построенные на частотах, соответствующих первому (9.16 ТГц), второму (9.44 ТГц), третьему (9.87 ТГц) и последнему — десятому (15.01 ТГц) пикам пропускания ФК. Этим же частотам соответствуют уровни интенсивности излучения внутри ФК, отмеченные точками 1–4 на рис. 2б.

Представленные графики демонстрируют, что на указанных частотах имеются области высокой локализации поля во внутренних областях ФК, причем их количество соответствует порядковому номеру максимума пропускания излучения на рис. 2а, отсчитываемому от первой запрещенной зоны.

На наш взгляд, физический механизм, приводящий к наблюдаемым эффектам, заключается в следующем. В диапазоне первой разрешенной зоны длина волны в металлическом ФК существенно превышает период расположения элементов. Это позволяет рассматривать его как сплошной, существенно дисперсионный метадиеlectric с эффективными значениями показателя преломления, меняющимися в диапазоне от нуля вблизи плазменной частоты до единицы в высокочастотной части разрешенной зоны [17]. При возбуждении ФК конечной протяженности на этих частотах в нем, наряду с бегущими, формируются стоячие волны, обусловленные переотражениями от его границ. Если размеры ФК вдоль направления прихода излучения оказываются кратны половине длины волны в нем, в пространственном распределении интенсивности поля внутри ФК возникают характерные области локализации (фокусировки) излучения, число которых совпадает с порядковым номером пика в спектре пропускания.

ния, соответствующем разрешенной зоне. Иными словами, металлические ФК могут рассматриваться в качестве своеобразных объемных резонаторов типа Фабри–Перо, обеспечивающих высокую степень фокусировки излучения во внутренних областях своей структуры.

ФОКУСИРОВКА ИЗЛУЧЕНИЯ ЗА СЧЕТ ПРЕЛОМЛЯЮЩИХ СВОЙСТВ ГРАНИЦ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФК

Вышеописанные свойства металлических ФК обуславливают необычный характер отражений и преломлений волн на их границе. На рис. 3 представлены результаты численного моделирования наклонного падения волны на ФК, параметры которого соответствуют описанию к рис. 1, на частоте первой разрешенной зоны (12 ТГц). Пунктирными линиями обозначены поверхности волновых фронтов падающей и прошедшей в ФК волн.

Полученные для углов падения 35° (а) и 41° (б) картины отражения и преломления волн на границе металлического ФК позволяют сделать несколько выводов. Во-первых, из рис. 3а следует, что структура поля в пределах ФК достаточно однородна, максимумы и минимумы в его распределении связаны, очевидно, с влиянием границ ФК, отсутствуют локальные неоднородности поля, обусловленные процессами рассеяния на отдельных элементах. Сказанное подтверждает возможность описания электродинамических свойств металлических ФК как некоторой однородной проволочной среды – метадиелектрика, характеризующегося некоторыми значениями эффективной диэлектрической проницаемости. Во-вторых, несомненно, что диэлектрическая проницаемость такой проволочной среды меньше проницаемости окружающего его воздуха, т.е. в среде распространяются быстрые по отношению к окружающему пространству волны.

Подобные картины взаимодействия поля с границей проволочной среды наблюдаются для всех углов падения в диапазоне до 41° (рис. 3б). Здесь поведение прошедшего в среду поля меняется, оно приобретает затухающий по мере погружения вглубь среды характер, локализуясь вблизи границы кристалла. Таким образом, имеет место явление полного внутреннего отражения волн при падении на границу среды с меньшим показателем преломления, сопровождающееся формированием распространяющихся вдоль этой границы поверхностных волн.

Представленные результаты позволяют сделать вывод о перспективности практического использования преломляющих свойств именно металлических ФК для создания различного рода оптических систем, способных функционировать при относительно больших соотношениях между

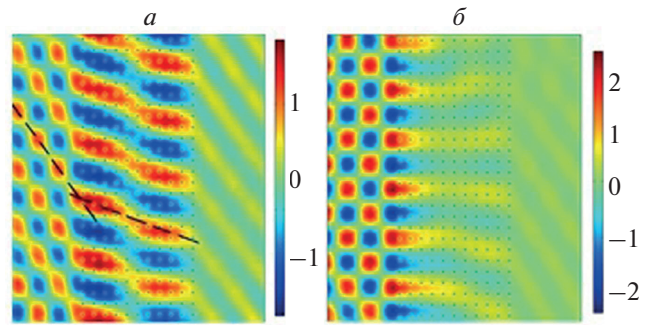


Рис. 3. Пространственные картины преломления и отражения волны при взаимодействии с границами металлического ФК при разных углах падения. Направление прихода волны – слева направо.

периодом расположения элементов в ФК и длиной волны излучения. Это связано с уникальными дисперсионными свойствами таких ФК, позволяющими достигать, в принципе, любых значений длины волны в ФК на частотах первой разрешенной зоны, а следовательно, обеспечивать сколь угодно однородный характер пространственного распределения излучения в дискретной структуре.

Одним из направлений практического применения таких ФК могут служить линзовые системы. На рис. 4а приведены результаты моделирования работы простейшей фокусирующей системы на основе металлического ФК представленной геометрии. Следует отметить хорошую степень фокусировки, достигаемой при помощи достаточно малоэлементной структуры. Однако основной практический интерес, по-видимому, могут представлять сложные линзовые системы, формируемые с помощью таких ФК, например, линзы Люнеберга, поскольку градиентное изменение показателя преломления тела линзы в этом случае достигается простым изменением периода расположения элементов в структуре ФК.

Другим примером использования необычных преломляющих свойств металлических ФК могут являться коллиматоры или, другими словами, системы, трансформирующие излучаемую локальным источником цилиндрическую волну в волну, близкую по своим свойствам к плоской (подобные системы в антенной технике могут выполнять функции поверхностей “синфазной апертуры”). Особенно эффективными такие устройства окажутся на частотах, граничных между запрещенными и разрешенными зонами, где показатель преломления метаматериала стремится к нулю. На рис. 4б представлены результаты вычислительного эксперимента, демонстрирующего возможность такого применения металлических ФК. В качестве источника поля в процессе моделирования использовалась нить линейного синфазного электрического тока, ориентированная параллельно элементам, составляющим ФК, и размещаемая в его цен-

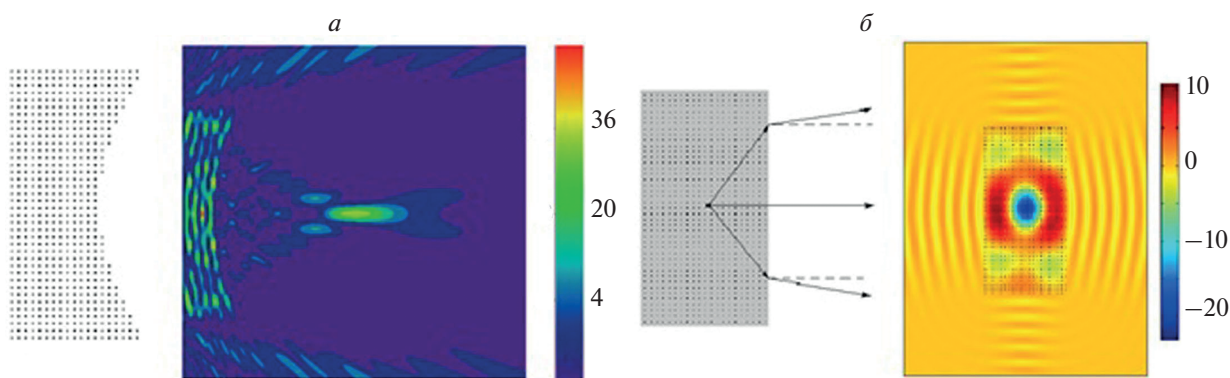


Рис. 4. Конфигурация плоско-вогнутой линзы из металлического ФК, параметры которой соответствуют описанию к рис. 1, и пространственное распределение нормированной интенсивности поля при ее возбуждении на частоте 11 ТГц (а). Концептуальная схема вычислительного эксперимента и картина пространственного распределения интенсивности излучения в коллиматоре на основе того же ФК на частоте 9.08 ТГц (б).

тре. Отметим, что наблюдаемая на рисунке “делокализация” излучения указывает на возможность и обратного преобразования — энергия падающих на ФК плоских волн может, при соответствующем выборе параметров, фокусироваться внутри структуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе рассмотрен ряд подходов к созданию систем фокусировки электромагнитного излучения с использованием двумерных металлических ФК. Несмотря на различия в физических механизмах, лежащих в основе предлагаемых методов, все они приводят к значительной локализации поля в ограниченной области пространства и могут быть легко реализованы практически. Отметим, что описанные фокусирующие системы, на наш взгляд, не имеют принципиальных ограничений для использования в широкой полосе частот — начиная от радиодиапазона и вплоть до видимой части оптического спектра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Avdeeva A. Yu., Vetrov S. Y., Timofeev I. V. // *J. Opt. Soc. Amer.* 2021. V. 38. No. 6. P. 1792.
2. Sakoda K. *Optical properties of photonic crystals.* Springer, 2005. 254 p.
3. Noda S., Fujita M., Asano T. // *Nature Photonics.* 2007. V. 1. № 8. P. 449.
4. Ветлужский А.Ю. // *Комп. иссл. и модел.* 2021. Т. 13. № 4. С. 725; Vetluzhsky A. Yu. // *Comp. Res. Model.* 2021. V. 13. No. 4. P. 725.
5. El-Kady I., Sigalas M. M., Biswas R. et al. // *Phys. Rev. B.* 2000. V. 62. No. 23. Art. No. 15299.
6. Simovski C. R., Belov P. A., Atrashchenko A. V. et al. // *Adv. Mater.* 2012. V. 24. P. 4229.
7. Pendry J. B. // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 85. No. 18. P. 3966.
8. Smith D. R., Padilla W. J., Vier D. C. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 84. No. 18. P. 4184.
9. Parimi P. V., Lu W. T., Vodo P. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2004. V. 92. No. 12. Art. No. 127401.
10. Guven K., Aydin K., Alici K. B. et al. // *Phys. Rev. B.* 2004. V. 70. No. 20. Art. No. 205125.
11. Fabre N., Fasquel S., Legrand C. et al. // *Opto-Electron. Rev.* 2006. V. 14. P. 225.
12. Silveirinha M. G., Belov P. A., Simovski C. R. // *Phys. Rev. B.* 2007. V. 75. No. 3. Art. No. 035108.
13. Kotlyar M. I., Triandafilov A. A., Kovalev A. A. et al. // *Appl. Optics.* 2009. V. 48. No. 19. P. 3722.
14. Nalimov A. G., Kotlyar V. V. // *J. Modern Optics.* 2017. V. 64. No. 5. P. 478.
15. Lin X., Zhang X., Chen L. et al. // *Opt. Express.* 2013. V. 21. No. 25. Art. No. 30140.
16. Gao S., Dou Y., Li Q., Jiang X. // *Opt. Express.* 2017. V. 25. No. 6. Art. No. 07112.
17. <http://jre.cplire.ru/jre/jan15/18/text.html>.

Focusing of optical radiation by metallic photonic crystals

A. Yu. Vetluzhsky*

Institute of Physical Materials Science of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Ulan-Ude, 670047 Russia

*e-mail: vay@ipms.bscnet.ru

Methods for focusing electromagnetic waves based on the use of two-dimensional photonic crystals formed by metallic elements are considered. The physical basis for the development of methods lies in the manifestation by such photonic crystals at the frequencies of the first allowed band of the properties of a homogeneous medium with ultralow refractive index values.

УДК 535.39:535.34

СПЕКТРЫ БРЭГГОВСКОГО МИКРОРЕЗОНАТОРА С АКТИВНОЙ ГРАФЕНОВОЙ СРЕДОЙ

© 2022 г. С. В. Елисева¹, *, Д. И. Семенцов¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Ульяновский государственный университет”, Ульяновск, Россия

*E-mail: eliseeva-sv@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.06.2022 г.

После доработки 15.06.2022 г.

Принята к публикации 22.06.2022 г.

Получены спектры отражения, пропускания и поглощения симметричной микрорезонаторной структуры с диэлектрическими брэгговскими зеркалами и рабочей полостью, заполненной мелко-слоистой графен-содержащей средой. Рассмотрены случаи, когда графен в структуре находится в пассивном или активном (допированном, инвертированном) состояниях. Показана трансформация указанных спектров при изменении энергетического состояния графена. Установлено, что структура может проявлять свойства как сильно поглощающего, так и сильно усиливающего материала.

DOI: 10.31857/S0367676522100052

ВВЕДЕНИЕ

Одномерные фотонно-кристаллические микрорезонаторы (МКР) в последние годы привлекают пристальное внимание исследователей, что связано с широкими возможностями их практического использования при создании многочисленных устройств управления электромагнитным излучением различных диапазонов [1–6]. Для формирования симметричного фотонно-кристаллического МКР требуется в центре бездефектной периодической структуры смена порядка следования слоев в одном из образовавшихся диэлектрических брэгговских зеркал и создание резонаторной полости [7–9]. Важной для практического применения МКР является возможность перестройки резонансной частоты, что достигается внедрением в полость между зеркалами слоев, материальные параметры которых зависят от легко изменяемых внешних факторов (в частности, электрическое поле, температура).

Одним из перспективных материалов фотоники является графен и различные планарные структуры на его основе. Управление параметрами графен-содержащих структур возможно за счет изменения его химического потенциала (энергии Ферми) [10–14]. В настоящей работе исследуются особенности спектров отражения, пропускания и поглощения (усиления) МКР-структуры, в рабочую полость которой вводится слой активного материала с управляемыми внешним электрическим полем материальными пара-

метрами. В качестве такого материала выбрана мелкослоистая среда графен-SiO₂, слой которого имеет полуволновую толщину, а графен может находиться как в пассивном, так и активном (допированном, инвертированном) состояниях.

МАТЕРИАЛЬНЫЕ ПАРАМЕТРЫ

Рассмотрим симметричную структуру (SiO₂/Si)⁵(Gr/SiO₂)(Si/SiO₂)⁵, образованную двумя брэгговскими зеркалами (БЗ) и заполняющей резонаторную полость мелкослоистой средой, состоящей из чередующихся слоев графена и окиси кремния. Каждое из БЗ состоит из пяти периодов структуры (SiO₂/Si), которая включает оптически изотропный слой окиси кремния с диэлектрической проницаемостью (ДП) ϵ_{SiO_2} , толщиной L_1 и слой чистого кремния с ДП ϵ_{Si} и толщиной L_2 . Мелкослоистая периодическая среда (Gr/SiO₂) состоит из слоев графена толщиной d_{gr} и окиси кремния толщиной d_{SiO_2} . Покровной средой и подложкой для структуры считаем вакуум. Магнитные проницаемости всех материалов структуры равны единице. Подобная структура обладает выделенным направлением (ось OZ), что определяет одноосную анизотропию ее свойств.

На рис. 1 для рассматриваемой резонаторной структуры с указанными выше параметрами при-

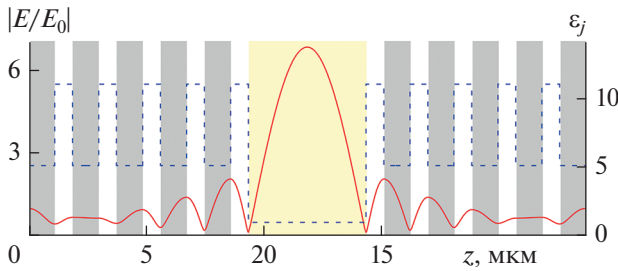


Рис. 1. Распределение волнового поля и профиль ДП в структуре с незаполненной полостью (сплошная и пунктирная линии).

ведены распределения вдоль оси симметрии структуры ДП и амплитуды электрического поля волны (штриховая и сплошная линии). Распределение амплитуды электрического поля отвечает центральной частоте f_0 первой фотонной запрещенной зоны БЗ. Видно, что амплитуда электрического поля достигает максимума в центре структуры, а на боковых границах полости – минимума (при этом амплитуда волнового магнитного поля в центре полости достигает минимума, а на ее границах – максимума).

Тензор эффективной ДП мелкослоистой графеновой среды имеет отличные от нуля компоненты $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \epsilon_{ef}$, $\epsilon_{zz} = \epsilon_{ef}^0$. В длинноволновом приближении ($d_{gr} + d_{SiO_2} \ll \lambda$) указанные компоненты эффективной ДП могут быть представлены в виде

$$\epsilon_{ef} = \frac{\epsilon_{SiO_2} d_{SiO_2} + \epsilon_{gr} d_{gr}}{d_{gr} + d_{SiO_2}} = \frac{\epsilon_{SiO_2} + \theta \epsilon_{gr}}{\theta + 1} = \frac{1}{\theta + 1} \left(\epsilon_{SiO_2} - \frac{4\pi\sigma''}{\omega d_{SiO_2}} + i \frac{4\pi\sigma'}{\omega d_{SiO_2}} \right), \quad (1)$$

$$\epsilon_{ef}^0 = \frac{\epsilon_{gr} \epsilon_{SiO_2} (d_{SiO_2} + d_{gr})}{d_{gr} \epsilon_{SiO_2} + d_{SiO_2} \epsilon_{gr}} = (1 + \theta) \frac{\epsilon_{gr} \epsilon_{SiO_2}}{\theta \epsilon_{SiO_2} + \epsilon_{gr}},$$

где параметр $\theta = d_{gr}/d_{SiO_2}$. При записи ϵ_{ef} учтено, что для графена ДП ϵ_{gr} связана с его поверхностной проводимостью $\sigma = \sigma' + i\sigma''$ соотношением $\epsilon_{gr} = i4\pi\sigma/\omega d_{gr}$, где ω – частота. В реальных структурах $d_{gr} \ll d_{SiO_2}$ (так как $d_{gr} \cong 0.335$ нм) и параметр $\theta \ll 1$, поэтому выражения (1) совпадают с выражениями, полученными в работах [15, 16]:

$$\epsilon_{ef} = \epsilon_{SiO_2} - \frac{4\pi\sigma''}{\omega d_{SiO_2}} + i \frac{4\pi\sigma'}{\omega d_{SiO_2}}, \quad \epsilon_{ef}^0 = \epsilon_{SiO_2}. \quad (2)$$

Слои графена могут находиться как в пассивном, так и в активном состояниях. Пассивным будем считать графен, для которого энергия Ферми (химический потенциал) равна нулю. При

этом валентная зона полностью заполнена, зона проводимости – полностью свободна, а запрещенная зона отсутствует. Для активного графена энергия Ферми отлична от нуля и характер заполнения энергетических зон иной. Различают допированный и инвертированный графены, для которых различным является заполнение зоны проводимости и валентной зоны [17, 18]. Частотные зависимости динамической поверхностной проводимости допированного и инвертированного графена в рамках модели Кубо определяются соответственно следующими выражениями [19, 20]:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{8k_B T \tau}{\pi \hbar (1 - i\omega\tau)} \times \ln \left[2 \operatorname{ch} \left(\frac{E_F}{2k_B T} \right) \right] + G \left(\frac{\hbar\omega}{2}, E_F \right) - R \left(\frac{\hbar\omega}{2}, E_F \right), \quad (3)$$

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{8k_B T \tau}{\pi \hbar (1 - i\omega\tau)} \times \ln \left[1 + \exp \left(\frac{E_F}{k_B T} \right) \right] + \operatorname{th} \left(\frac{\hbar\omega - 2E_F}{4k_B T} \right) - R \left(\frac{\hbar\omega}{2}, E_F \right), \quad (4)$$

где G – функция двух переменных: альфа и бета,

$$G(\alpha, \beta) = \frac{\operatorname{sh}(\alpha/k_B T)}{\operatorname{ch}(\alpha/k_B T) + \operatorname{ch}(\beta/k_B T)}, \quad R = \frac{4\hbar\omega}{i\pi} \times \int_0^\infty \frac{G(E, E_F) - G(\hbar\omega/2, E_F)}{(\hbar\omega)^2 - 4E^2} dE.$$

Здесь $\sigma_0 = e^2/4\hbar$ – фундаментальная (статическая) проводимость графена, e – заряд электрона, \hbar – постоянная Планка, k_B – постоянная Больцмана, T – температура, E_F – энергия Ферми (для допированного графена) и квазиэнергия Ферми (для инвертированного графена). Оба выражения при $E_F = 0$ приводят к одной зависимости $\sigma(\omega)$ для пассивного графена.

Анализ соотношений (3) и (4) показывает, что для допированного графена действительная и мнимая части проводимости принимают только положительные значения при всех энергиях Ферми во всем частотном диапазоне. Для инвертированного графена при значениях $E_F > 10$ мэВ действительная часть проводимости принимает отрицательные значения в области частот $f = \omega/2\pi \approx 5\text{--}50$ ТГц. Отметим возможность управления величиной E_F с помощью внешнего электрического поля, что является важным моментом для практического использования различных планарных структур на основе графена.

На рис. 2 приведены частотные зависимости действительной и мнимой части (сплошная и штриховая кривые) эффективной ДП мелкослоистой среды ϵ_{ef} , полученные для $\theta = 0.01$ и $T = 300$ К (эти значения используются и далее) в случае до-

пированного графена при $E_F = 0, 100, 300$ мэВ (*a*), в случае инвертированного графена — при $E_F = 0, 30, 70$ мэВ (*б*) (кривые, соответственно, черная, красная и синяя). Видна существенная зависимость спектров от величины возбуждения графена, т.е. энергии (квазиэнергии) Ферми. Важно, что в обоих спектрах имеется область частот, где величина ϵ'_{ef} отрицательна. В этой области графеновая среда является непрозрачной, и объемная волна при распространении в ней должна затухать. На частотах, где действительная часть проводимости является отрицательной, мнимая часть эффективной ДП также отрицательна, что реализуется лишь для инвертированного графена. В указанной области частот должно наблюдаться усиление проходящих и отраженных от структуры волн; с увеличением квазиэнергии Ферми эта область значительно расширяется.

ПЕРЕДАТОЧНЫЕ МАТРИЦЫ И ПОЛЕ В СТРУКТУРЕ

Будем считать, что на вход структуры нормально к ее поверхности падает плоская монохроматическая волна. Ввиду симметрии структуры относительно нормали к поверхности слоев в каждом из слоев возможно распространение двух собственных ТЕМ волн с ортогональной поляризацией. Для резонаторной структуры с управляемым слоем, заполняющим полость резонатора, передаточная матрица, связывающая поле волны на входе и выходе из структуры, имеет вид $G = (N_1 N_2)^a N_{ef} (N_2 N_1)^a$, где a — число периодов в БЗ. Передаточные матрицы отдельных слоев имеют вид [21]:

$$N_j = \begin{pmatrix} \cos k_j L_j & i\sqrt{\epsilon_j} \sin k_j L_j \\ (i/\sqrt{\epsilon_j}) \sin k_j L_j & \cos k_j L_j \end{pmatrix}, \quad (5)$$

где для БЗ $j = 1, 2$ и $k_j = k_0 \sqrt{\epsilon_j}$ — константы распространения в диэлектрических слоях, $k_0 = \omega/c$, c — скорость волны в вакууме. Для слоя, заполняющего резонаторную полость, $j = 3$ и $\epsilon_3 = \epsilon_{ef}$, $k_3 = k_0 \sqrt{\epsilon_{ef}}$.

Амплитудные коэффициенты отражения и прохождения для всей МКР структуры определяются через матричные элементы передаточной матрицы:

$$r = \frac{G_{11} + G_{12} - G_{21} - G_{22}}{G_{11} + G_{12} + G_{21} + G_{22}}, \quad (6)$$

$$t = \frac{2}{G_{11} + G_{12} + G_{21} + G_{22}}.$$

Энергетические коэффициенты отражения и прохождения в этом случае имеют вид $R = |r|^2$, $T = |t|^2$.

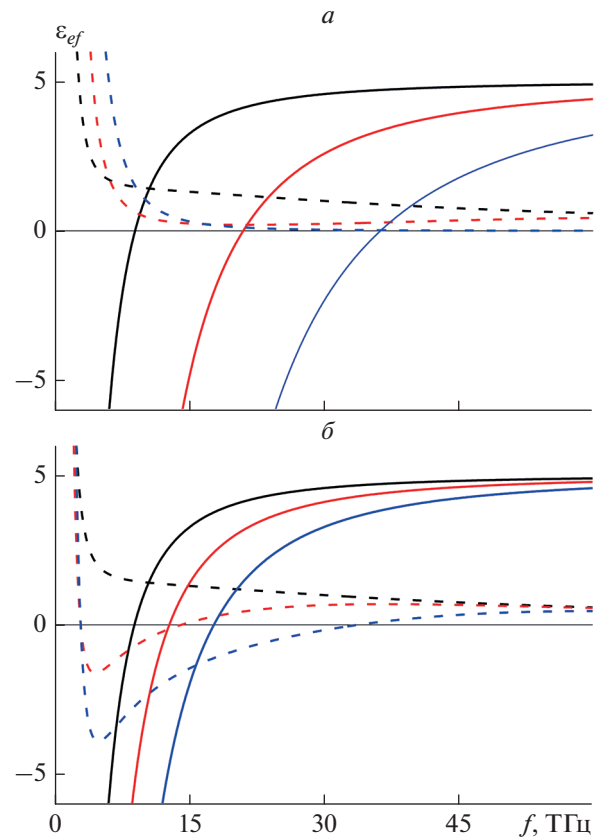


Рис. 2. Частотная зависимость действительной и мнимой части ДП эффективной среды (Gr/SiO₂) (сплошная и штриховая кривые) в случае графена допированного при $E_F = 0, 100, 300$ мэВ (*a*) и инвертированного при $E_F = 0, 30, 70$ мэВ (*б*) (черная, красная и синяя кривые).

Для выявления спектральных особенностей рассматриваемого МКР, возникающих при введении в полость слоя графен-содержащей среды, рассмотрим распределение волнового поля по резонаторной структуре с полностью свободной рабочей полостью, т.е. $G = (N_1 N_2)^a N_3 (N_2 N_1)^a$, где N_3 — передаточная матрица вакуумной полости с $\epsilon_3 = 1$, $k_3 = k_0$ и $L_3 = \lambda_0/2$. Как отмечалось выше, период брэгговских зеркал состоит из двух слоев изотропных диэлектриков SiO₂ и Si с ДП, $\epsilon_1 = \epsilon_{\text{SiO}_2} = 5.07$ и $\epsilon_2 = \epsilon_{\text{Si}} = 10.9$ [22] и одинаковыми оптическими толщинами $L_0 = L_1 \sqrt{\epsilon_1} = L_2 \sqrt{\epsilon_2} = \lambda_0/4$, где $\lambda_0 = 2\pi c/\omega_0 = 10$ мкм (на частоте $f_0 = 30$ ТГц). При этом реальные толщины слоев $L_1 = 1.11$ мкм и $L_2 = 0.76$ мкм, а оптическая толщина $L_0 = 2.5$ мкм. В каждом из зеркал число периодов $a = 5$, период $L_1 + L_2 = 1.87$ мкм, толщина каждого зеркала $L = 9.35$ мкм.

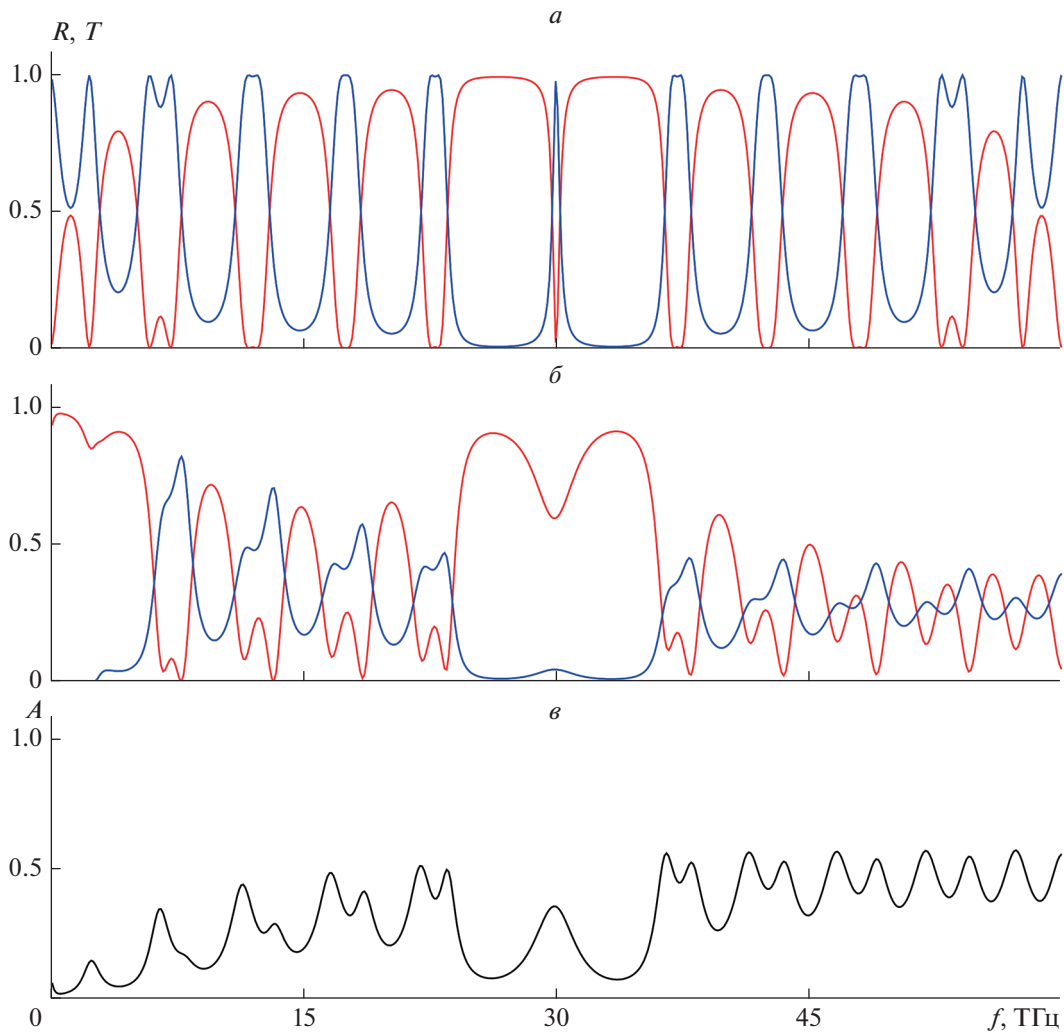


Рис. 3. Спектры отражения R , прохождения T и поглощения A резонаторной структуры при незаполненной резонаторной полости (a) и заполнении ее мелкослоистой средой (Gr/SiO_2) с $E_p = 0$ ($b, в$).

На рис. 3 представлены спектры отражения, прохождения ($a, б$) и поглощения ($в$) для двух типов структуры $G = (N_1 N_2)^a N_3 (N_2 N_1)^a$, когда полость не заполнена (a) и когда полость заполнена эффективной графен-содержащей средой ($б, в$), в которой слои графена находятся в невозбужденном состоянии (т.е. $E_F = 0$). У резонатора со свободной полостью спектр содержит хорошо разрешимые зоны пропускания и непропускания, первые фотонные запрещенные зоны (ФЗЗ) лежат в терагерцовом диапазоне. Центральная частота первой ФЗЗ $f_1 = f_0 = 3 \cdot 10^{13}$ Гц, а ширина составляет $\Delta f_1 = 12.7$ ТГц. В центрах ФЗЗ из-за нарушения периодичности структуры возникают узкие пики прохождения (дефектные моды). Их можно использовать для оценки добротности исследуемой резонаторной структуры, которая связывает резонансную частоту с шириной резонансной

кривой (на ее полувысоте), в области первой ФЗЗ $Q_1 \approx f_1 / \Delta f_1$. Оценка добротности для исследуемого резонатора на указанной частоте дает величину $Q_1 \approx 107$. Отметим, что с увеличением числа периодов в брэгговских зеркалах, оптического контраста в соседних слоях зеркал и толщины полости добротность МКР возрастает [3]. В рассматриваемом случае непоглощающих зеркал поглощение отсутствует и во всем частотном диапазоне выполняется условие $R(\omega) + T(\omega) = 1$.

СПЕКТРЫ МКР С ГРАФЕНОВОЙ СРЕДОЙ

Рассмотрим теперь трансформацию представленных выше спектров при заполнении полости резонатора пассивной графеновой средой, в которой графен находится в невозбужденном состо-

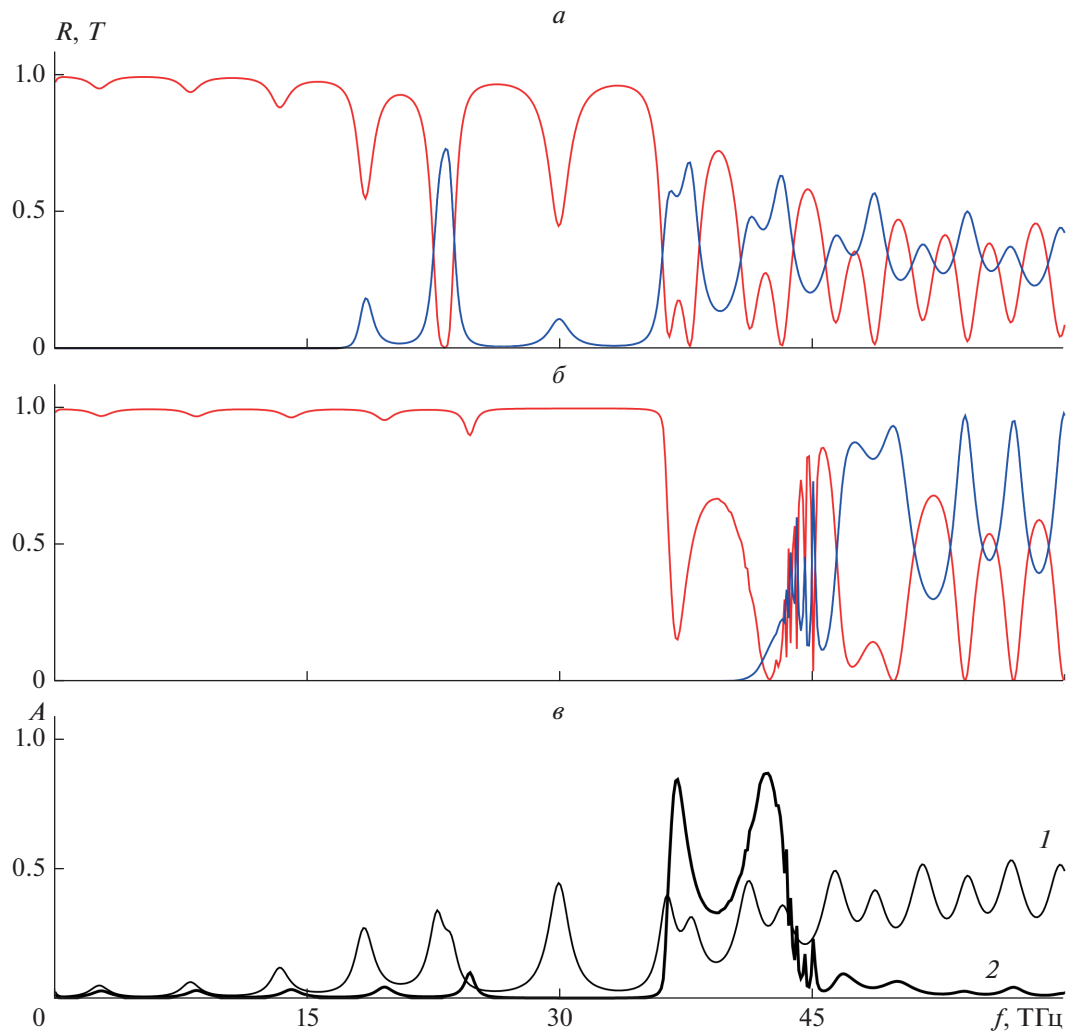


Рис. 4. Спектры отражения R , прохождения T и поглощения A МКР-структуры при заполнении резонаторной полости эффективной средой с допированным графеном при $E_F = 100, 300$ мэВ ($a, б$) и кривые $1, 2$ ($в$).

янии (с $E_F = 0$). Видно, что даже пассивный графен в мелкослоистой среде приводит к существенной перестройке указанных спектров. Так, в спектре поглощения наблюдаются сильные осцилляции во всем частотном диапазоне, на низких частотах среднее значение коэффициента поглощения A растет, в области между первой и второй ФЗЗ поглощение в среднем практически не изменяется, в центрах ФЗЗ возникают локальные максимумы поглощения. При этом поглощение в структуре приводит к практически полному подавлению пиков пропускания в центрах ФЗЗ и значительному уменьшению амплитуды осциллирующих коэффициентов R и T в интервалах между ФЗЗ (рис. 3б и 3в).

На рис. 4 представлены спектры R, T , и A резонатора, полость которого заполнена активной графеновой средой, в которой графен является

допированным с $E_F = 100, 300$ мэВ ($a, б$); в спектре поглощения ($в$) указанным значениям E_F отвечают кривые $1, 2$. Видна существенная зависимость спектров от степени допирования, т.е. от величины энергии Ферми E_F . Так, при $E_F = 100$ мэВ (a) изменения коэффициентов R и T (по сравнению с МКР с пассивным графеном) наиболее значительны на низких частотах ($f \leq 20$ ТГц) терагерцового диапазона, где прохождение отсутствует, а отражение существенно возрастает. С ростом частоты отличия R, T и A от соответствующих коэффициентов в случае структуры с пассивным графеном незначительны. При увеличении степени допирования графена изменения в частотных зависимостях указанных коэффициентов более существенны. Так, при $E_F = 300$ мэВ в области частот $f \leq 40$ ТГц прохождение полностью подавляется, отражение, за исключением слабых интерференцион-

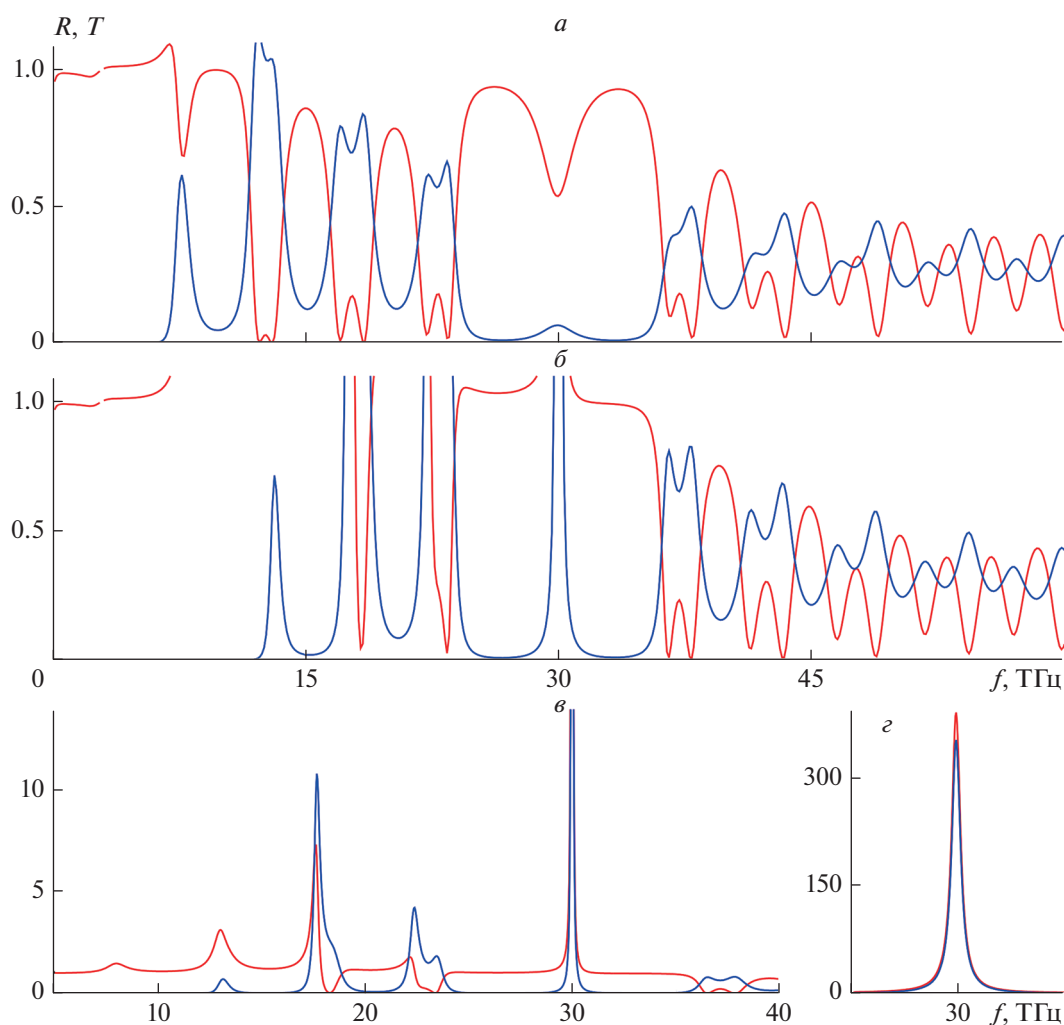


Рис. 5. Спектры отражения R и прохождения T МКР-структуры при заполнении резонансной полости эффективной средой с инвертированным графеном при $E_F = 30, 70$ мэВ ($a, б$), увеличенный масштаб в области усиления ($в, z$).

ных осцилляций, становится близким к полному ($б$), а поглощение, также за исключением слабых всплесков, отсутствует ($в$). На более высоких частотах средние значения отражения и поглощения падают, а прохождения растет. В области $f \approx 40$ ТГц поглощение резко возрастает, что связано с возрастанием в этой области внутризонных переходов в графене.

На рис. 5 представлены спектры отражения и прохождения резонатора, полость которого заполнена инвертированной графеновой средой, в которой графен находится в инвертированном состоянии (например, в результате инжекционной накачки) с квазиэнергией Ферми $E_F = 30, 70$ мэВ ($a, б$). Отличительной чертой обоих приведенных спектров является наличие в терагерцовой области частот усиления взаимодействующих со структурой волн. В этой области коэффициенты отражения и прохождения оказываются существенно

больше единицы. При более высоких значениях квазиэнергии Ферми, т.е. при более высоких уровнях накачки эффект усиления проявляется сильнее. На рис. 5в и 5z для случая $E_F = 70$ мэВ в увеличенном масштабе приведена часть спектров R и T из рис. 5б в диапазоне, где наблюдается усиление. Видно, что коэффициенты отражения и прохождения оказываются существенно больше единицы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного анализа выявлены особенности спектров отражения, пропускания и поглощения микрорезонатора с диэлектрическими брэгговскими зеркалами, в рабочую вакуумную полость которого вводится слой полуволновой толщины эффективной графен-содержащей среды. Исследованы случаи, когда заполненная

полость имеет полуволновую толщину, а графен может находиться как в невозбужденном, так и в возбужденном (допированном, инвертированном) состояниях. Наличие в структуре двух различных видов дефектов (инверсии и внедрения) приводит к появлению минизоны пропускания в ФЗЗ бездефектного кристалла. Присутствие в МКР-структуре эффективной графеновой среды приводит к появлению в спектре поглощения и частичному или полному подавлению дефектной моды, а также к существенной зависимости характера спектров от энергетического состояния графена. Варьирование энергией (квазиэнергией) Ферми позволяет не только осуществлять перестройку фотонных спектров, изменяя в широких пределах отражение, прохождение и поглощение падающего на структуру излучения, но и создавать условия для усиления взаимодействующего со структурой излучения. В зависимости от типа возбуждения графена в спектрах МКР появляются области как полного отражения, так и области с высокой прозрачностью, либо поглощением. Отличительной чертой спектров с инвертированным состоянием графена является наличие в терагерцовой области усиления взаимодействующих со структурой волн, где коэффициенты отражения и прохождения оказываются существенно больше единицы.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования РФ в рамках темы государственного задания № 0830-2020-0009.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Heebner J., Grover R., Ibrahim T. Optical microresonators: theory, fabrication, and applications. London: Springer, 2008. 268 p.
2. Chremmos I., Schwelb O., Uzunoglu N. Photonic microresonator research and applications. New York, London: Springer, 2010. 515 p.
3. Городецкий М.Л. Основы теории оптических микрорезонаторов. М.: Физматлит, 2011. 416 с.
4. Ветров С.Я., Авдеева А.Ю., Тимофеев И.В. // ЖЭТФ. 2011. Т. 140. № 5. С. 871.
5. Елисеева С.В., Семенов Д.И. // ЖЭТФ. 2011. Т. 139. № 2. С. 235.
6. Averkov Yu. O., Yakovenko V.M., Yampol'skii V.A., Franco Nori // Phys. Rev. B. 2014. V. 90. Art. No. 045415.
7. Федорова И.В., Семенов Д.И. // Радиотех. и электрон. 2019. Т. 64. № 11. С. 1138.
8. Fedorova I.V., Eliseeva S.V., Sementsov D.I. // Superlatt. Microstruct. 2018. V. 117. P. 488.
9. Fedorova I.V., Eliseeva S.V., Sementsov D.I. // Photonics. 2022. V. 9. No. 6. P. 391.
10. Falkovsky L.A., Pershoguba S.S. // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. Art. No.153410.
11. Морозов С.В., Новоселов К.С., Геим А.К. // УФН. 2008. Т. 178. № 7. С. 776.
12. Berman O.L., Kezerashvili R.Ya // J. Phys. Cond. Matter. 2012. V. 24. Art. No. 015305.
13. Madani A., Entezar S.R. // Physica B. 2013. V. 431. P. 1.
14. Evseev D.A., Eliseeva S.V., Sementsov D.I. // EPJ Appl. Phys. 2017. V. 80. No. 1. Art. No. 10501.
15. Zhang T., Mao M.Y., Ma Y. et al. // Optik. 2020. V. 223. Art. No. 165636.
16. Smirnova D.A., Iorsh I.V., Shadrivov I.V., Kivshar Y.S. // JETP Lett. 2014. V. 99. No. 8. P. 456.
17. Dubinov A.A., Aleshkin V.Y., Mitin V.V. et al. // J. Phys. Cond. Matter. 2011. V. 23. Art. No. 145302.
18. Полищук О.В., Фатеев Д.В., Попов В.В. // ФТП. 2018. Т. 52. № 12. С. 1430.
19. Morozov M.Yu., Moiseenko I.M., Popov V.V. // J. Phys. Cond. Matter. 2018. V. 30. Art. No. 08LT02.
20. Морозов М.Ю., Моисеенко И.М., Коротченко А.В., Попов В.В. // ФТП. 2021. Т. 55. Т. 6. P. 518.
21. Басс Ф.Г., Булгаков А.А., Тетервов А.П. Высококачественные свойства полупроводников со сверхрешетками. М.: Наука. 1989. 288 с.
22. Lee H.Y., Yao T. // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. No. 2. P. 819.

Spectra of a Bragg microresonator with an active graphene medium

S. V. Eliseeva^{a, *}, D. I. Sementsov^a

^a Ulyanovsk State University, Ulyanovsk, Russia

*e-mail: eliseeva-sv@yandex.ru

The reflection, transmission, and absorption spectra of a symmetric microresonator structure with dielectric Bragg mirrors and a working cavity filled with a finely layered graphene-containing medium are obtained. The cases when the graphene in the structure is in the passive or active (doped, inverted) states are considered. The transformation of these spectra with a change in the energy state of graphene is shown. The structure can exhibit the properties of both a highly absorbing and a highly amplifying material has been established.

УДК 535.4

ДВЕ СТОРОНЫ ЭНТРОПИИ ШЕННОНА И ИНВАРИАНТЫ БЫСТРЫХ ОСЦИЛЛЯЦИЙ ОРБИТАЛЬНОГО УГЛОВОГО МОМЕНТА

© 2022 г. А. В. Воляр¹*, Е. Г. Абрамочкин², М. В. Брецько¹, Я. Е. Акимова¹, Ю. А. Егоров¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского”, Физико-технический институт, Симферополь, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт имени П.Н. Лебедева Российской академии наук, Самарский филиал, Самара, Россия

*E-mail: volyar@singular-optics.org

Поступила в редакцию 01.06.2022 г.

После доработки 15.06.2022 г.

Принята к публикации 22.06.2022 г.

Возбуждение кратных фаз в каждой моде Эрмита–Гаусса в составе структурированного пучка Лагерра–Гаусса приводит к быстрым осцилляциям орбитального углового момента. На основе теоретических и экспериментальных исследований показано, что энтропия Шеннона, измеренная в базисе мод Лагерра–Гаусса, является мерой неопределенности орбитального углового момента. Если же энтропия Шеннона измеряется в базисе Эрмита–Гаусса мод, то энтропия является мерой информационной способности канала передачи информации. Показано, что общий топологический заряд структурированного пучка Лагерра–Гаусса является инвариантом процесса быстрых осцилляций орбитального углового момента за исключением нескольких окрестностей критических точек.

DOI: 10.31857/S0367676522100246

ВВЕДЕНИЕ

Структурированные световые пучки [1] представляют собой когерентную комбинацию вихревых и свободных от вихрей парааксиальных мод, и обладают множеством степеней свободы [2]. Важным свойством таких комбинированных пучков является их структурная устойчивость [3, 4]. Передача больших массивов данных осуществляется посредством кодирования орбитального углового момента (ОУМ) [5], спинового углового момента [6], тонкой структуры вихревых мод [7] и т.д. Именно эти свойства структурированных вихревых пучков нашли широкое распространение в линиях связи [8, 9], в системах квантовой обработки информации [10], в системах захвата и манипуляции с микрочастицами [11] и в других технических приложениях [12].

Основным элементом для формирования структурированных вихревых пучков являются пространственные и микрзеркальные модуляторы света [13–15]. Для оптической сортировки мод структурированного пучка используются разнообразные методы, подробно описанные в монографии [16], среди которых наибольшее распространение нашел метод цифровых голограмм для скалярных пучков и для векторных пучков [17, 18]. Недавно был разработан цифровой метод сортировки мод структурированных пучков, ко-

торый позволяет измерять спектры мод с помощью только сферической [19] или цилиндрической [20] линзы. В основу метода положен подход моментов интенсивности высших порядков [21, 22], которые можно относительно просто измерять, и посредством этого строить спектры квадратов амплитуд и разности фаз собственных мод, что позволяет определять ОУМ и восстанавливать структуру пучка [23]. Основным назначением структурированных пучков является передача больших потоков данных [9]. Если техническая сторона проблемы возбуждения и передачи информации через каждую собственную моду достаточно хорошо разработана [24, 25], то вопрос разрушения структурной устойчивости комбинированного возбужденного пучка и оптимальный выбор базиса для детектирования информации пока находится в начальной стадии исследований. Недавно мы показали [26], что при возбуждении каждой моды Эрмита–Гаусса (ЭГ) в составе структурированного пучка Лагерра–Гаусса (сЛГ) возникают быстрые осцилляции ОУМ.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Рассмотрим сначала процесс возникновения быстрых осцилляций в сЛГ пучке. Под понятием

быстрых осцилляций мы понимаем зависимость ОУМ от фазового параметра θ , связанного с радиальным числом n в пучках Лагерра–Гаусса. Прежде всего, заметим, что стандартный пучок Лагерра–Гаусса (ЛГ) можно представить в базисе ЭГ мод [27] в виде

$$\text{LG}_{n,\ell}(\vec{r}) = \frac{(-1)^n}{2^{2n+3\ell/2} n!} \times \sum_{k=0}^{2n+\ell} (2i)^k P_k^{(n+\ell-k, n-k)}(0) \text{HG}_{2n+\ell-k,k}(\vec{r}), \quad (1)$$

где $\vec{r} = (x, y)$, $P_k^{(n+\ell-k, n-k)}(\cdot)$ – многочлен Якоби, $\text{HG}_{2n+\ell-k,k}(\vec{r})$ – комплексная амплитуда ЭГ моды. Для описания возбуждения каждой ЭГ моды введем в пучок (1) функцию двухпараметрического возмущения [26]

$$\text{sLG}_{n,\ell}(\vec{r}, \varepsilon, \theta) = \frac{(-1)^n}{2^{2n+3\ell/2} n!} \times \sum_{k=0}^{2n+\ell} (2i)^k P_k^{(n+\ell-k, n-k)}(0) \varepsilon_k(\varepsilon, \theta) \text{HG}_{2n+\ell-k,k}(\vec{r}), \quad (2)$$

где функция двухпараметрического возмущения записывается как

$$\varepsilon_k(\varepsilon, \theta) = 1 + \varepsilon e^{ik\theta}, \quad (3)$$

$k = 0, 1, 2, \dots, 2n + l$, n – радиальное и l – азимутальное число сЛГ пучка, ε – амплитудный параметр, θ – фазовый параметр. Фактически, мы возбуждаем в каждой ЭГ моде с амплитудой ε кратные фазы $k\theta$. Тем не менее, сЛГ пучок переходит в новые структурно устойчивые состояния при изменении параметров (ε, θ) , поскольку все ЭГ моды пучка имеют одинаковые топологические фазы Гуи $\Gamma_{n,l} = 2n + l + 1$ при заданном состоянии (n, l) . Если воспользоваться соотношениями (4.9) и (4.20) из монографии [27], то можно показать, что комплексная амплитуда (2) содержит только два слагаемых

$$\text{sLG}_{n,\ell}(\vec{r}, \varepsilon, \theta) = \text{LG}_{n,\ell}(\vec{r}) + \varepsilon \frac{i^{n-\ell} e^{\pm i(2n+\ell)\alpha}}{2^{n+\ell} n!} \text{HLG}_{n,n+\ell} \left(\frac{x+y}{\sqrt{2}}, -\frac{x-y}{\sqrt{2}} \middle| \alpha \right), \quad (3)$$

где $\alpha = \frac{1}{2} \left(\theta - \frac{1}{2} \pi \right)$. Первое слагаемое описывает семейство стандартных ЛГ пучков, в то время как второе слагаемое представляет семейство гибридных мод Эрмита–Лагерра–Гаусса (ЭЛГ) [27]. Таким образом, сЛГ пучок представляет собой эквивалентное семейство мод для ЭГ, ЛГ и ЭЛГ. Простая вариация амплитудного параметра ε позволяет разделить семейство сЛГ пучков на два больших класса пучков: 1) для $\varepsilon \approx 1$, получаем суперпозицию ЛГ и ЭЛГ пучков с почти одинаковыми амплитудами и 2) $\varepsilon \gg 1$ переходим в семейство ЭЛГ пучков. Экспериментальные картины интенсивности и теоретические картины распределения фаз в этих семействах при различных значениях фазового параметра θ иллюстрирует рис. 1. Чтобы найти полный ОУМ структурированного пучка необходимо перейти в базис ЛГ мод. Заметим, что каждую ЛГ моду можно представить в базисе ЭГ мод в соответствии с соотношением (см. формулу (3.11) в [27])

$$H_n(x) H_m(y) = i^{-m} \sum_{k=0}^{[(n+m)/2]} \# (-2)^k k! P_k^{(n-k, m-k)}(0) \times \left\{ (x+iy)^{n+m-2k} + (-1)^m (x+iy)^{n+m-2k} \right\} \times L_k^{n+m-2k}(x^2 + y^2), \quad (4)$$

где значок (#) означает, что последний член в сумме следует разделить на 2, если число n – четное. Если теперь подставить соотношение (4) в формулу (1) и осуществить соответствующую группировку слагаемых в сумме (с учетом $l = |n - m|$), то придем к искомому соотношению

$$\text{sLG}_{n,\ell}(\vec{r}, \varepsilon, \theta) = \sum_{k=0}^{2n+\ell} c_k \text{LG}_{\min}^{(2n+\ell-2k)}, \quad (5)$$

где $\min = \min(2n + \ell - k, k)$,

$$c_k = \delta_{n,k} + (-1)^{\min \frac{n+k}{2} i(2n+\ell)\theta / 2^{\max \min! \sin^{n-k} \left(\frac{1}{2}\theta\right) \cos^{n+\ell-k} \left(\frac{1}{2}\theta\right)_k \binom{n-k, n+\ell-k}{k} \cos \theta}} \frac{1}{2^{n+\ell} n!} \quad (6)$$

и $\delta_{n,k}$ обозначает символ Кронекера. Теперь, чтобы найти ОУМ на фотон $\ell(n, l, \varepsilon, \theta)$ необходимо

осуществить нормировку амплитуд (6), после чего получаем

$$\ell_z(\varepsilon, \theta) = \frac{\sum_{k=0}^{2n+\ell} (2n + \ell - 2k) \left(|f_k|^2 \cdot \frac{\max!}{2^{|2n+\ell-2k|} \min!} \right)}{\sum_{k=0}^{2n+\ell} |f_k|^2 \cdot \frac{\max!}{2^{|2n+\ell-2k|} \min!}}, \quad (7)$$

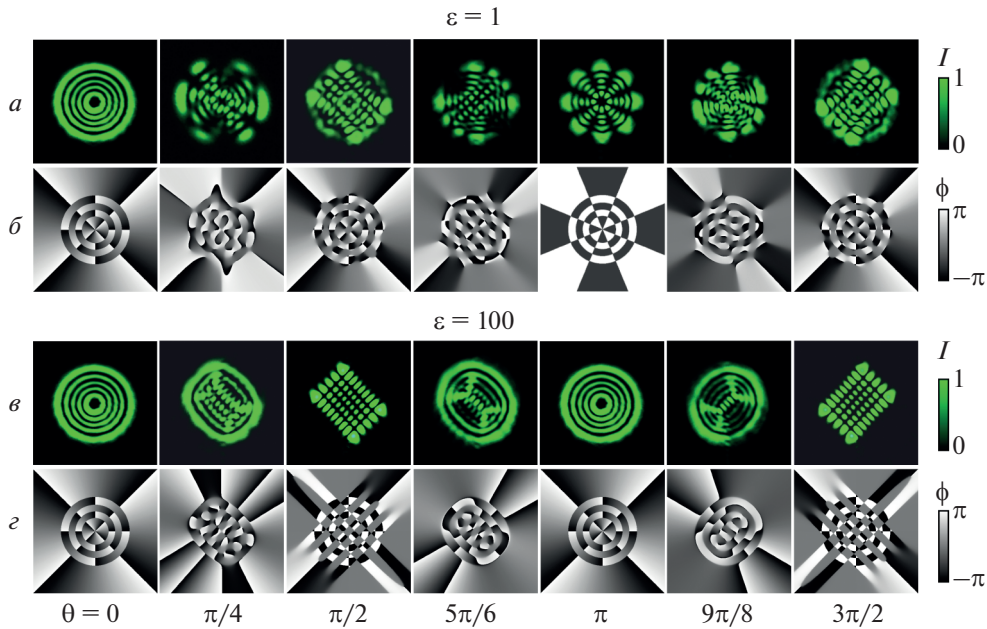


Рис. 1. Экспериментальные картины интенсивности (*a, в*) и распределение фазы (*б, г*) для двух семейств сЛГ пучков с $n = 4, l = 4$ и амплитудными параметрами $\varepsilon = 1$ и $\varepsilon = 100$, но различными фазовыми параметрами $\theta \in (0, 3\pi/2)$.

где

$$f_k = \begin{cases} (-1) \\ \min_k \frac{i^{2l-n} e^{i(2n+l)\theta/2} (n,n+l)}{2^{n+l} n!} (-i)^{k \max \min!} \cdot 1 + (-1)^n \varepsilon \frac{i^{2l-n} e^{i(2n+l)\theta/2}}{2^{n+l} n!} c_k^{(n,n+l)} (-i)^n 2^{n+l} n!, k = n \end{cases} \quad (8)$$

и $\max = \max(2n + \ell - k, k)$. Суммы в (7) можно свернуть, так что после длинных преобразований находим

$$\ell_z = \ell \frac{1 + 2\varepsilon \cos\left(\frac{1}{2}(2n + \ell)\theta\right) \cos^\ell\left(\frac{1}{2}\theta\right) P_n^{(0,\ell)}(\cos\theta) + \varepsilon^2 \cos\theta}{1 + 2\varepsilon \cos\left(\frac{1}{2}(2n + \ell)\theta\right) \cos^\ell\left(\frac{1}{2}\theta\right) P_n^{(0,\ell)}(\cos\theta) + \varepsilon^2}. \quad (9)$$

Характерные зависимости ОУМ $\ell(n, l, \varepsilon, \theta)$ от фазового параметра θ при $\varepsilon = 1$ иллюстрирует рис. 2а–2в. Из рис. 2а видим, что ОУМ в основном монотонно снижается до нуля в точке $\theta = \pi$ в интервале $\theta \in (\pi/2, \pi)$, а в интервале $\theta \in (\pi, 3\pi/2)$ наблюдается монотонное возрастание ОУМ при “выключенном” радиальном числе $n = 0$. В окрестности точек $\theta = \pi/4$ и $\theta = 5\pi/4$ возникает локальная нерегулярность. Совершенно другая ситуация возникает, когда радиальное число отлично от нуля $n \neq 0$, показанная на рис. 2б и 2в. На всем интервале фазовых параметров $\theta \in (0, 2\pi)$ появляются быстрые осцилляции ОУМ, частота которых возрастает с увеличением чисел n и l .

Важной характеристикой структурированного пучка является энтропия Шеннона [28], которая вычисляется по формуле

$$H = -\sum_{n=0}^N P(n/m) \log_2 P(n/m), (bit). \quad (10)$$

Здесь величина $P(n/m)$ описывает условную вероятность события m , при условии, что произошло событие n , при этом энтропия Шеннона (10) измеряется в битах. Квадрат модуля нормированной амплитуды ЛГ мод в (5)

$$\begin{aligned} |c_k^{(L)}|^2 &= \\ &= |f_k|^2 \cdot \frac{\max!}{2^{|2n+\ell-2k|} \min!} / \sum_{k=0}^{2n+\ell} |f_k|^2 \cdot \frac{\max!}{2^{|2n+\ell-2k|} \min!}, \end{aligned} \quad (11)$$

где верхний индекс (L) указывает на ЛГ базис представления структурированного пучка, можно рассматривать как условную вероятность встретить сЛГ пучок в состоянии $LG_{\min}^{(2n+\ell-2k)}$ при

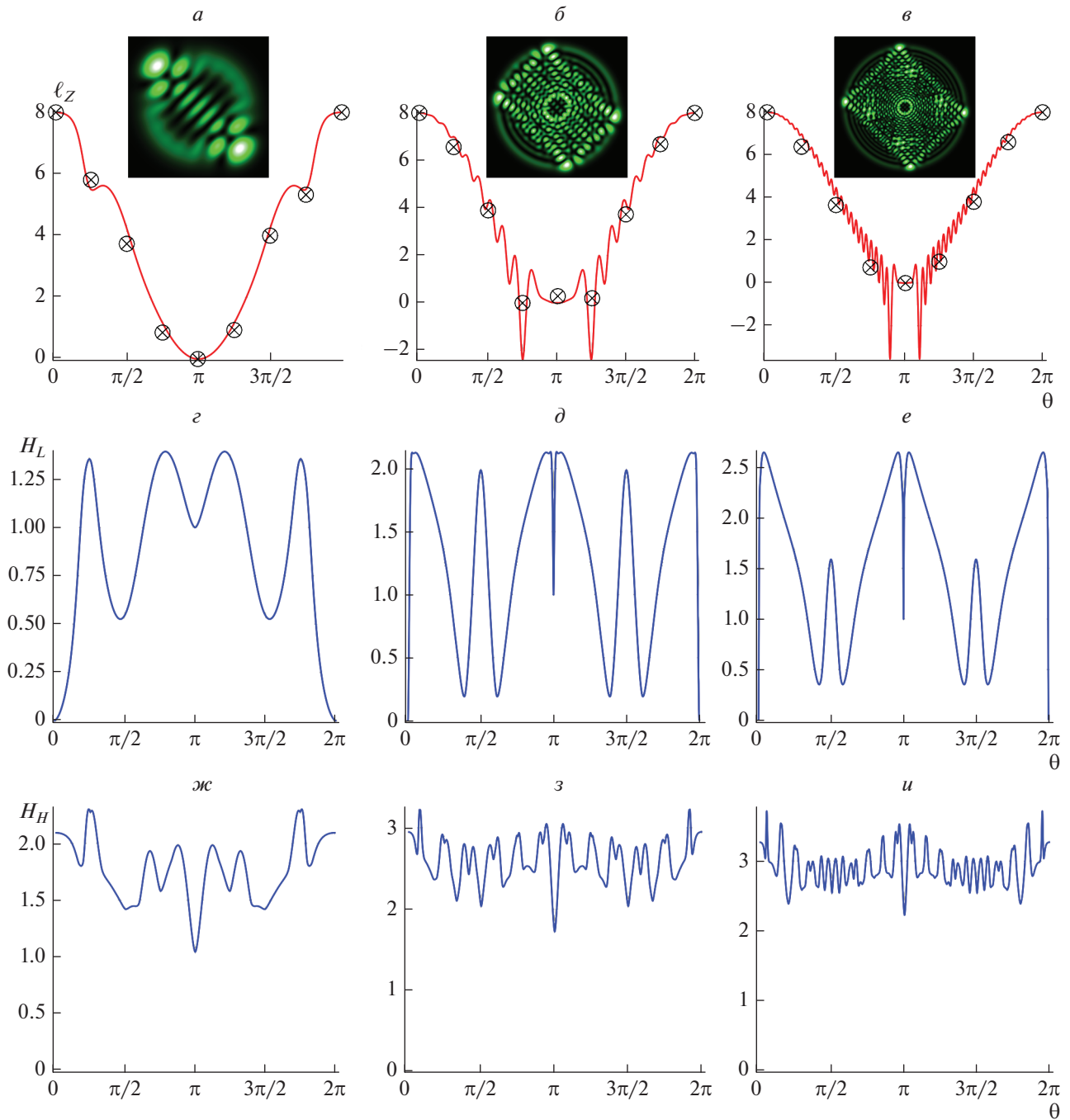


Рис. 2. Зависимости ОУМ $\ell(\theta)$ (а–в), энтропии Шеннона $H_L(\theta)$ (г–е) в базисе ЛГ мод и энтропии Шеннона $H_H(\theta)$ (ж–и) в базисе ЭГ мод при амплитудном параметре $\varepsilon = 1$. На выносках приведены картины интенсивности для $\theta = \pi/2$. Кружочкам соответствуют экспериментальные точки.

условии, что на исходный ЛГ пучок подействовало двухпараметрическое возмущение (ε, θ) . Тогда энтропия Шеннона задается выражением (см. также [29])

$$H_L = -\sum_{n=0}^N |C_k^{(L)}|^2 \log_2 |C_k^{(L)}|^2. \quad (12)$$

Хаотический характер состояния не означает, что нельзя передавать информацию при детектировании в ЛГ базисе, как, например, предложено в статье [31]. В то же время, энтропию можно измерять в базисе ЭГ мод. Для ее оценки надо воспользоваться (1) и нормировать амплитуды ЭГ мод

$$\begin{aligned} & |C_k^{(H)}|^2 = \\ & = \left| (2i)^k P_k^{(n+\ell-k, n-k)}(0) \right|^2 / \sum_{k=0}^{2n+l} \left| (2i)^k P_k^{(n+\ell-k, n-k)}(0) \right|^2. \end{aligned} \quad (13)$$

Теперь для расчета энтропии Шеннона достаточно сделать замену $C_k^{(L)} \rightarrow C_k^{(H)}$ в формуле (12). Характерные зависимости $H_H(\theta)$ при $\varepsilon = 1$ и для трех состояний сЛГ $(n, l) = (0, 8), (8, 8)$ и $(24, 8)$ иллюстрирует рис. 2ж–2и. Заметим, что при $\theta \approx 0$ и $\theta \approx 2\pi$ энтропия $H_l \neq 0$ поскольку даже при бесконечно малом отклонении фазового параметра θ от нуля возникает $2n + l$ различных ЭГ модовых состояний сЛГ пучка. Однако вблизи $\theta = \pi$ все ЭГ состояния образуют вырожденную ЛГ моду, так что энтропия снижается до единицы $H_H(\theta = \pi) = 1$. Поскольку сортировка мод производится в ЭГ базисе, то перекрестной связи между ортогональными модами не возникает и энтропию Шеннона H_H можно рассматривать как меру информационной способности сЛГ пучка.

ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ИНВАРИАНТЫ БЫСТРЫХ ОСЦИЛЛЯЦИЙ И ИХ ИЗМЕРЕНИЕ

Структурированный пучок Лагерра–Гаусса, как в базисе ЛГ, так и в базисе ЭГ мод имеет постоянное число мод $N = 2l + n = m + n$ при внутренних возмущениях пучка за счет двухпараметрического возбуждения каждой ЭГ моды. Это указывает на тот факт, что процесс быстрых осцилляций ОУМ может иметь инварианты, не зависящие от изменения параметров (ε, θ) . Мы предположили, что такими инвариантами может служить общий топологический заряд группы пучков в заданном состоянии с числами (n, l) . Согласно [32] полный ТЗ комбинированного вихревого пучка численно равен числу траекторий оптических вихрей с учетом знаков ТЗ каждого вихря, пересекающих поперечную плоскость пучка. В. Котляр и соавторы [33] показали, что общий ТЗ комбинированного вихревого пучка, задается ЛГ модой с большим ТЗ. В нашем случае сЛГ пучок состоит из $2n + l$ ЛГ мод с ТЗ, содержащемся в интервале $TC \in (-(2n + l), 2n + l)$, в соответствии с выражением (5). Несмотря на то, что ОУМ быстро осциллирует, в его составе всегда присутствует весь спектр мод. Когда ОУМ обращается в ноль, квадраты амплитуд мод с противоположными знаками ТЗ становятся равными друг другу, и общий ТЗ обращается в ноль. Когда ОУМ изменяет знак, также изменяет знак общий ТЗ. Но в каждом интервале положительных и отрицательных ОУМ абсолютная величина общего ТЗ остается неизменной и может служить инвариан-

том процесса быстрых осцилляций ОУМ для каждого состояния. Для измерения спектра мод мы использовали метод моментов интенсивности высших порядков [19, 20]. Для этого требуется только цифровой анализ распределения интенсивности $\mathfrak{S}(x, y)$ [19], либо в плоскости двойного фокуса цилиндрической линзы [20]. Моменты интенсивности задаются выражением

$$J_{p,q} = \iint_S M_{p,q}(x, y) \mathfrak{S}(x, y, C_{n,l}) dx dy / J_{00}, \quad (14)$$

где J_{00} – полная интенсивность пучка. Для измерений в базисе ЛГ мод функция моментов $M_{p,q}(x, y)$ задавалась в виде функций Лагерра–Гаусса $M_{p,q}(x, y) = LG_p^q(x, y)$, а для измерений в ЭГ базисе, в качестве функции моментов выбирались функции Эрмита–Гаусса $M_{p,q}(x, y) = HG_{p,q}(x, y)$. Левая часть уравнения (14) $J_{p,q}$ измерялась на эксперименте, в то время как распределение интенсивности $\mathfrak{S}(x, y, C_{n,l})$ в правой части содержит комплексные амплитуды мод $C_{n,l}$. Посредством подбора чисел (p, q) составлялась система линейных уравнений относительно квадратов амплитуд $|C_{n,l}|^2$, синусов и косинусов разности начальных фаз $\beta_{n,l}$ мод. Цифровое решение этой системы линейных уравнений позволяет построить спектр мод.

Эскиз нашей экспериментальной установки представлен на рис. 3. Главными оптическими узлами являются пространственный модулятор света (SLM) Thorlabs EXULUS-4K1/M и детекторы интенсивности сЛГ пучка Michrome 20 CMOS (Complementary Metal-Oxide Semiconductor), которые обеспечивали формирование сложного сЛГ пучка и обработку тонкой структуры картины интенсивности. Для обработки картины интенсивности использовался компьютер с 8-ядерным процессором. Основная проблема измерения общего ТЗ возникает при сравнении квадратов амплитуд ЛГ мод с максимальными ТЗ. На рис. 4 показан пример сравнения квадратов амплитуд мод. Как следует из выражения (5), ТЗ каждой моды задается соотношением $TC = 2n + l - 2k$. Отсюда видно, что максимальному положительно-му ТЗ вихря соответствует число $k = 0$, т.е. TC_{max}^+ , в то время как для вихрей с отрицательным ТЗ имеем $k = 2n + l$ и, соответственно $TC_{max}^{-(2n+l)}$. Спектры мод для сЛГ пучка с $n = 0, l = 8$ изображены на рис. 4а–4г. Для состояния $n = 0, l = 8$ такой критической точкой является $\theta = \pi$. Так, моды с $l = 8$ квадрат амплитуды при $|C_0^+|^2 \approx 0.51\theta = 195\pi/200$, в то время как для моды с $l = -8$ имеем $|C_0^-|^2 \approx 0.48$. Заключаем, что общее ТЗ пучка равно TC_{max}^+ .

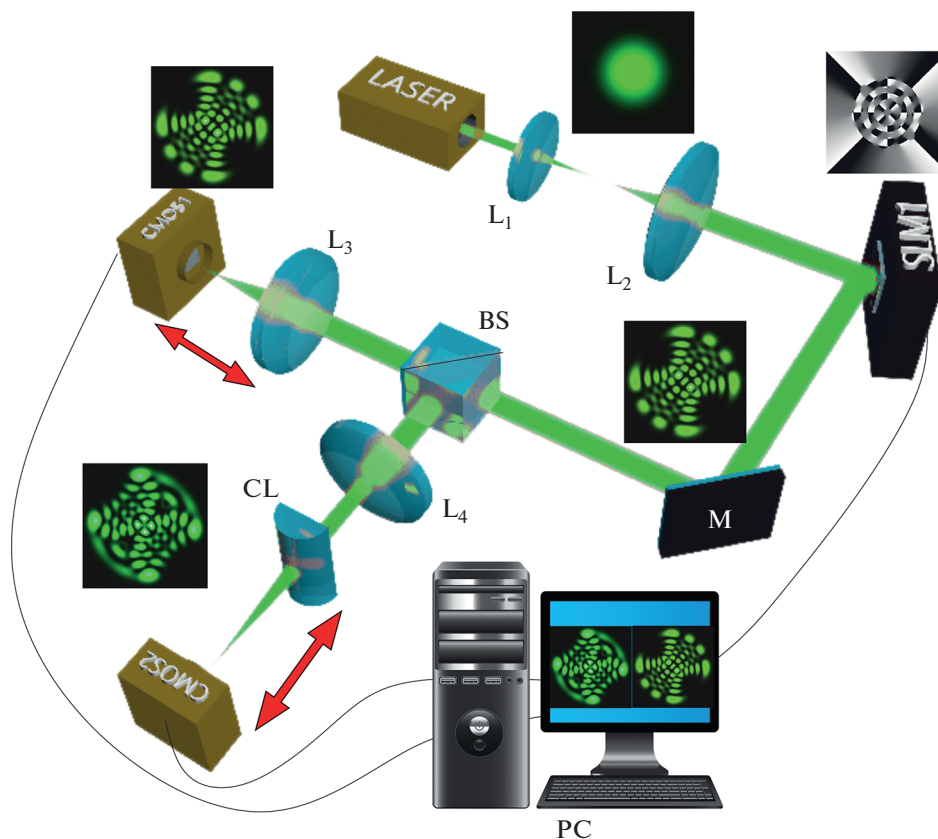


Рис. 3. Эскиз экспериментальной установки: LASER – He-Ne лазер, SLM – пространственный модулятор света, L1–L4 – сферические линзы, CL – цилиндрическая линзы, BS – делительный кубик ($1 : 1 \pm 0.03$); CMOS1, CMOS2 – фотодетекторы, М – зеркало, PC – компьютер.

Однако, уже для параметра $\theta = 198\pi/200$ получаем $|C_0^+|^2 \approx 0.501$ и $|C_0^-|^2 \approx 0.50$. Поскольку ошибка измерений составляет 2.7%, различить амплитуды мод с $l = 8$ и $l = -8$ мы не можем. Более сложная ситуация наблюдается для сЛГ пучков с ненулевым радиальным числом $n \neq 0$. В этом случае возникает несколько критических точек ОУМ внутри интервала θ от $\pi/2$ до $3\pi/2$ (см. рис. 2б и 2в), причем во всех этих точках ОУМ изменяет знак, за исключением точки. В этом случае удобно ввести относительный ТЗ в виде

$$\Delta TC = \frac{|C_0(n, l, \theta, \varepsilon, k = 0)|^2 - |C_{2n+l}(n, l, \theta, \varepsilon, k = 2n + l)|^2}{|C_0(n, l, \theta, \varepsilon, k = 0)|^2 + |C_{2n+l}(n, l, \theta, \varepsilon, k = 2n + l)|^2} \quad (15)$$

Заметим, что выражение (15) не учитывает вырожденных состояний, когда широкий спектр сворачивается только к двум модам, для которых число k может отличаться от $2n + l$. Примером такого вырожденного состояния является точка $\theta = \pi$, где в спектре остаются только две моды с $n = 0, l = \pm 8$.

На рис. 4д и 4е изображены зависимости $\Delta TC(\theta, \varepsilon = 1)$ для двух состояний (е) ($n = 8, l = 8$) и (f) ($n = 24, l = 8$) сЛГ пучка. Компьютерное моделирование показывает, что форма кривой $\Delta TC(\theta, \varepsilon = 1)$ не зависит от состояния (n, l) сЛГ пучка. Характерные для ОУМ осцилляции исчезают. Относительное ТЗ регулярно изменяется в интервале $\theta \in (0, 2\pi)$, а в точках $\theta = \pi/2$ и $\theta = 3\pi/2$ относительное ТЗ изменяет знак: в точке $\theta = \pi/2$ изменение с (+) на (-), а в точках $\theta = 3\pi/2$ – с (-) на (+). На эксперименте наблюдаются области, где точность измерений не позволяет различать разницу между квадратами амплитуд вихрей с противоположными знаками ТЗ. Эти областям соответствуют точки $\theta = \pi/2$ и $\theta = 3\pi/2$. Характерный вид спектров мод в этих областях показан на выносках на рис. 4д и 4е. В противоположность этому в точке $\theta = \pi$ возникает вырожденное состояние, и в спектре наблюдаются только две моды с $n = 0, l = 8$. Интенсивности остальных мод пренебрежимо малы. Ширина области неопределенности составляет приблизительно $\Delta\theta \approx \pi/100$. В

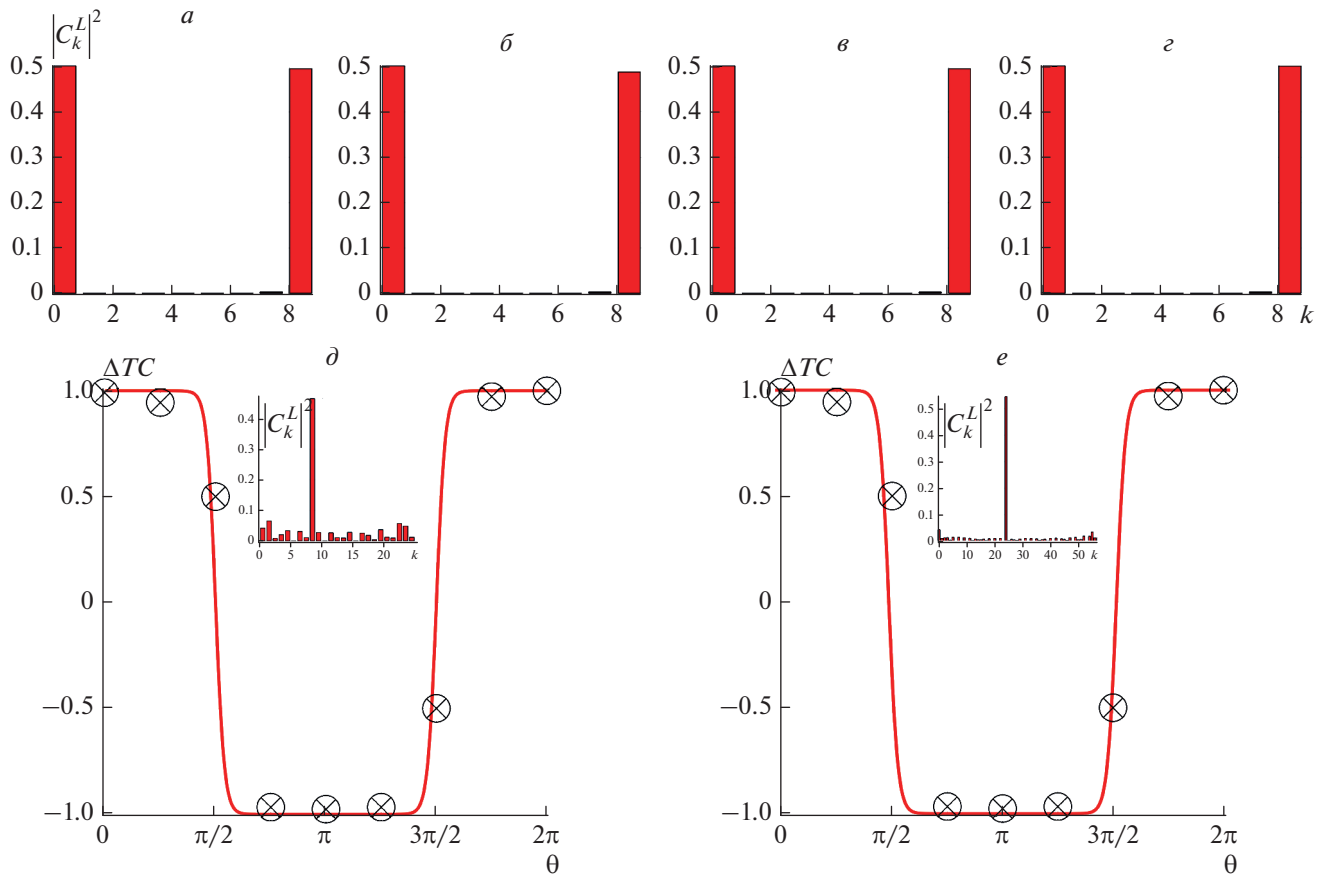


Рис. 4. Экспериментальные спектры квадратов амплитуд ЛГ мод $|C_k^L|^2$ для двух сЛГ пучков с $\varepsilon = 1$ (a–e) $n = 0, l = 8$. $\theta = 195\pi/200$. Зависимость относительно ТЗ $\Delta TC(\theta)$ для $n = 8, l = 8$ (d) и $n = 24, l = 8$ (e). На выносках изображены спектры мод для $\theta = 95\pi/200$. Сплошные кривые – компьютерное моделирование, кружочки соответствуют эксперименту. Серые области указывают на неопределенность в измерении ТЗ на эксперименте.

остальном интервале $\theta \in (0, 2\pi)$ абсолютная величина общего ТЗ остается неизменной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теоретически и экспериментально исследовались быстрые осцилляции орбитального углового момента и энтропии Шеннона структурированного пучка Лагерра–Гаусса, вызванные перепутыванием радиальных и азимутальных чисел. Показано, что энтропия Шеннона, измеренная в базе мод Лагерра–Гаусса, является мерой неопределенности измерить орбитальный угловой момент. Если же энтропия Шеннона измеряется в базе мод Эрмита–Гаусса, то энтропия является мерой информационной способности канала передачи информации. Экспериментально и теоретически показано, что общий топологический заряд структурированного пучка Лагерра–Гаусса является инвариантом процесса быстрых осцилляций орбитального углового момента

за исключением нескольких окрестностей критических точек.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Forbes A., de Oliveira M., Dennis M. // Nature Photonics. 2021. V. 15. P. 253.
2. Shen Yi, Yang Xi., Naidoo D. et al. // Optica. 2020. V. 7. No. 7. P. 820.
3. Tores J.P., Torner L. Twisted photonics. Boschar: WILEY-VCH Verlag & Co KGaA, 2011.
4. Абрамочкин Е.Г., Волостников В.Г. // УФН. 2004. Т. 174. С. 1273.
5. Volyar A., Abramochkin E., Akimova Ya., Bretsko M. // J. Opt. Soc. Amer. A. 2021. V. 38. No. 12. P. 1793.
6. Wang J. // Photon. Res. 2016. V. 4. P. 14.
7. Wang Q., Cheng-Hou T., Yong-Nan L., Hui-Tian W. // APL Photonics. 2021. V. 6. Art. No. 040901.
8. Volyar A., Abramochkin E., Egorov Yu. et al. // Appl. Opt. 2020. V. 59. P. 7680.
9. Willner A.E., Huang H., Yan Y. et al. // Adv. Opt. Photonics. 2015. V. 7. No. 1. P. 66.

10. *Forbes A., Nape I.* // AVS Quantum Sci. 2019. V. 1. Art. No. 011701.
11. *Padgett M., Bowman R.* // Nature Photonics. 2011. V. 5. No. 6. P. 61.
12. *Rubinsztein-Dunlop H., Forbes A., Berry M. et al.* // J. Optics. 2017. V. 19. No. 1. Art. No. 013001.
13. *Forbes A., Dudley A., McLaren M.* // Adv. Opt. Photonics. 2016. V. 8. No. 2. P. 201.
14. *Vijayakumar A., Rosales-Guzmán C., Rai M. et al.* // Opt. Express. 2019. V. 27. No. 5. P. 6459.
15. *Rosales-Guzmán C., Xiao-Bo Hu, Selyem A., Moreno-Acosta P.* // Sci. Rep. 2020. V. 10. Art. No. 10434.
16. *Gbur G.J.* Singular optics. New York: CRC Press, 2017.
17. *Soifer V.A., Golub M.A.* Laser beam mode selection by computer-generated holograms. Boca Raton: CRC Press, 1994.
18. *Singh K., Tabebordbar N., Forbes A., Dudley A.* // J. Opt. Soc. Amer. A. 2020. V. 37. No. 11. P. C33.
19. *Volyar A., Bretsko M., Akimova Ya., Egorov Yu.* // Opt. Lett. 2018. V. 43. No. 22. P. 5635.
20. *Volyar A., Bretsko M., Akimova Ya., Egorov Yu.* // Appl. Optics. 2019. V. 58. No. 21. P. 5748.
21. *Hu M.K.* // IRE Trans. Info. Theory. 1962. V. IT8. P. 179.
22. *Flusser J., Suk T., Zitová B.* Moments and moment invariants in pattern recognition. N.Y.: John Wiley & Sons, 2009.
23. *Volyar A., Akimova Ya.* // Appl. Optics. 2021. V. 60. No. 28. Art. No. 8865.
24. *Willner A.E., Liu C.* // Nanophotonics. 2021. V. 10. No. 1. P. 225.
25. *Alonso B., Lopez-Quintas I., Holgado W. et al.* // Commun. Phys. 2020. V. 3. Art. No. 151.
26. *Volyar A., Abramochkin E., Akimova Ya., Bretsko M.* // Opt. Lett. 2022. V. 47. No. 10. P. 2402.
27. *Абрамочкин Е.Г., Волостников В.Г.* Современная оптика гауссовых пучков. М.: Физматлит, 2010.
28. *Yu F.* Entropy and information optics. N.Y.: Marcel Dekker Inc., 2000.
29. *Volyar A., Bretsko M., Akimova Ya., Egorov Yu.* // Opt. Lett. 2019. V. 44. No. 23. P. 5687.
30. *Shannon C.E.* // Bell Syst. Tech. J. 1948. V. 27. P. 379.
31. *Jiang L., Feng J., Yan L. et al.* // Opt. Lett. 2022. V. 47. No. 10. P. 2382.
32. *Berry M.V.* // J. Optics A. 2004. V. 6. P. 259.
33. *Kotlyar V.V., Kovalev A.A., Volyar A.V.* // Opt. Express. 2020. V. 28. No. 6. P. 8266.

Two sides of the Shannon entropy and invariants of fast oscillations of the orbital angular momentum

A. V. Volyar^{a,*}, E. G. Abramochkin^b, M. V. Bretsko^a, Ya. E. Akimova^a, Yu. A. Egorov^a

^a Physics and Technology Institute, Crimean Federal University, Simferopol, 295007 Russia

^b Lebedev Physical Institute RAS, Samara Branch, Samara, 443034 Russia

*e-mail: volyar@singular-optics.org

The excitation of multiple phases in each Hermite–Gaussian mode in a structured Laguerre–Gaussian beam leads to rapid oscillations of the orbital angular momentum. Based on theoretical and experimental studies, it is shown that the Shannon entropy measured in the Laguerre–Gaussian mode basis is a measure of the uncertainty in finding the orbital angular momentum. If the Shannon entropy is measured in the basis of the Hermite–Gaussian modes, then the entropy is a measure of the information capacity of the information transmission channel. It has been shown experimentally and theoretically that the total topological charge of the structured Laguerre–Gaussian beam is an invariant of the process of fast orbital angular momentum oscillations, except for several neighborhoods of critical points.

УДК 535.42

ИНДЕКС ПОЛЯРИЗАЦИОННОЙ СИНГУЛЯРНОСТИ ПУЧКОВ ПУАНКАРЕ

© 2022 г. В. В. Котляр¹, *, А. А. Ковалёв¹, С. С. Стафеев¹, В. Д. Зайцев¹

¹Институт систем обработки изображений Российской академии наук –
филиал Федерального государственного учреждения “Федеральный научно-исследовательский центр
“Кристаллография и фотоника” Российской академии наук, Самара, Россия

*E-mail: kotlyar@ipsiras.ru

Поступила в редакцию 01.06.2022 г.

После доработки 15.06.2022 г.

Принята к публикации 22.06.2022 г.

Теоретически и численно исследована острая фокусировка лазерных пучков Пуанкаре. С помощью параметров Стокса найден индекс поляризационной сингулярности таких пучков, он оказался равен топологическому заряду оптических вихрей, участвующих в формировании пучка Пуанкаре. С помощью формализма Ричардса–Вольфа найдены аналитические выражения для проекций вектора напряженности электрического поля вблизи острого фокуса данных пучков.

DOI: 10.31857/S0367676522100118

ВВЕДЕНИЕ

Вихревые лазерные пучки [1] активно исследуются в настоящее время, что связано с их широким применением в оптических телекоммуникациях [2], манипуляции частицами [3, 4], квантовой информатике [5, 6], сенсорике [7] и медицине [8]. Вихревые пучки или оптические вихри характеризуются двумя основными величинами: орбитальным угловым моментом (ОУМ) [9] и топологическим зарядом (ТЗ) [10]. Вихревые пучки, как правило, являются парааксиальными лазерными пучками с линейной поляризацией, амплитуда которых описывается скалярной функцией. В настоящее время также активно изучаются лазерные пучки с неоднородной поляризацией, например, с радиальной или азимутальной [11]. Такие пучки называются цилиндрическими векторными пучками. В сечении таких пучков потоки локальных векторов поляризации (линейных или эллиптических) имеют точки поляризационной сингулярности: V-точки и C-точки. В этих точках не определено направление вектора линейной поляризации или направления осей эллипса поляризации. Такие точки поляризационной сингулярности описываются индексами сингулярности Стокса или Пуанкаре–Хопфа [12–14]. Оказывается, что ТЗ скалярных оптических вихрей и индексы поляризационной сингулярности можно рассчитывать одинаковым образом с помощью определения топологического заряда, данного М. Берри [10].

В данной работе исследуется широкий класс векторных лазерных пучков – пучков Пуанкаре

[15, 16], в которые как частные случаи входят как однородно поляризованные пучки с линейной и круговой поляризацией, так и цилиндрические векторные пучки с радиальной и азимутальной поляризацией, и пучки с неоднородной эллиптической поляризацией. По аналогии с ТЗ будет рассчитан индекс поляризационной сингулярности пучков Пуанкаре. С помощью формализма Ричардса–Вольфа [17] будут получены аналитические выражения для распределения проекций вектора напряженности электрического поля вблизи острого фокуса пучков Пуанкаре. И будет приведено выражение для распределения интенсивности в плоскости фокуса. Теоретические предсказания, следующие из полученных выражений, будут подтверждены с помощью компьютерного моделирования.

ВЕКТОР СТОКСА И ПОЛЯРИЗАЦИОННАЯ СФЕРА ПУАНКАРЕ

Световые пучки, состояние поляризации которых описывается единичными векторами на сфере Пуанкаре имеют вектор Джонса вида [15, 16]:

$$E_P(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} ae^{-i\varphi} + be^{i\varphi} \\ ia e^{-i\varphi} - ib e^{i\varphi} \end{pmatrix}, \quad (1)$$

где $a = \cos(\theta/2)e^{-i\psi/2}$, $b = \sin(\theta/2)e^{i\psi/2}$, $a^2 + b^2 = 1$, а θ и φ – полярный и азимутальные углы на сфере. Параметры Стокса [18]:

$$S_1 = \frac{|E_x|^2 - |E_y|^2}{|E_x|^2 + |E_y|^2}, \quad S_2 = \frac{2 \operatorname{Re}(E_x^* E_y)}{|E_x|^2 + |E_y|^2}, \quad (2)$$

$$S_3 = \frac{2 \operatorname{Im}(E_x^* E_y)}{|E_x|^2 + |E_y|^2},$$

где Re и Im — знаки реальной и мнимой части числа. Вектор Стокса, как видно из (2), имеет единичную длину $S_1^2 + S_2^2 + S_3^2 = 1$. Для пучка Пуанкаре (1) в начальной плоскости вектор Стокса будет иметь координаты:

$$S_1 = 2|ab| \cos(2n\varphi - \arg a + \arg b),$$

$$S_2 = 2|ab| \sin(2n\varphi - \arg a + \arg b), \quad (3)$$

$$S_3 = |a|^2 - |b|^2.$$

Из (3) следует, что круговая поляризация у пучков Пуанкаре будет, если

$$S_3 = |a|^2 - |b|^2 = \cos \theta = \pm 1 \text{ или}$$

$$S_3 = \begin{cases} 1, & |a| = 1, \quad |b| = 0, \\ -1, & |a| = 0, \quad |b| = 1. \end{cases} \quad (4)$$

Круговая поляризация у пучков Пуанкаре (1) будет только при двух углах при $\theta = 0, \theta = \pi$ или в двух точках на сфере Пуанкаре (на “северном и южном” полюсах”). Угол θ отсчитывается от вертикальной оси сверху вниз. Линейная поляризация у пучка (1) будет при $S_3 = |a|^2 - |b|^2 = \cos \theta = 0$, то есть при $\theta = \pi/2$ или на “экваторе” сферы Пуанкаре. Угол наклона вектора линейной поляризации в разных точках “экватора” будет определяться углом ψ . Азимутальный угол ψ откладывается в плоскости (x, y) и увеличивается от положительного направления оси x к оси y . Поэтому вектор Джонса для линейной поляризации ($n = 0$) будет иметь вид $(\cos \psi, \sin \psi)$. Пучки с разным направлением вектора линейной поляризации будут располагаться в горизонтальной плоскости сферы Пуанкаре (в плоскости “экватора”, $\theta = \pi/2$). В частности, горизонтальная линейная поляризация будет при $\psi = 0$, а вертикальная линейная поляризация при $\psi = \pi/2$. Таким образом, каждой точке сферы Пуанкаре можно сопоставить определенное поляризационное состояние пучков Пуанкаре (1).

ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ ЗАРЯД ОПТИЧЕСКИХ ВИХРЕЙ

В современной оптике широкое применение нашли вихревые лазерные пучки [1], которые имеют точки фазовых сингулярностей, и у которых поток энергии распространяется по спирали. Такие вихревые пучки характеризуются двумя основными параметрами: орбитальным угловым

моментом (ОУМ) и топологическим зарядом (ТЗ). Топологический заряд обычно определяется как целое число скачков фазы на 2π скалярного светового пол при обходе по замкнутому контуру вокруг точки фазовой сингулярности (точки изолированного нуля интенсивности). Если таких точек сингулярности в сечении лазерного пучка несколько, то ТЗ равен алгебраической сумме ТЗ для каждой точки сингулярности. Недостатком такого определения ТЗ является то, что на практике затруднительно найти все точки фазовой сингулярности в сечении пучка, так как некоторые из них могут располагаться в области малых значений интенсивности (на периферии пучка). В данной работе мы будем пользоваться более конструктивным определением ТЗ, которое выражается формулой М. Берри [10]

$$TC = \frac{1}{2\pi} \lim_{r \rightarrow \infty} \operatorname{Im} \int_0^{2\pi} d\varphi \frac{\partial E(r, \varphi) / \partial \varphi}{E(r, \varphi)}. \quad (5)$$

В (5) $E(r, \varphi)$ — комплексная амплитуда светового поля, (r, φ) — полярные координаты в сечении пучка, \lim — знак предела при стремлении радиальной координаты к бесконечности, Im — мнимая часть пучка. Формула (5) вычисляет ТЗ по окружности бесконечного радиуса в одном из сечений пучка. Поэтому формула (5) автоматически учитывает все точки фазовых дислокаций, которые есть в пучке. Топологический заряд [19], как и ОУМ, сохраняются при распространении пучка в свободном пространстве. Правда ТЗ в начальной плоскости может отличаться от ТЗ при распространении пучка, так как в поле ТЗ должен быть всегда целым, а в начальной плоскости ТЗ может быть и дробным.

В данной работе мы применим формулу Берри (5) для вычисления индекса поляризационной сингулярности пучков Пуанкаре.

ИНДЕКС ПОЛЯРИЗАЦИОННОЙ СИНГУЛЯРНОСТИ

Для характеристики векторных световых полей с поляризационной сингулярностью вместо топологического заряда используют индексы поляризационной сингулярности. Это связанные между собой индекс Стокса и индекс Пуанкаре—Хопфа. Наиболее подробно исследовал оба эти индекса И. Фройнд в работах [12–14]. Точки поляризационной сингулярности неоднородно поляризованных световых полей имеются такие: V-точки и C-точки. Они определяют топологию потоков локальных векторов поляризации в сечении пучка. V-точки — это точки сингулярности (неопределенности) направления вектора локальной линейной поляризации. В этой точке у светового поля интенсивность равна нулю. C-точки — это точки, в которых не определено направление

большой оси локального эллипса поляризации. То есть это точки, в которых поляризация круговая. Если в поле есть линии неопределенности направления линейной поляризации – это V-линии (или L-линии). А линии круговой поляризации называются C-линиями. Индексы сингулярности для V- и C-точек, а также для L- и C-линий определяются с помощью параметров Стокса и комплексных полей Стокса [12–14]. С помощью (3) можно сформировать комплексное поле Стокса, которое будет иметь вид:

$$S_c = S_1 + iS_2 = 2|ab|\exp(2in\varphi - i\arg a + i\arg b). \quad (6)$$

Подставим комплексную амплитуду (6) в формулу Берри (5) и получим, что индекс Стокса σ равен удвоенному индексу Пуанкаре–Хопфа η и для поля (1) равен:

$$\sigma = 2\eta = \begin{cases} 2n, & |a| > 0, |b| > 0, \\ 0, & |a| = 0, \text{ или } |b| = 0. \end{cases} \quad (7)$$

Из (7) следует, что индекс Пуанкаре–Хопфа поля (1) равен топологическому заряду n , а само поле имеет неоднородную линейную поляризацию, если модули a и b оба отличны от нуля. И поле имеет круговую поляризацию и нет сингулярности ($\eta = 0$), если либо a , либо b равны нулю. Из (7) следует, что в сечении пучков Пуанкаре в центре на оптической оси имеется точка поляризации одной сингулярности с индексом равным n . Это означает, что поток локальных векторов с линейной поляризацией при обходе по замкнутому контуру вокруг оптической оси совершает n полных оборотов на угол 2π . Из (7) следует, что у пучков Пуанкаре (1) не может быть C-точек, так как у векторных полей с C-точками индекс должен быть равен $\eta = n/2$. В разделе моделирования будут приведены распределения векторов поляризации в сечении пучков Пуанкаре при разных значениях параметров a, b, n .

ОСТРАЯ ФОКУСИРОВКА ПУЧКОВ ПУАНКАРЕ

Все 6 проекций электромагнитного поля (1) вблизи острого фокуса можно найти с помощью формализма Ричардса–Вольфа [17]. В этом разделе мы приведем результаты расчета распределения интенсивности и проекций векторов Стокса в фокусе для начального светового поля (1). Расчет производился с помощью общих формул Ричардса–Вольфа [17], которые описывают свет в области фокуса:

$$\vec{U}(\rho, \psi, z) = -\frac{if}{\lambda} \int_0^{\alpha} \int_0^{2\pi} B(\theta, \varphi) T(\theta) \vec{P}(\theta, \varphi) \times \quad (8)$$

$$\times \exp\{ik[\rho \sin \theta \cos(\varphi - \psi) + z \cos \theta]\} \sin \theta d\theta d\varphi,$$

где $\vec{U}(\rho, \psi, z)$ – напряженность электрического или магнитного поля, $B(\theta, \varphi)$ – электрическое

или магнитное поле на входе широкоапертурной оптической системы в координатах выходного зрачка (θ – полярный угол, φ – азимутальный), $T(\theta) = (\cos \theta)^{1/2}$ – функция аподизации линзы, f – фокусное расстояние, $k = 2\pi/\lambda$ – волновое число, λ – длина волны, α – максимальный полярный угол, определяемый числовой апертурой линзы ($NA = \sin \alpha$), $\vec{P}(\theta, \varphi)$ – матрица поляризации. Интеграл (8) позволяет вычислять распределение компонент электромагнитного поля в координатах выходного зрачка. Матрица поляризации $\vec{P}(\theta, \varphi)$ для напряженности электрического и магнитного полей имеет вид [20]:

$$\vec{P}(\theta, \varphi) = \begin{bmatrix} 1 + \cos^2 \varphi (\cos \theta - 1) \\ \sin \varphi \cos \varphi (\cos \theta - 1) \\ -\sin \theta \cos \varphi \end{bmatrix} a(\theta, \varphi) + \begin{bmatrix} \sin \varphi \cos \varphi (\cos \theta - 1) \\ 1 + \sin^2 \varphi (\cos \theta - 1) \\ -\sin \theta \sin \varphi \end{bmatrix} b(\theta, \varphi), \quad (9)$$

где $a(\theta, \varphi)$, $b(\theta, \varphi)$ – функции поляризации для x -, y - и z -компонент падающего поля. Для начального поля (1) функции поляризации будут иметь вид

$$E(\theta, \varphi) = \begin{pmatrix} a(\theta, \varphi) \\ b(\theta, \varphi) \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} ae^{-in\varphi} + be^{in\varphi} \\ iae^{-in\varphi} - ibe^{in\varphi} \end{pmatrix} \quad (10)$$

для напряженности электрического поля. Подставляя (10) в (8) и (9), получим распределения проекций вектора напряженности электрического поля вблизи острого фокуса $\mathbf{V}(\theta, \varphi) = \mathbf{A}(\theta)$ – амплитуда в выходном зрачке, например, гауссовая функция от угла θ):

$$E_x(r, \varphi, z) = \frac{i^{n-1}}{\sqrt{2}} \times \left[(ae^{-in\varphi} + be^{in\varphi}) I_{0,n} + (ae^{-i(n-2)\varphi} + be^{i(n-2)\varphi}) I_{2,n-2} \right],$$

$$E_y(r, \varphi, z) = \frac{i^n}{\sqrt{2}} \times \left[(ae^{-in\varphi} - be^{in\varphi}) I_{0,n} - (ae^{-i(n-2)\varphi} - be^{i(n-2)\varphi}) I_{2,n-2} \right], \quad (11)$$

$$E_z(r, \varphi, z) = \sqrt{2} i^n (ae^{-i(n-1)\varphi} + be^{i(n-1)\varphi}) I_{1,n-1}.$$

В (11) функции $I_{v,\mu}$ зависят только от радиальной переменной r и расстояния z от фокуса и равны выражению:

$$I_{v,\mu} = \left(\frac{\pi f}{\lambda} \right) \int_0^{\theta_0} \sin^{v+1} \left(\frac{\theta}{2} \right) \cos^{3-v} \left(\frac{\theta}{2} \right) \times \cos^{1/2}(\theta) A(\theta) e^{ikz \cos \theta} J_{\mu}(x) d\theta, \quad (12)$$

где k – волновое число света, λ – длина волны света, f – фокусное расстояние идеальной сферической линзы, формирующей фокус, z – оптическая ось, при $z = 0$ – плоскость фокуса, $x = kr \sin \theta$,

$J_\mu(x)$ – функция Бесселя первого рода μ -го порядка, $NA = \sin\theta_0$ – числовая апертура апланатической оптической системы, $A(\theta)$ – любая действительная функция, описывающая амплитуду входного поля, обладающего осевой симметрией (плоская волна, гауссов пучок, пучок Бесселя–Гаусса). У интегралов $I_{\nu,\mu}$ (12) первый индекс $\nu = 0, 1, 2$ описывает тип интеграла, а второй индекс $\mu = 0, 1, 2, \dots, m$ равен порядку функции Бесселя.

Чтобы проверить правильность полученных выражений для проекций вектора напряженности электрического поля вблизи фокуса (11) для пучков Пуанкаре (1) положим в (11) $n = 0$, $\theta = \pi/2$ и $\psi = 0$. Тогда в начальной плоскости получим линейную поляризацию вдоль горизонтальной оси x , а вблизи фокуса получим выражения для проекций электрического поля, точно совпадающие с аналогичными выражениями, полученными в [17]. Из (11) при $a = b = 2^{-1/2}$ можно получить компоненты электрического вектора в фокусе для цилиндрического векторного поля целого порядка n , которые точно совпадают с полученными ранее в [11, 21].

Найдем распределение интенсивности в остром фокусе ($z = 0$) для пучков Пуанкаре:

$$I(r, \varphi) = I_x + I_y + I_z = |E_x|^2 + |E_y|^2 + |E_z|^2 = I_{0,n}^2 + I_{2,n-2}^2 + 2I_{1,n-1}^2 + 2 \sin \theta \cos(2(n-1)\varphi + \psi) (I_{0,n}I_{2,n-2} + 2I_{1,n-1}^2). \quad (13)$$

В (13) входят все три параметра, которые характеризуют поляризационное состояние пучка Пуанкаре (1): n , θ , ψ . Варьируя эти параметры можно управлять формой фокусного пятна. Из (13) видно, что в общем случае распределение интенсивности в фокусе (фокусное пятно) для пучков Пуанкаре (1) имеет осевую симметрию, так как при смене угла φ на $\varphi + \pi$ интенсивность (13) не меняется. В (13) косинус будет достигать максимума на углах, удовлетворяющих уравнению

$$2(n-1)\varphi + \psi = 2\pi p, \quad p = 0, 1, 2, \dots \quad (14)$$

то есть при обходе вокруг оптической оси в плоскости фокуса по окружности некоторого радиуса интенсивность будет иметь $2(n-1)$ локальных максимумов.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

На рис. 1 показаны распределения потоков локальных векторов линейной поляризации при $\theta = \pi/2$. В этом случае пучки Пуанкаре сводятся к цилиндрическому пучкам порядка n . На рис. 1 показаны поля векторов поляризации для пучков второго, $n = 2$ (а, в) и третьего, $n = 3$ (б, г) порядков. В центре пучка находится точка поляризационной сингулярности (V-точка), в которой не определено направление вектора линейной поля-

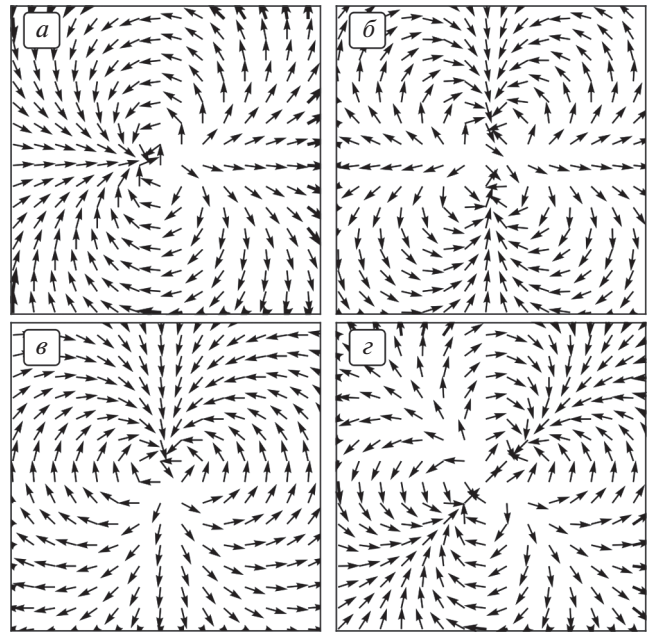


Рис. 1. Распределение локальных векторов поляризации в сечении пучков Пуанкаре в начальной плоскости ($\theta = \pi/2$): $n = 2$, $\psi = 0$ (а); $n = 3$, $\psi = 0$ (б); $n = 2$, $\psi = \pi/2$ (в); $n = 3$, $\psi = \pi/2$ (г).

ризации. Индекс сингулярности Пуанкаре–Хопфа для этих полей равен их номеру (7). В этом можно убедиться, определив сколько полных оборотов делают вектора линейной поляризации при обходе по замкнутому контуру вокруг центра пучка. На рис. 1а и 1в вектора линейной поляризации делают 2 полных оборота, а на рис. 1б и 1г – три полных оборота (четыре оборота на угол $3\pi/2$ каждый). Также из рис. 1 видно, что при $\psi = \pi/2$ поле векторов поляризации поворачивается на $\pi/2$ при $n = 2$ (рис. 1а и 1в) или на $\pi/4$ при $n = 3$ (рис. 1б и 1г).

На рис. 2 показаны распределения суммарной интенсивности $I(r, \varphi) = I_x + I_y + I_z$ (13) в плоскости фокуса для начального поля (1) при следующих параметрах: длина волны 633 нм, числовая апертура идеальной сферической линзы $NA = 0.95$. Параметры пучка: $\theta = \pi/2$, $\psi = 0$, $n = 2$ (рис. 2а), $n = 3$ (рис. 2б). Из рис. 2 видно, что и полная интенсивность имеет $2(n-1)$ локальных максимумов: $2(2-1) = 2$ (рис. 2а) и $2(3-1) = 4$ (рис. 2б). Это подтверждает правильность полученного выражения (13).

На рис. 3 показаны распределения суммарной интенсивности для пучка (1) с параметрами $\theta = \pi/2$, $\psi = \pi/2$ и $n = 2$ (а), $n = 3$ (б). Из сравнения рис. 2 и 3 видно, что форма фокусных пятен сохранилась (два и четыре локальных максимума интенсивности), но картина повернулась на $\pi/2$ (а) и $\pi/4$ (б). В центре (на оптической оси) интенсивность равна нулю, как и предсказывают

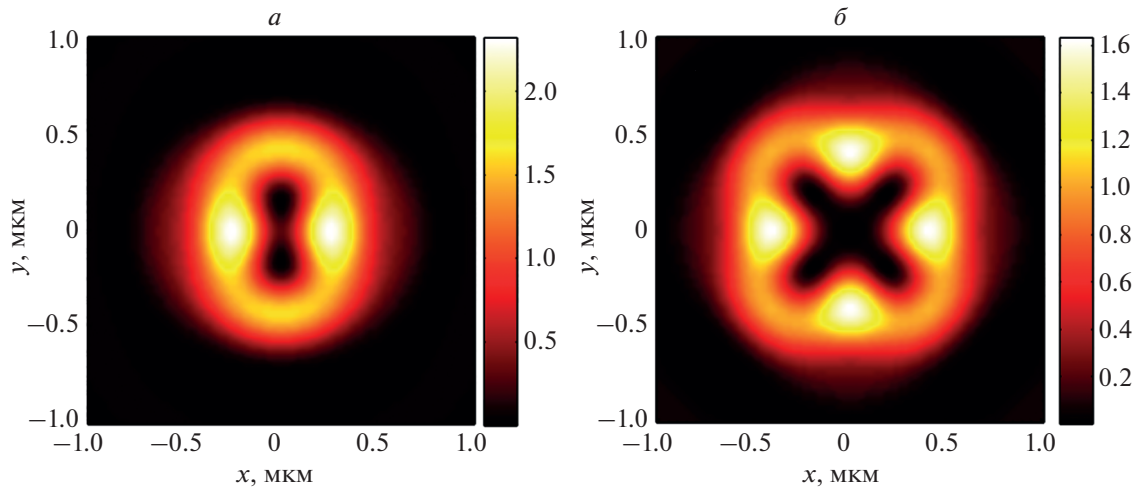


Рис. 2. Распределение суммарной интенсивности в фокусе для пучка (1) с параметрами $\theta = \pi/2$, $\psi = 0$ и $n = 2$ (а), 3 (б).

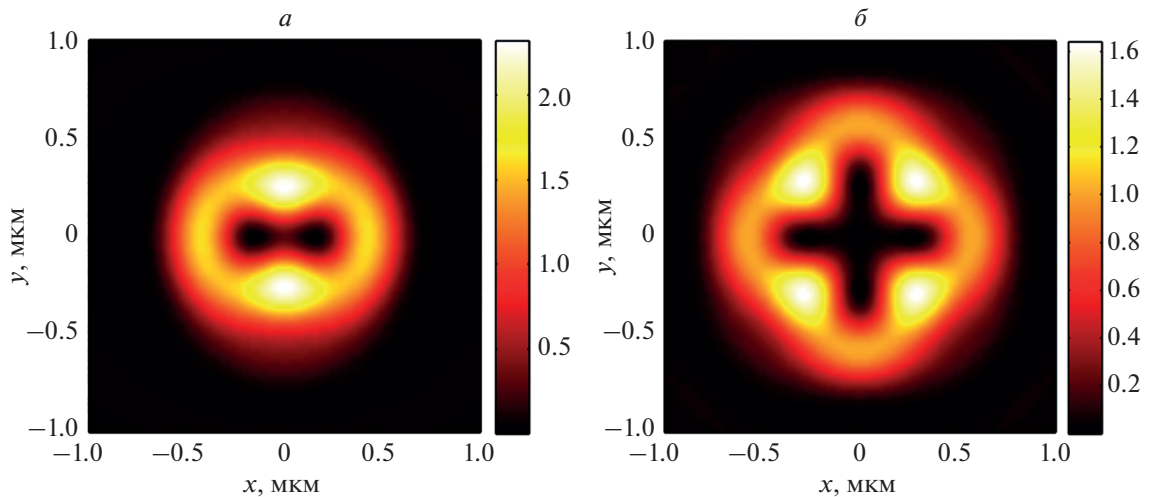


Рис. 3. Распределение суммарной интенсивности в фокусе для пучка (1) с параметрами $\theta = \pi/2$, $\psi = \pi/2$ и $n = 2$ (а), 3 (б).

выражения (11) и (13). Таким образом можно утверждать, что номер n (топологический заряд) пучка Пуанкаре равен индексу поляризационной сингулярности Пуанкаре–Хопфа и определяет число локальных максимумов в остром фокусе пучка Пуанкаре, число которых равно $2(n - 1)$. Выбор параметра $\psi = \pi/2$ вместо $\psi = 0$ приводит к повороту фокусного пятна на угол $\pi/(2(n - 1))$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что индекс поляризационной сингулярности пучков Пуанкаре всегда целый и равен параметру n , одному из трех параметров, определяющих поляризационное состояние семейства пучков Пуанкаре. Это целое число n можно также интерпретировать как топологиче-

ский заряд оптического вихря $\exp(in\varphi)$, который участвует в формировании пучков Пуанкаре:

$$E_p(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} ae^{-in\varphi} + be^{in\varphi} \\ iae^{-in\varphi} - ibe^{in\varphi} \end{pmatrix} = \frac{ae^{-in\varphi}}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} + \frac{be^{in\varphi}}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix}. \tag{15}$$

Выражение (15) показывает, как можно на практике сформировать пучки Пуанкаре. Для этого надо лазерный гауссов пучок с линейной поляризацией разделить на два пучка, каждый из которых должен пройти спиральную фазовую пластинку с пропусканием $\exp(\pm in\varphi)$, которая сформирует оптический вихрь с топологическим зарядом $\pm n$, и четвертьволновую пластинку, которая преобразует линейную поляризацию $(1, 0)$ в

круговую ($1, \pm i$). Далее с помощью зеркал и дели- тельного кубика оба пучка нужно совместить, и получится пучок (15). Параметры a и b можно не- прерывно менять, изменяя амплитуду и фазу од- ного из пучков с помощью нейтральных ампли- тудных фильтров и световых клиньев.

Работа выполнена при поддержке Российско- го научного фонда (проект № 22-12-00137) (тео- рия), а также Министерства науки и высшего об- разования РФ в рамках выполнения работ по теме государственного задания ФНИЦ “Кристалло- графия и фотоника” РАН (моделирование).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kotlyar V.V., Kovalev A.A., Porfirev A.P.* Vortex laser beams. Boca Raton: CRC Press, 2018.
2. *Wang J., Yang J., Fazal I.M. et al.* // Nature Photonics. 2012. V. 6. P. 488.
3. *Padgett M., Bowman R.* // Nature Photonics. 2011. V. 5. P. 343.
4. *Yang Y.J., Ren Y.X., Chen M.Z. et al.* // Adv. Photon. 2021. V. 3. Art. No. 034001.
5. *Nikolas A., Veissier L., Giner L. et al.* // Nature Photonics. 2014. V. 8. P. 234.
6. *Otte E., Rosales-Guzman C., Ndagano B. et al.* // Light Sci. Appl. 2018. V. 7. Art. No. 18009.
7. *Lavery M.P., Speirits F.C., Barnett S.M. et al.* // Science. 2013. V. 341. P. 537.
8. *Gianani I., Suprano A., Giordani T. et al.* // Adv. Photon. 2020. V. 2. Art. No. 36003.
9. *Allen L., Beijersbergen M.W., Spreeuw R.J.C. et al.* // Phys. Rev. A. 1992. V. 11. Art. No. 8185.
10. *Berry M.V.* // J. Optics A. 2004. V. 6. P. 259.
11. *Zhan Q.* // Adv. Opt. Photon. 2009. V. 1. P. 1.
12. *Freund I.* // Opt. Lett. 2001. V. 26. P. 1996.
13. *Freund I.* // Opt. Commun. 2002. V. 201. P. 251.
14. *Freund I., Mokhun A.I., Soskin M.S. et al.* // Opt. Lett. 2002. V. 27. P. 545.
15. *Beckley A.M., Brown T.G., Alonso M.A.* // Opt. Express. 2010. V. 18. Art. No. 10777.
16. *Chen S., Zhou X., Liu Y. et al.* // Opt. Lett. 2014. V. 39. P. 5274.
17. *Richards B., Wolf E.* // Proc. Royal Soc. A. 1959. V. 253. P. 358.
18. *Борн М., Вольф Э.* Основы оптики. М.: Наука, 1973.
19. *Kovalev A.A., Kotlyar V.V., Nalimov A.G.* // Photonics. 2021. V. 8. P. 445.
20. *Pereira S.F., Van de Nes A.S.* // Opt. Commun. 2004. V. 234. P. 119.
21. *Kotlyar V.V., Kovalev A.A., Stafeev S.S. et al.* // Opt. Laser Techn. 2022. V. 145. Art. No. 107479.
22. *Kotlyar V.V., Kovalev A.A., Zaitsev V.D.* // Photonics. 2022. V. 9. P. 298.

Index of the polarization singularity of Poincare beams

V. V. Kotlyar^{a, *}, A. A. Kovalev^a, S. S. Stafeev^a, V. D. Zaitsev^a

^a Image Processing Systems Institute of the Russian Academy of Sciences – branch of the Federal State Institution “Federal Research Center “Crystallography and Photonics” of the Russian Academy of Sciences, Samara, Russia

*e-mail: kotlyar@ipsiras.ru

Poincare laser beams and their sharp focusing were studied theoretically and numerically. Using the Stokes parameters, the index of the polarization singularity of such beams was found; it turned out to be equal to the topological charge of the optical vortices involved in the formation of the Poincare beam. Using the Richards-Wolf formalism, analytical expressions are found for the projections of the electric field strength vector near the sharp focus of these beams.

УДК 535.92

АНАЛИЗ СПЕКТРОВ ПРОПУСКАНИЯ ВОЛОКОННО-ОПТИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В БЛИЖНЕМ ИК-ДИАПАЗОНЕ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ СИСТЕМ КВАНТОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КЛЮЧА

© 2022 г. Б. А. Наседкин¹ *, И. М. Филипов¹, А. О. Исмагилов¹, В. В. Чистяков¹,
Ф. Д. Киселев¹, А. Н. Цыпкин¹, В. И. Егоров¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Национальный исследовательский университет ИТМО”, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: banasedkin@itmo.ru

Поступила в редакцию 01.06.2022 г.

После доработки 15.06.2022 г.

Принята к публикации 22.06.2022 г.

Измерены спектры пропускания волоконно-оптических изолятора и WDM-компонент на основе тонких пленок в диапазоне 700–850 нм. Продемонстрировано, что исследуемые элементы имеют окна пропускания в рассмотренном диапазоне, что может негативно отразиться на безопасности систем квантового распределения ключа.

DOI: 10.31857/S0367676522100143

ВВЕДЕНИЕ

Криптография является основой безопасности современной системы хранения и передачи информации, при этом широко используемые асимметричные алгоритмы шифрования находятся в зоне риска из-за возможности дешифрования при достаточном уровне развития квантовых вычислений, что обуславливает повышенный интерес к ним со стороны не только научного сообщества, но и частных компаний, и отдельных государств, заинтересованных в вопросах информационной безопасности. В данном контексте возникает необходимость не только в модификации существующих криптографических систем, но и в учете возможности дешифрования классов информации, предполагающих длительные сроки хранения. На данный момент можно выделить два основных подхода к решению поставленной проблемы: усовершенствование информационных систем с применением новых физических принципов при их построении, в частности, внедрение квантового распределения ключа (КРК) в аппаратно-программные комплексы средств криптографической защиты информации, и усовершенствование и разработка новых криптографических алгоритмов, называемых постквантовыми, а также объединение этих подходов [1].

КРК, в основе которого лежат законы квантовой механики, как уже было сказано выше, выступает в качестве возможной контрмеры от угро-

зы, исходящей от квантовых вычислений. Первый протокол КРК BB84 был предложен в 1984 году Беннетом и Brassardом [2], а в 1992 году был проведен первый эксперимент с демонстрацией КРК в рамках лаборатории [3]. К 2005 году развитие технологии позволило компании ID Quantique произвести первые коммерческие системы КРК. Развитие как в направлении создания [4, 5] и усовершенствования протоколов [6], так и улучшения технических реализаций систем КРК, позволило сформироваться КРК в качестве коммерческой технологии. Развитие аппаратных реализаций происходит не только за счет усовершенствования компонентной базы, используемой в волоконно-оптических линиях связи, но и за счет выявления и устранения недостатков, обусловленных наличием уязвимостей отдельных элементов, функциональных узлов или системы в целом из-за их физических и конструкторских несовершенств, которыми нарушитель может воспользоваться для осуществления атаки [7]. Одной из самых уязвимых частей систем КРК на дискретных переменных является детектор одиночных фотонов, доступ к которому является целью нарушителя в ряде атак [8, 9]. Данные атаки используются нарушителем, чтобы получить контроль над измерительным оборудованием ключателя с последующим навязыванием ключевой информации. При реализации подобных атак, в общем случае, на детектор через волоконно-оптическую схему направляется интенсивное излучение, которое переводит детектор из режи-

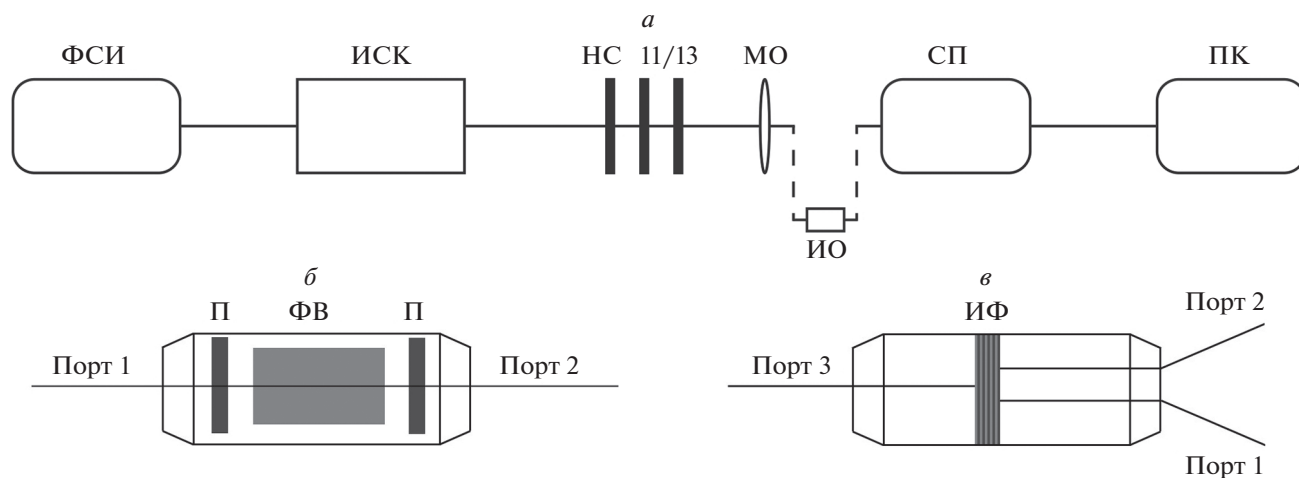


Рис. 1. Схематическое изображение оптической схемы экспериментальной установки (а), волоконного изолятора (П – поляризатор, ФВ – Фарадеевский вращатель) (б), тонкопленочного интерференционного фильтра (ИФ – тонкопленочный интерференционный фильтр) (в).

ма счета фотонов в линейный фотодиодный режим. В таком режиме нарушитель может контролировать срабатывания детектора. Важной особенностью данной атаки является ограничение возможности ее реализации диапазоном чувствительности используемых для регистрации передаваемых состояний детекторов одиночных фотонов, который обычно составляет 700–1700 нм для InGaAs-фотодиодов. Также возможно осуществление атаки Троянский конь (от англ. Trojan horse), при которой нарушитель зондирует оптические компоненты в модулях КРК для получения информации об использованных состояниях в процессе генерации ключей [10]. Зондирующее излучение при осуществлении атаки отражается или претерпевает обратное рассеивание на электрооптических модуляторах света в момент их работы, при этом нарушитель может быть заинтересован в сканировании как фазового модулятора, так и амплитудного в случае применения протокола с обманными состояниями (от англ. Decoy states) [11]. Анализ возможности реализации перечисленных атак был проведен в ряде работ для диапазона длин волн 1000–1800 нм [12–15]. Также была продемонстрирована возможность реализации атаки Троянский конь для фиксированной длины волны 1924 нм [16].

Демонстрация возможности реализации атак вне телекоммуникационного диапазона (1250–1650 нм) ставит вопрос о необходимости исследования пропускания используемых в системах КРК волоконно-оптических элементов. В данной работе будут рассмотрены спектры пропускания изолятора и WDM-компонента (от англ. wavelength division multiplexing на основе тонкопленочного фильтра (от англ. thin-film filter), используемых в системах КРК для противодействия ата-

кам в диапазоне 700–850 нм. Рассматриваемый диапазон интересен для измерений, поскольку в него может попадать один из пиков отражения брэгговских решеток второго типа [17] и, одновременно с этим, фотодиоды, используемые в системах КРК чувствительны к излучению в данном диапазоне.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДЫ

Для измерения спектров пропускания исследуемых волоконно-оптических элементов была собрана экспериментальная установка представленная на рис. 1а.

В качестве источника широкополосного оптического излучения использовалась кювета с дистиллированной водой 20 × 50 мм (ИСК), генерация в которой индуцировалась за счет фазовой самомодуляции импульсов излучения Ti:Sa фемтосекундной системы на основе регенеративного усилителя Regulus35f1k (Avesta Project) с центральной длиной волны 790 нм, длительностью импульсов 35 фс, частотой повторения 1 кГц и средней мощностью излучения 330 мВт (ФСИ) [18]. В результате генерировалось излучение в спектральном диапазоне 700–850 нм. Полученное излучение направлялось на нейтральные светофильтры НС10, НС11 и НС13 (НС11/НС13) с известным пропусканием. Далее излучение при помощи микрообъектива вводилось в одномодовое оптическое волокно. Спектры излучения, прошедшего оптическое волокно, измерялись при помощи спектрометра USB4000-UB-VIS-ES (Ocean Optics), спектральный диапазон измерений которого составлял 190–1100 нм, и имеющего разрешение 1.5 нм (СП). После прохождения од-

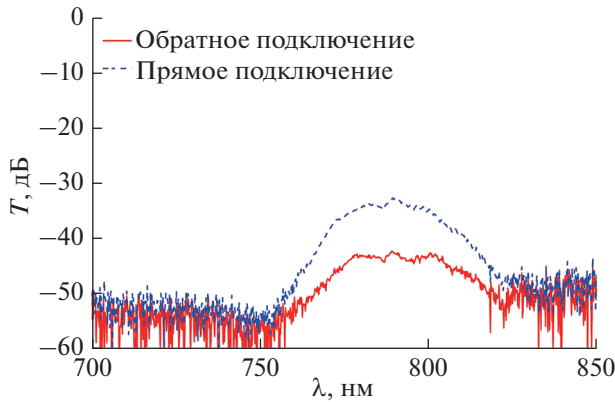


Рис. 2. Пропускание волоконно-оптического изолятора при прямом и обратном подключении.

номодового оптического волокна в отсутствие исследуемых волоконно-оптических элементов, регистрировался опорный спектр излучения, относительно которого рассчитывался коэффициент пропускания.

Далее в схему помещались исследуемые волоконно-оптические элементы (ИО). В случае отсутствия сигнала на приемнике из схемы вынимались нейтральные светофильтры до тех пор, пока сигнал не был обнаружен, либо не заканчивались фильтры. Это позволяло расширить динамический диапазон измерений. В качестве рассматриваемых волоконно-оптических элементов были использованы коммерчески доступные изолятор и тонкопленочный фильтр.

Пропускание волоконно-оптических элементов переводилось в децибелы и рассчитывалось по формуле:

$$T_{\text{дБ}} = 10 \lg \left(\frac{I_m \prod_i (T_i)}{I_{sc}} \right), \quad (1)$$

где I_m — измеренный спектр пропускания исследуемого элемента; T_i — значение пропускания i -того нейтрального светофильтра для заданной длины волны (в случае, если фильтр не вынимался: $T_i = 1$); I_{sc} — измеренный спектр широкополосного излучения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры пропускания изолятора

Волоконно-оптические изоляторы представляют из себя элементы, которые имеют высокий коэффициент пропускания при прямом подключении и низкий при обратном подключении. Это свойство изоляторов используется в системах КРК для защиты от атак. Основным требованием, предъявляемым к изоляторам, является высо-

кая степень изоляции при обратном подключении. Устройство простейшего изолятора представлено на рис. 1б. Типичную зависимость пропускания изолятора в прямом и обратном направлениях можно найти в работах [14, 19].

На рис. 2 представлено пропускание волоконно-оптического изолятора, используемого для длин волн в диапазоне 700–850 нм. Значения пропускания рассчитывались согласно (1). Видно, что при прямом подключении пропускание составляет величину порядка минус 30 дБ для диапазона 780–800 нм. При обратном подключении, пропускание составляет величину, порядка –40 дБ.

Зная пропускание фильтра, можно оценить возможность реализации атаки с ослеплением детектора. Известно, что максимальное значение мощности оптического излучения, которое можно завести в оптическое волокно, не повредив его, составляет величину порядка 9 Вт для широкого диапазона длин волн. Для ослепления детектора одиночных фотонов, представленного в работе [20] требовалась мощность порядка 100 мкВт. Таким образом, можно оценить, что для уменьшения риска возможности реализации атаки необходима изоляция не менее, чем минус 50 дБ. В таком случае, можно заключить, что использование одного изолятора недостаточно, для защиты системы в целом. При этом пара идентичных изоляторов может позволить достичь достаточного уровня ослабления излучения, проходящего в обратном направлении.

Для оценки возможности реализации атаки Троянский конь, необходимо учесть несколько дополнительных факторов, а именно, пропускание изолятора как в прямом, так и обратном направлении, а также, потери при отражении излучения от дальней грани электрооптического модулятора, что ослабит отраженный сканирующий импульс не менее чем на 40 дБ. В таком случае суммарный коэффициент пропускания системы составит величину минус 110 дБ. Однако, в зависимости от используемой системы, может понадобиться коэффициент пропускания не более –200 дБ. Соответственно, необходимо использование не менее двух изоляторов.

Спектр пропускания тонкопленочного фильтра

В системах КРК WDM-компоненты на основе тонкопленочных фильтров используются для выделения длины волны, на которой ведется распределение симметричной битовой последовательности. Наиболее распространены фильтры, соответствующие используемым для спектрального уплотнения по длинам волн. В волоконно-оптических исполнениях у подобных фильтров обычно присутствует три разъема (рис. 1в). В пер-

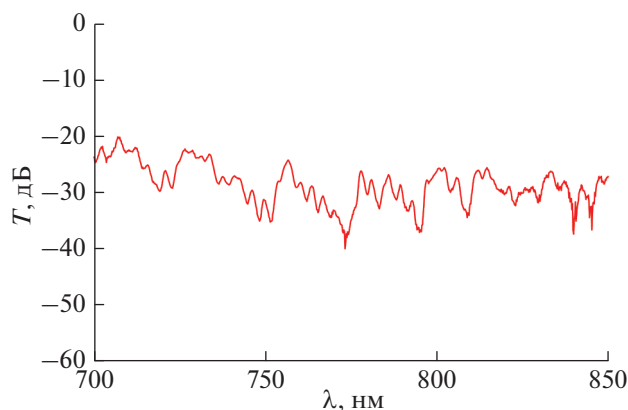


Рис. 3. Пропускание волоконно-оптического WDM-компонента на основе тонкопленочного фильтра при прямом подключении.

вый подается подвергаемое фильтрации излучение, во второй — отражается выделяемая в процессе фильтрации длина волны, и в третий проходит оставшееся излучение. Соответственно идеальный фильтр должен отражать только спектральный диапазон, для отражения которого он изготовлен. Однако, в зависимости от подхода к изготовлению фильтра, у него могут присутствовать дополнительные пики отражения [21].

На рис. 3 представлен измеренный спектр волоконно-оптического интерференционного фильтра на основе тонких пленок. При этом рассмотрено прямое подключение первого разъема относительно второго. Видно, что в отличии от спектра пропускания изолятора, фильтр не имеет ярко выраженного диапазона пропускания. Тем не менее, можно выделить отдельные пики, для которых пропускание выше. Изоляция для данных пиков лежит в диапазоне от -20 до -25 дБ.

Исходя из соображений, представленных ранее, и, пренебрегая потерями на остальных элементах и соединениях, можно заключить, что атака на детектор одиночных фотонов возможна для рассмотренного фильтра, поскольку его ослабления недостаточно для рассмотренных длин волн. Необходимый уровень ослабления может быть достигнут комбинацией из трех фильтров. Для противодействия реализации атаки Троянский конь потребует наличие не менее четырех фильтров, что представляется нецелесообразным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены спектры пропускания в прямом и обратном направлении волоконно-оптического изолятора и спектр пропускания для тонкопленочного интерференционного фильтра. Рассмотренные

элементы имеют пропускание в диапазоне 760 – 820 нм.

Продемонстрировано, что при определенных условиях, использование одного фильтра или изолятора недостаточно для защиты от атак ослепление детектора и Троянский конь. При этом важно учитывать, что увеличение числа защитных элементов может привести к ухудшению характеристик системы КРК. Одной из возможных траекторий, позволяющей избежать возможности реализации атак без увеличения числа волоконно-оптических элементов в системе КРК, может являться проверка спектральных характеристик элементов до их использования в системе с целью подбора минимального числа элементов с максимально необходимыми коэффициентами пропускания на длинах волн, отличных от длины волны передачи информации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках темы государственного задания (паспорт № 2019-0903).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang L.J., Zhang K.Y., Wang J.Y. et al. // Quantum Inform. 2021. V. 7. Art. No. 1.
2. Bennett C.H., Brassard G. // Proc. Int. Conf. Comp. Syst. Signal Process. (Bangalore, 1984) P. 175.
3. Bennett C.H., Bessette F., Brassard G. et al. // J. Cryptol. 1992. V. 5. No. 1. P. 3.
4. Ralph T.C. // Phys. Rev. A. 2000. V. 62. No. 6. Art. No. 062306.
5. Merolla J.M., Mazurenko Y., Goedgebuer J.P. et al. // Opt. Lett. 1999. V. 24. No. 2. P. 104.
6. Lo H.K., Ma X., Chen K. // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 94. No. 23. Art. No. 230504.
7. Xu F., Ma X., Zhang Q. et al. // Rev. Modern Phys. 2020. V. 92. No. 2. P. 1.
8. Lydersen L., Wiechers C., Wittmann C. et al. // Nature Photon. 2010. V. 4. No. 10. P. 686.
9. Wu Z., Huang A., Chen H. et al. // Opt. Express. 2020. V. 28. No. 17. Art. No. 25574.
10. Vakhitov A., Makarov V., Hjelm D.R. // J. Modern Opt. 2001. V. 48. No. 13. P. 2023.
11. Tamaki K., Curty M., Lucamarini M. // New J. Phys. 2016. V. 18. No. 6. Art. No. 065008.
12. Lucamarini M., Choi I., Ward M. B. et al. // Phys. Rev. X. 2015. V. 5. No. 3. P. 1.
13. Jain N., Stiller B., Khan I. et al. // IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. 2015. V. 21. No. 3. P. 168.
14. Борисова А.В., Гармаев Б.Д., Бобров И.Б. и др. // Опт. и спектроск. 2020. Т. 128. № 11. С. 1758.
15. Sushchev I.S., Guzairova D.M., Klimov A.N. et al. // Proc. SPIE. 2021. V. 11868. P. 15.
16. Sajeed S., Minshull C., Jain N., Makarov V. // Sci. Rep. 2017. V. 7. No. 1. P. 1.
17. Malo B., Johnson D.C., Bilodeau F. et al. // Opt. Lett. 1993. V. 18. No. 15. P. 1277.

18. Кандидов В.П., Голубцов И.С., Косарева О.Г. // Квант. электрон. 2004. Т. 34. № 4. С. 348.
19. Berent M., Rangelov A.A., Vitanov N.V. // JOSAA. 2013. V. 30. No. 1. P. 149.
20. Gu P., Zheng Z. // J. Zhejiang Univ. Sci. A. 2006. V. 7. No. 6. P. 1037.
21. Chistiakov V., Huang A., Egorov V., Makarov V. // Opt. Express. 2019. V. 27. No. 22. Art. No. 32253.

Transmission spectra analysis of fiber-optic elements in the near IR range to increase the security of quantum key distribution systems

**B. A. Nasedkin^{a, *}, I. M. Filipov^a, A. O. Ismagilov^a, V. V. Chistiakov^a, F. D. Kiselev^a,
A. N. Tsyarkin^a, V. I. Egorov^a**

^a*ITMO University, Saint-Petersburg, Russia*

**e-mail: banasedkin@itmo.ru*

The transmission spectra of a fiber-optic insulator and a wavelength division multiplexing thin-film filter in the 700–860 nm range are measured. It was shown that investigated elements transmit light in these range which could negatively affected at quantum key distribution systems security.

УДК 535.217:544.536.1:544.526.5

ЛАЗЕРНЫЙ СИНТЕЗ ТИТАНАТА ВИСМУТА $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ФОТОКАТАЛИЗЕ

© 2022 г. Е. Д. Фахрутдинова¹, *, Л. С. Егорова¹, В. А. Светличный¹¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Национальный исследовательский Томский государственный университет”, Томск, Россия

*E-mail: fakhrutdinovaed@gmail.com

Поступила в редакцию 01.06.2022 г.

После доработки 15.06.2022 г.

Принята к публикации 22.06.2022 г.

Разработана методика получения смешанных оксидов титана и висмута на основе метода импульсной лазерной абляции в жидкости. Выявлены основные условия синтеза, влияющие на фазовый состав материалов, получена монофаза со структурой $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$. Исследована фотокаталитическая активность синтезированных материалов в процессе фоторазложения Родамина Б под действием излучения светодиодного источника (375 нм).

DOI: 10.31857/S0367676522100064

ВВЕДЕНИЕ

Семейство титанатов висмута (ВТО), соединений, образующиеся в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$, включает четыре основных соединения со стехиометрией $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ и $\text{Bi}_{20}\text{TiO}_{32}$. Первоначальный интерес к ВТО был связан с их сегнетоэлектрическими, пьезоэлектрическими, диэлектрическими свойствами. Эти материалы исследовались в качестве замены керамики на основе свинца в конденсаторах, датчиках и прочих электронных приборах и устройствах хранения информации нового поколения [1–3]. В последние годы значительный интерес вызывают фотокаталитические (ФК) свойства ВТО. Для ФК процессов при УФ и видимом возбуждении интерес представляют как широкозонный $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (~3.0 эВ), так и узкозонный $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (~2.65 эВ). Эти материалы из ряда ВТО обладают наибольшей фотокаталитической активностью и стабильностью [4]. Считается, что ВТО $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ со структурой силленита, имеющее в структуре полиэдры с неподеленной парой электронов Bi—O , которые служат донорами электронов и позволяют лучше разделять фотогенерированные электронно-дырочные пары [5], является перспективным кандидатом в качестве высокоактивного фотокатализатора в области видимого света.

Получают ВТО обычно твердофазным синтезом [6], совместным осаждением растворов солей [7] или золь-гель методом [8]. К недостаткам существующих методов синтеза ВТО структур можно отнести технологические проблемы, связанные с длительностью синтеза порошков опреде-

ленного фазового состава, а также трудности формирования материала с заданной микроструктурой. В данной работе предлагается использовать для синтеза титанатов висмута со структурой $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ метод, основанный на импульсной лазерной абляции (ИЛА) в жидкости. ИЛА представляет особый интерес, так как при синтезе материалов не используются дополнительные химические прекурсоры, что позволяет получать “чистые” нанокolloиды или порошки при абляции в жидкости или газе [9, 10]. Варьируя состав мишеней, параметры лазерного излучения и реакционную среду можно получать уникальные материалы с желаемыми физико-химическими свойствами [10].

Цель настоящей работы – исследование влияния условий синтеза при импульсной лазерной абляции в жидкости на фазовый состав титанатов висмута (в том числе ставилась задача получения монофазы силленита $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$) и исследование оптических и фотокаталитических свойств полученных систем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез материалов

Синтез материалов осуществляли по следующей методике. Первоначально проводили ИЛА металлических мишеней Bi (99.9% чистоты) и Ti (99.9% чистоты) в дистиллированной воде при воздействии сфокусированного излучения Nd:YAG лазера (LS2131M-20, LOTIS ТП, Республика Беларусь; $\lambda = 1064$ нм, $E_{\text{имп}} = 150$ мДж, $\tau_{\text{имп}} =$

= 7 нс и $f = 20$ Гц). Свежеприготовленные коллоидные растворы смешивались в молярном соотношении $\text{Bi} : \text{Ti} = 12 : 1$ и $24 : 1$ (нестехиометрическое соотношение) и сушились в открытых стеклянных емкостях при 60°C до порошкового состояния (образцы ВТО и ВТхО). Далее образцы отжигались на воздухе при 600°C в течение 4 ч (образцы ВТО_600, ВТхО_600).

Часть свежеприготовленных коллоидов с молярным соотношением $\text{Bi} : \text{Ti} = 12 : 1$ перед сушкой и отжигом подвергалась дополнительной обработке: (1) лазерному облучению в течение 2.5 ч при тех же параметрах лазерного излучения при которых велась абляция; (2) продувке газом CO_2 30 мл/мин в течение 15 мин. Образцы были обозначены ВТО_hv, ВТОhv_600 и ВТО_СO₂ и ВТО_СO₂_600, соответственно. Методика лазерного синтеза двойных оксидов подробно описана в работе [11] на примере силикатов висмута.

Методы исследования материалов

Морфология поверхности материалов изучалась на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Vega 3 SBH (Tescan, Чехия).

Удельную поверхность и пористость определяли по низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора TriStar II 3020 (Micromeritics, США). Удельная площадь поверхности рассчитывалась по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ).

Фазовый состав материалов исследовали с помощью рентгеновского дифрактометра XRD-7000 (Shimadzu, Япония) с монохроматическим CuK_α -излучением (1.54 \AA) в диапазоне углов 2θ от 10 до 80° . Содержание фаз рассчитывалось с помощью программы POWDER CELL 2.4.

Оптические свойства материалов исследовали методом спектроскопии диффузного отражения (СДО) на спектрофотометре Cary 100 с приставкой DRA-CA-301, Labsphere в интервале длин волн 230 – 800 нм. В качестве эталона измерения использовался MgO . По краю полосы поглощения методом Тауца была оценена ширина запрещенной зоны. Для этого строилась графическая зависимость в координатах (1):

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g), \quad (1)$$

где $n = 1/2$ для прямозонного и $n = 2$ – для не прямозонного переходов.

Фотокаталитические свойства материалов были оценены по фоторазложению водного раствора модельного органического красителя Родамина Б ($5 \cdot 10^{-6}$ М) при облучении светодиодным источником (LED) с длиной волны 375 нм и мощностью 51 мВт. Загрузка катализатора составляла 0.5 г/л, объем облучаемой смеси – 30 мл.

Эксперимент проводился с учетом темновой стадии для установления адсорбционно-десорбционного равновесия. Концентрация раствора родамина Б определялась фотометрически с помощью спектрофотометра Cary 100. Константа скорости реакции k (кинетика реакций первого порядка) определялась по тангенсу угла наклона из формулы (2):

$$\ln(C_0/C) = kt, \quad (2)$$

где C_0 – начальное, C – текущее значение концентрации красителя, t – время реакции.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Согласно данным рентгеновской дифракции (табл. 1) образец ВТО состоит преимущественно из фазы оксикарбоната висмутила (орторомбическая сингония, PDF#04-014-4950) с присутствием фазы гидроксикарбоната висмутила $(\text{BiO})_4\text{CO}_3(\text{OH})_2$ (орторомбическая сингония PDF#00-038-0579) и фазы оксида висмута $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (моноклинная сингония PDF#04-016-7495). Появление углеродсодержащих фаз в структуре можно объяснить сушкой коллоидного раствора на воздухе и большим сродством висмута к углероду [11]. Титан содержащих фаз на рентгенограмме обнаружено не было, формируемый оксид титана предположительно находится в аморфном состоянии. Это следует из [12], где при ИЛА титана в воде показало, что получаемые наночастицы оксидных форм титана находятся в аморфном состоянии и только после отжига при 400°C структура приобретает дальний порядок. Данные СЭМ, представленные на рис. 1а показывают, что исходный материал состоит из пластинчатых (ламельных) образований, которые могут быть собраны в агломераты микронного размера. Пластинчатая структура обычно характерна для окси- и гидроксикарбонатов висмутила [13, 14]. Удельная поверхность ВТО – максимальная из всех полученных образцов – $103 \text{ м}^2/\text{г}$. После отжига при 600°C оксикарбонат висмутила разлагается и формируется титанат висмута со структурой $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (кубическая сингония, PDF#00-034-0097), фаза α -оксида висмута остается в том же процентном соотношении. Согласно СЭМ поверхность образца после отжига состоит из частиц сложной формы размером несколько сотен нм (рис. 1б). Удельная поверхность после отжига значительно сокращается ($< 1 \text{ м}^2/\text{г}$).

Для усиления взаимодействия индивидуальных коллоидов и формирования титаната висмута была проведена дополнительная лазерная обработка смеси коллоидов. Лазерная обработка коллоидов может инициировать взаимодействие между частицами, влиять на фазовый состав и приводить к различным морфологическим изме-

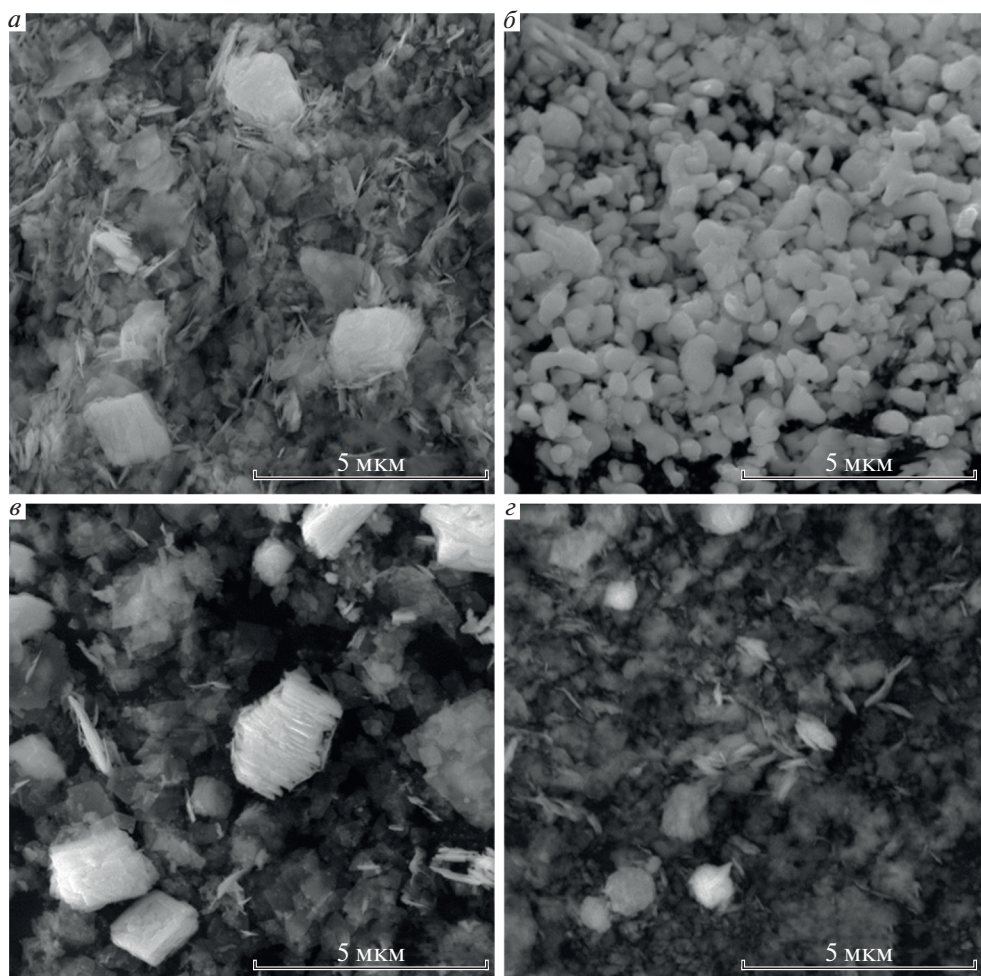


Рис. 1. СЭМ микрофотографии образцов, полученных при различных условиях синтеза: ВТО (а); ВТО₆₀₀ (б), ВТО_{hv} (в), ВТО_{CO₂} (г).

нениям [15, 16]. В данном случае лазерное облучение не привело к значительным изменениям фазового состава. У образца ВТО_{hv} формируются те же фазы, но содержание оксида висмута уменьшается до 7%. Дополнительное лазерное облучение ведет к уменьшению площади удельной поверхности до 24 м²/г. Согласно СЭМ (рис. 1в) образец ВТО_{hv} также состоит из ламеллярных образований, которые собраны в более крупные агломераты, по сравнению с образцом без лазерной обработки. После отжига при 600°С в образце также формируется титанат висмута $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ и сохраняется 7% стабильного $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Морфология образца ВТО_{hv}₆₀₀ аналогична морфологии образца ВТО₆₀₀, а удельная поверхность < 1 м²/г.

Так как образующийся в коллоидных растворах $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ является устойчивым соединением и не участвует в формировании структуры $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ для увеличения содержания фазы оксикарбоната висмута и уменьшении доли оксида висмута

свежеприготовленная смесь коллоидов была обработана углекислым газом. В образце ВТО_{CO₂} качестве основной фазы в структуре формируется оксикарбонат висмутила без примеси гидроксикарбоната и сохраняется металлический Bi (тригональная сингония, PDF#01-071-4643) в количестве 10%. Удельная поверхность образца составляет 63 м²/г. Согласно СЭМ, образец также представлен пластинчатыми образованиями (рис. 1г), которые собраны в агломераты. После отжига образец ВТО_{CO₂}₆₀₀ состоит только из монофазы $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (кубическая сингония, PDF#00-034-0097). Согласно СЭМ, морфология образца ВТО_{CO₂}₆₀₀ аналогична морфологии ВТО₆₀₀, представленной на рис. 1б. Отжиг образца также ведет к значительному сокращению удельной поверхности до < 1 м²/г.

Для оценки влияния содержания $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ на оптические и фотокаталитические свойства ВТО дополнительно был синтезирован образец с ббль-

Таблица 1. Фазовый состав, удельная поверхность и ширина запрещенной зоны исследуемых образцов

Образец	Фазовый состав		$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	E_g , эВ
	фаза	содержание, %		
ВТО	$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3^*$	85	103	3.39
	$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	15		2.95
ВТО_600	$\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$	85	<1	2.72
	$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	15		—
ВТО_hv	$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3^*$	93	24	3.24
	$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	7		—
ВТОhv_600	$\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$	93	<1	2.80
	$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	7		—
ВТО_СO ₂	$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	90	18	3.42
	Bi (метал.)	10		—
ВТО_СO ₂ _600	$\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$	100	<1	2.86
ВТхО	$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3^*$	85	10	3.41
	$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	15		2.95
ВТхО_600	$\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$	80	<1	2.76
	$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	20		—

* Вместе с оксикарбонатом висмута в образцах присутствует фаза гидроксикарбоната висмута $(\text{BiO})_4\text{CO}_3(\text{OH})_2$ в количестве 5–7%.

шим содержанием $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Для этого концентрация титана при синтезе была уменьшена в 2 раза и соотношение Bi : Ti составило 24 : 1. После сушки образец ВТхО также как и ВТО состоял из оксикарбоната висмута с примесью гидроксикарбоната висмута и $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Количество α -оксида увеличилось до 15%. После отжига в образце ВТхО_600 содержание $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ увеличивается до 20% (табл. 1). Увеличение содержания $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ при отжиге можно связать с тем, что при недостатке титана, часть разложившегося $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ идет на формирование структуры $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, а часть разлагается с формированием $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. В пользу данного предположения также свидетельствует исследование фазовых превращений при абляции висмута в воде [17].

На рис. 2а и 2б представлены спектры поглощения полученных образцов. Все исходные образцы имеют один ярко выраженный край полосы поглощения в области 350 нм, который можно отнести к поглощению карбонатов висмута с шириной запрещенной зоны от 3.14–3.45 эВ в зависимости от способа организации структуры [13]. В нашем случае рассчитанная ширина запре-

щенной зоны, оцененная для непрямозонного перехода, составила ~3.4 эВ (рис. 2а, вкладка). Для образцов ВТО и ВТхО в длинноволновой части спектра в области 400–450 нм поглощения наблюдается плечо, которое можно отнести к поглощению $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. α -оксид висмута, непрямозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны 2.85–3.00 эВ. В данном случае ширина запрещенной зоны $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ составила 2.95 эВ. После отжига (рис. 2б) в спектрах поглощения образцов присутствует только выраженный длинноволновый край полосы поглощения в области 400–450 нм, рассчитанная ширина запрещенной зоны образцов варьируется от 2.72–2.86 эВ для прямозонного перехода (рис. 2б, вкладка). Эта E_g соответствует титанату висмута со структурой $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$. Необходимо отметить, что ширины запрещенной зоны $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ и $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ близки, поэтому разделить их в спектре затруднительно. Можно предположить, что α -оксид приводит к размытию края полосы поглощения и появлению малоинтенсивного плеча в области 450 нм, для образцов ВТО_600 и ВТхО_600.

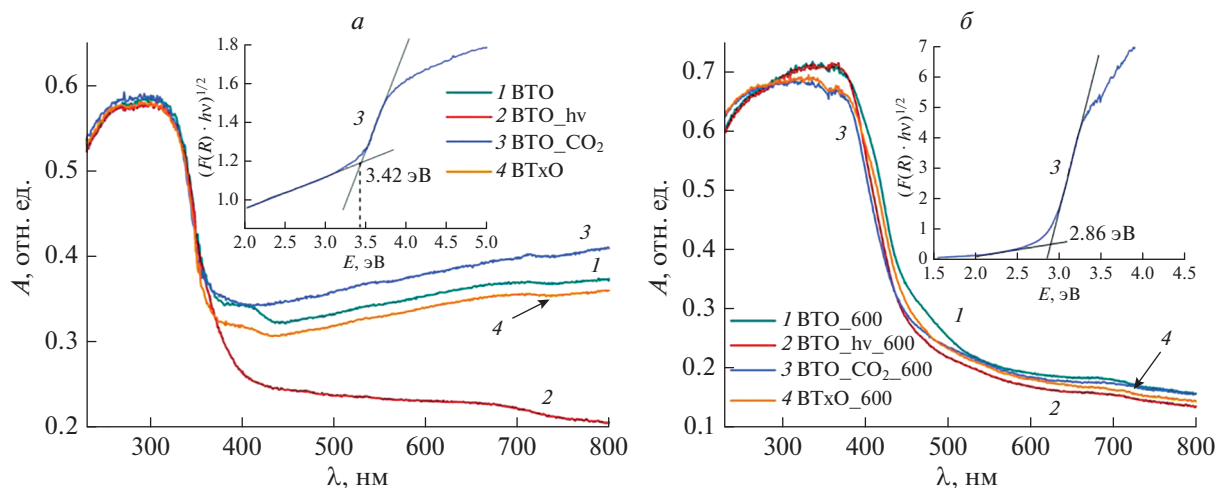


Рис. 2. Спектры поглощения исходных образцов (а) и образцов после отжига 600°C (б). На вставках пример расчета ширины запрещенной зоны по методу Тауца.

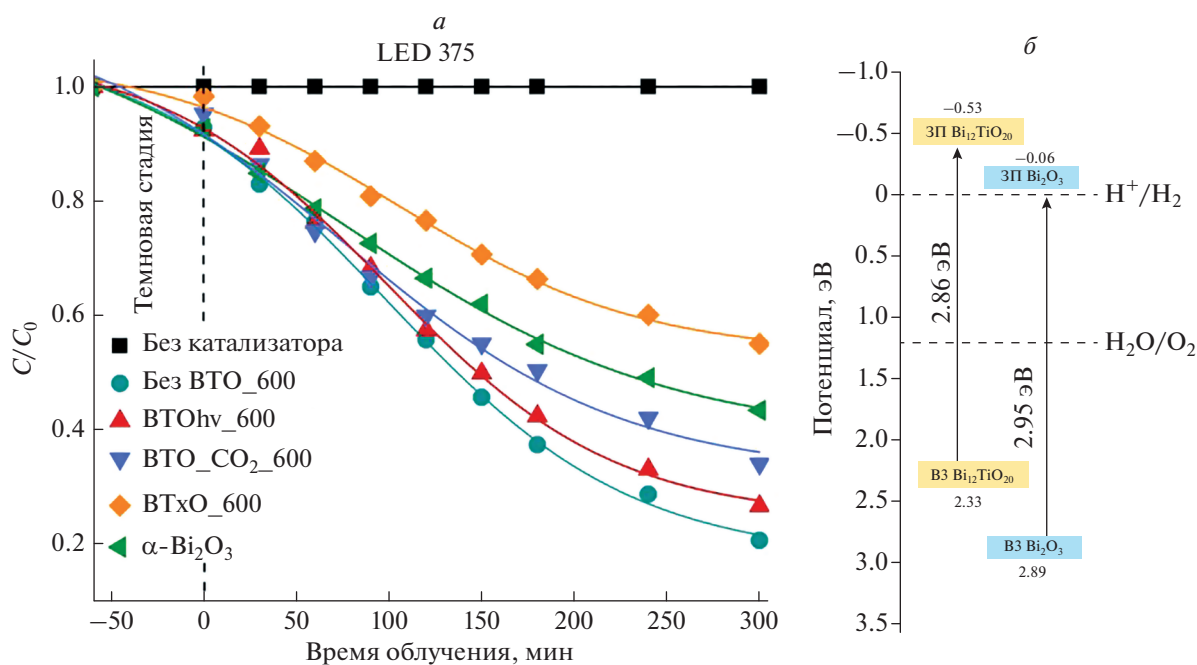


Рис. 3. Кинетические зависимости фотодегradации Родамина Б (а) и рассчитанное положение энергетических зон для $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ и $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (б).

Результаты исследования ФК активности полученных материалов представлены в виде кинетических кривых (рис. 3а) и констант скорости разложения Родамина Б (табл. 2). В отсутствие катализатора разложение Родамина Б при облучении не происходит. Образец $\text{BTO_CO}_2\text{_600}$ состоящий из монофазы $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ не показывает

высокой ФК активности и разрушает краситель на 67% за пять часов облучения ($k = 0.0035 \text{ мин}^{-1}$). Более эффективно фоторазложение красителя происходит на катализаторах, содержащих примесь $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ до 15%. Для образцов BTO_600 и BTOhv_600 , содержащих 7 и 15% $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, константы скорости разложения Родамина Б состав-

Таблица 2. Константы скорости фотораспада Родамина Б

Образец	k , мин ⁻¹
ВТО_СО ₂ _600	0.0035
ВТО_600	0.0043
ВТО _{hν} _600	0.0051
ВТ _х О_600	0.0018
α-Bi ₂ O ₃	0.0025

вили 0.0043 и 0.0051 мин⁻¹, соответственно. Увеличение ФК активности ВТО_600 и ВТО_{hν}_600 можно связать с формированием гетеропереходов II типа между Bi₁₂TiO₂₀ и α-Bi₂O₃ [18]. Основанием для данного предположения послужила теоретическая оценка положения валентной зоны и зоны проводимости согласно методике, представленной в [19–21]. С учетом экспериментально определенной по методу Тауца ширины запрещенной зоны (табл. 1), положение валентных зон и зон проводимости Bi₁₂TiO₂₀ и α-Bi₂O₃ (рис. 3б) близки к данным авторов [21]. Такой сформированный гетеропереход, относящийся ко II типу, благоприятен для разделения фотогенерированных носителей заряда и позволяет увеличивать эффективность ФК процесса [18]. Однако, при дальнейшем увеличении содержания α-Bi₂O₃ до 20% образец ВТ_хО_600 ФК активность образца значительно падает. Сам α-Bi₂O₃ также имеет невысокую ФК активность ($k = 0,0024$ мин⁻¹). Увеличение содержания α-Bi₂O₃ может уменьшить у поверхности площадь гетеропереходов II типа и/или увеличить число центров рекомбинации, что приведет к снижению ФК активности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние условий синтеза на структуру и морфологию титаната висмута, получаемого из индивидуальных коллоидов, синтезированных импульсной лазерной абляцией титана и висмута.

Показано, что дополнительное лазерное облучение коллоидов ведет к уменьшению площади удельной поверхности с 103 до 24 м²/г за счет укрупнения и агломерирования частиц и уменьшению содержания α-оксида висмута в образцах. Полностью избавиться от α-Bi₂O₃ помогает продувка свежеполученной смеси коллоидов углекислым газом. С другой стороны, увеличить количество α-Bi₂O₃ в конечном образце можно за счет уменьшения доли титана в образцах при синтезе.

Исследование ФК активности показало, что лучшую активность проявляют образцы, которые помимо фазы силленита Bi₁₂TiO₂₀ содержат до 15% α-Bi₂O₃ за счет формирования гетероструктуры между Bi₁₂TiO₂₀ и α-Bi₂O₃. Монофазный образец Bi₁₂TiO₂₀ и образец Bi₁₂TiO₂₀ с большим содержанием α-оксида висмута (20%) наименее активны при разложении Родамина Б.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-30026).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bubbarao E.C.* // Phys. Rev. 1961. V. 122. No. 3. P. 804.
2. *Fouskova A., Cross L.E.* // J. Appl. Phys. 1970. V. 41. No. 7. P. 1834.
3. *Chiang Y.M., Farrey G.W., Soukhovjak A.N.* // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 73. No. 25. P. 3683.
4. *Naciri Y., Hsini A., Ahdour A. et al.* // Chemosphere. 2022. V. 300. Art. No. 134622.
5. *Wei W., Dai Y., Huang B.B.* // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 5658.
6. *Subohi O., Kumar G.S., Malik M.M.* // Optik. 2013. V. 124. P. 2963.
7. *Xu S., Shangguan W., Yuan J. et al.* // Mater. Sci. Engin. B. 2007. V. 137. P. 108.
8. *Fang G., Wang L., Zhang G. et al.* // Ceram. Int. 2018. V. 44. Art. No. 16388.
9. *Mihailescu I.N., Caricato A.P.* Pulsed laser ablation: advances and applications in nanoparticles and nanostructuring thin films. Singapore: Jenny Stanford Publishing, 2018. 580 p.
10. *Zeng H., Du X.-W., Singh S.C. et al.* // Adv. Funct. Mater. 2012. V. 22. P. 1333.
11. *Shabalina A.V., Fakhrudinova E.D., Golubovskaya A.G. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2022. V. 575. Art. No. 151732.
12. *Fakhrudinova E.D., Shabalina A.V., Gerasimova M.A. et al.* // Materials. 2020. V. 13. Art. No. 2054.
13. *Cen W., Xiong T., Tang C. et al.* // Ind. Engin. Chem. Res. 2014. V. 53. Art. No. 15002.
14. *Dong F., Xiong T., Wang R. et al.* // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 6631.
15. *Izgaliev A.T., Simakin A.V., Shafeev G.A. et al.* // Quantum Electron. 2004. V. 34. No. 1. P. 47.
16. *Adams D.P., Murphy R.D., Saiz D.J. et al.* // Surf. Coat. 2014. V. 248. P. 38.
17. *Svetlichnyi V.A., Fakhrudinova E.D., Nazarova T.S. et al.* // Solid State Phenom. 2020. V. 312. P. 172.
18. *Wang Y., Wang Q., Zhan X. et al.* // Nanoscale. 2013. V. 5. P. 8326.
19. *Butler M.A., Ginley D.S.* // J. Electrochem. Soc. 1978. V. 125. P. 228.
20. *Nethercot Jr. A.H.* // Phys. Rev. Lett. 1974. V. 33. P. 1088.
21. *Wang L., Li H., Zhang S. et al.* // Solid State Sci. 2020. V. 100. Art. No. 106098.

Laser assisted synthesis of bismuth titanate $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ for application in photocatalysis**E. D. Fakhrutdinova^{a, *}, L. S. Egorova^a, V. A. Svetlichnyi^a**^a *National Research Tomsk State University, Tomsk, 634050 Russia*^{*}*e-mail: fakhrutdinovaed@gmail.com*

A technique of preparation mixed oxides of titanium and bismuth based on the pulsed laser ablation in a liquid method has been developed. The main synthesis conditions affecting the phase composition of materials are revealed, and a monophase with the $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ structure is obtained. The photocatalytic activity of materials during the photodecomposition of Rhodamine B under the action of LED radiation (375 nm) was studied.

УДК 535.37

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ АРАБИНОГАЛАКТАНА И РОДАМИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

© 2022 г. Е. В. Хименко^{1, *}, Е. А. Слюсарева¹, Н. Ю. Васильева¹, Н. В. Слюсаренко¹¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Сибирский федеральный университет”, Красноярск, Россия*E-mail: katrinfly@bk.ru

Поступила в редакцию 01.06.2022 г.

После доработки 15.06.2022 г.

Принята к публикации 22.06.2022 г.

Методом ионного обмена синтезированы новые водорастворимые супрамолекулярные комплексы из аммониевой соли сульфата арабиногалактана и родаминовых красителей. Стабильные флуоресцирующие комплексы обладают достаточным для визуализации квантовым выходом флуоресценции (10–20%). Молекулярное содержание полимера на два порядка превышает содержание красителя. Высокая концентрация функциональных сульфогрупп арабиногалактана позволяет использовать комплексы в системах доставки лекарств.

DOI: 10.31857/S0367676522100106

ВВЕДЕНИЕ

При связывании полимеров с белками, красителями, квантовыми точками и другими функциональными структурами расширяется спектр их практических приложений. Флуоресцентно-меченые полимеры применяют для маркирования, создания сенсоров [1], в системах доставки лекарств [2]. Кроме ковалентного связывания конъюгатов широко применяется нековалентное связывание (например, за счет водородных связей, электростатического взаимодействия и т.д.), характерное для супрамолекулярных систем [3]. Комплексы, полученные таким способом, могут быть чувствительны к изменению температуры, pH, ионной силы и др.

Целью работы было создание новых супрамолекулярных комплексов на основе полимера и двух флуоресцирующих красителей. В качестве основы комплекса мы использовали природный водорастворимый разветвленный полимер арабиногалактан, получаемый из лиственницы сибирской. Мембранотропные, иммуномодулирующие, антикоагулянтные и др. важные для медицины свойства этого полимера хорошо известны [4, 5]. Сульфатированный арабиногалактан (САГ) может быть структурирован в форме частиц в результате электростатического взаимодействия с катионным полимером [6, 7]. Для придания САГ флуоресцентных свойств мы впервые использовали родаминовые красители (родамин В и родамин 6G), обладающие необходимой для синтеза комплексов катионной природой, высоким кван-

товым выходом флуоресценции. Кроме того, эти красители имеют хорошо изученные стабильные оптические свойства в широком диапазоне pH [8]. Родаминовые красители как самостоятельные соединения и в составе систем широко применяются в качестве флуоресцентных зондов, сенсоров, в микроскопии сверхвысокого разрешения. Спектральные свойства синтезированных комплексов изучены методами адсорбционной, флуоресцентной, в том числе разрешенной во времени спектроскопии и сопоставлены со свойствами водных растворов красителей. Обсуждены механизмы межмолекулярного взаимодействия красителей с полимером.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалы

Супрамолекулярные комплексы были синтезированы из аммониевой соли сульфата арабиногалактана и родаминовых красителей – родамина В (9-(2-Carboxyphenyl)-6-(diethylamino)-N,N-diethyl-3H-xanthen-3-iminium chloride) и родамина 6G (9-[2-(Ethoxycarbonyl)phenyl]-N-ethyl-6-(ethylamino)-2,7-dimethyl-3H-xanthen-3-iminium), производства Sigma-Aldrich. Арабиногалактан (производства ООО “Химия древесины”, Иркутск, Россия), выделенный из древесины лиственницы сибирской (*Larix sibirica Ledeb.*) был сульфатирован по методике, описанной в [6]. Молярная масса арабиногалактана 17 кДа, содержание серы 8.5 и 14.2 мас. %

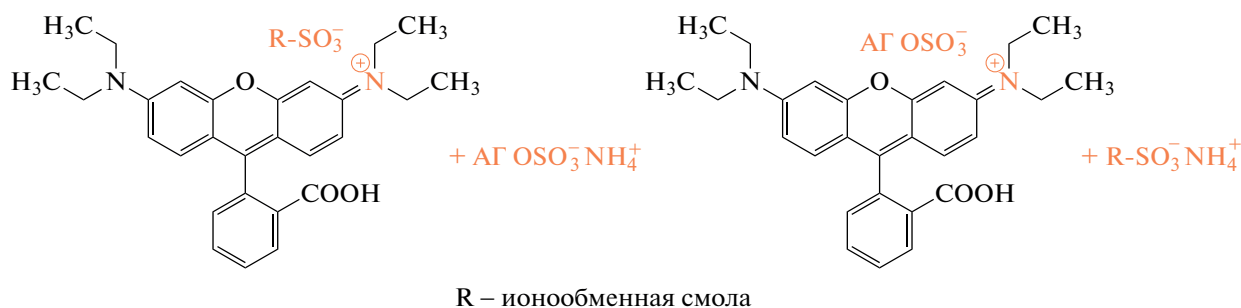


Рис. 1. Схема синтеза супрамолекулярного комплекса на примере родамина В.

для образцов с родамином В и родамином 6G соответственно.

Синтез супрамолекулярных комплексов

Синтез супрамолекулярных комплексов проводили согласно методике [9]. Синтез комплексов проводили ионным обменом катиона аммония в аммониевой соли сульфата арабиногалактана на катион родамина с использованием ионообменной смолы КУ-2-8. Схема синтеза супрамолекулярных комплексов (на примере сульфата арабиногалактана и родамина В) представлена на рис. 1. Для закрепления на катионите, находящемся в NH_4^+ -форме, родаминового красителя к 5 мл набухшего катионита добавляли 0.1 г соответствующего родаминового красителя, растворенного в 30 мл дистиллированной воды. Смесь перемешивали на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение 1 ч. Затем отделяли от модифицированного красителем катионита водный раствор. Модифицированный катионит многократно промывали порциями воды по 20–30 мл до бесцветных промывных вод. Далее к модифицированному катиониту добавляли 0.3 г САГ, растворенного в 20 мл дистиллированной воды и перемешивали на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение 30 мин. Водный раствор САГ с присоединенным к нему красителем отделяли от катионита фильтрованием. После этого водный раствор упаривали досуха при температуре 50–60°C, образовавшийся твердый остаток промывали порциями этанола до бесцветных промывных растворов.

Абсорбционные и флуоресцентные измерения

Спектры поглощения измерялись на спектрофотометре Lambda 35. Спектры флуоресценции измерялись на спектрофлуориметре Fluorolog 3-22 (Horiba Scientific, США) при возбуждении длинами волн 520 нм и 500 нм для родамина В и родамина 6G соответственно. Спектры были скоррек-

тированы на спектральную чувствительность ФЭУ и эффект реабсорбции.

Стационарная анизотропия флуоресценции определялась как [10]:

$$r = \frac{I_{\parallel} - GI_{\perp}}{I_{\parallel} + 2GI_{\perp}}, \quad (1)$$

где I_{\parallel} и I_{\perp} – интенсивности флуоресценции при вертикальной поляризации возбуждения и вертикальной и горизонтальной поляризации регистрируемого сигнала соответственно, G – фактор. Измерения анизотропии проводили в максимуме спектра испускания не менее 10 раз, данные усреднялись.

Спады флуоресценции измерялись с использованием спектрофлуориметра, оснащенного модулем DeltaHub (Horiba Scientific, США), работающего в режиме счета одиночных фотонов. Источником возбуждения служил импульсный лазерный диод NanoLED N-490 с максимумом 493 нм, работающий на частоте 100 МГц с длиной импульсов <1.3 нс. Процедуру деконволюции и анализ спадов флуоресценции проводили с помощью программного обеспечения DAS6 (Horiba Scientific, США) с использованием статистического критерия χ^2 . Спады интенсивности были сняты на длинах волн, соответствующих максимумам спектра флуоресценции и описаны суммой от одной до трех экспонент. Среднее время жизни τ было вычислено с учетом амплитудного вклада каждой временной составляющей.

Для всех измерений использовалась L-геометрия, стандартные кварцевые кюветы сечением 1 × 1 см. Измерения проводились при комнатной температуре.

Для спектральных измерений использовались водные растворы комплексов с максимальной концентрацией 5 мас. %. Более концентрированные растворы характеризовались значимым светорассеянием и повышенной вязкостью, и нами не исследовались.

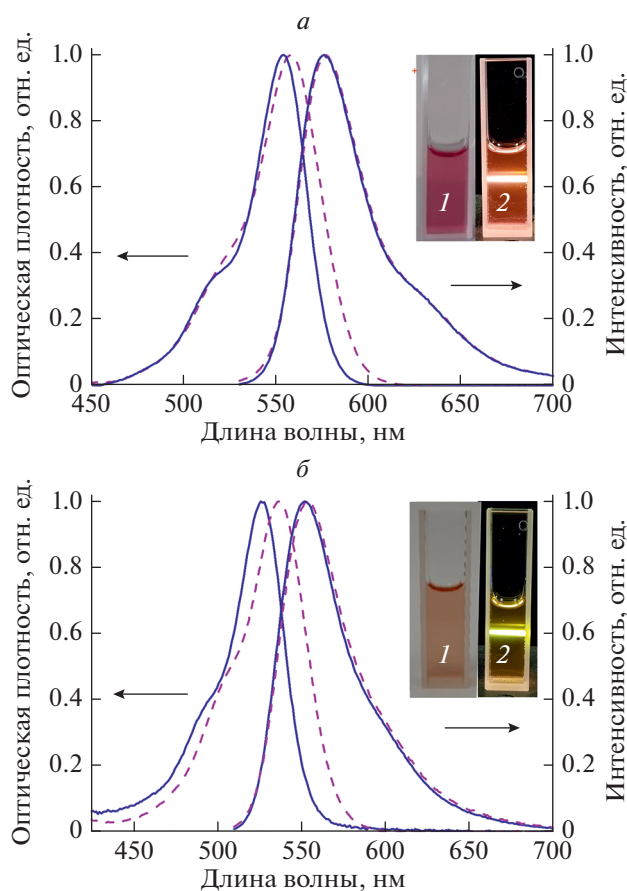


Рис. 2. Спектры поглощения и флуоресценции родамина В (а) и родамина 6G (б). Сплошная линия – водный раствор красителя, пунктирная линия – супрамолекулярный комплекс. Вставка: супрамолекулярный комплекс при дневном свете (1) и в темноте при возбуждении УФ-лазером (2).

Определение квантового выхода флуоресценции, радиационного времени жизни, коэффициента молярной экстинкции комплексов и размера излучателя

Квантовый выход флуоресценции комплексов (Φ) определяли относительным методом [11]. Измерения проводились при взаимной ориентации поляризатора и анализатора под “магическим углом” (57.4°) [10]. В качестве стандарта использовали водные растворы соответствующих родаминовых красителей. Для расчета радиационного времени жизни $\tau_{\text{рад}}$ использовалось соотношение:

$$\tau_{\text{рад}} = \frac{\langle \tau \rangle}{\Phi}. \quad (2)$$

Коэффициенты молярной экстинкции были рассчитаны из соотношения Стриклера–Берга [12]. Для оценки размера излучателя использовалось уравнение Перрена [10]:

$$\frac{r_0}{r} = 1 + \tau \frac{6kT}{\eta \pi D^3}, \quad (3)$$

где r_0 – предельное значение анизотропии, r – стационарная флуоресцентная анизотропия, k – константа Больцмана, τ – время жизни, D – гидродинамический диаметр молекулы излучателя, η – вязкость и T – температура.

Расчет стехиометрии комплексов

Молекулярное соотношение полимера и красителя в синтезированных комплексах рассчитано на основе спектрофотометрических измерений с учетом молекулярной массы арабиногалактана и молекулярных масс красителей.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры поглощения и флуоресценции

В результате синтеза были получены окрашенные водорастворимые комплексы из САГ с родамином В и родамином 6G. На рис. 2 представлены нормированные спектры поглощения и флуоресценции 1.25 мас. % водных растворов комплексов в сравнении с аналогичными характеристиками водных растворов красителей. Спектры поглощения красителей в составе супрамолекулярных комплексов отличаются от спектров водных растворов как по форме, так и по положению: максимумы сдвинуты в красную область на 4 и 11 нм для родамина В и родамина 6G соответственно (табл. 1). Спектры флуоресценции красителей, связанных с полимером, сохраняют форму и положение относительно аналогичных для водных растворов. Подобные закономерности наблюдались для концентраций растворов супрамолекулярных комплексов до 5 мас. %.

Квантовый выход, время жизни и анизотропия флуоресценции

Квантовый выход полимерных комплексов с красителями уменьшился относительно водных растворов соответствующих красителей, но остался достаточно высоким для визуализации. При более, чем двукратном различии квантовых выходов родамина 6G и родамина В (табл. 1), их значения для супрамолекулярных комплексов на их основе оказались близки (15–17%). Флуоресцентное время жизни родамина 6G в водном растворе превышает таковое для родамина В (табл. 1). Значения времени жизни для красителей после связывания с полимером изменились незначительно. Анизотропия флуоресценции родамина В и родамина 6G в составе супрамолекулярных комплексов увеличилась по сравнению с водными растворами красителей (табл. 1).

Таблица 1. Фотофизические свойства родаминовых красителей в воде и в составе супрамолекулярного комплекса (концентрация 1.25 мас. %)

Параметр	Водный раствор		Супрамолекулярный комплекс	
	Родамин В	Родамин 6G	Родамин В	Родамин 6G
Максимум спектра поглощения, нм	554 ± 1	526 ± 1	558 ± 1	537 ± 1
Максимум спектра флуоресценции, нм	576 ± 1	552 ± 1	576 ± 1	553 ± 1
Квантовый выход флуоресценции (φ), %	34 [13]	83 [14]	15 ± 2*	17 ± 2*
⟨τ⟩, нс	1.6	4.1	1.6	3.6
(χ ²)	(1.09)	(1.07)	(1.16)	(1.08)
Анизотропия (r)	0.03	0.01	0.04	0.05
τ _{рад} , нс	4.8**	4.6**	10.3**	21.1**
Молярный коэффициент экстинкции, М ⁻¹ · см ⁻¹	10.3 · 10 ⁴ [15]	8.1 · 10 ⁴ [16]	4.8 · 10 ⁴ ***	1.8 · 10 ⁴ ***
Стехиометрия комплекса (молекула полимера : молекула красителя)	—	—	1 : 120	1 : 130

* Рассчитано с помощью (2), ** рассчитано с помощью (3), ***рассчитано с помощью (4).

Молярный коэффициент экстинкции связанного с полимером красителя и стехиометрия комплекса

Существенные изменения молярного коэффициента экстинкции при связывании с полимером наблюдались для обоих красителей: коэффициент уменьшился в 2–4 раза. Таким образом, при связывании с полимером спектры поглощения красителей не только батохромно сдвигаются и изменяются по форме, но и уменьшаются по амплитуде. Такие закономерности характерны для красителей, связанных с полимерами [17].

Стехиометрическое соотношение молекул родаминовых красителей к молекулам арабиногалактана в составе супрамолекулярных комплексов составило 1 : 130 для родамина В и 1 : 120 родамина 6G. Эти отношения оцениваются как ~0.3% М. Аналогичное значение (~1% М) было получено в работе [18] для комплекса флуоресцеина и хитозана. Вследствие того, что большинство функциональных групп САГ не связаны с красителем, синтезированные супрамолекулярные комплексы могут быть использованы в системах доставки лекарственных средств.

Механизм тушения флуоресценции родаминовых красителей в составе супрамолекулярных комплексов

Анализ спектральных свойств красителей в составе комплексов, показал, что наибольшие изменения при связывании произошли с абсорбционными свойствами красителей. Из флуоресцентных свойств изменилась поляризация,

квантовый выход, а форма спектров флуоресценции и время жизни сохранились. Сравнение двух красителей показало, что свойства родамина 6G изменяются сильнее при связывании с полимером, чем свойства родамина В. Обсудим эти изменения с точки зрения межмолекулярных взаимодействий краситель-полимер и различия в химическом строении этих красителей.

Основным механизмом формирования супрамолекулярного комплекса из анионного полимера и катионного красителя является, предположительно, электростатический механизм. Относительная прочность образовавшейся связи подтверждается отсутствием флуоресценции этанола после промывки им данных комплексов. Для выяснения роли этого механизма мы экранировали заряд в комплексе путем добавления хлорида натрия, однако это не привело к разрушению комплекса. Это означает, что электростатический механизм не является единственным при формировании связи красителя и полимера. Основной механизм формирования комплекса не исключает наличия других механизмов: гидрофобного, образования водородных связей и т.д. Эти механизмы могут быть достаточно эффективными, чтобы связать краситель с полимером даже при одинаковом заряде взаимодействующих молекул. Например, в работе [19] обнаружено связывание катионного родамина 6G с полиэлектролитным комплексом на основе хитозана. Разделение вклада различных взаимодействий является достаточно сложной задачей.

Сохранение времени жизни и изменение спектра поглощения красителя при связывании с по-

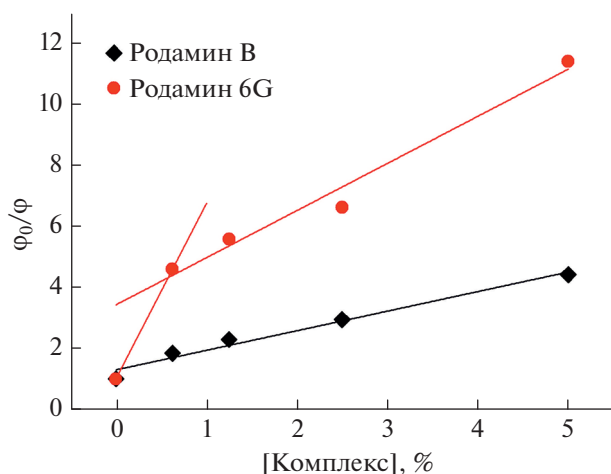


Рис. 3. Отношения квантовых выходов красителей в воде (ϕ_0) и супрамолекулярных комплексов (ϕ) в зависимости от массовой концентрации комплексов.

лимером однозначно относит наблюдаемое тушение флуоресценции красителей к статическому механизму [10]. Основным механизмом тушения флуоресценции является формирование нефлуоресцирующего комплекса в результате межмолекулярных взаимодействий красителей и полимера, описанных выше. Дополнительно можно утверждать, что димеризация красителей маловероятна, поскольку в этом случае наблюдался бы гипсохромный сдвиг спектров поглощения красителей [20].

На рис. 3 показано отношение квантовых выходов красителя в составе супрамолекулярных комплексов в зависимости от их концентрации. Для родамина В характерна линейная зависимость в координатах Штерна–Фольмера. Для родамина 6G линейность наблюдается не на всем участке: квантовый выход сильнее падает в составе супрамолекулярных систем на начальных концентрациях.

При связывании красителя с полимером происходит изменение анизотропии флуоресценции (табл. 1). С помощью формулы (3) был оценен размер излучателя. Для водных растворов он составил примерно 1.1 нм, что соответствует размеру молекул обоих красителей. Для супрамолекулярных комплексов размер излучателя увеличивается до 1.2–1.5 (с родамином В) и 1.6–1.8 нм (с родамином 6G). Эти величины не достигают размера молекулы арабиногалактана (~4 нм), что говорит о нежесткой связи молекулы флуорофора с молекулой полимера и ее подвижности в пределах области связывания. Другой причиной изменения анизотропии, помимо увеличения размера излучателя, может быть изменение вязкости растворителя. Как показали наши результаты, изменение концентрации комплекса в пределах по-

рядка (от 0.5 до 5%) приводит к изменению анизотропии флуоресценции родамина 6G в составе комплекса на 20%, а родамина В на 40%.

Причину разного поведения зависимостей на рис. 5 для двух красителей следует искать в их разном химическом строении. Родамин В и родамин 6G в исследованных растворах находятся в форме цвиттер-иона и катиона соответственно, а также родамин 6G имеет в своем составе метильную группу. Это, вероятно, усиливает гидрофобное взаимодействие родамина 6G с САГ [21] и способствует формированию более жесткой связи родамина 6G с полимером по сравнению с родамином В.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы водорастворимые супрамолекулярные комплексы на основе сульфата арабиногалактана и родаминовых красителей (родамин В и родамин 6G) со стехиометрическим соотношением краситель:полимер около 1 : 100. Диапазон полученных значений квантовых выходов флуоресценции составил 10–20%. Показано, что нежесткая связь красителя с полимером может формироваться при реализации нескольких межмолекулярных механизмов, среди которых вероятными являются электростатический и гидрофобный механизмы. Статическое тушение флуоресценции красителей в составе комплекса зависит от концентрации комплексов и происходит в результате формирования нефлуоресцирующего комплекса в основном состоянии. Значения квантовых выходов флуоресценции и стехиометрические соотношения полученных супрамолекулярных комплексов позволяют использовать их для флуоресцентных исследований, а также для создания систем доставки лекарственных средств.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проекты № FSRZ-2020-0008 и МК-995.2022.1.2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yang T.X., Zuo Y.J., Zhang Y. et al. // Spectrochim. Acta A. 2019. V. 216. P. 207.
2. Trubitsyn G., Nguyen V.N., Di Tommaso C. et al. // Eur. J. Pharm. Biopharm. 2019. V. 142. P. 480.
3. Lim S., Kuang Y., Ardon H.A.M. // Front. Chem. 2021. V. 9. Art. No. 723111.
4. Бабкин В.А., Неворова Н.А., Медведева Е.Н. и др. // Химия растит. сырья. 2015. № 2. С. 29; Babkin V.A., Neverova N.A., Medvedeva E.N. et al. // Russ. J. Bioorg. Chem. 2016. V. 42. No. 7. P. 707.
5. Qin L., He M., Yang Ya. et al. // Carbohydr. Polym. 2020. V. 242. Art. No. 116394.
6. Slyusarenko N.V., Vasilyeva N.Y., Kazachenko A.S. et al. // Polym. Sci. Ser. B. 2020. V. 62. No. 3. P. 272.

7. *Slyusarenko N., Gerasimova M., Atamanova M. et al.* // *Colloids Surf. A Physicochem. Engin. Asp.* 2021. V. 610. Art. No. 125731.
8. *Mchedlov-Petrosyan N.O., Kukhtik V.I., Alekseeva V.I.* // *Dyes Pigments.* 1994. V. 24. P. 11.
9. *Васильева Н.Ю., Хименко Е.В., Слюсарева Е.А. и др.* Способ получения флуоресцентных производных арабиногалактана. Патент РФ № 2768707. 2022.
10. *Lakowicz J.R.* Principles of fluorescence spectroscopy. New York: Springer Science & Business Media, 2006. 954 p.
11. *Williams A.T.R., Winfield S.A., Miller J.N.* // *Analyst.* 1983. V. 108. P. 1067.
12. *Strickler S.J., Berg R.A.* // *J. Chem. Phys.* 1962. V. 37. P. 814.
13. *Gaigalas A.K., Wang L.* // *J. Res. NIST.* 2008. V. 113. P. 17.
14. *Würth C., Gonzalez M.G., Niessner R. et al.* // *Talanta.* 2012. V. 90. P. 30.
15. *Lopez Arbeloa F., Lopez Arbeloa T., Tapia Estevez M.J., Lopez Arbeloa I.* // *J. Phys. Chem.* 1991. V. 95. P. 2203.
16. *Paula P.K., Hussain S.A., Bhattacharjee D. et al.* // *Chin. J. Chem. Phys.* 2011. V. 24. No. 3. P. 348.
17. *Slyusareva E., Gerasimova M., Plotnikov A., Szykh A.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2014. V. 417. P. 80.
18. *Hidalgo T., Gimenez-Marques M., Bellido E. et al.* // *Sci. Rep.* 2017. V. 7 Art. No. 43099.
19. *Slyusareva E., Gerasimova M., Slabko V. et al.* // *Chem. Phys. Chem.* 2015. V. 16. No. 18. P. 3997.
20. *Reisch A., Klymchenko A.S.* // *Small.* 2016. V. 12. No. 15. P. 1968.
21. *Shen K., Gondal M.A.* // *J. Saudi Chem. Soc.* 2017. V. 21. Suppl. 1. P. S120.

Spectral properties of the supramolecular complexes of arabinogalactan with rhodamine dyes

E. V. Khimenko^{a, *}, E. A. Slyusareva^a, N. Yu. Vasilyeva^a, N. V. Slyusarenko^a

^a Siberian Federal University, Krasnoyarsk, 660041 Russia

*e-mail: katrinfly@bk.ru

New water-soluble supramolecular complexes of the ammonium salt of arabinogalactan sulfate with rhodamine dyes have been synthesized by ion exchange. The stable fluorescent complexes exhibit a sufficient for visualization fluorescence quantum yield (10–20%). The molecular content of the anionic polymer is higher than one of the cationic dye by two orders of magnitude. The high concentration of functional groups of arabinogalactan sulfate make it possibly the application of the complexes for a drug delivery.

УДК 535.37:53.043

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И ТУШЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ РАБОЧИХ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В НЕЛИНЕЙНЫХ ОБЪЕМНЫХ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЯ $KCl-TiNO_3$

© 2022 г. Е. А. Протасова¹, А. Л. Ракевич¹, Е. Ф. Мартынович¹, *¹Иркутский филиал федерального государственного бюджетного учреждения науки Института лазерной физики Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск, Россия

*E-mail: femto@bk.ru

Поступила в редакцию 01.06.2022 г.

После доработки 15.06.2022 г.

Принята к публикации 22.06.2022 г.

Исследуемый нелинейный фотографический материал обладает хорошей термической устойчивостью рабочих центров окраски, формирующих в нем изображение и обеспечивающих его люминесцентную визуализацию, а внутрицентровое термическое тушение люминесценции при комнатной температуре еще не развито.

DOI: 10.31857/S0367676522100167

ВВЕДЕНИЕ

Недавно были запатентованы нелинейные объемные фотографические среды с люминесцентной визуализацией изображений на основе кристаллов $KCl-TiNO_3$ [1]. Это функциональные материалы, предназначенные для реализации люминесцентных методов исследования взаимодействия интенсивного лазерного излучения с прозрачными средами. Такие материалы свободно пропускают лазерное излучение малой интенсивности, а при высокой интенсивности в них происходят процессы образования люминесцирующих дефектов, в частности, центров окраски. Пространственное распределение концентраций этих центров отражает распределение напряженности лазерных полей во время взаимодействия света и вещества. При высоких интенсивностях лазерного излучения в веществе большую роль играют эффекты самовоздействия, такие как самофокусировка, филаментация и другие. Они радикально изменяют исходное распределение светового поля в среде. Физические закономерности взаимодействия света и вещества, определяющие особенности пространственного распределения характеристик светового поля, могут экспериментально исследоваться с помощью нелинейных объемных фотографических материалов с люминесцентной визуализацией индуцированных в них объемных изображений. Известны подобные материалы на основе кристаллов и оптических керамик фторида лития [2–5]. В этих работах

исследовано пространственное распределение следов множественных филаментов, сформировавшихся в среде от единичного фемтосекундного лазерного импульса. Развиваемые здесь методы позволяют экспериментально определять общее число лазерных филаментов, индуцированных одним импульсом определенной энергии, измерять дистанции их самофокусировки, диаметры и длины индуцированных следов и исследовать динамику их эволюции при продолжении облучения. В [6] исследован характер филаментации фемтосекундного лазерного излучения при построчном пошаговом двумерном сканировании прозрачных образцов нелинейного фотографического материала из фторида лития в форме параллелепипеда. В [7] такой материал был впервые применен для исследования взаимодействия световой пули с конденсированной средой. Показано, что одиночный лазерный филамент индуцирует в среде продольное периодическое распределение концентрации люминесцирующих центров окраски. Причиной этого было периодическое изменение амплитуды однопериодного волнового пакета вследствие разности фазовой и групповой скоростей. Эта методика исследования взаимодействия световых пульс с кристаллическими средами была затем успешно использована в последующих работах [8–11].

В [12] был применен подобный функциональный материал на основе анизотропного одноосного кристалла фторида магния для изучения

пространственного распределения концентрации центров окраски, индуцированных филаментами когерентных пар фемтосекундных лазерных импульсов, компоненты которых распространяются по одному и тому же пути с разными скоростями. Показано, что реализуемое в таких экспериментах распределение концентрации индуцированных люминесцирующих центров несет информацию о механизмах нелинейной межзонной фотоионизации кристаллического вещества лазерным излучением.

Успешное применение ряда кристаллических, керамических и стеклообразных материалов, в которых под действием интенсивного лазерного излучения образуются люминесцирующие квантовые системы, для разработки и реализации высокочувствительных люминесцентных методов исследования механизмов взаимодействия света и вещества свидетельствует о формировании нового класса функциональных материалов с общим названием “Нелинейные объемные фотографические среды с люминесцентной визуализацией изображений”. Такие материалы востребованы для применения в научной фотографии. Кроме того, они могут успешно использоваться для изготовления оптических носителей для лазерной записи визуальной или цифровой информации с помощью формирования пикселей на поверхности или вокселей в объеме носителя [13].

Известных функциональных материалов описанного класса немного, каждый из них характеризуется своим комплексом оптических, тепловых, механических и других свойств. Для разработки новых методов и методик их применения требуется более широкий круг таких сред с разнообразными характеристиками, в частности, с различной степенью нелинейности взаимодействия с лазерным излучением. В [1] кратко описан новый подобный функциональный материал на основе соединения $KCl-TiNO_3$ с люминесцентной визуализацией в зеленой области спектра. Задача данной работы состояла в более подробном изучении свойств этого материала. В основном исследовались тепловые свойства этого материала, такие как термическая устойчивость и термическое тушение люминесценции рабочих центров окраски, создаваемых лазерным излучением. Впервые люминесцирующие центры окраски в кристаллической среде названного состава, облученной жесткой радиацией, исследовались в работе [14] и затем – в статье [15].

ЭКСПЕРИМЕНТ

Исследования проведены с кристаллами хлорида калия, выращенного из расплава с массовой долей 2% примеси азотнокислого таллия $TiNO_3$. Исследовались кристаллические пластинки, вы-

колотые по плоскостям спайности из выращенного монокристалла. Для создания в них люминесцирующих рабочих центров образцы облучались излучением титан-сапфирового лазера с диаметром луча ~ 1.3 мм, с длиной волны 950 нм, энергией импульсов 1 мДж, длительностью импульсов 50 фс, с частотой следования импульсов 10 Гц, время облучения 5 с. Для обнаружения образовавшихся в кристалле при облучении рабочих центров окраски их люминесценция возбуждалась излучением пикосекундного диодного лазера с длиной волны 405 нм, входящего в состав использованного в экспериментах конфокального сканирующего люминесцентного микроскопа с временным разрешением MicroTime 200, работающего в режиме время-коррелированного счета фотонов. Спектры люминесценции записывались с помощью спектрофлюориметра Ocean Optics QE65000, входящего в состав микроскопа. Измерения спектров, а также кинетики фотолюминесценции облученных образцов проведены в диапазоне температур 78–500 К. Для этого использовался криостат Microstat N, интегрированный в состав микроскопа MicroTime 200. Кинетические зависимости нарастания и затухания интенсивности люминесценции при пикосекундном лазерном возбуждении разлагались на отдельные временные компоненты с помощью программных средств микроскопа. Измерялись амплитуды интенсивности люминесценции временных компонентов и величины постоянных времени их затухания.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены спектры фотолюминесценции облученных кристаллов при различных температурах. Видно, что в спектрах присутствует основная полоса люминесценции рабочих центров окраски, максимум которой в зависимости от температуры перемещается от ~ 535 до 555 нм. Кроме того, уже при комнатной и более низких температурах регистрируется дополнительная полоса в виде длинноволнового крыла с максимумом ~ 700 –720 нм. Для более детального анализа свойств люминесценции при всех температурах, при которых измерялись спектры, были также измерены кинетические кривые. Программное разложение измеренных временных зависимостей показало наличие двух основных наносекундных временных компонентов люминесценции J_1 и J_2 . При комнатной температуре величины постоянных времени их затухания были следующими: $\tau_1 = 5.1$ и $\tau_2 = 28$ нс при погрешностях измерения не превышающих 10 процентов. При этом интегральная по времени светосумма второго, более длительного, компонента J_2 в 5.8 раз превышала светосумму первого компонента J_1 . С повышением температуры доля компонента J_1 еще более

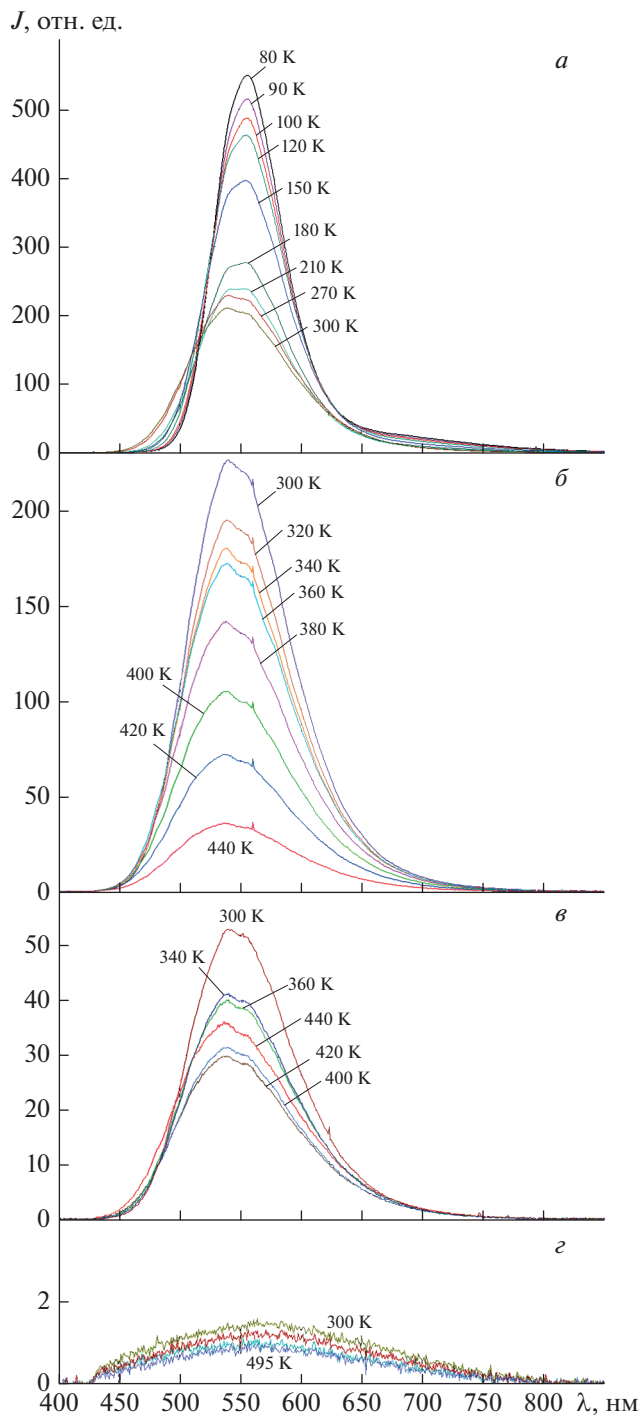


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции, возбуждаемой пикосекундными импульсами лазерного излучения с длиной волны 405 нм при различных температурах: изменение спектров при нагреве от 80 К до комнатной температуры 300 К (а); изменение спектров при нагреве от комнатной температуры до 440 К (б); изменение спектров при обратном ходе температуры (при охлаждении) от 440 до 300 К (в); спектр остаточного свечения при 495 К и его изменение при нагреве до комнатной температуры (г).

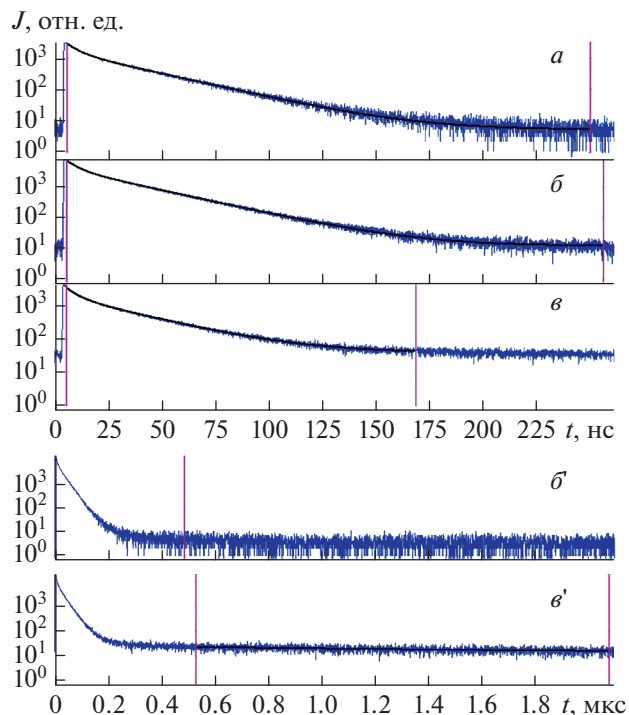


Рис. 2. Кинетика нарастания и затухания люминесценции в различных спектральных интервалах при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 405 нм: 480–520 (а); 560–620 (б и б'); >665 нм (в и в'). Кривые б' и в' записаны при более медленной развертке по сравнению с кривыми б и в.

снижалась. При 400 К отношение светосумм достигло значения 13. Таким образом, временной компонент J_2 был преобладающим.

Первоначальное предположение, что эти компоненты связаны, соответственно, с двумя спектральными полосами, наблюдаемыми на рис. 1а, не подтвердилось при измерении соотношения амплитуд этих компонентов, измеренных в различных спектральных интервалах. Этот эксперимент был проведен при температуре 300 К. Соответствующие кинетические кривые для обозначенных спектральных интервалов, выделенных специальными светофильтрами, представлены на рис. 2. Вначале из этих кинетических кривых были выделены временные компоненты J_1 и J_2 и измерены их амплитуды A_1 и A_2 . Затем были вычислены отношения этих амплитуд для различных спектральных интервалов. Полученные результаты представлены в табл. 1.

В пределах погрешности измерений отношения амплитуд компонентов J_1 и J_2 во всех спектральных интервалах совпадают. Это означает, что у них одинаковые спектры люминесценции, т.е. один и тот же квантовый переход отвечает за излучение обоих этих временных компонентов. Наличие двух временных компонентов с одина-

ковой спектральной полосой люминесценции в этом случае объясняется существованием дополнительных возбужденных уровней в данном центре и внутрицентральной передачей энергии между ними. На рис. 3 показаны температурные зависимости постоянных времени затухания τ_1 и τ_2 . Вид этих зависимостей свидетельствует о том, внутрицентральной температурное тушение люминесценции в интервале от 80 до 300 К не существенно.

Сопоставляя между собой кинетические кривые *a*, *b* и *в* на рис. 2, можно заметить, что в затухании люминесценции имеется еще один более длительный компонент люминесценции J_3 . Наибольшую интенсивность он имеет для люминесценции в спектральной области выше 665 нм (кривая *в*). На том же рисунке 2 представлены кинетические кривые для спектральных областей 560–620 и >665 нм, обозначенные символами *b'* и *в'*, записанные в более широком временном диапазоне по сравнению с кривыми *b* и *в*. На кривой *в'* в области от 0.2 до 2.0 мкс можно отчетливо наблюдать затухание более длительного компонента. Его временная константа затухания равна 1.8 мкс. Очевидно, что он связан с длинноволновой спектральной полосой с максимумом в области 700–720 нм (спектры *a* на рис. 1).

Данные, представленные на рис. 1, показывают, что интенсивность люминесценции существенно зависит от температуры. При нагреве от 80 до 440 К интенсивность изменяется от 550 до 35 относительных единиц, т.е. более чем в 15 раз. Причины таких изменений могут быть разными. В частности, могут происходить процессы внутрицентрального тушения за счет безызлучательных переходов, вероятность которых зависит от температуры. Кроме того, сами люминесцирующие центры при нагреве могут разрушаться. Наконец, при изменении температуры меняются формы спектральных полос поглощения исследуемых и сопутствующих центров, в результате чего изменяется доля поглощаемого исследуемыми центрами монохроматического возбуждающего лазерного излучения. Чтобы выяснить вклад различных механизмов в температурную зависимость интенсивности люминесценции рабочих центров окраски, мы исследовали такие зависимости при прямом и обратном направлениях изменения температуры, т.е. при нагреве и охлаждении. Так, на рис. 1*б* при температуре 440 К нагрев кристалла был остановлен и кристалл начал охлаждаться. Записанные при этом охлаждении спектры показаны на рис. 1*в*. Обращает на себя внимание экспериментальный факт, состоящий в том, что следующий записанный при более низкой температуре 420 К спектр имел меньшую интенсивность, чем при температуре 440 К. Это обусловлено тем, что за интервал времени между записями этих спектров происходило температурное разруше-

Таблица 1. Отношения амплитуд интенсивности временных компонентов люминесценции в различных спектральных интервалах

Спектральная область люминесценции, нм	Отношения A_1/A_2
480–520	0.89
560–620	0.90
>665	0.91

ние центров. Следовательно, по крайней мере при 440 К, центры уже неустойчивы, хотя их время жизни еще значительное. Следующие, записанные при более низких температурах 400, 360 К и т.д., уже показывают некоторый рост интенсивности люминесценции. Вместе с тем, интенсивность при обратном ходе температуры оказывается значительно ниже, чем при прямом. Например, при 300 К в ходе нагрева интенсивность была 230 отн. ед. (рис. 1*б*), тогда как при обратном ходе — лишь 54 отн. ед. (рис. 1*в*). Этот результат свидетельствует о том, что снижение интенсивности люминесценции при нагреве в области выше 400 К обусловлено не столько тушением люминесценции за счет безызлучательных переходов, сколько снижением концентрации центров, вследствие их температурной неустойчивости. Данные, представленные на рис. 1*г* показывают, что нагрев образцов до температуры 495 К практически полностью разрушает исследуемые центры окраски. После этого охлаждения до 300 К не приводит к восстановлению люминесценции рабочих центров. Спектр и время затухания слабого остаточного свечения (рис. 1*г*) не соответствуют характеристикам люминесценции рабочих центров.

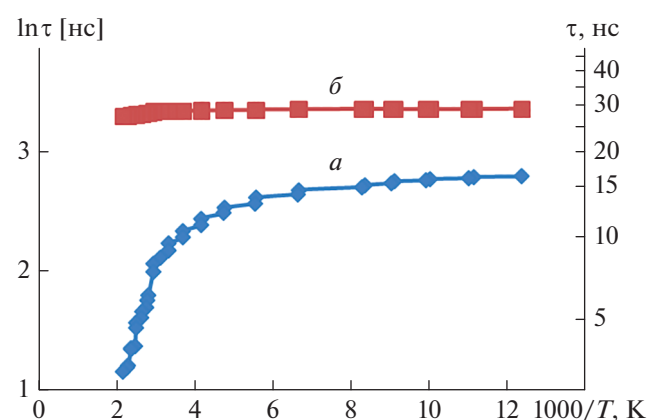


Рис. 3. Температурные зависимости постоянных времени затухания τ_1 и τ_2 двух основных временных компонентов люминесценции: τ_1 (*a*) и τ_2 (*b*).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основная полоса зеленого свечения рабочих центров окраски нового нелинейного объемного фотографического материала на основе соединения KCl-TiNO_3 , используемая для визуализации изображений, содержит два временных компонента наносекундной длительности. При комнатной температуре постоянные времени их затухания равны 5.1 и 28 нс.

Измерены температурные зависимости величин временных констант затухания люминесценции этих центров в диапазоне температур 80–465 К. Показано, что процессы термического разрушения рабочих центров начинаются выше 400 К. Они развиваются более быстро, чем процессы внутрицентрового тушения люминесценции, обусловленные безызлучательными переходами.

Таким образом, исследуемый материал, как и фторид лития, обладает хорошей термической устойчивостью рабочих центров окраски, формирующих в нем изображение и обеспечивающих его визуализацию, а термическое тушение люминесценции при комнатной температуре еще не развито. Полезным отличием этого материала, по сравнению с фторидом лития, является более низкая степень нелинейности межзонной фотоионизации, поскольку ширина зоны запрещенных энергий у хлорида калия существенно меньше. Применение фотографических материалов с разной степенью нелинейности и с разным комплексом других свойств дает новые возможности для исследования взаимодействия интенсивного лазерного излучения с веществом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мартынович Е.Ф.* Нелинейный фотографический люминесцентный материал. Пат. РФ № 2758567. 2021.
2. *Мартынович Е.Ф., Глазунов Д.С., Григорова А.А. и др.* // Опт. и спектроск. 2008. Т. 105. № 3. С. 380; *Martynovich E.F., Glazunov D.S., Grigorova A.A. et al.* // Opt. Spectrosc. 2008. V. 105. No. 3. P. 348.
3. *Мартынович Е.Ф., Кузнецов А.В., Кирпичников А.В. и др.* // Квант. электрон. 2013. Т. 43. № 5. С. 463; *Martynovich E.F., Kuznetsov A.V., Kirpichnikov A.V. et al.* // Quant. Electronics. 2013. V. 43. No. 5. P. 463.
4. *Martynovich E.F., Dresviansky V.P., Kuznetsov A.V. et al.* // Laser Phys. 2014. V. 24. No. 7. Art. No. 074001.
5. *Мартынович Е.Ф., Дресвянский В.П., Войтович А.П., Багаев С.Н.* // Квант. электрон. 2015. Т. 45. № 10. С. 953; *Martynovich E.F., Dresvyanskiy V.P., Voitovich A.P., Bagayev S.N.* // Quantum Electron. 2015. V. 45. No. 10. P. 953.
6. *Martynovich E.F., Dresvyansky V.P., Rakevich A.L. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2019. V. 114. No. 12. Art. No. 121901.
7. *Chekalin S.V., Kompanets V.O., Kuznetsov A.V. et al.* // Laser Phys. Lett. 2016. V. 13. No. 6. Art. No. 065401.
8. *Zaloznaya E., Kompanets V., Savvin A. et al.* // Laser Phys. Lett. 2022. V. 19. Art. No. 075402.
9. *Кузнецов А.В., Дормидонов А.Е., Компанец В.О. и др.* // Квант. электрон. 2021. Т. 51. № 8. С. 670; *Kuznetsov A.V., Dormidonov A.E., Kompanets V.O. et al.* // Quantum Electron. 2021. V. 51. No. 8. P. 670.
10. *Дормидонов А.Е., Залозная Е.Д., Кандидов В.П. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 2022. Т. 115. № 1–2 (1). С. 15.
11. *Kandidov V.P., Zaloznaya E.D., Dormidonov A.E. et al.* // Quantum Electron. 2022. V. 52. No. 3. P. 233.
12. *Martynovich E.F., Lazareva N.L., Zilov S.A.* // J. Luminescence. 2021. V. 234. Art. No. 117989.
13. *Martynovich E.F., Chernova E.O., Dresvyansky V.P. et al.* // Opt. Laser Technol. 2020. V. 131. Art. No. 106430.
14. *Смольская Л.П.* // Укр. физ. журн. 1987. Т. 32. № 3. С. 387.
15. *Пензина Э.Э., Зилов С.А., Смоленская Л.П.* // Опт. и спектроск. 1991. Т. 71. № 4. С. 621; *Penzina E.E., Zilov S.A., Smolskaya, L.P.* // Opt. Spectrosc. 1991. V. 71. No. 4. P. 357.

Thermal stability and luminescence quenching of working color centers in nonlinear volume photographic materials based on the KCl-TiNO_3 compound

E. A. Protasova^a, A. L. Rakevich^a, E. F. Martynovich^{a,*}

^a*Irkutsk Branch of the Institute of Laser Physics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, 664033 Russia*

**e-mail: femto@bk.ru*

The studied nonlinear photographic material has good thermal stability of working color centers that form an image in it and ensure its luminescent visualization, and thermal quenching of luminescence at room temperature is not developed, as evidenced by the course of temperature dependences of the luminescence lifetime.

УДК 535.14:535.34

НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК PbS И Ag₂S, ПАССИВИРОВАННЫХ 2-МЕРКАПТОПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

© 2022 г. А. И. Звягин¹*, Т. А. Чевычелова¹, К. С. Чирков¹, М. С. Смирнов¹, О. В. Овчинников¹¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Воронежский государственный университет”, Воронеж, Россия

*E-mail: andzy92@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.06.2022 г.

После доработки 15.06.2022 г.

Принята к публикации 22.06.2022 г.

С помощью методики Z-сканирования исследован нелинейно-оптический отклик гидрофильных коллоидных квантовых точек PbS (со средним размером 2.2 нм) и Ag₂S (2.9 нм), пассивированных 2-меркаптопропионовой кислотой, на длинах волн 355 и 532 нм при длительности импульсов 10 нс Nd³⁺:YAG лазера. Для обоих длин волн коллоидные растворы исследованных квантовых точек демонстрируют нелинейную рефракцию – дефокусировку. Обнаружен насыщающийся характер зависимости коэффициента нелинейного поглощения от интенсивности лазерного излучения. Установлено, что за оба нелинейно-оптических эффекта отвечают локализованные состояния, например центр рекомбинационной люминесценции.

DOI: 10.31857/S036767652210026X

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время наблюдается стабильный интерес к исследованиям нелинейно-оптических свойств и квантово-размерного эффекта для полупроводниковых квантовых точек (КТ) [1–7], что определяется возможностями легкой настройки как линейных (спектральных), так и нелинейных параметров (коэффициент нелинейной рефракции и поглощения). Дополнительного управления перечисленными параметрами удается достичь, осуществляя гибридную ассоциацию КТ, например, с молекулами органических красителей или плазмонными наночастицами [8–11], что определяется обменом электронными возбуждениями между компонентами ассоциатов.

Особое место среди материалов для КТ занимают полупроводники нестехиометрических соединений, таких как PbS, Ag₂S, CdS и т.д. Благодаря склонности к нестехиометрии таких соединений в КТ формируется высокая концентрация локализованных состояний, которые могут участвовать в формировании оптических нелинейностей “накопительного” характера [8, 9, 11–14]. Особенно эффективны “накопительные” нелинейности для наносекундных длительностей лазерных импульсов, имеющих заметно более низкую интенсивность по сравнению с пико- и фемтосекундными импульсами. Несмотря на то, что нелинейно-оптические свойства квантовых то-

чек PbS и Ag₂S рассмотрены в заметном количестве работ [2, 7, 12, 15–18] в поле наносекундных, пикосекундных, фемтосекундных лазерных импульсов, а также при непрерывном возбуждении, к настоящему моменту времени отсутствует единая точка зрения о механизмах фотопроцессов, определяющих нелинейно-оптический отклик в КТ из нестехиометрических соединений.

В данной работе представлены результаты исследований нелинейно-оптического отклика гидрофильных КТ PbS/2-МПА средним размером 2.2 нм и КТ Ag₂S/2-МПА средним размером 2.9 нм, методом Z-сканирования на длинах волн 532 и 355 нм в поле наносекундных лазерных импульсов. Показано, что нелинейное поглощение и нелинейная рефракция определяются локализованными состояниями в КТ.

СИНТЕЗ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Коллоидные КТ PbS/2-МПА синтезировали в воде. В качестве пассиватора использовалась 2-меркаптопропионовая кислота (2-МПА), источника серы – Na₂S, прекурсора свинца – Pb(NO₃)₂. В раствор Pb(NO₃)₂, при постоянном перемешивании, вливалась 2-МПА и повышался pH до 11. Далее вносили в реактор раствор Na₂S. Моляр-

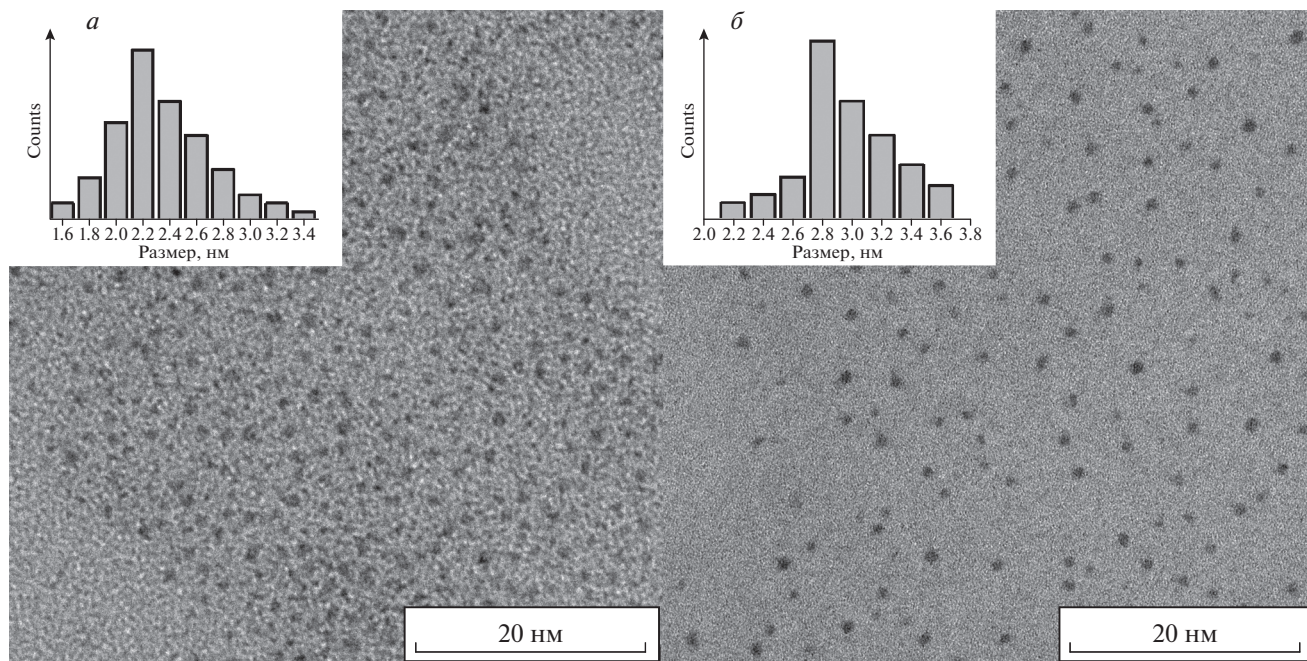


Рис. 1. ПЭМ изображения исследуемых образцов КТ PbS/2-MPA (а), КТ Ag₂S/2-MPA (б).

ные соотношения прекурсоров были следующими 2-MPA/Pb(NO₃)₂/Na₂S = 2/1/0.5.

КТ Ag₂S/2-MPA синтезировали в этиленгликоле: прекурсор серебра Ag(NO₃)₂ и пассиватор-источник серы 2-MPA растворяли в этиленгликоле и смешивали. Далее полученный раствор экспонировали излучением с длиной волны 395 нм. Молярное соотношение [Ag⁺] : [S²⁻] было равным 1 : 2. Для удаления продуктов реакции после синтеза КТ высаживали центрифугированием с добавлением этанола и диспергировали в воде.

Размер исследуемых КТ устанавливали с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Libra 120 (CarlZeiss, Germany) с ускоряющим напряжением 120 кВ. Цифровой анализ ПЭМ изображений (рис. 1) показал формирование ансамблей КТ PbS/2-MPA средним размером 2.2 нм и КТ Ag₂S/2-MPA 2.9 нм. Дисперсия по размеру КТ составила 15–30%.

Спектры поглощения и люминесценции записывали спектрометром USB2000+ (OceanOptics, USA) с источником излучения USB-DT (OceanOptics, USA). Люминесценцию возбуждали лазерным диодом с длиной волны излучения 445 нм. Для представления спектров люминесценции в зависимости от энергии, пользовались следующим преобразованием: $I_{lum}(\lambda) = \Delta n / \Delta \lambda$; $I_{lum}(E) = \Delta n / \Delta E$, поскольку $E = hc/\lambda$; $dE = -hc/\lambda^2 d\lambda$, знак минус определяется противоположным направлением оси “E” и “λ”. Тогда $I(E) = \Delta n / \Delta \lambda(\lambda) d\lambda / dE \sim I(\lambda) / \lambda^2$. Измере-

ния кинетики затухания люминесценции КТ проводились с использованием модуля TimeHarp ~ 260 (PicoQuant, Germany), работающего в режиме счета одиночных фотонов с модулем ФЭУ PMC-100-20 (Becker&Hickl Germany) с временным разрешением, составляющим 0.2 нс, определяющемся моделью ФЭУ. При этом время на канал можно было изменять в диапазоне от 0.025 нс до 1 с. Образцы возбуждали УФ излучением импульсного полупроводникового лазера Alphalas PLDD-250 (Alphalas, Germany) с длиной волны 445 нм, длительностью 60 пс и частотой повторения импульсов от 1 Гц до 50 МГц. Кривые затухания люминесценции аппроксимировали теоретической кривой с использованием процедуры деконволюции с экспериментально измеренной функцией отклика аппаратуры.

Нелинейно-оптические свойства образцов коллоидных КТ исследовали методикой Z-сканирования [19] при использовании излучения, второй и третьей гармоники (532, 355 нм) Nd³⁺:YAG лазера (LS-2132UTF, LOTIS TII) с длительностью импульса 10 нс и частотой следования импульсов 1 Гц. Методика основана на регистрации нормированного пропускания образца в зависимости от расстояния до фокуса собирающей линзы ($f = 300$ мм), через которую проходит пучок лазера. Перемещением образца вдоль оси Z достигается сканирование по интенсивности падающего на него излучения. Диаметр перетяжки пучка в фокальной плоскости равнялся 50 мкм. Коллоидный раствор КТ помещали в

кварцевую кювету толщиной 5 мм и перемещали, проходя фокальную плоскость от линзы к калиброванному фотодиоду при помощи моторизованного линейного транслятора 8MT50-200BS1-MEn1 (Standa), данная установка подробно описана в работе [20].

Схема Z-сканирования с открытой апертурой (ОА) позволяла измерять все прошедшее через образец излучение для определения зависимости нормированного пропускания от положения образца на оси z. Для наблюдения нелинейной рефракции использовали схему с закрытой апертурой (ЗА), для чего прошедшее через образец излучение ограничивали диафрагмой.

Нормированный коэффициент пропускания определяется как отношение коэффициента пропускания образца $T_{measure}(z)$ в точке с координатой z к коэффициенту пропускания образца в линейном режиме при низкой интенсивности, который регистрируется вдали от фокуса $T_{measure}(z \rightarrow \infty)$:

$$T = \frac{T_{measure}(z)}{T_{measure}(z \rightarrow \infty)}. \quad (1)$$

В этом методе пропускание образца измеряется при условии разных поперечных размеров гауссова пучка (разных интенсивностей). Другими словами, при изменении координаты z сканирование фактически выполняется в соответствии с интенсивностью зондирующего лазерного излучения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры оптического поглощения коллоидных растворов КТ PbS/2-МРА представляли собой широкие полосы с экситонным пиком при 1.74 эВ (рис. 2), что указывает на значительный квантово-размерный эффект в поглощении, поскольку ширина запрещенной зоны массивного PbS равна 0.41 эВ. Пик полосы люминесценции КТ PbS/2-МРА расположен при 810 нм, а полуширина полосы равна 115 нм (рис. 2). Исследование кинетики затухания люминесценции позволило определить среднее время затухания люминесценции равное 15 нс (рис. 2, врезка) в результате аппроксимации экспериментальных кривых суммой трех экспонент:

$$I(t) = \sum_{i=1}^3 a_i \exp[-t/\tau_i] \text{ и } \langle \tau \rangle = \frac{\sum_{i=1}^3 a_i \tau_i}{\sum_{i=1}^3 a_i}. \quad (2)$$

Для КТ Ag₂S/2-МРА в спектрах пик экситонного поглощения располагался при 1.77 эВ, при ширине запрещенной зоны массивного Ag₂S в 1.0 эВ, что также свидетельствовало о квантовом ограничении носителей заряда. Спектр люминесценции КТ Ag₂S/2-МРА имел пик в районе 800 нм и полуширину порядка 120 нм. Среднее время за-

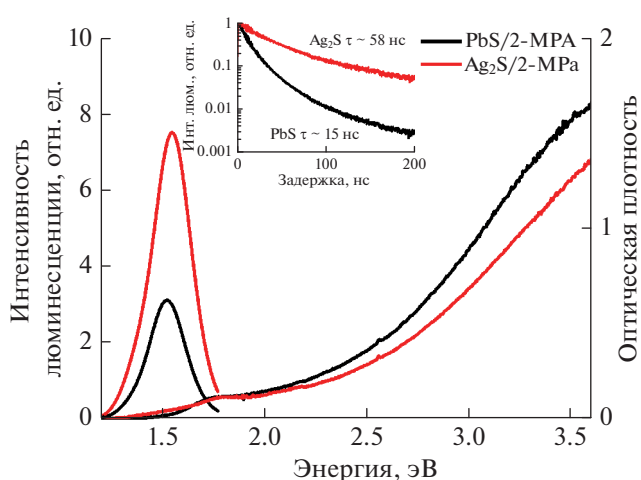


Рис. 2. Спектры поглощения и люминесценции растворов КТ PbS/2-МРА и КТ Ag₂S/2-МРА. На врезке – кинетика затухания люминесценции.

тухания люминесценции составило 58 нс. Таким образом, для обоих образцов излучение второй и третьей гармоники (532, 355 нм) Nd³⁺:YAG лазера, которое будет использовано для исследований нелинейно-оптического отклика попадает в область сильного собственного поглощения. Более того, пики экситонного поглощения для обоих образцов КТ расположены в одной спектральной области (рис. 2), а полуширина спектров люминесценции и величина стока сдвига пика люминесценции относительно экситонного пика в поглощении позволяет предположить рекомбинационный характер свечения через локализованные состояния центра люминесценции. В дальнейшем этот факт нам будет необходим при анализе нелинейного поглощения и нелинейной рефракции. Из-за высокого отношения поверхности к объему КТ, электронные квантовые состояния, связанные с поверхностью КТ и слоем молекул, выполняющих роль пассиватора и препятствующих их агрегации, так называемые интерфейсные состояния, оказывают существенное влияние на оптические свойства КТ. Интерфейсные состояния в КТ возникают из-за обрыванных связей на их поверхности и могут зависеть от степени стехиометрии состава, дефектов поверхности и влияют на оптическое поглощение, квантовую эффективность, интенсивность и спектр люминесценции. Так для КТ Ag₂S наблюдаются дефекты кристаллической структуры, часть которых может являться центрами излучательной рекомбинации [21], другая часть – локализованными состояниями, участвующими в поглощении [22].

Методом Z-сканирования [19] был исследован нелинейно-оптический отклик синтезированных образцов на длинах волн 355 и 532 нм Nd³⁺:YAG

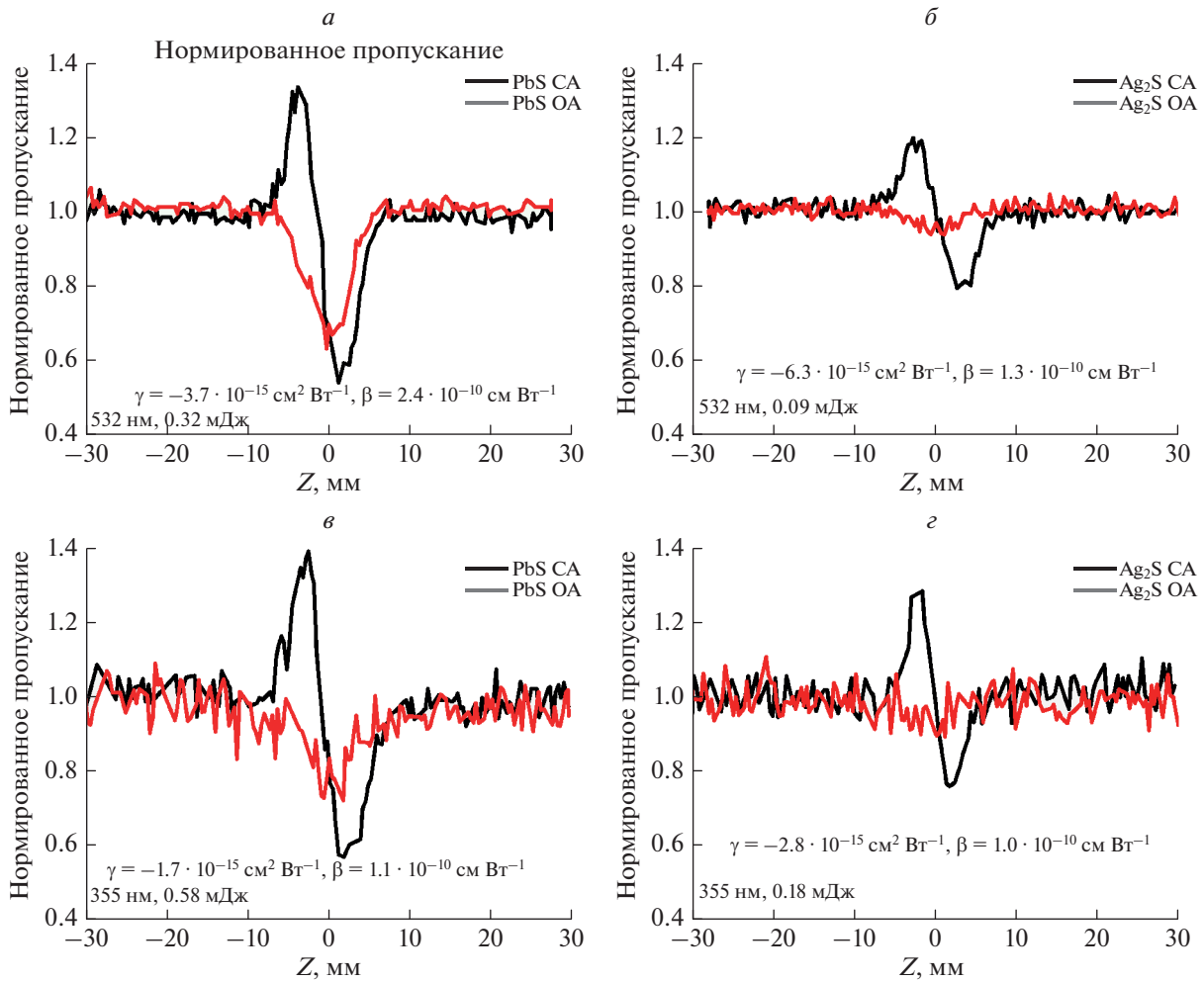


Рис. 3. Z-сканы образцов КТ PbS/2-MPA, полученные на длине волны зондирующего излучения 532 (а), 355 нм (в) и КТ Ag₂S/2-MPA, на длине волны 532 (б), 355 нм (г).

лазера с длительностью импульсов 10 нс (рис. 3). Форма кривой Z-сканирования в ЗА для всех случаев, представляющая собой слева от $z = 0$ пик и справа провал, указывает на дефокусировку излучения (рис. 3, черные кривые). В ряде работ показано, что дефокусировка является преимущественным механизмом реализации нелинейной рефракции в КТ PbS независимо от длительности лазерных импульсов в диапазоне от фемтосекунд до наносекунд [2, 15–17].

Напротив, для КТ Ag₂S/2-MPA нелинейная рефракция, в зависимости от длины волны зондирующего излучения бывает как положительного, так и отрицательного знака [12, 13, 18].

Кривые Z-сканирования в ОА всех случаях содержали провал в нормированном пропускании при расположении образца в фокальной плоскости собирающей линзы ($z = 0$), что указывает на нелинейное поглощение при высоких интенсивностях сфокусированного лазерного излучения.

Для определения коэффициентов нелинейного поглощения и нелинейной рефракции экспериментальные кривые Z-сканирования аппроксимировали выражением [23]:

$$T(z) = 1 + \frac{4x}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} \Delta\Phi - \frac{2(x^2 + 3)}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} \Delta\Psi, \quad (3)$$

где $x = z/z_0$, $z_0 = 0.5k(w_0)^2$, $k = 2\pi/\lambda$, w_0 – радиус пучка в фокальной плоскости, λ – длина волны излучения, $\Delta\Phi = k\gamma I_0 L_{eff}$ и $\Delta\Psi = \beta I_0 L_{eff}/2$ – параметры, описывающие фазовый сдвиг вблизи фокальной точки, γ – нелинейный показатель преломления, β – коэффициент нелинейного поглощения, I_0 – интенсивность лазерного излучения в перетяжке, $L_{eff} = (1 - \exp(-\alpha L))/\alpha$ – эффективная толщина образца, α – коэффициент линейного поглощения, L – толщина образца.

Коэффициенты нелинейной рефракции (γ) и нелинейного поглощения (β) для КТ PbS/2-MPA ока-

зались равными: для 532 нм $\gamma = -3.7 \cdot 10^{-15}$ см²/Вт и $\beta = 2.4 \cdot 10^{-10}$ см/Вт; для 355 нм $\gamma = -1.7 \cdot 10^{-15}$ см²/Вт и $\beta = 1.1 \cdot 10^{-10}$ см/Вт. Для КТ Ag₂S/2-МРА: 532 нм $\gamma = -6.3 \cdot 10^{-15}$ см²/Вт и $\beta = 1.3 \cdot 10^{-10}$ см/Вт; для 355 нм $\gamma = -2.8 \cdot 10^{-15}$ см²/Вт и $\beta = 1.0 \cdot 10^{-10}$ см/Вт.

Необходимо отметить, что индекс нелинейной рефракции для КТ PbS/2-МРА меньше в ~1.7 раза, чем для Ag₂S/2-МРА как на длине волны 532, так и 355 нм. Напротив, нелинейное поглощение в КТ PbS/2-МРА (532 нм) больше в 2 раза чем в КТ Ag₂S/2-МРА. На длине волны 355 нм нелинейное поглощение КТ PbS/2-МРА меньше в 2.5 раза чем на 532 нм.

Таким образом, имеется набор экспериментальных данных о нелинейном отклике коллоидных растворов КТ PbS/2-МРА и Ag₂S/2-МРА. Однако простыми представлениями о двухфотонном поглощении и тепловой нелинейной рефракции наблюдающиеся закономерности не могут быть описаны. Для установления механизма нелинейного поглощения в КТ PbS/2-МРА и КТ Ag₂S/2-МРА была построена зависимость нелинейного показателя поглощения ($\Delta\alpha$) от интенсивности падающего излучения (рис. 4). Аналогичный прием реализован нами ранее для КТ Ag₂S, пассивированных тиогликолевой кислотой [14].

Наблюдающиеся зависимости нелинейны и представляют собой насыщающиеся кривые. Напротив, для двухфотонного механизма нелинейного поглощения $\Delta\alpha$ линейно зависит от интенсивности падающего излучения $\Delta\alpha = \beta \cdot I$. Насыщающийся вид зависимости $\Delta\alpha(I)$ — характерен для нелинейного поглощения с участием реальных состояний, т.е. обратного насыщения поглощения. Таким образом, нелинейное поглощение в коллоидных растворах КТ PbS/2-МРА и КТ Ag₂S/2-МРА для наносекундных импульсов на длинах волн 532 и 355 нм определяется обратным насыщением поглощения при переходах через локализованные состояния. В роли подходящих локализованных состояний могут выступать, например, центры рекомбинационной люминесценции, присутствие которых нами показано выше.

Как было показано ранее [13], нелинейная рефракция в наших экспериментах имеет не тепловую природу. Оценка величины коэффициента тепловой рефракции дает на два порядка меньшие значения, нежели полученные экспериментально. В таком случае основным механизмом реализации нелинейной рефракции в КТ PbS/2-МРА и КТ Ag₂S/2-МРА является эффект заполнения состояний (band filling) [24, 25]. Так, в соответствии с соотношениями Крамерса—Кронинга, вслед за изменением населенности состояний КТ, в том числе и локализованных, будет меняться и показатель преломления.

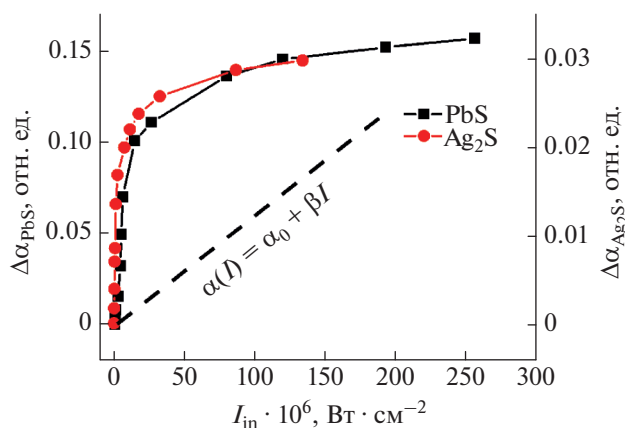


Рис. 4. Зависимость показателя поглощения растворов КТ PbS/2-МРА и КТ Ag₂S/2-МРА от интенсивности зондирующего излучения.

Как было упомянуто выше, исследуемые КТ имеют приблизительно одинаковые энергетические состояния. Это хорошо видно из спектров поглощения и люминесценции. Эффективная ширина запрещенной зоны исследуемых КТ составляет порядка 1.75 эВ. Центры люминесценции, расположенные в запрещенной зоне КТ, имеют энергию порядка 1.54 эВ. При использовании зондирующего лазерного излучения с энергией фотонов 2.33 эВ (вторая гармоника) и, тем более, 3.49 эВ (третья гармоника), происходит значительная отстройка от резонансов в поглощении и люминесценции. Это может свидетельствовать о значительном участии ловушечных состояний в формировании нелинейно-оптического отклика.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены результаты исследований методом Z-сканирования нелинейно-оптических свойств коллоидных растворов PbS/2-МРА и Ag₂S/2-МРА, имеющих схожие спектрально-люминесцентные свойства, для излучения Nd³⁺:YAG лазера на длинах волн 532 и 355 нм и длительности импульсов 10 нс. Определены коэффициенты нелинейного поглощения и нелинейной рефракции. Коэффициент нелинейного поглощения на длине волны 532 нм в КТ PbS/2-МРА в 2 раза больше, чем в КТ Ag₂S/2-МРА, что делает его более перспективным для создания ограничителей оптической мощности на эффекте нелинейного поглощения в видимом диапазоне. На длине волны 355 нм наблюдается уменьшение коэффициента нелинейного преломления более чем в 2 раза по сравнению с коэффициентами на длине волны 532 нм, для обоих образцов КТ. На основе зависимости коэффициента нелинейного поглощения от интенсивности лазерного излучения сделан

вывод в пользу реализации обратного насыщения поглощения, осуществляющегося через локализованные состояния дефектов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-22-00842).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Antony J.V., Pillai J.J., Kurian Ph. et al. // New J. Chem. 2017. V. 41. P. 3524.
2. Ganeev R.A., Shuklov I.A., Zvyagin A.I. et al. // Opt. Mater. 2021. V. 121. Art. No. 111499.
3. Pan H., Chu H., Li Y. et al. // Nanotech. 2020. V. 31. Art. No. 195703.
4. Skurlov I.D., Ponomareva E.A., Ismagilov A.O. et al. // Photonics. 2020. V. 7. Art. No. 39.
5. Molaei M., Karimipour M., Abbasi S. et al. // J. Mater. Res. 2020. V. 35. P. 401.
6. Zhu B., Wang F., Liao C. et al. // Opt. Express. 2019. V. 27. No. 3. P. 1777.
7. Yu D., Yu Z., Zhang Y. et al. // Optik. 2020. V. 210. Art. No. 164509.
8. Кондратенко Т.С., Гревцева И.Г., Звягин А.И. и др. // Опт. и спектроск. 2018. Т. 124. № 5. С. 640.; Kondratenko T.S., Grevtseva I.G., Zvyagin A.I. et al. // Opt. Spectrosc. 2018. V. 124. P. 673.
9. Kondratenko T.S., Smirnov M.S., Ovchinnikov O.V. et al. // Optik. 2020. V. 200. Art. No. 163391.
10. Zvyagin A.I., Smirnov M.S., Ovchinnikov O.V. // Optik. 2020. V. 218. Art. No. 165122.
11. Звягин А.И., Смирнов М.С., Овчинников О.В., Селюков А.С. // Кр. сообщ. по физ. ФИАН. 2019. Т. 46. № 3. С. 23; Zvyagin A.I., Smirnov M.S., Ovchinnikov O.V., Selyukov A.S. // Bull. Lebedev Phys. Inst. 2019. V. 46. No. 3. P. 93.
12. Kondratenko T.S., Zvyagin A.I., Smirnov M.S. et al. // J. Luminescence. 2019. V. 208. P. 193.
13. Zvyagin A.I., Chevychelova T.A., Grevtseva I.G. et al. // J. Russ. Laser Res. 2020. V. 41. No. 6. P. 670.
14. Смирнов М.С., Овчинников О.В., Звягин А.И. и др. // Опт. и спектроск. 2022. Т. 130. № 4. С. 606.
15. Bolotin I.L., Asunskis D.J., Jawaid A.M., et al. // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. Art. No. 16257.
16. Omari A., Moreels I., Masia F. et al. // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. Art. No. 115318.
17. Lia D., Lianga C., Liu Y. et al. // J. Luminescence. 2007. V. 122–123. P. 549.
18. Karimzadeh R., Aleali H., Mansour N. // Opt. Commun. 2011. V. 284. P. 370.
19. Sheik-Bahae M., Said A.A., Wei T.H. et al. // IEEE J. Quantum Electron. 1990. V. 26. No. 4. P. 760.
20. Ganeev R.A., Zvyagin A.I., Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S. // Dyes Pigments. 2018. V. 149. P. 236.
21. Tang R., Xue J., Xu B. et al. // ACS Nano. 2015. V. 9. No. 1. P. 220.
22. Mir W.J., Swamkar A., Sharma R. et al. // J. Phys. Chem. Lett. 2015. V. 6. No. 19. P. 3915.
23. Liu X., Guo S., Wang H., Hou L. // Opt. Commun. 2001. V. 197. P. 431.
24. Ganeev R.A., Ryasnyansky A.I., Tugushev R.I., Usmanov T. // J. Optics A. 2003. V. 5. P. 409.
25. Chang Q., Gao Y., Liu X., Chang C. // IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci. 2018. V. 186. Art. No. 012076.

Nonlinear optical properties of colloidal quantum dots PbS and Ag₂S passivated with 2-mercaptopropionic acid

A. I. Zvyagin^a,*, T. A. Chevychelova^a, K. S. Chirkov^a, M. S. Smirnov^a, O. V. Ovchinnikov^a

^a Voronezh State University, Voronezh, Russia

*e-mail: andzy92@yandex.ru

Using the Z-scan technique, the nonlinear optical response of hydrophilic colloidal PbS quantum dots with an average size of 2.2 nm and Ag₂S (2.9 nm) passivated with 2-mercaptopropionic acid (2-MPA) was studied at wavelengths of 355 nm and 532 nm at a pulse duration of 10 ns Nd³⁺:YAG laser. For both wavelengths, colloidal solutions of both PbS/2-MPA and Ag₂S/2-MPA exhibit non-linear refraction-defocusing. A saturating nature of the dependence of the nonlinear absorption coefficient on the laser radiation intensity is found. It is concluded that localized states, for example, the center of recombination luminescence, are responsible for both nonlinear optical effects.

УДК 538.9:538.958:54.057

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СИНТЕЗА НА СОБСТВЕННУЮ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ $g\text{-C}_3\text{N}_4$

© 2022 г. Н. А. Мартемьянов¹, И. Н. Ильяшенко¹, Р. В. Камалов¹,
А. В. Ищенко¹, И. А. Вайнштейн^{1, 2, *}

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина”, Научно-образовательный центр “Наноматериалы и нанотехнологии”, Екатеринбург, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки “Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук”, Екатеринбург, Россия

*E-mail: i.a.weinstein@urfu.ru

Поступила в редакцию 01.06.2022 г.

После доработки 15.06.2022 г.

Принята к публикации 22.06.2022 г.

Синтезированы образцы графитоподобного нитрида углерода $g\text{-C}_3\text{N}_4$ путем термического отжига мочевины на воздухе при температурах 450–600°C. Представлены результаты исследований взаимосвязи структурно-морфологических особенностей полученного материала и параметров его собственной люминесценции. Обсуждается обнаруженная зависимость характеристик свечения от способов возбуждения и условий синтеза термически полимеризованных структур $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

DOI: 10.31857/S0367676522100131

ВВЕДЕНИЕ

За последнее десятилетие графитоподобный нитрид углерода ($g\text{-C}_3\text{N}_4$), который является термически полимеризованным полупроводником, привлек огромное внимание исследователей во многих областях науки и техники: фотокатализ [1, 2], биоимиджинг [3], электрокатализ [4], экология [5], оптика и фотоника [6–8], водородная энергетика [9].

Объемный $g\text{-C}_3\text{N}_4$ имеет слоистую структуру, где каждый слой представляет собой комбинацию либо три-*s*-триазиновых (гептазиновых), либо триазиновых колец, соединенных третичными аминогруппами [10]. Обилие возможных вариантов полимеризации нитрида углерода порождает вопросы о структуре листов и типах кристаллических решеток [11], и однозначная идентификация структуры $g\text{-C}_3\text{N}_4$ остается нерешенной задачей. Например, в работе [12] структуру образца $g\text{-C}_3\text{N}_4$ удалось сопоставить только со структурой мелона, исследованного в работах [9, 13], состоящего из гептазиновых единиц, соединенных в цепочку через группы $[\text{NH}]^{2-}$.

Синтез графитоподобного нитрида углерода обычно заключается в отжиге на воздухе богатых азотом органических соединений, таких как меламин, цианамид, дициандиамид, карбамид, тиомочевина и др. [14]. Исследования показывают,

что тип прекурсоров, температура синтеза, различные пути реакции, степень конденсации, легирование оказывают существенное влияние на физико-химические свойства $g\text{-C}_3\text{N}_4$ [15, 16].

В рамках данной работы предлагается изучить влияние условий синтеза образцов $g\text{-C}_3\text{N}_4$, полученных методом термической полимеризации карбамида на воздухе, на их структурные особенности и люминесцентные свойства при различных типах возбуждения.

СИНТЕЗ

Нитрид углерода $g\text{-C}_3\text{N}_4$ синтезирован методом термической полимеризации карбамида (чда). Сырье помещали в закрытый фарфоровый тигель и нагревали до температур 450, 500, 550 и 600°C в муфельной печи в течение 120 мин. После окончания процесса синтеза образец остывал естественным образом до комнатной температуры. Полученные образцы, обозначенные как CN-450, CN-500, CN-550 и CN-600 (где число – температура синтеза), представляли собой мелкодисперсные порошки бледно-желтого цвета.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Структура и фазовый состав исследовались методом рентгенофазового анализа с использова-

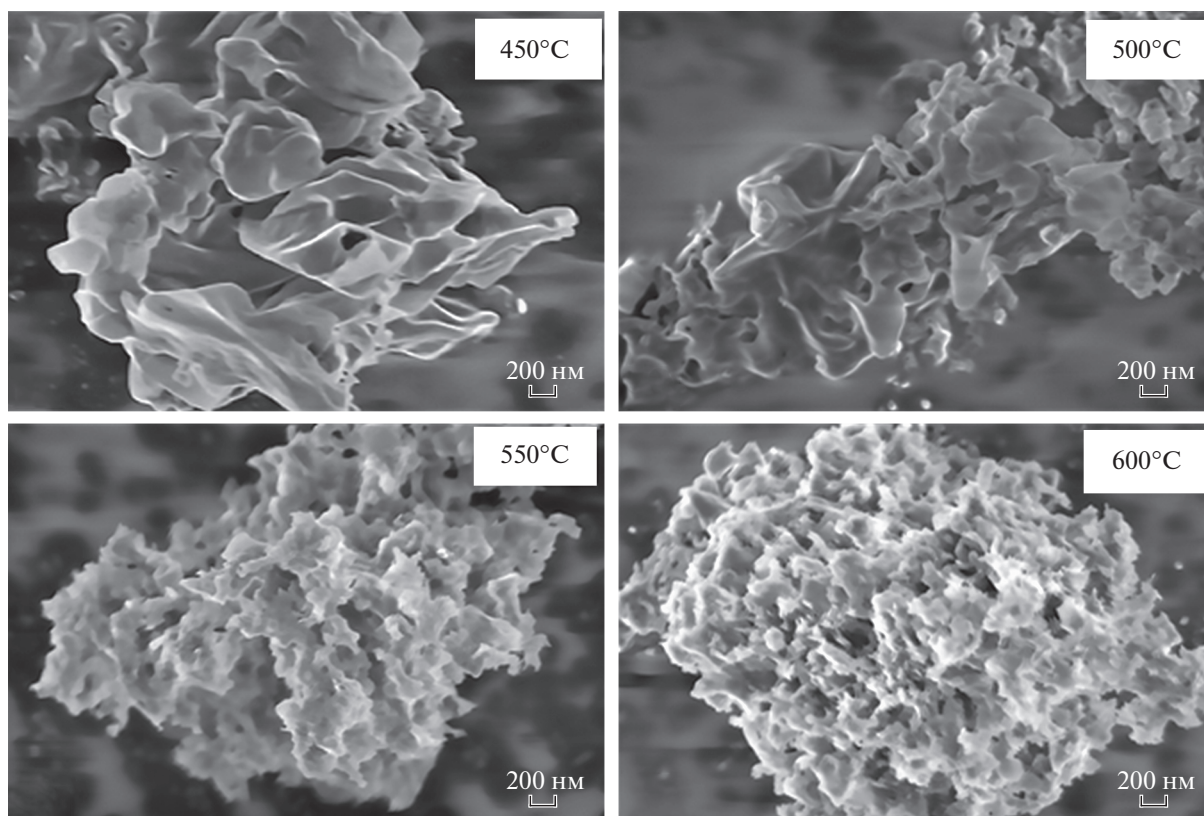


Рис. 1. СЭМ изображения синтезированных образцов $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Температуры синтеза указаны на рисунке.

нием дифрактометра Miniflex 600, Rigaku Corporation (излучение $\text{CuK}\alpha$, диапазон углов 2θ $10^\circ\text{--}105^\circ$, шаг 0.02°).

Морфологические особенности образцов анализировались с помощью сканирующего электронного микроскопа Sigma VP (Carl Zeiss). Элементный состав образцов определялся с помощью энергодисперсионной приставки X-max 80 (Oxford Instruments).

Измерение спектров диффузного отражения производилось с использованием двухлучевого спектрофотометра Shimadzu UV-2450 и интегрирующей сферы ISR-2200 в диапазоне $210\text{--}850$ нм.

Спектры импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) и фотолюминесценции (ФЛ) регистрировались с использованием монохроматора Shamrock 303i (спектральное разрешение не хуже 0.1 нм, точность установки длины волны не хуже 0.04 нм) и CCD камеры Andor Newton EMCCD DU970P с возбуждением от импульсного ускорителя электронов РАДАН (150 кэВ, 100 А/см 2 , $2\text{--}5$ нс) и импульсного УФ-лазера с длиной волны 266 нм и длительностью импульса 5 нс. Все измерения проведены при комнатной температуре.

СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА

Синтезированные образцы представляют собой агломераты субмикронного размера (рис. 1), состоящие из отдельных слоистых структур. Микроструктура образцов, синтезированных при 450 и 500°C , имеют вид изогнутых листовых образований с нанометровой толщиной и их обломков размером менее 100 нм. Для образцов, синтезированных при температурах 550 и 600°C , агломераты представляют собой губчатоподобные (sponge-like) образования.

Рентгенограммы образцов синтезированного нитрида углерода, полученные при различных температурах, представлены на рис. 2а в сравнении с литературными данными. Анализ показал, что в случае синтеза образцов из мочевины $g\text{-C}_3\text{N}_4$ кристаллизуется в орторомбической фазе (PDF Card No: 00-066-0813 QM: S), также, как и случае синтеза нитрида углерода из меламина и цианмида (рис. 2а) [1, 10]. Положение самого интенсивного рефлекса, относящегося к плоскости (002), образованного гептазиновыми слоями, зависит от температуры синтеза образцов и находится в диапазоне $27.1^\circ\text{--}27.4^\circ$.

Наблюдаемый при 13.3° рефлекс относится к плоскости (210), проходящей через центры гепта-

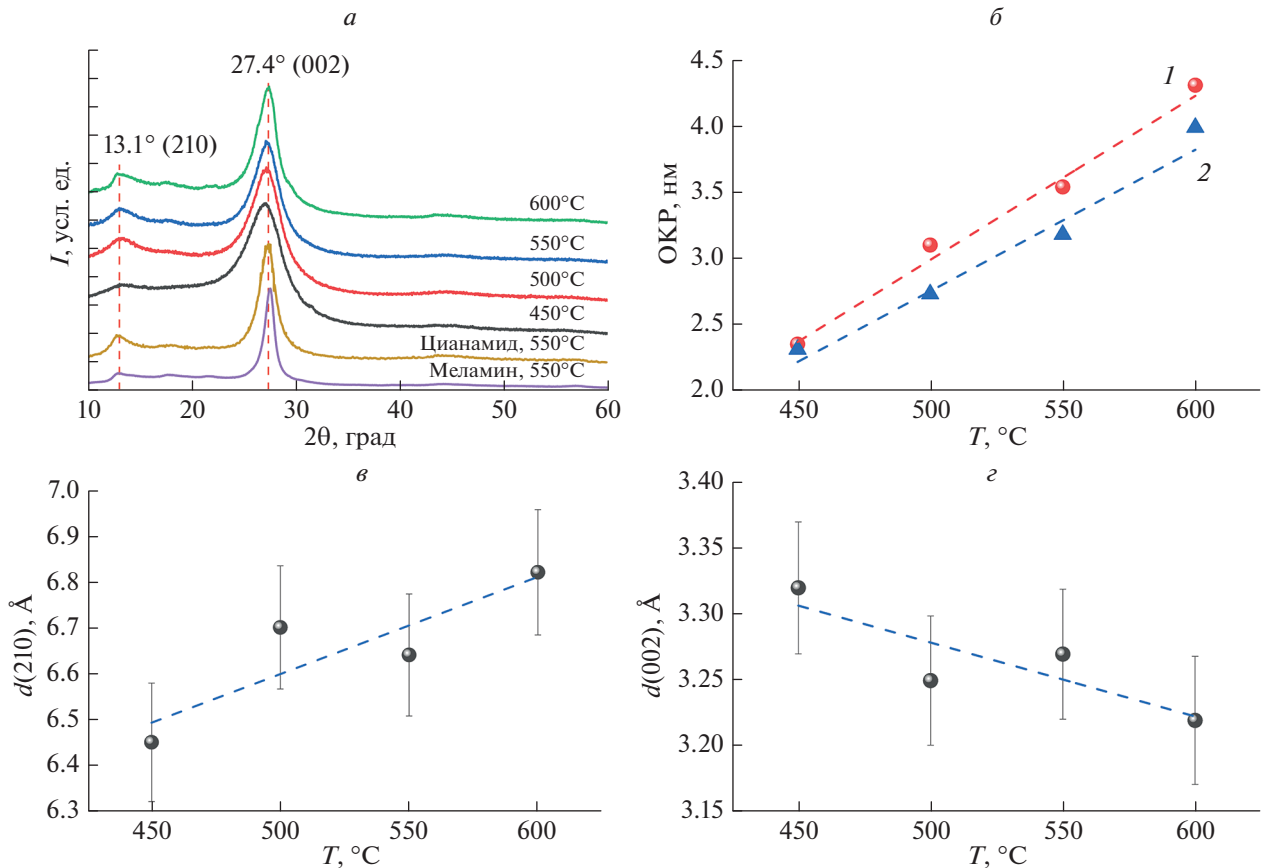


Рис. 2. Дифрактограммы образцов, синтезированных при различных температурах, в сравнении с известными данными [1, 10] (а); зависимости размеров ОКР (б), оцененных по методам Вильямсона–Холла (1) и Дебая–Шеррера (2), и расстояний между плоскостями (210) и (002) (в, г) от температуры синтеза образцов.

зиновых колец. Ширина наблюдаемых пиков уменьшается с ростом температуры синтеза. Кроме того, с ростом температуры начинают проявляться слабые пики на углах 17.7° , 21.6° , 44.0° и 56.0° . По рентгенограммам произведен расчет размеров области когерентного рассеяния (ОКР). Оценка производилась по методам Дебая–Шеррера и Вильямсона–Холла [17]. Обнаружено, что размер ОКР линейно увеличивается с ростом температуры синтеза (рис. 2б).

Отмеченное выше смещение положения максимумов пиков при увеличении температуры синтеза свидетельствует об увеличении расстояния между центрами гептазиновых колец (210) (рис. 2в) и уменьшении дистанции между гептазиновых слоев (002) (рис. 2г). При этом уменьшение полуширины пиков дифрактограмм свидетельствует об упорядочении структуры слоев $g\text{-C}_3\text{N}_4$, и листы на основе гептазина демонстрируют более плотную пространственную упаковку. Указанные структурные особенности приводят к усилению структурных связей за счет усиления ван-дер-ваальсового взаимодействия между блоками гептазина [18], что в свою очередь, как пока-

зано ниже, приводит к изменению оптических свойств.

Наблюдаемое изменение структурных параметров при изменении температуры синтеза можно пояснить следующими рассуждениями. Вне зависимости от типа прекурсора при росте температуры происходит разложение исходного материала [19] с образованием промежуточных соединений, содержащих триазиновые и гептазиновые кольца, в частности, циамелуровую кислоту и меламин. После конденсации полимерных слоев из одиночных гептазиновых колец образуется структура $g\text{-C}_3\text{N}_4$. При этом, увеличение температуры синтеза приводит к более плотной упаковке ароматических кластеров [20] и расширению полимерной сети $g\text{-C}_3\text{N}_4$ в конечном продукте за счет соединения большего количества гептазина. В результате подобных структурных метаморфоз с ростом температуры длина связи кластеров $sp^2\text{C-N}$ изменяется [18].

Определение состава образцов методом энергодисперсионного анализа показало, что при увеличении температуры синтеза происходит изме-

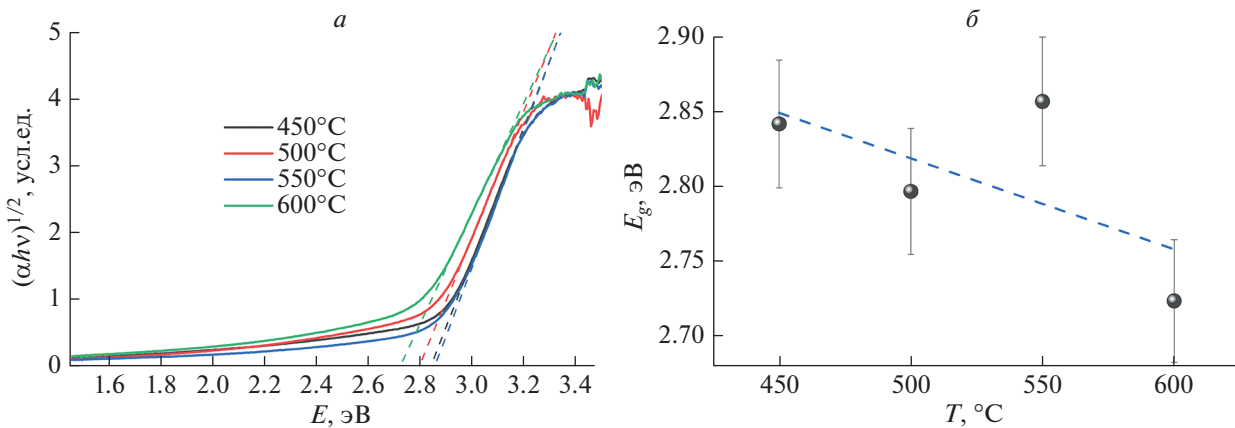


Рис. 3. Спектры поглощения образцов g-C₃N₄, построенные в координатах Тауца (а), и зависимость оптической ширины запрещенной зоны, оцененная методом Тауца, от температуры синтеза (б).

нение соотношения атомов C/N 0.55, 0.76, 0.66 и 0.58 для температур 450, 500, 550 и 600 °C соответственно. Таким образом, можно сделать вывод, что температура отжига сырья 500°C представляется оптимальной для синтеза g-C₃N₄ с максимально близким стехиометрическим соотношением равным 0.75.

ОЦЕНКА ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ

Оценка ширины запрещенной зоны E_g проводилась с использованием метода Тауца [21–23]:

$$(\alpha hv)^{1/n} = B(hv - E_g),$$

где hv – энергия фотонов, B – размерная константа, n – постоянная, которая зависит от типа межзонного перехода, α – показатель поглощения, см⁻¹. Известно, что структуры g-C₃N₄ характеризуются непрямыми разрешенными межзонным переходами с $n = 2$ [24–26]. Спектры поглощения для применения этого метода были получены из спектров диффузного отражения образцов g-C₃N₄ с использованием функции Кубелки–Мунка $F(R)$ [27]:

$$\alpha \sim F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R},$$

где R – коэффициент отражения; α – показатель поглощения, см⁻¹. Построив зависимость $(hvF(R_\infty))^{1/2}$ от hv получим построение Тауца (рис. 3а). Линейный участок спада полученной кривой экстраполируется до оси абсцисс, где точка пересечения с осью соответствует значению оптической ширины запрещенной зоны.

В результате анализа спектров вышеприведенным методом для образцов CN-450, CN-500, CN-550 и CN-600 ширина запрещенной зоны составила 2.84, 2.80, 2.86 и 2.72 эВ соответственно

(рис. 3б). Наблюдается зигзагообразный ниспадающий тренд, свидетельствующий о закономерном уменьшении оптической ширины запрещенной зоны с ростом температуры синтеза. Вид полученной зависимости коррелирует с зависимостями изображенными на рис. 2в, 2г, что, как было указано выше, указывает на связь ширины запрещенной зоны от структурных параметров решетки g-C₃N₄.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

Исследования люминесцентных свойств образцов g-C₃N₄ проведены при двух типах возбуждения: импульсным катодным пучком и импульсным УФ лазерным излучением. Спектры ИКЛ и ФЛ (рис. 4а и 4б) представляют собой широкие полосы свечения с шириной на полувысоте порядка 110–175 нм и с максимумами 500–550 и 460–490 нм соответственно. Из результатов видно, что при увеличении температуры синтеза образцов максимум спектров ИКЛ и ФЛ закономерно смещается в область больших длин волн (рис. 4в). Данные кривые коррелируют с подобными кривыми, полученными для оптической ширины запрещенной зоны и структурных параметров решетки g-C₃N₄, что указывает на связь процессов люминесценции со структурными особенностями материала. При этом также изменяется и интегральная интенсивность свечения. Следует отметить, что минимум интенсивности свечения для ИКЛ и ФЛ наблюдается для наиболее стехиометрического образца CN-500, максимальная интенсивность для состава CN-600 с низким соотношением C/N, равным 0.58. Можно сделать вывод, что в процессах люминесценции участвуют не только электронные возбуждения, возникающих на регулярных узлах решетки, но и на собственных дефектах.

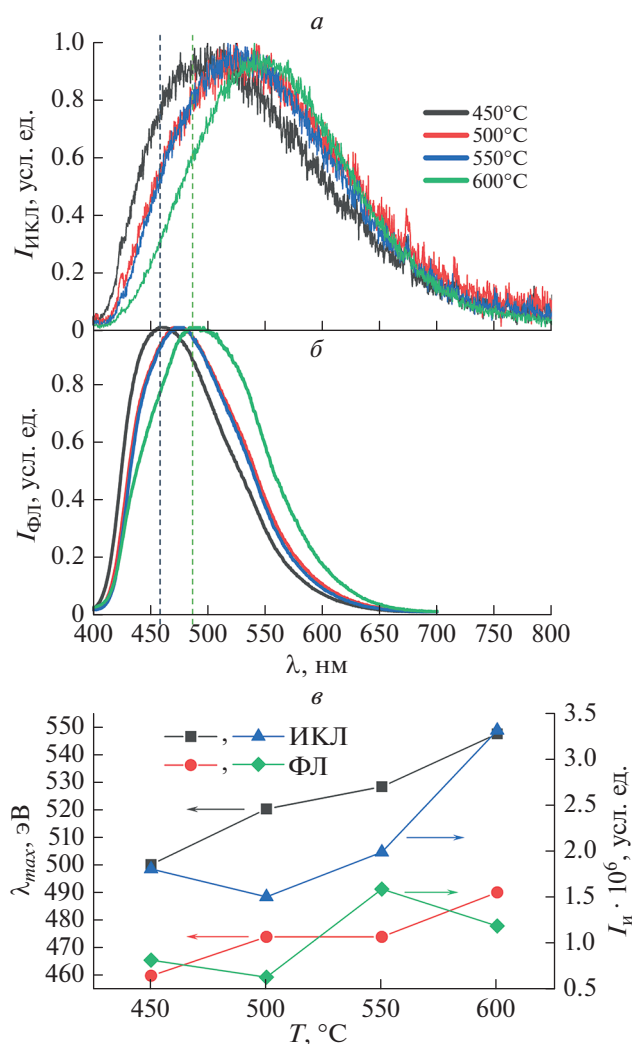


Рис. 4. Спектры ИКЛ (а) и ФЛ (б) образцов $g\text{-C}_3\text{N}_4$; (в) – зависимости от температуры синтеза интегральной интенсивности свечения образцов $I_{\text{и}}$ и положения максимумов спектров λ_{max} для ИКЛ и ФЛ.

Важно отметить, что наблюдается существенный сдвиг максимума полос ИКЛ и ФЛ порядка 40 нм (рис. 4а и 4в). Данный эффект зависимости параметров люминесценции $g\text{-C}_3\text{N}_4$ от вида возбуждения наблюдается впервые и не описан в научной литературе, поэтому требует дополнительных исследований.

Обсудим природу наблюдаемой люминесценции. Основной структурой $g\text{-C}_3\text{N}_4$ является кольцевая структура гептазина, которая соединена атомами N с образованием полимерной сети. Считается [18, 20], что на люминесцентные свойства материалов из нитрида углерода в основном влияет размер кластеров sp^2 C–N и одиночных парных электронов нитрида, что подтверждается исследованиями нитрида углерода методом РФЭС. Так по литературным сведениям [6, 7, 26, 28]

в $g\text{-C}_3\text{N}_4$ показано наличие sp^2 -гибридизированных атомов C и N, σ - и π -связей и неподеленных пар атомов азота (LP). Исходя из этого обычно механизмы люминесценции описывают следующим образом. При получении энергии электрон совершает переход на возбужденный уровень $\sigma\text{-}\sigma^*$. После этого возможны несколько вариантов. Возможен быстрый излучательный переход $\sigma\text{-}\sigma^*\text{-LP}$ и более длительный безизлучательный перехода $\sigma^*\text{-}\pi^*$ на возбужденный π^* уровень, с которого возможны переходы $\pi^*\text{-LP}$ и $\pi^*\text{-}\pi$. Наличие указанных переходов может объяснить наблюдаемую зависимость спектральных характеристик люминесценции (рис. 4а и 4б) от вида возбуждения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследований показано, что прокаливание карбамида на воздухе при температурах от 450 до 600°C в течение 120 мин приводит к образованию структуры графитоподобного нитрида углерода $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Методом рентгеноструктурного анализа обнаружено, что при увеличении температуры синтеза расстояние между полимеризованными гептазиновыми слоями в плоскости (002) уменьшается от 3.32 до 3.22 Å. Область когерентного рассеяния увеличивается с ростом температуры синтеза. Ближе всего стехиометрическому составу соответствует образец $g\text{-C}_3\text{N}_4$, синтезированный при 500 °C с соотношением C/N = 0.76.

Методом оптической спектроскопии проанализированы спектры поглощения в области края собственного поглощения. Методом Тауца выполнена оценка оптическая ширина запрещенной зоны, которая с учетом разрешенных непрямых переходов лежит в диапазоне 2.78–2.83 эВ. Измеренные спектры ФЛ и ИКЛ имеют максимумы в области 460–490 и 500–550 нм и демонстрируют красное смещение и увеличение интенсивности свечения с ростом температуры синтеза. Обнаружен эффект изменения спектральных характеристик полосы люминесценции в зависимости от вида возбуждения. Спектры ИКЛ сдвинуты относительно спектров ФЛ на 40 нм в красную область и имеют меньшую полуширину.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина в соответствии с программой стратегического академического лидерства “Приоритет-2030”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhurenok A.V., Larina T.V., Markovskaya D.V. et al. // Mendeleev Commun. 2021. V. 31. No. 2. P. 157.

2. Zhurenok A.V., Markovskaya D.V., Gerasimov E.Y. et al. // Catalysts. 2021. V. 11. No. 11. P. 1340.
3. Tian J., Liu Q., Asiri A.M. et al. // Chem. Sus. Chem. 2014. V. 7. No. 8. P. 2125.
4. Zhou Z., Zhang Y., Shen Y. et al. // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. No. 7. P. 2298.
5. Lang X., Chen X., Zhao J. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. No. 1. P. 473.
6. Yuan Y., Zhang L., Xing J. et al. // Nanoscale. 2015. V. 7. No. 29. Art. No. 12343.
7. Zhang Y., Pan Q., Chai G. et al. // Sci. Rep. 2013. V. 3. P. 1.
8. Chubenko E.B., Denisov N.M., Baglov A.V. et al. // Cryst. Res. Technol. 2020. V. 55. No. 3. Art. No. 1900163.
9. Wang X., Maeda K., Thomas A. et al. // Nature Mater. 2009. V. 8. No. 1. P. 76.
10. Miller T.S., Jorge A.B., Suter T.M. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. No. 24. Art. No. 15613.
11. Kroke E., Schwarz M. // Coord. Chem. Rev. 2004. V. 248. No. 5–6. P. 493.
12. Tyborski T., Merschjann C., Orthmann S. et al. // J. Phys. Cond. Matter 2013. V. 25. No. 39. Art. No. 395402.
13. Lotsch B. V., Döblinger M., Sehnert J. et al. // Chem. A. Eur. J. 2007. V. 13. No. 17. P. 4969.
14. Sudhaik A., Raizada P., Shandilya P. et al. // J. Ind. Eng. Chem. 2018. V. 67. P. 28.
15. Ong W.-J., Tan L.-L., Ng Y.H. et al. // Chem. Rev. 2016. V. 116. No. 12. P. 7159.
16. Papailias I., Giannakopoulou T., Todorova N. et al. // Appl. Surf. Sci. 2015. V. 358. P. 278.
17. Nath D., Singh F., Das R. // Mater. Chem. Phys. 2020. V. 239. Art. No. 122021.
18. Chebanenko M.I., Lobinsky A.A., Nevedomskiy V.N. et al. // Dalt. Trans. 2020. V. 49. No. 34. Art. No. 12088.
19. Schaber P.M., Colson J., Higgins S. et al. // Thermochem. Acta. 2004. V. 424. No. 1–2. P. 131.
20. Dong F., Wang Z., Li Y. et al. // Environ. Sci. Technol. 2014. V. 48. No. 17. Art. No. 10345.
21. Shilov A.O., Savchenko S.S., Vokhmintsev A.S. et al. // J. Sib. Fed. Univ. Math. Phys. 2021. V. 14. No. 2. P. 224.
22. Tauc J.C. // In: Amorphous and liquid semiconductors. V. 159. New York: Plenum Press, 1974. P. 195.
23. Kozhevina A.V., Vokhmintsev A.S., Kamalov R.V. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2017. V. 917. No. 6. Art. No. 062031.
24. Hung N.M., Mai Oanh L.T., Hang L.T. et al. // Chinese Phys. B 2020. V. 29. No. 5. Art. No. 057801.
25. Das D., Banerjee D., Pahari D. et al. // J. Luminescence. 2017. V. 185. P. 155.
26. Chidhambaram N., Ravichandran K. // Mater. Lett. 2017. V. 207. P. 44.
27. Kubelka P., Munk F. // Z. Tech. Phys 1931. V. 11. P. 593.
28. Stagi L., Chiriu D., Carbonaro C.M. et al. // Diam. Relat. Mater. 2016. V. 68. P. 84.

Effects of synthesis temperature on intrinsic luminescence in g-C₃N₄

N. A. Martemyanov^a, I. N. Ilyashenko^a, R. V. Kamalov^a, A. V. Ishchenko^a, I. A. Weinstein^{a, b, *}

^a NANOTECH Centre, Ural Federal University, Ekaterinburg, 620002 Russia

^b Institute of Metallurgy Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620002 Russia

*e-mail: i.a.weinstein@urfu.ru

Samples of graphitic carbon nitride g-C₃N₄ have been synthesized by thermal annealing of urea in air at temperatures of 450–600°C. The investigation results of the relationship between the structural and morphological features of the material and the parameters of its intrinsic luminescence have been presented. The found dependences for characteristics of photonic emission on the excitation methods and synthesis modes of thermally polymerized g-C₃N₄ structures have been discussed.

УДК 621.3.049.77.002.5

ИССЛЕДОВАНИЕ ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ОТКЛИКА ТОНКИХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНОК НИОБАТА БАРИЯ– СТРОНЦИЯ ПРИ ИХ НАГРЕВЕ ИМПУЛЬСНЫМ ЛАЗЕРОМ

© 2022 г. А. М. Пугачев¹, *, А. А. Соколов¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт автоматики и электрометрии Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

*E-mail: arg@iae.nsk.su

Поступила в редакцию 01.06.2022 г.

После доработки 15.06.2022 г.

Принята к публикации 22.06.2022 г.

Изучен пирозлектрический отклик тонких сегнетоэлектрических пленок ниобата бария–стронция $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN- x) при их нагреве импульсным лазером. Показано, что по пирозлектрическому отклику можно определить величину спонтанной поляризации пленки и распределение пирокоэффициента по глубине образца. Исследованы пленки SBN-50, выращенные плазменным напылением на слое оксида индия–олова, который был нанесен на кремниевую подложку.

DOI: 10.31857/S0367676522100179

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что по временной зависимости пирозлектрического тока при импульсном нагреве сегнетоэлектрической пленки можно с высокой точностью определить не только величину спонтанной поляризации в образце, но и пространственное распределение доменов внутри образца [1, 2]. Доменная структура определяет пространственное распределение пирозлектрического коэффициента по глубине пленки, а задача определения распределения пирокоэффициента по глубине представляет из себя решение уравнения Фредгольма I рода:

$$J_p = \int k_p(x) \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} dx. \quad (1)$$

Здесь J_p – пирозлектрический ток, T – температура, t – время, x – координата, $k_p(x)$ – пирокоэффициент.

Несмотря на то, что в общем случае эта задача является некорректной, она решается при дополнительных предположениях о виде резольвенты [4–7]. Так, авторы [1, 2] искали решение в виде кусочно-линейных функций, авторы [5, 6] – в виде усеченного ряда Фурье, авторы [7] – как интерполяционный многочлен Лагранжа. В частности, решение можно искать в классе полиномов Чебышева [8]. Обычно при выборе класса функций, в котором ищется решение, исходят из того, чтобы этот класс хорошо приближал гладкие функции. Однако, знание о распределении пирокоэффициента по глубине, полученное из физических

соображений, может существенно уменьшить количество параметров задачи, а, главное, что эти параметры будут иметь физический смысл.

Экспериментально для определения зависимости пирокоэффициента от глубины авторами в [1] регистрировалась временная зависимость пирозлектрического отклика от импульсного нагрева поверхности пленки ниобата бария–стронция $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN-50), а в работах [4–7] – зависимость пирозлектрического отклика от частоты при синусоидальной модуляции нагревающего луча лазера (laser intensity modulation method – LIMM).

В рассмотренных работах предполагалось, что пирокоэффициент зависит только от глубины, а нагрев образца идет в пределах одного домена. Это условие часто не выполняется для объемных кристаллов [3, 9, 10]. В случае нагрева большого числа доменов задача о нахождении пирозлектрического сигнала остается одномерной. В этом случае следует рассматривать пирокоэффициент, усредненный на единицу площади.

В [3] показано, что в одноосных монокристаллах домены прорастают клиньями. Для массивных образцов угол клина фиксирован. Для пленок этот угол может быть другим. Однако, можно предположить, что этот угол одинаков для всех доменов в пленке, как и в кристалле [9]. Усредненный по площади пирокоэффициент будет линейно зависеть от глубины, причем наклон в этой зависимости определяется углом роста доменов.



Рис. 1. Схематическое изображение исследуемого образца. Поглощающий электрод – пироэлектрик – электрод ИТО – подложка.

В случае не полностью проросших доменов будет плавный переход от наклонной зависимости к константе. Будем искать решение в виде кусочно-линейной функции с одним наклонным участком и одним или двумя участками с нулевым наклоном. Таким образом, в нашей задаче остается два параметра: угол и глубина прорастания доменов. В [1] авторы подобным образом описали искомую функцию.

ЭКСПЕРИМЕНТ

В качестве образца использовалась пленка SBN-50, выращенная ВЧ напылением на слой оксида индия–олова ИТО, который, в свою очередь, нанесен на кремниевую подложку (см. рис. 1). На поверхность пленки термическим напылением наносился тонкий Сг электрод. Вторым электродом служит слой ИТО. Верхний и нижний электроды нужны для регистрации пироэлектрического тока, а подложка – для механической прочности. Толщина пленки по данным сканирующей электронной микроскопии составляет 2 мкм.

На рис. 2 представлена схема экспериментальной установки. Для нагрева использовался лазер DTL-429 QT с длиной волны 1064 нм, длительностью импульса $6 \cdot 10^{-9}$ с и частотой следования до 1000 Гц. Энергия импульса возбуждающего излучения, падающего на электрод, составляла не более 100 мДж. Для наведения лазера в нужную точку использовалась вторая гармоника от лазерного излучения. Пироэлектрический сигнал усиливался и регистрировался на цифровом осциллографе Rigol DS 1102C.

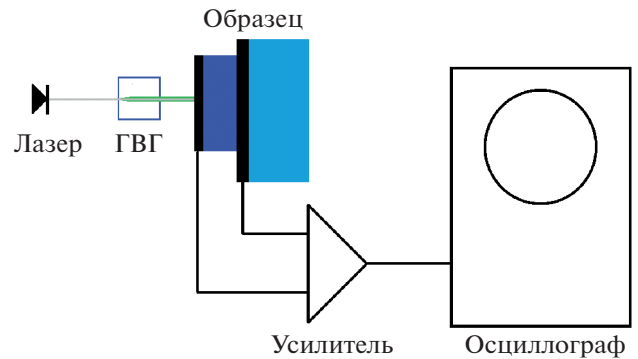


Рис. 2. Схема экспериментальной установки.

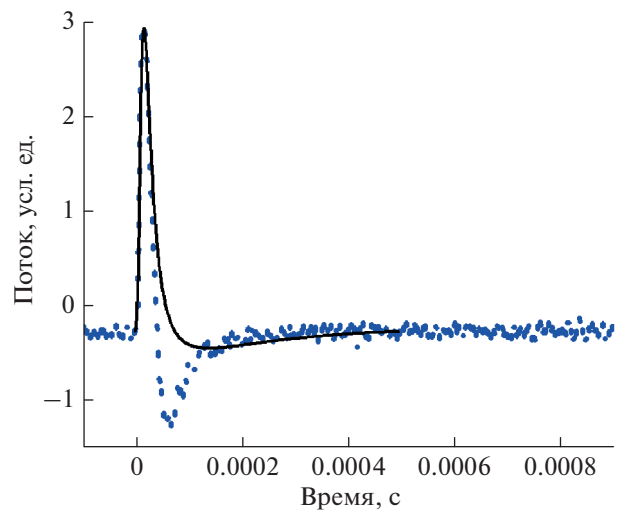


Рис. 3. Расчетная кривая (сплошная линия) для постоянного пирокоэффициента по глубине пленки и экспериментальная (точки) зависимость пироэлектрического тока от времени.

Измерения производились сквозь электрод. Это давало возможность увидеть распределение пирокоэффициента по глубине образца в конкретной точке под электродом, поскольку время распространения вглубь образца много меньше времени растекания тепла по поверхности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Лазерный импульс нагревает тонкий электрод на поверхности сегнетоэлектрической пленки, которая обладает пироэлектрическими свойствами (см. рис. 1). Тепло растекается вглубь образца и, по мере прогрева пленки, возникает пироэлектрический ток, который регистрируется на осциллографе. Поскольку времена регистрации меньше времени равномерного нагрева, сигнал несет в себе информацию о распределении пирокоэффициента по глубине.

Для объяснения полученных данных было проведено моделирование растекания тепла в структуре, представленной на рис. 1. На рис. 3 приведен пироэлектрический отклик, представляющий из себя интеграл по глубине образца производной температуры от времени (уравнение 1) в приближении постоянного пирокоэффициента по глубине пленки. Видно, что в эксперименте пироэлектрический отклик имеет более короткий выброс в отрицательную область, что говорит о том, что в SBN есть встречные домены.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Реализована методика измерения пироэлектрического отклика пленки SBN под действием лазерного импульса. Показано, что по пироэлектрическому отклику можно определить величину спонтанной поляризации пленки и распределение пирокоэффициента по глубине образца. Предложенная методика обладает большой чувствительностью и высоким пространственным разрешением.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Анцыгин В.Д., Косцов Э.Г., Соколов А.А.* // Автометрия. 1986. № 2. С. 30.
2. *Соколов А.А., Иванов И.Д.* // Автометрия. 2022. Т. 58. № 2. С. 54.
3. *Shur V.Ya.* // *Ferroelectrics*. 2006. V. 340. P. 3.
4. *Lang S.B., Das-Gupta D.K.* // *J. Appl. Phys.* 1986. V. 59. No. 6. P. 2151.
5. *Lang S.B.* // *Ferroelectrics*. 1991. V. 118. P. 343.
6. *Bauer S., Ploss B.* // *J. Appl. Phys.* 1990. V. 68. No. 12. P. 6361.
7. *Biryukov S.V., Sotnikov A., Weihnacht M.* // *Ferroelectrics*. 2011. V. 185. No. 1. P. 281.
8. *Adibi H., Assari P.* // *Math. Probl. Engin.* 2010. Art. No. ID 138408.
9. *Shur V.Ya., Kosobokov M.S., Maskaev A.V. et al.* // *Acta Mater.* 2021. V. 219. Art. No. 117270.
10. *Shur V.Ya., Rumyantsev E.L., Shishkin E.L.* // *Appl. Phys. Lett.* 2000. V. 77. No. 22. P. 3636.
11. *Ivanov S.D., Kostsov E.G.* // *IEEE Sens. J.* 2020. V. 20. No. 16. P. 9011.

Study of the pyroelectric response of thin ferroelectric strontium barium niobate films during their heating by a pulsed laser

A. M. Pugachev^a, *, A. A. Sokolov^a

^a *Institute of Automation and Electrometry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia*

*e-mail: apg@iae.nsk.su

We have studied the pyroelectric response of thin ferroelectric films of strontium barium niobate $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN- x) with heating by a pulsed laser. The distribution of the pyroelectric coefficient over the depth of the ferroelectric was determined from the response. SBN-50 films grown by plasma spraying on an indium-tin-oxide layer deposited on a sapphire substrate studied.

УДК 543.421/.424+577.151.3

ВЛИЯНИЕ ВЯЗКИХ СРЕД НА ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФЛАВИНМОНОНУКЛЕОТИДА

© 2022 г. Д. В. Гульнов^{1, *}, М. А. Герасимова¹, Л. А. Суковатый¹, Е. В. Немцева^{1, 2}

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Сибирский федеральный университет”, Красноярск, Россия

²Институт биофизики Сибирского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение
Федерального государственного бюджетного научного учреждения “Федеральный исследовательский центр
“Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук”, Красноярск, Россия

*E-mail: dgulnov@sfu-kras.ru

Поступила в редакцию 01.06.2022 г.

После доработки 15.06.2022 г.

Принята к публикации 22.06.2022 г.

Исследованы абсорбционные и люминесцентные характеристики флавинмононуклеотида в вязких средах с различным содержанием глицерина или сахарозы. Показано, что помимо общих эффектов полярности и вязкости, спектральные характеристики флавина обусловлены специфическими взаимодействиями сахарозы с изоаллоказиновым кольцом.

DOI: 10.31857/S036767652210009X

ВВЕДЕНИЕ

Спектроскопия биологически важных молекул является мощным инструментом для исследования структурных и кинетических механизмов протекания различных процессов в клетках и тканях живых организмов [1, 2]. Среди естественных биологических флуорофоров, широко используемыми флуоресцентными зондами являются флавины, присутствующие в клетках всех организмов как в свободном, так и связанном с флавопротеинами состоянии [3, 4]. При этом необходимость регистрировать и интерпретировать люминесцентный сигнал подобных зондов в биологических системах, т.е. в условиях неоднородного, вязкого, структурированного микроокружения, обуславливает актуальность исследований механизмов влияния среды на их спектральные и фотофизические характеристики. В данной работе был исследован эффект вязких сред на основе растворов глицерина и сахарозы на абсорбционные и люминесцентные свойства флавинмононуклеотида (FMN). Цель исследования заключается в определении вклада общих и специфических эффектов среды в наблюдаемое изменение спектральных характеристик FMN. В клетках FMN является субстратом или кофактором большого числа ферментов [5], активность которых в вязких средах интенсивно исследуется [6–8]. Такие специфические взаимодействия с компонентами среды, как образование водородных связей, могут иметь значительные биохимические последствия, снижая скорость образования фер-

мент-субстратного комплекса за счет изменения гидродинамического объема молекул, их конформационного состояния, электростатического потенциала поверхности и др.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалы и пробоподготовка

Были использованы следующие реактивы: FMN (Sigma), глицерин (Gerbu), сахароза (Gerbu), этанол (х. ч.), 2-пропанол (х. ч.), диметилсульфоксид (DMCO, AppliChem), N,N-диметилформамид (DMФА, х. ч.), ацетон (AppliChem). Фосфатный буфер (0.05 М, рН 6.8) готовили с использованием солей K_2HPO_4 и KH_2PO_4 (Fluka) и сверхчистой воды, полученной с помощью системы Direct-Q3 UV (Millipore, США).

Вязкие среды получали смешиванием фосфатного буфера с глицерином (10–70 вес. %) или сахарозой (10–50 вес. %). К 2 мл протонных и апротонных растворителей добавляли 30 мкл концентрированного водного раствора FMN, поэтому данные образцы содержали 1.2% воды. Концентрации FMN в образцах составляла $1.4 \cdot 10^{-5}$ М.

Параметры полярности среды

Ориентационную поляризуемость сред $\Delta f(n, \epsilon)$ рассчитывали по формуле Липперта:

$$\Delta f(n, \epsilon) = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}, \quad (1)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость; n – коэффициент преломления среды.

Высокочастотная поляризуемость $f(n)$ была рассчитана как

$$f(n) = \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}. \quad (2)$$

Нормированный эмпирический параметр полярности Димрота–Райхардта E_T^N (30) брали из [9].

Измерение спектров поглощения и флуоресценции

Спектры поглощения FMN измеряли на спектрофотометре Cary 5000 (Agilent Technologies, Австралия). Спектры флуоресценции FMN измеряли на спектрофлуориметре Fluorolog 3-22 (Horiba Scientific, США) при возбуждении 450 нм. Спектры испускания были откорректированы на чувствительность регистрирующей системы, эффект реабсорбции и фоновый сигнал. Приборы были оснащены термостатируемой ячейкой, измерения проводили при 25°C.

Спектры описывали следующими характеристиками: $v_{a,max1}$, $v_{a,max2}$ – положение максимумов первой $S_0 \rightarrow S_1$ и второй $S_0 \rightarrow S_2$ полос спектра поглощения (в см^{-1}), $v_{fl,max}$ – максимум спектра флуоресценции (в см^{-1}).

Стоксов сдвиг (Δv_{St}) рассчитывали по формуле:

$$\Delta v_{St} = v_{a,max1} - v_{fl,max}. \quad (3)$$

Энергия электронного перехода (v_{0-0}) была рассчитана как

$$v_{0-0} = (v_{a,max1} + v_{fl,max})/2. \quad (4)$$

Время-разрешенная флуоресцентная спектроскопия

Кинетика затухания флуоресценции FMN была получена с использованием модуля DeltaHub (Horiba Scientific, США), работающего в режиме счета одиночных фотонов, коррелированных во времени. Возбуждали образцы с помощью диода NanoLED N-455. Длина волны регистрации была 530 нм, разрешение составляло 0.056 нс/канал.

Кинетику затухания флуоресценции $I(t)$ описывали моделью дискретных времен жизни с помощью метода деконволюции в программном пакете DAS6 (Horiba Scientific, США) согласно уравнению

$$I'(t) = E(t) \otimes I(t) = E(t) \otimes \sum_{i=1}^N \alpha_i e^{-t/\tau_i}, \quad (5)$$

где $I'(t)$ – измеряемая интенсивность затухания, $E(t)$ – функция отклика инструмента, измерен-

ная с помощью рассеивающего раствора Ludox, τ_i , α_i – время жизни и амплитуда i -й компоненты. Спады флуоресценции FMN описывали двухкомпонентной моделью. Описание считалось удовлетворительным, если полученные значения статистического критерия χ^2 были в диапазоне 1.0–1.1, а взвешенные остатки были распределены относительно нуля случайным образом. Спектральный вклад основной компоненты (~4.7 нс) составлял 90–98%.

Среднее время жизни флуоресценции $\langle \tau_{fl} \rangle$ рассчитывали как

$$\langle \tau_{fl} \rangle = \sum_{i=1}^N B_i \tau_i, \quad \sum_{i=1}^N B_i = 1, \quad (6)$$

где B_i – вклад i -й компоненты.

Молекулярная динамика флавиномононуклеотида

Расчеты классической молекулярной динамики (МД) FMN в окружении молекул воды или смеси воды с глицерином/сахарозой (соответствующей 40 вес. % соразвителя) были выполнены в программном пакете GROMACS 2020.4 с использованием силового поля CHARMM36 [10, 11]. Файлы топологии и трехмерные структуры FMN, глицерина и сахарозы были получены из библиотеки CHARMM36 [11]. Время моделирования МД в каждом из представленных в явном виде растворителей составляло 100 нс, было проведено три независимых запуска. Оценка частоты присутствия молекул глицерина и сахарозы около отдельных атомов FMN была проведена путем расчета функции распределения минимального расстояния с помощью модуля ComplexMixtures в программном пакете Julia [12, 13]. Анализ проводили в первой сольватной оболочке молекулы FMN (расстояние 1.5–3.5 Å) за все время моделирования с последующим усреднением по трем независимым МД траекториям. Визуализацию полученных результатов проводили в VMD [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние вязкости и полярности среды на спектры поглощения и флуоресценции флавиномононуклеотида

Были измерены спектры поглощения и флуоресценции FMN в буфере и вязких средах – смесях буфера с глицерином или сахарозой (рис. 1а). Вариация концентрации соразвителей позволила получить растворы с вязкостью в диапазоне 1–13 сП [15] и ориентационной поляризуемостью по Липперту в диапазоне 0.28–0.32. Для минимизации влияния вязкости и моделирования влияния преимущественно полярности среды были измерены спектры флавина в протонных (вода,

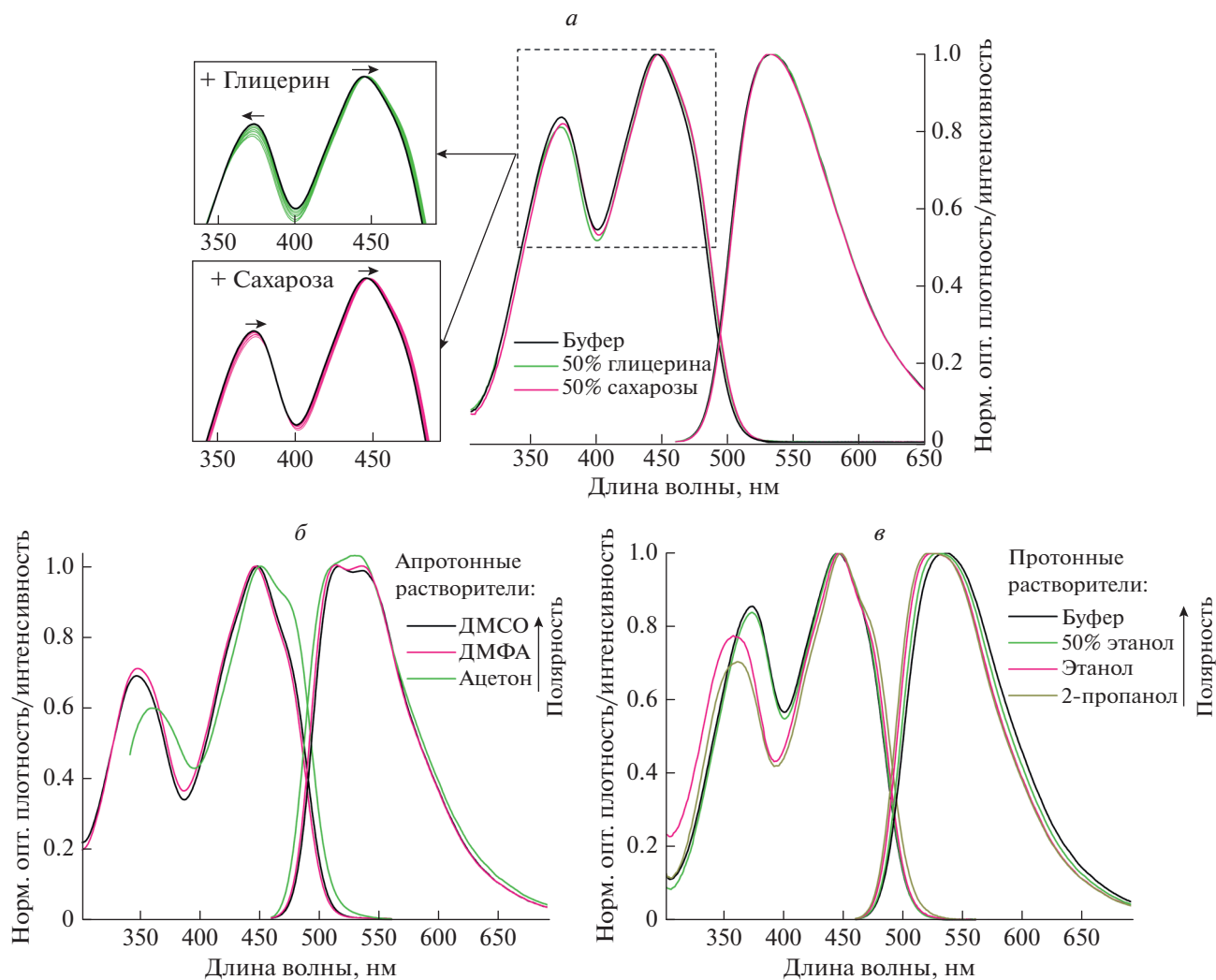


Рис. 1. Спектры поглощения (слева) и флуоресценции (справа) FMN в смесях буфера с глицерином или сахарозой (а), в апротонных (б) и протонных (в) полярных растворителях. На врезках (а) показаны фрагменты спектров поглощения в области максимумов, соответствующих $S_0 \rightarrow S_1$ и $S_0 \rightarrow S_2$, при постепенном увеличении концентрации соразтворителя.

этанол, 2-пропанол) и апротонных (ДМСО, ДМФА, ацетон) растворителях, вязкость которых составляла 0.31–2.0 сП [15].

Выявлены следующие закономерности изменения спектров FMN в вязких средах (рис. 1а): 1) полоса поглощения $S_0 \rightarrow S_1$ с максимумом около 445 нм сдвигается батохромно с ростом вязкости среды; 2) полоса поглощения $S_0 \rightarrow S_2$ с максимумом около 370 нм проявляет разнонаправленные сдвиги в средах с глицерином и сахарозой (гипсохромно и батохромно, соответственно); 3) спектры флуоресценции не демонстрируют достоверных изменений с увеличением вязкости среды. Последнее свидетельствует о том, что скорость релаксации растворителя вокруг FMN в состоянии S_1^* не определяет энергию его флуоресцентного состояния, в отличие от, например,

желтого кинуренина [16]. Характеристики полученных спектров приведены в табл. 1.

Разнонаправленные изменения энергии перехода $S_0 \rightarrow S_2$ в средах с глицерином и сахарозой говорят о различающихся механизмах влияния этих соразтворителей. Можно предположить, что изменение спектров в присутствии одной из вязких сред определяется преимущественно общими эффектами среды, а в присутствии другой дополнительно проявляются специфические взаимодействия.

Для прояснения влияния полярности среды на спектральные свойства FMN были измерены его спектры в апротонных (ДМСО, ДМФА, ацетон) и протонных (вода, этанол, 2-пропанол) растворителях (рис. 1б и 1в). На основе полученных параметров построены зависимости энергетических характеристик FMN от различных параметров

Таблица 1. Спектральные характеристики FMN в разных средах и параметры растворителей

Растворитель	Протонный			Апротонный			Бинарная смесь с буфером		
	буфер (вода)	этанол	2-пропанол	ДМСО	ДМФА	ацетон	глицерин 50 вес. %	сахароза 50 вес. %	этанол 50%
ϵ^a	78.54	24.77	19.44	46.70	36.74	20.77	64	64.2	52.8
n^a	1.333	1.362	1.359	1.477	1.428	1.359	1.398	1.420	1.383
$f(n)^b$	0.171	0.181	0.180	0.220	0.206	0.181	0.194	0.202	0.189
$\Delta f(\epsilon, n)^c$	0.312	0.289	0.282	0.264	0.275	0.284	0.294	0.286	0.297
$E_T^N(30)^z$	1	0.654	0.546	0.444	0.404	0.355	0.953	—	0.741
Спектральные характеристики FMN									
$\nu_{a,max1}, \text{см}^{-1}$	22460	22400	22330	22300	22400	22240	22370	22340	22380
$\nu_{a,max2}, \text{см}^{-1}$	26800	27870	27650	28770	28700	27750	26800	26680	27040
$\nu_{fl,max}, \text{см}^{-1}$	18380	18620	18520	18480	18550	18660	18400	18420	18450
$\nu_{0-0}, \text{см}^{-1d}$	20420	20510	20430	20400	20470	20450	20420	20410	20410
$\Delta\nu_{St}, \text{см}^{-1e}$	4080	3780	3820	3820	3840	3580	3900	3850	3930

^a Взято из [15], ^b рассчитано по (2), ^c получено по (1), ^z взято из [9], ^d найдено по (4), ^e рассчитано по (3).

растворителя (рис. 2). Обнаружено, что в условиях значительного снижения вероятности образования водородных связей с растворителем, т.е. в апротонных средах, спектры поглощения и испускания флуоресценции FMN проявляют колебательную структуру (на рис. 1б). Это согласуется с описанным ранее эффектом для рибофлавина, который имеет идентичную с FMN структуру флуорофора [17, 18]. При этом при снижении полярности среды от ДМСО ($\epsilon = 46.7$) к ацетону ($\epsilon = 20.7$) в основном и возбужденном состояниях наблюдаются разнонаправленные сдвиги: батохромный для поглощения, гипсохромный для испускания. Аналогичные тенденции зарегистрированы и для протонных растворителей при уменьшении полярности среды, единственное отличие в поведении полосы $S_0 \rightarrow S_2$, которая показывает существенное гипсохромное смещение (рис. 1в). Зависимости спектральных характеристик FMN от физико-химических параметров сред приведены на рис. 2 и табл. 1.

Получено, что стоксов сдвиг FMN зависит от ориентационной поляризуемости $\Delta f(\epsilon, n)$ линейно и сходным образом для смесей с глицерином и сахарозой (рис. 2а). Общее изменение $\Delta\nu_{St}$ для вязких сред составляет около 100 см^{-1} , а для полярных как апротонных, так и протонных растворителей, включая буферно-этанольные смеси, $300\text{--}400 \text{ см}^{-1}$, что в целом говорит о небольшой разнице постоянных дипольных моментов FMN в основном и первом возбужденном состояниях (μ_g и μ_e). Это согласуется со слабым эффектом исследованных полярных сред на $\nu_{fl,max}$ (табл. 1),

т.е. с отсутствием релаксации диполей растворителя вокруг возбужденного флуорофора.

Из рис. 2б видно, что электронный переход ν_{0-0} FMN не зависит от полярности окружения, охарактеризованного параметром $E_T^N(30)$. С одной стороны, это говорит о том, что для ν_{0-0} диполь-дипольное взаимодействие флуорофора и растворителя не является определяющим фактором. С другой стороны, это постоянство ν_{0-0} при вариации $E_T^N(30)$ указывает на отсутствие молекулярных изменений FMN из-за межмолекулярного переноса протона/электрона, агрегации, комплексообразования или изомеризации в каком-либо из растворителей.

Оказалось, что от высокочастотной поляризуемости $f(n)$ величина электронного перехода ν_{0-0} зависит линейно (рис. 2в). Тангенс угла наклона этой зависимости свидетельствует о небольшом увеличении постоянного дипольного момента FMN при переходе из основного в возбужденное состояние ($\mu_e \geq \mu_g$). Действительно, согласно работе Нейсса и др. [19] FMN характеризуется $\mu_g = 9 \text{ Д}$ и $\mu_e = 10.5 \text{ Д}$. Данные были получены на основе DFT/MRCI метода и хорошо согласуются с экспериментом [20].

В целом, сопоставление спектральных свойств FMN в средах различной вязкости на основе глицерина и сахарозы с его характеристиками в апротонных и протонных полярных растворителях позволяет сделать следующее заключение: вязкость среды не оказывает значительного влияния на энергию полос поглощения и флуоресцен-

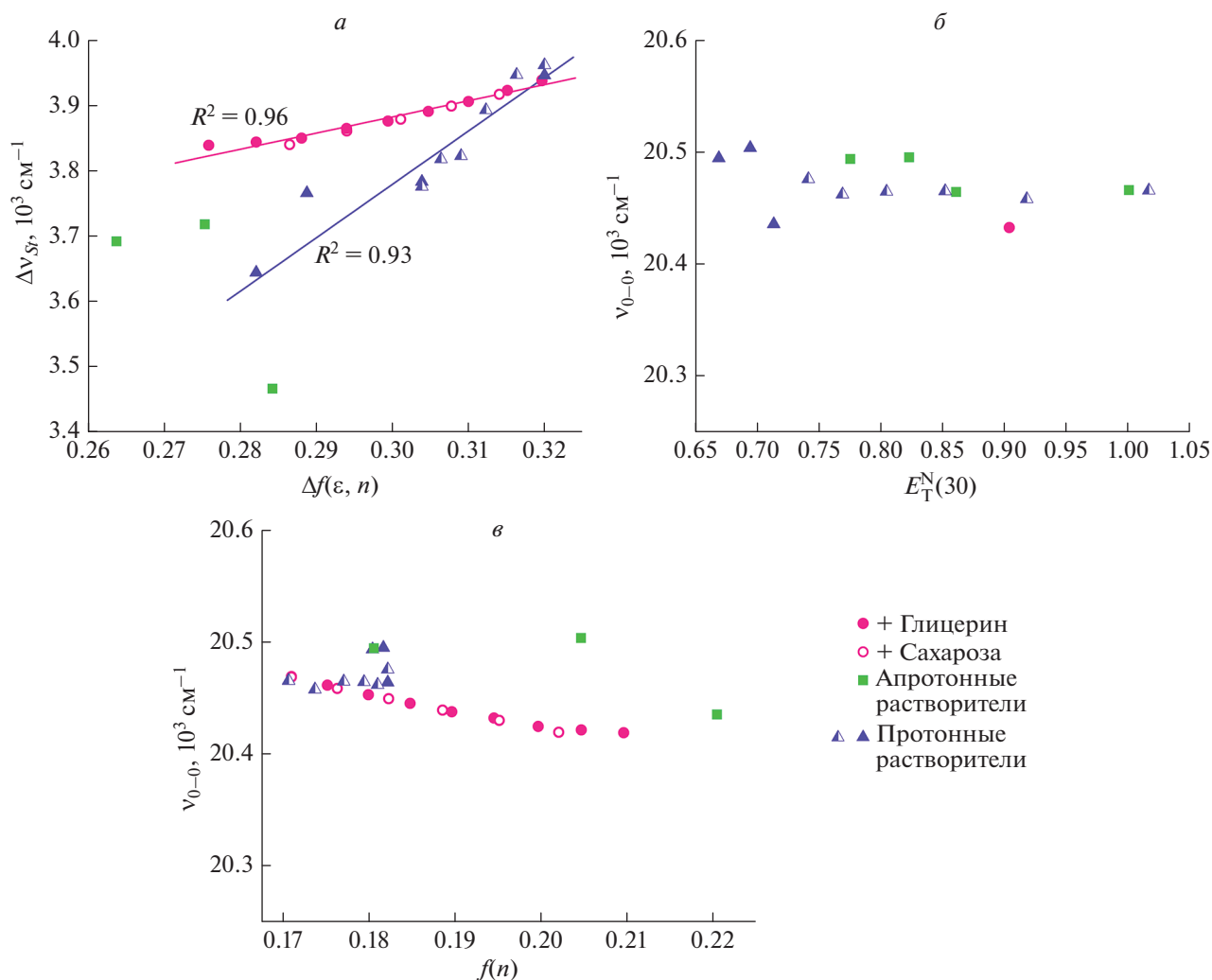


Рис. 2. Зависимость спектральных характеристик FMN от физико-химических параметров сред: (а) $\Delta\nu_{Sr}$ от $\Delta f(\epsilon, n)$; (б) ν_{0-0} от $E_T^N(30)$; (в) ν_{0-0} от $f(n)$. На (б) показана точка для 50 вес. % глицерина. Для протонных сред полузаполненными маркерами показаны значения для буферно-этанольных смесей.

ции FMN, поскольку диполь-дипольные взаимодействия с растворителем не являются ведущим механизмом сольватохромных эффектов для данного флуорофора. Разница между эффектами протонных и апротонных растворителей приводит к выводу о ведущей роли водородных связей в управлении флуоресцентными свойствами FMN. Такое предположение было также сделано ранее на основе экспериментов с включением данного флуорофора в обратные мицеллы [21].

Влияние вязкости на время жизни флуоресценции FMN

Анализ время-разрешенных спадов флуоресценции FMN показал, что в вязких средах наблюдается увеличение $\langle\tau_{fl}\rangle$ от 4.69 до 4.96 нс (рис. 3а).

Оказалось, что зависимости от вязкости η схожи для растворов глицерина и сахарозы, то есть производимый эффект не связан с природой соразтворителя. Такой эффект вязкости на квантовый выход и время жизни флуоресценции сложных молекул принято интерпретировать с точки зрения внутримолекулярного вращения, приводящего к усилению внутренней конверсии энергии возбуждения [22]. Наиболее ярко это проявляется для так называемых молекулярных роторов, для которых характерно сопряжение безызлучательного процесса внутримолекулярного переноса заряда и взаимного поворота фрагментов молекулы (ТИСТ – twisted intramolecular charge transfer) [23]. В этом случае зависимость квантового выхода/времени жизни флуоресценции от вязкости среды носит степенной характер. В более общем

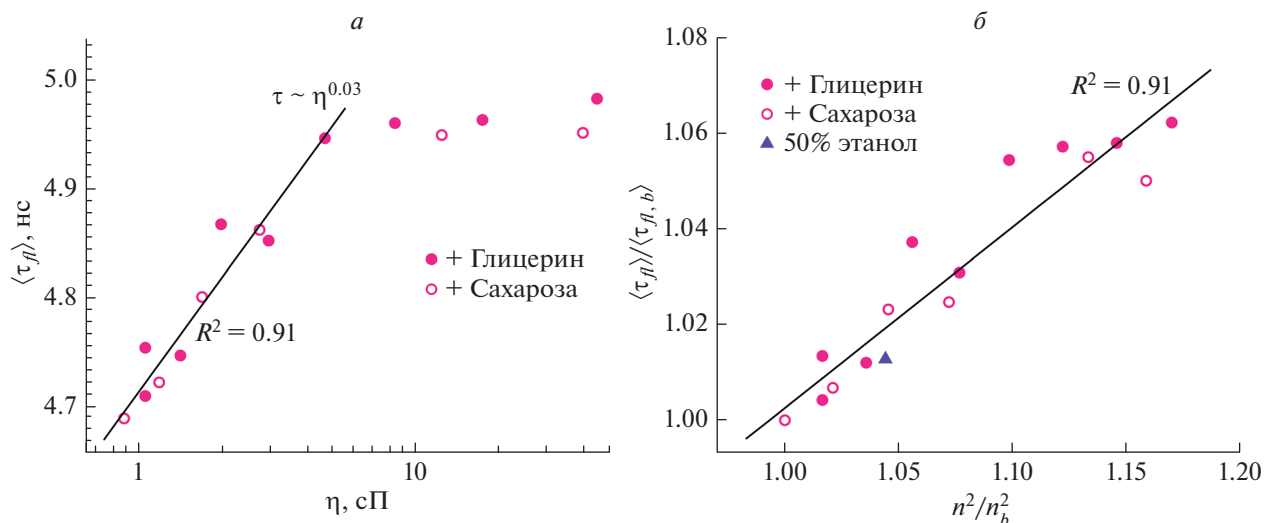


Рис. 3. Зависимость $\langle \tau_{fl} \rangle$ FMN от вязкости среды в логарифмических координатах (а), корреляция $\langle \tau_{fl} \rangle / \langle \tau_{fl,b} \rangle$ с n^2 / n_b^2 (б), $\langle \tau_{fl,b} \rangle$ и n_b — характеристики образцов в буфере. Линиями представлена аппроксимация экспериментальных данных степенной (а) и линейной (б) функциями.

случае степенной закон выполняется только в некотором диапазоне вязкости, а при высоких значениях наблюдается насыщение [22]. Опираясь на данный подход, был вычислен показатель степени в зависимости $\langle \tau_{fl} \rangle$ от η (рис. 3а) по экспериментальным данным в диапазоне 1–5 сП. Он оказался равен 0.03, что характеризует вклад такого типа тушения флуоресценции для молекулы FMN как очень малый [22].

Ранее было показано увеличение времени жизни FMN в стеклах, полученных золь-гель синтезом [24]. Авторы объясняют этот эффект повышением жесткости молекулы флавина и влиянием матрицы на скорость излучательных и безызлучательных процессов дезактивации возбужденного состояния.

Увеличение времени жизни флуоресценции красителя с ростом вязкости среды может быть связано с диффузионным замедлением динамического тушения люминесценции. Но в случае FMN этот процесс должен вносить очень незначительный вклад в суммарную скорость безызлучательной дезактивации возбужденного состояния. Известно, что основным процессом, конкурирующим с флуоресценцией, для этой молекулы является интеркомбинационная конверсия. Квантовые выходы флуоресценции и триплетных состояний для FMN были определены как 0.26 и 0.6, соответственно [25]. Таким образом, похоже, что диффузионно-контролируемое динамическое тушение не может вносить существенного вклада в безызлучательную дезактивацию возбужденного состояния флавина.

Изменение времени жизни флуоресценции FMN оказалось пропорционально изменению n^2 (рис. 3б). Такая корреляция может быть связана с изменением радиационного времени жизни флавина из-за сдвига n в смесях буфера с глицерином и сахарозой.

Молекулярная динамика FMN с сахарозой и глицерином

Поскольку характер изменения спектров поглощения и флуоресценции FMN в исследуемых вязких средах указывает на наличие специфических взаимодействий между флуорофором и соразтворителями, то для понимания механизмов, лежащих в основе эффектов сред, необходимо проанализировать распределение молекул соразтворителей в первой сольватной оболочке флавина. Для этого было проведено моделирование молекулярной динамики FMN в окружении воды и смесей воды с глицерином или сахарозой, соответствующих концентрации соразтворителя 40 вес. %. На основе молекулярно-динамических траекторий была проанализирована длительность нахождения молекул глицерина и сахарозы на расстоянии 1.5–3.5 Å от каждого атома флавина. На рис. 4 представлены области сольватной оболочки FMN, где в течение >50% времени моделирования находился любой атом молекулы глицерина или сахарозы. Из рис. 4 видно, что молекулы сахарозы локализируются вокруг карбонильных групп изоалоксазинового кольца флавина, в то время как глицерин чаще находится около фосфатной группы.

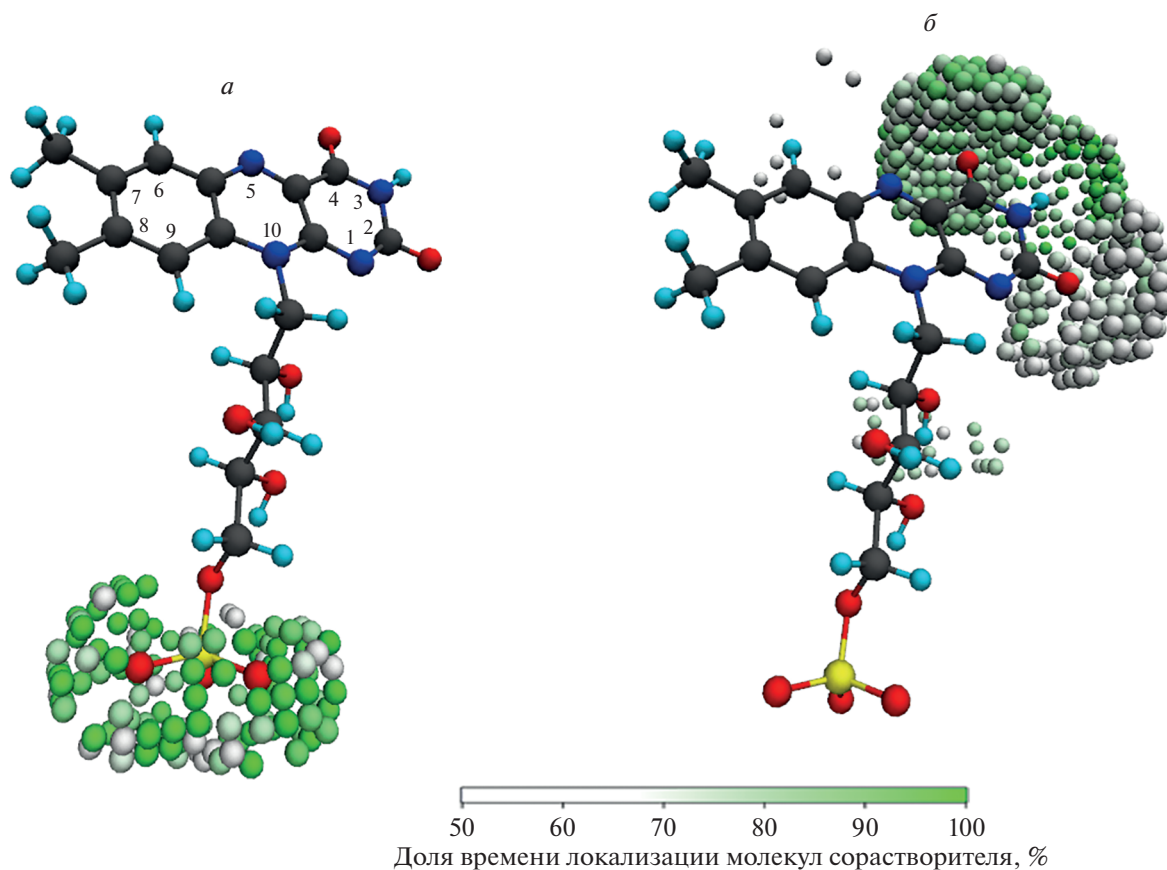


Рис. 4. Распределение молекул глицерина (*a*) и сахарозы (*б*) в первой сольватной оболочке FMN (на расстоянии 1.5–3.5 Å) за время молекулярной динамики (100 нс). Шары градиентной расцветки отражают зоны первой сольватной оболочки, где молекулы соразворителя находились в течение >50% времени моделирования. FMN изображен в виде шаро-стержневой модели (серым цветом выделены атомы С, цианом – Н, синим – N, красным – О, желтым – Р). На (*a*) указана нумерация атомов изоаллоксазинового кольца FMN.

Такое распределение согласуется с наблюдаемыми сдвигами спектров поглощения, в частности, с разнонаправленным сдвигом полосы $S_0 \rightarrow S_2$ в присутствии глицерина и сахарозы (рис. 1). Особенностью этой полосы поглощения FMN является смешивание переходов $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$ типа [26]. Вытеснение сахарозой воды из сольватной оболочки изоаллоксазинового кольца флавина, вероятно, приводит к перераспределению системы водородных связей карбонильных групп $C^2=O$ и $C^4=O$, иминогруппы N^3-H и атома N^1 (рис. 4), определяющих положение полос поглощения FMN в воде (буфере) [26, 27]. Гипсохромный сдвиг полосы $S_0 \rightarrow S_2$ в средах с глицерином сходен с эффектами уменьшения полярности в ряду как апротонных, так и протонных растворителей (рис. 1).

Дополнительно, результаты моделирования показывают, что глицерин взаимодействует с фосфатной группой FMN, чего не наблюдается для сахарозы (рис. 4). Это может оказывать значительное влияние на биохимическую функцию

флавина, поскольку известно, что ионные взаимодействия с кислородом фосфатной группы обеспечивают связывание FMN с активным центром многих ферментов, включая люциферазу [28] и NAD(P)H:FMN-оксидоредуктазу [29] светящихся бактерий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы спектральные характеристики поглощения и флуоресценции FMN в вязких средах с глицерином и сахарозой. На основе анализа спектральных сдвигов был сделан вывод, что механизмы влияния двух соразворителей различаются. Сравнение с эффектами, производимыми растворителями различной полярности, показало, что в случае буферно-глицериновых смесей влияние увеличения вязкости на спектральные характеристики флавина аналогично влиянию уменьшения полярности протонных растворителей. То есть в этом случае главную роль играет снижение полярности среды с ростом концентрации глицерина. В то же время, при использова-

нии сахарозы в качестве соразработителя помимо эффекта изменения полярности появляются признаки специфических межмолекулярных взаимодействий с флуорофором FMN. Данные выводы подтвердились моделированием молекулярной динамики FMN: получено, что сахароза локализуется около изоаллоксазинового кольца флавина и таким образом оказывает влияние на спектральные характеристики, а глицерин взаимодействует с фосфатной группой, расположенной удаленно от флуорофорной части молекулы FMN.

Исследование поддержано Министерством науки и высшего образования РФ (проект № FS-RZ-2020-0006), Российским фондом фундаментальных исследований (РФФИ; проект № 20-34-90118) и РФФИ совместно с Правительством Красноярского края и Красноярским краевым фондом науки (проект № 20-44-243002).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Richards-Kortum R., Sevick-Muraca E. // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1996. V. 47. No. 1. P. 555.
2. Krafft C., Schmitt M., Schie I.W. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. V. 56. No. 16. P. 4392.
3. Pádua R.A.P., Tomaleri G.P., Reis R.A.G. et al. // *J. Braz. Chem. Soc.* 2014. V. 25. No. 10. P. 1864.
4. Mertens M.E., Frese J., Bölükbas D.A. et al. // *Theranostics.* 2014. V. 4. No. 10. P. 1002.
5. Edwards A.M. // *Meth. Mol. Biol.* 2014. V. 1146. P. 3.
6. Sutormin O.S., Sukovataya I.E., Pande S., Kratasyuk V.A. // *Mol. Catal.* 2018. V. 458. P. 60.
7. Суковатый Л.А., Лисица А.Е., Крамасюк В.А., Немцева Е.В. // *Биофизика.* 2020. Т. 65. № 6. С. 1135; Sukovatyi L.A., Lisitsa A.E., Kratasyuk V.A., Nemtseva E.V. // *Biophysics.* 2020. V. 65. P. 966.
8. Lisitsa A.E., Sukovatyi L.A., Bartsev S.I. et al. // *Int. J. Mol. Sci.* 2021. V. 22. No. 16. Art. No. 8827.
9. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 763 с.
10. Van Der Spoel D., Lindahl E., Hess B. et al. // *J. Comput. Chem.* 2005. V. 26. No. 16. P. 1701.
11. Best R.B., Zhu X., Shim J. et al. // *J. Chem. Theory Comput.* 2012. V. 8. No. 9. P. 3257.
12. Martínez L. // *J. Mol. Liq.* 2022. V. 347. Art. No. 117945.
13. Bezanson J., Edelman A., Karpinski S., Shah V.B. // *SIAM Rev.* 2017. V. 59. No. 1. P. 65.
14. Humphrey W., Dalke A., Schulten K. // *J. Mol. Graphics.* 1996. V. 14. No. 1. P. 33.
15. Lide D.R. *CRC handbook of chemistry and physics.* Boca Raton: CRC Press, 2005. 2660 p.
16. Зеленцова Е.А., Шерин П.С., Центалович Ю.П., Сагдеев Р.З. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2017. № 2. С. 267; Zelenцова E.A., Sherin P.S., Tsentlovich Y.P., Sagdeev R.Z. // *Russ. Chem. Bull.* 2017. V. 66. No. 2. P. 267.
17. Weigel A., Dobryakov A., Klaumunzer B. et al. // *J. Phys. Chem. B.* 2011. V. 115. No. 13. P. 3656.
18. Kozjol J. // *Photochem. Photobiol.* 1966. V. 5. No. 1. P. 41.
19. Neiss C., Saalfrank P., Parac M., Grimme S. // *J. Phys. Chem. A.* 2003. V. 107. No. 1. P. 140.
20. Stanley R.J., Jang H. // *J. Phys. Chem. A.* 1999. V. 103. No. 45. P. 8976.
21. Valle L., Morán Vieyra F.E., Borsarelli C.D. // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2012. V. 11. No. 6. P. 1051.
22. Wilhelmi B. // *Chem. Phys.* 1982. V. 66. No. 3. P. 351.
23. Haidekker M. A., Tsai A.G., Brady T. et al. // *Amer. J. Physiol. Heart Circ. Physiol.* 2002. V. 282. No. 5. Art. No. H1609.
24. Hartnett A.M., Ingersoll C.M., Baker G.A., Bright F.V. // *Analyt. Chem.* 1999. V. 71. No. 6. P. 1215.
25. van den Berg P.A.W., Widengren J., Hink M.A. et al. // *Spectrochim. Acta A.* 2001. V. 57. No. 11. P. 2135.
26. Heelis P.F. // *Chem. Soc. Rev.* 1982. V. 11. No. 1. P. 15.
27. Nishimoto K., Watanabe Y., Yagi K. // *Biochim. Biophys. Acta – Enzymology.* 1978. V. 526. No. 1. P. 34.
28. Campbell Z.T., Weichsel A., Montfort W.R., Baldwin T.O. // *Biochemistry.* 2009. V. 48. No. 26. P. 6085.
29. Tanner J.J., Lei B., Tu S.C., Krause K.L. // *Biochemistry.* 1996. V. 35. No. 42. P. 13531.

Effect of viscous media on photophysical characteristics of flavin mononucleotide

D. V. Gulnov^{a, *}, M. A. Gerasimova^a, L. A. Sukovatyi^a, E. V. Nemtseva^{a, b}

^a Siberian Federal University, Krasnoyarsk, 660041 Russia

^b Institute of Biophysics, Krasnoyarsk Scientific Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, 660036 Russia

*e-mail: dgulnov@sfu-kras.ru

The study investigated absorption and luminescence characteristics of flavin mononucleotide in viscous media with different contents of glycerol or sucrose. It was shown that, in addition to the general effects of polarity and viscosity, the spectral characteristics are due to specific interactions of sucrose with the isoalloxazine ring.

УДК 543.426

ВЛИЯНИЕ ФОСФАТ-ИОНОВ НА ДИАНИОН-АНИОННОЕ РАВНОВЕСИЕ ФЛЮОРЕСЦЕИНА В ВОЗБУЖДЕННОМ СОСТОЯНИИ

© 2022 г. Д. П. Суржикова¹, *, М. А. Герасимова¹, Е. А. Слюсарева¹¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Сибирский федеральный университет", Красноярск, Россия

*E-mail: darya19578@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.06.2022 г.

После доработки 15.06.2022 г.

Принята к публикации 22.06.2022 г.

Построены калибровочные кривые для нахождения константы равновесия флуоресцеина в возбужденном состоянии путем разложения спектра испускания на контуры дианиона и аниона. Показано, что процесс фотопереноса протона на дианион-анионной ступени диссоциации конкурирует с излучательными процессами, причем его эффективность растет с увеличением концентрации фосфат-ионов, выступающих в роли акцепторов протонов. Изменение кажущейся константы диссоциации ΔpK_{app2} при фотовозбуждении в полосу поглощения дианиона (488 нм) близко к предельному значению, найденному по циклу Фёрстера ($\Delta pK_a = -0.71$).

DOI: 10.31857/S0367676522100210

ВВЕДЕНИЕ

Сигнал большинства оптических рН-индикаторов основан на изменении спектральных свойств в зависимости от зарядового состояния флуорофора (например, при протонировании). Чувствительность таких индикаторов определяется углом наклона линейного участка сигмоидной зависимости концентрации соответствующей ионной формы от рН, следующей из уравнения Хендерсона–Хассельбаха [1]. Однако этот метод определения рН имеет ограниченную применимость в реальных биологических системах из-за того, что ионные равновесия в основном состоянии могут быть сильно смещены вследствие высокой концентрации неорганических ионов. Так, при увеличении ионной силы до 3 М изменение константы диссоциации pK_a в основном состоянии, определенное оптическими методами, может составлять более 1.2 единиц рН [2].

Равновесие возбужденного состояния зачастую смещено относительно основного состояния, благодаря чему индикатор становится фото-кислотой или фотооснованием. Изменение pK_a при фотовозбуждении в рамках термодинамического цикла Фёрстера [3] пропорционально разности частот 0–0 переходов депротонированной (A^-) и протонированной (AH) форм:

$$\Delta pK_a = h \frac{V_{00}^{A^-} - V_{00}^{AH}}{2.3kT}. \quad (1)$$

Ионное равновесие в возбужденном состоянии также подвержено влиянию неорганических ионов, присутствующих в растворе. Из-за конкуренции между переносом протона и испусканием фотона, флуоресцентный сигнал становится весьма чувствительным к концентрации доноров/акцепторов протонов.

Флуоресцеин является примером рН-индикатора, дианион-анионное равновесие которого приходится на физиологический диапазон рН (pK_a 6.31 [4]), что обуславливает его привлекательность для использования в качестве внутриклеточного рН зонда [5]. Было обнаружено, что на этой ступени диссоциации флуоресцеин является фото-кислотой [6–10], а опубликованные значения константы диссоциации в возбужденном состоянии pK_a^* находятся в пределах 5.54–6.31 [6, 9, 10]. Подобный разброс значений связан, как правило, с различием типов и концентрацией окружающих ионов, а также с методикой определения самой константы диссоциации.

В настоящей работе мы оценили влияние фосфат-ионов (равновесная смесь моно- и дигидрофосфат-ионов буферного раствора) на ионное равновесие флуоресцеина в основном и возбужденном состояниях. Для этого мы впервые использовали разложение наблюдаемого контура поглощения и испускания при разном рН на контуры ионных форм с определением их амплитудного вклада. Фосфат-ионы стимулируют реакцию фотопереноса протона, участвуя в регулиро-

вании метаболизма и в поддержании гомеостаза в реальных биологических системах. Понимание степени влияния фосфат-ионов на дианион-анионное равновесие в возбужденном состоянии способствует расширению сенсорных приложений флуоресцеина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы

В работе была использована динатриевая соль флуоресцеина $C_{20}H_{10}Na_2O_5$ (Fluka). В качестве растворителя использовался фосфатный буфер (рН 5.6–7.1) при трех значениях суммарной молярности фосфат-ионов ($H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}) [C_p]: 0.1, 0.5 и 1 М. Для приготовления растворов с рН, выходящим за пределы указанного диапазона, использовались соляная кислота HCl и гидроксид калия КОН. В исследованном диапазоне рН флуоресцеин находится преимущественно в двух ионных формах: дианионной (диссоциирован по карбоксильной и гидроксильной группам) и анионной (диссоциирован по карбоксильной группе); в меньшей степени в цвиттерионной нейтральной форме (константа равновесия анион-нейтрального равновесия 3.46 [4]). Концентрация красителя в растворах составляла около $8 \cdot 10^{-6}$ М. Измерения проводились через 30 мин после приготовления раствора.

Контроль рН раствора осуществлялся с помощью рН-метра SevenCompact S220 (Mettler Toledo, Швейцария). Спектры поглощения были получены на спектрофотометре Lambda 35 (PerkinElmer, США). Спектры испускания измерялись на спектрофлуориметре Fluorolog 3-22 (Horiba Jobin Yvon, США) при возбуждении в полосе поглощения аниона ($\lambda_{exc} = 435$ нм) и дианиона ($\lambda_{exc} = 488$ нм). Полученные спектры корректировались на спектральную чувствительность детектора и реабсорбцию. Все измерения проводились при комнатной температуре с использованием кюветы сечением 1×1 см при L-геометрии возбуждения.

Разложение составных спектров

Для разложения экспериментальных спектров поглощения и испускания на составляющие, соответствующие отдельным ионным формам, использовалось программное обеспечение OriginPro (OriginLab, США), реализующее алгоритм нелинейной аппроксимации Левенберга–Марквардта. Качество разложения оценивалось с использованием взвешенных остатков и значения χ^2 . Использовались контуры поглощения дианионной (D), анионной (M) и цвиттерионной (Z) форм [4], а также контуры испускания M^* и D^* форм [11].

Определение констант диссоциации в основном и возбужденном состояниях

Концентрации ионных форм флуоресцеина в основном состоянии были рассчитаны на основании полученных амплитудных вкладов каждой формы в измеренные спектры поглощения с учетом известных молярных коэффициентов экстинкции в максимуме спектров ($87700 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ для D, $32700 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ для M, $55000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ для Z [4]). Полученное значение для дианионной формы D нормировалось на его максимальное значение при рН 10. Зависимость от рН аппроксимировалась функцией Больцмана. Значение кажущейся (полученной без контроля ионной силы раствора) константы pK_{app} определялось как середина перехода в рН шкале.

Аналогичным образом, на основании полученных амплитудных вкладов каждой формы в измеренные спектры испускания с учетом известных квантовых выходов (0.93 для D и 0.36 для M [4]) были рассчитаны концентрации ионных форм флуоресцеина в возбужденном состоянии. Полученное значение для дианионной формы D нормировалось на его максимальное значение при рН 10. Зависимость от рН аппроксимировалась функцией Больцмана. Кажущаяся константа диссоциации в возбужденном состоянии pK_{app}^* определялась как значение середины перехода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ионное равновесие в основном состоянии

Калибровочные кривые для нахождения константы диссоциации в основном состоянии представлены на рис. 1. Найденное значение pK_{app} при концентрации фосфат-ионов 1 М близко к опубликованному ранее [9]. Присутствие фосфат-ионов незначительно смещает дианион-анионное равновесие в сторону больших значений рН (табл. 1, рис. 1). Это смещение (около 0.1 ед. рН), тем не менее, оказывает влияние на концентрацию ионных форм в основном состоянии. Так, при рН 6.3 разница концентраций D формы при концентрации фосфат-ионов 0.1 и 1 М достигает 20%. Влияние ионов различной химической природы на смещение константы диссоциации достаточно специфично. Так, при увеличении концентрации KCl до ~ 0.7 М дианион-анионное равновесие флуоресцеина смещается в сторону меньших значений рН, а при дальнейшем увеличении растет [12].

Ионное равновесие в возбужденном состоянии

Рассчитанное по (1) значение разницы констант диссоциации в возбужденном и основном состоянии флуоресцеина $\Delta pK_a = -0.71$ единиц

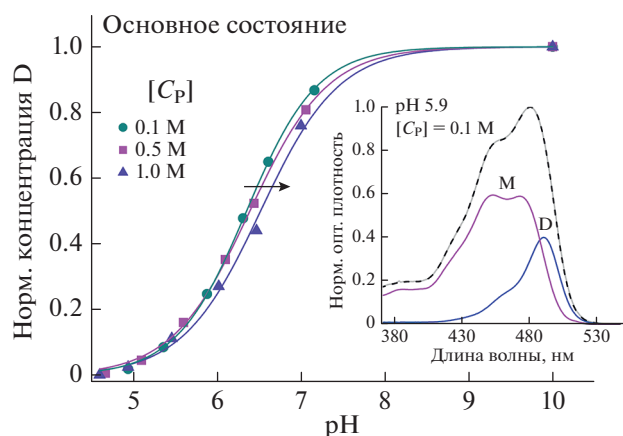


Рис. 1. Калибровочная кривая для нахождения константы дианион-анионной диссоциации pK_{app}^* в основном состоянии. Вставка – пример разложения спектра поглощения на составляющие, из которого была найдена нормированная концентрация дианиона.

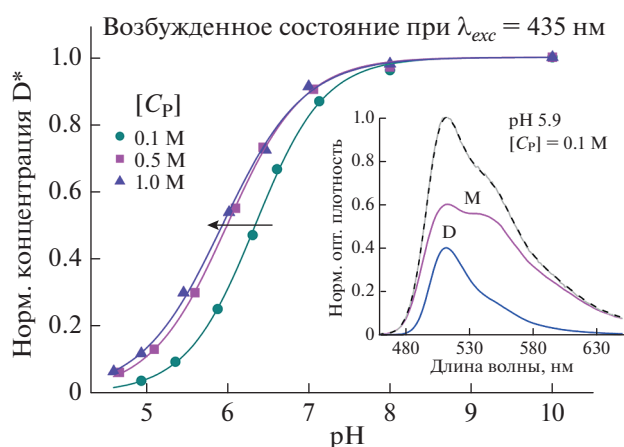


Рис. 2. Калибровочная кривая для нахождения константы дианион-анионной диссоциации pK_{app}^* в возбужденном состоянии. Вставка – пример разложения спектра испускания (возбуждение 435 нм) на составляющие, из которого была найдена нормированная концентрация дианиона.

pH. Оно соответствует предельной ситуации, при которой за время жизни возбужденного состояния успевает полностью установиться новое ионное равновесие. Однако этого может не произойти, если излучательные (или другие релаксационные процессы) окажутся более вероятными. В этом случае краситель перейдет в основное состояние прежде, чем изменит свое ионное состояние, и кажущаяся константа диссоциации ΔpK_{app} окажется по модулю меньше ожидаемого значения. При вероятности установления равновесия ниже вероятности процессов дезактивации возбуждения ΔpK_{app} может быть близко к нулю. Промежуточное значение говорит от том, что обсуждаемые процессы сравнимы по скорости.

Кажущаяся константа диссоциации ΔpK_{app} в возбужденном состоянии проявляет сильную зависимость от λ_{exc} (рис. 2 и 3, табл. 1). Для $[C_p] = 0.1$ М разница между данными, полученными при двух длинах волн возбуждения, составила почти единицу pH. При pH 6.3 при возбуждении на длине волны 435 нм разница концентраций D формы в присутствии 0.1 и 1 М фосфат-ионов со-

ставляет 35%, а при возбуждении на длине волны 488 нм – 11%. Зависимость концентрации возбужденного состояния от длины волны возбуждения указывает на то, что за время жизни возбужденного состояния ионное равновесие не успевает установиться.

При обсуждении зависимости pK_{app}^* от концентрации фосфат-ионов при $\lambda_{exc} = 435$ нм (табл. 1) примем во внимание, что концентрации H^+ и OH^- низки в исследуемой области pH 5–8, поэтому молекулы воды не акцептируют протоны достаточно эффективно, чтобы конкурировать с процессами релаксации возбужденного состояния [9]. Реакцию депротонирования аниона можно ускорить путем увеличения концентрации фосфат-ионов. В исследуемой области pH основной протон-акцепторной формой являются ионы HPO_4^{2-} . В [9] было показано, что при низких концентрациях фосфат-ионов, перенос протона не происходит. Согласно нашим данным, фосфат-ионы при концентрации более 0.1 М запускают эту реакцию ($\Delta pK_{app1} \neq 0$). Грубая экстраполяция

Таблица 1. Константы диссоциации флуоресцеина в основном и возбужденном состояниях

$[C_p], M$	pK_{app}	pK_{app1}^*	ΔpK_{app1}	pK_{app2}^*	ΔpK_{app2}
		$\lambda_{exc} = 435$ нм		$\lambda_{exc} = 488$ нм	
0.1	6.35 ± 0.03	6.34 ± 0.04	-0.01 ± 0.05	5.42 ± 0.04	-0.93 ± 0.07
0.5	6.39 ± 0.03	5.99 ± 0.03	-0.40 ± 0.04	5.44 ± 0.04	-0.95 ± 0.08
1	6.52 ± 0.04	5.92 ± 0.06	-0.60 ± 0.06	5.62 ± 0.04	-0.90 ± 0.09

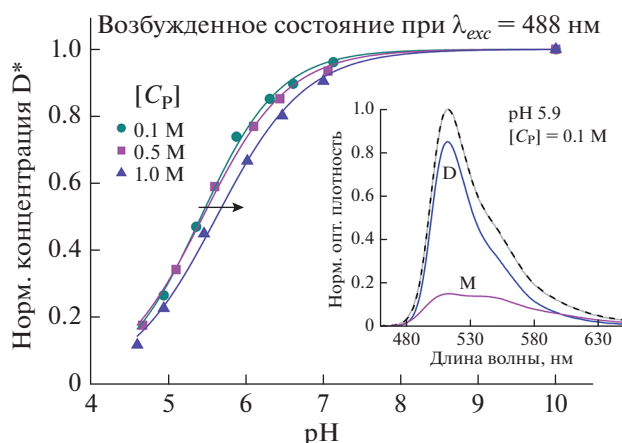


Рис. 3. Калибровочная кривая для нахождения константы дианион-анионной диссоциации pK_{app2}^* в возбужденном состоянии. Вставка – пример разложения спектра испускания (возбуждение 488 нм) на составляющие, из которого была найдена нормированная концентрация дианиона.

зависимости ΔpK_{app1} от концентрации фосфат-ионов к предельному значению, полученному при возбуждении на 488 нм, показывает, что при концентрации фосфат-ионов около 2.5–3 М достигается ионное равновесие.

При длине волны возбуждения 488 нм значение ΔpK_{app2} близко предельному значению (-0.71), что говорит о том, что скорость релаксации возбуждения дианиона меньше, чем у аниона. Близкое значение $\Delta pK_a = -0.64$ было получено в [10] методом время-разрешенной флуоресцентной спектроскопии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ вклада контуров отдельных ионных форм в регистрируемые спектры поглощения и испускания дает возможность построения калибровочных кривых для расчета констант диссоциации в основном и возбужденном состояниях. Длина волны возбуждения и концентрация фосфат-ионов в целом регулируют протекание реакций, определяющих соотношение анионов и дианионов флуоресцеина в возбужденном состоянии, то есть, ионное равновесие в условиях возбуждения. Константы диссоциации в возбужденном состоянии при преимущественном возбуждении анионов оказались зависящими от концентрации (моно)гидрофосфат-ионов, выступающих в изучаемой системе в качестве акцепторов протонов в реакции фотопереноса протона. Увеличением концентрации фосфат-ионов более 2.5 М можно повысить эффективность про-

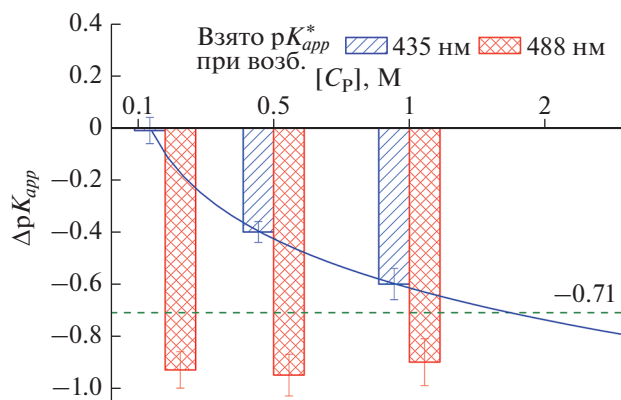


Рис. 4. ΔpK_{app1} и ΔpK_{app2} при длинах волн возбуждения 435 и 488 нм при вариации концентрации фосфат-ионов. Пунктиром нанесено предельное значение $\Delta pK_a = -0.71$, рассчитанное по (1). Добавлена линия предполагаемой зависимости ΔpK_{app1} до достижения предельного значения.

текания реакции фотопереноса и достичь дианион-анионного равновесия за время жизни возбужденного состояния.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-22-00724). Авторы благодарят А. Плотникова за помощь в анализе экспериментальных данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Po H.N., Senozan N.M. // J. Chem. Educ. 2001. V. 78. No. 11. P. 1499.
- Edmonds T.E., Flatters N.J., Jones C.F. et al. // Talanta. 1988. V. 35. P. 103.
- Valeur B., Berberan-Santos M.N. Molecular fluorescence: principles and applications. Weinheim: Wiley-VCH, 2012.
- Klonis N., Sawyer W.H. // J. Fluoresc. 1996. V. 6. No. 3. P. 147.
- Le Guern F., Mussard V., Gaucher A. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2020. V. 21. No. 23. Art. No. 9217.
- Gerasimova M.A., Tomilin F.N., Malyar E.Yu. et al. // Dyes Pigm. 2020. V. 173. Art. No. 107851.
- Alvarez-Pez J.M., Ballesteros L., Talavera E. et al. // J. Phys. Chem. A. 2001. V. 105. P. 6320.
- Surzhikova D., Gerasimova M., Tretyakova V. et al. // J. Photochem. Photobiol. A. 2021. V. 413. Art. No. 113233.
- Yguerabide J., Talavera E., Alvarez J.M. et al. // Photochem. Photobiol. 1994. V. 60. P. 435.
- Слюсарева Е.А., Герасимова М.А. // Изв. вузов. Физ. 2013. Т. 56. № 12. С. 48; Слюсарева Е.А., Герасимова М.А. // Russ. Phys. J. 2014. V. 56. No. 12. P. 1370.
- Суржикова Д.П., Герасимова М.А., Слюсарева Е.А. // Изв. вузов. Физ. 2021. Т. 64. № 11. С. 108; Surzhi-

kova D.P., Gerasimova M.A., Slyusareva E.A. // Russ. Phys. J. 2022. V. 64. No. 11. P. 2102.

12. *Мчедлов-Петросян H.O. // Вест. Харьков. нац. ун-та. 2004. Т. 626. № 11(34). С. 221.*

Effect of phosphate ions on dianion-anion equilibrium of fluorescein excited state

D. P. Surzhikova^{a, *}, M. A. Gerasimova^a, E. A. Slyusareva^a

^a*Siberian Federal University, Krasnoyarsk, 660041, Russia*

^{*}*e-mail: darya19578@yandex.ru*

The calibration curves were obtained to determine the value of the equilibrium constant of fluorescein in the excited state using the decomposition of the emission spectrum into the separate contours corresponding single ionic forms (e.g., dianion and anion). We demonstrated that the photoinduced proton transfer taking place between dianion and anion competes with radiative processes, and its efficiency increases with the concentration of phosphate ions acting as proton acceptors. The change in the apparent dissociation constant ΔpK_{app2} during photoexcitation into the absorption band of the fluorescein dianion (488 nm) was found to be close to the limit value determined from the Förster cycle ($\Delta pK_a = -0.71$).

Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов

Редактор тематического выпуска
докт. физ.-мат. наук **А. М. Глезер**

УДК 620.179.1

ОТ НАНО- К МАКРОМЕХАНИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ ДРЕВЕСИНЫ ЧЕРЕЗ ИЕРАРХИЮ СТРУКТУРЫ И РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ (ОБЗОР)

© 2022 г. Ю. И. Головин^{1, 2, *}, А. А. Гусев^{1, 3}, С. М. Матвеев³¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина”, Тамбов, Россия²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”, Москва, Россия³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова”, Воронеж, Россия

*E-mail: yugolovin@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.06.2022 г.

После доработки 15.06.2022 г.

Принята к публикации 22.06.2022 г.

Описано состояние исследований иерархической структуры древесины — от нано- до макромасштабного уровня современными физическими методами. Рассмотрена связь структуры с механическими свойствами на всех этих уровнях. Показано, что размерные эффекты в прочности древесины следуют соотношению Холла–Петча в интервале около 6 порядков величины характерных размеров структуры.

DOI: 10.31857/S0367676522100076

ВВЕДЕНИЕ

К началу 21-го в. стало совершенно очевидным, что непрерывно растущие объемы добычи минеральных ресурсов (особенно, различных руд и нерудных материалов, угля, нефти и газа) и незамкнутые технологии их переработки приводят к росту объемов промышленных и бытовых отходов. Это создает угрозу биосфере вследствие загрязнения окружающей среды и роста концентрации диоксида углерода в атмосфере. Малая доля материалов, подвергающаяся вторичному использованию, усугубляет положение. К этому добавляется опережающий рост производства упаковочных полимерных материалов, львиная доля которых не биоразлагаема, а значительная часть не участвует в рециклинге. Нарастающее давление на окружающую среду требует всё больших сил и средств для его нейтрализации.

В этой связи одной из перспективных мер представляется замена традиционных материалов целлюлозосодержащими, в первую очередь модифицированной древесиной, растительными отходами сельского хозяйства и в особенности — содержащейся в них наноцеллюлозой. Целлюлоза — наиболее распространенный в биосфере природный линейный полимер — полисахарид $(C_6H_{10}O_5)_n$. Материалы на его основе обладают многими достоинствами:

1) в отличие от абсолютного большинства добываемых полезных ископаемых целлюлозосодержащие материалы имеют возобновляемые, стабильные источники сырья — леса, полевые культуры, аква ресурсы;

2) эти материалы многофункциональны и могут применяться в строительстве, промышленном производстве [1–6], медицине [7–9] и быту [1, 2];

3) они технологичны и не токсичны;

4) одной из привлекательных особенностей биоконструктивов, роль которых с каждым годом нарастает, является их биоразлагаемость, “самоуничтожение” после окончания срока службы без образования токсичных продуктов [1–6];

5) с их помощью легко организовать замкнутый углеродный цикл, не повышающий содержания углекислого газа в атмосфере, который создает парниковый эффект и рост среднегодовой температуры на Земле;

6) нано- и микроструктурные компоненты в структуре древесины (нанокристаллы, нанофибриллы, микроволокна целлюлозы) обладают механическими характеристиками, сопоставимыми или превышающими таковые у высокопрочных конструкционных материалов (сталей, титановых и алюминиевых сплавов). Удельная прочность нано-/микро- целлюлозы может на поряд-

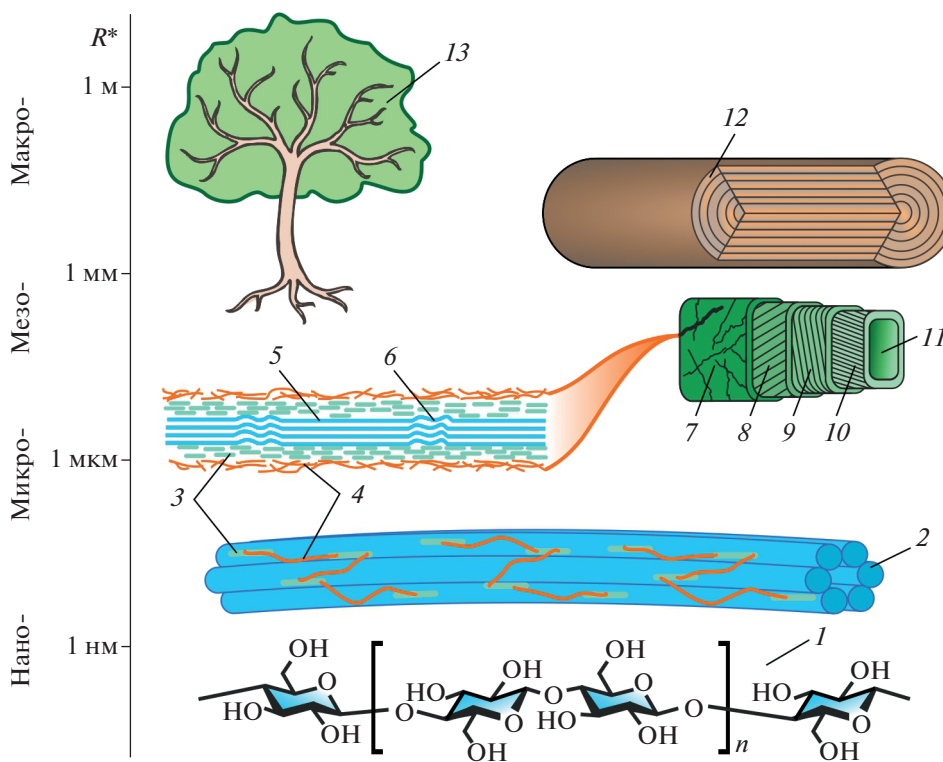


Рис. 1. Масштабно-иерархические уровни структуры древесины. 1 – Полимерная молекула целлюлозы, 2 – элементарные нановолокна, 3 – гемицеллюлоза, 4 – лигнин, 5 – нанокристаллическая зона, 6 – аморфная зона, 7 – первичная стенка клетки, 8, 9 и 10 – слои S1, S2 и S3 вторичной стенки клетки, 11 – трахеида (капилляр), 12 – годовые кольца, 13 – дерево.

док и более превышать таковую в сталях (с учетом пятикратно более низкой плотности $\rho \sim 1.5 \text{ г/см}^3$ против $\sim 8 \text{ г/см}^3$ у стали).

Разумеется, древесине и другим целлюлозосодержащим материалам присущ и ряд недостатков. Без дополнительной обработки они горючи, гигроскопичны, при увеличении влажности теряют часть прочностных свойств, подвержены гниению и биоповреждениям. Кроме того, древесина любых пород обладает существенной зависимостью механических свойств от условий роста, эксплуатации и испытаний: влажности, структуры клеточных стенок и годовых колец роста, доли ранней и поздней древесины, напряженного состояния, размеров образца или нагруженной области, направления, скорости и продолжительности приложения нагрузки. Это затрудняет выявление наиболее общих закономерностей формирования механических свойств древесины различных пород. Тем не менее, литературные данные и накопленный опыт позволяют сделать некоторые обобщения, изложенные ниже.

В обзоре рассмотрены методы и результаты мультимасштабного изучения структуры и меха-

нических свойств древесины различных пород с учетом нано-, микро- и мезомасштабного структурного уровня ее строения. В заключение проведенного анализа литературных данных показано, что в громадном диапазоне характерных размеров структуры (около 6 порядков величины) механические свойства древесины в целом следуют соотношению Холла–Петча, хорошо известному специалистам-металловедам.

ИЕРАРХИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ДРЕВЕСИНЫ

С точки зрения физического материаловедения древесина – это иерархически сложно структурированный природный композитный материал с ярко выраженной гетерогенностью и анизотропией всех свойств, а также способностью к регенерации [10–13]. В структуре древесины можно выделить (весьма условно) несколько масштабно-иерархических уровней (рис. 1) – атомно-молекулярный, нано- (нанокристаллы, нановолокна), микро- (микроволокна, клеточные стенки) мезо- (клетки, крупные сосуды) и макро- (годовые кольца, макродефекты строения, тре-

щины и т.п.). Каждый из них вносит свой вклад в формирование всего комплекса физико-химических и механических свойств. Большой диапазон характерных размеров структурных компонентов древесины (6–8 порядков величины) и широкий спектр задач и вопросов, возникающих при ее изучении, требует большого арсенала исследовательски методов и средств для их реализации. Кратко они будут проанализированы в следующем разделе.

Важнейший аспект древесиноведения – закономерности формирования макросвойств древесины в функции нано-, микро-, мезо- и макро-структуры. Существует множество причин интереса к связям макромеханических свойств древесины с ее нано- и микроструктурой. Назовем наиболее важные из них. Во-первых, соответствующие закономерности проясняют природу и механизмы формирования наиболее значимых для практики физико-механических свойств древесины в макрошкале. Во-вторых, наномеханические прочностные характеристики, будучи значительно более высокими, чем таковые на микро- и макроуровне, указывают на потенциальные возможности упрочнения, близкие к теоретическому пределу прочности нанокристаллической целлюлозы (~10 ГПа). В-третьих, расширяющееся применение композитных материалов в различных областях техники, строительства, медицины позволяет вытеснять традиционные металлы и сплавы более легкими и более экологичными композитами. Так, фюзеляжи последних моделей Боингов и Эйрбасов уже более, чем на половину по массе состоят из армированных композитов. Они приобретают все большую популярность и в других областях – автомобилестроении, судостроении, производстве спортивного инвентаря и др. Однако применяемые для армирования стекло или базальтовое волокно (не говоря о микро- и нано-углеродном) весьма дороги и пока не могут завоевать широкий рынок потребительских товаров. Целлюлозное волокно примерно на порядок дешевле стекловолокна и не сильно уступает ему по механическим характеристикам. Поэтому задачи углубления понимания природы прочности и механизмов разрушения, поиска методов упрочнения микроцеллюлозного волокна, тканей и нетканых материалов из него весьма актуальны. Наконец, в-четвертых, многие породы деревьев, имея период вегетации в течение нескольких сотен, а иногда и тысяч лет (например, секвойя), накапливают в своей нано-, микро-, мезо- и макро-структуре большой массив информации о климатических условиях роста и экологических катастрофах. Этот природный архив может служить источником информации для климатологии и да-

тировки различных событий в истории Земли (дендрохронология).

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ДРЕВЕСИНЫ НА РАЗЛИЧНЫХ ИЕРАРХИЧЕСКИХ УРОВНЯХ

Классическое материаловедение древесины фокусируется на выявлении и описании зависимости макромеханических, физико-химических и служебных свойств от внутренних структурных характеристик, а также внешних термодинамических факторов [14–21]. Начиная с конца прошлого века, все больше внимания стало уделяться тонкой структуре древесины на наноуровне. Этому способствовало как развитие нанотехнологии и нанометрологии, так и осознание того, что неиспользованные резервы кроются именно на наноуровне.

В последние 1.5–2 десятилетия к исследованиям микро-структуры и свойств древесины стали привлекать все в большем объеме современные методы и средства, традиционные в физике твердого тела и физическом материаловедении [2, 3, 22–24]. Микро-структуру изучают с помощью просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, сканирующей зондовой (преимущественно атомно-силовой), конфокальной лазерной и оптической микроскопии в различных модах [2, 3, 25–27]. Для определения состава, атомной и микро-структуры используют большой набор рентгеновских методов. Характер и степень упорядоченности молекул целлюлозы в нановолокнах, угол между микроволокнами и длинной осью клеток определяют методом рентгеновской дифрактометрии [2, 3, 28–30] и микротомографии [31, 32], синхротронного рентгеновского излучения [33], малоуглового (SAXS) и широкоуглового (WAXS) рентгеновского рассеяния [2, 3]. Элементный и молекулярный состав выявляют различными спектроскопическими методами. Используют рентгеновскую флуоресценцию [34], различные виды спектроскопии – инфракрасную (ИК) и ИК с фурье-преобразованием (FTIR) [35–39], рамановскую [39–42], бриллюэновскую [43], ядерную магниторезонансную (ЯМР) [44] и другие аналитические методы. Совместно они перекрывают громадный пространственно-временной диапазон структур и событий в них (рис. 2а) [45]. Сравнительный анализ возможностей наиболее распространенных физических методов исследования молекулярной, субклеточной и клеточной структуры древесины можно найти в недавних обзорах [14, 45].

Механические свойства в нано- и микрошкале исследуют методами нано-/микро-механическо-

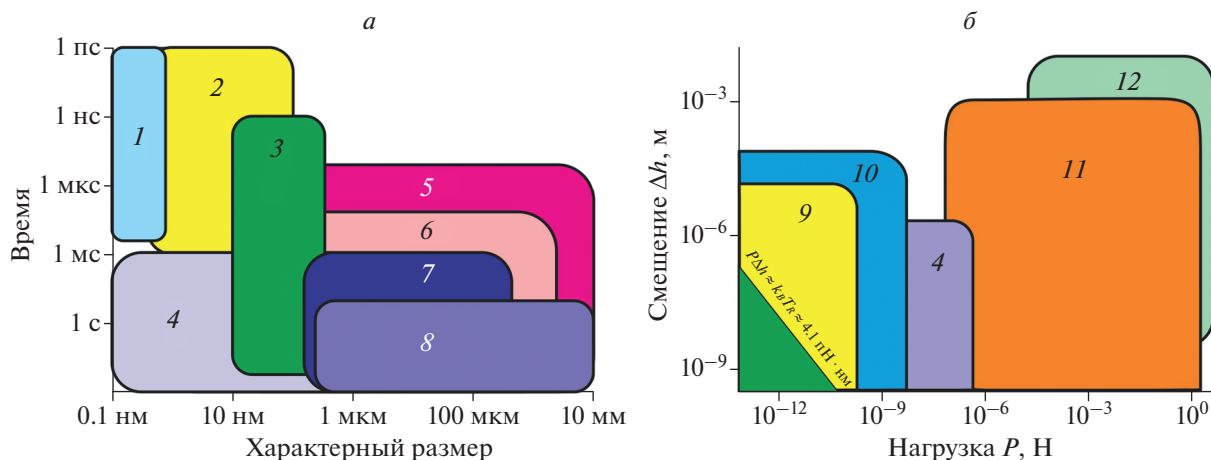


Рис. 2. Карта диапазонов пространственно-временного разрешения наиболее популярных физических (а) [45] и нано-/микромеханических методов исследования структуры древесины (б). 1 – Спектроскопия (ЯМР, ИК, FTIR, Raman), 2 – рентгеновская дифрактометрия (XRD), 3 – рассеяние рентгеновских лучей (SAXS, WAXS), 4 – Атомно-силовая микроскопия (АСМ), 5 – рентгеновская компьютерная томография (ХСТ), 6 – электронная микроскопия (ТЕМ, SEM), 7 – конфокальная лазерная микроскопия, 8 – оптическая микроскопия, 9 – оптический пинцет (ОТ), 10 – магнитный пинцет (МТ), 11 – наноиндентирование (НИ), 12 – тестирование механических свойств на миниатюрных образцах SSMT).

го тестинга (SSMT – Small Scale Mechanical Testing) [46–49], чаще всего с помощью атомно-силовых микроскопов (АСМ) [50–53] и наноиндентометров (НИ) [54–62] (Рис. 2б). Их структурная схема и возможности схожи [55–57]. В обоих случаях зонд с радиусом закругления от единиц (в АСМ) до десятков (в НИ) нанометров подводится к тестируемой поверхности прецизионными приводами и начинает взаимодействовать с ней. При этом непрерывно измеряют силу P и глубину внедрения h зонда и регистрируют кинетику их изменения в течение всего цикла испытания. Затем на основании этих данных строят $P-h$ диаграмму (аналог диаграммы $\sigma-\epsilon$ при макроиспытаниях) и с помощью стандартизованных алгоритмов извлекают около десятка различных механических характеристик материала (модуль Юнга, твердость, вязкость разрушения, скорость ползучести и др.) в нано-/микро- масштабной шкале. В НИ используют трехгранную алмазную пирамиду Берковича, гораздо лучше аттестованную с точки зрения реальной геометрии вершины, чем в АСМ, что обеспечивает более точные и достоверные данные.

Методами SSMT исследовали механические свойства отдельных нановолокон и микроволокон целлюлозы [63–67], клеточных стенок [45, 68–74], годовых колец древесины различных пород и получили много интересных данных. Однако они относились к определенным локациям в структуре и не предполагали сканирования или картирования механических свойств области, охватывающей несколько годовых колец роста.

Это не позволяет проследить связь свойств отдельных нано- и микроструктурных элементов древесины с ее макромеханическими свойствами.

В противоположность микроструктурным и физико-химическим исследованиям древесины, основным инструментом изучения и анализа годовых колец роста в интересах дендрохронологии, дендроклиматологии, прогнозирования прочности и других служебных свойств являются простые оптические методы, в которых первичная информация основана на различии отражательных способностей ранней и поздней древесины (EW и LW соответственно) [75]. С помощью этих методов извлекают чисто геометрические и морфологические характеристики объекта изучения (толщину годовых колец роста, долю EW и LW в них, их вариации от кольца к кольцу и т.д.). В [76] сравнивают и анализируют данные, полученные разными методами. Предпринимались многочисленные попытки усовершенствования традиционных методов дендрохронологии, главным образом, путем модификации методов пробоподготовки, использования не белого, а синего света, применения технологий технического зрения и математической обработки данных (см., например, [27, 77–85]). Однако, несмотря на это, возможности подхода, в основе которого лежит фоторегистрация и анализ изображения поперечного среза, остаются сильно ограниченными, поскольку отражательные оптические свойства древесины весьма изменчивы и неоднозначно или очень слабо связаны с другими ее физически-

Таблица 1. Структурные характеристики нанокристаллов и элементарных нанофибрилл целлюлозы [67]

Характеристики	Нанокристаллы	Нановолокна
Длина наночастиц, нм	100–500	$\geq 10^3$
Поперечный размер наночастиц, нм	5–30	10–40
Аспектное отношение наночастиц	10–50	60–100
Длина нанокристаллитов, нм	70–200	60–150
Поперечный размер нанокристаллитов, нм	5–10	3–7
Степень кристалличности, %	72–80	50–65
Доля аморфной фазы, %	20–28	35–50
Плотность, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	1.57–1.59	1.54–1.56
Пористость, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	0.01–0.05	0.1–0.2

ми характеристиками, в частности, с механическими.

В [31–33, 86, 87] описаны попытки применения современных физических методов и в дендрохронологии, где необходимо получение информации не в одной точке, а как минимум, вдоль радиальной координаты. Применяли также двумерное картирование свойств на поперечном срезе ствола дерева, 3D рентгеновскую [31, 32] и ЯМР томографию [43]. Их краткое описание и сравнение дано в обзоре [58]. Однако эти методы сложны в реализации, трудоемки и требуют дорогостоящего или уникального оборудования, поэтому они применяются эпизодически. Более простым является метод рентгеновской денситометрии [88], но он требует двустороннего доступа к плоскому образцу, вырезанному строго перпендикулярно длинным осям клеток.

Отметим, что механические свойства целлюлозосодержащих материалов обладают существенной зависимостью от скорости монотонного нагружения, частоты осциллирующей нагрузки, длительности приложения сил. Они могут варьироваться от образца к образцу и меняться в процессе эксплуатации в гораздо большем диапазоне, чем в близких по архитектуре техногенных композитах (например, в армированных стеклами и углепластиках) [6, 7, 89]. Такая вариабельность свойств еще больше осложняет выявление общих закономерностей их формирования.

К настоящему времени сквозные связи между свойствами на всех масштабно-иерархических уровнях — от нанокристаллов целлюлозы до макрообразцов — изучены недостаточно полно. Однако информации на каждом из этих уровней в

отдельности достаточно много. Ниже она приведена в порядке нарастания характерного масштаба структуры.

НАНОЦЕЛЛЮЛОЗА И ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ НАНОФИБРИЛЛЫ

Основной “строительный” материал древесины, стеблей злаковых, тростниковых растений, бамбука и т.п., который несет силовую нагрузку, — это целлюлоза — наиболее распространенный природный полимер. Целлюлоза — это высокомолекулярный полисахарид ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)_n, в котором молекулы глюкозы связаны β -(1 → 4) связями в линейные неразветвленные цепи длиной от нескольких сотен до многих тысяч n [23] (рис. 1). По происхождению целлюлоза может быть двух видов — растительная или бактериальная [7, 9, 23]. Молекулы целлюлозы легко образуют нанокристаллы с поперечником 3–10 нм и типичной длиной 100–300 нм (рис. 3а), из которых формируются нанофибриллы диаметром 5–20 нм и длиной до многих сотен и тысяч нанометров (рис. 3б). Целлюлоза в нанофибрилле находится в аморфно-кристаллическом состоянии в виде чередующихся доменов. Присутствие аморфной фазы несколько ослабляет нанофибриллу, но делает ее более гибкой и пластичной. Типичные морфологические характеристики наноцеллюлозных образований приведены в табл. 1.

Механические свойства нанокристаллической целлюлозы (табл. 2) определяли различными способами, включая расчеты прочности связей в макромолекуле и между ними, компьютерное моделирование, обработку данных ИК и рамановской спектроскопии, АСМ, WAXS и др. Разброс

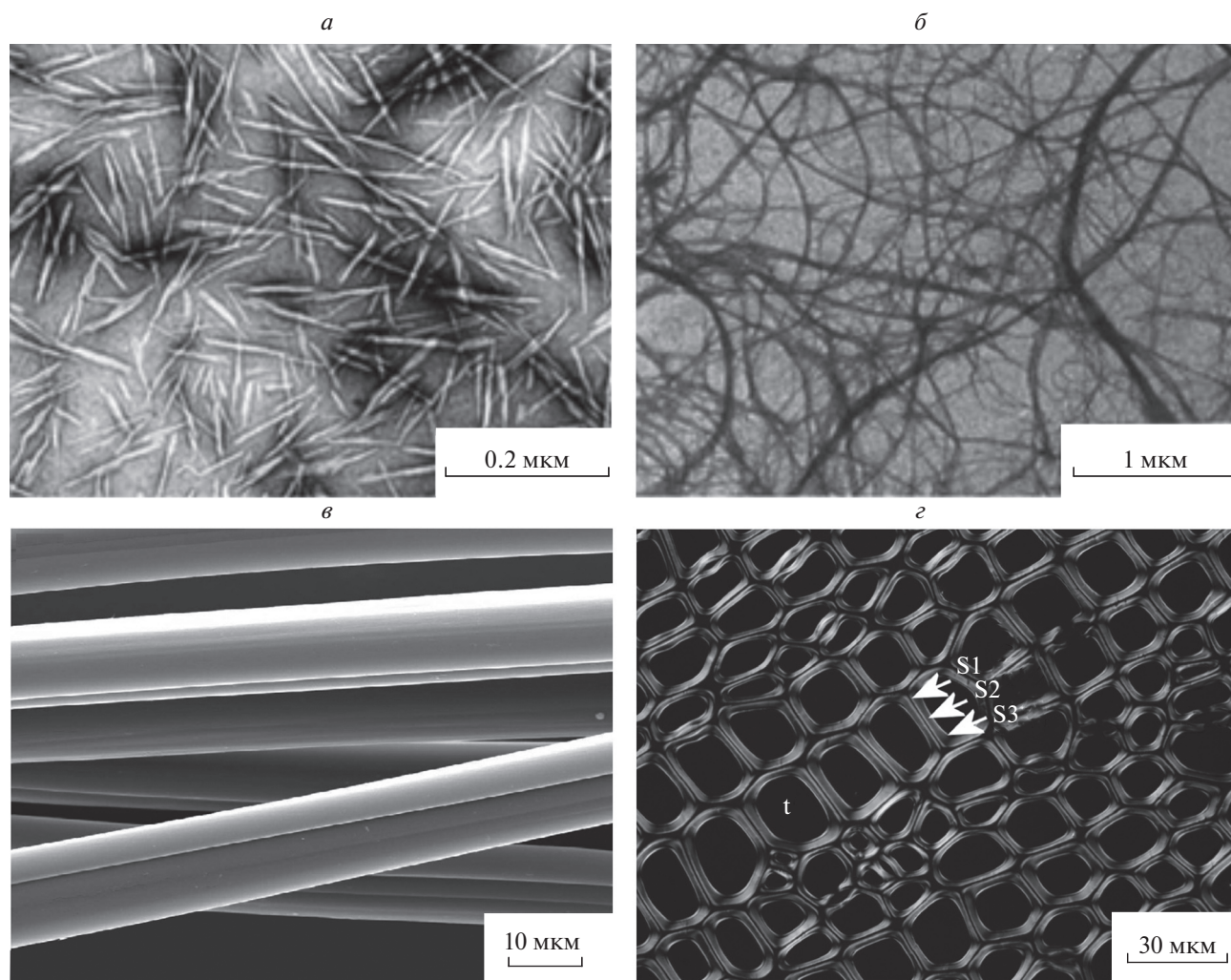


Рис. 3. ТЕМ изображения целлюлозных нанокристаллов (а) и нановолокон (б) [95], SEM изображение микроволокон (в) [64], оптическое изображение клеточной структуры древесины сосны обыкновенной в поляризованном свете (г) [14]. t – Трахеида, S1, S2 и S3 три слоя вторичной клеточной стенки.

данных обусловлен как особенностями расчетных схем, моделей и алгоритмов обработки первичных данных, так и трудностями проведения прямых измерений механических свойств в наношкале. Во втором случае также сказываются различия в возрасте, структуре и происхождении древесины.

НАНО- И МИКРОВОЛОКНА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Типичная иерархия структуры древесины более высокого уровня включает нано- и микроволокна. Они формируются из элементарных нановолокон вследствие их взаимодействия (главным образом, через водородные связи). Нановолокна

Таблица 2. Механические характеристики нанокристаллов и элементарных нановолокон целлюлозы [67]

Характеристики	Нанокристаллы	Нановолокна
Модуль Юнга продольный, ГПа	140–160	30–40
Модуль Юнга поперечный, ГПа	15–30	10–15
Прочность на растяжение вдоль волокон, ГПа	8–10	0.8–1
Прочность на растяжение поперек волокон, ГПа	Около 1	Около 0.1

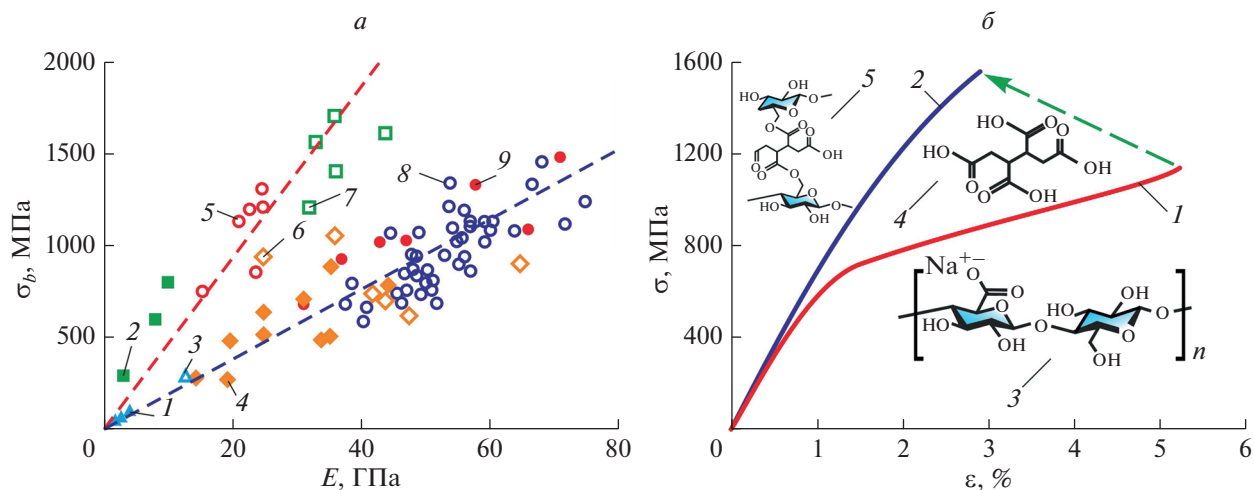


Рис. 4. Прочность σ_b в функции модуля Юнга E (а) различных природных целлюлозосодержащих микроволокон [90] и диаграммы нагружения σ - ϵ (б) высокоориентированных целлюлозных микроволокон в несшитом (1) и сшитом поперечными связями (2) состоянии [66]. (а) 1 – Капок (хлопковое дерево), 2 – хлопок, 3 – кенаф (гибискус коноплевый), 4 – конопля (пенька), 5 – древесина, 6 – Рами (китайская крапива), 7 – бамбук, 8 – лен, 9 – ковыль тянущийся. (б) 1 – до и 2 – после сшивания целлюлозных наночастиц молекулами лигнина. На врезках показаны структурные молекулярные схемы: 3 – целлюлозы, 4 – лигнина, 5 – поперечной сшивки.

лы образуют пучки, погруженные в матрицу, которая состоит преимущественно из лигнина (полимер ароматической природы – полифенол), гемицеллюлозы (низкомолекулярный разветвленный полисахарид), пектина (желеобразующий полисахарид) и воды [23]. Содержание целлюлозы в волокнах варьируется в разных породах древесины от 40 до 60% (в хлопковых волокнах может превышать 96%) [7, 9, 23].

Нано-/микроструктура целлюлозных материалов, как и их свойства, сильно зависят от характера взаимодействия нанокристаллов и элементарных наночастиц, а также степени их упорядоченности в нано- и микроволокнах. Механические, в частности, прочностные характеристики целлюлозных нано-/микроструктур являются структурно-чувствительными, как и в большинстве других органических и неорганических материалов. В свою очередь, морфология и внутренняя структура определяются видовым происхождением сырья, технологией выделения целлюлозы и степенью упорядоченности структуры [23, 90–93]. Решающую роль в формировании свойств волокон играет степень кристалличности и доля целлюлозы в нановолокне, характер их связанности в материале. Большую роль в формировании механических свойств играет угол μ между осью наночастицы и осью волокна или клетки.

В обзоре [90] приводятся разнообразные сведения о морфологии, микроструктуре, механических свойствах наночеллюлозных волокон различного происхождения (рис. 4а), а также примеры их использования в качестве армирующих

компонентов для упрочнения полимерных композитов. Наиболее прочные из них имеют модуль Юнга $E = 75–85$ ГПа и прочность на растяжение $\sigma_b = 1.6–1.7$ ГПа (отношение $E/\sigma_b \approx 50$) [66]. Такие высокие механические характеристики достигались за счет упорядочения наночастиц и их поперечной сшивки (рис. 4б). Согласно фундаментальным представлениям, теоретическая прочность любого бездефектного материала должна составлять около $0.1E$, в то время как самые прочные микроцеллюлозные волокна, из описанных выше, демонстрировали прочность на уровне $0.015–0.020E$. Отсюда следует, что даже самые прочные из испытанных микроволокон целлюлозы имеют потенциал, как минимум, 3–5 кратного увеличения прочности.

Следует также отметить, что данные по механическим свойствам целлюлозных микроволокон, полученные разными методами, существенно различаются (табл. 3) [90]. Результаты, полученные с помощью АСМ и НИ, согласуются между собой в пределах точности измерений несмотря на то, что они определены разными инструментами и зондами; следовательно, им можно доверять так же, как и полученным беспорядочным методом одноосного растяжения. Обычно наблюдается двух- трехкратное превышение прочности на растяжение над прочностью на сжатие или твердостью [93–96], в то время как в сплошных материалах имеет место обратное их соотношение (например, в металлах действует соотношение Тейбора – твердость превышает предел текучести примерно в 3 раза). По нашему

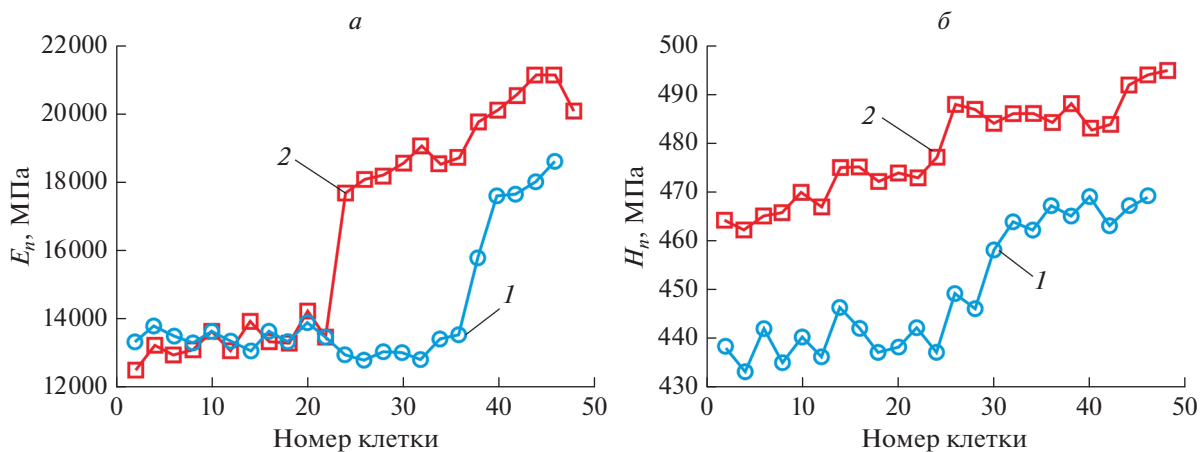


Рис. 5. Зависимости модуля упругости E_n (а) и нанотвердости H_n (б) клеточной стенки от номера клетки в годовом слое для двух годовых колец, соответствующих возрасту 7 лет (синие значки) и 74 года (красные значки) [73].

мнению, это различие обусловлено спецификой поведения нанофибрилл при испытании на растяжение и сжатие или при измерении твердости. В первом случае молекулярные цепи вытягиваются и частично ориентируются вдоль оси волокна, что приводит к их упрочнению. При индентировании (как с помощью НИ, так и АСМ) преобладают напряжения сжатия, под действием которых микрофибриллы изгибаются и теряют устойчивость значительно раньше, чем разрушаются при одноосном растяжении.

КЛЕТКИ И КЛЕТОЧНЫЕ СТЕНКИ

Микроволокна целлюлозы в результате взаимодействия с другими компонентами (лигнин, гемицеллюлоза, пектин, вода и др.) формируют клеточные стенки (рис. 1). Различают первичную стенку и многослойную вторичную, последняя вносит основной вклад в жесткость и прочность клетки. По мере перехода от EW к LW размеры клеток несколько уменьшаются, толщина клеточных стенок нарастает, а внутреннее сечение капилляров падает.

Результаты, полученные методом НИ, проиллюстрируем на нескольких типичных примерах. Так, в [73] авторы анализировали зависимости продольного модуля Юнга E и нанотвердости H клеточных стенок от положения клетки в двух годовых кольцах сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris L.*), соответствующих возрасту 7 лет и 74 года. Из (рис. 5а) следует, что величина E при переходе из EW в LW увеличивается примерно на 50%, а величина H – всего на 6–7% (рис. 5б). В ряде других работ приводятся схожие данные, свидетельствующие о том, что в разных слоях и годовых кольцах и даже в различных породах дерева нанотвердость клеточных стенок отличается не очень сильно. Так, в [97] в сосне (*Pinus massoniana Lamb.*) нанотвердость клеточной стенки варьировалась в интервале 0.35–0.42 ГПа. Авторами [98] найдено, что твердость клеточной стенки в древесине сосны *Masson pine* составляла 0.41–0.53 ГПа и в пределах рассеяния результатов не отличалась для EW и LW, а авторами [99] в сосне ладанной (*Pinus taeda*) $H = 0.34–0.54$ ГПа (без дифференцирования на EW и LW).

Таблица 3. Значения величины модуля Юнга E в разных микроволокнах, полученные различными методами на трех материалах [94]

Материал	Растяжение, ГПа	Наноиндентирование, ГПа	Картирование, контактная мода AFM, ГПа
Лен	68.9 ± 24.6	20.4 ± 1.1	21.3 ± 2.2
Бамбук	43.6 ± 0.6	21.3 ± 1.7	21.3 ± 2.9
Дерево	18–40	14–20	11

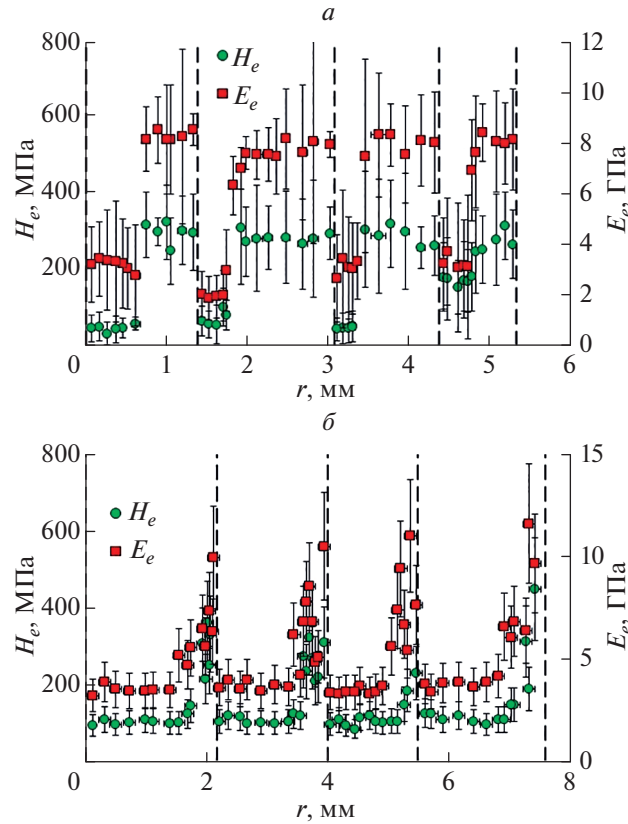


Рис. 6. Зависимости H_e и E_e при наноиндентировании дуба (а) и липы (б) от расстояния r поперек годовых колец (для 4 последовательных годовых колец). Максимальная нагрузка, приложенная к индентору Берковича, $P_{max} = 2$ мН. Границы годовых колец показаны пунктирными линиями.

В [100, 101] максимальная нагрузка P_{max} , приложенная к индентору, была выбрана равной 2 мН, что обеспечивало образование отпечатков глубиной h , в несколько раз превышающей параметр шероховатости $R_a \sim 200$ нм поверхности образца, подготовленной механической шлифовкой, и латеральный размер зоны деформации порядка поперечника клетки. Измеренные таким образом значения E_e и H_e можно рассматривать как эффективные для данного слоя древесины (как и определяемые в любых макроиспытаниях пористых тел, в частности, древесины) ввиду отмеченного выше соотношения размеров отпечатка и поперечного размера клеток. Основные экспериментальные результаты по определению радиальной зависимости E_e и H_e в дубе черешчатом (*Quercus robur*) представлены на рис. 6а, а в липе мелколистной (*Tilia cordata*) — на рис. 6б. Каждая точка на графиках есть результат усреднения от 10 до 20 индивидуальных измерений. Переход от структуры EW к LW может происходить скачкообразно, как в дубе (рис. 6а), или плавно, как в липе (рис. 6б). Разница между механическими свойствами в конце стадии роста и в начале роста

в следующем году составляла несколько сотен процентов. Это позволяет весьма точно определить толщину колец и механические свойства в каждом из них, а затем связать с условиями роста не только по годам, но и внутри сезона роста, что недоступно традиционным оптическим методам исследования годовых колец.

Важно отметить, что предложенная методика сканирования без предварительного отбора точек индентирования и прицеливания в клеточные стенки, выбранная величина $P_{max} = 2$ мН и упрощенная процедура подготовки поверхности образца к измерениям, оставляющая часть сошлифованных микроволокон в капиллярах, не только не мешают определению эффективных значений E_e и H_e , но и имеют ряд преимуществ перед описанными ранее методами измерения E и H в отдельных клеточных стенках при меньших P_{max} (см., например, [16, 73], где НИ осуществлялось при $P_{max} = 0.2\text{--}0.8$ мН): 1) методика позволяет высокопроизводительно инспектировать большие площади ($\sim 10^4$ мм² и более) вместо единиц мм² при подготовке их с помощью микротомата; 2) со-

отношение E_e и H_e в LW и EW намного выше, чем соотношение величин E и H в клеточных стенках; 3) наконец, определение эффективных значений E_e и H_e с учетом пористости p сближает их с макрохарактеристиками древесины и дает возможность предсказания последних (при необходимости) без независимого определения величины p . Отмеченное выше означает, что измерение эффективных значений E_e и H_e может быть гораздо более чувствительным методом дендрохронологии и дендроклиматологии, чем определение по локальным значениям E и H в клеточных стенках и измерению вариаций ширины колец роста.

Таким образом, приведенные данные о величине E и H в наномасштабе свидетельствуют о близости структуры клеточных стенок в различных слоях и породах древесины. Их значения выше измеренных в [100, 101] эффективных микроскопических E_e и H_e , и тем более табличных макрохарактеристик [102–104]. Формально это можно расценивать как проявление размерного эффекта (РЭ) в механических свойствах древесины. Однако вопрос, какую часть этого РЭ можно отнести на счет сплошного материала древесины, а какую на счет пор, требует отдельного исследования.

РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В ДРЕВЕСИНЕ

В отношении РЭ в древесине на разных масштабно-иерархических уровнях имеется не так много информации. Приведем наиболее интересные и типичные данные. Расчетная и экспериментально определенная прочность элементарных целлюлозных нанопризм диаметром 3–15 нм составляет 4.9–10 ГПа и превышает прочность микроволокон диаметром 8–12 мкм от 5 до 10 раз. Как следует из рис. 6а и 6б эффективные значения H , как в слоях EW, так и LW, были в несколько раз ниже (от 2 до 4) нанотвердости клеточных стенок с типичной толщиной 2–5 мкм [59, 65] и в 5–10 раз меньше, чем прочность микроволокон целлюлозы (0.8–1.57 ГПа) с поперечными размерами 8–20 мкм. Вместе с тем эффективная величина H_e была в несколько раз выше макротвердости H_B по Бринеллю и прочности на одноосное растяжение, полученных в макроиспытаниях [102–104].

Ясно, что помимо внутренних причин, определяемых молекулярной и надмолекулярной структурой, на падение эффективного модуля Юнга и твердости на мезо- и макроуровнях большое влияние оказывает еще и нано-/микропористость древесины, обусловленная наличием в структуре любой древесины пор, капилляров и более крупных трахеид с большим аспектным соотношением. Их присутствие приводит к не-

скольким существенным отличиям в механическом поведении древесины от сплошных макротел. Во-первых, практически никогда не выполняется правило Тейбора, согласно которому твердость мягких материалов должна превышать предел текучести или прочности примерно в 3 раза. Напротив, в большинстве пород древесины макротвердость, как правило, в несколько раз ниже пределов текучести и прочности на растяжение. По-видимому, во всех подобных явлениях причиной является потеря устойчивости ячеистой структуры древесины при индентировании и одноосном сжатии, которая наступает гораздо раньше, чем неупругая деформация и разрушение при растяжении. Ввиду анизотропии механических свойств древесины эти явления сильно зависят от направления приложения нагрузки по отношению к длинной оси клеток. В продольном направлении они примерно на порядок выше, чем в поперечном. Как бы то ни было, из приведенных выше данных следует, что в древесине наблюдаются яркие РЭ, вследствие чего прочность/твердость падает от ~10 ГПа в нанокристаллической целлюлозе до ~0.1 ГПа в макрообъемах древесины. Это означает, что любые целлюлозосодержащие материалы имеют большой потенциал упрочнения, который можно реализовать с помощью оптимально организованной нано- и микроструктуры и соответствующих технологий.

Для многих областей применения – авиация, космонавтика, автомобилестроение, спортивный инвентарь и др. решающее значение имеет не абсолютные, а удельные механические характеристики, отнормированные на плотность материала ρ . Бездефектная наноцеллюлоза может более чем на порядок величины превышать характеристики алюминиевых сплавов и конструкционных сталей по $\sigma_y \rho^{-1}$ (рис. 7), уступая им только по деформации до разрушения и трещиностойкости. Конкурентами наноцеллюлозы по удельным прочностным характеристикам являются лишь некоторые полимерные микроволокна (углеродные, пара-арамидные – Кевлар). Одностенные углеродные нанотрубки (SWCNT) и графены многократно превосходят любые известные материалы по удельным механическим показателям.

Представление прочностных характеристик в функции характерных размеров структуры R^* в двойных логарифмических координатах дает характерную диаграмму в виде хоккейной клюшки (рис. 8). Нисходящая часть этой зависимости имеет наклон, близкий к 0.5, что роднит ее с известным в физическом материаловедении соотношением Холла–Петча: $\sigma_y = \sigma_0 + A(R^*)^{-0.5}$, где σ_y – предел текучести, σ_0 и A – константы материала. Разумеется, причины падения прочности с

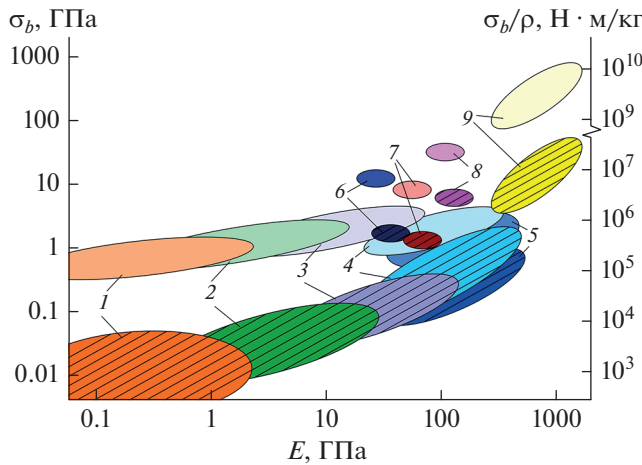


Рис. 7. Механические характеристики наноцеллюлозы и микроволокон целлюлозы в сравнении с характеристиками наиболее распространенных существующих и перспективных конструкционных материалов. Заштрихованные поля – абсолютные характеристики (модуль Юнга E и прочность на растяжение σ_b), незаштрихованные – удельные характеристики прочности материалов, нормированные на их плотность ρ . 1 – Пластик, 2 – древесина, 3 – композиты, 4 – металлы и сплавы, 5 – керамика, 6 – кевлар, 7 – микроцеллюлоза, 8 – наноцеллюлоза, 9 – одностенные углеродные нанотрубки.

ростом R^* в разных группах материалов могут быть различными, тем не менее, имеются и общие черты. В макрошкале тоже может наблюдаться размерная зависимость, но гораздо более слабая, чем в нано- и микромасштабной области. Она объясняется ростом вероятности появления крупных дефектов с увеличением объема объекта и описывается статистической теорией Вейбула, но ее рассмотрение лежит за пределами тематики настоящего обзора. Механизмы разупрочнения с ростом R^* требуют дополнительного изучения связей нано-/микроструктуры со свойствами.

КОМПОЗИТЫ С ЦЕЛЛЮЛОЗНЫМИ АРМИРУЮЩИМИ ВОЛОКНАМИ

На основе древесины создают и более сложно устроенные древесно-полимерные композиты, в частности, армированные хаотически расположенными или ориентированными волокнами, со слоистой или сотовой структурой и архитектурой. Набирают популярность и материалы, состоящие целиком из модифицированных растительных компонентов. В последние годы по совокупности причин, описанных во введении, интерес к композитам с природными наполнителями и армирующими элементами сильно возрос. Свидетельством тому – большое количество появившихся новых материалов и обзоров, опубликованных в

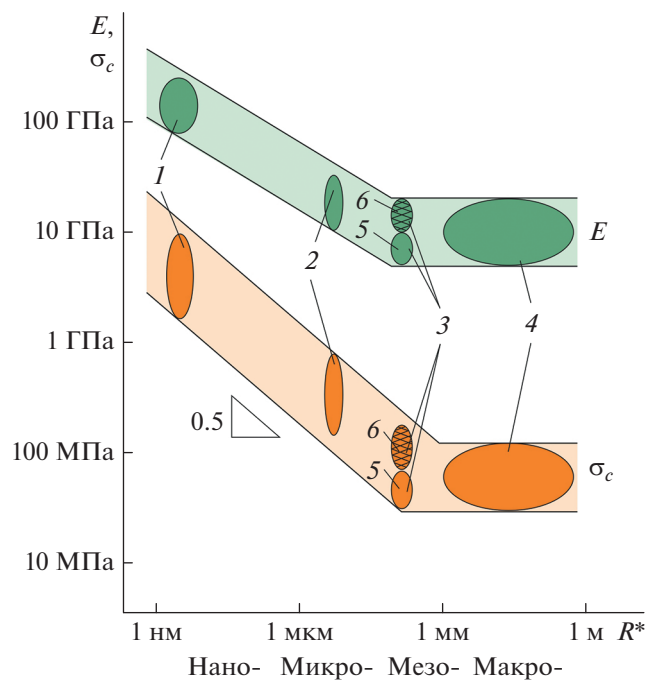


Рис. 8. Зависимости прочности σ_b и модуля Юнга E целлюлозосодержащих материалов от характерного размера структуры R^* . 1 – Нанокристаллы целлюлозы, 2 – микроволокна, 3 – годовые кольца, 4 – макродревесина, 5 – ранняя и 6 – поздняя древесина в годовых кольцах.

последние год–два [105–114]. Основные проблемы, которые приходится решать при создании таких композитов, заключаются в выборе сырья, технологии его обработки, выделения и упорядочении волокон, обеспечении хорошей адгезии к матрице и создании запланированной архитектуры при соблюдении требований к экологии и безопасности производства, последующего использования и утилизации. Всё это должно находиться в балансе с механическими и служебными свойствами, а также со стоимостью. Биоразлагаемые полимерные матрицы, к сожалению, сами по себе имеют невысокую прочность, и их не удается сильно упрочнить даже высокопрочными волокнами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на то, что древесина различных пород и ее важнейший компонент – целлюлоза служат человечеству уже многие тысячи лет, природа их свойств до конца не раскрыта, и потенциал этого уникального природного материала используется далеко не в полной мере. Для прогнозирования характеристик древесины, целенаправленного их изменения в процессе выращивания или модификации с помощью различного вида обработок, а также сохранения в процессе эксплуатации необходимо понимание того, какие элементы структуры древесины, их состояние, ориентация, взаимодействие и эволюция, а также дефекты и пороки нано-, микро-, мезо- и макро-структуры ответственны за те или иные макроскопические свойства. В первую очередь это требует знания таких свойств у наиболее важных и общих, ключевых элементов микроструктуры древесины – нанокристаллических и аморфных фаз целлюлозы, микрофибрилл, клеточных стенок, годовых колец роста.

Разнообразные современные методы исследования нано- и микроструктуры, а также сканирующее индентирование с разной максимальной нагрузкой позволяет получать мультимасштабные данные о механических свойствах древесины на различных структурных уровнях – от нано- до макро-. Сопоставление детальной информации о распределении механических характеристик внутри годового кольца, а затем в соседних кольцах роста с макрохарактеристиками позволяет лучше понять природу и механизмы формирования последних. В свою очередь это может дать новые подходы к оптимизации условий выращивания древесины с заранее заданными механическими свойствами, например, с высокой прочностью и упругостью, необходимыми акустическими характеристиками или низкой скоростью ползуче-

сти, а также физически обоснованных методов упрочнения древесины.

Мультимасштабное изучение связи структуры и свойств целлюлозосодержащих материалов создает предпосылки для поиска новых подходов к дизайну композиционных материалов следующего поколения, выявления внутренних связей различных свойств (например, механических и тепловых). Высокая удельная прочность наноцеллюлозы, превышающая таковую практически у всех современных конструкционных материалов, кроме нанокристаллических, ставит задачу использования этого потенциала в создании новых высокопрочных экологически чистых материалов. Результаты сканирования нано- и микромеханических свойств древесины, охватывающего последовательный ряд годовых колец роста, создают основу для разработки инновационных методов и средств дендрохронологии и дендроклиматологии, дополняющих традиционные. Поскольку средний размер клеток в поперечном срезе древесины составляет 30–50 мкм, а средняя толщина годового кольца 1–3 мм, в нем укладывается 50–100 клеток. В принципе, наноиндентирование позволяет измерять механические характеристики каждой клетки. Следовательно, предел временного разрешения дендрохронологического применения метода НИ может составлять около 1 недели.

Работа частично выполнена в Центре коллективного пользования ТГУ им. Г.Р. Державина при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-14-00233) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта по соглашению № 075-15-2021-709 (уникальный идентификатор проекта RF-2296.61321X0037).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang J., Wang L., Gardner D.J. et al. // *Cellulose*. 2021. V. 28. P. 4511.
2. Wood handbook—wood as an engineering material. General Technical Report FPL-GTR-282. Madison: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, 2021. 543 p.
3. Plocher J., Mencattelli L., Narducci F., Pinho S. // *Compos. Sci. Technol.* 2021. V. 208. Art. No. 108669.
4. Zhu J.Y., Agarwal U.P., Ciesielski P.N. et al. // *Biotechnol. Biofuels*. 2021. V. 14. P. 114.
5. Sandberg D., Kutnar A., Karlsson O., Jones D. Wood modification technologies. Principles, sustainability, and the need for innovation. CRC Press. Taylor & Francis Group, 2021. 431 p.
6. Pandey K.K., Ramakantha V., Chauhan S.S., Kumar A.N.A. Wood is good. Current trends and future prospects in wood utilization. Springer Nature Singapore Pte Ltd, 2017. 480 p.

7. Swingler S., Gupta A., Gibson H. et al. // *Polymers*. 2021. V. 13. P. 412.
8. Raut H.K., Das R., Ziqian L. et al. // *Biotechnol. J.* 2020. V. 15. No. 12. Art. No. e2000160.
9. Mali P., Sherje A.P. // *Carbohydr. Polym.* 2022. V. 275. Art. No. 118668.
10. Fratzi P., Weinkamer R. // *Prog. Mater. Sci.* 2007. V. 52. P. 1263.
11. Gibson L.J. // *J. Royal Soc. Interface.* 2012. V. 9. P. 2749.
12. Song J., Chen C., Zhu S. et al. // *Nature*. 2018. V. 554(7691). P. 224.
13. Chen C., Kuang Y., Zhu S. et al. // *Nature. Rev. Mater.* 2020. V. 5. No. 9. P. 1.
14. Donaldson L.A. // *IAWA J.* 2019. V. 40. No. 4. P. 645.
15. Johansson C.J. // In: *Timber engineering*. London: Wiley, 2003. P. 23.
16. Porteous J., Kermani A. *Structural timber design to Eurocode 5*. Malden: Blackwell Publishing Ltd, 2007. 555 p.
17. Kreischmann D.E. // In: *Wood handbook – Wood as an engineering material*. General Technical Report FPL–GTR–190. Madison: Forest Products Laboratory. United States Department of Agriculture Forest Service, 2010. P. 5-1.
18. Olorunnisola A.O. *Design of structural elements with tropical hardwoods*. Springer Int. Publishing AG, 2018. 288 p.
19. Jahan Z., Niazi M.B.K., Gregersen O.W. // *J. Ind. Engin. Chem.* 2018. V. 57. P. 113.
20. Glukhikh V. // *Architect. Engin.* 2021. V. 2. No. 1. P. 24.
21. Burawska-Kupniewska I., Krzosek S., Mankowski P. et al. // *BioResources*. 2019. V. 4. No. 14. P. 9287.
22. Moon R.J., Martini A., Nairn J. et al. // *Chem. Soc. Rev.* 2011. V. 40. No. 7. P. 3941.
23. Kargarzadeh H., Ahmad I., Thomas S., Dufresne A. *Handbook of nanocellulose and cellulose nanocomposites*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017. 849 p.
24. Baghaei B., Skrifvars M. // *Molecules*. 2020. V. 25. Art. No. 2836.
25. Reza M., Kontturi E., Jääskeläinen A.-S., Vuorinen T. // *Bioresources*. 2015. V. 10. No. 3. P. 6230.
26. Cascione M., De Matteis V., Rinaldi R., Leporatti S. // *Microsc. Res. Technol.* 2017. V. 80. P. 109.
27. Balzano A., Novak K., Humar M., Čufar K. // *Les/Wood*. 2019. V. 68. No. 2. P. 5.
28. Broda M., Popescu C.-M. // *Spectrochim. Acta. A.* 2019. V. 209. P. 280.
29. Xia Y., Ma C., Wang H. et al. // *Polymers*. 2020. V. 12. P. 237.
30. Papadopoulos A.N., Bikiaris D.N., Mitropoulos A.C., Kyzas G.Z. // *Nanomaterials*. 2019. V. 9. P. 607.
31. Moghaddam M.S., den Bulcke J.V., Wälinder M.E.P. // *Holzforschung*. 2017. V. 71. No. 2. P. 119.
32. Thomas J., Collings D.A. // In: *Wood is good. Current trends and future prospects in wood utilization*. Springer Nature Singapore Pte Ltd, 2017. P. 29.
33. Alves E.E.N., Rodriguez D.R.O., Rocha P.A. et al. // *Results Chem.* 2021. V. 3. Art. No. 100121.
34. Scharnweber T., Hevia A., Buras A. et al. // *Sci. Total Environ.* 2016. V. 566-567. P. 1245.
35. Guo F., Altaner C.M. // *Carbohydr. Polym.* 2018. V. 197. P. 1.
36. Tintner J., Spangl B., Reiter F. et al. // *Wood Sci. Technol.* 2020. V. 54. P. 313.
37. Özgenç Ö., Durmaz S., Boyacı I.H., Eksi-Kocak H. // *Spectrochim. Acta A.* 2017. V. 171. P. 395.
38. Popescu C.M., Jones D., Krzysnik D., Humar M. // *J. Mol. Struct.* 2020. V. 1200. Art. No. 127133.
39. Gierlinger N. // *Appl. Spectrosc. Rev.* 2018. V. 53. No. 7. P. 517.
40. Kanbayashia T., Kataoka Y., Ishikawa A. et al. // *J. Photochem. Photobiol. B.* 2018. V. 187. P. 136.
41. Saletnik A., Saletnik B., Puchalski C. // *Molecules*. 2021. V. 26. Art. No. 1537.
42. Szymanska-Chargot M., Chylinska M., Pieczywek P.M. et al. // *Planta*. 2016. V. 243. P. 935.
43. Kang X., Kirui A., Widanage M.C.D. et al. // *Nature Commun.* 2019. V. 10. Art. No. 347.
44. Elsayad K., Urstoger G., Czibula C. et al. // *Cellulose*. 2020. V. 27. P. 4209.
45. Toumpanaki E., Shah D.U., Eichhorn S.J. // *Adv. Mater.* 2020. Art. No. 2001613.
46. Bhushan B. *Nanotribology and nanomechanics. An introduction*. Berlin–Heidelberg–N.Y.: Springer, 2008. 1516 p.
47. Tiwari A. *Nanomechanical analysis of high performance materials*. Dordrech–Heidelberg–N. Y.–London: Springer Science + Business Media, 2014. 348 p.
48. Ranganathan N.M. *Materials characterization: modern methods and applications*. Boca Raton: CRC Press, 2015. 334 p.
49. Головин Ю.И. // *ФТТ*. 2021. Т. 63. № 1. С. 3; *Golovin Yu. I.* // *Phys. Solid State*. 2021. V. 63. P. 1.
50. Kargarzadeh H., Ahmad I., Thomas S., Dufresne A. *Handbook of nanocellulose and cellulose nanocomposites*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017. 849 p.
51. Hsueh C.-H., Schmauder S., Chen C.-S., Chawla K.K. *Handbook of mechanics of materials*. Springer Nature. Singapore Pte. Ltd, 2019. 2431 p.
52. Khalili A.A., Ahmad M.R. // *Int. J. Mol. Sci.* 2015. V. 16. Art. No. 18149.
53. Cascione M., De Matteis V., Rinaldi R., Leporatti S. // *Microsc. Res. Technol.* 2017. V. 80. P. 109.
54. Головин Ю.И., Иволгин В.И., Коренков В.В. и др. // *Конд. среды и межфаз. границы*. 2001. Т. 3. № 2. С. 122.
55. Головин Ю.И. // *ФТТ*. 2008. Т. 50. № 12. С. 2113; *Golovin Yu. I.* // *Phys. Solid State*. V. 50. No. 12. P. 2205.
56. Головин Ю.И. // *Завод. лаб.* 2009. Т. 75. № 1. С. 45.

57. Головин Ю.И. Наноиндентирование и его возможности. М: Машиностроение, 2009. 312 с.
58. Fischer-Cripps A.C. Nanoindentation. N.Y.: Springer, 2011. 282 p.
59. Oyen M.L. Handbook of nanoindentation with biological applications. Pan Stanford Publishing Pte. Ltd, 2011. 359 p.
60. Nemecek J. Nanoindentation in materials science. London: InTech, 2012. 318 p.
61. Tiwari A. Nanomechanical analysis of high performance materials. Dordrech–Heidelberg–N.Y.–London: Springer Science+Business Media, 2014. 348 p.
62. Tiwari A., Natarajan S. Applied nanoindentation in advanced materials. N.Y.: John Wiley & Sons, 2017. 689 p.
63. Lee H.-R., Kim K.H., Mun S.C. et al. // Carbohydr. Polym. 2018. P. 276.
64. Shamsuddin S.-R., Lee K.-Y., Bismarck A. // Composites A. 2016. V. 90. P. 633.
65. Eichhorn S.J., Dufresne A., Aranguren M. et al. // J. Mater. Sci. 2010. V. 45. No. 1. P. 1.
66. Mittal N., Ansari F., Gowda K. et al. // ACS Nano. 2018. V. 12. No. 7. P. 6378.
67. Ioelovich M. // In: Handbook of nanocellulose and cellulose nanocomposites Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2017. P. 51.
68. Burgert I., Keplinger T. // J. Exper. Botany. 2013. V. 64. No. 15. P. 4635.
69. Eder M., Arnould O., Dunlop J.W.C. // Wood Sci. Technol. 2013. V. 47. P. 163.
70. Rongpipi S., Ye D., Gomez E. D., Gomez E.W. // Front. Plant Sci. 2019. V. 9. Art. No 1894.
71. Nelson N., Stubbs C.J., Larson R., Cook D.D. // J. Exper. Botany. 2019. V. 70. No. 4. P. 3649.
72. Perepelkin N.V., Borodich F.M., Kovalev A.E., Gorb S.N. // Biolog. Biomimet. Mater. Nanomat. 2020. V. 10. Art. No. 15.
73. Mania P., Nowicki M. // Bull. Polish Acad. Sci. Tech. Sci. 2020. V. 68. No. 5. P. 1237.
74. Normand A.C., Charrier A.M., Arnould O., Lereu A.L. // Sci. Rep. 2021. V. 11. Art. No. 5739.
75. Vaganov E.A., Hughes M.K., Shashkin A.V. Growth dynamics of conifer tree rings. images of past and future environments. Berlin-Heidelberg: Springer, 2006. 354 p.
76. Samusevich A., Lexa M., Vejpusková M. et al. // Dendrochronologia. 2020. V. 60. Art. No 125686.
77. Rubino D.L., McCarthy B.C. // Dendrochronologia. 2004. V. 21. P. 97.
78. Heinrich I. Dendrogeomorphology. The encyclopedia of quaternary science. Amsterdam: Elsevier, 2013.
79. Helama S., Lindholm M., Timonen M., Eronen M. // Theor. Appl. Climatol. 2004. V. 79. P. 239.
80. Meko D.M., Friedman J.M., Touchan R. // Holocene. 2015. V. 25. P. 1093.
81. Gärtner H., Cherubini P., Fonti P. et al. // J. Vis. Exp. 2015. V. 97. Art. No. e52337.
82. Zhang X., Li J., Liu X., Chen Z. // J. Forest Res. 2019. V. 31. No. 2. Art. No. 1002.
83. Arbella E., Jarvis I., Chavardès R.D. et al. // Tree Physiology. 2018. V. 38. P. 1237.
84. Zhang W., Zhao T., Su X. et al. // Forests. 2021. V. 12. P. 464.
85. Bjorklund J., von Arx G., Fonti P. et al. // Dendrochronologia. 2021. V. 69. Art. No. 125880.
86. Mayer K., Grabner M., Rosner S. et al. // Dendrochronologia. 2020. V. 64. Art. No. 125781.
87. Biondi F. // Forests. 2020. V. 11. Art. No. 146.
88. Jacquin P., Longuetaud F., Leban J.-M., Mothe F. // Dendrochronologia. 2017. V. 42. P. 42.
89. <https://forestryedia.com/physical-and-mechanical-properties-of-wood>.
90. Bourmaud A., Deaugrand J., Shah D.U. et al. // Progr. Mater. Sci. 2018. V. 97. P. 347.
91. Lee H.-R., Kim K.H., Mun S.C. et al. // Carbohydr. Polym. 2018. V. 180. P. 276.
92. Chen C., Kuang Y., Zhu S. et al. // Nature Rev. Mater. 2020. V. 5. No. 9. P. 642.
93. Zarna C., Opedal M. T., Echtermeyer A.T., Chinga-Carrasco G. // Composites C. 2021. V. 6. Art. No. 100171.
94. Tanguy M., Bourmaud A., Baley C. // Mater. Lett. 2016. V. 167. P. 161.
95. Tayeb A.H., Amini E., Ghasemi S., Tajvidi M. // Molecules. 2018 V. 23. Art. No. 2684.
96. Vincent M., Tong Q., Terziev N. et al. // Wood Sci. Technol. 2014. V. 48. No. 1. P. 7.
97. Wu Y., Wu X., Yang F. et al. // Forests. 2020. V. 11. Art. No. 1247.
98. Huang Y.H., Fei B.H., Yu Y. et al. // Bioresources. 2012. V. 7. No. 3. P. 3028.
99. Tze W.T.Y., Wang S., Rials T.G. et al. // Composites A. 2007. V. 38. P. 945.
100. Головин Ю.И., Тюрин А.И., Головин Д.Ю. и др. // Изв. вузов. Физ. 2020. Т. 63. № 11(755). С. 187; Golovin Y.I., Tyurin A.I., Golovin D.Y. et al. // Russ. Phys. J. 2021. V. 63. № 11. P. 2041.
101. Головин Ю.И., Тюрин А.И., Гусев А.А. и др. // Письма в ЖТФ. 2022. Т. 48 № 4. С. 36.
102. <https://lesoteka.com/>.
103. <https://extxe.com/>.
104. <https://les.novosibdom/>.
105. Chen C., Kuang Y., Zhu S. et al. // Nature Rev. Mater. 2020. V. 5. No. 9. P. 1.
106. Heise K., Kontturi E., Allahverdiyeva Y. et al. // Adv. Mater. 2021. V. 33. No. 3. Art. No. e2004349.
107. Isogai A. // Adv. Mater. 2021. V. 33. No. 28. Art. No. e2000630.
108. Thomas P., Duolikun T., Rumjit N. P. et al. // J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 2020. V. 110. Art. No. 103884.
109. Yang X., Biswas S.K., Han J. et al. // Adv. Mater. 2021. V. 33. No. 28. Art. No. e2002264.
110. Niinivaara E., Cranston E.D. // Carbohydr. Polym. 2020. V. 247. Art. No. 116664.

111. *Li C., Wu J., Shi H. et al.* // Adv. Mater. 2021. Art. No. 2105196.
112. *De France K., Zeng Z., Wu T., Nyström G.* // Adv. Mater. 2021. V. 33. Art. No. 2000657.
113. *Trache D., Tarchoun A. F., Derradji M. et al.* // Front. Chem. 2020. V. 8. P. 392.
114. *Mahmud S., Hasan K. M. F., Jahid A. et al.* // J. Mater. Sci. 2021. V. 56. P. 7231.

From nano- to macromechanical properties of wood considering the hierarchy of its structural units and size effects (a review)

Yu. I. Golovin^{a, b, *}, A. A. Gusev^{a, c}, S. M. Matveev^c

^a *Tambov State University, Tambov, 392000 Russia*

^b *Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

^c *Voronezh State Forestry University, Voronezh, 394087, Russia*

**e-mail: yugolovin@yandex.ru*

The review summarizes the current state in studying wood hierarchic structure using modern physical techniques from nano- to macro-scale. Relations between the structure and mechanical properties at all these levels are discussed. It is shown that size effects in wood strength obeys the Hall-Petch relation in the range spanning around 6 orders of magnitude of structural unit characteristic sizes.

УДК 620.179.1

ПРОФИЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДРЕВЕСИНЫ СКРЕТЧ МЕТОДОМ И НАНОИНДЕНТИРОВАНИЕМ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ДЕНДРОХРОНОЛОГИИ

© 2022 г. Ю. И. Головин^{1,2,*}, А. А. Самодуров¹, А. И. Тюрин¹, М. А. Юнак¹, И. А. Васюкова¹¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина”, Тамбов, Россия²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”, Москва, Россия

*E-mail: yugolovin@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.06.2022 г.

После доработки 15.06.2022 г.

Принята к публикации 22.06.2022 г.

Методами скретчинга и наноиндентирования получен профиль физико-механических характеристик поперечного среза древесины сосны в радиальном направлении, соотнесенный с ее кольцевой структурой. Такой подход позволяет с точностью не хуже стандартного оптического метода определять ширину годовых колец и использовать относительно простой, не трудозатратный метод скретчинга в оценке качества древесины и в дендрохронологии.

DOI: 10.31857/S0367676522100088

ВВЕДЕНИЕ

Стандартные методы определения механических свойств древесины и оценки ее качества предполагают проведение разрушающих испытаний или измерение твердости [1–4]. Применяют также тестирование внутренней структуры неразрушающими акустическими [4–9], рентгеновскими [10–12], инфракрасными термографическими [12, 13], ядерными магниторезонансными методами [14]. В [15, 16] дается сравнение различных неразрушающих методов структурных и макромеханических характеристик древесины.

Механические характеристики структурных элементов древесины в нано- и микрошкале исследуют, как и в других материалах, методами нано-/микромеханического тестинга [17–19], чаще всего с помощью атомно-силовых микроскопов [17, 20] и наноиндентометров [18, 21–25].

Основным инструментом картирования микро- и мезоструктуры, в частности, при изучении и анализе годовых колец, являются простые или усовершенствованные (см., например, [26–28]) оптические методы, в которых первичная информация основана на различии отражательных способностей ранней (РД) и поздней (ПД) древесины. Ширина годичных колец свидетельствует об условиях роста и косвенно – о качестве древесины и служит основным источником информации в задачах денроклиматологии и дендрохроноло-

гии. Она может быть измерена на широко применяемых полуавтоматических приборах линейки LINTAB с программой TsapWin. В настоящее время существуют программы, которые позволяют измерять ширину годичных колец на цифровых изображениях кернов (Windendro, Coorecorder CDendro и др.). Важно отметить, что с помощью этих методов извлекают чисто геометрические и морфологические характеристики объекта изучения, такие как толщина годовых колец роста, доля РД и ПД в них, вариации этих параметров от кольца к кольцу, которые слабо связаны с механическими свойствами.

В работе предложен и описан высокопроизводительный многофункциональный скретч метод, позволяющий количественно характеризовать механические свойства, а также определять ширину годовых колец в тестируемой древесине. Известно, что в большинстве пород деревьев механические свойства (например, эффективные значения микротвердости H и модуля Юнга E) в РД и ПД, измеренные в любом годовом кольце роста, отличаются в несколько раз [29, 30]. Однако их измерение требует тщательной подготовки поверхности и больших затрат времени. Профиль изменения нормальной и латеральной силы в процессе движения зонда при скретчинге перпендикулярно годовым кольцам на поперечном срезе древесины способен отображать ее кольцевую структуру. Это дает возможность использо-

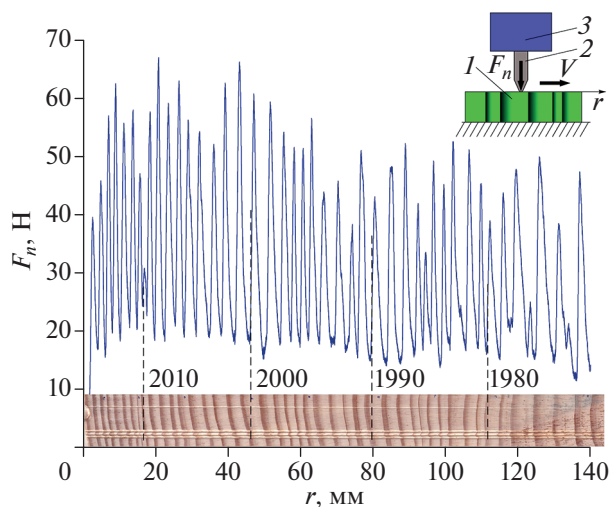


Рис. 1. Зависимость нормальной силы F_n при профилировании скретч методом механических свойств древесины сосны обыкновенной на поперечном срезе ствола вдоль радиальной координаты r при заданной глубине погружения зонда $d = 270$ мкм. Движение зонда с латеральной скоростью $V = 5$ мм/с проводилось через годовые кольца, соответствующие их последовательности от 2016 года к 1974 году. 1 – Образец, 2 – зонд (индентор Роквелла), 3 – датчик силы.

вать методику скретчинга для определения ширины годовых колец и выявления доли РД и ПД в интересах дендрохронологии и дендроклиматологии, а также для оценки как локальных, так и интегральных механических свойств древесины и другого растительного сырья. Ожидается, что разработанные подходы можно будет применять не только к древесине, но и другим композитным материалам, в особенности – к слоистым и волокнистым.

Цель работы состояла в разработке метода скретчинга и оборудования для исследования физико-механических свойств древесины с возможностью применения в задачах оценки механических свойств, дендрохронологии и дендроклиматологии.

МЕТОДИКА

Суть скретч метода заключается в царапании поверхности образца зондом определенной формы при заданной глубине его погружения и непрерывной регистрации нормальной P_n и латеральной P_l сил, действующих на зонд. Такой метод позволяет профилировать физико-механические свойства приповерхностных слоев материала с высоким разрешением (от сотых долей мкм, в зависимости от формы зонда и приложенной силы). Для выяснения принципиальной возможности реализации метода скретчинга применительно к древесине были выполнены предварительные тестовые испытания структуры годовых колец роста сосны

обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) на пробном макете специализированного скретч-тестера.

На жесткой раме с направляющими длиной 750 мм была установлена подвижная каретка, имеющая возможность перемещения с помощью компьютерно управляемого привода на шаговом электродвигателе. На каретке было установлено нагружающее устройство, содержащее трехкоординатный датчик силы (модель LF303M-500kg-500kg-500kg) с разрешением 10 мН. Устройство работало как “жесткая” испытательная машина, задающая с помощью вертикального привода фиксированную, но регулируемую глубину погружения d (от десятков до сотен мкм) и регистрирующая нормальную F_n и латеральную F_l компоненты силы сопротивления движению зонда параллельно поверхности образца.

В качестве образца (рис. 1) был подготовлен механически шлифованный поперечный спил древесины сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.), а зондом был выбран индентор Роквелла с углом в вершине 120° и радиусом закругления $R = 0.2$ мм. Поверхность образца была подготовлена на шлифовальном станке таким образом, что под микроскопом была четко видна клеточная структура древесины. Шероховатость поверхности R_a составляла около 300 нм.

Второй способ картирования механических свойств заключался в наноиндентировании (НИ) поверхности с помощью прибора Triboindenter TI-950 (Hysitron, USA). Фактически он является прецизионной нано-/микромеханической испытательной машиной, записывающей диаграмму “нагрузка–деформация” с разрешением ~ 50 нН по силе P и ~ 0.5 нм по перемещению h при вдавлении в поверхность образца острого (радиус закругления в вершине 20–50 нм) треугольного алмазного индентора Берковича. Штатное программное обеспечение позволяет запрограммировать рабочий цикл нагружения-разгрузки (профиль силы во времени), а прецизионная компьютеризированная трехкоординатная система – осуществить картирование механических свойств по многим точкам (до $\sim 10^3$) с заранее заданными координатам на поверхности образца без дальнейшего участия оператора. Эти первичные данные обрабатывали по методу Оливера–Фарра [31–33], включенному в ISO 14577 [34], и затем извлекали из них величины H и E . Каждая точка на графиках получена усреднением результатов от 5 до 10 индивидуальных измерений, сделанных на независимых отпечатках в одинаковых условиях и на одном и том же расстоянии от начала нового годового кольца.

При исследовании методом НИ мягких биологических материалов, характеризующихся неоднородностью на разных масштабных уровнях, анизотропией свойств и их время-зависимостью, очень важным является выбор протокола испыта-

ния, в частности, скорости нагружения, максимальной силы P_{max} , времени выдержки при этой нагрузке и др. [35]. Обычно в исследованиях нано-/микромеханических свойств клеточных стенок древесины принимают P_{max} в диапазоне от 0.1 до 1 мН [36–40], который позволяет делать отпечатки с латеральными размерами значительно меньше толщины клеточной стенки (2–5 мкм). Такие измерения дают интересную информацию о вкладе различных слоев в жесткость и твердость стенки. Но они далеки от макромеханических свойств, большой вклад в которые вносит пористость и доля РД и ПД.

Оптический метод исследования кольцевой структуры древесины заключался в измерении ширины колец по изображению, полученному сканированием образца с разрешением выше 900 dpi. Относительная ошибка метода, вычисленная по 4 измерениям, не превышала 1.1%. Такая методика близка к традиционной и наиболее часто применяемой в дендрохронологии для определения ширины годовых колец. Она основана на использовании классической связки – измерительный стол (например, LINTAB VI немецкой компании RINNTECH) и стереомикроскоп для получения изображения и последующего его анализа.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Скретчинг вдоль оси, совпадающей с радиальной координатой r в кольцевой структуре древесины, выполняли при установленной глубине погружения зонда d от 30 до 300 мкм с латеральной скоростью 5 мм/с. Одновременно регистрировали обе компоненты F_n и F_t силы на зонде в функции пройденного расстояния r вдоль поверхности образца. Эти компоненты силы определяются механическими свойствами древесины, геометрическими характеристиками кончика инструмента и глубиной царапины. На рис. 1 представлен профиль нормальной силы F_n при движении зонда через несколько десятков годовых колец при $d = 270$ мкм. Аналогичный осциллирующий характер имеют и зависимости $F_t(r)$.

Так как механические свойства древесины в слоях РД и ПД существенно отличаются, то возможно определение ширины годовых колец w_s по расстоянию между соседними максимумами, минимумами или средними точками между ними на графиках $F_n(r)$ или $F_t(r)$. Принципиально результаты не отличались друг от друга. В последующем для определения величины w_s измеряли по последнему критерию. Путем варьирования задаваемой глубины скретчинга установлено, что для использованного наконечника Роквелла оптимальной с точки зрения отношения сигнал/шум и пространственного разрешения метода определе-

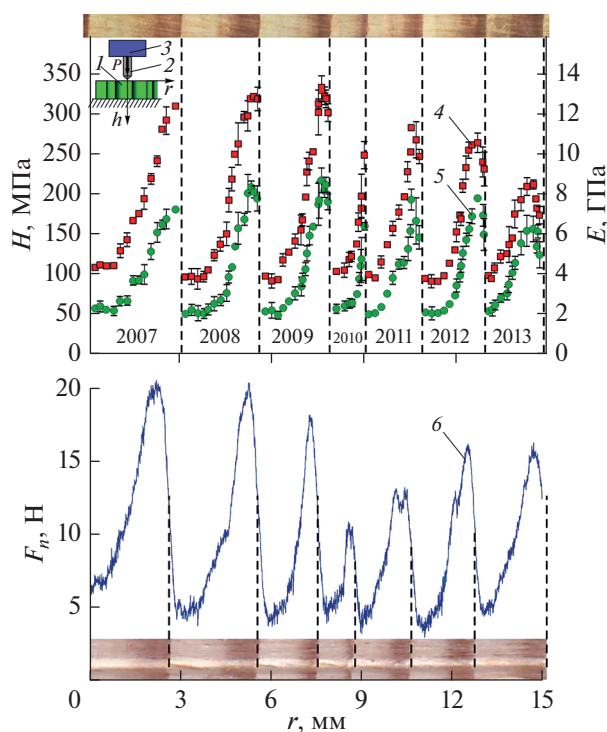


Рис. 2. Сопоставление результатов измерения механических свойств древесины сосны обыкновенной, полученные методом сканирующего НИ и скретч-методом. 1 – образец; 2 – зонд (индентор Берковича); 3 – измерительно-силовая головка; 4 и 5 – зависимости модуля Юнга E и микротвердости H от расстояния r поперек годовых колец (для семи последовательных годовых колец от 2007 до 2013), измеренные НИ; 6 – профиль нормальной силы F_n , соответствующий годам от 2007 до 2013 при заданной глубине погружения зонда $d = 110$ мкм. Границы годовых колец показаны пунктирными линиями.

ния границ годовых колец является $d \approx 100$ мкм. Для достижения большего разрешения необходимо использовать зонд с меньшим радиусом кривизны в вершине и меньшую величину d .

На втором этапе работы методом НИ при $P_{max} = 500$ мН были измерены распределения эффективных значений микротвердости H и модуля Юнга E в семи годовых кольцах древесины (рис. 2). Наблюдалась ярко выраженная периодичность локальных механических свойств. Скачкообразные изменения H и E согласовывались с положением границ годовых колец, выявляемых оптически по изменению цвета древесины. Внутри годовых колец сосны H и E менялись плавно при переходе от РД к ПД.

Значения H и E внутри каждого слоя РД варьируются в разных годовых кольцах и внутри этих колец не очень сильно ($\sim 10\%$) несмотря на то, что погодные условия роста в разные годы были существенно различными. Так, например, 2010 год был очень засушливым, что отразилось на шири-

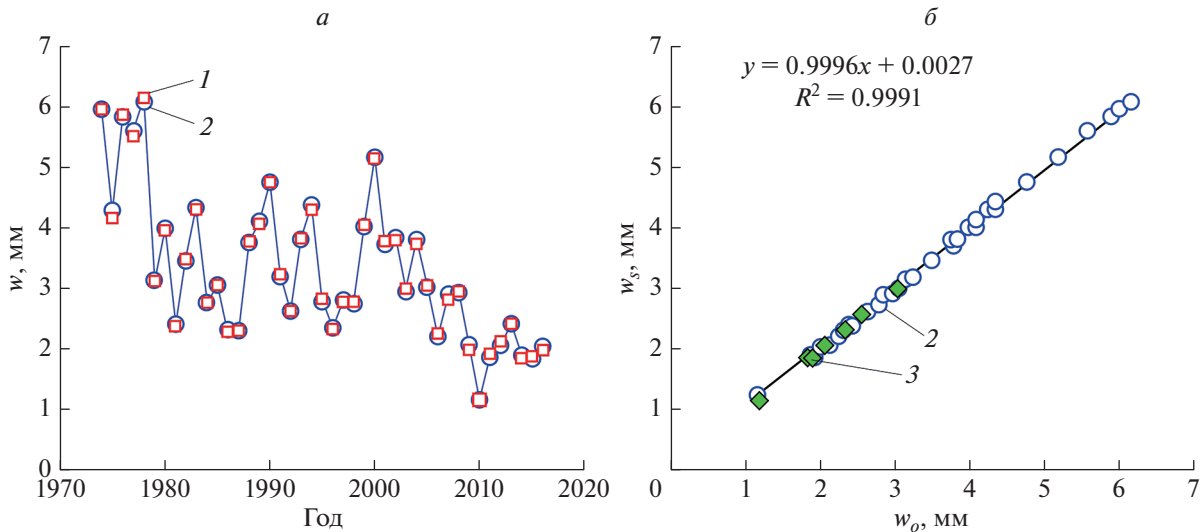


Рис. 3. Корреляция данных о ширине годовых колец w , полученных тремя методами – оптическим – 1, скретчем – 2 и сканирующим НИ – 3.

не годового кольца w_s (в частности, в сосне величина w_s уменьшилась более чем вдвое по сравнению с предыдущими годами), но это практически не повлияло на величину H и E в РД. Вариации H и E от года к году в ПД были несколько больше, но не превышали нескольких десятков процентов. Поперечный размер клеток в разных годовых кольцах также не отличался радикально. Таким образом, вариации толщины годовых колец происходят, главным образом, за счет разного количества клеток в слое, мало отличающихся по размерам и механическим свойствам клеточных стенок.

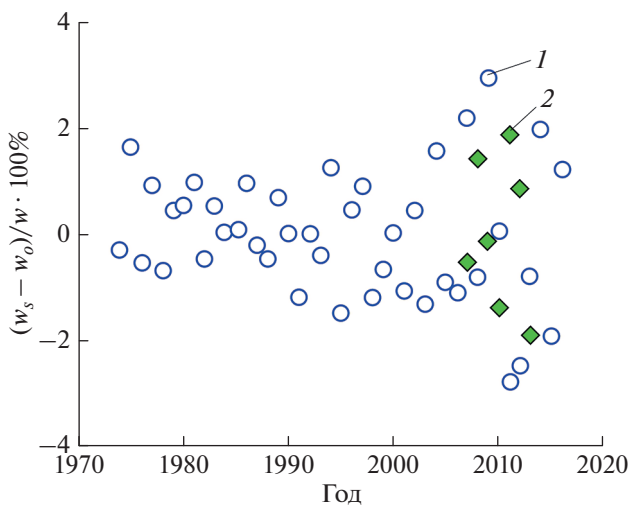


Рис. 4. Относительная разница между значениями ширины годовых колец w , измеренных оптическим и механическими методами скретчинга 1 и НИ 2.

На рис. 2 представлено сравнение профилей H и E , полученных с помощью НИ при $P_{max} = 500$ мН, и профиля силы F_n при скретчинге при $d = 110$ мкм. Все они отражают вариации физико-механических свойств древесины на участке из семи годовых колец, соответствующих 2007–2013 годам. Из рисунка видна корреляция между H , E и F_n . Отношение максимальной и минимальной величины F_n составляло в разных годовых кольцах от 3 до 5, что приблизительно соответствует отношению H и E в РД и ПД.

На рис. 3 представлена корреляция данных по ширине годовых колец, определенных методами НИ, скретчинга и оптическим методом. Относительное отклонение значений w_s , полученных скретчингом, от w_o , полученных оптическим способом, не превышало 2% (рис. 4). Абсолютное среднеквадратическое отклонение w_s составляло около 35 мкм, что сопоставимо с размером клетки в древесине сосны.

ОБСУЖДЕНИЕ

Оценим соотношение механических характеристик на разных масштабных уровнях и определенных четырьмя способами: непрерывным индентированием в нано- и микро-шкале, скретчингом и измерением твердости по Бринеллю. В силу схожести микроструктуры клеточных стенок их нанотвердость H_n не сильно отличается даже в разных породах деревьев. Так, в сосне различных подвидов, том числе, сосне обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) H_n составляла в разных клетках РД и ПД от 340 до 540 МПа [36–40].

Таблица 1. Твердость древесины сосны на разных масштабных уровнях

Нанотвердость стенок клетки H_n , МПа	Микротвердость методом НИ H , МПа		Мезотвердость скретч методом H_s , МПа		Макротвердость по Бринеллю HBW , МПа
	РД	ПД	РД	ПД	
340–540 [36–40]	50–55	157–218	43–65	108–216	42 ± 3

Для целей настоящего исследования в методе НИ максимальная нагрузка P_{\max} , приложенная к индентору, была выбрана равной 500 мН, что обеспечивало образование отпечатков глубиной на 1.5–2 порядка величины, превышающей параметр шероховатости $R_a \approx 300$ нм. Вместе с тем латеральные размеры отпечатков в 3–5 раз превышал поперечный размер клеток, что приводило к усреднению механических характеристик по 10–25 рядом расположенным клеткам с учетом и клеточных стенок, и капилляров. Измеренные таким образом значения E и H можно рассматривать как эффективные для данного слоя древесины.

В зависимости от заданной величины d ширины царапины в серии экспериментов скретч методом составляла от 0.2 до 1 мм. При таких размерах получаемые данные усредняются по десяткам – сотням соседних клеток и характеризовали свойства, более близкие к макромеханическим, чем при НИ, но разрешения было достаточно для надежного выявления границ годовых колец (рис. 3).

На тех же образцах и поверхностях с помощью сферы диаметром 12.7 мм измеряли макротвердость по Бринеллю HBW . Глубина отпечатка составляла около 1 мм, а его латеральные размеры $\sim 3w$, что позволяло отнести измеренные значения HBW к макроскопическим характеристикам. Сопоставление твердости древесины на разных масштабных уровнях приведено в табл. 1. Из нее видно, что вследствие действия размерных эффектов макротвердость по Бринеллю оказывается несколько меньше, чем самая низкая величина H в слое ранней древесины, и сопоставима с наименьшими значениями H_s при скретчинге.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученный с помощью скретч метода профиль нормальной силы F_n на поперечном срезе древесины сосны хорошо коррелирует с профилями H и E и характеризует ее локальные физико-механические свойства на клеточном уровне. Скретч метод с оптимизированной силой и формой зонда дает возможность определить ширину годовых колец с точностью, сопоставимой с точностью стандартного оптического метода. Это позволяет использовать относительно простой, не трудозатратный метод скретчинга в дендро-

хронологии, получая при этом и дополнительную информацию о механических свойствах древесины. Для выяснения всех функциональных и метрологических возможностей метода необходимы дополнительные исследования на разных породах древесины.

Работа выполнена при поддержке гранта для молодых ученых “Тамбовского государственного университета имени Г.Р. Державина” (договор № ДГ2021-МУ-5) с привлечением ресурсов МГУ им. М.В. Ломоносова и оборудования ЦКП Тамбовского государственного университета имени Г.Р. Державина (грант Министерства науки и высшего образования РФ, соглашение № 075-15-2021-709, идентификатор проекта RF-2296.61321X0037).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wood handbook – wood as an engineering material. General Technical Report FPL-GTR-282. Madison: U.S. Department of Agriculture. Forest Service. Forest Products Laboratory, 2021. 509 p.
2. Chen C., Kuang Y., Zhu S. et al. // Nature Rev. Mater. 2020. V. 5. No. 9. P. 1.
3. Hsueh C.-H., Schmauder S., Chen C.-S., Chawla K.K. Handbook of mechanics of materials. Springer Nature. Singapore Pte. Ltd., 2019. 2431 p.
4. Vázquez C., Gonçalves R., Bertoldo C. et al. // Wood Sci. Technol. 2015. V. 49. P. 607.
5. Opazo-Vega A., Rosales-Garcés V., Oyarzo-Vera C. // Materials. 2021. V. 14. Art. No. 269.
6. Brancheriau L., Ghodrati A., Gallet P. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2012. V. 353. No. 1. P. 1.
7. Arciniegas A., Prieto F., Brancheriau L., Lasaygues P. // Trees. 2014. V. 28. No. 6. P. 1559.
8. Palma S.S.A., Gonçalves R., Trinca A.J. // Bioresources. 2018. V. 13. No. 2. P. 2834.
9. Krajnc L., Kadunc A., Straže A. // Holzforschung. 2019. V. 73. No. 9. P. 807.
10. Moghaddam M.S., den Bulcke J.V., Wälinder M.E.P. et al. // Holzforschung. 2017. V. 71. No. 2. P. 119.
11. Alves E.E.N., Rodriguez D.R.O., Rocha P.A. et al. // Results Chem. 2021. V. 3. Art. No. 100121.
12. Ruano A., Zitek A., Hinterstoisser B., Hermoso E. // Holzforschung. 2019. V. 73. No. 7. P. 621.
13. Xin Z., Guan C., Zhang H. et al. // Constr. Build. Mater. 2021. V. 304. Art. No. 124614.
14. Kang X., Kirui A., Widanage M.C.D. et al. // Nature Commun. 2019. V. 10. Art. No. 347.

15. Villasante A., Íñiguez-González G., Puigdomenech L. // *Holzforschung*. 2019. V. 73. No. 4. P. 331.
16. Llana D.F., Íñiguez-González G., Díez M.R., Arriaga F. // *Maderas. Cienc. Tecnol.* 2020. V. 22. No. 2. P. 133.
17. Kargarzadeh H., Ahmad I., Thomas S., Dufresne A. Handbook of nanocellulose and cellulose nanocomposites. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017. 849 p.
18. Hsueh C.-H., Schmauder S., Chen C.-S., Chawla K.K. Handbook of mechanics of materials. Springer Nature, Singapore Pte. Ltd., 2019. 2431 p.
19. Головин Ю.И. // ФТТ. 2021. Т. 63. № 1. С. 3; Golovin Y.I. // *Phys. Solid State*. 2021. V. 63. No. 1. P. 1.
20. Cascione M., De Matteis V., Rinaldi R., Leporatti S. // *Microsc. Res. Technol.* 2017. V. 80. P. 109.
21. Головин Ю.И. // ФТТ. 2008. Т. 50. № 12. С. 2113; Golovin Y.I. // *Phys. Solid State*. 2008. V. 50. No. 12. P. 2205.
22. Головин Ю.И. // Завод. лаб. 2009. Т. 75. № 1. С. 45.
23. Головин Ю.И. Наноиндентирование и его возможности. М.: Машиностроение, 2009. 312 с.
24. Fischer-Cripps A.C. Nanoindentation. N.Y.: Springer, 2011. 282 p.
25. Oyen M.L. Handbook of nanoindentation with biological applications. Pan Stanford Publishing Pte. Ltd., 2011. 359 p.
26. Gärtner H., Cherubini P., Fonti P. et al. // *J. Visual. Exp.* 2015. V. 97. Art. No. e52337.
27. Zhang X., Li J., Liu X., Chen Z.J. // *Forest. Res.* 2019. V. 31. No. 2. Art. No. 1002.
28. Kaczka R. J., Wilson R. // *Dendrochronologia*. 2021. V. 68. Art. No. 125859.
29. Головин Ю.И., Тюрин А.И., Головин Д.Ю. и др. // Изв. вузов. Физ. 2020. Т. 63. № 11(755). С. 187; Golovin Y.I., Tyurin A.I., Golovin D.Y. et al. // *Russ. Phys. J.* 2021. V. 63. No. 11. P. 2041.
30. Головин Ю.И., Тюрин А.И., Гусев А.А. и др. // Письма в ЖТФ. 2022. Т. 48. № 4. С. 36.
31. Oliver W.C., Pharr G.M. // *J. Mater. Res.* 1992. V. 7. No. 6. P. 1564.
32. Oliver W.C., Pharr G.M. // *J. Mater. Res.* 2004. V. 19. No. 1. P. 3.
33. Oliver W.C., Pharr G.M. // *MRS Bull.* 2010. V. 35. No. 11. P. 897.
34. ISO group TC 164/SC 3/WG1 and ASTM E28.06.11. ISO/DIS 14577-1, 2, 3.
35. Qian L., Zhao H. // *Micromachines*. 2018. V. 9. Art. No. 654.
36. Mania P., Nowicki M. // *Bull. Polish Acad. Sci. Tech. Sci.* 2020. V. 68. No. 50. P. 1237.
37. Wu Y., Wu X., Yang F. et al. // *Forests*. 2020. V. 11. Art. No. 1247.
38. Huang Y.H., Fei B.H., Yu Y. et al. // *Bioresources*. 2012. V. 7. No. 3. Art. No. 3028.
39. Tze W.T.Y., Wang S., Rials T.G. et al. // *Composites A*. 2007. V. 38. P. 945.
40. Toumpanaki E., Shah D.U., Eichhorn S.J. // *Adv. Mater.* 2021. V. 33. No. 28. Art. No. 2001613.

Profiling wood mechanical properties using scratch test and nanoindentation for dendrochronology application

Yu. I. Golovin^{a, b, *}, A. A. Samodurov^a, A. I. Tyurin^a, M. A. Yunak^a, I. A. Vasyukova^a

^a Tambov State University, Tambov, 392000 Russia

^b Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: yugolovin@yandex.ru

Radial profile of mechanical properties of wood crosscut is obtained using scratch test and nanoindentation and corresponded to its annual growth rings structure. This approach allows one to determine the annual growth rings width with the accuracy at least not worse than that of standard optical method and to use relatively simple and not labor-intensive technique for wood quality evaluation and dendrochronological applications.

УДК 661.878

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТИПА ИНЕРТНОГО ГАЗА НА ПРОЦЕСС ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА

© 2022 г. А. И. Циммерман^{1, 2}, И. И. Шаненков^{1, 2, *}, А. А. Сивков², А. С. Ивашутенко², А. Р. Насырбаев², В. А. Власов²

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Тюменский государственный университет”, Тюмень, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Национальный исследовательский Томский политехнический университет”, Томск, Россия

*E-mail: i.i.shanenkov@utmn.ru

Поступила в редакцию 01.06.2022 г.

После доработки 15.06.2022 г.

Принята к публикации 22.06.2022 г.

Приведены результаты экспериментальных исследований по оценке влияния типа инертного газа (гелия, азота или аргона), используемого в смеси с кислородом в качестве газообразной среды камеры-реактора, на продукт плазмодинамического синтеза системы “железо–кислород”. Методами рентгеновской дифрактометрии и сканирующей электронной микроскопии установлено, что синтезированные материалы представляют собой ультрадисперсные порошки, преимущественно состоящие из магнетита Fe_3O_4 с небольшими включениями гематита $\alpha-Fe_2O_3$, вюститита FeO и железа Fe . Экспериментально обнаружено, что при реализации плазмодинамического синтеза в смеси газов N_2/O_2 и He/O_2 содержание магнетита может достигать 85 мас. % в составе продукта, что приводит к достижению наибольшей удельной намагниченности насыщения $78.3 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$.

DOI: 10.31857/S0367676522100222

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время большое внимание уделяется исследованиям магнитных материалов, в частности, оксидов железа различных структурных модификаций и фазового состава. Известно, что существует семь негидратированных фаз оксида железа, которые обычно разделяются по его валентности в химическом соединении [1]. Оксид железа (IV), известный как минерал магнетит (Fe_3O_4), является одним из наиболее известных магнитных материалов. Благодаря расширению областей возможного применения магнетита, интерес к его получению в различных формах (нано- и микропорошки, объемные керамические материалы, покрытия) постоянно повышается. Среди магнитомягких ферритов Fe_3O_4 наиболее подходит для медицинских применений из-за того, что он является нетоксичным (при низких дозах), биосовместимым и биоразлагаемым [2, 3]. Ферромагнитные свойства могут быть использованы в процессах магнитной сепарации для удаления вредных клеток крови, антител и различных биологических субстанций из организма человека. Кроме того, магнетит может применяться в устройствах спинтроники, оптических устройствах, биосенсорах и др. [4–6].

На сегодняшний день разработано множество различных методов получения магнетита в ультрадисперсном виде, например, твердотельные реакции, высокоэнергетический механосинтез, золь–гель метод, химическое осаждение, микроволновое спекание и др. [7–9]. Все эти методы имеют как преимущества, так и недостатки, основными из которых являются время протекания химических реакций (от суток до нескольких недель), использование токсичных химикатов и дорогостоящего процесса. Одним из возможных путей преодоления указанных недостатков является синтез Fe_3O_4 с использованием плазмы дугового разряда, например, плазмодинамическим методом, который характеризуется высоким быстродействием (время синтеза составляет менее 1 мс), низкими удельными энергозатратами ($10 \text{ кВт} \cdot \text{ч}$ на 1 кг материала) и использованием относительно дешевых прекурсоров. В ранее опубликованных работах [10, 11] была показана возможность получения магнетита и его использования в качестве радиопоглощающего материала для абсорбции электромагнитного излучения в широком диапазоне частот. Тем не менее, чистота выхода Fe_3O_4 , согласно представленным данным, не превышала 75 мас. %, что, по всей видимости, обусловлено особенностями протекающих процес-

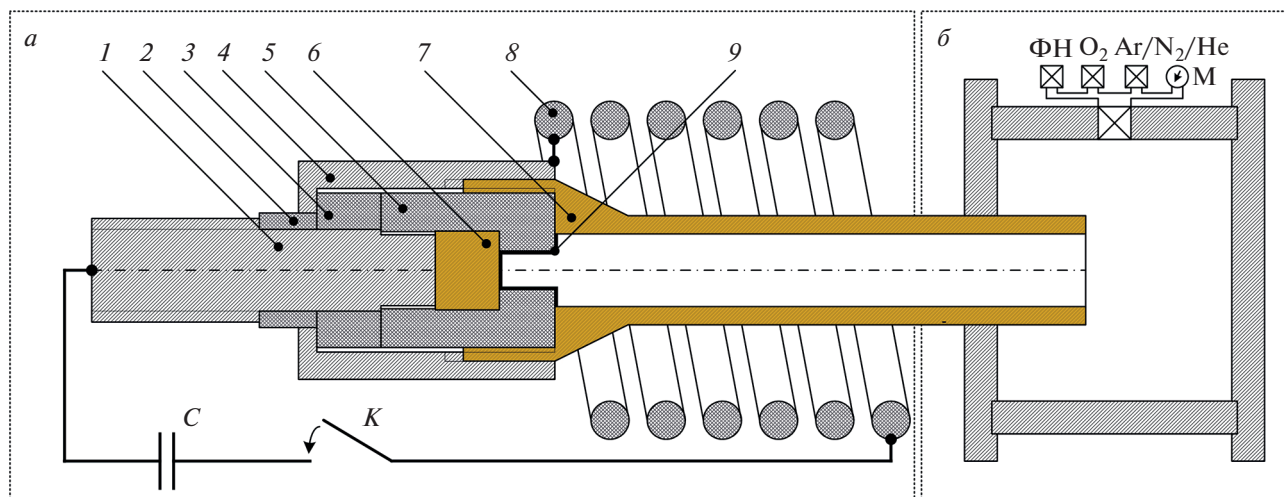


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки по синтезу оксидов железа: коаксиальный магнито-плазменный ускоритель (а); камера-реактор (б).

сов в смеси газов Ar/O_2 , которая использовалась в качестве рабочей среды для плазмохимических реакций.

В представленной работе показаны результаты исследований по оценке возможности повышения содержания магнетита в продукте, полученном плазмодинамическим методом, за счет реализации синтеза с использованием другого инертного газа (гелия) и условно инертного газа по отношению к компонентам системы “железо–кислород” (азота). Установлено, что при реализации плазмодинамического синтеза в смеси газов N_2/O_2 и He/O_2 содержание магнетита может достигать 85 мас. % в составе продукта, что приводит к достижению наибольшей удельной намагниченности насыщения $78.3 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Система плазмодинамического синтеза для получения порошкообразных продуктов системы “железо–кислород” была подробно описана ранее [10]. Основным элементом является коаксиальный магнитоплазменный ускоритель (КМПУ), который представляет собой классический Z-пинч ускоритель, размещенный внутри мощной индукционной системы (рис. 1а). Основными элементами ускорителя являются: хвостовик центрального электрода (1), проходной изолятор (2), опорный изолятор (3), металлическая обойма (4), изолятор наконечника (5), стальная вставка центрального электрода (6), стальная электрод-ствол (7), внешняя индуктивная система (8), разрушаемая перемычка (9) – слой графитового спрея. КМПУ герметично монтируется в рабочую камеру-реактор (рис. 1б), в которой протекают основные плазмохимические реакции. Камера-

реактор представляет собой цилиндр с фланцами из нержавеющей стали объемом 0.034 м^3 . Перед проведением эксперимента камеру вакуумируют при помощи форвакуумного насоса (ФН), после чего заполняют газообразной смесью из инертного газа (азота, гелия или аргона) с добавлением кислорода суммарным давлением 1 атм, регулируемым с помощью манометра (М). Емкостной накопитель энергии (С) заряжается до необходимой величины $U_{\text{зар}}$. При замыкании силовых ключей (К) батарея конденсаторов начинает разряжаться, что выражается появлением напряжения на электродах КМПУ и протеканием разрядного тока по цепи. При достижении током некоторого значения происходит разрушение перемычки с возникновением дуговой стадии разряда в межэлектродном пространстве канала формирования плазменной структуры [12, 13]. Сформированная плазменная структура ускоряется в коаксиальной системе за счет индукционных и кондукционных электродинамических сил. В ходе ускорения вследствие термического взаимодействия плазмы дугового разряда со стенками ускорительного канала (электрода-ствола) происходит вовлечение в движение плазменной струи эродированного материала (железа). Это железо и является основным прекурсором плазмодинамического синтеза.

Для серии экспериментов были выбраны газы с разными физическими свойствами (плотность, теплопроводность и теплоемкость при постоянном объеме). Соотношение парциальных давлений инертного газа и кислорода $\omega(\text{O}_2)$ во всех экспериментах составляло 90%/10%, соответственно, для наибольшей наработки магнетита [10]. В качестве марки электродов ускорителя была выбрана сталь “Ст20” из-за низкого содержания примесных элементов, которые согласно оценке

Таблица 1. Энергетические параметры серии экспериментов

№	Состав газовой среды	$\omega(\text{O}_2)$, %	$U_{\text{зар}}$, кВ	$C_{\text{зар}}$, мФ	W_C , кДж	$U_{\text{д}}$, кВ	$I_{\text{макс}}$, кА	$P_{\text{макс}}$, МВт	W , кДж
1	He/O ₂	10	2.5	14.4	45	1.02	139	141	33.1
2	N ₂ /O ₂					1.00	142	142	32.5
3	Ar/O ₂					1.02	142	143	33.2

методом рентгенофлуоресцентной волнодисперсионной спектроскопии (Shimadzu XRF-1800) составили: Fe – 98.87 мас. %; Mn – 0.45 мас. %, Si – 0.35 мас. %, прочие элементы – менее 0.10 мас. %.

Исходные энергетические параметры накопителя (зарядное напряжение $U_{\text{зар}}$, емкость $C_{\text{зар}}$ и накапливаемая энергия W_C конденсаторных батарей) в рамках данной серии экспериментов оставались неизменными и были выбраны такими же, как и в ранее проведенных исследованиях [10]. Результаты регистрации энергетических параметров процесса синтеза (табл. 1) получены путем осциллографирования напряжения на электродах КМПУ и импульсного тока электропитания с последующей аналитической обработкой для определения максимальной мощности $P_{\text{макс}}$ и подводенной энергии W . Эти данные свидетельствуют об отсутствии влияния типа газовой среды на энергетические характеристики процесса, что позволяет исключить их влияние.

Напряжение на электродах КМПУ $u(t)$ и импульсный ток электропитания $i(t)$ в процессе проведения эксперимента регистрировались с помо-

щью омического делителя напряжения и трансформатора Роговского соответственно. Запись массива данных происходила с помощью цифрового осциллографа Tektronix 2012. Используя эти данные, были построены кривые мощности дугового разряда в ускорительном канале $p(t)$ и подводенной энергии $w(t)$, как показано на рис. 2.

В результате проведения экспериментов были получены порошкообразные материалы, которые после полного осаждения из взвешенного состояния без дополнительной обработки исследовались методами рентгеновской дифрактометрии (дифрактометр Shimadzu XRD 7000S, CuK α излучение) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (микроскоп Hitachi TM3000). Обработка и анализ рентгеновских дифрактограмм для оценки фазового состава синтезированных материалов производились в программной среде Powder Cell 2.4 с использованием базы данных PDF4. Значения удельной намагниченности насыщения синтезированных материалов определены с помощью автоматизированного комплекса для исследования магнитных характеристик в импульсных полях (магнитометр Н-04).

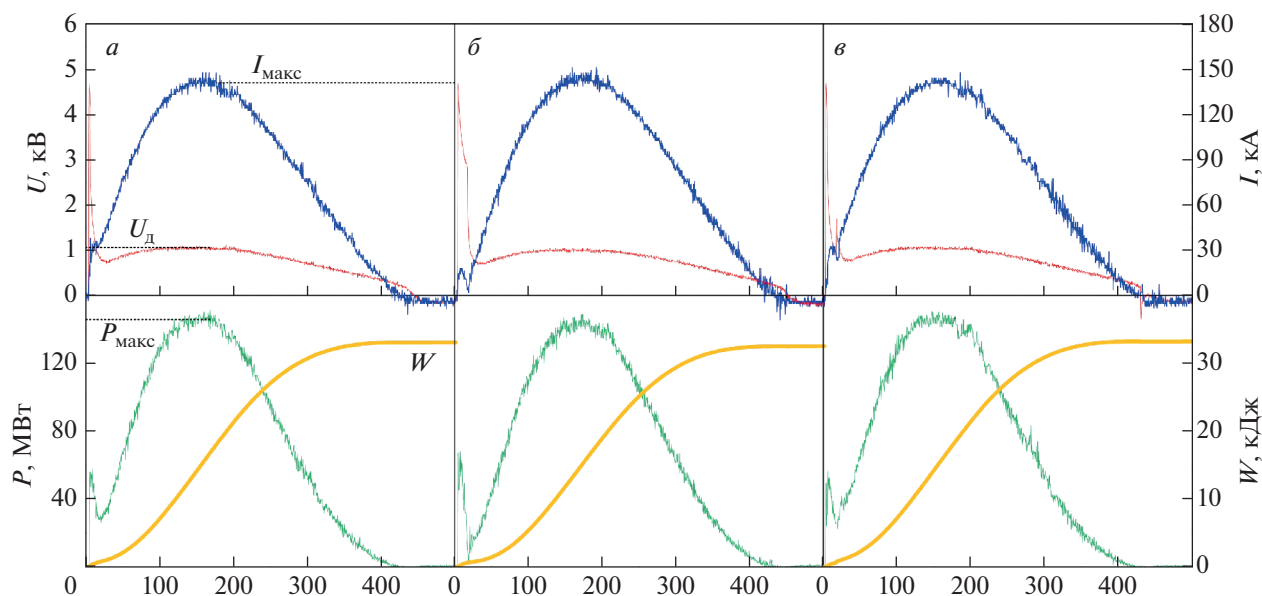


Рис. 2. Осциллограммы напряжения на электродах $u(t)$, импульсного тока электропитания $i(t)$, электрической мощности разряда в ускорительном канале $p(t)$ и подводенной энергии $w(t)$: эксперимент № 1 (а), № 2 (б) и № 3 (в) (номера экспериментов соответствуют номерам в табл. 1).

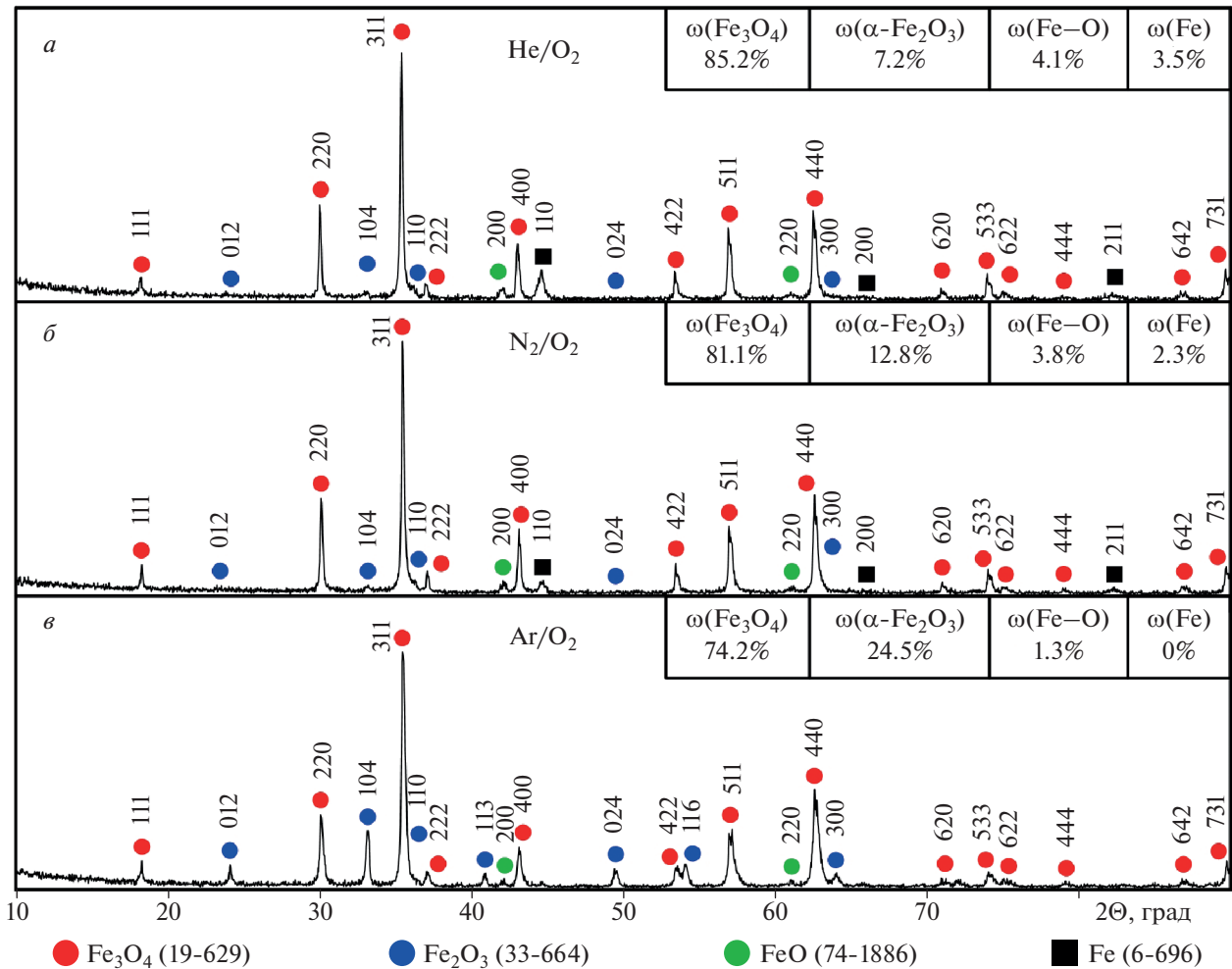


Рис. 3. Дифрактограммы продуктов плазмодинамического синтеза, полученных в условиях газовой смеси: He/O₂ (а), N₂/O₂ (б) и Ar/O₂ (в).

РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Процесс плазмодинамического синтеза материалов осуществляется при распылении электроэрозионной плазмы в газообразную среду камеры-реактора. Как известно [14], скорость плазменного потока в указанной системе зависит от параметров среды, а именно от давления, плотности, вида и концентрации активных и инертных газов. Условия ускорения плазменного потока и, соответственно, внешнего сопротивления газовой среды влияют на скорость распыления и дисперсность получаемых материалов. Кроме того, в работе [15] было показано, что соотношение парциальных давлений аргона и кислорода в газовой смеси непосредственно влияет на фазовый состав синтезируемых оксидов железа, а получение продукта с преимущественным содержанием магнетита наиболее предпочтительно в условиях низкой концентрации O₂. Получаемые в таких условиях частицы магнетита отличаются полостью

сферической формой, что обусловлено особенностями их формирования при попадании в кислородсодержащую среду. Подробно механизм формирования таких частиц был изучен в работе [11], где сделан вывод о том, что формирование полостей внутри частиц происходит по модели “пузыря” при наличии жидкой фазы и быстро расширяющегося газа. По всей видимости, нарушение условий отвода тепла способствует увеличению размеров таких полых частиц, но в тоже время приводит к общему снижению содержания магнетита за счет фазовых превращений из магнетита в гематит, вызванных локальным нагревом. Это послужило основанием для проведения серии экспериментов в газовой смеси, содержащей другие инертные и условно инертные газы (гелий и азот).

Полученные в результате проведения таких экспериментов материалы были исследованы методом рентгеновской дифрактометрии (рис. 3). Как видно из приведенных данных, дифракто-

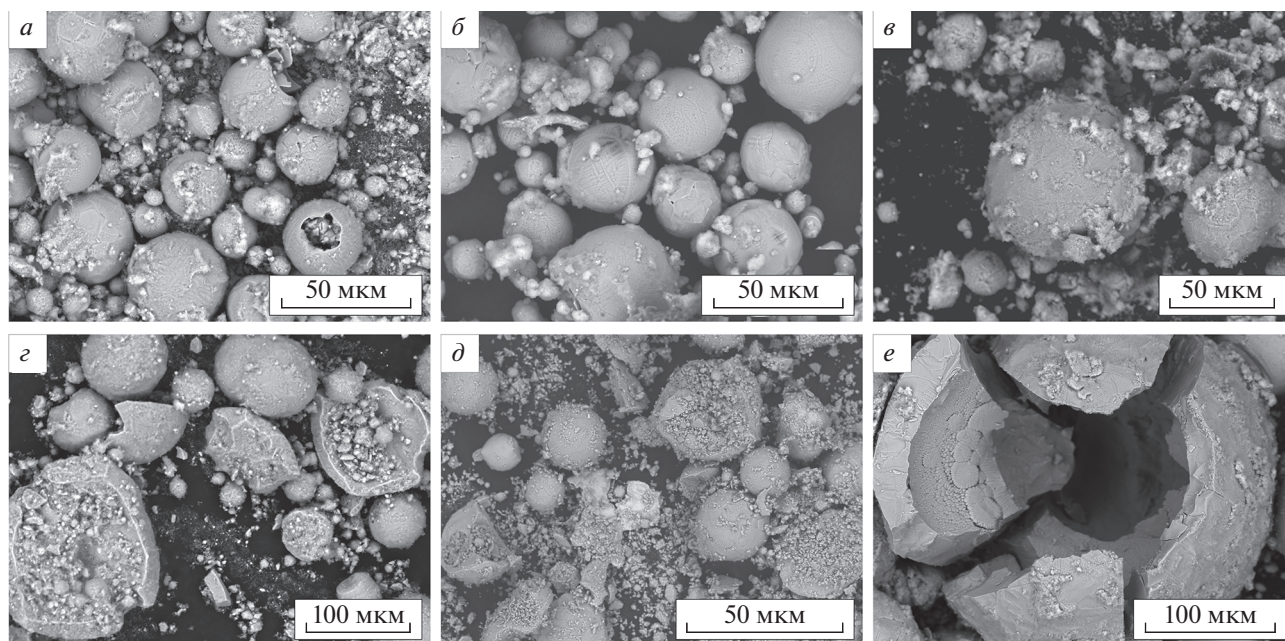


Рис. 4. СЭМ-снимки продуктов плазмодинамического синтеза, полученных в условиях газовой смеси: He/O₂ (а), N₂/O₂ (б) и Ar/O₂ (в). СЭМ-снимки продуктов плазмодинамического синтеза, полученных в условиях газовой смеси (после размола): He/O₂ (г), N₂/O₂ (д) и Ar/O₂ (е).

граммы представляют собой совокупность когерентных отражений трех основных фаз оксидов железа (магнетит Fe₃O₄, гематит α-Fe₂O₃ и вюстит FeO). Также для образцов, полученных в экспериментах с гелием (рис. 3а) и азотом (рис. 3б), на дифрактограммах идентифицируется наличие максимумов высокой интенсивности, характерных для чистого металлического железа (Fe). Стоит отметить, что в случае плазмодинамического синтеза в среде гелия интенсивность рентгеновских пиков, соответствующих фазе гематита α-Fe₂O₃, является минимальной, а для аргона максимальной.

Содержание кристаллических фаз в продуктах плазмодинамического синтеза, определенное по результатам количественного рентгеноструктурного анализа, представлено на рис. 3. Наибольшее содержание Fe₃O₄ (до 85 мас. %) наблюдается в условиях использования газовой смеси азота и кислорода, а наименьшее — при использовании аргона в смеси с кислородом. Соответственно, обратные эффекты наблюдаются для фазы гематита (α-Fe₂O₃).

Этот момент является весьма показательным, если учесть тот факт, что гематит — наиболее термодинамически стабильная фаза в рассматриваемой системе “железо–кислород”, и ее формирование в указанных условиях возможно вследствие высокотемпературного воздействия, оказываемого плазменным потоком на газовую среду, особенно обладающую низкой теплоотводящей спо-

собностью. Таким образом, чрезмерный нагрев жидкофазного материала может приводить не только к формированию полых частиц, но и служить причиной фазовых превращений Fe₃O₄ → α-Fe₂O₃. В этой связи для подтверждения высказанных предположений были проведены исследования структуры синтезируемых частиц магнетита, полученных в каждом из экспериментов.

На рис. 4 приведены характерные микроснимки частиц магнетита, полученных в условиях газовой среды He/O₂ (рис. 4а и 4г), N₂/O₂ (рис. 4б и 4д) и Ar/O₂ (рис. 4в и 4е). Во всех случаях основу синтезированных продуктов преимущественно составляют частицы сферической формы с достаточно широким распределением по размерам от единиц до сотен микрометров (а–в), мало отличающиеся внешне. Для изучения внутренней структуры этих сферических частиц был осуществлен помол в агатовой ступке, что позволило обнаружить ряд характерных особенностей. В случае использования аргона, отличающегося наименьшей теплопроводностью, также, как и в ранних работах [11], были получены полые сферические частицы (рис. 4е), что согласуется с данными рентгенофазового анализа, на которых видно увеличение содержания фазы гематита. Размол частиц, синтезированных в азоте и гелии, позволил обнаружить, что они преимущественно представляют собой агрегаты, состоящие из большого количества более мелких частиц. Несмотря на наличие локальных участков, где, по всей ви-

Таблица 2. Удельные намагниченности насыщения продуктов синтеза

№	Состав газовой среды	U , В	H , кЭ	σ_s , Гс · см ³ /г
1	He/O ₂	200	18.6	78.3 ± 0.2
2	N ₂ /O ₂			74.4 ± 0.2
3	Ar/O ₂			70.9 ± 0.2

димости, происходило расширение газа, можно утверждать, что вследствие высокой теплопроводности этих газов, отвод тепла осуществлялся более эффективно, что не приводило к росту “пузыря”. Таким образом, это позволило избежать чрезмерного нагрева жидкофазного материала и предотвратить фазовые превращения Fe₃O₄ → α-Fe₂O₃. Следовательно, удалось сохранить исходную структуру магнетита, что и отразилось положительным образом на увеличении его содержания в составе конечных продуктов, согласно данным рентгенофазового анализа.

Увеличение процентного содержания магнетита в составе синтезируемых продуктов ожидаемо должно приводить к росту их магнитных свойств. В этой связи была проведена оценка величины удельной намагниченности насыщения σ_s для всех синтезируемых материалов. Данные результаты были получены с использованием автоматизированного комплекса для исследования магнитных характеристик в импульсных полях при заряде конденсаторов магнитометра до 200 В, что соответствует намагничивающему полю величиной 18.6 кЭ. При больших значениях заряда конденсаторов и, соответственно, величине поля удельная намагниченность не изменялась. В табл. 2 приведены удельные намагниченности насыщения для синтезированных порошкообразных материалов, значения которых, как оказалось, достаточно близки к известным литературным данным (~80 Гс · см³/г) [16].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность получения ультрадисперсных частиц в системе “железо–кислород” плазмодинамическим методом и изменения фазового состава продуктов за счет варьирования типа инертного газа (азот, аргон, гелий) в смеси с кислородом. Установлено, что использование гелия и азота вместо аргона позволяет увеличить содержание магнетита с 75 до 85 мас. % и, следовательно, увеличить удельную намагниченность насыщения продукта с 70.9 до 78.3 Гс · см³/г. Методом сканирующей электронной микроскопии

установлено, что условия газовой среды оказывают непосредственное влияние на структуру получаемых частиц магнетита. Таким образом, в условиях плазмодинамического синтеза возможно не только управлять фазовым составом конечных продуктов за счет изменения газообразной среды, но и изменять структуру частиц магнетита, что положительным образом сказывается на конечных магнитных свойствах.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках темы государственного задания № FEWZ-2021-0014 (Научно-технические основы и прикладные решения комплексной энерго-теплотехнологической переработки биомассы для обеспечения экологически чистых технологий в энергетике и металлургии).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tuček J., Machala L., Ono S. et al. // Sci. Rep. 2015. V. 5. Art. No. 15091.
2. Marinca T., Chicinaş H., Neamţu B. et al. // Mater. Chem. Phys. 2016. V. 171. P. 336.
3. Li J., Ji H., Xu Y. et al. // J. Mater. Res. Technol. 2020. V. 9. No. 1. P. 762.
4. Venugopal R., Dhanyaprabha K., Thomas H., Sini R. // Mater. Today. Proc. 2020. V. 25. P. 1.
5. Pekdur Ö., Yıdırım S., Büyükmumcu Z. // J. Mol. Struct. 2020. V. 1222. Art. No. 128895.
6. Goikhman A., Shvets P., Koneva U. et al. // Thin Solid Films. 2018. V. 652. P. 28.
7. Saeed M., Seyed-Yazdi J., Hekmatara H. // J. Alloys Compounds. 2020. V. 843. Art. No. 156052.
8. Dehkordi R., Toghraie D., Hashemian M. et al. // Int. Commun. Heat Mass Transfer. 2020. V. 116. Art. No. 104653.
9. Chen T., Wang Q., Lyu J. et al. // Sep. Purif. Meth. 2020. V. 231. Art. No. 115930.
10. Shanenkov I., Sivkov A., Ivashutenko A. et al. // J. Alloys Compounds. 2019. V. 774. P. 637.
11. Shanenkov I., Sivkov A., Ivashutenko A. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. No. 30. Art. No. 19975.
12. Kuzenov V.V., Ryzhkov S.V., Froloko P.A. // J. Phys. Conf. Ser. 2017. V. 830. No. 1. Art. No. 012049.
13. Kuzenov V.V., Ryzhkov S.V., Varaksin A.Y. // Appl. Sci. 2022. V. 12. No. 7. P. 3610.
14. Sivkov A., Shanenkova Y., Vympina Y. et al. // Surf. Coat. Technol. 2022. V. 440. Art. No. 128484.
15. Сивков А., Шаненков И., Иващутенко А. и др. // Росс. нанотехнол. 2017. Т. 12. № 7–8. С. 25; Sivkov A., Shanenkov I., Ivashutenko A. et al. // Nanotechnol. Russ. 2017. V. 12. No. 7. P. 352.
16. Del Bianco L., Spizzo F., Barucca G. et al. // Nanoscale. 2019. V. 11. No. 22. Art. No. 10896.

**Studying the influence of the inert gas type
on the plasma dynamic synthesis process of iron oxides**

**A. I. Tsimmerman^{a, b}, I. I. Shanenkov^{a, b, *}, A. A. Sivkov^b, A. S. Ivashutenko^b,
A. R. Nassyrbayev^b, V. A. Vlasov^b**

^a Tyumen State University, Tyumen, Russia

^b National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

*e-mail: i.i.shanenkov@utmn.ru

The results of experimental studies to assess the influence of the inert gas type (helium, nitrogen, or argon) used in a mixture with oxygen as the working atmosphere of the reactor chamber on the plasma dynamic synthesis product in the “iron–oxygen” system are presented. By applying X-ray diffractometry and scanning electron microscopy, it was found that the synthesized materials are ultrafine powders, mainly consisting of magnetite Fe_3O_4 with small inclusions of hematite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, wustite FeO , and iron Fe . It has been experimentally shown that when implementing plasma dynamic synthesis in N_2/O_2 and He/O_2 gas mixtures, the magnetite content can reach 85 wt % in the product composition that leads to the achievement of the highest specific saturation magnetization up to 78.3 emu/g.

УДК 538.91:539.89:539.58:544.03:544.22

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДАВЛЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА КАРБОНАТОВ МЕТАЛЛОВ

© 2022 г. Ю. Н. Журавлев¹, Д. В. Корабельников¹, *¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Кемеровский государственный университет”, Кемерово, Россия

*E-mail: dkorabelnikov@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.06.2022 г.

После доработки 15.06.2022 г.

Принята к публикации 22.06.2022 г.

Методами теории функционала плотности с дисперсионной поправкой проведено исследование влияния давления на структурные и электронные свойства карбонатов с тригональной и орторомбической структурой. Установлены рядовые по радиусу катиона зависимости параметров уравнений состояния и линейных модулей. Для тригональных структур ширина запрещенной зоны увеличивается с ростом давления, тогда как для ромбических структур она с ростом давления имеет тенденцию уменьшаться.

DOI: 10.31857/S0367676522100258

ВВЕДЕНИЕ

Карбонаты хорошо известны и распространены в природе, например: магнезит (MgCO_3), кальцит (CaCO_3), смитсонит (ZnCO_3), отавит (CdCO_3), доломит ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), минрекордит ($\text{CaZn}(\text{CO}_3)_2$), арагонит (CaCO_3), стронцианит (SrCO_3), витерит (BaCO_3), церуссит (PbCO_3). Эти минералы могут дать информацию о недавней и прошлой истории климата Земли, они участвуют в фундаментальных геологических процессах, связанных с глобальным циклом углерода. Хотя накоплен значительный объем знаний об углеродном цикле у поверхности Земли [1, 2], все еще недостаточно информации о процессах, связанных с ее глубокими слоями [3]. Чтобы понять ключевую роль в углеродном цикле Земли, важно изучить физическое и химическое поведение карбонатов при высоком давлении и высокой температуре. Такие экспериментальные исследования были проведены, например, в [4–8]. В работах [9, 10] изучались фазовые переходы в карбонатах при высоких давлениях. Имеются также теоретические исследования [11–14] но, в целом, раскрытие физических свойств карбонатов на микроскопическом уровне представляет сегодня одну из ключевых областей исследований в области физики минералов, прежде всего, как средство выяснения круговорота углерода.

В зависимости от размера катиона M^{2+} в условиях окружающей среды безводные карбонаты

MCO_3 могут кристаллизоваться либо в структуру кальцита ($\text{M} = \text{Mg, Fe, Mn, Co, Ni, Zn, Cd, Ca}$) с пространственной группой $R-3c$ и числом формульных единиц в элементарной ячейке Z равным двум или структуру типа арагонита ($Pmcn$, $Z = 4$, $\text{M} = \text{Ca, Sr, Ba, Pb}$). Несмотря на то, что оба эти типа структур содержат копланарные треугольные единицы CO_3 , уложенные перпендикулярно соответствующей оси, основное различие между ними заключается в координации катионов. В ромбоэдрическом кальците катионы имеют шесть ближайших атомов кислорода, тогда как в структуре типа арагонита – девять. Поэтому, карбонаты типа арагонита являются более плотными по сравнению с карбонатами типа кальцита.

Параметры решетки для магнезита и кальцита определены в [15–17]. Методом рентгеновской дифракции структура натурального смитсонита определена в [18], а для синтетического отавита в [19]. Кристаллическая структура орторомбических карбонатов исследована для природного арагонита и синтетических стронцианита, витерита, церуссита методом синхротронной рентгеновской дифракции высокого разрешения в [20], для природных минералов в [21]. Структура доломита $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, к которой принадлежат также $\text{CaZn}(\text{CO}_3)_2$, $\text{CdMg}(\text{CO}_3)_2$ похожа на структуру кальцита и состоит из слоев атомов металла, которые чередуются со слоями карбонатных групп. Наличие в решетке более чем одного атома метал-

ла согласуется с симметрией $R-3$: катионы Ca и Mg октаэдрически координируются с шестью атомами кислорода, которые, в свою очередь связаны с шестью различными атомами металла и с шестью различными атомами углерода C. Таким образом, эта структура может быть описана в терминах полиэдральных связей, состоящих из октаэдров с угловым разделением и тригональных карбонатных единиц. Параметры кристаллической структуры природного доломита исследовались в [22], для $\text{CdMg}(\text{CO}_3)_2$ в [19, 23].

Для изучения влияния высоких давлений на структуру минералов используются уравнения состояния (EoS) в форме зависимости объема ячейки от давления $V(P)$ или объема от давления и температуры $V(P, T)$. Искусственно полученные образцы магнетита, кальцита, оптически однородные образцы натурального смитсонита и еще четыре кристалла с различными катионами со структурой кальцита исследовались для интервала давлений 0–8.1 ГПа в [24]. Экспериментальные исследования влияния давления на кристаллическую структуру натурального магнетита в интервале давлений от 0 до 27 ГПа выполнены в [25], до 8 ГПа в [26] и до 32 ГПа в [27]. Параметры уравнения состояния кальцита определены в [28], для смитсонита в [18] и для CdCO_3 в [29]. Отличия в сжимаемостях этих карбонатов объясняется сильным сжатием MO_6 октаэдров при увеличении давления, в то время как CO_3 группы остаются практически неизменными [30].

Параметры EoS доломита измерены в интервале давлений от 0 до 4.7 ГПа в [31] и до 20 ГПа в [32]. Показано, что осевая сжимаемость сильно анизотропна, а разупорядочение сильно влияет на октаэдрическую сжимаемость, увеличивая прочность связей CaO_6 и уменьшая MgO_6 . В результате полиэдры Ca становятся более жесткими, а Mg – более мягкими. В более поздней работе [33] для интервала давлений 0–115 ГПа получены параметры EoS различных фазовых модификаций.

Структурные трансформации в арагоните для давлений вплоть до 40 ГПа исследовались методами рентгеновской дифракции в [34] и для давлений до 5.8 ГПа на поликристаллических образцах в [6]. Здесь анизотропная сжимаемость объясняется неравномерными изменениями средних междуатомных расстояний и углов вдоль a -, b -, c -осей, а изменение объема ячейки – сжатием CaO_9 полиэдров и пустот в кристаллической решетке. В более поздних измерениях [35] в интервале давлений до 34.8 ГПа определен изотермический модуль сжимаемости, а в работе [8] для давлений до 29 ГПа получены параметры P – V – T уравнения состояния. В натуральном витерите при давлении до 8 ГПа параметры EoS измерены в [36]. В [37] структура стронцианита и витерита исследовалась вплоть до давлений 30 и 15 ГПа соответственно. Для церуссита параметры EoS для давле-

ний до 16 ГПа определены в [38], позже для давлений 50 ГПа в [39] и [40]. Существуют также теоретические исследования уравнений состояния кристаллов со структурой кальцита [41–44], доломита [45] и арагонита [11, 46, 47].

Электронные свойства карбонатов были предметом исследования ряда работ. Так электронные, оптические и связующие свойства магнетита изучались в [48] с использованием первопринципного метода теории функционала плотности (DFT) с обменно-корреляционным функционалом в приближении локальной плотности (LDA) и обобщенном градиентном приближении (GGA). Также *ab initio* расчеты электронных и оптических свойств магнетита и кальцита выполнены в [41]. Электронная структура кальцита исследовалась в [49], где получено значение ширины запрещенной зоны 5.17 эВ, что близко к экспериментальному и другим расчетам [50, 51]. В [42] с различными типами функционалов проведены вычисления плотности состояний и параметров химической связи карбоната цинка. Электронная структура арагонита исследована DFT методом с помощью GGA и LDA функционалов в [52]. Получено хорошее согласие между рассчитанными параметрами зонной структуры, плотности состояний, эффективных масс носителей и спектров оптического поглощения с экспериментальными данными. Расчеты из первых принципов с функционалами в GGA и LDA приближениях энергетических зон, плотности состояний, оптических свойств стронцианита выполнены в [53].

Давление играет важную роль в исследовании физических свойств материалов [54–57]. Наиболее очевидным его влиянием на кристаллические материалы является уменьшение объема и как следствие уменьшение межатомных расстояний, что в свою очередь значительно изменяет межатомные взаимодействия и электронную гибридизацию. В силу этого изменяются под давлением электронные свойства кристаллов. Исследования влияния давления на ширину запрещенной зоны, другие параметры химической связи для карбонатов металлов под давлением не проводились.

В настоящей работе для широкого ряда карбонатов металлов в структуре кальцита, доломита, арагонита с помощью первопринципных расчетов проводится систематическое исследование влияния давления на их структуру, электронные свойства и на этой основе устанавливаются общие закономерности. Найденные количественные характеристики структурных и электронных свойств карбонатов под давлением сопоставляются с известными радиусами катионов, их электроотрицательностью и на основе полученных линейных соотношений устанавливаются рядовые зависимости. Полученные тенденции могут быть применены к оценке физических свойств широкого круга карбонатов или их упорядоченных растворов.

МЕТОД РАСЧЕТА

Структура и электронные свойства карбонатов металлов исследовались методами теории функционала плотности в пакете программного обеспечения CRYSTAL17 [58]. Здесь кристаллические орбитали задаются линейными комбинациями блоховских функций, определяемых в терминах локализованных атомных орбиталей гауссова типа, чьи экспоненты и коэффициенты определяются из предложенного в [59] набора. В настоящих расчетах были использованы полноэлектронные базисные наборы для атомов углерода, кислорода, магния, кальция из [60], цинка [61], кадмия [62]. Для стронция и бария применяются псевдопотенциальные базисные наборы [63], а для атома свинца из [64].

Расчеты проводились в обобщенно-градиентном приближении с PBE функционалом [65]. Обратное пространство дискретизируется с использованием Monkhorst-Pack [66] сетки с 216 независимыми k -точками в неприводимой части зоны Бриллюэна для тригональных кристаллов со структурой кальцита, доломита, и 64 точками для орторомбических арагонитов.

Правильное описание нековалентных взаимодействий требует включения эффектов корреляции на большие расстояния, которые отсутствуют в DFT-методах. Способ учета недостающей энергии дисперсионного взаимодействия состоит в увеличении полной энергии, рассчитанной для заданного приближения плотности [67]: $E_{DFT-D3} = E_{DFT} + E_{disp}$, где E_{DFT} – обычная самосогласованная энергия Кона-Шема, полученная с помощью PBE функционала, а E_{disp} эмпирическая дисперсионная поправка. В настоящем исследовании также применялась хорошо известная схема Гримма [68], а дисперсионная поправка выбирается в форме D3(BJ) [69].

Параметры уравнения состояния Берча–Мурнагана в форме [70] определяются с помощью процедуры EOS [71] путем подгонки соответствующего аналитического выражения под рассчитанные зависимости энергии от объема элементарной ячейки $E(V)$:

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0 B_0}{16} \times (x^{-2} - 1)^3 B_1 + (x^{-2} - 1)^2 (6 - 4x^{-2}), \quad (1)$$

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} (x^{-7} - x^{-5}) \left(1 + \frac{3}{4} (B_1 - 4)(x^{-2} - 1) \right), \quad (2)$$

Здесь $x = (V/V_0)^{1/3}$, $B_0 = -V(\partial P/\partial V)_T$ – изотермический модуль объемного сжатия и $B_1 = (\partial B/\partial P)_T$ его первая производная по давлению при $x = 1$. Величины E_0 , V_0 , B_0 , B_1 являются четырьмя параметрами уравнения состояния (1). Они имеют

следующий смысл: V_0 – объем при энергетическом минимуме и на шкале V он указывает минимальное значение E_0 , E_0 – определяет глубину кривой $E(V)$, а B_0 и B_1 – ее форму.

С помощью описанных выше процедур для каждого исследуемого кристалла рассчитываются наборы физических величин f : постоянные решетки a , b , c , расстояния между атомами R_{A-B} , ширины запрещенных зон E_g , зарядов атомов Q_A , заселенностей перекрытия P_{A-B} , а также зависимости этих величин от давления P , которые характеризуются их производными df/dP . Далее задача состоит в аппроксимации набора рассчитанных величин a_i для каждого кристалла i (всего N) набором величин b_i (радиус катиона R_M , электроотрицательность χ_M), т.е. построении функции $a = f(b)$, критерием близости которой к исходной будет коэффициент корреляции K :

$$K = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^N \left(f(b_i) - \left(\sum_{j=1}^N f(b_j) \right) / N \right)^2}}{\sqrt{\sum_{i=1}^N \left(a_i - \left(\sum_{j=1}^N a_j \right) / N \right)^2}}. \quad (3)$$

В качестве функции f выбирается линейная $f = f_0 + f_1 b$.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА КАРБОНАТОВ

На рис. 1 приведены кристаллические структуры кальцита, доломита, арагонита, а в табл. 1 полученные в настоящей работе их параметры, объемы элементарной ячейки и межуатомные расстояния: металл M и углерода C – R_{M-C} , $((R_{M1-C} + R_{M2-C})/2$ в доломите, $(2R_{M-C1} + R_{M-C2})/3$ в арагоните), металла M и кислорода O – R_{M-O} $((R_{M1-O} + R_{M2-O})/2$ в доломите, $(\sum_{i=1}^9 R_{M-Oi})/9$ в арагоните), углерода и кислорода R_{C-O} $((R_{C-O1} + 2R_{C-O2})/3$ в арагоните) и металл–металл R_{M-M} (R_{M-M} в MCO_3 и R_{M1-M2} в $M1M2(CO_3)_2$).

Среднеквадратичное отклонение рассчитанных пяти параметров таблицы 1 от экспериментальных будет равно 0.8%. В том числе отклонение по объемам элементарных ячеек V на одну формульную единицу $Z (V_m = V/Z) - 1.4%$, расстояниям $R_{M-C} - 0.6%$, $R_{M-O} - 0.4%$, $R_{C-O} - 0.8%$, и для $R_{M-M} - 0.5%$. Таким образом, метод PBE-D3 обеспечивает правильные в сравнении с экспериментом межуатомные расстояния, особенно между центрами тяжести соседних ионов R_{M-M} , R_{M-C} где особенно важен учет межйонного взаимодействия.

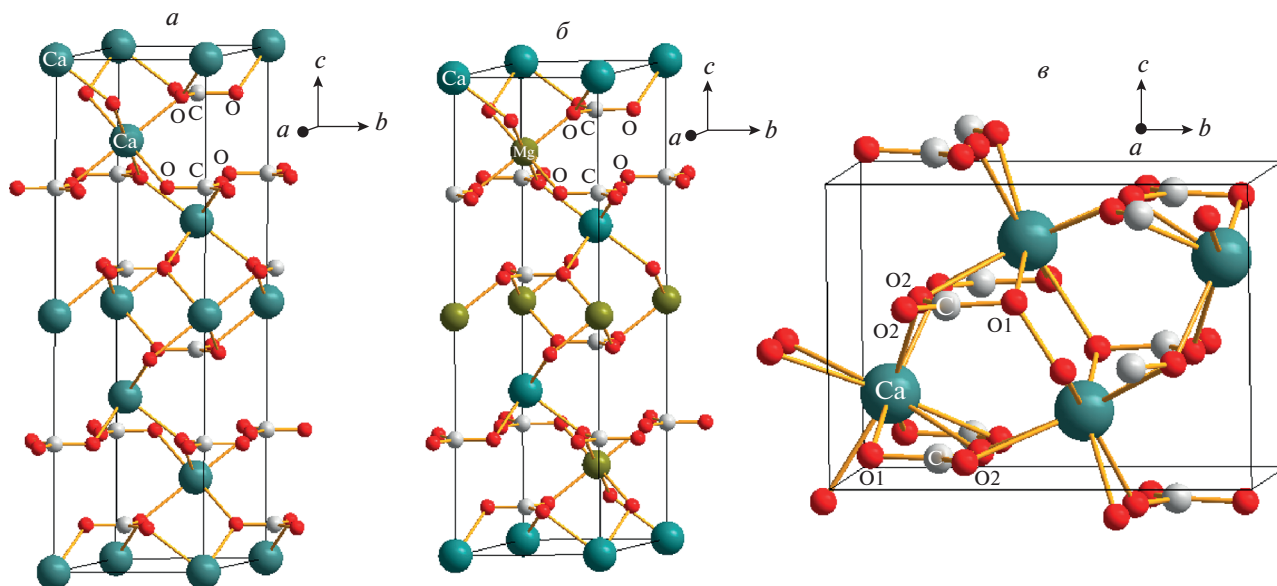


Рис. 1. Элементарные ячейки кальцита (а), доломита (б) и арагонита (в).

Для установления рядовых по катиону зависимостей параметров кристаллической структуры и других физических свойств карбонатов использу-

ем общеизвестные и табулированные характеристики металлов, такие как ионный радиус R_M [72] и электроотрицательность χ_M [73]. Ионный ради-

Таблица 1. Рассчитанные (расч.) V – объем элементарной ячейки, R_{M-C} , R_{M-O} , R_{C-O} , R_{M-M} – расстояния между атомами металла М (М = Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb), углерода С и кислорода О и их экспериментальные значения (эксп.)

Карбонат	Метод	$V, \text{Å}^3$	$R_{M-C}, \text{Å}$	$R_{M-O}, \text{Å}$	$R_{C-O}, \text{Å}$	$R_{M-M}, \text{Å}$
MgCO ₃	Расч.	282.59	2.968	2.110	1.294	3.675
	Эксп. [30]	279.27	2.954	2.101	1.288	3.664
CaCO _{3_C}	Расч.	372.28	3.230	2.366	1.296	4.058
	Эксп. [16]	367.30	3.211	2.358	1.282	4.046
ZnCO ₃	Расч.	286.10	2.982	2.122	1.293	3.689
	Эксп. [18]	281.69	2.967	2.114	1.287	3.679
CdCO ₃	Расч.	350.69	3.184	2.313	1.295	3.956
	Эксп. [19]	341.73	3.149	2.293	1.279	3.931
CaMg(CO ₃) ₂	Расч.	323.77	3.095	2.238	1.294	3.860
	Эксп. [32]	320.71	3.082	2.236	1.281	3.851
CdMg(CO ₃) ₂	Расч.	314.63	3.076	2.214	1.294	3.810
	Эксп. [32]	320.71	3.082	2.236	1.281	3.851
CaZn(CO ₃) ₂	Расч.	325.89	3.102	2.243	1.295	3.868
	Эксп. [20]	227.11	2.927	2.527	1.288	3.900
CaCO _{3_A}	Расч.	227.11	2.927	2.527	1.288	3.900
	Эксп. [20]	227.07	2.930	2.528	1.286	3.895
SrCO ₃	Расч.	259.86	3.051	2.651	1.294	4.120
	Эксп. [20]	259.00	3.048	2.650	1.287	4.112
BaCO ₃	Расч.	308.57	3.220	2.818	1.299	4.403
	Эксп. [20]	304.48	3.218	2.808	1.293	4.374
PbCO ₃	Расч.	286.53	3.136	2.741	1.300	4.263
	Эксп. [20]	270.82	3.098	2.693	1.284	4.189

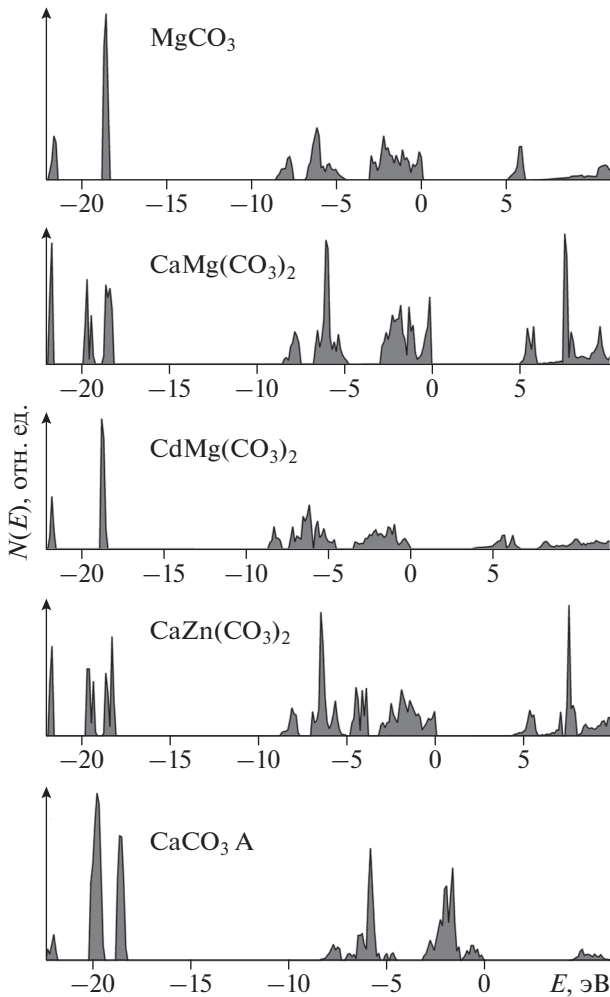


Рис. 2. Плотность электронных состояний $N(E)$ карбоната магния со структурой кальцита, карбоната кальция со структурой арагонита, двойных карбонатов кальция–магния, кадмия–магния и кальция–цинка со структурой доломита.

ус R_M характеризует размер ионов, применяемых для вычисления межатомных расстояний в ионных соединениях и на его величину влияет заряд и размер ядра, количество электронных оболочек и плотность упаковки ионов в кристаллической решетке. Электроотрицательность χ_M — фундаментальное химическое свойство атомов, количественная характеристика их способности оттягивать к себе валентные электроны других атомов. Она зависит от многих факторов [74], в частности, от валентного состояния, формальной степени окисления, типа соединения, координационного числа и от других. Для двойных карбонатов $M_1M_2(\text{CO}_3)_2$ ионный радиус и электроотрицательность определялись как среднее арифметическое между соответствующими значениями для M_1 и M_2 .

Между рассчитанными параметрами кристаллической структуры существуют рядовые зависимости. Так, например, кристаллов со структурой кальцита, доломита объем элементарной ячейки на одну молекулу (\AA^3) равен $V_m = 8.65 + 52.79R_M$ (0.998), для кристаллов со структурой арагонита $V_m = -25.939 + 69.561R_M$ (0.994). Здесь и далее в скобках указан коэффициент корреляции K . Для всего ряда карбонатов он равен 0.931: $V_m = 25.626 + 31.876R_M$. Радиус катиона следует выбирать, учитывая его кристаллическое окружение. Так, например, в кальците CaCO_3 С радиус иона Ca^{2+} равен 1.00 \AA , а в арагоните CaCO_3 А его радиус уже будет равен 1.18 \AA . Аналогичным образом можно получить зависимости и для межатомных расстояний. Для всего ряда карбонатов $R_{M-O} = 1.435 + 0.93R_M$ (1.000), $R_{M-M} = 3.168 + 0.766R_M$ (0.92).

Особенности кристаллического строения карбонатов обусловлены механизмами образования химической связи. О характере химической связи следует судить по энергетическому и пространственному распределению электронов в кристалле. Интегральной характеристикой энергетического спектра является плотность электронных состояний $N(E)$, т. е. число электронов N , которые имеют энергию E . Плотности состояний для ряда карбонатов приведены на рис. 2. За начало отсчета энергии выбрано верхнее заполненное состояние, так что энергиям $E < 0$ отвечают валентные (занятые), а энергиям $E > 0$ незанятые (проводимости) электронные состояния.

В валентной области спектра $N(E)$ для MgCO_3 выделяются 5 энергетически обособленных полос разной ширины. Две нижние при энергии -21.8 и -18.6 эВ образованы $2s$ -состояниями кислорода с небольшой примесью $2s$ -состояний углерода. Далее с энергией -8.5 и -6.2 эВ располагаются энергетические зоны электронов, которым отвечают связывающие и несвязывающие кристаллические орбитали, основной вклад в которые вносят p_{xy} , p_z -атомные орбитали кислорода и углерода. Верхняя валентная область $N(E)$ в MgCO_3 шириной $E_v = 3.08$ эВ формируется преимущественно состояниями кислорода, вклад углерода не превышает 3%. Запрещенная зона E_g имеет непрямой характер (*in*). Максимум валентной и дно незанятой зон энергии приходятся на линии зоны Бриллюэна, и ширина E_g^{in} составляет 5.05 эВ, что согласуется с рассчитанной 5.08 эВ в [41] и 5.0 эВ в [50]. Экспериментальное значение составляет 6.0 эВ [75].

Отмеченные особенности электронного энергетического строения магнезита повторяются во всех карбонатах. Отличия проявляются в расположении катионных состояний и их влиянии на строение верхних занятых и нижних незанятых зон. Так в нижней части валентной зоны кальци-

та в области -19.1 эВ появляется зона $3p$ -состояний кальция Ca_{3p} , а в зоне незанятых состояний, начиная с энергии ~ 8.7 эВ, доминируют его $4s$ -состояния. Энергия непрямого перехода равна 5.17 эВ (5.07 [50], 5.023 [41], 5.12 [51] и 5.20 эВ [49]). В карбонате цинка $3d$ -состояния цинка располагаются в области ~ -4.6 эВ, где образуют энергетическую зону шириной 1.97 эВ. Эта зона отделена запрещенным энергетическим интервалом в 3.88 эВ от верхней валентной зоны, ширина которой 3.63 эВ.

В доломите и минеркордите отмеченные для кальцита особенности энергетической структуры сохраняются: Ca_{3p} -состояния имеют энергию ~ -19.5 , -19.7 эВ, а Zn_{3d} -4.4 эВ. Для $CaZn(CO_3)_2$ в сравнении с $CaMg(CO_3)_2$ больше ширина верхней валентной зоны (3.27 эВ против 2.79 эВ, соответственно), и меньше ширина запрещенной зоны (4.21 эВ против 5.11 эВ, соответственно).

Для кристаллов со структурой арагонита энергетический спектр электронов также характеризуется наличием в валентной области узких разрешенных зон, разделенных широкими запрещенными участками. Имеющие характер реперов Ca_{3p} -, Sr_{4p} -, Ba_{5p} -состояния имеют энергии соответственно -19.8 , -14.3 , -10.4 эВ. Ширины верхних валентных зон убывают от $CaCO_3$ к $SrCO_3$, $BaCO_3$ как 3.14 , 2.73 , 2.32 эВ, а ширина запрещенной зоны возрастает как 4.31 , 4.69 , 4.94 эВ.

Наглядное представление о механизмах образования химической связи дают карты деформационной плотности $\Delta\rho$, полученные вычитанием из кристаллической, плотности невзаимодействующих атомов. Для карбоната кадмия карты деформационной плотности в плоскости с кратчайшими R_{C-O} и R_{Cd-O} расстояниями приведены на рис. 3. Для остальных карбонатов карты $\Delta\rho$ имеют подобный рис. 3 характер.

Из карты $\Delta\rho$ следует, что заряд вытекает из области атомов металла и натекает на анион. В результате атом металла M превращается в положительно заряженный катион с эффективным зарядом Q_M . Этот заряд рассчитывается как разность заряда ядра (для полноэлектронных базисов и заряда псевдоатома для псевдопотенциальных) и заселенности всех его оболочек, которые определяются по схеме Малликена. Внутри аниона заряд натекает на линию связи $C-O$ и его интегральной характеристикой является заселенность перекрытия электронных оболочек P_{C-O} . Заряды атомов далее приводятся в единицах $|e|$, заселенность перекрытия в e — заряд электрона. Как следует из распределения деформационной плотности теоретической (рис. 3) и экспериментальной [76] избыточный электронный заряд накапливается за ядрами атомов кислорода, которые,

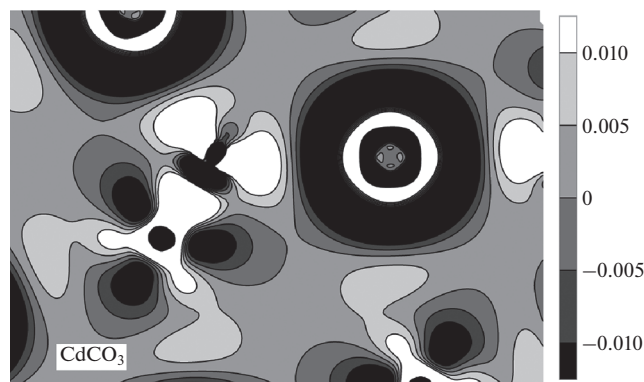


Рис. 3. Карта распределения деформационной плотности карбоната кадмия в плоскости, где реализуются кратчайшие расстояния между атомами углерода–кислорода–металла.

таким образом, приобретают отрицательный заряд Q_O . Кроме того, для атомов Cd , Zn и Pb значительный заряд также натекает на линию $M-O$, который будем характеризовать заселенностью перекрытия P_{M-O} . Таблица 2 иллюстрирует численные значения параметров энергетической электронной структуры и химической связи всех исследуемых карбонатов.

Для параметров энергетической структуры и химической связи карбонатов наблюдаются рядовые зависимости. Прежде всего, отметим для тригональных кристаллов линейную зависимость плотности ρ от электроотрицательности χ_M : $\rho = 0.752 + 3.555\chi_M$ с коэффициентом корреляции 0.933 . Для запрещенной зоны E_g также характерна зависимость от электроотрицательности: она тем меньше, чем больше χ_M . Хорошая корреляция наблюдается для структур кальцита, доломита $E_g = 6.98 - 3.34\chi_M$ (0.887) или арагонита $E_g = 5.40 - 1.425\chi_M$ (0.937). Ширина верхней валентной зоны E_v с увеличением электроотрицательности растет, противоположно тому, как ведет себя E_g . Линейная зависимость для ширины верхней валентной зоны для тригональных карбонатов выражается формулой $E_v = 1.96 + 1.52\chi_M$ с коэффициентом корреляции 0.932 .

Заряды атомов металла и кислорода в тригональных карбонатах также хорошо интерполируются линейной функцией электроотрицательности χ_M : $Q_M = 2.28 - 1.053\chi_M$ (0.997), $Q_O = -0.89 + 0.29\chi_M$ (0.983). Заселенность перекрытия электронных облаков атомов металла и кислорода P_{M-O} в кристаллах с октаэдрической координацией металла кислородом линейно увеличивается с ростом χ_M : $P_{M-O} = -0.05 + 0.128\chi_M$ (0.892), заселенности P_{C-O} , наоборот, уменьшается: $P_{C-O} = 0.503 - 0.206\chi_M$ (0.959).

Таблица 2. Кристаллическая плотность ρ , ширины запрещенной зоны E_g , верхней валентной зоны E_v , заряды атомов металла Q_M , кислорода Q_O , заселенности перекрытия P_{C-O} электронных оболочек атомов на связи C–O и усредненная по атомам металла M заселенность перекрытия P_{M-O}

Карбонат	ρ , г/см ³	E_g , эВ	E_v , эВ	Q_M , e	Q_O , e	P_{M-O} , e	P_{C-O} , e
MgCO ₃	2.961	5.05	3.08	1.631	–0.718	0.036	0.387
CaCO _{3_C}	2.675	5.17	2.63	1.681	–0.720	0.018	0.380
ZnCO ₃	4.315	3.88	3.63	1.093	–0.560	0.115	0.255
CdCO ₃	4.940	2.94	3.44	1.164	–0.585	0.060	0.300
CaMg(CO ₃) ₂	2.830	5.11	2.79	1.657	–0.719	0.027	0.375
CdMg(CO ₃) ₂	4.083	3.74	3.45	1.411	–0.665	0.047	0.340
CaZn(CO ₃) ₂	3.422	4.21	3.27	1.401	–0.640	0.065	0.322
CaCO _{3_A}	2.923	4.31	3.14	1.685	–0.698	0.017	0.341
SrCO ₃	3.780	4.69	2.73	1.844	–0.802	0.003	0.351
BaCO ₃	4.260	4.94	2.32	1.786	–0.769	0.008	0.387
PbCO ₃	6.254	3.33	2.98	1.343	–0.614	0.023	0.360

Таблица 3. Параметры уравнения состояния в форме Берча–Мурнагана: V_0 – равновесный объем элементарной ячейки, E_0 – энергия, B_0 – модуль объемного сжатия, B_1 – производная модуля B по давлению P

Карбонат	$-E_0$, а.е.	V_0 , Å ³	B_0 , ГПа	B_1
MgCO ₃	927.6601	94.236	105.38	4.90
CaCO _{3_C}	1882.5092	124.114	77.83	4.00
ZnCO ₃	4085.6505	95.461	125.81	4.39
CdCO ₃	862.8377	116.814	96.24	4.28
CaMg(CO ₃) ₂	1405.0866	107.998	90.05	4.46
CdMg(CO ₃) ₂	895.2504	104.951	98.16	4.2
CaZn(CO ₃) ₂	2984.078	108.691	95.63	4.64
CaCO _{3_A}	3765.0155	227.09	72.02	4.49
SrCO ₃	1177.4157	259.834	63.65	3.68
BaCO ₃	1156.6418	308.750	54.30	2.28
PbCO ₃	1826.5747	283.706	53.88	4.45

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА

Для исследования влияния давления на структурные свойства карбонатов установим зависимость полной энергии E и давления P от объема элементарной ячейки кристалла V , которая будет записываться уравнением состояния в форме Берча–Мурнагана третьего порядка [70] – табл. 3.

Имеет место хорошее совпадение рассчитанных в настоящей работе данных (табл. 3), экспериментальных [6, 24, 32, 37, 40, 77] и результатов расчетов других авторов [11, 44, 45]. На рис. 4 приведены зависимости $P(V/V_0)$ рассчитанные из уравнения состояния, а также эксперименталь-

ные данные для магнезита, отавита, доломита и арагонита.

Для карбонатов металлов имеет место линейная зависимость параметров уравнений состояния (1), (2) от радиуса катионов. Так для объема ячейки $V_0 = 23.99 + 33.86R_M$ (0.939) и модуля $B_0 = 168.7 - 81.81R_M$ (0.942). Из экспериментальных данных [6, 24, 32, 37, 40, 77] это $V_{0,exp} = 23.18 + 33.74R_M$ (0.943) и $B_{0,exp} = 184.02 - 99.59R_M$ (0.974).

Применим эти формулы для предсказания параметров уравнения состояния других карбонатов. Индуцированные давлением фазовые переходы в MnCO₃ изучались в [78], где из уравнения состояния второго порядка для интервала давлений 0–15 ГПа определены величины $B_0 = 110$ ГПа

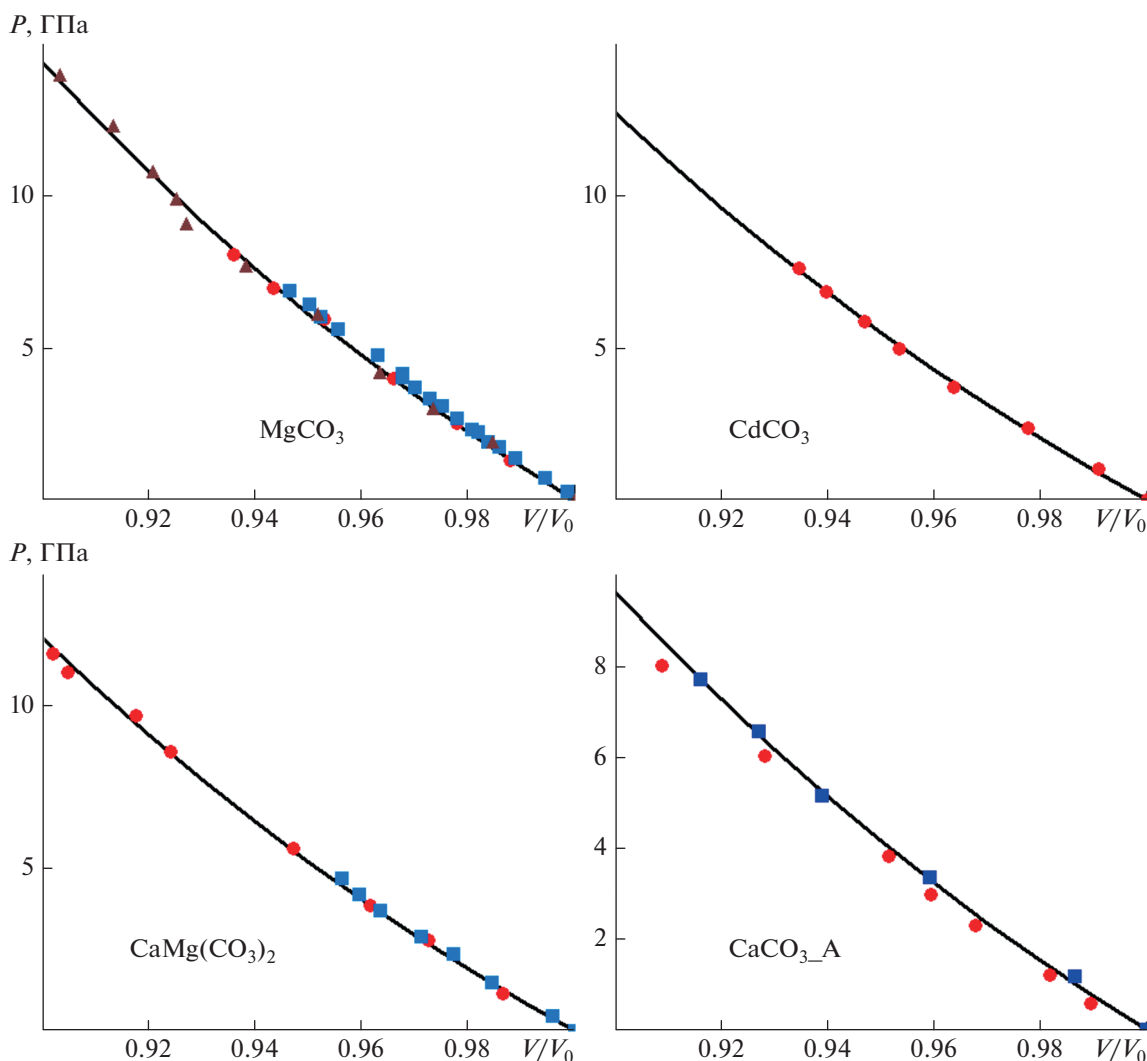


Рис. 4. Зависимости давления P от отношения объема ячейки V к его равносному значению в отсутствии давления V_0 , вычисленные (сплошные линии) и экспериментально измеренные (кружки, квадратики, треугольники [6, 24–26, 31, 32, 35]) для карбонатов металлов.

и $V_0 = 310 \text{ \AA}^3$. В интервале давлений от 0 до 44 ГПа параметры уравнения Берча–Мурнагана 3-го порядка для $MnCO_3$ определены в [79]: $V_0 = 309.1(1) \text{ \AA}^3$, $B_0 = 122(3) \text{ ГПа}$. В $CoCO_3$ эксперимент [80] дает $V_0 = 281.23(4) \text{ \AA}^3$, $B_0 = 128(2) \text{ ГПа}$. Линейная интерполяция V_0 по формулам из эксперимента предсказывает в ряду $CoCO_3$, $MnCO_3$ (по возрастанию радиуса катиона) значения 289.88, 307.09 \AA^3 соответственно; теоретические формулы предсказывают 294.92, 307.09 \AA^3 . Эти данные удовлетворительно совпадают с экспериментальными. Для объемного модуля B_0 предсказанные значения равны 107.8 и 113.9 ГПа, соответственно.

Рассмотрим теперь влияние давления на структурные и электронные свойства карбонатов. Для структурных свойств интерес представляет

поведение постоянных решетки и межуатомных расстояний под внешним всесторонним давлением P . Для установления рядовых закономерностей удобно использовать линейные модули сжимаемости, которые рассчитывались из квадратичной интерполяции зависимости параметров решетки от давления. Значения модулей сжатия структурных параметров приведены в таблице 4.

На рис. 5 приведены зависимости от давления P постоянных решетки a , b , c , для магнезита, отавита, доломита, арагонита, рассчитанные теоретически и экспериментально измеренные в [6, 18, 24, 25, 30–32, 35].

Для магнезита и отавита имеет место хорошее совпадение теоретических и экспериментальных данных. Рассчитанные для них модули линейной сжимаемости B_a , B_c согласуются с данными [24]

Таблица 4. Модули сжимаемости постоянных решетки B_a , B_b , B_c , объема B_V , расстояний между атомами металла и кислорода B_{M-O} , металла и углерода B_{M-C} , углерода и кислорода B_{C-O} (все в ГПа)

Карбонат	B_a	B_b	B_c	B_V	B_{M-O}	B_{M-C}	B_{C-O}
MgCO ₃	448.2	448.2	196.6	104.6	270.1	364.9	1484
CaCO ₃	435.7	435.7	119.0	76.7	203.7	287.9	1240
ZnCO ₃	608.4	608.4	211.5	124.4	330.2	457.1	1626
CdCO ₃	710.0	710.0	129.7	94.8	265.5	391.9	1346
CaMg(CO ₃) ₂	472.5	472.5	144.1	89.4	238.9	335.1	1332
CdMg(CO ₃) ₂	501.7	501.7	158.7	97.0	263.4	362.3	1353
CaZn(CO ₃) ₂	491.7	491.7	154.9	94.9	253.3	353.3	1351
CaCO ₃	344.5	234.8	146.4	71.3	214.0	236.6	1606
SrCO ₃	358.9	279.0	106.2	63.2	192.8	203.4	1663
BaCO ₃	416.3	327.5	76.7	53.9	166.8	190.8	1539
PbCO ₃	287.7	397.8	77.9	53.0	160.2	303.3	1703

(469.5, 248.1 ГПа и 781.3, 153.6 ГПа, соответственно). Для доломита сжимаемость вдоль оси c в 3.2 больше, чем вдоль оси a , что согласуется с данными [32], а расчетный объемный модуль сжимаемости B_V равен 89.4 ГПа. При этом экспериментальные модули 95 [32], 94 [28], 95 ГПа [33, 81]. Значительно большая сжимаемость вдоль оси c для кристаллов со структурой кальцита и доломита объясняется тем, что вдоль нее располагаются чередующиеся анионные и катионные слои, тогда как в направлении оси a , исключительно анионные или катионные. Для кристаллов со структурой арагонита, так же, как и для кальцита, наблюдается анизотропия сжатия постоянных решеток. В CaCO₃ быстрее всего с увеличением давления уменьшается постоянная c . Соответствующий модуль сжатия B_c равен 146.4 ГПа (169.5 в эксперименте [6]). Линейные модули сжимаемости B_a , B_b превышают эти значения и в эксперименте они равны 384 и 208.3 ГПа соответственно. Как уже отмечалось, структура арагонита характеризуется слоистым строением, когда девятикоординированные катионы M^{2+} чередуются с неплоскими анионами CO₃²⁻ вдоль оси c .

Экспериментальные исследования зависимости междуатомных расстояний доломита от давления выполнены в [31], где показано, что расстояния металл–кислород и металл–углерод уменьшаются с давлением. На рис. 6 приведены отношения междуатомных расстояний Ca–O, Ca–C и Mg–O, Mg–C к их равновесным значениям рассчитанные в настоящей работе и измеренные экспериментально.

Для количественной характеристики используем линейные модули сжимаемости B_{M-O} и B_{M-C} . В доломите их значения для средних по катиону длин R_{M-O} и R_{M-C} равны 238.9 и 335.1 ГПа (табл. 4).

При этом B_{Ca-O} равен 242.4 ГПа, а $B_{Mg-O} = 235.3$ ГПа, что означает меньшую сжимаемость связи Ca–O нежели Mg–O. В других двойных карбонатах CdMg(CO₃)₂, CaZn(CO₃)₂ также $B_{M1-O} > B_{M2-O}$. Для B_{Ca-C} и B_{Mg-C} имеем 375.1 и 295.1 ГПа, соответственно. Это согласуется с данными [32], где они равны 333.3 и 294.1 ГПа, соответственно.

Анизотропный характер сжимаемостей связей установлен и в арагоните. С увеличением давления длины связей уменьшаются. Так, модуль сжимаемости для усредненных по девяти длинам M–O, равен 214.0 ГПа, Ca–C – 236.6 ГПа и для связи C–O 1606 ГПа. Это согласуется с данными [6], где показано, что увеличением давления до 20 ГПа длины связей Ca–O и C–O непрерывно уменьшаются соответственно на 6.24 и 1%. Кратчайшее в CaO₉ расстояние Ca–O1 по данным расчета равно 2.414 Å (2.425 Å [6]) и оно меньше, чем Ca–O2 2.455 Å (2.475 Å). При этом B_{Ca-O1} равен 291.0 ГПа и $B_{Ca-O2} = 215.4$ ГПа всегда меньше. По данным эксперимента [6] Ca–O1 сокращается на 5.07%, а Ca–O2 на 6.38%. Более короткая связь C–O1, равная 1.287 Å (1.292 Å) сжимается меньше ($B_{C-O1} = 1823$ ГПа), чем две связи C–O2 в 1.298 Å (1.302 Å), для которых модуль $B_{C-O1} = 1516$ ГПа. Для других карбонатов SrCO₃, BaCO₃, PbCO₃ расстояние R_{M-O2} (2.589, 2.769, 2.684 Å) в направлении оси b показывает более сильное сжатие (204.4, 157.6, 491.3 ГПа), чем R_{M-O1} (2.571, 2.763, 2.624 Å) вдоль оси a (237.5, 175.1, 594.7 ГПа). Этот анизотропный характер сжатия длин связей согласуется с анизотропным поведением a , b , c осей в орторомбических карбонатах. Для них объем полиэдров MO₉ уменьшается с давлением значительно медленнее, чем объем пространства между ними, объем же CO₃ практически не изменяется.

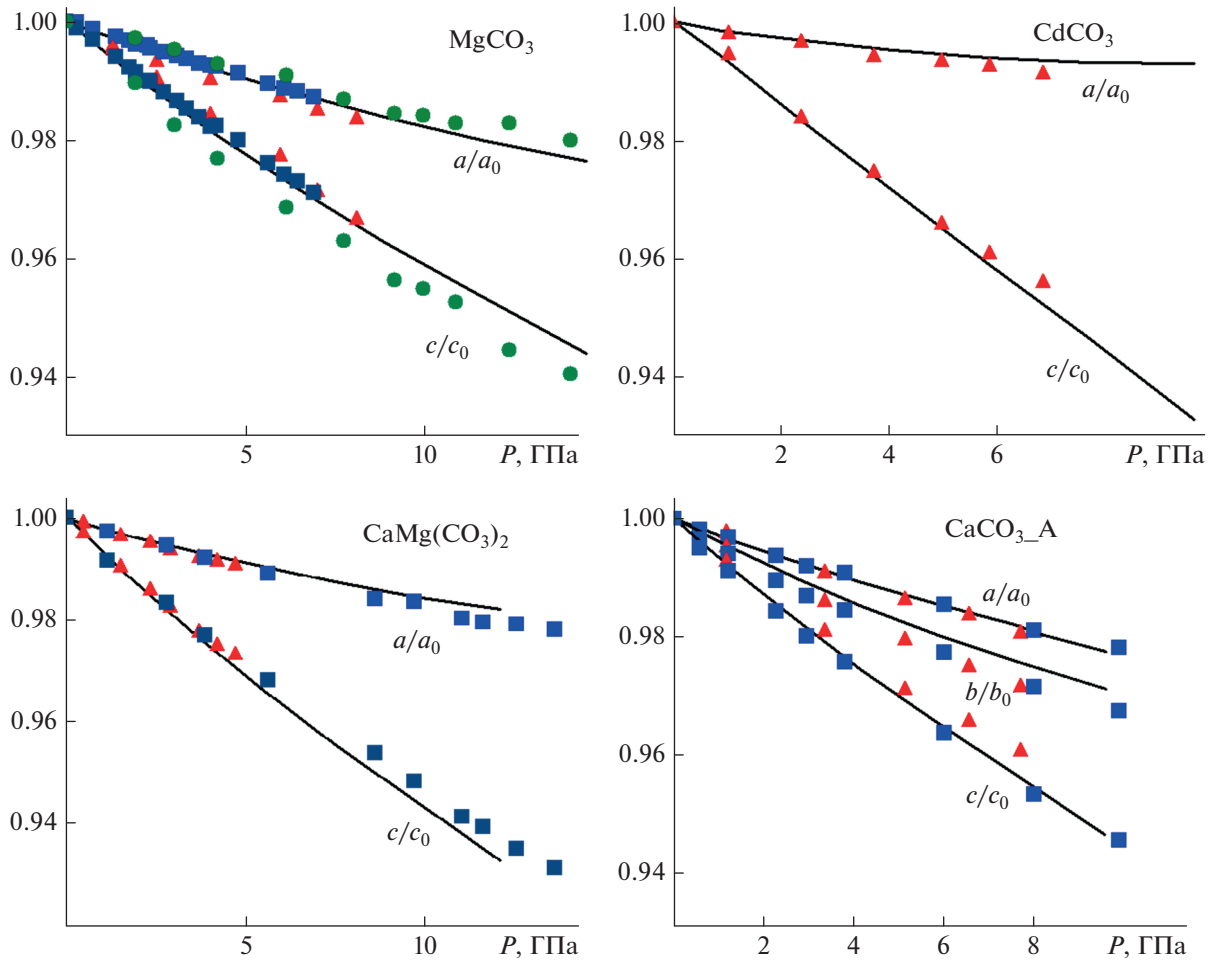


Рис. 5. Зависимости отношений постоянных решетки a, b, c от их равновесных значений a_0, b_0, c_0 , рассчитанные (сплошные линии) и измеренные экспериментально (кружки, квадратики, треугольники [6, 24–26, 31, 32, 35]) для карбонатов металлов.

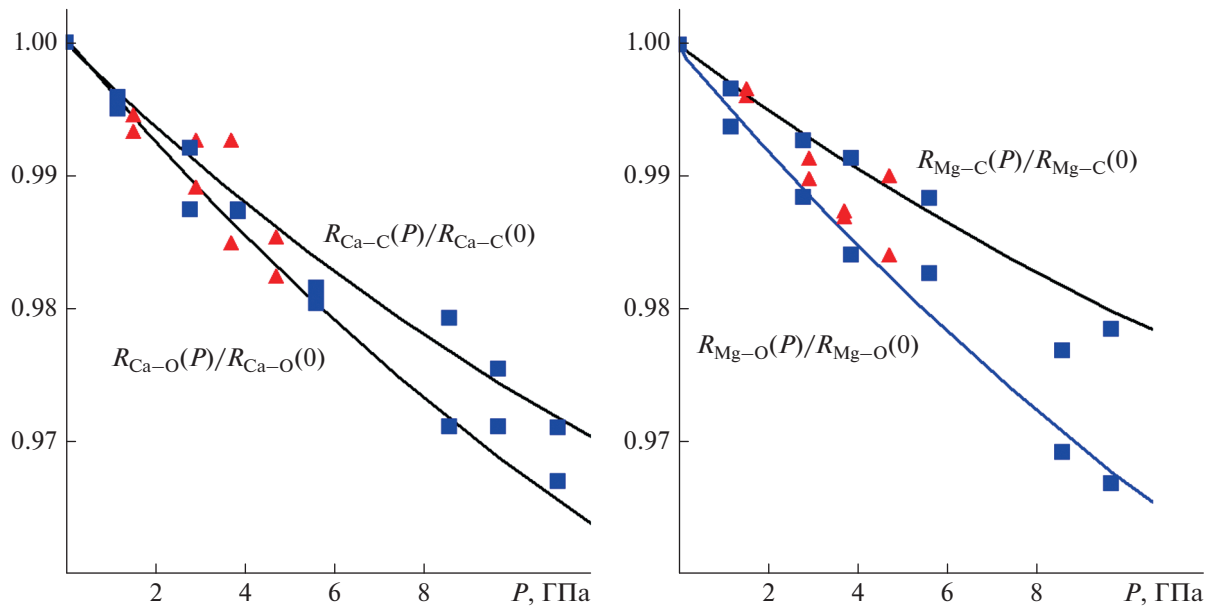


Рис. 6. Зависимости от давления P для отношений междуатомных расстояний металл–кислород R_{M-O} и металл–углерод R_{M-C} (M: Ca, Mg) к их равновесным значениям, рассчитанные в настоящей работе (сплошные линии) и измеренные экспериментально (квадратики, треугольники [31, 32]).

Определенные из расчетов объемный и линейные модули сжатия удовлетворительно укладываются в линейные зависимости от радиуса катиона R_M . Для всех типов структур выполняется $B_V = 167.1 - 81.01R_M$ (0.942), $B_{M-O} = 411.7 - 174.55R_M$ (0.895), $B_{M-C} = 605.2 - 278.04R_M$ (0.879). Для отдельных типов структур линейная зависимость от радиуса катиона наблюдается только для линейного модуля сжатия вдоль оси c . Для тригональных кристаллов это $B_c = 431.5 - 318.96R_M$ (0.96) и орторомбических $B_c = 435.2 - 251.16R_M$ (0.919). Для перпендикулярной оси a в первом случае и b во втором имеются зависимости от электроотрицательности χ_M с небольшим значением коэффициента корреляции: $B_a = 215.8 + 385.02\chi_M$ (0.872) и $B_b = 422.8 - 93.05\chi_M$ (0.819).

Зависимости электронных свойств карбонатов от давления также обнаруживают рядовые закономерности. В кристаллах со структурой кальцита и доломита ширина запрещенной зоны увеличивается с ростом давления. Барические зависимости мы будем количественно характеризовать производной dE_g/dP . В $MgCO_3$ она равна 0.014 эВ/ГПа. Меньше значение 0.013 эВ/ГПа имеет производная dE_g/dP в $CaMg(CO_3)_2$ и еще меньше в кальците (0.011 эВ/ГПа). Таким образом, dE_g/dP с ростом радиуса катиона уменьшается. В карбонатах $ZnCO_3$ и $CaZn(CO_3)_2$, содержащих цинк, значение производной dE_g/dP составляет 0.023 и 0.028 эВ/ГПа, соответственно. Кадмий, так же, как и цинк, имеет полностью заполненную d оболочку. В его соединениях $CdCO_3$ и $CdMg(CO_3)_2$ ширина запрещенной зоны быстро возрастает с ростом давления как 0.052 и 0.051 эВ/ГПа, соответственно. В карбонатах со структурой арагонита, наоборот, ширина запрещенной зоны уменьшается, при этом в большей степени для $BaCO_3$ ($dE_g/dP = -0.019$ эВ/ГПа) и в меньшей степени для $CaCO_3$ (-0.0045 эВ/ГПа). Таким образом, для карбонатов с большим радиусом катиона ширина запрещенной зоны с ростом давления имеет тенденцию уменьшаться. Зависимость ширины запрещенной зоны для $PbCO_3$ имеет нелинейный характер: $E_g(P) = 3.398 + 0.0179P - 0.0109P^2$. Для $PbCO_3$ при давлениях больше 2 ГПа ширина запрещенной зоны с ростом давления уменьшается.

С ростом давления в $MgCO_3$ заряд атома магния линейно уменьшается и соответствующая производная dQ_{Mg}/dP равна $-0.0032e/ГПа$. Заселенность перекрытия связи С–О также незначительно уменьшается в интервале 0–10 ГПа с 0.389e до 0.382e, что согласуется со слабой сжимаемостью длины этой связи. Заселенность перекрытия связи Mg–O не изменяется. Их существенные сдвиги наблюдаются только выше 15 ГПа. В $ZnCO_3$ заряд атома цинка также умень-

шается с такой же скоростью, а вот заселенность перекрытия на связи С–O уменьшается значительно быстрее со скоростью $-0.0022e/ГПа$, с 0.241e до 0.211e. При этом, заселенность на связи Zn–O увеличивается со скоростью 0.0006 e/ГПа (с 0.116 e до 0.122 e).

В кристаллах со структурой доломита заряды атомов металла M1 и M2 различаются. Несмотря на разный радиус катионов Mg^{2+} , Ca^{2+} в доломите их заряды меняются с давлением примерно одинаково. Средний заряд атома металла уменьшается со скоростью $-0.0034e/ГПа$. Заряд атома кислорода в анионе в интервале 0–9.7 ГПа изменяется как 0.0009e/ГПа, что уступает скорости изменения заряда металла. Заселенность перекрытия на линии связи С–O уменьшается со скоростью $-0.0013e/ГПа$.

В арагоните заряд катиона линейно уменьшается с ростом давления со скоростью $-0.004e/ГПа$. При этом заряды атомов кислорода O1 и O2 в интервале 0–9.5 ГПа увеличиваются не более чем на 1%. Заселенность перекрытия связи С–O1 уменьшается со скоростью $-0.0017e/ГПа$, а С–O2 в два раза быстрее. Таким образом, в арагоните давление приводит к значительным изменениям химической связи, что приводит к уменьшению, а не увеличению ширины запрещенной зоны с ростом давления. Взаимодействие атомов кислорода в CO_3^{2-} имеет антисвязывающий характер и заселенность перекрытия P_{O-O} отрицательная и равна $-0.087e$. С ростом давления она увеличивается со скоростью 0.0008e/ГПа, так что при 10 ГПа становится равной $-0.079e$. Аппроксимация на большие давления показывает, что P_{O-O} станет положительной при $P > 86$ ГПа, что возможно будет способствовать образованию тетраэдров CO_4^{4-} [82].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами теории функционала плотности с использованием РВЕ градиентного функционала с учетом дисперсионного взаимодействия с поправкой D3(VJ) в базе локализованных орбиталей проведено исследование влияния давления на структурные и электронные свойства одиннадцати карбонатов металлов со структурой кальцита, доломита (тригональная) и арагонита (орторомбическая).

Полученные в результате расчетов параметры кристаллической структуры, такие как объем ячейки на одну формульную единицу и среднее расстояние металл-кислород для всех карбонатов подчиняются линейным зависимостям от радиуса катиона R_M : $V_m (\text{Å}^3) = 25.63 + 31.88R_M$ и $R_{M-O} (\text{Å}) = 1.435 + 0.93R_M$. Для ширины запрещенной зоны, заряда атома по Малликену установлены зависимо-

сти от электроотрицательности металла χ_M отдельно в тригональных и орторомбических карбонатах: E_g (эВ) = $6.98 - 3.34\chi_M$, $Q_M(|e|)$ = $2.28 - 1.05\chi_M$, и E_g (эВ) = $5.40 - 1.425\chi_M$, $Q_M(|e|)$ = $2.017 - 0.462\chi_M$.

Для исследования влияния давления P на структурные и электронные свойства рассчитаны параметры уравнения состояния в форме Берча–Мурнагана третьего порядка, которые показывают хорошее согласие с экспериментальными зависимостями $P(V)$. Параметры уравнения (равновесный объем и изотермический модуль сжимаемости) для всего ряда карбонатов имеют хорошие корреляции с радиусом катиона (V_{0m} (Å³) = $23.99 + 33.86R_M$ и B_0 (ГПа) = $168.7 - 81.81R_M$). Предсказанные по этим формулам параметры для других карбонатов показывают удовлетворительное совпадение с экспериментальными.

Для исследования анизотропии структурных свойств карбонатов при всестороннем давлении были рассчитаны линейные модули сжимаемости из барических зависимостей постоянных решетки $a(P)$, $b(P)$, $c(P)$ и межуатомных расстояний $R_{M-O}(P)$, $R_{M-C}(P)$, $R_{C-O}(P)$. Во всех карбонатах линейный модуль B_a больше B_c более чем в два раза и это отношение значительно больше для карбонатов, чьи катионы имеют в своей электронной структуре полностью заполненные d -оболочки. Для линейных модулей, характеризующих сжимаемость межуатомных связей, имеет место $B_{C-O} > B_{M-C} > B_{M-O}$. Это количественно подтверждает известный факт, что карбонатная группа CO_3 в исследуемом интервале давлений 0–20 ГПа практически несжимаема, а происходит сжатие полиэдров MO_n ($n = 6, 9$) и пустот между ними. Для всех типов структур карбонатов B_{M-O} (ГПа) = $411.7 - 174.55R_M$, B_{M-C} (ГПа) = $605.2 - 278.04R_M$. Для модуля сжатия вдоль оси c наблюдается линейная зависимость от радиуса катиона R_M : в тригональных это B_c (ГПа) = $431.5 - 318.96R_M$ и орторомбических B_c (ГПа) = $435.2 - 251.16R_M$.

В кристаллах со структурой кальцита и доломита ширина запрещенной зоны увеличивается с ростом давления, тогда как в арагонитах уменьшается. Ее производная dE_g/dP , определенная из квадратичной зависимости $E_g(P)$, для тригональных структур имеет положительные значения. Наоборот, для ромбических карбонатов ширина запрещенной зоны с ростом давления имеет тенденцию убывать. С ростом давления заряд катиона Q_M линейно уменьшается, соответствующая производная dQ/dP изменяется в пределах $-0.003...-0.007|e|/эВ$.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда и Кемеровской области – Кузбасса (проект № 22-22-20026).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шацкий А.Ф., Лутасов К.Д., Пальянов Ю.Н. // Геол. и геофиз. 2015. Т. 56. № 1–2. С. 149; Shatskiy A.F., Litasov K.D., Palyanov Yu.N. // Russ. Geology Geophys. 2015. V. 56. No. 1–2. P. 113.
2. Marcondes M.L., Just J. F., Assali L.V.C. // Phys. Rev. B. 2016. V. 94. Art. No. 104112.
3. Dorfman S.M., Farhang Nabiei J.B., Prakapenka V.B. et al. // Earth Planet. Sci. Lett. 2018. V. 489. P. 84.
4. Ono S., Kikegawa T., Ohishi Y. // Amer. Mineral. 2007. V. 92. P. 1246.
5. Oganov A.R., Hemley R.J., Hazen R.M., Jones A.P. // Rev. Mineral. Geochem. 2013. V. 75. No. 1. P. 47.
6. Li Y., Zou Y., Chen T. et al. // Amer. Mineral. 2015. V. 100. P. 2323.
7. Lobanov S.S., Dong X., Martirosyan N.S. et al. // Phys. Rev. B. 2017. V. 96. Art. No. 104101.
8. Litasov K.D., Shatskiy A., Gavryushkin P.N. et al. // Phys. Earth Planet. 2017. V. 265. P. 82.
9. Gavryushkin P.N., Martirosyan N.S., Inerbaev T.M. et al. // Cryst. Growth Des. 2017. V. 17. P. 6291.
10. Smith D., Lawler K.V., Martinez-Canales M. et al. // Phys. Rev. Mater. 2018. V. 2. No. 1. Art. No. 013605.
11. Oganov A.R., Glass C.W., Ono S. // Earth Planet. Sci. Lett. 2006. V. 241. P. 95.
12. Arapan S., Ahuja R. // Phys Rev B. 2010. V. 82. Art. No. 184115.
13. Santos S.M., Marcondes M.L., Justo J.F., Assali L.V.C. // Phys. Earth Planet. 2020. V. 299. Art. No. 106327.
14. Gavryushkin P.N., Sagatov N., Belonoshko A.B. et al. // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. Art. No. 26467.
15. Markgraf S.A., Reeder R.J. // Amer. Mineral. 1985. V. 70. P. 590.
16. Maslen E.N., Streltsov V.A., Streltsova N.R., Ishizawa N. // Acta Crystallogr. B. 1995. V. 51. P. 929.
17. Liang W., Li Z., Yin Y. et al. // Phys. Chem. Minerals. 2018. V. 45. P. 423.
18. Gao J., Zhu F., Lai X-J. et al. // High Press. Res. 2014. V. 34. No. 1. P. 89.
19. Bromiley F.A., Boffa Ballaran T., Langenhorst F., Seifert F. // Amer. Mineral. 2007. V. 92. P. 829.
20. Antao S.M., Hassan I. // Canad. Mineral. 2009. V. 47. P. 1245.
21. Ye Y., Smyth J.R., Boni P. // Amer. Mineral. 2012. V. 97. P. 707.
22. Reeder R.J., Markgraf S.A. // Amer. Mineral. 1986. V. 71. P. 795.
23. Graf D.L. // Amer. Mineral. 1961. V. 46. P. 1283.
24. Zhang J., Reeder R.J. // Amer. Mineral. 1999. V. 84. P. 861.
25. Fiquet G., Reynard B. // Amer. Mineral. 1999. V. 84. P. 856.
26. Ross N.L. // Amer. Mineral. 1997. V. 82. P. 682.
27. Litasov K.D., Fei Y., Ohtani E. et al. // Phys. Earth Planet. 2008. V. 168. P. 191.

28. *Merlini M., Sapelli F., Fumagalli P. et al.* // Amer. Mineral. 2016. V. 101. P. 1423.
29. *Minch R., Seoung D.-H., Ehm L. et al.* // J. Alloys Compounds. 2010. V. 508. P. 251.
30. *Ross N.L.* // Amer. Mineral. 1997. V. 82. P. 682.
31. *Ross N.L., Reeder R.J.* // Amer. Mineral. 1992. V. 77. P. 412.
32. *Zucchini A., Comodi P., Nazzareni S., Hanfland M.* // Phys. Chem. Minerals. 2014. V. 41. P. 783.
33. *Merlini M., Cerantola V., Gatta G.D. et al.* // Amer. Mineral. 2017. V. 102. P. 1763.
34. *Ono S., Kikegawa T., Ohishi Y., Tsuchiya J.* // Amer. Mineral. 2005. V. 90. P. 667.
35. *Palaich S.E.M., Heffern R.A., Hanfland M. et al.* // Amer. Mineral. 2016. V. 101. P. 1651.
36. *Holl C.M., Smyth J.R., Lausten H.M.S. et al.* // Phys. Chem. Minerals. 2000. V. 27. P. 467.
37. *Wang M., Liu Q., Nie S. et al.* // Phys. Chem. Minerals. 2015. V. 42. P. 517.
38. *Minch R., Peters L., Ehm I. L. et al.* // Z. Kristallogr. 2010. V. 225. P. 146.
39. *Zhang Y-F., Liu J., Qin Z-X. et al.* // Chin. Phys. C. 2013. V. 37.
40. *Gao J., Wu X., Qin S., Li Y-C.* // High Press. Res. 2016. V. 36. P. 1.
41. *Brik M.G.* // Physica B. 2011. V. 406. P. 1004.
42. *Bouibes A., Zaoui A., Tunega D.* // Solid State Commun. 2013. V. 166. P. 76.
43. *Bouibes A., Zaoui A.* // Sci. Rep. 2014. V. 4. P. 5172.
44. *Yao C., Wu Z., Zou F., Sun W.* // Geochem. Geophys. Geosyst. 2018. V. 19. P. 2719.
45. *Zucchini A., Prencipe M., Belmonte D., Comodi P.* // Eur. J. Mineral. 2017. V. 29. P. 227.
46. *Huang D., Liu H., Hou M-Q. et al.* // Chin. Phys. B. 2017. V. 26. No. 8. 089101.
47. *Zhang Z., Mao Z., Liu X. et al.* // J. Geophys. Res. Solid Earth. 2018. V. 123. P. 6491.
48. *Hossain F.M., Dlugogorski B.Z., Kennedy E.M. et al.* // Solid State Commun. 2010. V. 150. P. 848.
49. *Mohammed S.F., Mohammad F.M., Sahariya J. et al.* // Appl. Radiat. Isot. 2013. V. 72. P. 64.
50. *Hossain F.M., Murch G.E., Belova I.V., Turner B.D.* // Solid State Commun. 2009. V. 149. No. 29–30. P. 1201.
51. *Costa S.N., Freire V.N., Caetano E.W.S. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2016. V. 120. No. 28. P. 5752.
52. *Medeiros S.K., Albuquerque E.L., Maia F.F. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2006. V. 430. No. 4–6. P. 293.
53. *Hu Z., Li Y., Zhang C., Ao B.* // J. Phys. Chem. Solids. 2016. V. 98. P. 65.
54. *Zhang L., Wang Y., Lv J. Ma Y.* // Nature Rev. Mater. 2017. V. 2. Art. No. 17005.
55. *Mao H-K., Chen X-J., Ding Y. et al.* // Rev. Mod. Phys. 2018. V. 90. No. 1. Art. No. 015007.
56. *Zakharov B.A., Boldyreva E.V.* // CrystEngComm. 2019. V. 21. P. 10.
57. *Korabel'nikov D.V., Zhuravlev Yu.N.* // RSC Adv. 2020. V. 10. P. 42204.
58. *Dovesi R., Erba A., Orlando R. et al.* // WIREs Comput. Mol. Sci. 2018. Art. No. e1360.
59. <http://www.crystal.unito.it/basis-sets.php>.
60. *Valenzano L., Torres F.J., Doll K. et al.* // Z. Phys. Chem. Z. Phys. Chem. 2006. V. 220. P. 893.
61. *Jaffe J.E., Hess A.C.* // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. No. 11. P. 7903.
62. *Laun J., Oliveira D.V., Bredow T.* // J. Comp. Chem. 2018. V. 39. No. 19. P. 1285.
63. *Piskunov S., Heifets E., Eglitis R.I., Borstel G.* // Comp. Mat. Sci. 2004. V. 29. P. 165.
64. *Sophia G., Baranek P., Sarrazin C. et al.* // Phase Transit. A. 2013. V. 86. P. 1069.
65. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
66. *Monkhorst H.J., Pack J.D.* // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. P. 5188.
67. *Grimme S., Hansen A., Brandenburg J.G., Bannwarth C.* // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 5105.
68. *Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H.* // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. Art. No. 154104.
69. *Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L.* // Comp. Chem. 2011. V. 32. P. 1456.
70. *Birch F.* // J. Geophys. Res. 1978. V. 83. № B3. P. 1257.
71. *Dovesi R., Saunders V.R., Roetti C. et al.* CRYSTAL17 User's Manual. Torino: Univ. di Torino, 2017.
72. *Shannon R.D.* // Acta Cryst. 1976. V. A32. P. 751.
73. *Бацанов С.С.* Структурная химия. Факты и зависимости. М.: Диалог-МГУ, 2000. 292 с.
74. *Politzer P., Murray J.S.* // J. Mol. Model. 2018. V. 24. P. 214.
75. *Baer D.R., Blanchard D.L.* // Appl. Surf. Sci. 1993. V. 72. № 4. P. 295.
76. *Dove M.T., Swainson I.P., Powell B.M., Tennant D.C.* // Phys. Chem. Minerals. 2005. V. 32. P. 493.
77. *Redfern S.A.T., Angel R.J.* // Contrib. Mineral Petr. 1999. V. 134. P. 102.
78. *Boulard E., Goncharov A. F., Blanchard M., Mao W.L.* // J. Geophys. Res. Solid Earth. 2015. V. 120. P. 4069.
79. *Liu J., Caracas R., Fan D. et al.* // Amer. Mineral. 2016. V. 101. P. 2723.
80. *Chariton S., Cerantola V., Ismailova L. et al.* // Phys. Chem. Minerals. 2018. V. 45. P. 59.
81. *Merlini M., Cerantola V., Gatta G.D. et al.* // Amer. Mineral. 2017. V. 102. P. 1763.
82. *Yao X., Xie C., Dong X. et al.* // Phys. Rev. B. 2018. V. 98. Art. No. 014108.

Theoretical study of the pressure effect on the structure and electronic properties of metal carbonates

Yu. N. Zhuravlev^a, D. V. Korabel'nikov^{a, *}

^a *Kemerovo State University, Kemerovo, 650000 Russia*

**e-mail: dkorabelnikov@yandex.ru*

The influence of pressure on the structural and electronic properties of carbonates with trigonal and orthorhombic structures has been studied using the methods of density functional theory with a dispersion correction. Dependences of the equations of state parameters and linear moduli, which are linear with respect to the radius of the cation, are established. For trigonal structures, the band gap increases with increasing pressure, while for rhombic structures it tends to decrease with increasing pressure.

УДК 54:057

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВЕЛИЧИНЫ ПОДВЕДЕННОЙ ЭНЕРГИИ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТА ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА В СИСТЕМЕ Ti–O

© 2022 г. А. А. Сивков^{1, 2}, Ю. Н. Вымпина^{2, *}, И. А. Рахматуллин², А. С. Ивашутенко²,
Ю. Л. Шаненкова², А. Насырбаев²

¹Цзилиньский университет, Чан Чунь, Китай

²Федеральное государственное автономное учреждение высшего образования
“Национальный исследовательский Томский политехнический университет”, Томск, Россия

*E-mail: ynp2@tpu.ru

Поступила в редакцию 01.06.2022 г.

После доработки 15.06.2022 г.

Принята к публикации 22.06.2022 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований синтеза ультрадисперсного диоксида титана плазмодинамическим методом при изменении подведенной к ускорителю энергии. Показано, что энергия процесса влияет на соотношение массового процентного содержания анатаз/рутил в составе синтезированного продукта. Максимальное содержание анатаза на уровне ~80% достигается при подведенной энергии, равной ~33 кДж.

DOI: 10.31857/S0367676522100209

ВВЕДЕНИЕ

Диоксид титана (TiO₂) представляет собой полуморфный полупроводниковый материал, существующий в трех модификациях: анатаз, брукит и рутил [1–3]. Благодаря своей низкой стоимости и нетоксичности наряду с уникальными физическими свойствами, такими как большая ширина запрещенной зоны и высокая диэлектрическая проницаемость, данное химическое соединение активно применяется в качестве фотокатализатора, наполнителя в полимерах, газочувствительного и люминесцентного материала [4–7]. Он также широко используется в пигментной и керамической промышленности [8, 9]. Диоксид титана может быть получен из минералов и солей или алкоксидов титана с помощью различных методов синтеза, включая золь-гель и гидротермальный метод, сульфатный или хлоридный процесс [5, 10–12]. В последние десятилетия особое внимание уделяется физическим методам синтеза диоксида титана [13–15].

Рутил является наиболее стабильной фазой по сравнению с анатазом и брукитом, являющимися метастабильными формами TiO₂ [16]. С точки зрения применения TiO₂ в фотокаталитических приложениях, наиболее предпочтительным является анатазная модификация ввиду более высокой поверхностной энергии и уровня Ферми [17, 18]. Однако в последнее время появилось не-

мало работ, показывающих эффективность использования комбинации модификаций: анатаз/рутил, брукит/рутил, анатаз/брукит [2, 19, 20].

В работе [21] показана принципиальная возможность синтеза дисперсного диоксида титана методом прямого плазмодинамического синтеза. Показано, что полученный продукт содержит две кристаллические модификации диоксида титана: анатаз и рутил. При этом важнейшим фактором, оказывающим влияние на характеристики продукта плазмодинамического синтеза, в частности, фазовый состав, является величина подведенной и выделившейся в ускорительном канале энергии W . В настоящей работе продемонстрирована влияние величины подведенной к ускорителю энергии на характеристики работы ускорителя и фазовый состав синтезированного продукта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Плазмодинамический синтез диоксида титана основан на работе импульсного коаксиального магнитоплазменного ускорителя (КМПУ) с титановыми электродами. Более подробно его принцип работы описан в [21, 22]. Увеличение подведенной к ускорителю энергии достигалось за счет повышения зарядного напряжения $U_{зар}$ емкостного накопителя энергии (ЕНЭ) от 2.0 до 3.0 кВ при постоянной емкости $C = 14.4$ мФ. Соотношение парциальных давлений кислорода и аргона в

камере-реакторе $p(\text{O}_2)/p(\text{Ar}) = 1 : 1$. Осциллограммы тока и напряжения записывались цифровыми осциллографами Tektronix TDS2012. Регистрация динамических характеристик плазменного потока в свободном пространстве камеры-реактора осуществлялось с помощью высокоскоростной фоторегистрации процесса при использовании установки Photron FastCAM SA1.1. Качественный рентгенофазовый анализ производился с помощью программной среды Search-Match и базы структурных данных PDF 4+, количественный анализ – с использованием программной среды PowderCell 2.4, работа которой основана на методе Ритвелда. Синтезированный материал исследовался методами растровой электронной микроскопии посредством микроскопа JSM-6700F.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнение энергетических характеристик на рис. 1 показывает, что повышение $U_{\text{зар}}$ от 2.2 до 2.5 кВ и исходной энергии W_c от 34.85 до 45.0 кДж при близких условиях снаряжения КМПУ, в частности сопоставимых величинах начального сопротивления углеродной перемычки между электродами 680 и 700 Ом соответственно, происходит существенное и закономерное увеличение амплитуды разрядного тока, электропитания I_m (126.0 и 149.4 кА), максимальной мощности разряда P_m (124.3 и 162.9 МВт) и полной подведенной энергии W (26.5 и 35.1 кДж). При этом можно отметить и повышение эффективности передачи энергии из ЕНЭ в нагрузку КМПУ с 76.0 до 78.0%.

По фотограммам анализировалась и оценивалась динамика ударно-волновой структуры. На рис. 1 приведены типичные кривые закона движения $L(t)$ фронтальной границы струи для двух рассматриваемых случаев с наибольшей $W = 35.1$ кДж и с наименьшей энергией $W = 26.5$ кДж. Законы движения аппроксимировались полиномиальными функциями, дифференцирование которых позволяет получить оценочные кривые законов затухания скорости головной ударной волны во времени $v(t)$, представленные на этом же графике.

Взаимное расположение кривых показывает более высокие величины скоростей перемещения фронта головной ударной волны на всем интервале наблюдения после выхода из ускорительного канала при более высоких значениях подведенной энергии W . Средние значения начальной скорости $v_{\text{ср}}$ оценены на интервале времени $\Delta t \approx 5.0$ мкс и составляют ~ 2.8 и ~ 2.4 км/с соответственно для случаев с большей и меньшей энергией. Однако в соответствии с газодинамическими закономерностями сверхзвуковых течений за срезом ускорительного канала происходит быстрое расширение и увеличение площади гранич-

ной поверхности головной ударной волны, приводящее к быстрому затуханию ее скорости.

В соответствии с известными закономерностями [23], увеличение W при прочих равных условиях приводит к росту эродированного и вынесенного из ускорительного канала титана m , основного прекурсора синтеза, как это видно на рис. 2. Зависимость носит явно квадратичный характер и может быть аппроксимирована выражением (1):

$$m = 0.007W^{1.97}. \quad (1)$$

Однако рост массы синтезированного продукта m_n происходит лишь при увеличении энергии до $W \approx 27.0$ кДж, достигая величины $m_n \approx 2.3$ г с последующей стабилизацией или некоторым уменьшением. При этом коэффициент использования металлического титана для синтеза оксидного продукта, который определяется как отношение массы Ti в составе диоксида к m (2), т.е.:

$$K_{\text{и}} = \left(\left(\frac{M(\text{Ti})}{M(\text{TiO}_2)} \right) m_n \right) / m, \quad (2)$$

не превышает 30%. Обусловлено это ограничением свободного разлета синтезированного материала стенками камеры-реактора. Успевшие закристаллизоваться частицы синтезированного оксида в последующем осаждаются в виде дисперсного продукта. Не успевшие закристаллизоваться микрокапли долетают до стенки камеры-реактора, осаждаются и затвердевают. Содержание частиц крупной фракции [22] продукта не зависит от величины W и в среднем составляет $\sim 13\%$.

Статистический анализ гранулометрического состава мелкой фракции продуктов, синтезированных при энергиях от 27.5 до 37.7 кДж, не показал существенных различий в законах распределения по размерам. В обоих случаях наибольшее количество частиц имеют размер около ~ 80 нм, что очень близко к данным в работе [21]. Эти результаты косвенно показывают, что увеличение m_n при прочих равных условиях может быть достигнуто за счет увеличения габаритных размеров (диаметра и длины) камеры-реактора и ее объема.

Материал продуктов исследован методом рентгеновской дифрактометрии, по результатам которого идентифицированы два полиморфа диоксида титана: анатаз $a\text{TiO}_2$ (тетрагональная сингония, пространственная группа $I41/amd$ {141}) и рутил $r\text{TiO}_2$ (тетрагональная сингония, пространственная группа $P42/mnm$ {136}). Установлено, что величина W оказывает сильное влияние на фазовый состав продукта [22]. С ростом W наблюдается увеличение интенсивностей рефлексов $a\text{TiO}_2$ и снижение рутила $r\text{TiO}_2$, при незначительном повышении степени кристалличности про-

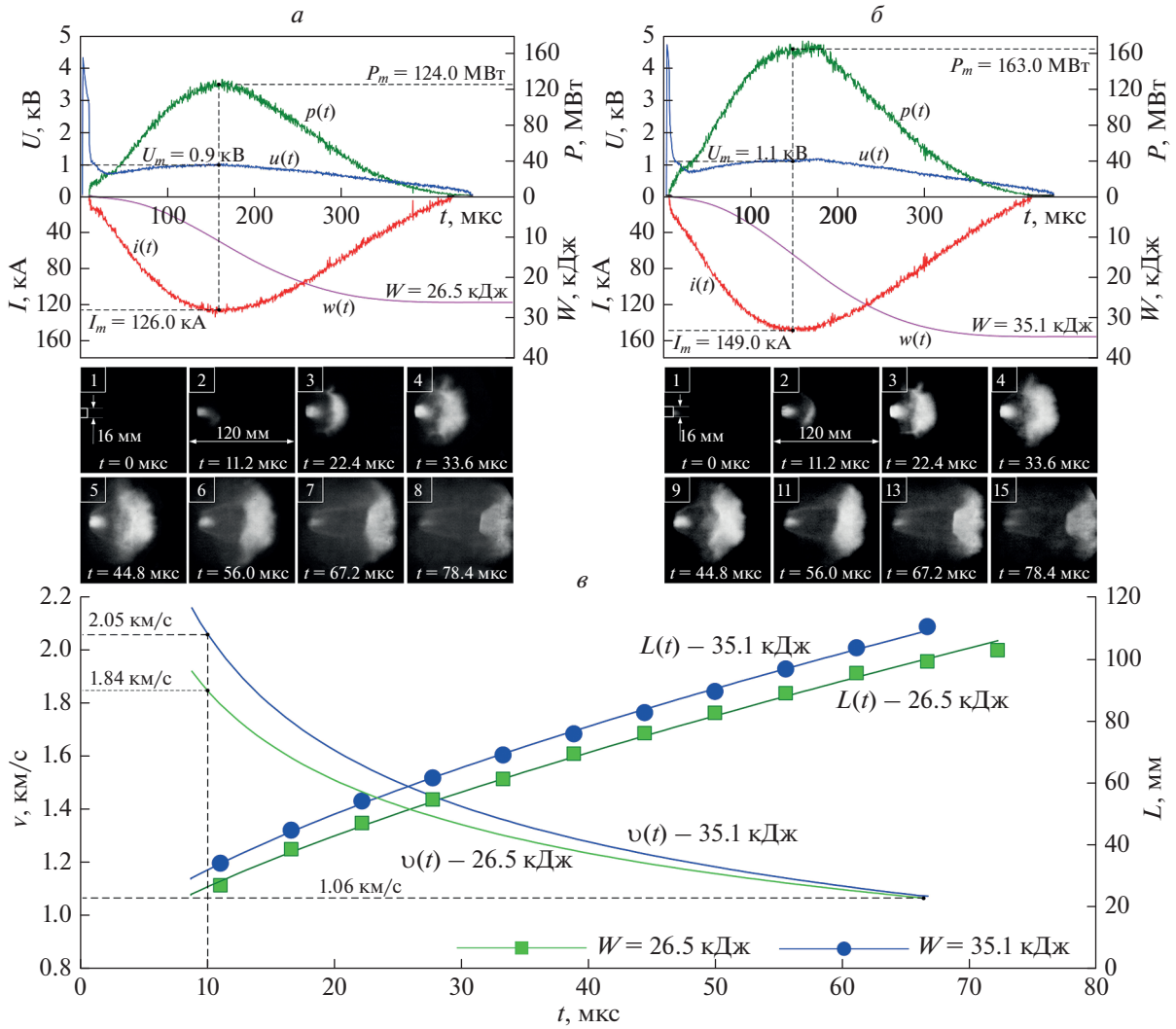


Рис. 1. Типичные осциллограммы тока $I(t)$ и напряжения $U(t)$, кривые мощности $P(t)$ и подведенной энергии $W(t)$, фотографии гиперзвуковой одноимпульсной плазменной струи, кривые закона движения $L(t)$ и затухания скорости $v(t)$ ударного фронта сверхзвуковой плазменной струи после выхода из УК для экспериментов с разным W : 26.5 (а); 35.1 кДж (б).

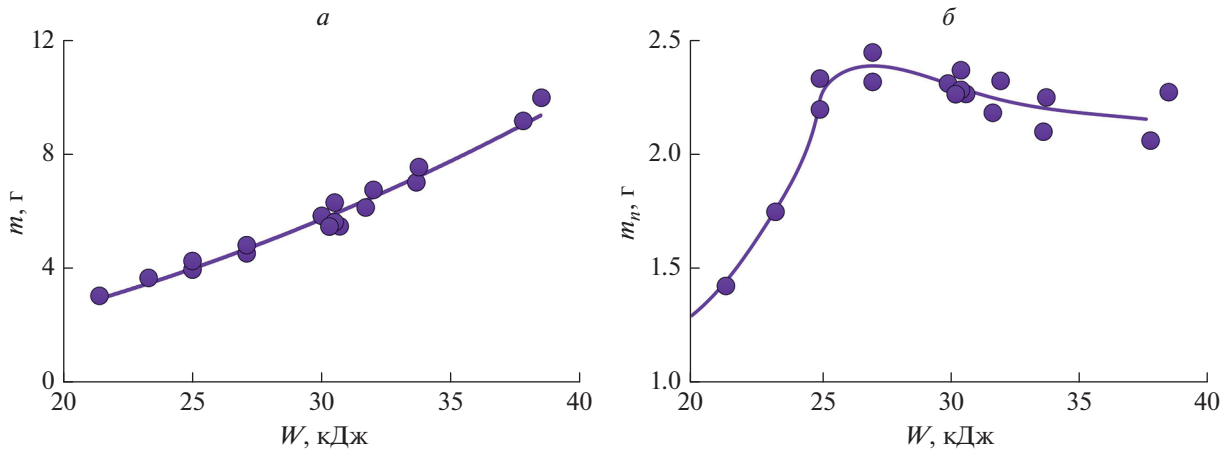


Рис. 2. Влияние подведенной энергии W на массу эродированного и вынесенного из ускорительного канала материала m (а) и синтезированного продукта $m_{\text{п}}$ (б).

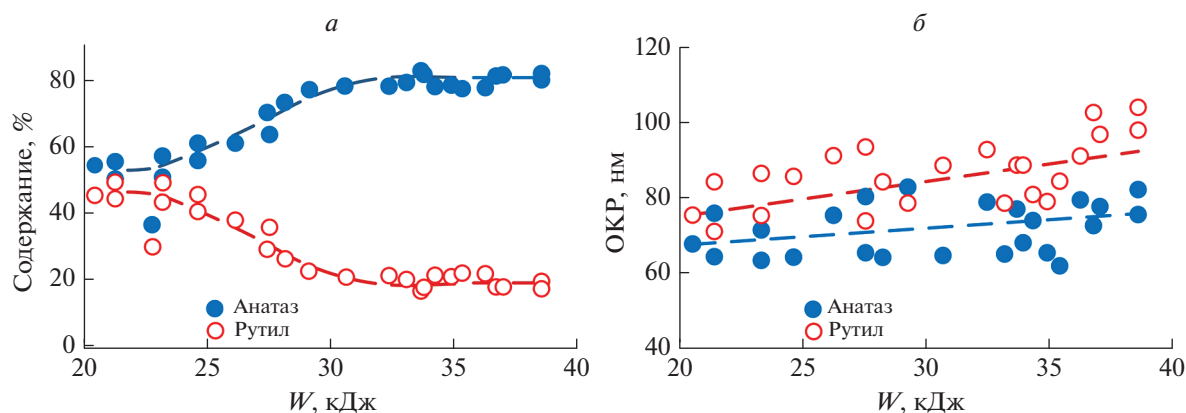


Рис. 3. Влияние W на $\omega(\text{aTiO}_2)$, $\omega(\text{rTiO}_2)$ и размеры ОКР частиц мелкой фракции.

дукта в целом в диапазоне 97.0–98.0%. Соответствующий этому характер изменения расчетных значений массового процентного содержания анатаза $\omega(\text{aTiO}_2)$ и рутила $\omega(\text{rTiO}_2)$ в зависимости от W показан на рис. 3.

Максимальное $\omega(\text{aTiO}_2) \approx 80\%$ и минимальное $\omega(\text{rTiO}_2) \approx 20\%$ достигаются при $W \approx 33$ кДж. Установленный характер влияния W обусловлен повышением скорости плазменного течения и площади поверхности фронта головной ударной волны, с которой смывается большее количество микро- и нанокapель синтезированного материала.

В свободном разлете они кристаллизуются со структурой анатаза. Прекращение роста $\omega(\text{aTiO}_2)$ при дальнейшем увеличении W обусловлено осаждением на стенке камеры-реактора жидкофазных капель и их кристаллизацией со структурой рутила, что подтверждено результатами XRD-анализа. Согласно расчетам средних размеров областей когерентного рассеяния (ОКР), результаты которых представлены на рис. 3б), в диапазоне увеличения W от 20.0 до 40.0 кДж наблюдается слабо выраженная тенденция роста ОКР обеих фаз с некоторым превышением для rTiO_2 . Средний уровень величин ОКР для фазы анатаза составляет ~ 72 нм, для рутила – 83 нм, а в целом для обеих фаз – 80 нм. Стоит отметить, что довольно часто размеры ОКР отождествляют со средним размером кристаллитов для нанопорошков. При этом размер ОКР обычно на 10–15% ниже результатов определения размера малых частиц (зерен) с помощью электронной микроскопии, поскольку область когерентного рассеяния соответствует внутренней (упорядоченной) области зерна и не включает сильно искаженные границы [24, 25].

Таким образом, методами рентгеновской дифрактометрии показано, что порошки диоксида титана плазмодинамического синтеза, полученных при $W \approx 30$ –35 кДж, имеют преимущественно кристаллическую структуру анатаза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены оптимальные энергетические параметры источника электропитания ($C = 14.4$ мФ, $U_{\text{зар}} = 2.5$ кВ), при которых максимальный ток разряда не превышает $I_m = 150$ кА, а при мощности $P_m \approx 160$ МВт и длительности импульса $t_{\text{им}} \approx 450$ мкс, поведенная энергия составляет $W \approx 30$ кДж, и обеспечивается высокая термическая и электродинамическая устойчивость всех элементов системы ПДС. В оптимальных условиях по параметрам КМПУ рост массы порошкообразного продукта m_p и коэффициента использования металлического титана КИ с увеличением W ограничиваются габаритами и объемом камеры-реактора. Увеличение $W > 20.0$ –25.0 кДж сопровождается резким повышением содержания $\omega(\text{aTiO}_2)$ до $\sim 80\%$ и снижением $\omega(\text{rTiO}_2)$ до $\sim 20\%$ со стабилизацией при $W \approx 33.0$ кДж. При этом наблюдается некоторое повышение средних размеров ОКР: анатаза до ~ 72 нм, рутила до ~ 83 нм.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-33-90060).

СПИСОК ЛИТЕРАТЫ

1. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Журн. структ. химии. 2019. Т. 60. № 11. С. 1857.
2. Кожевникова Н.С., Ульянова Е.С., Шалаева Е.В. и др. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 3. С. 346.
3. Lopes J.N.L., Filho J.C.S., Messias D.N. et al. // J. Luminescence. 2021. V. 240. Art. No. 118461.
4. Wang D., Wu X., Gao Q. // Ceram. Int. 2021. V. 47. No. 20. P. 28557.
5. Ahmad R.A.R., Harun Z., Azhar F.H. et al. // Mater. Today. Proc. 2021. V. 46. P. 2122.
6. Solanki K., Parmar D., Savaliya C. et al. // Mater. Today. Proc. 2021. V. 50. No. 6. P. 2576.
7. Komaraiah D., Radha E., Sivakumar J. et al. // Opt. Mater. 2020. V. 108. Art. No. 110401.

8. Yang Yu, Yu Zhao, Tian-Dong Zhang et al. // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. No. 6. P. 6866.
9. Guan R., He Zh, Liu Sh. et al. // *Powder Technol.* 2021. V. 380. P. 334.
10. Azimi-Fouladi A., Hassanzadeh-Tabrizi S.A., Saffar-Teluri A. // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. No. 4. P. 4292.
11. Siwińska-Stefańska K., Kubiak A., Piasecki A. et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 463. P. 791.
12. Sharma R., Sarkar A., Jha R. et al. // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2020. V. 17. No. 3. P. 1400.
13. Kim K. // *ACS Catal.* 2019. V. 9. No. 10. P. 9206.
14. Shanenkov I., Nikitin D., Ivashutenko A. et al. // *Ceram. Int.* 2020. V. 47. No. 5. P. 6884.
15. Shanenkov I., Nikitin D., Ivashutenko A. et al. // *Surf. Coat. Technol.* 2020. V. 389. Art. No. 125639.
16. Allen N.S., Mahdjoub N., Vishnyakov V. et al. // *Polym. Degrad. Stab.* 2018. V. 150. P. 31.
17. Peipei Du, Ping Niu, Yongqiang Yang et al. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2022. V. 13. P. 4244.
18. Yong Ding, In Seok Yang, Zhaoqian Li et al. // *Prog. Mater. Sci.* 2020. V. 109. Art. No. 100620.
19. Горбунова В.А., Слепнева Л.М. // *Наука и техника.* 2018. Т. 17. № 6. С. 521.
20. Suwannaruang T., Hildebrand J.P., Taffa D.H. et al. // *J. Photochem. Photobiol. A.* 2020. V. 391. Art No. 112371.
21. Sivkov A.A., Nasyrbaev A., Nikitin D.S. et al. // *Inorg. Mater.* 2021. V. 57. No. 4. P. 337.
22. Sivkov A., Vympina Yu., Ivashutenko A. et al. // *Ceram. Int.* 2022. V. 48. No. 8. P. 10862.
23. Shanenkov I., Sivkov A., Ivashutenko A. et al. // *J. Alloys Compounds.* 2019. V. 774. P. 637.
24. Гусев А.И. *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии.* М.: Физматлит, 2007. 416 с.
25. Гусев А.И., Курлов А.С. // *Металлофиз. и новейшие технол.* 2008. Т. 30. № 5. С. 679.

Study of the influence of the supplied energy on the phase composition of the plasma dynamic synthesis product in the Ti–O system

A. A. Sivkov^{a, b}, Yu. N. Vympina^{b, *}, I. A. Rakhmatullin^b, A. S. Ivashutenko^b,
Yu. L. Shanenkova^b, A. Nassyrbayev^b

^a College of Communication Engineering, Jilin University, Changchun, 130023 China

^b National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050 Russia

*e-mail: ynp2@tpu.ru

The results of experimental studies of the synthesis of ultra-dispersed titanium dioxide powders by the plasma dynamic method with a change in the energy supplied to the accelerator are presented. It is shown that the process energy affects the ratio of the mass percentage of anatase/rutile in the composition of the synthesized product. The maximum content of anatase modification at the level of 80.0% is achieved with the supplied energy equal to ~33 kJ.

УДК 538.935

МОДЕЛЬ КИНЕТИКИ ВОЗБУЖДЕНИЯ ФОТОПРОВОДИМОСТИ В ПОВЕРХНОСТНО-БАРЬЕРНЫХ СТРУКТУРАХ

© 2022 г. Т. Л. Майорова¹, *, В. Г. Клюев²¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Воронежский государственный лесотехнический университет”, Воронеж, Россия²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Воронежский государственный университет”, Воронеж, Россия

*E-mail: mtl084@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.06.2022 г.

После доработки 15.06.2022 г.

Принята к публикации 22.06.2022 г.

Разработана модель для объяснения особенностей электронных процессов, возникающих при возбуждении фотопроводимости в поверхностно-барьерных структурах. В рамках модели предложено считать, что вероятность захвата электрона на локальные уровни меняется во времени в результате оптической модуляции поверхностного потенциального барьера. Модель согласуется с экспериментальными исследованиями кинетики фотопроводимости пиролитических пленок $Cd_{1-x}Zn_xS$, которая при определенных условиях имела вспышечный характер.

DOI: 10.31857/S036767652210012X

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время номенклатура материалов, используемых в оптоэлектронике достаточно широка, в частности, это поликристаллические структуры. Следует отметить, что для таких структур характерно наличие неоднородного потенциального поверхностно-барьерного рельефа, обусловленного флуктуацией плотности и спектра поверхностных состояний на межкристаллитных границах, и это существенно сказывается на поведении неравновесных носителей заряда и, как следствие, на технических параметрах оптоэлектронных элементов, например, таких как чувствительность и время отклика [1–4]. В связи с этим исследование кинетических зависимостей фотоэлектрических свойств поверхностно-барьерных структур, которое позволяет получать информацию о поверхностных состояниях и влиянии света на их характеристики, является актуальной задачей.

В качестве различных элементов современной оптоэлектроники, таких как фотосенсоры, фотопреобразователи, датчики формирования изображений с зарядовой связью, высокоэффективные источники света, фотопроводящие элементы и т.п., нашли применение широкозонные полупроводники на основе соединений $A^{II}B^{VI}$ [5–8]. Объектом наших исследований являются наноструктурированные пленки $Cd_{1-x}Zn_xS$, полученные методом пиролиза. Данные структуры проде-

монстрировали ряд интересных эффектов, как в прикладном плане, так и в фундаментальном [9–11]. Наблюдаемые особенности объясняются в рамках поверхностно-барьерного механизма токопереноса.

В данной работе представлена модель, которая позволяет объяснить различные особенности электронных процессов, возникающих при возбуждении фотопроводимости в поверхностно-барьерных структурах, в частности, наблюдавшийся для пиролитических пленок $Cd_{1-x}Zn_xS$ в [12] вспышечный характер кинетики возбуждения фотопроводимости, а также отрицательную дифференциальную фотопроводимость, полученную, например, в работе [14].

МОДЕЛЬ

В поликристаллических структурах потенциальные барьеры формируются, главным образом, на межзеренных границах. Кристаллиты в объеме можно рассматривать как низкоомные области, в то время как поверхности кристаллитов являются высокоомными областями. В результате контактная разность потенциалов между областями разной проводимости определяет величину потенциальных барьеров ϕ_{s0} . Такие потенциальные барьеры создаются основными носителями заряда, захваченными на глубокие незаполненные поверхностные состояния N_s (рис. 1). Как показано

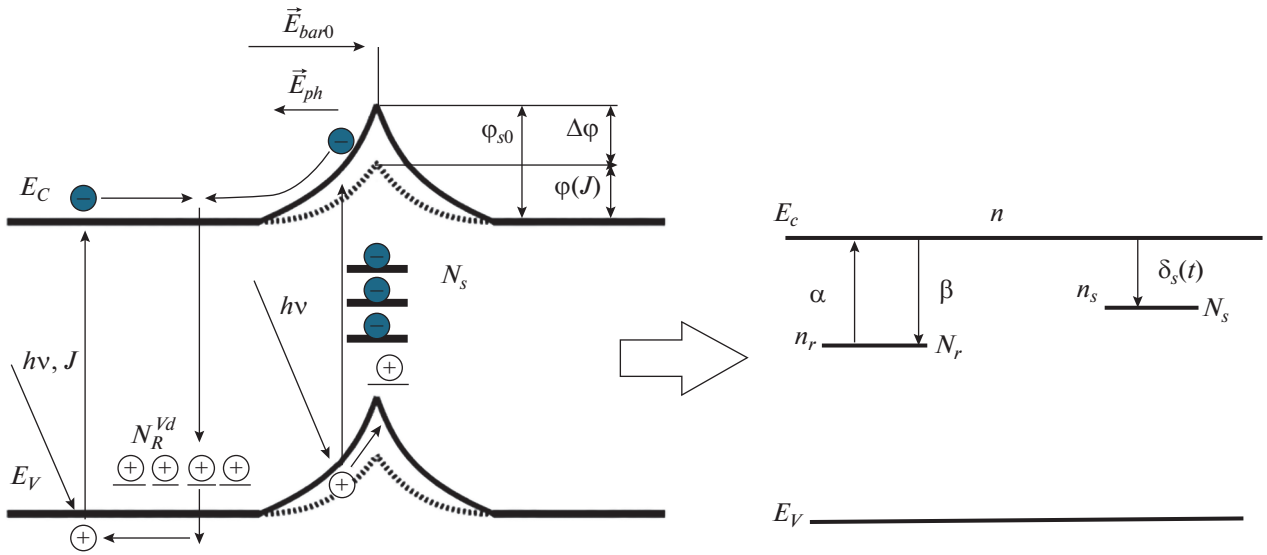


Рис. 1. Модель потенциальных барьеров и энергетическая диаграмма для модели кинетики фототока в поверхностно-барьерных структурах. ϕ_{s0} и ϕ – высота потенциального барьера до и при фотовозбуждении; $\Delta\phi$ – модуляция потенциального барьера в результате освещения светом; J – интенсивность возбуждающего света; \vec{E}_{bar0} – биографическое поле барьера, \vec{E}_{ph} – поле, индуцированное в результате фотовозбуждения; N_s – поверхностные состояния локализации зарядов; N_r – центры рекомбинации.

в [11], исследование зависимости стационарной величины фототока от интенсивности фотовозбуждения позволяет определять среднее значение энергетической высоты биографического потенциального барьера. Так, для пиролитических пленок CdS было получено, что ϕ_{s0} равно 0.18 эВ.

Под действием света генерация свободных носителей заряда происходит как в объеме кристаллитов, так и на их поверхности. Электроны, генерируемые на поверхности, перемещаются в объем, в то время как дырки остаются локализованными на поверхностных состояниях. Так происходит пространственное разделение электронно-дырочных пар на поверхности кристаллитов и, как результат, рекомбинация на поверхностных уровнях маловероятна. По мере фотовозбуждения потенциальный барьер уменьшается и наступает момент, когда становится возможной рекомбинация электронно-дырочных пар не только в объеме кристаллита, но и на поверхностных уровнях. Такой процесс может вести к существенному уменьшению общей проводимости. Оптическая модуляция поверхностного потенциального рельефа подробно описана в [11]. Энергетическая высота потенциальных барьеров может быть уменьшена по сравнению со своим темновым значением за счет создаваемого освещением заряда электронов и дырок, поскольку она непосредственно зависит от числа образовавшихся барьер носителей [13]. А именно, генерируемые при оптическом возбуждении свободные носители заряда могут быть захвачены на локальные уровни, в

частности, связанные с поверхностными состояниями на межкристаллитных границах. Присутствие локализованных зарядов приводит к возникновению локальных полей с напряженностью \vec{E}_{ph} , направленной противоположно биографическому полю барьера \vec{E}_{bar0} . В результате суммарное поле становится меньше биографического. Электрическое поле, создаваемое свободными электронами и дырками, локализованными на центрах рекомбинации, компенсирует потенциальный барьер, который можно представить в виде двойного электрического слоя, тем самым уменьшая его, что в свою очередь, увеличивает вероятность преодоления неравновесными электронами барьера в обратном направлении к центрам рекомбинации.

Таким образом, можно полагать, что вероятность захвата электрона на локальные уровни функционально меняется во времени в результате оптической модуляции поверхностного потенциального барьера, происходящей на первоначальном этапе возбуждения фотопроводимости, следующим образом

$$\delta_s(t) = \delta_0(1 - e^{-Ct}). \tag{1}$$

Здесь $C = \frac{1}{\tau}$, τ – имеет смысл времени релаксации процесса оптической модуляции усредненного поверхностного потенциального барьера.

Исходя из вышеизложенного, для описания различных особенностей кинетики возбуждения

фотопроводимости в поверхностно-барьерных структурах предложена модель, принципиально важным и в то же время новым моментом которой является учет центров локализации электронов, сечение захвата которых является функцией времени (1). Энергетическая диаграмма для данной модели представлена на рис. 1 (вкладка справа). Система уравнений, описывающих поведение неравновесных носителей заряда, имеет вид

$$\begin{cases} \frac{dn}{dt} = \alpha - \beta n n_r^+ - \delta_s(t)(N_s - n_s)n, \\ \frac{dn_r^+}{dt} = \alpha - \beta n n_r^+, \\ \frac{dn_s}{dt} = \delta_s(t)(N_s - n_s)n, \\ n = n_r^+ - n_s. \end{cases} \quad (2)$$

Здесь n – концентрация электронов в зоне проводимости (м^{-3}), n_r^+ – концентрация ионизованных центров рекомбинации, концентрация которых N_r (м^{-3}), n_s – концентрация электронов, локализованных на центрах захвата, концентрация которых N_s (м^{-3}), α – скорость оптической генерации ($\text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$), β – вероятность захвата электрона на центры рекомбинации N_r , ($\text{м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$), $\delta_s(t)$ – вероятность захвата электрона на локальные уровни захвата, концентрация которых N_s , ($\text{м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$).

При этом в данной модели считается, что глубина центров локализации носителей заряда такова, что возможностью теплового освобождения можно пренебречь. Пренебрегать n_s по сравнению с N_s нельзя, поскольку ключевым моментом для наблюдения “вспышки” является тот факт, что N_s конечно, и в пределах данные центры локализации могут быть полностью заполнены электронами.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Система, описывающая данную модель, в аналитическом виде не решается. Численное решение системы (2) при определенных значениях параметров приводит к решению, которое качественно согласуется с экспериментальными кривыми кинетики возбуждения фототока, полученных для пиролитических пленок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ ($x \in [0; 0.5]$) в работе [12]. На рисунках 2–4 представлена кривая временной зависимости концентрации свободных носителей заряда, являющаяся частным решением системы (2) при различных значениях параметров системы. Для анализа влияния параметров системы (2) на характер временной зависимости фототока при возбуждении на данной кривой удобно выделить 4 этапа: 1 – первоначальный этап роста фототока, 2 – этап убывания фототока, 3 и 4 – этапы, составляющие повтор-

ный рост или восстановление фототока, характеризующиеся разной скоростью, условно “медленный” и “быстрый” участки восстановления фототока, соответственно. Этапы можно количественно характеризовать координатами точек экстремумов и перегиба функции $n(t)$. В зависимости от значений параметров системы (2) функция $n(t)$ может возрастать монотонно до стационарного значения или иметь максимум, минимум и, соответственно, точки перегиба на участках роста и убывания функции. Далее в тексте координаты максимума будем называть моментом времени “вспышки” и величиной фототока “вспышки”, соответственно.

Рассмотрим подробно влияние параметров системы на характер кинетики возбуждения фототока. Параметр α – скорость оптической генерации определяет характер кинетики возбуждения фототока (рис. 2а). При малых значениях данного параметра на кинетике возбуждения фототока можно наблюдать “вспышки”. По мере увеличения α кинетика принимает порога-образный характер. При этом протяженность порога тем меньше, чем больше α , и в пределе порог может выглядеть как точка перегиба. При высоких плотностях возбуждения фототок монотонно достигает стационарного значения. При этом увеличение α приводит к увеличению характерных значений фототока на всех этапах кинетики и увеличению скорости кинетики возбуждения фототока, а в случае вспышечного характера к уменьшению времени наблюдения “вспышки” и длительности убывания и восстановления фототока.

Для наблюдения “вспышек” важно наличие в структурах центров локализации носителей заряда. Чем больше концентрация уровней локализации N_s , тем меньше фототок на всех этапах кинетики. Кроме того, концентрация таких локальных уровней определяет скорость процессов при возбуждении фототока: чем больше центров N_s , тем быстрее 1, 2 и 4 этапы и медленнее 3 этап. Следует отметить, что концентрация локальных уровней, прежде всего, оказывает влияние именно на 3 этап. Так, при увеличении N_s можно наблюдать плато, прежде чем наступит повторное увеличение фототока (рис. 3а). При этом замечено, чтобы на кривой можно было наблюдать “вспышку”, концентрация поверхностных локальных уровней N_s должна быть того же порядка что и квадратный корень отношения скорости оптической генерации к вероятности захвата электрона на центры рекомбинации $\sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}$.

Вероятность захвата электрона на центры рекомбинации β существенно влияет на величину фототока, до которой происходит восстановление, и относительно слабо – на фототок, до кото-

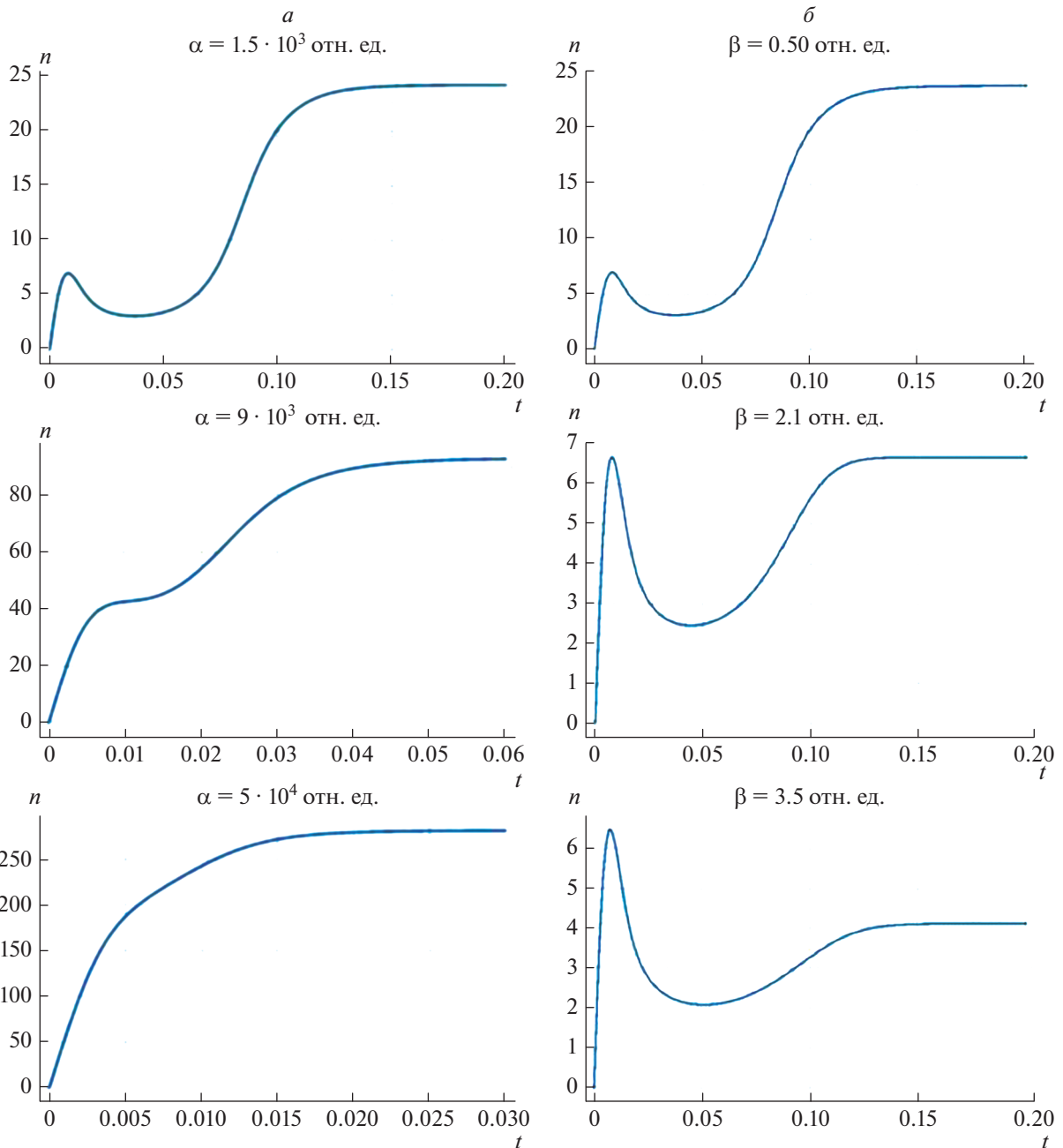


Рис. 2. Зависимость концентрации свободных носителей от времени при разных значениях α (а); при разных значениях β (б).

рого происходит уменьшение на этапе 2. А именно, увеличение данного параметра приводит к уменьшению упомянутых значений фототока и замедлению процесса на этапе 2. При этом β почти не влияет на характеристики (координаты) “вспышки”, т.е. момент времени “вспышки” и величину фототока “вспышки” (рис. 2б).

Вероятность захвата электрона на поверхностные локальные уровни δ_0 оказывает влияние на

скорость процессов на всех этапах. Увеличение данного параметра убыстряет кинетику, при этом уменьшаются величины фототока во “вспышке” и фототока, до которого происходит уменьшение на этапе 2. На величину фототока, до которого происходит восстановление, данный параметр не влияет (рис. 4).

Параметр C определяет скорость кинетики фотовозбужденной проводимости. При увеличе-

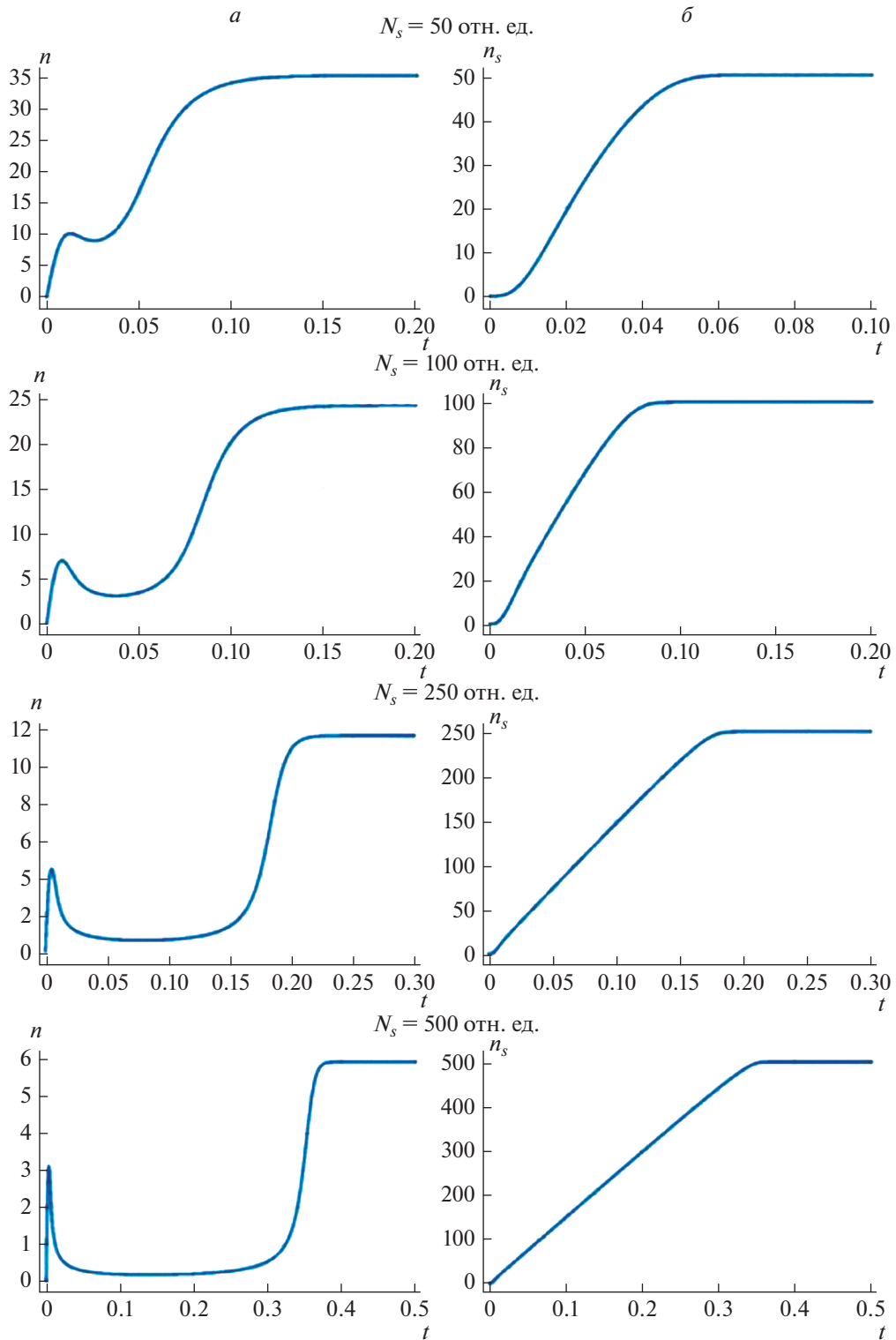


Рис. 3. Временные зависимости концентрации свободных носителей заряда (а), носителей заряда, захваченных на локальные центры, при разных значениях N_s (б).

нии C уменьшается момент времени “вспышки”, а также длительность убывания и восстановления фототока, при этом также уменьшаются вели-

ны фототока во “вспышке” и в минимуме. Величина фототока, до которого происходит восстановление, не зависит от C (рис. 4).

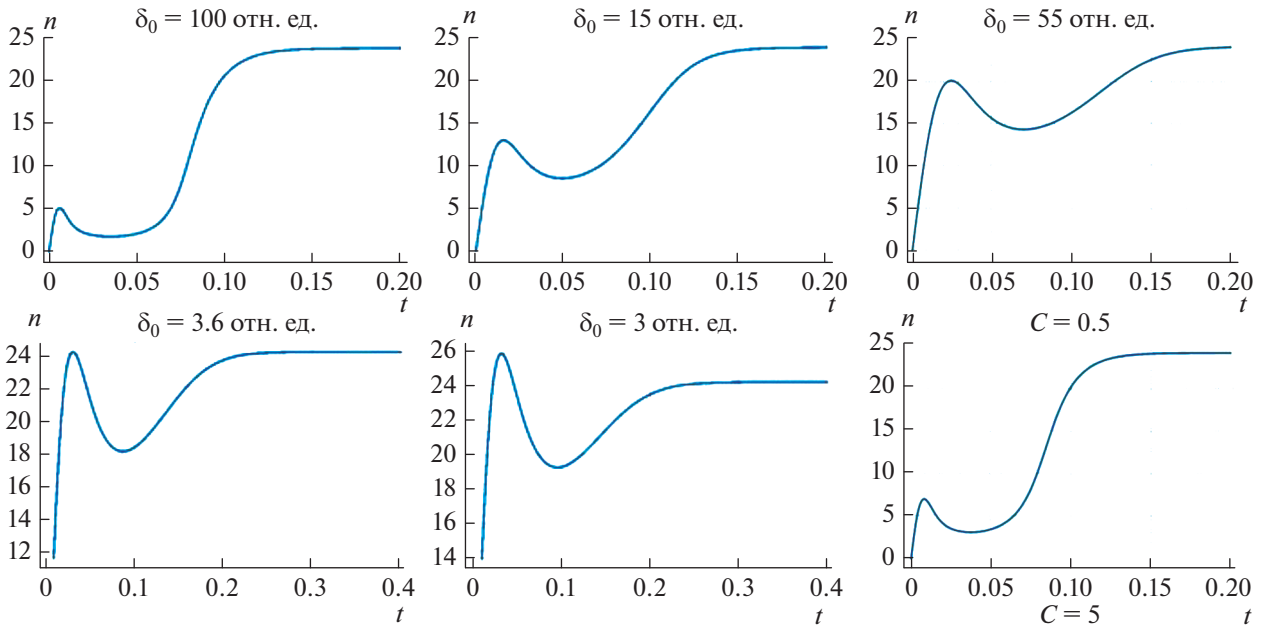


Рис. 4. Временные зависимости концентрации свободных носителей заряда при разных значениях δ_0 , справа с разными значениями C при $\delta_0 = 55$ отн. ед.

Если считать, что вероятность захвата электрона на поверхностные локальные уровни постоянна $\delta_s = \delta_0$, т.е. пренебречь оптической модуляцией барьера, то решение системы как численное, так и аналитическое показывает, что вспышечный характер кинетики не реализуется при любых значениях ее параметров. При этом в зависимости от заданных значений вероятности захвата электрона на поверхностные локальные уровни, которая ассоциируется с величиной биографического потенциального барьера, и концентрации поверхностных центров локализации носителей заряда в исследуемых материалах кинетика возбуждения фотопроводимости может иметь либо затяжной первоначальный этап (S -образная кривая), либо даже демонстрировать отрицательную дифференциальную фотопроводимость.

Следует отметить, что характер кинетических кривых фототока зависит от соотношения концентраций свободных носителей заряда и носителей заряда, локализованных на поверхностных уровнях N_s , — n и n_s , соответственно. Модель показывает, вспышечный характер кинетики возбуждения фототока можно наблюдать при условии, что заполнение поверхностных уровней N_s в какой-то момент становится доминирующим над генерацией свободных носителей, т.е. отношение $\frac{n}{n_s}$ в некоторый момент времени становится меньше единицы. При этом в момент “вспышки” фототока n еще больше n_s .

Кривая $n_s(t)$ имеет S -образную форму и в зависимости от значений параметров системы может иметь линейный участок (рис. 3б). На начальном этапе заполнение поверхностных уровней ограничено величиной поверхностного потенциального барьера, который со временем за счет оптической модуляции уменьшается и начинается рост n_s . На кривой зависимости $n_s(t)$ можно выделить две характерные точки — это точка перегиба и момент выхода на стационарное значение. Точка перегиба зависимости $n_s(t)$ имеет место уже после наблюдения максимума на кривой $n(t)$ — “вспышки” фототока и в случае наилучшего согласования моделирования с экспериментальными кривыми, полученными, например, в работе [12], соответствует точке перегиба кривой $n(t)$ на участке убывания фототока (этап 2). После достижения n_s величины близкой к значению N_s кривая $n(t)$ монотонно возрастает до стационарного значения.

Можно получить связь между характером кинетики возбуждения фотопроводимости и отношением концентрации свободных носителей заряда к концентрации носителей заряда, захваченных на центры N_s . Так стационарное значение концентрации свободных носителей заряда

$$n_{st} = \frac{\sqrt{N_s^2 + 4\frac{\alpha}{\beta}} - N_s}{2}, \text{ а } n_{st} \approx N_s, \text{ тогда их отношение в стационаре } \frac{n_{st}}{n_{s,st}} = \frac{\sqrt{1 + \frac{4\alpha}{N_s^2\beta}} - 1}{2}. \text{ Если } n \text{ в не-}$$

сколько раз больше n_s , то наблюдается монотонное увеличение фототока до стационарного значения. Если эти концентрации сравнимы, то наблюдается порогаобразная форма кинетики возбуждения фототока. Когда n в несколько раз меньше n_s , то на данной кривой наблюдается “вспышка”.

Таким образом, согласно модели определяющим для того или иного характера кинетики фотопроводимости является соотношение между такими параметрами как интенсивность возбуждающего света, количество центров локализации носителей заряда с вероятностью захвата способной изменяться в результате оптической модуляции и вероятность рекомбинации.

Варьируя параметры модели, были получены кривые временной зависимости концентрации свободных носителей заряда, которые согласуются с экспериментальными для пленок $Cd_{1-x}Zn_xS$ различного состава. При этом экспериментальным кривым кинетики фототока для структур с большей долей Zn соответствуют кривые, полученные при моделировании с большим значением количества поверхностных центров локализации носителей заряда N_s . Возможно, это говорит о том, что в структурах тройных соединений число поверхностных уровней локализации носителей заряда больше, чем в пленках CdS.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе представлена модель, позволяющая описывать особенности кинетики фототока для поверхностно-барьерных структур, в частности, наблюдавшиеся для пиролитических пленок $Cd_{1-x}Zn_xS$. Принципиально новым и ключевым моментом данной модели является введение в рассмотрение центров локализации носителей заряда с изменяющимся во времени сечением захвата носителей. Функциональная зависимость от времени вероятности захвата свободных носителей заряда на центры локализации обусловлена оптической модуляцией поверхностного потенциального барьера, имеющая место для поверхностно-барьерных структур. В зависимости от значения параметров системы, которые определяют соотношение между свободными носителями заряда и носителями заряда, захваченными на локальные уровни, кинетика фототока поверхностно-барьерных структур может иметь монотонной, порогаобразный или вспышечный характер.

Моделирование показало, что вспышечный характер кинетики возбуждения фототока экспериментально можно наблюдать при малых плотностях возбуждения и при наличии соответствующего количества поверхностных уровней локализации носителей заряда, когда обеспечивается

условие, что n в несколько раз меньше n_s . Отметим, что β и δ_0 влияют на число свободных носителей заряда. При этом β не влияет на характеристики “вспышки”, а определяет величину стационарного фототока, δ_0 определяет характеристики “вспышки” и не влияет на величину стационарного фототока. Параметр C определяет характеристики “вспышки” и скорость кинетики и не влияет на величину стационарного фототока.

В реальных структурах рассматриваемые в модели центры локализации носителей заряда, сечение которых является функцией времени, являются проявлением влияния поверхностного потенциального барьера на межкристаллитных границах на характеристики локальных уровней. В исследуемых структурах существует несколько типов центров локализации зарядов с различными энергетически уровнями и сечениями захвата. В пленках $Cd_{1-x}Zn_xS$ такими центрами могут быть дефекты Hal_S^+ , V_S^{2+} , V_S^+ , O_S^{2+} . В случае легирования пленок металлами имеют место центры типа Me_i^+ [9]. Такие дефекты в объеме могут соответствовать центрам захвата с постоянной вероятностью захвата электрона β , а их аналоги на поверхности – центрами локализации электрона, сечение захвата которых, согласно данной модели, есть функция времени $\delta(t)$. Такая временная зависимость вероятности захвата обусловлена модуляцией поверхностного потенциального барьера при фотовозбуждении тока. Оптическая модуляция поверхностных потенциальных барьеров для дрейфа и рекомбинации неравновесных носителей заряда подробно описана в [11].

Благодаря разнообразию реальных центров локализации, на кинетике фототока реальных структур может наблюдаться несколько “вспышек”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Джафаров М.А., Насиров Е.Ф., Мамедова С.А. // ФТП. 2014. Т. 48. № 5. С. 590; Jafarov M.A., Nasirov E.F., Mamedova S.F. // Semiconductors. 2014. V. 48. No. 5. P. 570.
2. Morris G.C., Das S.K., Tanner P.G., Cryst J. // Growth. 1992. V. 117. No. 1–4. P. 929.
3. Новиков Г.Ф., Рабенко Е.В., Гапанович М.В. // ФТП. 2010. Т. 44. № 5. С. 600; Novikov G.F., Rabenok E.V., Gapanovitch M.V. // Semiconductors 2010. V. 4. No. 5. P. 575.
4. Luschitz J., Siepchen B., Schaffner J. et al. // Thin Sol. Films. 2009. V. 517. No. 7. P. 2125.
5. Гаврилов С.А., Шерченко А.А., Апальков А.Б., Крабченко Д.А. // Росс. нанотехнол. 2006. Т. 1. № 1–2. С. 228; Gavrilov S.A., Schertchenko A.A., Apal'kov A.B., Krabchenko D.A. // Nanotechnol. Russ. 2006. V. 1. No. 1–2. P. 228.
6. Павелец С.Ю., Бобренко Ю.Н., Комащенко А.В., Шенгелия Т.Е. // ФТП. 2001. Т. 35. № 5. С. 626;

- Pavelets S.Yu., Bobrenko Yu.N., Komashchenko A.V., Shengeliya T.E.* // Semiconductors. 2001. V. 35. No. 5. P. 605.
7. *Бланк Т.В., Голдберг Ю.А.* // ФТП. 2003. Т. 37. № 9. С. 1025; *Blank T.V., Gol'dberg Yu.A.* // Semiconductors. 2003. V. 37. No. 9. P. 999.
8. *Сеник Б.Н.* // Прикл. физ. 2007. № 3. С. 134; *Senik B.N.* // Appl. Phys. 2007. No. 3. P. 134
9. *Майорова Т.Л., Клюев В.Г.* // ФТП. 2009. Т. 43 № 3. С. 311; *Mayorova T.L., Klyuev V.G.* // Semiconductors. 2009. V. 43. No. 3. P. 292.
10. *Майорова Т.Л., Клюев В.Г., Бездетко Ю.В.* // ФТП. 2014. Т. 48. № 7. С. 890; *Mayorova T.L., Klyuev V.G., Bezdetko Yu.V.* // Semiconductors. 2014. V. 48. No. 7. P. 864.
11. *Mayorova T.L., Klyuev V.G., Zvyagin A.I.* // Eur. Phys. J. D. 2017. V. 71. No. 2. P. 71.
12. *Майорова Т.Л., Клюев В.Г., Звягин А.И.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 7. С. 998; *Mayorova T.L., Klyuev V.G., Zvyagin A.I.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 7. P. 824.
13. *Акимов А.Н., Климов А.Э., Морозов С.В. и др.* // ФТП. 2016. Т. 50. № 12. С. 1713; *Akimov A.N., Klimov A.E., Morozov S.V. et al.* // Semiconductors. 2016. V. 50. No. 12. P. 1713.
14. *Акимов А.Н., Ахундов И.О., Ищенко Д.В. и др.* // ФТП. 2020. Т. 54. № 8. С. 796; *Akimov A.N., Ahundov I.O., Ishchenko D.V. et al.* // Semiconductors. 2020. V. 54. No. 8. P. 951.

The model of the photoconductivity excitation kinetics in surface-barrier structures

T. L. Mayorova^{a, *}, V. G. Klyuev^b

^a Voronezh State University of Forestry and Technologies, Voronezh, 394087 Russia

^b Voronezh State University, Voronezh, 394006 Russia

*e-mail: mtl084@yandex.ru

A model to explain various features of electronic processes that occur during the excitation of photoconductivity in surface-barrier structures is presented. In this model, it is proposed to assume that the probability of electron capture to local levels functionally changes over time by the optical modulation of the surface potential barrier. The model is in good agreement with experimental studies of the photoconductivity kinetics of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ pyrolytic films, which has a flash character under certain conditions.

УДК 548.4:539.214

ДИНАМИЧЕСКОЕ ДЕФОРМАЦИОННОЕ СТАРЕНИЕ ОБЪЕМНО-ЦЕНТРИРОВАННЫХ КУБИЧЕСКИХ МЕТАЛЛОВ ПО МЕХАНИЗМУ ТИПА СНУКА

© 2022 г. Б. В. Петухов*

*Федеральное государственное учреждение**“Федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника” Российской академии наук,
Институт кристаллографии имени А.В. Шубникова Российской академии наук, Москва, Россия***E-mail: petukhov@ns.crys.ras.ru*

Поступила в редакцию 01.06.2022 г.

После доработки 15.06.2022 г.

Принята к публикации 22.06.2022 г.

Развита модель динамического взаимодействия дислокаций, отвечающих за пластичность кристаллов, с примесной подсистемой для материалов с высоким потенциальным рельефом кристаллической решетки (барьерами Пайерлса). Показано, что взаимодействие примесей с дислокациями на наномасштабах, соответствующих механизму Снука, вызывает неустойчивости движения дислокаций в определенном интервале скоростей и проявляется в аномалиях макроскопического предела текучести кристаллических материалов.

DOI: 10.31857/S0367676522100155

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллические материалы с объемно-центрированной кубической (ОЦК) структурой широко исследуются в связи с возможными высокотемпературными приложениями. Влияние примесей на динамику дислокаций существенно модифицирует механические свойства кристаллов и является предметом всестороннего изучения, как экспериментального, так и теоретического [1–6]. Статичные примеси, “вмороженные” в кристаллическую решетку, могут как упрочнять, так и разупрочнять ОЦК металлы [6–8]. Приобретающие подвижность в определенном температурном интервале примеси диффундируют к дислокациям и осаждаются на них, модифицируя динамические характеристики дислокаций своим коллективным влиянием и приводя к их так называемому “старению”. На макроскопическом уровне это вызывает “деформационное старение” материала в целом. Возможна также индуцированная примесями трансформация структуры ядер дислокаций [9–11]. При сравнимых подвижностях дислокаций и примесей нередко возникает нестабильность пластического течения, проявляющаяся в виде скачков на деформационных кривых (эффект Портевена–Ле Шателье [12, 13]).

Анализ экспериментальных данных значительно усложняется в условиях динамического старения, так как движение дислокаций перестает быть простым термоактивируемым процессом.

Поэтому для такого анализа следует развивать и привлекать более сложные модели, учитывающие возможные физические механизмы взаимодействия дислокационной и примесной подсистем материала.

К настоящему времени динамическое взаимодействие примесей с дислокациями хорошо изучено для материалов с гранецентрированной кубической (ГЦК) структурой кристаллической решетки [14, 15] и значительно меньше для кристаллов с ОЦК структурой, полупроводников, керамик и других материалов, в которых движение дислокаций контролируется высоким потенциальным рельефом кристаллической решетки, называемым также барьерами Пайерлса [16]. Закономерности динамического старения дислокаций, зависящие от механизма их движения, кардинально различны для двух указанных типов материалов. В материалах с ГЦК структурой кристаллический рельеф низок и дислокации движутся по мере преодоления барьеров, созданных “дислокациями леса” или какими-либо заметно отстоящими друг от друга локальными центрами. В материалах с высоким кристаллическим рельефом барьеры расположены на микроскопическом расстоянии, равном периоду решетки [16, 17] и кинетика вносимого движущимися дислокациями возмущения примесной подсистемы совершенно иная.

Ключевым вопросом теории динамического деформационного старения материалов является вариация содержания примесей на дислокацион-

ных линиях. Однако этот вопрос в имеющихся работах освещается упрощенно и нередко кинетический закон просто постулируется [18]. Однако для лучшего понимания явления было бы полезно не постулировать, а вывести кинетический закон из лежащих в основе физических механизмов. Развитие соответствующей теории и является целью настоящей работы.

Экспериментально изучают как статическое старение покоящихся дислокаций, так и динамическое старение дислокаций при их движении под действием прикладываемой нагрузки. И в том, и другом случае в основе лежат одинаковые механизмы. Дело в том, что движение дислокации на микроуровне происходит скачкообразно и состоит из двух стадий: сравнительно долгого пребывания на месте в одной из долин кристаллического рельефа и быстрого перемещения через барьер при флуктуационном приобретении достаточно большой энергии для образования пары кинков [16]. Во время ожидания скачка примеси притекают на покоящуюся дислокацию, так что фактически имеет место статическое старение, но его продолжительность не задается, а регулируется в среднем высотой барьеров, температурой и прикладываемой нагрузкой. В первой части настоящей работы будут изучаться закономерности статического старения дислокаций. Затем полученные результаты будут использованы для расчета кинетики сегрегации примесей в повторяющихся циклах при перемещении дислокаций на значительные расстояния через череду барьеров. В заключительной части будет рассчитываться влияние сегрегированных примесей на макроскопические свойства кристаллических материалов: упрочнение и температурные аномалии предела текучести при пластической деформации.

МОДЕЛЬ КОРОТКОДЕЙСТВУЮЩИХ ПРИМЕСЕЙ

Скачкообразное термически активируемое изменение положения дислокации между долинами периодической кристаллической решетки [2, 3, 16, 17] приводит к перераспределению примесной атмосферы на каждом шаге. Кинетика такого перераспределения зависит от устройства потенциального рельефа для миграции примесей в окрестности дислокационного ядра. В отличие от ситуации в ГЦК кристаллах, положения дислокации до и после одного элементарного скачка в ОЦК кристаллах мало отличаются, и поэтому значительная часть сбрасываемых при скачке примесей релаксирует к новому положению, возвращаясь на дислокацию.

Вдали от дислокации миграционный рельеф периодичен и время τ_0 смещения примеси на период решетки a имеет невозмущенное значение. В окрестности ядра потенциальный рельеф искажен взаимодействием, так что имеется глубокий

минимум, отвечающий наиболее энергетически выгодному расположению примеси относительно дислокации, отмечаемый в дальнейшем буквой d . Притяжение к этому положению понижает барьер E для перехода примеси в него и уменьшает время соответствующего термоактивируемого скачка $\tau = \tau_* \exp(E/kT)$ по сравнению с временем обратного перехода $\tau_1 = \tau_{*1} \exp(E_1/kT)$ или временем миграции вдали от ядра $\tau_0 = \tau_{*0} \exp(E_0/kT)$, так что $\tau \ll \tau_0, \tau_1$. Здесь τ_* , τ_{*1} , τ_{*0} — предэкспоненциальные множители, принимаемые постоянными. Существование пониженного барьера E для перехода примесей в ядро дислокации по сравнению с барьерами переходов E_0 в объеме кристалла приводит к необходимости выделения процессов перераспределения примесей вокруг ядра в особый класс, именуемый снуковским [19], и требует отдельного рассмотрения. Ограниченное исследование данной проблемы было произведено в [20]. В настоящей работе развивается новый эффективный подход, позволяющий получить более полное решение проблемы.

Основное внимание будет уделено расчету заполнения состояния d , а прочие состояния в простейшем приближении будут считаться слабо возмущенными и трактоваться как некий резервуар с постоянной средней концентрацией c_0 . Исключения составляют смежные с d состояния в плоскости скольжения $+$, $-$, поскольку вследствие движения дислокации с возможным увлечением или отставанием примесей между этими состояниями происходит существенное перераспределение примесной концентрации. Так как считается, что дислокации движутся с достаточно большой скоростью V , время $t_a = a/V$, проводимое в одной долине кристаллического рельефа, в рассматриваемой упрощенной модели меньше или сравнимо с временем миграции примесей, что делает необходимым дискретное описание в отличие от континуальной модели Коттрелла [14].

СТАТИЧЕСКОЕ СТАРЕНИЕ ДИСЛОКАЦИЙ ПРИ КОРОТКОМАСШТАБНОЙ МИГРАЦИИ ПРИМЕСЕЙ

Изучим эволюцию примесного содержания в ядре дислокации, характеризуемого концентрацией c_d в расчете на один период решетки вдоль дислокационной линии. Считается, что дислокация покоится или совершает малоамплитудные тепловые колебания перед барьером в ожидании большой флуктуации, способной перевести ее в соседнюю долину кристаллического рельефа. Введем также обозначения c_+ и c_- для концентраций примесей в состояниях $+$ и $-$. Запишем уравнения для перераспределения примесных концентраций между этими состояниями и объемом кристалла в течение времени ожидания перехода t_a

$$\frac{dc_d}{dt} = (c_+ + c_-)(1 - c_d)/\tau - c_d(2 - c_+ - c_-)/\tau_1, \tag{1}$$

$$\frac{dc_{\pm}}{dt} = -c_{\pm}(1 - c_d)/\tau + c_d(1 - c_{\pm})/\tau_1 - c_{\pm}(1 - c_0)/\tau_0 + c_0(1 - c_{\pm})/\tau_0. \tag{2}$$

Первые слагаемые в правых частях уравнений описывают поток примесей из смежных состояний (+), (-) в ядро (*d*) в единицу времени, вторые слагаемые описывают обратный поток. Третье и четвертое слагаемые в правой части уравнения (2) описывают обмен примесями состояний +, - с объемом кристалла. В уравнениях (1), (2) принимается во внимание, что переходы возможны лишь в незанятые состояния, так что, например, частота переходов в состояние *d* пропорциональна вероятности $1 - c_d$ того, что узел свободен, и т. д. Количество примыкающих и дислокационных состояний может различаться на некоторое координационное число порядка нескольких единиц, но это число можно учесть соответствующей перенормировкой концентраций примесей.

С целью изучить эволюцию полной концентрации примесей в атмосфере $c_t = c_d + c$ сложим уравнения (1) и (2). Здесь *c* суммарная концентрация примесей в окружении дислокационного ядра $c = c_+ + c_-$. Система уравнений (1), (2) преобразуется к виду

$$\frac{dc_t}{dt} = (2c_0 - c)/\tau_0. \tag{3}$$

$$\frac{\tau dc}{dt} = -a_s c^2 - b_s c - c_s, \tag{4}$$

где $a_s = 1 - \tau/\tau_1$; $b_s = 1 - c_t + \tau/\tau_0 + (2 + c_t) \tau/\tau_1$; $c_s = -2\tau(c_0/\tau_0 + c_t/\tau_1)$. Выпишем также следующее из (2) уравнение для $c_m = c_+ - c_-$

$$\frac{dc_m}{dt} = -c_m[1/\tau + 1/\tau_0 - c_d(\tau - 1/\tau_1)]. \tag{5}$$

Пример численного решения системы уравнений (3), (4), иллюстрирующий основные законо-

мерности кинетики сегрегации примесей в окрестности дислокационного ядра, приведен на рис. 1. Отметим качественные черты приведенного решения, используемые далее для упрощения описания и получения аналитических оценок. Из-за большой разницы времен перехода примесей в ядро дислокации τ и в соседние узлы решетки τ_1, τ_0 эволюция примесного содержания происходит в две существенно отличающиеся по длительности стадии. В течение времени порядка τ происходит только самый быстрый процесс перехода примесей из ближайших состояний (\pm) в ядро (*d*) практически без участия более удаленных примесей. Это называется в [19] и здесь механизмом Снука. И лишь впоследствии за время, превышающее τ_0 , происходит обмен с примесями из резервуара по механизму Коттрелла и устанавливается равновесное содержание. Это двухстадийное поведение иллюстрируется на вставке к рис. 1а. Показанное на этом же рисунке численное решение уравнений (3), (4) отвечает первой - снуковской - стадии.

При большом превышении времен τ_0 и τ_1 над τ полная концентрация примесей на дислокации и вокруг нее c_t нарастает медленно, как это следует из уравнения (3) ввиду большой величины τ_0 и наглядно видно на рис. 1а. Из рис. 1б видно, что резкое изменение концентрации *c* в примыкающих к ядру состояниях имеет место за короткое время $\tau \ll \tau_0$. Предположим в соответствии с этим, что *c*, начав с некоторого начального значения c_{in} , быстро подстраивается под текущее медленно изменяющееся c_t и затем уже изменяется более плавно. Решаем уравнение (4) в таком адиабатическом приближении, считая c_t постоянным

$$c = (1/2 a_s) \{ [b_s + (b_s^2 - 4a_s c_s)^{1/2}] \text{Вехр} [-(b_s^2 - 4a_s c_s)^{1/2} t / \tau] - [b_s - (b_s^2 - 4a_s c_s)^{1/2}] A \} / \{ A - \text{Вехр} [-(b_s^2 - 4a_s c_s)^{1/2} t / \tau] \}, \tag{6}$$

где

$$A = 2a_s c_{in} + b_s + (b_s^2 - 4a_s c_s)^{1/2};$$

$$B = 2a_s c_{in} + b - (b_s^2 - 4a_s c_s)^{1/2},$$

$$E = \exp[-(b_s^2 - 4a_s c_s)^{1/2} t / \tau].$$

При $t \rightarrow \infty$ $E \rightarrow 0$ и $c \rightarrow c_{ad} =$

$$= [(b_s^2 - 4a_s c_s)^{1/2} - b_s] / (2a_s) \approx \tag{7}$$

$$\approx 2(c_t \tau / \tau_1 + c_0 \tau / \tau_0) / (1 - c_t).$$

Слагаемое *s* зависящей от времени экспонентой *E* дает вклад в изменение *c* на небольшом начальном участке $t \sim \tau$, где $c_t \approx c_{in}$. Этот вклад в уравнение (3) можно аппроксимировать δ - функцией, умноженной на интегральное изменение *c* на этом участке

$$\Delta c_t = (1/\tau_0) \int_0^{\infty} dt [c(t) - c_{ad}] \approx \tag{8}$$

$$\approx (\tau/\tau_0) \ln(1 - c_{in}) / (1 - c_{in} + c_{in}),$$

что эквивалентно скачку c_t при $t = 0$.

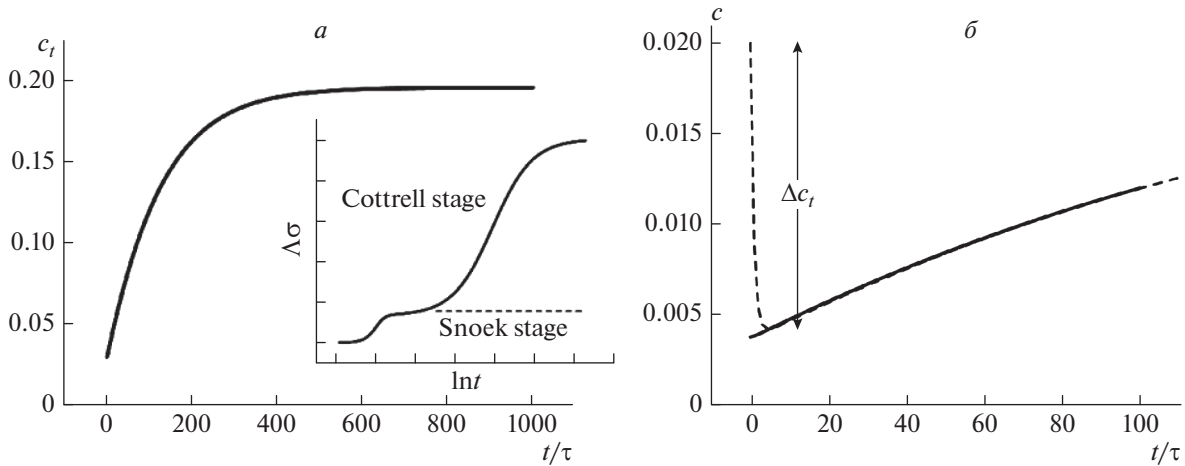


Рис. 1. Кинетика сегрегации примесей в дислокационной атмосфере: (а) показывает рост со временем полной концентрации примесей в атмосфере; (б) показывает штриховой линией вариацию примесей в окружении дислокационного ядра. Сплошная линия представляет концентрацию примесей, получающуюся в результате адиабатического подстраивания к полной концентрации (см. текст). Значения параметров: $c_0 = 0.01$; $\tau_0/\tau = 13$; $\tau_1/\tau = 21$. Начальные значения концентраций есть $c_{+in} = 0.01$; $c_{-in} = 0.015$; $c_{din} = 0.01$. На вставке к рисунку (а) схематически показана произвольных единицах типичная кривая статического старения в ванадии, содержащим примеси кислорода [20].

Такой подход значительно упрощает анализ на основном временном интервале $t > \tau$, так как позволяет свести систему уравнений всего лишь к одному решаемому аналитически уравнению путем замены c на c_{ad} , а начального значения c_{in} на $c'_{in} = c_{in} + \Delta c_t$. Решаем уравнение для c_t на адиабатическом участке и получаем

$$2t/\tau_0 = \int_{c'_{in}}^{c_t} \frac{(1 - c_t)dc_t}{c_0(1 - \tau/\tau_0) - c_t(c_0 + \tau/\tau_1)} = \frac{1}{c_0 + \tau/\tau_1} \times \{c_t - c'_{in} - [1 - c_0(1 - \tau/\tau_0)/(c_0 + \tau/\tau_1)] \times \ln \left[\frac{c_t - c_0(1 - \tau/\tau_0)/(c_0 + \tau/\tau_1)}{c'_{in} - c_0(1 - \tau/\tau_0)/(c_0 + \tau/\tau_1)} \right] \} \quad (9)$$

Таково поведение примесного содержания на дислокации в течение времени ожидания t_a очередного термофлуктуационного скачка в соседнюю долину кристаллического рельефа. Полученное выражение (9) будет далее использоваться при более общем по сравнению с работой [20] описании длиннопробежного перемещения дислокации под действием внешнего напряжения с частичным увлечением примесной атмосферы, так как оно учитывает времена миграции примесей как в объеме кристалла τ_0 , так и в непосредственной окрестности дислокационного ядра τ_1 .

КОЭВОЛЮЦИЯ ДИСЛОКАЦИОННОЙ И ПРИМЕСНОЙ ПОДСИСТЕМ

Движение дислокации по периодическому рельефу кристаллической решетки на микроуровне

осуществляется последовательными термоактивируемыми скачками на один период решетки со средним временем ожидания одного скачка t_a . Примеси, оставленные в покинутой дислокацией долине кристаллического рельефа, стремятся релаксировать к новому положению дислокации. Так как энергетический рельеф в рассматриваемой модели привязан к дислокации и перемещается вместе с ней, на следующем шаге следует приписать обозначения d, \pm новым узлам кристаллической решетки. Пусть, для определенности, дислокация движется, переходя от состояния d к состоянию $+$. При этом величины примесного содержания, достигнутые на предыдущем шаге к моменту скачка дислокации t_a , будут играть роль начальных условий для релаксации концентраций на новом этапе $c_{din}^{(2)} = c_+^{(1)}(t_a)$, $c_{-in}^{(2)} = c_d^{(1)}(t_a)$. Новое состояние c_+ возникает из резервуара и ему приписывается начальное содержание примесей $c_{+in}^{(2)} = c_0$.

При описании движения дислокации как серии последовательных скачков будем использовать решение (9), подставляя в него каждый раз новые начальные условия. Эволюция кинетических зависимостей $c_d(t)$ для нескольких последовательных шагов, начиная от “свежей” дислокации (то есть не имеющей избыточного количества примесей по сравнению со средней их концентрацией в объеме кристалла c_0), проиллюстрирована на рис. 2.

При любом начальном состоянии примесей в ядре после смещения дислокации на несколько периодов решетки устанавливается повторяющаяся на последующих шагах кинетическая зависи-

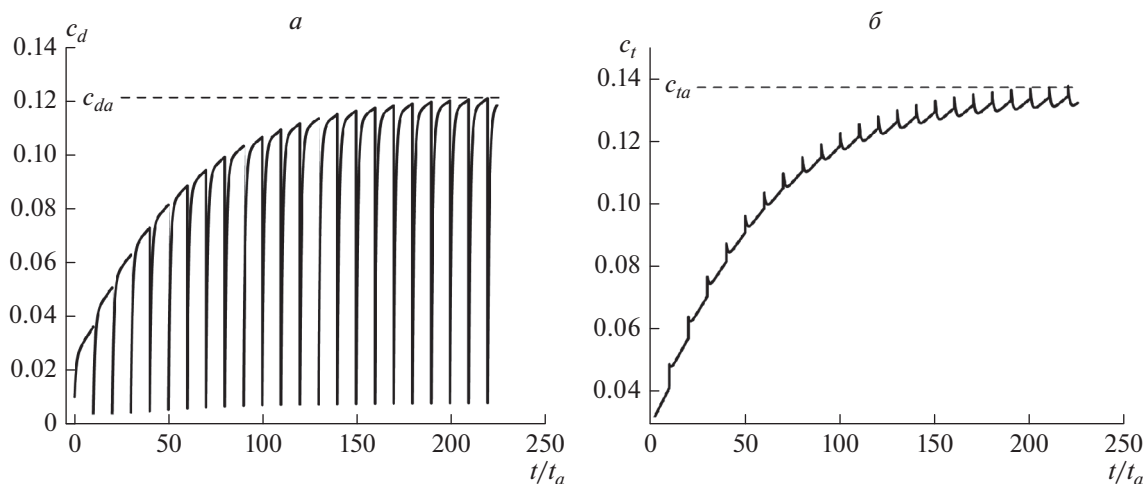


Рис. 2. Вариация примесного содержания в дислокационном ядре (а) и во всей атмосфере (б) во время серии дислокационных скачков. Значения параметров: $c_0 = 0.01$; $\tau_0/\tau = 13$; $\tau_1/\tau = 21$; $c_{+in} = 0.01$; $c_{-in} = 0.015$; $c_{din} = 0.01$.

мость $c_{dst}(t)$. Содержание примесей при таком движении дислокации будет характеризоваться амплитудными значениями $c_d(t)$ и $c_t(t)$ в интервале $(0, t_a)$ – c_{da} и c_{ta} соответственно. Начальными условиями на новом этапе после перескока дислокации через барьер при итерации уравнения (9) являются

$$c_{iin} = c_0 + c_{da} + c_{+a} = c_0 + c_{ta} - c_{ad}/2, \quad (10)$$

$$c_{in} = c_0 + c_{ta} - c_{ad}, \quad (11)$$

$$c_{m0} = c_{+in} - c_{-in} = c_0 - c_{da} = c_0 - c_{ta} + c_{ad}, \quad (12)$$

где c_{ta} находится из (9) при $t = t_a$.

При выходе на стационар уравнение (9) определяет c_{tas} , если его подставить также в $c'_{iin} = c_{iin} + \Delta c$ с использованием соотношений (10)–(12). Учитывая малость приращения полного числа примесей при каждом шаге дислокации в рассматриваемом случае низкой средней объемной концентрации $c_0 \ll 1$, можно привести уравнение (9) к более простому виду

$$t_a \approx 0.5\tau_0 \{ c_{ta} \tau / \tau_1 - (1 - c_{ta}) [c_0 + (\tau/\tau_0) \times \ln(1 - c_{ta})] \} / [c_0 - c_{ta}(c_0 + \tau/\tau_1)]. \quad (13)$$

Зависимость стационарного амплитудного значения концентрации примесей в дислокационной атмосфере от времени ожидания смещения дислокации на период решетки t_a или, эквивалентно, от ее средней скорости $V = a/t_a$, даваемая соотношением (13), является основным результатом расчета и имеет многочисленные следствия.

МАКРОСКОПИЧЕСКАЯ ПЛАСТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ

Расчитанные закономерности коэволюции примесных атомов с движущимися дислокациями можно применить к изучению влияния примесной подсистемы на макроскопические механические свойства кристаллов. Зацепление увлекаемых дислокациями примесей за кристаллическую решетку приводит к упрочнению материала. Скорость движения дислокации через барьеры в зависимости от однородной движущей силы может быть аппроксимирована, как это обычно делается [21], с помощью термоактивационного закона

$$V = V_0 \exp \left[- \frac{E_{d0} \{ 1 - [\sigma_{ef} / \sigma_P] \}^q}{kT} \right]. \quad (14)$$

Здесь E_{d0} – энергия активации движения дислокации в беспримесном материале при исчезающе малой нагрузке, σ_P – напряжение Пайерлса, σ_{ef} – эффективное напряжение, в рассматриваемом случае учитывающее тормозящее влияние сегрегированных на дислокации примесей. Показатели степени q и p есть некоторые числа порядка единицы, зависящие от вида кристаллического рельефа. При гармоническом, так называемом синусоидальном, потенциальном рельефе кристаллической решетки показатели степени приблизительно равны: $q \approx 1$, $p \approx 1.3$, что и будет в дальнейшем использоваться для иллюстрации расчета.

В различных ситуациях эффективное напряжение может по-разному выражаться через концентрацию примесей в ядре дислокации. В случае, когда среднее расстояние между примесями a/c_d меньше размера кинка $d_k \sim a(G/\sigma_P)^{1/2}$ (G – модуль сдвига) [22], можно использовать усреднен-

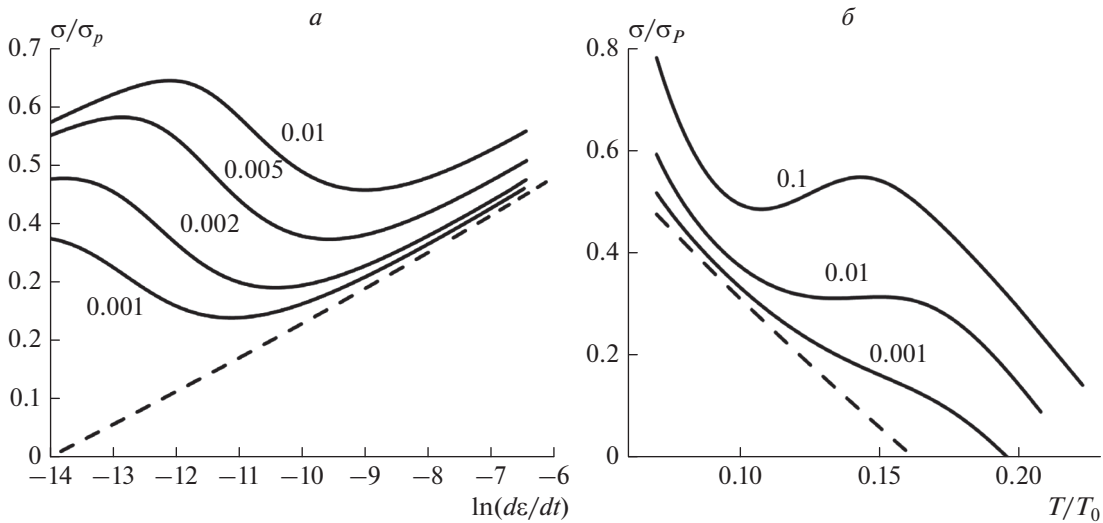


Рис. 3. Зависимость деформирующего напряжения от скорости деформации (а) при $kT/E_0 = 0.1$ и температуры (б) при $\dot{\epsilon}/\dot{\epsilon}_0 = 10^{-4}$ и различных концентрациях примесей в объеме, указанных цифрами у кривых. Значения остальных параметров: $E_i/E_0 = 0.7$; $E_d/E_0 = 1.4$; $p = 1.3$; $\beta = 0.6$.

ное описание взаимодействия между примесями и дислокациями и характеризовать его некоторым тормозящим напряжением σ_i . Как показывают эксперименты со статическим старением, например [19], σ_i пропорционально избыточной примесной концентрации на дислокациях: $\sigma_i = \beta(c_d - c_0)$, что и будет приниматься далее. Коэффициент пропорциональности β может рассматриваться как некоторый феноменологический параметр. При этом входящее в энергию активации в (14) эффективное напряжение имеет вид $\sigma_{ef} = \sigma - \sigma_i = \sigma - \beta(c_d - c_0)$, где σ – внешнее прикладываемое напряжение.

Будем находить скорость пластического течения $\dot{\epsilon}$ с помощью закона Орована $\dot{\epsilon} = \rho bV$, в котором плотность дислокаций ρ приближенно считается постоянной. Здесь b – величина вектора Бюргера дислокаций. Выражая скорость дислокации через $\dot{\epsilon}$, преобразуем уравнение (13) к виду

$$\dot{\epsilon}_0/\dot{\epsilon} = 0.5(a\tau_0/V_0)\{c_{ia}\tau/\tau_1 - (1 - c_{ia}) \times [c_0 + (\tau/\tau_0)\ln(1 - c_{ia})]\}/[c_0 - c_{ia}(c_0 + \tau/\tau_1)], \quad (15)$$

где $\dot{\epsilon}_0 = \rho bV_0$. Определяемая уравнением (15) зависимость деформирующего напряжения от скорости деформации $\dot{\epsilon}$ проиллюстрирована на рис. 3.

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ АНОМАЛИИ ПЛАСТИЧНОСТИ

Как хорошо известно, при повышении температуры пластичность чистых (беспримесных) кристаллов, за исключением интерметаллидов и родственных им материалов, имеет тенденцию к

повышению. Такое поведение представляется вполне естественным, так как повышение температуры усиливает флуктуации, способствующие преодолению тормозящих дислокации барьеров. Но в материалах, содержащих примеси, нередко в некоторых температурных интервалах наблюдается аномальный рост деформирующего напряжения с повышением температуры.

Подходящим кандидатом на роль механизма аномалии может служить динамическое деформационное старение дислокаций. При изменении температуры меняется баланс прибывающих в дислокационное ядро и покидающих его примесей и, в частности, возможно увеличение примесного содержания с повышением температуры. Это приведет к повышению тормозящего примесного вклада в эффективное движущее дислокации напряжение, как это иллюстрируется на рис. 3б.

Важной измеряемой экспериментально характеристикой механических свойств материалов является скоростная чувствительность деформирующего напряжения $d\sigma/d\ln\dot{\epsilon}$. Дифференцируя уравнение (15), получаем

$$d\sigma/d \ln \dot{\epsilon} = \beta dc_d/d \ln \dot{\epsilon} + (\sigma_p/p)(kT/E_{d0})^{1/p} [\ln(\dot{\epsilon}_0/\dot{\epsilon})]^{1/p-1}. \quad (16)$$

Содержание малоподвижных примесей в ядрах дислокаций убывает по мере увеличения скорости дислокаций, что дает отрицательный вклад в скоростную чувствительность деформирующих напряжений $d\sigma/d\ln\dot{\epsilon}$ и может служить причиной нестабильности пластического течения материала.

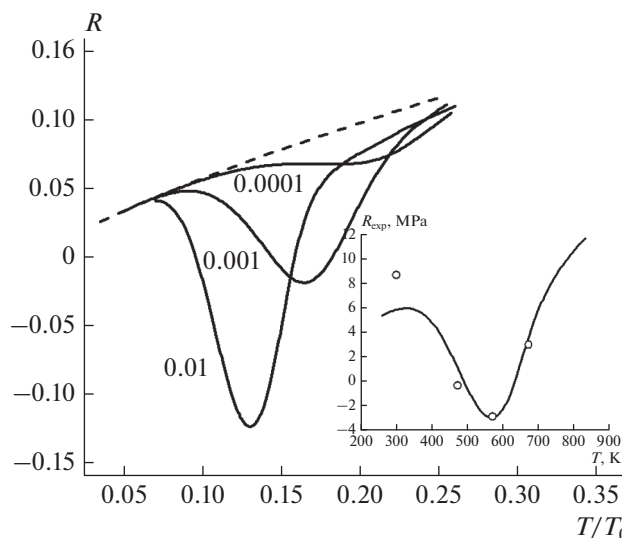


Рис. 4. Температурная зависимость скоростной чувствительности $R = d\sigma/d\ln\dot{\epsilon}$ деформирующего напряжения, иллюстрируемая теоретическим расчетом при различных значениях средней концентрации примесей в объеме, указанных цифрами у кривых. Скоростная чувствительность нормирована на напряжение Пайерлса σ_p , значения параметров: $E_i/E_0 = 0.7$, $E_1/E_0 = 2.5$, $E_d/E_0 = 1.5$, $p = 1.3$, $\beta/\sigma_p = 0.6$, $\dot{\epsilon}/\dot{\epsilon}_0 = 10^{-4}$. На вставке изображена теоретическая кривая, подогнанная под экспериментальные данные [22] при $c_0 \approx 10^{-4}$, $\sigma_p \approx 362$ МПа, $\beta/\sigma_p \approx 0.23$, $E_0 \approx 0.385$ эВ, $\dot{\epsilon}/\dot{\epsilon}_0 = 10^{-4}$.

ла, проявляющейся в эффекте Портевена–Ле Шателье [12, 13].

Рисунок 4 иллюстрирует температурное поведение скоростной чувствительности деформирующего напряжения $d\sigma/d\ln\dot{\epsilon}$, рассчитываемое с помощью уравнений (14), (15). Как видно из рисунка, при достаточно большой средней концентрации примесей в объеме материала в некотором температурном интервале скоростная чувствительность деформирующего напряжения имеет аномальный отрицательный знак. На рис. 4б показано теоретическое описание экспериментальных данных для α -Fe [23]. Эти данные выбраны для иллюстрации, так как по утверждению получивших их авторов, механические свойства, изучаемые в условиях насыщения при циклической нагрузке, проявляют повышенную чувствительность к влиянию примесей.

Подобные вышеприведенным особенности неоднократно наблюдались также в экспериментах с многочисленными другими материалами: в металлах с ОЦК структурой Mo, V и других, в разупорядоченных твердых растворах, при призматическом скольжении в металлах с ГПУ структурой Ti, Zr, Be и интерметаллидах (см. обзор в [2, 3]). Достаточно большое увеличение содержания примесей в ядрах способно полностью блокировать движение дислокаций или может являться причиной перестройки строения ядер, как это обсуждалось применительно к углероду или водороду в α -Fe и W [9–11, 24, 25].

Итак, в работе развита модель для описания динамического деформационного старения металлов с ОЦК структурой кристаллической решетки, вызванное взаимодействием дислокационной и примесной подсистем материала. Короткомасштабный характер потенциального рельефа (барьеров Пайерлса), контролирующего перемещение дислокаций, приводит к коренному отличию закономерностей в ОЦК металлах и в традиционно изучаемых в связи с эффектом Портевена–Ле Шателье материалах с ГЦК структурой. Главным отличием является частичное увлечение примесей при перемещении дислокаций. Общепринятое для ГЦК материалов с низким кристаллическим рельефом континуальное описание с привлечением механизма коттрелловской диффузии применительно к ОЦК металлам в определенной области температур и скоростей деформации должно быть заменено дискретным описанием с рассмотрением короткомасштабных процессов типа релаксации Снука. Результаты расчета позволяют проследить основные качественные закономерности влияния примесной подсистемы и оценить роль различных материальных параметров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фридель Ж. Дислокации. М.: Мир, 1967. 643 с.
2. Messerschmidt U. Dislocation dynamics during plastic deformation. Berlin, Heidelberg: Springer Series in Material Science, 2010. 503 p.

3. *Caillard D., Martin J.L.* Thermally activated mechanisms in crystal plasticity. Amsterdam: Pergamon, 2003. 433 p.
4. *Nadgorny E.* // *Progr. Mater. Sci.* 1988. V. 31. P. 1.
5. *Katzarov I.H., Pashov D.L., Paxton A.T.* // *Phys. Rev. Mater.* 2017. V. 1. Art. No. 033602.
6. *Pink E., Arsenaull R.J.* // *Progr. Mater. Sci.* 1979. V. 24. P. 1.
7. *Trinkle D.R., Woodward C.* // *Science.* 2005. V. 310. P. 1665.
8. *Петухов Б.В.* // *Кристаллография.* 2007. Т. 52. С. 113; *Petukhov B.V.* // *Crystallography Rep.* 2007. V. 52. P. 112.
9. *Romaner L., Ambrosch-Draxl C., Pippan R.* // *Phys. Rev. Lett.* 2010. V. 104. Art. No. 195503.
10. *Ventelon L., Lüthi B., Clouet E. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2015. V. 91. Art. No. 220102 (R).
11. *Grigorev P., Swinburne T.D., Kermode J.R.* // *Phys. Rev. Mater.* 2020. V. 4. Art. No. 023601.
12. *Portevin A., Le Chatelier F.* // *Trans. Amer. Soc. St. Tr.* 1924. V. 5. P. 457.
13. *Rizzi E., Hähner P.* // *Int. J. Plasticity.* 2004. V. 20. P. 121.
14. *Yoshinaga H., Morozumi S.* // *Philos. Mag.* 1971. V. 23. № 186. P. 1351.
15. *Schoeck G., Seeger A.* // *Acta Metall.* 1959. V. 7. P. 469.
16. *Хупт Дж., Ломе И.* Теория дислокаций. М.: Атомиздат, 1972. 598 с.
17. *Петухов Б.В.* Динамика дислокаций в кристаллическом рельефе. Дислокационные кинки и пластичность кристаллических материалов. Saarbrücken: Lambert Academic Publ., 2016. 385 p.
18. *Louat N.* // *Scr. Metall.* 1981. V. 15. P. 1167.
19. *Park S.C., Beckerman L.P., Reed-Hill R.E.* // *Metalurg. Trans. A.* 1983. V. 14 A. P. 463.
20. *Петухов Б.В.* // *Кристаллография.* 2009. Т. 54. № 1. С. 85.
21. *Kocks U.F., Argon A.S., Ashby M.F.* // *Progr. Mater. Sci.* 1975. V. 19. P. 1.
22. *Petukhov B.V.* // *Mater. Sci. Engin. A.* 1997. V. 234–236. P. 177.
23. *Mariyama K., Meshii M.* // *Mater. Sci. Engin.* 1984. V. 67. P. 69.
24. *De A.K., De Blauwe K., Vandeputte S., De Cooman B.C.* // *J. Alloys Compounds.* 2000. V. 310. P. 405.
25. *Itakura M., Kaburaki H., Yamaguchi M., Okita T.* // *Acta Mater.* 2013. V. 61. P. 6857.

Dynamic deformation aging of body-centered cubic metals by the Snook type mechanism

B. V. Petukhov*

*Shubnikov Institute of Crystallography of Federal Scientific Research Centre “Crystallography and Photonics”
of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119333 Russia*

**e-mail: petukhov@ns.crys.ras.ru*

A model of dynamic interaction of dislocations responsible for the plasticity of crystals with an impurity subsystem for materials with a high potential relief of the crystal lattice (Peierls barriers) is being developed. It is shown that the interaction of impurities with dislocations at nanoscales corresponding to the Snook mechanism causes instability of dislocation motion in a certain velocity range and manifests itself in anomalies of the macroscopic yield strength of crystalline materials.