

# СОДЕРЖАНИЕ

Том 86, номер 7, 2022

## Люминесценция и лазерная физика

- Детекторы излучения на основе нитрида алюминия и оксидов алюминия и кремния  
*Н. Л. Алукер, А. С. Артамонов* 918
- Формирование края собственного поглощения в наноструктурированном порошке диоксида гафния  
*А. О. Шилов, А. С. Вохминцев, А. М. А. Хинайш, И. А. Вайнштейн* 925
- Применение оксидных нелинейных кристаллов в качестве преобразователей частоты в ТГц диапазон  
*Д. М. Лубенко, В. Ф. Лосев, Ю. М. Андреев, Д. М. Ежов* 930
- Генерация ТГц излучения в лазерной плазме, создаваемой фемтосекундным лазерным импульсом  
*Д. М. Лубенко, Е. А. Сандабкин, В. Ф. Лосев* 936
- Изменение спектрального состава второй гармоники в процессе преобразования и усиления чирпированного импульса  
*С. В. Алексеев, В. Ф. Лосев, Д. М. Лубенко, А. Г. Ястремский* 940
- Возбуждение  $\text{Ce, Pr:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  кристаллов сильнооточными пучками электронов и фемтосекундными лазерными импульсами  
*В. И. Барышников, Ю. А. Суханова, Т. А. Колесникова, О. Л. Никонович* 944
- Фотокаталитические свойства нанопорошков оксида цинка, полученных нано- и пикосекундной лазерной абляцией в воздухе  
*О. А. Реутова, В. А. Светличный* 949
- Исследование люминесценции дефектов в алюмоборосиликатных стеклах  
*Е. В. Мальчукова, Е. И. Теруков* 956
- Оптические свойства кристаллов щелочноземельных фторидов и  $\text{CdF}_2$ , активированных ионами хрома  
*А. В. Егранов, Е. А. Раджабов, В. А. Козловский* 962
- Фотолюминесценция урана, возбуждаемая в полосе переноса заряда в необлученных кристаллах  $\text{LiF-UO}_2$   
*Л. И. Щепина, Р. Ю. Шендрик, Е. В. Межова, Н. А. Иванов, Л. И. Ружников* 967
- Полуполярные III-N слои на нано-структурированной кремниевой подложке: технология, люминесценция  
*В. Н. Бессолов, Е. В. Коненкова, С. Д. Коненков, В. Н. Пантелеев* 972
- Анизотропные оптические свойства пленок гексагонального нитрида бора  
*Л. В. Котова, Л. А. Алтынбаев, М. О. Жукова, Б. Т. Хоган, А. Балдычева, М. А. Калитеевский, В. П. Кочерешко* 976
- Деформация полуполярного и полярного нитрида галлия, синтезированного на подложке кремния  
*В. Н. Бессолов, М. Е. Компан, Е. В. Коненкова, С. Н. Родин* 981
- Дальние корреляции в граничных слоях жидкостей  
*Ю. В. Аграфонов, И. С. Петрушин, Д. В. Халаимов* 985
- Влияние режимов теплоотдачи на поле температуры в кристаллах в методе Чохральского  
*К. А. Митин, В. С. Бердников* 989

Лабораторное моделирование системы продольных токов, генерируемых потоком внутри-магнитосферной лазерной плазмы	
<i>А. А. Чибранов, А. Г. Березуцкий, М. А. Ефимов, Ю. П. Захаров, И. Б. Мирошниченко, В. Г. Посух, М. С. Руменских, П. А. Трушин, И. Ф. Шайхисламов</i>	997
Потенциал применения органических и металлополимерных материалов в оптоакустических генераторах ультразвука	
<i>Е. И. Гиришова, Е. П. Микитчук, А. В. Белоновский, К. М. Морозов, М. А. Калитеевский</i>	1001

### **Волновые явления: физика и применения**

Конкретизация срока службы мощного ИК лазерного диода с использованием модели автономного канала генерации	
<i>В. В. Близнюк, В. А. Паршин, А. Г. Ржанов, А. Е. Тарасов</i>	1008
Соотношение теплового и динамического излучений в спин-инжекционном ТГц излучателе	
<i>А. И. Панас, С. Г. Чигарев, Е. А. Вилков, О. А. Бышевский-Конопко, Д. Л. Загорский, И. М. Долуденко</i>	1013
Использование фазовых масок для формирования требуемого пространственного распределения ультразвукового поля	
<i>Д. А. Николаев, С. А. Петросян, С. А. Цысарь, П. Б. Росницкий, О. А. Сапожников</i>	1019
Влияние примесей малой концентрации на генерацию ветровых волн	
<i>О. Н. Мельникова, Ю. Ю. Плаксина, А. В. Уваров, Д. А. Агапова, Д. И. Ильиных</i>	1026
Вычисление многомерных кубатур на последовательностях Соболя	
<i>А. А. Белов, М. А. Тинтул</i>	1031
Асимптотически точные оценки погрешности для экспоненциально сходящихся квадратур	
<i>В. С. Хохлачев, А. А. Белов</i>	1037
Влияние параметра порядка на динамику предельно короткого импульса в оптически анизотропной среде с углеродными нанотрубками	
<i>Н. Н. Конобеева, М. Б. Белоненко</i>	1042
Активные объекты, асимметрия материи, черные дыры и бозон Хиггса во фрактальных системах	
<i>В. С. Абрамов</i>	1047
Люминесцентные свойства наноструктурированного люминофора $Y_2O_3-Eu$	
<i>С. В. Зайцев</i>	1054
Правила оформления публикаций в журнале “Известия РАН. Серия физическая”	1062

# Contents

Vol. 86, No. 7, 2022

## Luminescence and Laser Physics

Radiation detectors based on aluminum nitride, and aluminum and silicon oxides <i>N. L. Aluker, A. S. Artamonov</i>	918
Features of the intrinsic absorption edge in nanostructured hafnia powder <i>A. O. Shilov, A. S. Vokhmintsev, A. M. A. Henaish, I. A. Weinstein</i>	925
Using of the oxide nonlinear crystals as frequency converters at the THz range <i>D. M. Lubenko, V. F. Losev, Yu. M. Andreev, D. M. Ezhov</i>	930
THz radiation generation in a laser plasma of femtosecond pulse <i>D. M. Lubenko, E. A. Sandabkin, V. F. Losev</i>	936
Spectral changes of second harmonic during conversion and amplification of chirped pulse <i>S. V. Alekseev, V. F. Losev, D. M. Lubenko, A. G. Yastremskii</i>	940
Excitation of Ce,Pr:Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> crystals by a high-current electron beams and femtosecond laser pulses <i>V. I. Baryshnikov, Yu. A. Sukhanova, T. A. Kolesnikova, O. L. Nikonovich</i>	944
Photocatalytic properties of zinc oxide nano-powders obtained by nano- and picosecond laser ablation in air <i>O. A. Reutova, V. A. Svetlichnyi</i>	949
Characterization of defects luminescence in aluminoborosilicate glasses <i>E. V. Malchukova, E. I. Terukov</i>	956
Optical properties of alkaline earth fluoride and CdF <sub>2</sub> crystals activated with chromium ions <i>A. V. Egranov, E. A. Radzhabov, V. A. Kozlovsky</i>	962
Photoluminescence of uranium excited in the charge transfer band in unirradiated LiF–UO <sub>2</sub> crystals <i>L. I. Shchepina, R. Yu. Shendrik, E. V. Mezghova, N. A. Ivanov, L. I. Ruzhnikov</i>	967
Semi-polar III-N layers on a nano-structured silicon substrate: the technology, the luminescence <i>V. N. Bessolov, E. V. Konenkova, S. D. Konenkov, V. N. Pantelev</i>	972
Anisotropic optical properties of hexagonal boron nitride films <i>L. V. Kotova, L. A. Altynbaev, M. O. Zhukova, B. T. Hogan, A. Baldycheva, M. A. Kaliteevski, V. P. Kochereshko</i>	976
Deformation of semipolar and polar gallium nitride synthesized on a silicone substrate <i>V. N. Bessolov, M. E. Kompan, E. V. Konenkova, S. N. Rodin</i>	981
Long-range correlations in surface layers of liquids <i>Yu. V. Agrafonov, I. S. Petrushin, D. V. Khalaimov</i>	985
Influence of heat transfer regimes on the temperature field in crystals in the Czochralski process <i>K. A. Mitin, V. S. Berdnikov</i>	989

Laboratory modeling of a field-aligned currents system generated by a flow of inner magnetospheric laser plasma	
<i>A. A. Chibrarov, A. G. Berezutsky, M. A. Efimov, Y. P. Zakharov, I. B. Miroshnichenko, V. G. Posukh, M. S. Rumenskikh, P. A. Trushin, I. F. Shaikhislamov</i>	997
Application of organic and metal-polymer materials in opto-acoustic ultrasonic generators	
<i>E. I. Girshova, A. P. Mikitchuk, A. V. Belonovski, K. M. Morozov, M. A. Kaliteevski</i>	1001

---

### **Wave Phenomena: Physics and Applications**

Specification of the service life of a high-power IR laser diode using the model of an autonomous generation channel	
<i>V. V. Bliznyuk, V. A. Parshin, A. G. Rzhanov, A. E. Tarasov</i>	1008
The ratio of thermal and dynamic radiation in a spin-injection THz emitter	
<i>A. I. Panas, S. G. Chigarev, E. A. Vilkov, O. A. Byshevski-Konopko, D. L. Zagorskiy, I. M. Doludenko</i>	1013
Using phase masks to control the structure of the ultrasound field	
<i>D. A. Nikolaev, S. A. Petrosyan, S. A. Tsysar, P. B. Rosnitsky, O. A. Sapozhnikov</i>	1019
Influence of impurities of low concentration on the generation of wind waves	
<i>O. N. Melnikova, Yu. Yu. Plaksina, A. V. Uvarov, D. A. Agapova, D. I. Ilinykh</i>	1026
Calculation of multidimensional cubatures on Sobol sequences	
<i>A. A. Belov, M. A. Tintul</i>	1031
Asymptotically accurate error estimates for exponentially convergent quadratures	
<i>V. S. Khokhlachev, A. A. Belov</i>	1037

---

Influence of the order parameter on the dynamics of a few-cycle pulse in an anisotropic optical medium with carbon nanotubes	
<i>N. N. Konobeeva, M. B. Belonenko</i>	1042
Active objects, asymmetry of matter, black holes, and Higgs boson in fractal systems	
<i>V. S. Abramov</i>	1047

---

Luminescence properties of nanostructured $Y_2O_3$ -Eu phosphor	
<i>S. V. Zaitsev</i>	1054

---

Instructions for authors	1062
--------------------------	------

---

# **Люминесценция и лазерная физика**

Редактор тематического выпуска  
докт. физ.-мат. наук **Е. Ф. Мартынович**

УДК 535.37:535.34

## ДЕТЕКТОРЫ ИЗЛУЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ И ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И КРЕМНИЯ

© 2022 г. Н. Л. Алукер<sup>1</sup>, \*, А. С. Артамонов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Кемеровский государственный университет”, Кемерово, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, Россия

\*E-mail: naluker@gmail.com

Поступила в редакцию 14.02.2022 г.

После доработки 28.02.2022 г.

Принята к публикации 23.03.2022 г.

Исследованы оптико-физические характеристики оксидных материалов и нитрида алюминия, позволяющие осуществлять целенаправленный подход при выработке критериев оценки дозиметрических перспектив материалов. Предложено использование серийных оксидных термолюминесцентных детекторов и керамических материалов на основе AlN и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в дозиметрии слабо проникающих излучений высокой интенсивности.

DOI: 10.31857/S0367676522070067

### ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе оксидов кремния и алюминия относятся к радиационно-стойким материалам, имеют широкие запрещенные зоны ~9 эВ, многообразное техническое и бытовое применение, широко распространены в окружающей среде. Нитрид алюминия — довольно широко зонный материал (6.2 эВ), является в настоящее время одним из наиболее перспективных материалов в электронике.

Энергии смещения ионов алюминия, кремния и кислорода в междоузлия велики, поэтому их облучение ионизирующим излучением (ИИ) ниже пороговых энергий не приводит к созданию стабильных собственных дефектов в регулярной решетке, что обуславливает их радиационную стойкость [1, 2]. Возбуждение электронной подсистемы при ионизирующем воздействии, несомненно, осуществляется, приводя к созданию нестабильных, не разделенных пар дефектов релаксирующих, с восстановлением регулярных узлов решетки. В щелочно-галогидных кристаллах (ЩГК), благодаря автолокализации дырочной компоненты пары в виде V<sub>k</sub> центра, осуществляется разделение и стабилизация в решетке дефектов, созданных за счет электронных возбуждений [2].

Однако многие оксидные материалы хорошо люминесцируют под воздействием света и ионизирующих излучений и на основе этих материалов изготовлены эффективные высокочувствительные термолюминесцентные (ТЛ) детекторы

ИИ [3–8]. Это означает, что возбуждение видоизменяет существующую в материале дефектную и примесную структуру, а люминесцентная считка позволяет фиксировать эти изменения на уровне очень незначительных дозовых воздействий ~2 мкГр (ТЛД-500 (αAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)) [5, 6]. Линейный характер термолюминесцентного отклика сохраняется в очень широком диапазоне доз до 2 кГр (ТЛД-К (SiO<sub>2</sub>)) [7, 8]. Обеспечение блестящих дозиметрических характеристик материалов выполняется за счет специальных условий синтеза, предусматривающих создание в материалах больших концентраций устойчивых ростовых дефектов в виде кислородных вакансий в разных зарядовых состояниях [3, 5, 6]. При нагреве кристалла в восстановительных условиях в присутствии углерода обеспечивается диффундирование атомов решеточного кислорода в газовую фазу, создавая дефицит кислорода в анионной подрешетке с образованием вакансий V<sub>o</sub><sup>++</sup>, которые захватив электроны, становятся стабильными центрами F-типа. Созданные таким путем F-центры устойчивы до температуры 1600 К. В спектре термолюминесценции (рекомбинационный процесс) при 450 К (глубина ловушки ~1.1 эВ) проявляется внутрицентровая люминесценция F и F<sup>+</sup> центров. Следовательно, возбуждение внутрицентральной люминесценции осуществляется в рекомбинационном процессе при термическом размо- раживании ловушек (~1.1 эВ), как дырочной, так и электронной природы, т.к. сами центры явля-

ются глубокими ловушками и при такой температуре стабильны. Наличие эффективной ТЛ детекторных материалов при облучении энергиями существенно более низкими, чем пороговые и светом свидетельствует о том, что после облучения они переходят в новое метастабильное состояние, обусловленное перезарядкой существующих в решетке ростовых и примесных дефектов. Примеси играют, скорее, второстепенную роль (роль компенсаторов заряда) в этих процессах, так как конечным этапом рекомбинационного взаимодействия в ТЛ является возбуждение и внутрицентровая люминесценция собственных дефектов анионной природы F и F<sup>+</sup>-центров. Однако ряд примесей с переменной валентностью (Cr, Mn, Ce и др.) обладающих люминесценцией в нужном временном диапазоне также, зачастую, вносят вклад в формирование ТЛ сигнала.

Проведенные в работе исследования материалов на основе оксидов и нитрида кремния имели практическую цель, а именно, оценку возможности применения исследованных материалов, для регистрации слабо проникающего излучения, в том числе высокой плотности и интенсивности, с необходимой минимизацией размеров детекторов до приемлемого минимума и подбору материалов подложек для них. Важно, что исследованные материалы обладают физико-химическими характеристиками эквивалентными материалам микроэлектроники и серийно выпускаются.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. МЕТОДЫ И ОБРАЗЦЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### *Методы исследования*

Исследование спектров оптического поглощения проводилось в спектральном диапазоне 190–3000 нм (Shimadzu-1700 и Shimadzu-3600 с интегрирующей сферой для измерения рассеяния), спектров возбуждения, люминесценции, кинетики люминесценции при фотовозбуждении микросекундными импульсами (Флюорат-02-Панорама). Для ТЛ исследований использовался прибор ДТУ-01М, обеспечивающего регистрацию сигнала в температурном диапазоне до 450°C с возможностью изменения скорости нагрева от 1 до 20°C/с и ДВГ-2ТМ. Для облучения материалов небольшими дозами подпороговых энергий использовался импульсный рентгеновский аппарат АРИНА с максимальной энергией 250 кэВ; для облучения в области доз >0.1 кГр –  $\gamma$ -излучение <sup>60</sup>Со (установка РХМ- $\gamma$ -20). В качестве источника ультрафиолета была использована ртутная газоразрядная лампа низкого давления с кварцевой колбой (ОУФД-01), диапазон излучения от 205 до 315 нм, максимум на 253.7 нм. Элементный состав, оценивался с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM – 6390 LV с

энерго дисперсионным анализатором JED 2300. С помощью микроскопа получены также фото поверхностей образцов. Для оценки структурных характеристик керамики использовался порошковый рентгеновский дифрактометр Bruker D8 Advance A25, рентгеновское излучение CuK $\alpha$  (40 кВ на 40 мА),  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ , Ni-фильтр на вторичном пучке. Для анализа использован банк данных рентгенограмм соединений PDF-2 и литературные данные [9].

### *Образцы для исследования*

Объектами исследования были образцы  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: монокристаллические детекторы ТЛД-500, чистые и легированные примесями монокристаллы, а также порошкообразные и керамические образцы. В качестве объектов исследования монокристаллического и аморфного SiO<sub>2</sub> изучались: термолюминесцентные детекторы ТЛД-К (натрий силикатная стеклокерамика); образцы стекла не обладающие ТЛ сигналом (формально с аналогичным элементным составом, но другой технологией синтеза); образцы монокристаллов кварца. В качестве образцов исследования нитридов исследовались серийно выпускаемые подложки из керамического AlN китайского производства.

Для исследования термолюминесценции керамики из керамических пластин методом лазерной резки были подготовлены образцы (детекторы) размером 3 × 3 мм, соответствующие размерам и толщине (0.5 мм) детекторов ТЛД-К. Детектор ТЛД-500 отличался по размерам: диаметр 5 мм, толщина 1 мм, и имел более высокую прозрачность (монокристалл со шлифованной поверхностью). Для сравнения чувствительностей материалов к воздействию излучения интенсивности сигнала в максимуме ТЛ приводились к массе детекторов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### *Структура и чистота образцов*

В пределах точности метода керамика AlN является однофазным соединением со структурой вюрцита, с высокой степенью монокристалличности и незначительным возможным присутствием других фаз (оксида алюминия, алюмоитриевого граната и др.) (рис. 1а). Керамика из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не полностью соответствует рефлексам монокристалла  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и, по-видимому, содержит другие фазы корунда (рис. 1б). По результатам качественного рентгеноспектрального анализа образцы керамики AlN и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> содержат микропримеси Y (до 10<sup>-1</sup>% в AlN), Ca, K, Cu, Fe, Mn, Cr, Ti (10<sup>-2</sup>–10<sup>-4</sup>%).

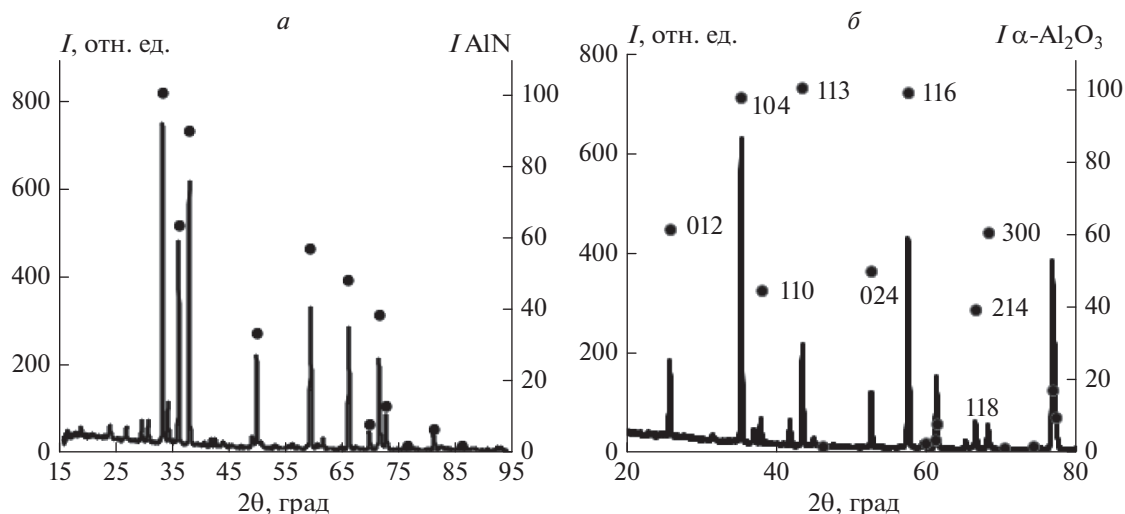


Рис. 1. Дифрактограммы керамических подложек: AlN (а);  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (б). Точками отмечены рефлексы монокристаллов AlN со структурой вюрцита (а) и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (б).

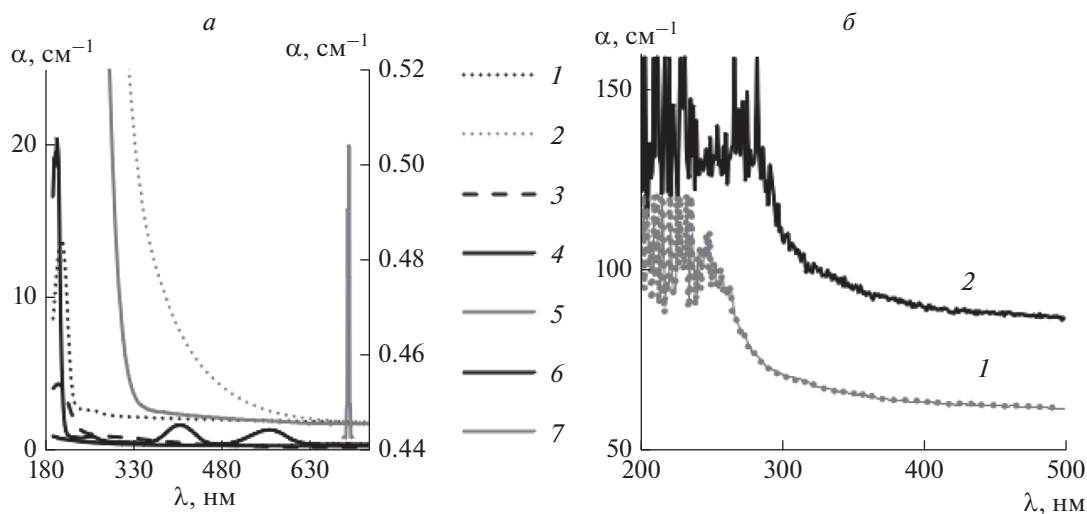


Рис. 2. Спектры поглощения: чистых и легированных монокристаллов оксидов алюминия, стекла и полированных детекторов ТЛД-К и ТЛД-500 (1 – ТЛД-500, 2 – ТЛД-К, 3 –  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ , 4 –  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$ , 5 – стекло, 6 –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 7 –  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$ , правая ось (а); керамических подложек AlN (1) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2) (б).

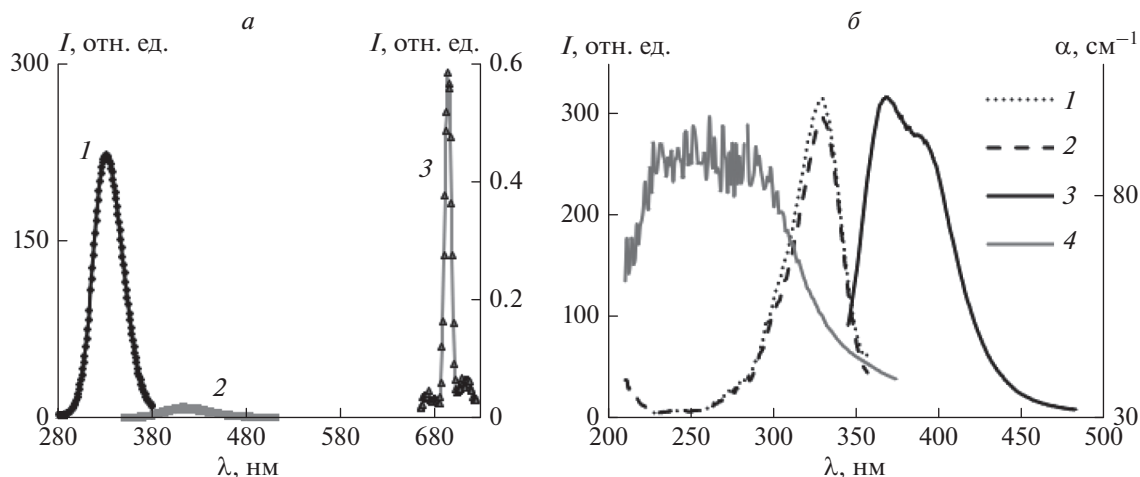
Детекторные материалы также достаточно “грязные”. На поверхности детекторов ТЛД-К и ТЛД-500 имеется множество образований большей и меньшей плотности. Коагулянты меньшей плотности содержат большое количество углерода. Коагулянты большей плотности, металлической природы. Основная масса примесей сосредоточена не в регулярной решетке, а в коагулянтах.

#### Спектры поглощения

В спектрах поглощения детекторов и керамик наблюдается сильная экстинкция во всей види-

мой области спектра, обусловленная рассеянием на включениях микронного размера (рис. 2). Анионные дефекты в виде  $F^-$  – 6.2 эВ (~200 нм) и  $F^+$  – 4.8 эВ (~260 нм) центров надежно фиксируются в спектре поглощения детектора ТЛД-500. Условно чистый кристалл  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  прозрачен. В примесных монокристаллах фиксируется поглощение примесных центров, наиболее ярко проявляется поглощение  $\text{Cr}^{3+}$ . Поглощение материала детектора ТЛД-К обусловлено его натрий-силикатной основой. Край поглощения ~4.1 эВ 300 нм (рис. 2а). Керамики также имеют сильное поглощение при длинах волн <4.4 эВ (280 нм) (рис. 2б).





**Рис. 3.** Наблюдаемая люминесценция: детектора ТЛД-500 при фотовозбуждении микросекундными импульсами и оптимальных условиях регистрации (1 –  $F^+$  центр, 2 – F центр, 3 – Cr) (а); спектры возбуждения люминесценции 370 (1), 390 нм (2) и люминесценция при возбуждении 330 нм (3) детектора ТЛД-К при задержке строба 0.95 мкс и длительности стробирования 4.95 мкс, спектр поглощения (4) (б).

### Спектры люминесценции оксидов

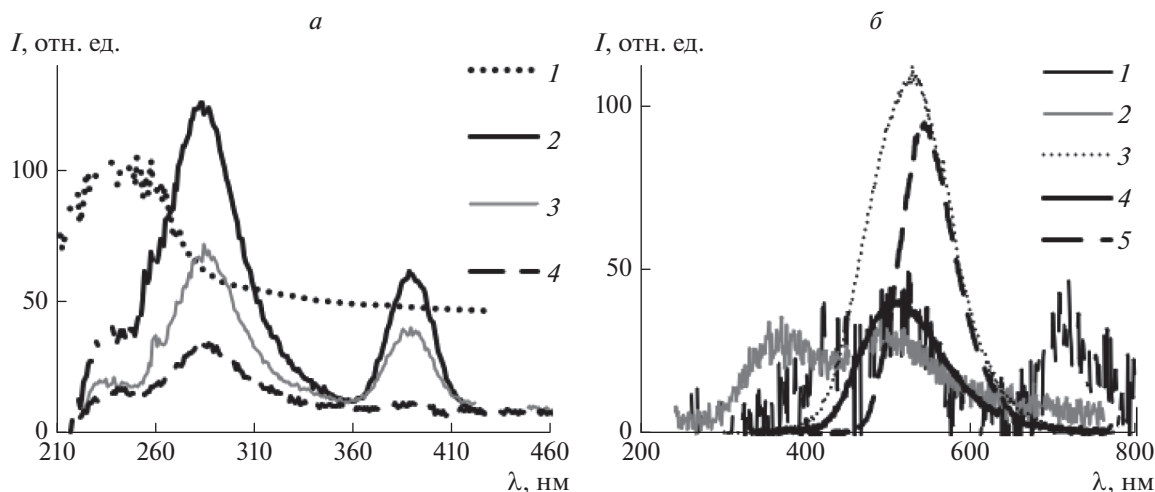
Спектры рентгено-, фото- и термолюминесценции анион-дефектного  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  хорошо изучены [3, 5, 6], в них доминирует люминесценция анионных вакансий в разных зарядовых состояниях. Это длительная люминесценция триплетно возбужденного F центра ( $I_{\max} \sim 3.02$  эВ (410 нм),  $\tau \sim 36$  мс) и свечение, связанное с внутрицентровым переходом синглетно возбужденного  $F^+$  центра ( $I_{\max} \sim 3.76$  эВ (330 нм),  $\tau \sim$  несколько нс). В поглощении и возбуждении F центра надежно выявлена полоса в области 6.3–5.9 эВ (197–210 нм) (рис. 2а). Полосы с максимумами 5.9 (210 нм), 5.4 (230 нм) и 4.77 эВ (260 нм) приписывают возбуждению  $F^+$  центра [5, 6]. В рентгенолюминесценции присутствует быстрая излучательная рекомбинацией электронов с  $F^+ \sim 3.26$  эВ (380 нм). Она наблюдается и в люминесценции условно чистых кристаллов (слабая) и после их облучения нейтронами. Очень близкая по характеристикам люминесценция присуща и чистым монокристаллам кварца. Синглетный возбужденный уровень F центра находится вблизи дна зоны проводимости, что обеспечивает возможность ионизации центра, созданию экситона на дефекте, обеспечивающего возбуждение триплетного состояния с последующей внутрицентральной длительной люминесценцией.

Уровни возбужденных состояний (триплетно-возбужденного F центра и синглетно-возбужденного  $F^+$  центра) по нашим оценкам совпадают, что обеспечивает конверсию  $F \rightarrow F^+$ . Аналогичная ситуация, вероятно осуществляется и с конверсией  $F^+ \rightarrow V_0^{++}$ .

Примеси при высокотемпературном синтезе в восстановительной среде могут выступать в роли компенсаторов для формирования стабильных при комнатной температуре дефектов, а ряд примесей с переменной валентностью (Cr, Ti, Mn, Y, возможно Sr, Ce и др. PЗ), проявляться в люминесценции оксидов. В анион дефектном ТЛД-500 надежно идентифицирована люминесценция, связанная с примесью  $\text{Cr}^{3+} \sim 1.79$  эВ (693 нм), длительность  $\sim 3.5$  мс. На рис. 3а приведена люминесценция F,  $F^+$  и  $\text{Cr}^{3+}$  центров в ТЛД-500, наблюдаемая в разных временных окнах при фотовозбуждении микросекундными импульсами. Разные временные окна исследования люминесценции позволяют выделить довольно большое число люминесцирующих примесных центров, которые могут проявиться в формировании ТЛ сигнала. Так в хроматографическом порошке корунда и корундовой керамике кроме хрома появляется люминесценция, связанная с примесью марганца и, возможно, титана и железа. Типичной для объемных аниондефектных кристаллов люминесценции F и  $F^+$  центров в порошковом материале и керамике не зафиксировано [10].

Спектр поглощения, быстрой люминесценции ТЛД-К и ее возбуждения приведен на рис. 3б. Это перекрывающиеся полосы люминесценции с максимумами  $\sim 370$  и 390 нм, возбуждаемые при 330 нм. Длинноволновая длительная люминесценция в детекторе ТЛД-К предположительно связана с Ti, Mn, возможно Sr и Ce [11].

Анионные вакансии в разных зарядовых состояниях и примеси с переменной валентностью в дозиметрическом  $\text{SiO}_2$ , как и в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , на наш взгляд играют основополагающую роль в формировании термолюминесцентного сигнала. Цен-



**Рис. 4.** Спектры поглощения, возбуждения и люминесценции керамики AlN: поглощение ( $I$ ) и возбуждение люминесценции разных длин волн 510 (2), 520 (3), 480 нм (4) (а); люминесценция, возбуждаемая светом разных длин волн (1 – 210, 2 – 230, 3 – 300, 4 – 323, 5 – 390 нм) (б).

тры, образованные кислородными вакансиями, являются определяющими в формировании оптических и люминесцентных свойств целого ряда оксидов ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$  и др).

#### Люминесценция нитрида алюминия

В керамике AlN наблюдается быстрая, но довольно слабая люминесценция (330 нм). Она возбуждается на краю поглощения и может быть обусловлена присутствием фазы оксида алюминия в нитриде (рис. 4). В быстрой люминесценции, по-видимому, проявляются вакансии анионной подрешетки и кислородные центры [12, 13]. В спектре интенсивной длительной люминесценции AlN при длительности стробирования 1000 мкс при разных возбуждениях выделяется область 2.6–2.2 эВ (480–560 нм) (рис. 4б). Спектры возбуждения люминесценции в этой области приведены на рис. 4а. На наш взгляд люминесценция может быть обусловлена, присутствием марганца.

Следует отметить высокий выход и перспективную, для создания белых светодиодов, область фотолюминесценции AlN.

#### Термолюминесценция

Термолюминесценция (ТЛ) детекторов ТЛД-К и ТЛД-500 очень похожи. Основные дозиметрические пики находятся при  $\sim 165^\circ\text{C}$  в ТЛД-К и  $\sim 175^\circ\text{C}$  в ТЛД-500. Полуширины пиков сравнимы. Чувствительности материалов на единицу массы отличаются  $\sim$  в 5 раз в пользу детектора ТЛД-500. Анион-дефектный  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  кроме чувствительности к ионизирующему излучению

(ИИ) обладает сильной чувствительностью к свету, что не желательно для дозиметрии ИИ.

В слабом ТЛ сигнале керамического  $\text{Al}_2\text{O}_3$  наблюдаются три, сравнимых по интенсивности, максимума при 175, 250 и  $350^\circ\text{C}$ . Чувствительность к ИИ в 250 раз ниже монокристаллического аниондефектного корунда. Чувствительность к УФ свету сопоставима с чувствительностью к свету детектора ТЛД-К, что обусловлено сильным поглощением в УФ области. Наличие нескольких пиков на кривой ТЛ, не очень высокая чувствительность к свету и ИИ может характеризовать материал как не обладающий перспективами в качестве ТЛ детектора, но перспективный в качестве подложки для создания детекторов для регистрации слабо проникающего ИИ. Преимуществом является обеспечение электронного равновесия, т.к. эффективный атомный номер  $Z_{\text{эф}}$  соответствует  $Z_{\text{эф}}$  материалов микроэлектроники и детекторному материалу.

Очень интересной оказалась ТЛ образцов детекторов из AlN керамики [14, 15]. Они обладают чрезвычайно высокой чувствительностью как к воздействию УФ света, так и воздействию радиации. Пик ТЛ очень широкий со смещением максимума от 200 до  $300^\circ\text{C}$ , в зависимости от времени регистрации после облучения. Сразу после облучения чувствительность выше, чем чувствительность детекторного материала ТЛД-500 в 6–7 раз, однако уже в течение дней после облучения она падает в 7–10 раз, т.е. наблюдается значительный фединг ТЛ сигнала. При этом за счет высвечивания низкотемпературной части кривой наблюдается значительный сдвиг максимума ТЛ в высокотемпературную область (рис. 5). При работе с одинаковой выдержкой после облучения ТЛ AlN

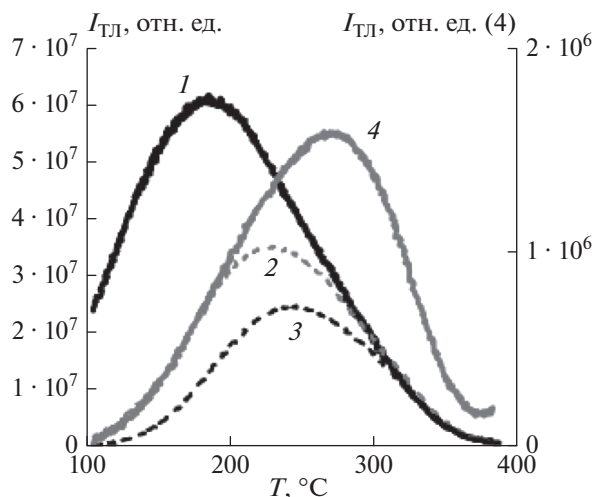


Рис. 5. Термостимулированная люминесценция детекторов из керамики AlN после облучения светом (1, 2, 3) и ИИ (4), 1 — измерение в течение 10 мин после облучения, 2 — через день, 3 — через 3 дня, 4 — через неделю.

керамики хорошо воспроизводима. Линейность ТЛ отклика на дозу облучения выполняется до доз 500 Гр и возможно выше (требует дополнительных исследований). При изменении скорости нагрева изменение интенсивности ТЛ пропорциональное скорости нагрева в диапазоне скоростей 1–10°C/с.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Серийно выпускаемый керамический материал AlN является перспективным для дозиметрии как ионизирующих, так и фото воздействий. В обоих случаях после облучения наблюдается значительный фединг сигнала ТЛ и сдвиг максимума ТЛ. Однако воспроизводимость сигнала после облучения, измеряемая при одинаковом временном зазоре после облучения, позволяющая осуществлять градуировку детектора с учетом фединга. При измерении в течение минут после облучения чувствительность к облучению, как светом, так и ИИ превосходит чувствительность материала детектора ТЛД-500 в 5 раз, ТЛД-К в 25 раз, а ТЛД-100 (LiF) в 80 раз. За неделю после облучения происходит десятикратное падение сигнала ТСЛ за счет высвечивания низкотемпературной части пика, удельная чувствительности к радиации становится ниже чувствительности ТЛД-500, однако превосходит чувствительность ТЛД-К и ТЛД-100. Несомненный интерес представляет обнаруженный нами эффект металлизации поверхности, под действием лазерной обработки материала. Этот эффект может быть использован в качестве метки при контроле слабо проникающего излучения, когда важно фиксировать сторону облучения.

Люминесцентные характеристики нитрида алюминия подразумевают нетривиальный механизм его фото- и термолюминесценции с наличием в объекте зоны ловушек с близкими энергиями активации. Высока вероятность того, что люминесцирует сложный молекулярный центр, обладающий колебательной структурой, с длительной релаксацией к стабильному состоянию. Таким центром, на наш взгляд, может быть центр типа  $MnO_4^-$ , проявляющийся в фотолюминесценции.

Высокая чувствительность, хорошая воспроизводимость в партии детекторов, изготовленных из одной серийной подложки, возможность многократного использования при стандартном отжиге, линейность дозового отклика в широком диапазоне доз делает материал стандартных керамических подложек AlN весьма перспективным для дозиметрии излучений. Наличие сильного фединга накладывает определенные ограничения на использование материала. Он не может быть применен для накопительного контроля фоновой радиации, но при соответствующей градуировке является отличным высокочувствительным детектором для быстрой оценки дозы облучения сразу после облучения. Высокая интенсивность и большая полуширина пика при измерении в течение минут после облучения обеспечивают высокий выход люминесценции ~10%, что является рекордным для ТЛ (выходы ТЛ наиболее чувствительных детекторов не превышают 1%). Высокий выход ФЛ в микросекундном диапазоне в области 480–560 нм делает материал перспективным для изготовления светодиодов.

В качестве материалов для изготовления детекторов размером десятка микрон для регистрации высокоинтенсивных слабо проникающих излучений более перспективен материал на основе  $SiO_2$ , используемый для изготовления детекторов ТЛД-К, в специальных экспериментах возможно применение керамики AlN. В качестве подложки для них может быть использована корундовая керамика.

Вопрос о том, какие дефекты размораживаются в основном дозиметрическом пике ТЛ детекторов и обеспечивают уникальную термоактивность рассмотренных материалов до сих пор является предметом исследований [16–18]. Несомненна роль примесей (Li, Na, K, H, Mg) как компенсаторов заряда, изоморфно вошедших в кристалл примесей, например Al в стекло и др. При нагреве ионы компенсаторы приобретают подвижность, и теряют связь с центром. Вероятно, именно размораживание скомпенсированных центров при 450 К приводит к появлению свободных электронов и дырок, комбинация которых обеспечивает возбуждение и перезарядку стабильных при этой температуре F-центров, приводя к их внутрицентральной люминесценции.

Концентрация активных центров в этом процессе практически не меняется. Отжиг ~ до 700 К возвращает систему в первоначальное (до облучения) метастабильное состояние.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Луцкич Ч.Б., Луцкич А.Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. М.: Наука, 1989. 264 с.
2. Алукер Э.Д., Гаврилов В.В., Дейч Р.Г., Чернов С.А. Быстропротекающие радиационно-стимулированные процессы в щелочно-галоидных кристаллах. Рига: Зинатне, 1987. 183 с.
3. Akselrod M.S., Kortov V.S., Kravetsky D.J., Gotlib V.I. // Radiat. Prot. Dosim. 1990. V. 32. No. 1. P. 15.
4. Алукер Н.Л., Алукер Э.Д. Рабочее вещество для термолюминесцентного дозиметра ионизирующих излучений. Патент РФ № 2108598, кл. G01T1/11, C09K11/08. 1998.
5. Кортов В.С., Сурдо А.И., Шарафутдинов Ф.Ф. // ЖТФ. 1997. Т. 67. № 7. С. 72; Kortov V.S., Syurdo A.I., Sharafutdinov F.F. // Tech. Phys. 1997. V. 42. No. 7. P. 783.
6. Kortov V.S., Pustovarov V.A., Shtang T.V. // Radiat. Meas. 2016. V. 85. P. 51.
7. Алукер Н.Л., Суздальцева Я.М., Herrmann M., Дупленова А.С. // Приборы и техн. экспер. 2016. № 5. С. 115; Aluker N.L., Suzdaltseva J.M., Herrmann M., Dulepova A.S. // Instrum. Exp. Tech. 2016. V. 59. No. 5. P. 733.
8. Алукер Н.Л., Артамонов А.С., Herrmann M.E. // Приборы и техн. экспер. 2021. № 3. С. 98; Aluker N.L., Artamonov A.S., Herrmann M.E. // Instrum. Exp. Tech. 2021. V. 64. No. 3. P. 437.
9. Xu Y.N., Ching W.Y. // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. No. 7. P. 4335.
10. Кортов В.С., Нукифоров С.В. // Наносист. Наноматер. Нанотехнол. 2011. Т. 9. № 1. С. 41.
11. Zhang G., Cui Q., Liu G. // Opt. Mater. 2016. V. 53. P. 214.
12. Bi Z.X., Zheng Y.D., Zhang R. et al. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2004. V. 15. No. 5. P. 317.
13. Tanaka S., Hu Q., Grishmanov V., Yoneoka T. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. 1998. V. 141. No. 1–4. P. 547.
14. Trinkler L., Bøtter-Jensen L., Christensen P., Berzina B. // Radiat. Meas. 2001. V. 33. No. 5. P. 731.
15. Trinkler L., Berzina B., Kasjan D., Chen L.-Ch. // Radiat. Meas. 2008. V. 43. No. 2-6. P. 231.
16. Kotomin E.A., Kuzovkov V.N., Popov A.I., Vila R. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. 2016. V. 374. P. 107.
17. Farouk S., Gad A., Al-Azab H. et al. // Radiat. Phys. Chem. 2021. V. 181. Art. No. 109333.
18. Tillner N., Frankerl C., Nippert F. et al. // Phys. Stat. Sol. B. 2020. V. 257. No. 12. Art. No. 2000278.

### Radiation detectors based on aluminum nitride, and aluminum and silicon oxides

N. L. Aluker<sup>a, \*</sup>, A. S. Artamonov<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Kemerovo State University, Kemerovo, 650000 Russia

<sup>b</sup> National Research Nuclear University MEPHI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409 Russia

\*e-mail: naluker@gmail.com

The optical-physical characteristics of oxide materials and aluminum nitride have been investigated, allowing a targeted approach to the development of criteria for assessing the dosimetric prospects of materials. It is proposed to use serial oxide thermoluminescent detectors and ceramic materials based on AlN and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the dosimetry of low-penetrating high-intensity radiation.

УДК 538.958

## ФОРМИРОВАНИЕ КРАЯ СОБСТВЕННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ В НАНОСТРУКТУРИРОВАННОМ ПОРОШКЕ ДИОКСИДА ГАФНИЯ

© 2022 г. А. О. Шилов<sup>1</sup>, А. С. Вохминцев<sup>1</sup>, А. М. А. Хинайш<sup>1, 2</sup>, И. А. Вайнштейн<sup>1, 3, \*</sup>

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

<sup>2</sup>Университет Танты, Танта, Египет

<sup>3</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
“Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук”, Екатеринбург, Россия

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

Поступила в редакцию 14.02.2022 г.

После доработки 28.02.2022 г.

Принята к публикации 23.03.2022 г.

Исследованы спектры диффузного отражения при комнатной температуре для наноструктурированного порошка  $\text{HfO}_2$  с моноклинной кристаллической структурой. С использованием формализма Кубелки–Мунка проанализированы особенности оптического края собственного поглощения. Установлено, что наблюдаемые спектральные зависимости формируются с участием разрешенных межзонных переходов различного типа. Получены оценки для значений ширины прямой и непрямой запрещенных зон – 5.61 и 5.31 эВ, соответственно.

DOI: 10.31857/S0367676522070274

### ВВЕДЕНИЕ

Большой исследовательский интерес к диоксиду гафния в настоящее время обусловлен его выдающимися оптическими, механическими и различными физико-химическими свойствами [1–3]. Данный материал является перспективным с точки зрения производства оптических покрытий, рассматривается как замена  $\text{SiO}_2$  для затворов при производстве КМОП-транзисторов и при разработке современной элементной базы для наноэлектроники нового поколения [3, 4]. Благодаря высокой плотности и большой атомной массе наноструктурированный диоксид гафния может быть использован также в качестве радиационно-стойких сцинтилляционных сред и твердотельных матриц для эффективного легирования редкоземельными элементами [5, 6].

Известно, что оптические свойства твердых тел существенно зависят от фазового состава и содержания дефектов различной природы. Синтез монокристаллов  $\text{HfO}_2$ , как модельных структур для изучения их фундаментальных физических свойств, является трудной технической задачей, в частности, ввиду высокой температуры плавления и др. На сегодня лишь в одной работе были проанализированы оптические характеристики для такого монокристаллического объекта с моноклинной решеткой [7]. Тем не менее до-

ступными для анализа спектральных особенностей являются различные порошки диоксида гафния с высокой степенью чистоты (99.9%) [8]. В ряде работ [5, 9] методами атомно-слоевого осаждения и магнетронного распыления были также синтезированы тонкие пленки  $\text{HfO}_2$  на кварцевых и кремниевых подложках. Как правило, полученные таким образом низкоразмерные структуры являются аморфными и кристаллизуются только после высокотемпературного отжига. Данная работа посвящена особенностям формирования оптических свойств наноструктурированного порошка  $\text{HfO}_2$  с моноклинной кристаллической фазой в рамках исследования спектров диффузного отражения при комнатной температуре.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Был исследован микрокристаллический порошок диоксида гафния марки ГФО-1 (ТУ 48-4-201-72). Согласно предоставленным производителем данным масс-спектрального анализа исследуемый порошок содержит 99.9%  $\text{HfO}_2$ , примесь Zr не превышает 0.1%, а примеси других элементов <0.01%.

Изображения исследуемого порошка были получены с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Carl Zeiss SIGMA VP

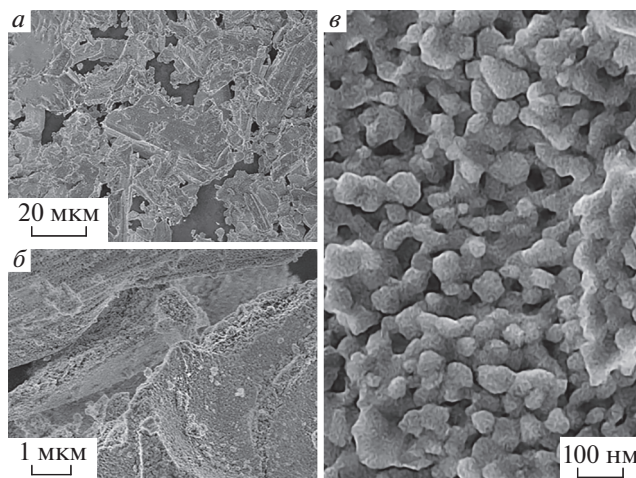


Рис. 1. Снимки СЭМ для исследуемого нанопорошка  $\text{HfO}_2$  при разных увеличениях.

с модулем Oxford Instruments X-Max 80 для энергодисперсионного анализа химического состава.

Регистрация спектров диффузного отражения при комнатной температуре в диапазоне 210–850 нм с шагом 0.1 нм выполнена с использованием двухлучевого спектрофотометра SHIMADZU UV-2450 и интегрирующей сферы ISR-2200, в качестве эталона абсолютно белого тела применялся сульфат бария.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены снимки СЭМ исследуемого образца. Согласно полученным данным (рис. 1а и 1б), порошок состоит из отдельных микрочастиц размером  $d = 10\text{--}400$  мкм. При увеличении (рис. 1в) видно, что указанные зерна, в свою очередь, являются наноструктурированными, поскольку состоят из более мелких частиц, для которых  $d = 40\text{--}220$  нм. Анализ химического состава выявил  $32 \pm 2$  ат. % гафния и  $68 \pm 2$  ат. % кислорода в образце, полученное соотношение в рамках экспериментальной погрешности является стехиометрическим. Примеси тяжелых элементов не обнаружены.

В спектрах диффузного отражения, представленных на рис. 2, для видимого и ближнего ИК диапазонов коэффициент диффузного отражения  $R$  превышает 95%. В интервале длин волн  $\lambda < 400$  нм наблюдается уменьшение отражения с локальным спектральным максимумом вблизи 240 нм. В области  $\lambda < 240$  нм происходит резкий спад, который может быть обусловлен оптическими переходами вблизи края собственного поглощения.

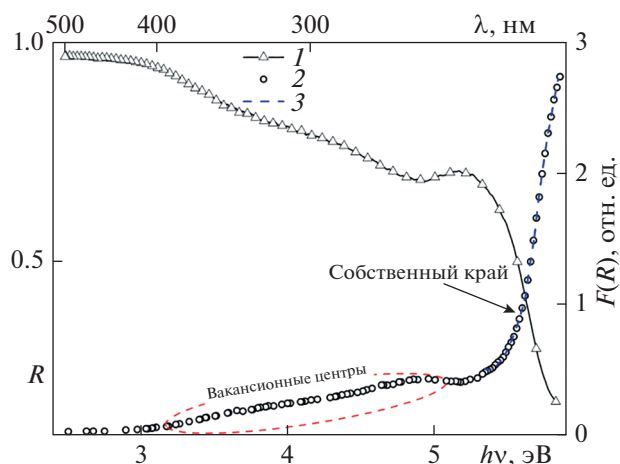


Рис. 2. Измеренный спектр диффузного отражения (треугольные символы, 1) и спектр ОП (круглые символы, 2), построенный с использованием формализма Кубелки–Мунка. Синей пунктирной линией показана аппроксимация спектра ОП с использованием системы выражений (3).

Спектр диффузного отражения, измеренный при комнатной температуре, был проанализирован с использованием функции Кубелки–Мунка  $F(R)$  [10]:

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

где  $\alpha$  – коэффициент оптического поглощения (ОП),  $\text{см}^{-1}$ . Полученный спектр ОП представлен на рис. 2 (круглые символы, 2). Отметим, что рост поглощения при энергии фотонов  $h\nu > 3.5$  эВ может быть связан с кислород-дефицитными центрами [4, 11, 12]. Согласно расчетам, кислородные вакансии в различных зарядовых состояниях создают дополнительные энергетические уровни в запрещенной зоне, оптические переходы с участием которых формируют спектральные особенности в спектре ОП [13, 14]. Кроме того, наблюдаемое поглощение в области 4.8–5.3 эВ может быть обусловлено процессами образования и безизлучательного распада зарядовых возбуждений, включая автолокализованные и связанные на дефектах экситоны, в  $\text{HfO}_2$  при комнатной температуре [5, 15]. Резкий рост поглощения для  $h\nu > 5.5$  эВ соответствует области собственного края, что характерно для моноклинной фазы диоксида гафния [2, 5, 7, 16–21].

Для оценки ширины запрещенной зоны  $E_g$  было использовано построение Тауца для различных типов оптических переходов [12, 22]:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^n, \quad (2)$$

где  $B$  – размерная константа;  $n$  – показатель степени, зависящий от типа оптического перехода.

На рис. 3 приведены рассчитанные зависимости в координатах Тауца для  $n = 1/2$  (круглые символы, 2) и  $n = 2$  (квадратные символы, 1), которые характеризуют прямые и не прямые разрешенные межзонные переходы, соответственно. Экстраполяция линейных участков полученных кривых до пересечения с осью абсцисс позволяет оценить ширину не прямой  $5.31 \pm 0.05$  эВ и прямой  $5.61 \pm 0.05$  эВ запрещенных зон. Отметим, что в области  $h\nu < 5.68$  эВ доминируют не прямые разрешенные переходы, в интервале  $5.68$  эВ  $< h\nu < 5.76$  эВ спектр ОП в области края собственного поглощения формируется и прямыми, и непрямыми переходами, а для  $h\nu > 5.76$  эВ реализуются главным образом прямые разрешенные переходы.

На рис. 2 исследуемый спектр ОП представлен в обычных координатах и показана его аппроксимация во всем диапазоне энергий фотонов с учетом доминирования того или иного типа оптических переходов:

$$\alpha = \begin{cases} \frac{A_i}{h\nu} (h\nu - E_{gi})^2, & h < E_1 \text{ не прямые переходы} \\ \frac{B_i}{h\nu} (h\nu - E_{gi})^2 + \frac{B_d}{h\nu} (h\nu - E_{gd})^{\frac{1}{2}}, & E_1 < h\nu < E_2 \text{ смешан. реализация} \\ \frac{C_d}{h\nu} (h\nu - E_{gd})^{\frac{1}{2}}, & h\nu > E_2 \text{ прямые переходы,} \end{cases} \quad (3)$$

где  $A_i, B_i, B_d, C_d$  – соответствующие размерные константы;  $E_1$  и  $E_2$  – границы энергетических диапазонов, в пределах которых реализуются различные типы переходов и применимы соответствующие выражения

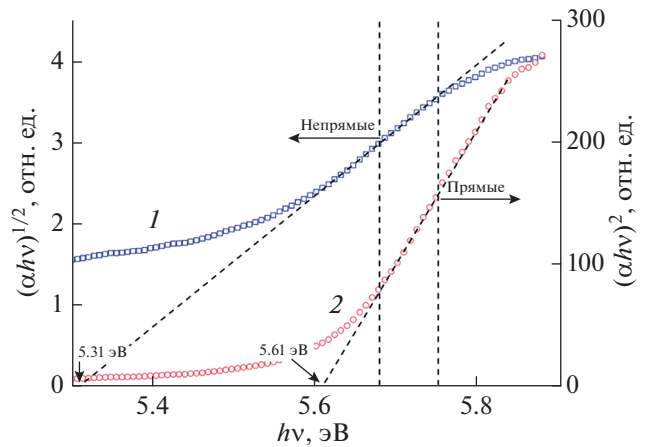


Рис. 3. Определение ширины запрещенной зоны в исследуемом нанопорошке  $\text{HfO}_2$ . Квадратные символы (1) – построение в координатах Тауца для не прямых межзонных переходов; круглые символы (2) – построение в координатах Тауца для прямых межзонных переходов; внутри области, ограниченной пунктирными линиями, наблюдается одновременная реализация прямых и не прямых оптических переходов.

Согласно выполненным расчетам получены значения  $E_1 = 5.61$  эВ и  $E_2 = 5.68$  эВ. Кроме того, в ходе аппроксимации были рассчитаны величины  $E_{gd} = 5.36 \pm 0.05$  эВ (не прямая запрещенная зона) и  $E_{gd} = 5.61 \pm 0.05$  эВ (прямая запрещенная зона). Отметим, что все количественные оценки находятся в отличном согласии с данными построения Тауца.

В табл. 1 для сравнения представлены независимые данные для ширины запрещенной зоны в структурах  $\text{HfO}_2$  с различной морфологией. Сделанные нами оценки величин вполне соответствуют приведенным значениям. Можно утверждать, что для наноструктурированного порошка с микроагломератами частиц размером 40–220 нм

Таблица 1. Оценки ширины запрещенной зоны в структурах моноклинного  $\text{HfO}_2$

$E_g$ , эВ		Морфология	Источник
не прямая	прямая		
5.31	5.61	Нанопорошок	Эта работа
5.26–5.35	–	Пленка	[16]
5.5	–	Пленка	[17]
5.75	–	Наночастицы	[2]
–	5.3–5.8	Пленка	[18]
–	5.57–5.62	Пленка	[19]
–	5.4–5.7	Наночастицы	[20]
5.55	5.68–5.72	Пленка	[5]
5.52–5.64	6.08–6.14	Пленка	[21]
5.54	5.89	Монокристалл	[7]

не проявляется размерный эффект при формировании края собственного поглощения. Однако наблюдаемые особенности спектра ОП в диапазоне 3.5–5 эВ могут быть обусловлены повышенной концентрацией поверхностных дефектов на границах зерен [12, 22]. Необходимо отметить, что моноклинная фаза в приведенных структурах диоксида гафния является доминирующей [5, 16–18, 20]. В работах [2, 16, 17] ширина запрещенной зоны в  $\text{HfO}_2$  вычислялась в предположении не прямых оптических переходов. При таком подходе ширина зоны может быть определена с точностью до энергии фононов  $\hbar\omega$ , которые участвуют в трехчастичных межзонных процессах. В [18–20] оценка была выполнена в предположении прямых переходов. Таким образом, можно заключить, что край собственного поглощения в номинально чистом диоксиде гафния формируется и прямыми, и непрямыми разрешенными межзонными переходами. Возможность одновременной реализации двух типов оптических переходов ранее была отмечена в тонких пленках [5, 21] и монокристалле [7]  $\text{HfO}_2$  с моноклинной решеткой. Согласно [23, 24], не прямой разрешенный переход осуществляется между точками  $\Gamma \rightarrow \text{В}$  зоны Бриллюэна, а прямой соответствует процессу  $\Gamma \rightarrow \Gamma$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальные спектры диффузного отражения для наноструктурированного порошка диоксида гафния были проанализированы в соответствии с формализмом Кубелки–Мунка. В полученных спектрах оптического поглощения наблюдаются полосы, обусловленные наличием кислород-дефицитных центров. Установлено, что край собственного поглощения в исследуемой структуре формируется на основе реализации и прямых, и не прямых разрешенных межзонных оптических переходов. Оценка соответствующей ширины запрещенной зоны была проведена с использованием известных построений Тауца, а также путем непосредственной аппроксимации спектра ОП с учетом формализма для двух типов переходов. Установлено, что в процессах формирования края оптического поглощения: для энергий фотонов  $h\nu < 5.68$  эВ доминируют не прямые разрешенные переходы, в интервале  $5.68$  эВ  $< h\nu < 5.76$  эВ реализуются два типа межзонных переходов, а при  $h\nu > 5.76$  эВ главным образом осуществляются прямые разрешенные переходы. Рассчитанные значения ширины для не прямой  $5.31 \pm 0.05$  эВ и прямой  $5.61 \pm 0.05$  эВ запрещенных зон хорошо согласуются с независимыми литературными оценками для структур моноклинного диоксида гафния с различной морфологией.

Работа выполнена в рамках исследовательского проекта Минобрнауки РФ FEUZ-2020-0059.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kirm M., Aarik J., Jürgens M., Sildos I. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A. 2005. V. 537. No. 1–2. P. 251.
2. Manikantan J., Ramalingam H.B., Shekar B.C. et al. // Adv. Powder Technol. 2017. V. 28. No. 7. P. 1636.
3. Gaskins J.T., Hopkins P.E., Merrill D.R. et al. // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2017. V. 6. No. 10. Art. No. N189.
4. Gritsenko V.A., Islamov D.R., Perevalov T.V. et al. // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. No. 36. Art. No. 19980.
5. Aarik J., Mändar H., Kirm M., Pung L. // Thin Solid Films. 2004. V. 466. No. 1–2. P. 41.
6. Villa I., Lauria A., Moretti F. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. No. 23. Art. No. 15907.
7. Lozanov V.V., Baklanova N.I., Shayapov V.R., Berezin A.S. // Cryst. Growth Des. 2016. V. 16. No. 9. P. 5283.
8. Shilov A.O., Savchenko S.S., Vokhmintsev A.S. et al. // J. Sib. Fed. Univ. Math. Phys. 2021. V. 14. No. 2. P. 224.
9. Shilov A.O., Savchenko S.S., Vokhmintsev A.S. et al. // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2313. Art. No. 030006.
10. Kubelka P., Munk F. // Z. Techn. Phys. 1931. V. 12. P. 593.
11. Perevalov T.V., Aliev V.S., Gritsenko V.A. et al. // Microelectron. Eng. 2013. V. 109. P. 21.
12. Kozhevina A.V., Vokhmintsev A.S., Kamalov R.V. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2017. V. 917. No. 6. Art. No. 062031.
13. Ramo D.M., Gavartin J.L., Shluger A.L., Bersuker G. // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. No. 20. Art. No. 205336.
14. Gavartin J.L., Ramo D.M., Shluger A.L. et al. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. No. 8. Art. No. 082908.
15. Strand J., Chulkov S.K., Watkins M.B., Shluger A.L. // J. Chem. Phys. 2019. V. 150. No. 4. Art. No. 044702.
16. Luo X., Li Y., Yang H. et al. // Crystals. 2018. V. 8. No. 6. Art. No. 248.
17. Kong M., Li B., Guo C. et al. // Coatings. 2019. V. 9. No. 5. Art. No. 307.
18. Cheynet M.C., Pokrant S., Tichelaar F.D., Rouvière J.L. // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. No. 5. Art. No. 054101.
19. Franta D., Ohlídal I., Nečas D. et al. // Thin Solid Films. 2011. V. 519. No. 18. P. 6085.
20. Semaltianos N.G., Friedt J.M., Chassagnon R. et al. // J. Appl. Phys. 2016. V. 119. No. 20. Art. No. 204903.
21. Fan X., Liu H., Zhong B. et al. // Appl. Phys. A. 2015. V. 119. No. 3. P. 957.
22. Tauc J. // in: Amorphous and liquid semiconductors. N.Y.: Plenum, 1974. P. 159.
23. Vokhmintsev A.O., Petrenyov I.A., Kamalov R.V., Weinstein I.A. // Nanotechnology. 2022. V. 33. No. 7. Art. No. 075208.
24. Liu Q.J., Zhang N.C., Liu F.S., Liu Z.T. // Chin. Phys. B. 2014. V. 23. No. 4. Art. No. 047101.
25. Перевалов Т.В., Гриценко В.А. // УФН. 2010. Т. 180. № 6. С. 587; Perevalov T.V., Gritsenko V.A. // Phys. Usp. 2010. V. 53. No. 6. P. 561.



**Features of the intrinsic absorption edge in nanostructured hafnia powder****A. O. Shilov<sup>a</sup>, A. S. Vokhmintsev<sup>a</sup>, A. M. A. Henaish<sup>a, b</sup>, I. A. Weinstein<sup>a, c, \*</sup>**<sup>a</sup> *Ural Federal University, Research and Education Center “Nanomaterials and Nanotechnologies”,  
Yekaterinburg, 620002 Russia*<sup>b</sup> *Tanta University, Faculty of Science, Physics Department, Tanta, 31527 Egypt*<sup>c</sup> *Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,  
Yekaterinburg, 620016 Russia**\*e-mail: i.a.weinstein@urfu.ru*

We studied diffuse reflectance spectra of nanostructured m-HfO<sub>2</sub> powder measured at room temperature. Kubelka–Munk formalism has been applied to analyze features of the intrinsic absorption edge. We found that the observed spectral dependencies are formed by two types of the allowed interband transitions. The widths for direct and indirect bandgaps of 5.61 and 5.31 eV, respectively, have been estimated.

УДК 535.544:535-14

## ПРИМЕНЕНИЕ ОКСИДНЫХ НЕЛИНЕЙНЫХ КРИСТАЛЛОВ В КАЧЕСТВЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ ЧАСТОТЫ В ТГц ДИАПАЗОН

© 2022 г. Д. М. Лубенко<sup>1</sup>\*, В. Ф. Лосев<sup>1</sup>, Ю. М. Андреев<sup>2</sup>, Д. М. Ежов<sup>3</sup><sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

“Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук”, Томск, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки“Институт мониторинга климатических и экологических систем Сибирского отделения  
Российской академии наук”, Томск, Россия<sup>3</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования

“Национальный исследовательский Томский государственный университет”, Томск, Россия

\*E-mail: lubenkodm@gmail.com

Поступила в редакцию 14.02.2022 г.

После доработки 28.02.2022 г.

Принята к публикации 23.03.2022 г.

Рассмотрена и обоснована возможность применения оксидных нелинейных кристаллов, таких как бета-борат бария, триборат лития и тетраборат лития для создания мощных источников излучения терагерцового диапазона, работающих в окнах прозрачности атмосферы. Показано, что оксидные кристаллы по совокупности свойств могут обеспечивать более высокую эффективность и выходную мощность в терагерцовом диапазоне, чем широко распространенные полупроводниковые и органические кристаллы.

DOI: 10.31857/S0367676522070183

### ВВЕДЕНИЕ

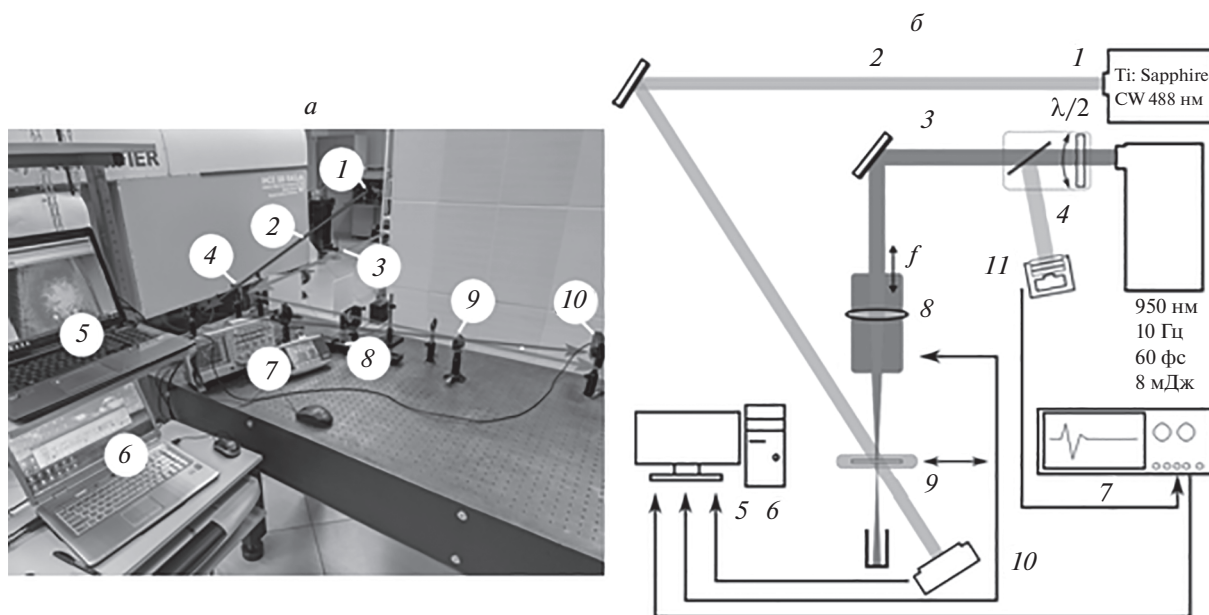
Портативные перестраиваемые по частоте узкополосные источники излучения терагерцового (ТГц) диапазона, работающие в длинноволновых окнах прозрачности атмосферы, являются привлекательными для создания сверхчувствительных лидарных систем мониторинга газовых компонентов и температуры атмосферы в силу слабого влияния аэрозолей и осадков. Для получения такого излучения обычно используются источники, использующие генерацию разностной частоты (ГРЧ) на основе нелинейных полупроводниковых и органических кристаллов, таких как ZGP (0.2–5 ТГц) [1], GaSe (0.4–3.7 ТГц) [2], DSTMS (0.15–5.5 ТГц) [3], OH1 [4] и др. — накачка которых осуществляется лазерами ближнего ИК диапазона. Эти кристаллы характеризуются невысокой лучевой стойкостью и низкими эксплуатационными характеристиками. В данной работе в качестве мощных генераторов ТГц излучения рассматривается возможность использования оксидных нелинейных кристаллов тетрабората лития ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  или LB4), трибората лития ( $\text{LiB}_3\text{O}_5$  или LBO) и бета-бората бария ( $\text{BaB}_2\text{O}_4$  или  $\beta$ -BBO, в дальнейшем BBO), для которых основные окна прозрачности совпадают с рабочими диапазонами мощных твердотельных лазеров накачки и их

гармоник. Известно, что перечисленные кристаллы, имеют чрезвычайно низкие коэффициенты нелинейной восприимчивости второго порядка и резкое уменьшение анизотропии поглощения в субтерагерцовой области. Характеризуются не только предельно низкими коэффициентами поглощения  $\leq 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ , но и крайне высокой лучевой стойкостью, которая на два порядка превышает известные данные. Именно последнее может компенсировать их низкую нелинейную восприимчивость и позволить создавать более мощные источники ТГц излучения.

Целью настоящей работы являлось определение возможности ГРЧ с выполнением условий фазового синхронизма в рассматриваемых оксидных кристаллах, оценка их лучевой стойкости при накачке импульсами излучения фемтосекундной длительности для получения высокой пиковой мощности излучения в ТГц области.

### АППАРАТУРА И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Эксперименты проводились на фемтосекундном стартовом лазерном комплексе “Старт-480М”. Комплекс состоит из задающего генератора, стретчера, регенеративного и двух многопроход-



**Рис. 1.** Фотография (а) и схема (б) экспериментальной установки. Цифрами обозначены: 1 – сканирующий лазер, 2 – сканирующий пучок, 3 – основной пучок, 4 – аттенуатор, 5 – регистрирующий ПК, 6 – ПК управления, 7 – осциллограф контроля энергии, 8 – подвижная платформа, 9 – образец, 10 – профилометр, 11 – фотодиод.

ных усилителей, компрессора на дифракционных решетках. Параметры комплекса: центральная длина волны  $\lambda = 950$  нм, длительность импульса  $\tau = 60$  фс, энергия в импульсе  $E = 10\text{--}15$  мДж, диаметр пучка 10 мм и частота следования импульсов 10 Гц. Измерение энергии лазерного излучения проводилось с помощью фотодиода, подключенного к осциллографу Tektronix TDS2034 (Tektronix, США). Регистрировалась только часть ослабленной энергии, отраженная от тонкой пластинки. Амплитуда сигнала с фотодиода калибровалась с использованием измерителя мощности и энергии Gentec Maestro (Gentec, США). Использование фотодиода было обусловлено необходимостью измерения энергии в каждом импульсе, а используемый измеритель мощности и энергии не позволял регистрировать столь малые значения, получаемые в отраженном пучке. Для определения длительности лазерных импульсов применялся автокоррелятор ASF-20 (Avesta, Россия). Определение начала возникновения повреждений в кристаллах осуществлялось профилометром Ophir SP620U (Ophir Optronics, Израиль), источником сканирующего пучка служил непрерывный одномодовый Ti:Sapphire лазер, работающий на длине волны 488 нм. Схема проведения экспериментов приведена на рис. 1.

В экспериментах лазерное излучение проходило через линзу с фокусным расстоянием 400 мм, установленную на моторизованную подвижную платформу для грубой регулировки требуемой

плотности мощности на поверхности исследуемого образца. Аттенуатор на основе полуволновой пластинки позволял осуществлять плавную регулировку мощности излучения в пределах 77–100%, столь низкое ослабление было обусловлено широким спектром излучения фемтосекундного импульса.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Дисперсионные свойства нелинейных кристаллов  $\beta$ -ВВО, LB4 и LBO хорошо известны в оптическом [5] и ТГц [6–8] диапазонах.

Нелинейный кристалл ВВО – отрицательный одноосный точечной группы симметрии 3m. Показатели преломления при комнатной температуре на частоте 0.5 ТГц составляют  $n_o = 2.89$ ,  $n_e = 2.65$ , коэффициенты поглощения  $\alpha_o = 2.3 \text{ см}^{-1}$ ,  $\alpha_e = 6.8 \text{ см}^{-1}$ . При увеличении длины волны коэффициенты поглощения уменьшаются до значений менее  $1 \text{ см}^{-1}$ . Дисперсионные уравнения ТГц диапазона для расчета коэффициентов преломления обыкновенной ( $n_o$ ) и необыкновенной волн ( $n_e$ ) в  $\beta$ -ВВО кристалле имеют следующий вид:

$$n_o = 2.040 + \frac{0.816\lambda^2}{\lambda^2 - 12815}, \tag{1}$$

$$n_e = 2.478 + \frac{0.160\lambda^2}{\lambda^2 - 15598}. \tag{2}$$

**Таблица 1.** Лучевая стойкость оксидных и органических кристаллов

Кристалл	Длительность импульса	Лучевая стойкость	Нелинейные коэффициенты	Источник
$\beta$ -BaB <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ( $\beta$ -BBO)	10 нс	2.4–4.5 ГВт · см <sup>-2</sup>	$d_{22} = 2.2$	[9]
	15 пс	8 ГВт · см <sup>-2</sup>	$d_{15} = 0.03$	[10]
	25 фс	>3.4 ТВт · см <sup>-2</sup>	$d_{31} = -0.04$ $d_{33} = 0.04$	[11]
LiB <sub>3</sub> O <sub>5</sub> (LBO)	10 нс	20 ГВт · см <sup>-2</sup>	$d_{31} = 0.67$	[8]
	400 фс	38 ТВт · см <sup>-2</sup>	$d_{32} = 0.85$ $d_{33} = 0.04$	[12]
Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> (LB4)	10 нс	40 ГВт · см <sup>-2</sup>	$d_{31} = 0.12$ $d_{33} = 0.47$	[13]
ZGP	23 нс	86 МВт · см <sup>-2</sup>	$d_{36} = 70$	[14]
	130 фс	>100 ГВт · см <sup>-2</sup>		[15]
GaSe	60 нс	8 МВт · см <sup>-2</sup>	$d_{22} = 54$	[16]
	2 пс	>1 ГВт · см <sup>-2</sup>		[17]
DSTMS/DAST	68 фс	300 ГВт · см <sup>-2</sup>	$d_{111} = 214/210$ $d_{122} = 32$ $d_{212} = 35/25$	[18]
ОН1	10 нс	0.62 ГВт · см <sup>-2</sup>	$d_{333} = 120$	[19]

Нелинейный кристалл LB4 – отрицательный одноосный точечной группы симметрии 4mm. Показатели преломления при комнатной температуре на частоте 0.5 ТГц составляют  $n_o = 3.13$ ,  $n_e = 2.74$ ; коэффициенты поглощения  $\alpha_o = 7.5 \text{ см}^{-1}$ ,  $\alpha_e = 10 \text{ см}^{-1}$ , которые так же уменьшаются с увеличением длины волны. Дисперсионные уравнения ТГц диапазона для LB4 имеют следующий вид:

$$n_o^2 = 8.085 + \frac{0.644\lambda^2}{\lambda^2 - 14277}, \quad (3)$$

$$n_e^2 = 7.169 + \frac{0.345\lambda^2}{\lambda^2 - 18139}. \quad (4)$$

Нелинейный кристалл трибората лития LBO – отрицательный двуосный точечной группы симметрии mm2. Показатели преломления на частоте 0.5 ТГц составляют  $n_x = 2.62$ ,  $n_y = 2.7$ ,  $n_z = 2.27$  при комнатной температуре, коэффициенты поглощения  $\alpha_x = 6.7 \text{ см}^{-1}$ ,  $\alpha_y = 4 \text{ см}^{-1}$ ,  $\alpha_z = 0.4 \text{ см}^{-1}$ , которые также уменьшаются с увеличением длины волны. Дисперсионные уравнения ТГц диапазона для LBO имеют следующий вид:

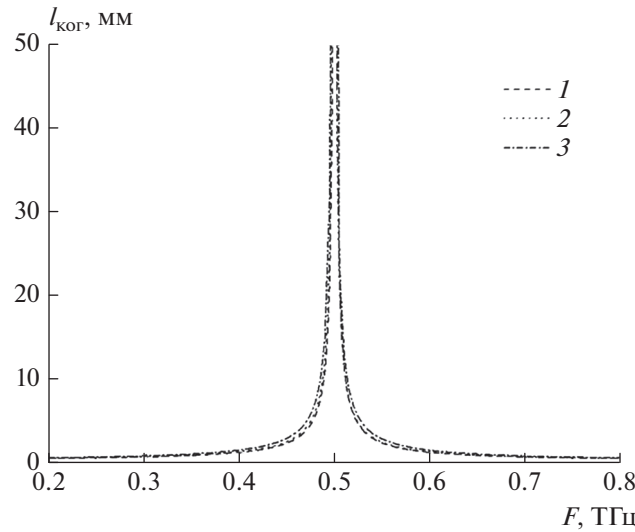
$$n_x^2 = 2.453 + \frac{0.0119}{\lambda^2} + \frac{5.12 \times 10^{-5}}{\lambda^4} + \frac{4.2 \times 10^{-6}}{\lambda^6} + \frac{4.39\lambda^2}{\lambda^2 - 327}, \quad (5)$$

$$n_y^2 = 2.539 + \frac{0.0132}{\lambda^2} + \frac{7.12 \times 10^{-5}}{\lambda^4} + \frac{5.1 \times 10^{-6}}{\lambda^6} + \frac{4.76\lambda^2}{\lambda^2 - 246}, \quad (6)$$

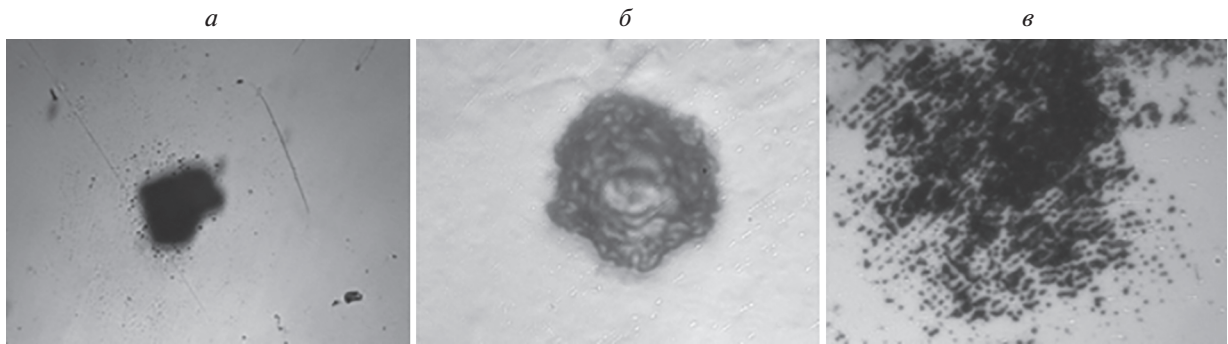
$$n_z^2 = 2.589 + \frac{0.0122}{\lambda^2} + \frac{1.9 \times 10^{-4}}{\lambda^4} + \frac{3.3 \times 10^{-6}}{\lambda^6} + \frac{2.59\lambda^2}{\lambda^2 - 133}. \quad (7)$$

Для реализации в указанных кристаллах ГРЧ, в частности с центром генерации на частоте 0.5 ТГц был рассчитан угол фазового синхронизма  $\theta_{\text{внутр}}^{\text{ФС}}$  с использованием уравнений (1)–(7). Для рассматриваемых кристаллов он составит:  $\theta_{\text{BBO}}^{o \rightarrow e} = 6.98^\circ$ ;  $\theta_{\text{LB4}}^{o \rightarrow e} = 10.98^\circ$ ;  $\theta_{\text{LBO}}^{s \rightarrow s} = 55.56^\circ$  (в плоскости XZ).

Известно, что указанные кристаллы имеют высокую лучевую стойкость, которая лишь увеличивается с уменьшением длительности импульса (табл. 1).



**Рис. 2.** Длина когерентности для нелинейных кристаллов LB4 (1), VBO (2) и LBO (3), вырезанных для реализации ГРЧ в режиме ФС на частоте 0.5 ТГц.



**Рис. 3.** Области повреждения кристаллов: VBO толщиной 0.5 мм (а), VBO толщиной 1.2 мм (б), LB4 толщиной 0.3 мм (в), при воздействии на них мощных фемтосекундных лазерных импульсов.

Однако, литературные справочные данные приводятся в основном для широко используемых импульсов накачки наносекундного диапазона. В отличие от них фемтосекундные импульсы излучения с длительностью 30–70 фс имеют широкую спектральную полосу, достаточную для ГРЧ в диапазоне 0.02–5 ТГц и высокую пиковую мощность. Последняя вместе с высокой лучевой стойкостью оксидных кристаллов может позволить компенсировать невысокие значения их нелинейных коэффициентов и получить более высокую пиковую мощность ТГц излучения.

Рассчитаем нелинейный коэффициент  $d_{\text{eff}}$  и коэффициент качества FOM для выбранных кристаллов согласно [5]:

$$d_{\text{eff}}^{\text{LB4}} (o - e \rightarrow e) = d_{15} \sin \theta = 0.09 \text{ пм/В}; \quad (8)$$

$$\text{FOM}_{\text{LB4}} = 0.001 \text{ пм}^2/\text{В}^2;$$

$$d_{\text{eff}}^{\text{VBO}} (o - e \rightarrow e) = d_{22} \cos^2 \theta \cos 3\varphi = 2.17 \text{ пм/В}; \quad (9)$$

$$\text{FOM}_{\text{VBO}} = 0.594 \text{ пм}^2/\text{В}^2;$$

$$d_{\text{eff}}^{\text{LBO}} (s - f \rightarrow s) = d_{32} \sin^2 \theta + d_{31} \cos^2 \theta = 0.79 \text{ пм/В}; \quad (10)$$

$$\text{FOM}_{\text{LBO}} = 0.09 \text{ пм}^2/\text{В}^2;$$

С использованием вышеприведенных дисперсионных уравнений рассчитана длина когерентности для рассматриваемых кристаллов. Результаты представлены на рис. 2.

Таблица 2. Лучевая стойкость образцов для фс длительности

Кристалл	Количество импульсов	Флюенс, Дж · см <sup>-2</sup>	Порог разрушения, ТВт · см <sup>-2</sup>	Погрешность, %
ВВО	1	6.4	107.4	±21
ВВО	100	4	66.2	±23
LB4	1	16.8	278.9	±12
LB4	100	5.3	87.6	±8

Для уточнения данных по лучевой стойкости кристаллов LB4, ВВО нами были проведены эксперименты с фемтосекундным импульсом накачки. Полученные результаты сведены в табл. 2. Можно видеть, что при малой длительности импульса накачки лучевая стойкость в этих кристаллах примерно на 3–5 порядков выше, чем при накачке наносекундными импульсами. Это означает, что несмотря на низкие значения нелинейных коэффициентов в оксидных кристаллах, но за счет высокой лучевой стойкости можно будет существенно повысить мощность ТГц излучения.

На рис. 3 представлены фотографии поврежденных участков кристаллов, которые были получены при интенсивностях, приведенных в табл. 2.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что несмотря на низкие нелинейные коэффициенты оксидные кристаллы по совокупности свойств могут обеспечивать более высокую пиковую выходную мощность в ТГц диапазоне, чем широко распространенные полупроводниковые и органические кристаллы со значительно более высокими значениями нелинейных коэффициентов. Это становится возможным при переходе от наносекундных импульсов накачки к фемтосекундным, когда лучевая стойкость в кристаллах повышается до сотен ТВт · см<sup>-2</sup>.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-19-00241).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Rao K.S., Ganesh D., Chaudhary A.K. // Opt. Laser Technol. 2018. V. 103. P. 126.
- Mei J., Zhong K., Wang M. et al. // Opt. Express. 2016. V. 24. No. 20. Art. No. 23368.
- Ruchert C., Vicario C., Hauri C.P. // Phys. Rev. Lett. 2013. V. 110. No. 12. Art. No. 123902.
- Ruchert C., Vicario C., Hauri C.P. // Opt. Lett. 2012. V. 37. No. 5. P. 899.
- Nikogosyan D.N. Nonlinear optical crystals: a complete survey. N.Y.: Springer, 2005. 428 p.
- Nikolaev N.A., Andreev Y.M., Antsygin V.D. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2018. V. 951. No. 1. Art. No. 012003.
- Николаев Н.А., Мамрашев А.А., Андреев Ю.М. и др. // Изв. вузов. Физика. 2020. Т. 63. № 12. С. 21; Nikolaev N.A., Mamrashev A.A., Andreev Y.M. et al. // Russ. Phys. J. 2021. V. 63. No. 12. P. 2066.
- Andreev Y.M., Kokh A.E., Kokh K.A. et al. // Opt. Mater. 2017. V. 66. P. 94.
- Kouta H. // Appl. Opt. 1999. V. 38. No. 3. P. 545.
- Zhang J.Y., Huang J.Y., Shen Y.R., Chen C. // J. Opt. Soc. Amer. B. 1993. V. 10. No. 9. P. 1758.
- Kanai T., Zhou X., Sekikawa T. et al. // Opt. Lett. 2003. V. 28. No. 16. P. 1484.
- Bayanov I.M., Gordienko V.M., Djidjoev M.S. et al. // Proc. SPIE. 1992. V. 1800. P. 2.
- Kaminskii A. A., Bohaty L., Becker P. et al. // Laser Phys. Lett. 2006. V. 3. No. 11. P. 519.
- Hildenbrand A., Kieleck C., Tyazhev A. et al. // Proc. SPIE. 2014. V. 8964. Art. No. 896417.
- Petrov V., Rotermund F., Noack F., Schunemann P. // Opt. Lett. 1999. V. 24. No. 6. P. 414.
- Vodopyanov K.L., Mirov S.B., Voevodin V.G., Schunemann P.G. // Opt. Commun. 1998. V. 155. No. 1–3. P. 47.
- Dahinten T., Plödereder U., Seilmeier A. et al. // IEEE J. Quantum Electron. 1993. V. 29. No. 7. P. 2245.
- Monozslai B., Vicario C., Jazbinsek M., Hauri C.P. // Opt. Lett. 2013. V. 38. No. 23. P. 5106.
- Bharath D., Kalainathan S. // Opt. Laser Technol. 2014. V. 63. P. 90.

**Using of the oxide nonlinear crystals as frequency converters at the THz range****D. M. Lubenko<sup>a, \*</sup>, V. F. Losev<sup>a</sup>, Yu. M. Andreev<sup>b</sup>, D. M. Ezhov<sup>c</sup>**<sup>a</sup> *Institute of High Current Electronics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, 634055 Russia*<sup>b</sup> *Institute of Monitoring of Climatic and Ecological Systems of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, 634055 Russia*<sup>c</sup> *National Research Tomsk State University, Tomsk, 634050 Russia**\*e-mail: lubenkodm@gmail.com*

The possibility of using oxide nonlinear crystals, such as beta-barium borate, lithium triborate and lithium tetraborate to create powerful sources of terahertz radiation working in atmosphere transparency windows is considered and substantiated. It is shown that oxide crystals can provide higher efficiency and power output in the terahertz range in terms of combined properties than that of widespread semiconductor and organic crystals.

УДК 537.862:535.14:535-15

## ГЕНЕРАЦИЯ ТГц ИЗЛУЧЕНИЯ В ЛАЗЕРНОЙ ПЛАЗМЕ, СОЗДАВАЕМОЙ ФЕМТОСЕКУНДНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИМПУЛЬСОМ

© 2022 г. Д. М. Лубенко<sup>1</sup>, \*, Е. А. Сандабкин<sup>1</sup>, В. Ф. Лосев<sup>1</sup><sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

“Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук”, Томск, Россия

\*E-mail: lubenkodm@gmail.com

Поступила в редакцию 14.02.2022 г.

После доработки 28.02.2022 г.

Принята к публикации 23.03.2022 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований условий генерации терагерцового излучения в плазме филамента. Исследована интенсивность, поляризация терагерцового излучения в одно- и двухцветной схемах в зависимости от величины и направления приложенного внешнего электрического поля к филаменту, энергии, и поляризации излучения накачки.

DOI: 10.31857/S0367676522070195

### ВВЕДЕНИЕ

Терагерцовое (ТГц) излучение представляет интерес для создания систем мониторинга окружающей среды и материалов, контроля качества фармацевтической продукции, создания медицинских приборов [1], приборов для биологических исследований и систем терагерцового имиджинга (получения изображений). Благодаря большой длине волны и низкой энергии квантов такое излучение не является ионизирующим и не оказывает деструктивного воздействия на молекулярную структуру биологических тканей, а, следовательно, безопасно для живых организмов.

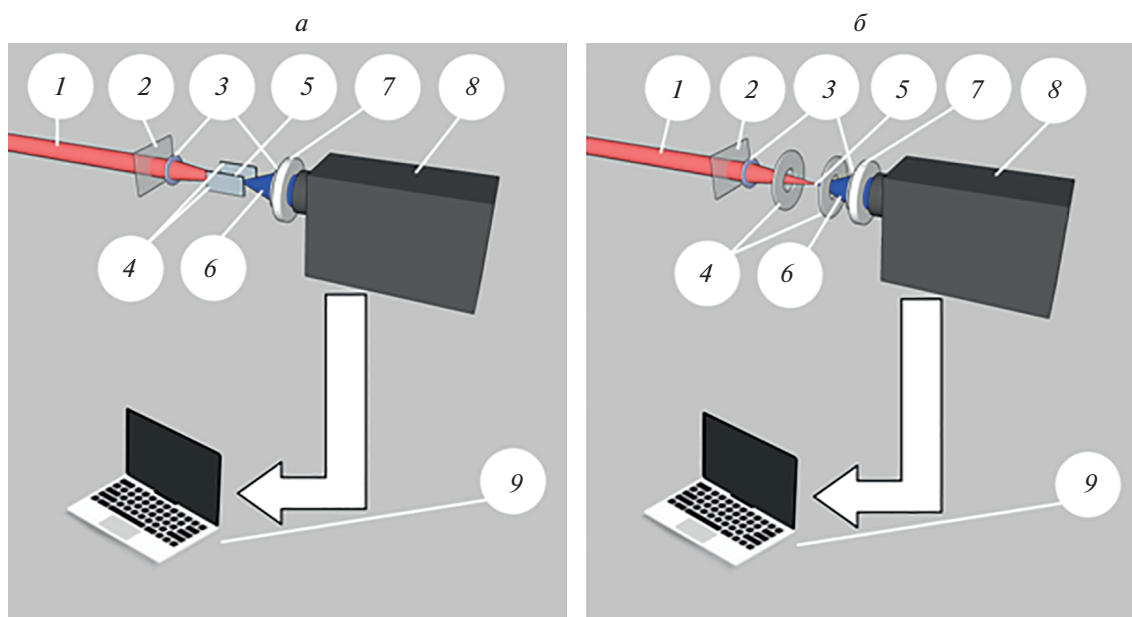
Широкое распространение получили источники ТГц излучения на базе нелинейных кристаллов (НК) и плазме лазерного филамента в газовой среде. Генераторы разностной частоты на НК позволяют получить узкополосный ТГц сигнал и обладают возможностью перестройки частоты в довольно широком диапазоне. Однако такие генераторы не лишены недостатков: фоновые пики в НК приводят к наличию широкополосных “провалов” в генерируемом спектре, некоторые участки спектра оказываются недоступными из-за интерференции волн, отраженных от граней кристалла, а сами НК имеют невысокую лучевую стойкость [2], что ограничивает получение высокоэнергетических ТГц импульсов. Использование плазмы лазерного филамента в генераторах ТГц излучения значительно увеличивает предельно возможные интенсивности накачки. Кроме того, такой источник становится возможным создать дистанционно вблизи объекта исследования, что

минимизирует потери на поглощение парами воды ТГц излучения в атмосферном воздухе.

Несмотря на большое количество работ по механизмам генерации ТГц излучения в плазме, практически отсутствуют сравнительные эксперименты, проведенные в одинаковых условиях. Таким образом, целью данной работы является экспериментальное сравнение одно- и двухцветной схем генерации в условиях наличия и отсутствия внешнего электрического поля, влияния величины и направления приложения внешнего электрического поля на интенсивность, диаграмму направленности и поляризацию получаемого ТГц излучения, а также обобщение имеющихся результатов.

Генерация ТГц излучения в плазме филамента была предсказана в 1990 г. в [3] и позже продемонстрирована в экспериментах в ряде работ [4–7]. Позднее было продемонстрировано влияние внешнего электрического поля на интенсивность, получаемого в лазерной плазме ТГц излучения [8–12], а также была отмечена низкая расходимость полученного излучения, близкая к дифракционной. Напряжение, приложенному к области образования лазерной плазмы, увеличивает интенсивность ТГц излучения [9], при этом полученный ТГц сигнал имеет максимум на оси филамента [10], а его диаграмма направленности регистрируется в виде конуса [13]. Схема генерации ТГц излучения с использованием лазерной плазмы, получаемой только от одной гармоники лазера, была названа “одноцветной”, а основанная на смешении первой и второй гармоник в лазерной плазме – “двухцветной”. Такая схема бы-





**Рис. 1.** Схема эксперимента по генерации ТГц излучения в плазме филамента: при поперечном (а) и продольном (б) приложении электрического поля. Цифрами обозначены: 1 – лазерный пучок, 2 – кристалл КДП, 3 – фокусирующие линзы, 4 – электроды, 5 – филамент, 6 – ТГц излучение, 7 – фильтр, 8 – детектор, 9 – ПК.

ла продемонстрирована в [14–18]. Было отмечено, что диаграмма направленности также имеет форму конуса и зависит от протяженности лазерного филамента и величины приложенного внешнего электрического поля. Стоит отметить, что для решения задач мониторинга окружающей среды актуальной задачей становится создание широкополосного интенсивного ТГц генератора, обладающего узкой диаграммой направленности.

#### АППАРАТУРА И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Эксперименты проводились на фемтосекундном стартовом лазерном комплексе “Старт-480М”. Стартовый комплекс состоит из задающего генератора, стретчера, регенеративного и двух многопроходных усилителей, компрессора на дифракционных решетках. Параметры комплекса: центральная длина волны  $\lambda = 960$  нм, длительность импульса  $\tau = 60$  фс, энергия в импульсе  $E = 10\text{--}15$  мДж. Спектральные параметры излучения регистрировались спектрометром Ocean Optics HR4000 (Ocean Optics, США) с разрешением 0.75 нм. Измерение мощности и энергии лазерного излучения проводились посредством Gentec Maestro (Gentec, США). Для определения длительности лазерных импульсов применялся автокоррелятор ASF-20 (Авеста, Россия), а изображение профиля пучка строилось при помощи профилометра Ophir SP620U (Ophir Optronics, Израиль).

Излучение лазера фокусировалось в воздухе плосковыпуклой линзой (в экспериментах использовались линзы с фокусным расстоянием от  $F = 75$  мм до  $F = 1000$  мм). Возникающие излучения регистрировалось посредством программно-аппаратного комплекса Tydex на основе ячейки Голя GC-1P (Tydex, Россия). Перед входным окном детектора помещался набор светофильтров, полностью отсекающих излучение лазера накачки, в отдельных экспериментах использовались отрезные светофильтры и поляризатор ТГц диапазона. Пропускание набора светофильтров в ТГц диапазоне определялось посредством спектрометра с временным разрешением Zomega Z-3 (Zomega, США). Для получения второй гармоники в двухцветной схеме применялся кристалл КДП толщиной 1.8 мм. На рис. 1 приведена общая схема для всех проведенных экспериментов.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В одноцветной схеме была получена генерация ТГц излучения с пиковой мощностью до  $15 \text{ Вт} \pm 40\%$  в импульсе, что позволило при комнатной температуре регистрировать сигнал при помощи ячейки Голя. Отметим, что энергия пучка накачки составляла всего 10 мДж, что в 20 раз меньше, чем в работе [7]. Спектр полученного излучения зарегистрировать не удалось ввиду того, что сигнал определялся практически на пределе чувствительности детектора и использование любого из 3 имеющихся отрезных светофильтров приводило к невозможности регистрации сигнала.

При поперечном приложении внешнего электрического поля (ЭП) напряженностью 650 В/мм к области филаментации пиковая мощность получаемого излучения увеличивалась до 200 Вт  $\pm$  15%, а спектр генерации лежал вблизи 600 мкм (0.5 ТГц). При этом угол распространения ТГц пучка уменьшался, а его поляризация всегда совпадала с направлением приложения внешнего поля. При совпадении плоскости поляризации излучения накачки с направлением приложенного поля наблюдался незначительный рост сигнала с ТГц детектора.

При смене электродов на шаровые с целью локализации точки приложения электрического поля к различным областям филамента, было обнаружено, что наибольшая интенсивность ТГц сигнала наблюдается при приложении электрического поля к области геометрического фокуса системы – наиболее яркой области филамента, что соответствует максимальной концентрации электронов в лазерной плазме.

Продольное приложение поля так же увеличивало интенсивность генерации ТГц излучения. Зарегистрированная в эксперименте пиковая мощность составила 80 Вт  $\pm$  30%, а максимум спектра лежал в длинноволновой области. Направление приложения электрического поля влияло на интенсивность генерации: при подаче положительного потенциала на ближайший по ходу распространения филамента электрод, регистрируемая мощность ТГц импульса была на 15% выше, чем при подаче положительного потенциала на дальний электрод. Наблюдаемый эффект свидетельствует о том, что движение электронов в филаменте направлено назад по отношению к направлению распространения лазерного импульса и подтверждает выводы [19]. Было исследовано и влияние точки приложения продольно направленного электрического поля к различным областям филамента на интенсивность генерации. Так же, как и в предыдущем эксперименте, максимум генерации соответствовал приложению электрического поля к области с максимальной концентрацией электронов.

Помимо генерации в одноцветной схеме, были так же проведены эксперименты по получению ТГц излучения при смешении первой и второй гармоник лазерного импульса в плазме филамента. При эффективности преобразования излучения во вторую гармонику в 16% при первом типе взаимодействия ( $o + o \rightarrow e$ ), пиковая мощность в ТГц диапазоне составила 130 Вт  $\pm$  5%. Спектр генерации в этом случае так же зарегистрировать не удалось.

При приложении поперечного электрического поля пиковая мощность ТГц импульса увеличивалась до 290 Вт  $\pm$  5%. Поляризация была направлена по направлению приложения поля, а спектр

смещался в область длин волн порядка 600 мкм (0.5 ТГц).

При продольном приложении электрического поля так же, как и в случае с одноцветной схемой, регистрировались увеличение пиковой мощности ТГц импульса, которая составила 85 Вт  $\pm$  10%. Спектр излучения и его поляризацию зарегистрировать не удалось ввиду малых величин ТГц сигнала.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В одинаковых условиях реализованы 6 схем генерации излучения ТГц диапазона. Экспериментально показано, что приложение внешнего электрического поля к области лазерного филамента приводит к увеличению интенсивности ТГц импульса и уменьшению его расходимости. Подтверждено направление фототока в филаменте от точки фокусировки к лазерной системе.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Администрации Томской области (проект № 19-48-703027 р\_мол\_a).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Чекрыгин В.Э.* // Известия ЮФУ. Техн. науки. 2009. № 7(96). С. 102.
2. *Nikogosyan D.N.* Nonlinear optical crystals: a complete survey. N.Y.: Springer, 2005. 428 p.
3. *Hamster H., Falcone R.W.* // Ultrafast Phenomena. Proc. 7th Int. Conf. (Monterey, 1990). P. 125.
4. *Hamster H., Sullivan A., Gordon S., Falcone R.W.* // Phys. Rev. E. 1994. V. 49. No. 1. P. 671.
5. *Tzortzakis S., Méchain G., Patalano G. et al.* // Opt. Lett. 2002. V. 27. No. 21. P. 1944.
6. *Méchain G., Tzortzakis S., Prade B. et al.* // Appl. Phys. B. 2003. V. 77. No. 8. P. 707.
7. *D'Amico C., Houard A., Franco M. et al.* // Opt. Express. 2007. V. 15. No. 23. Art. No. 15274.
8. *Löffler T., Jacob F., Roskos H.G.* // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 77. No. 3. P. 453.
9. *Löffler T., Roskos H.G.* // J. Appl. Phys. 2002. V. 91. No. 5. P. 2611.
10. *Houard A., Liu Y., Prade B. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. No. 25. Art. No. 255006.
11. *Chen Y., Wang T.J., Marceau C. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 95. No. 10. Art. No. 101101.
12. *Wang T.J., Yuan S., Chen Y. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 97. No. 11. Art. No. 111108.
13. *Liu Y., Houard A., Prade B. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 93. No. 5. Art. No. 051108.
14. *Wang T.J., Marceau C., Yuan S. et al.* // Laser Phys. Lett. 2011. V. 8. No. 1. P. 57.
15. *Borodin A.V., Esaulkov M.N., Kuritsyn I.I. et al.* // J. Opt. Soc. Amer. B. 2012. V. 29. No. 8. P. 1911.

16. *You Y.S., Oh T.I., Kim K.Y.* // Phys. Rev. Lett. 2013. V. 109. No. 18. Art. No. 183902.
17. *Blank V., Thomson M.D., Roskos H.G.* // New J. Phys. 2013. V. 15. No. 7. Art. No. 075023.
18. *Klarskov P., Strikwerda A.C., Iwaszczuk K., Jepsen P.U.* // New J. Phys. 2013. V. 15. No. 7. Art. No. 075012.
19. *Liu Y., Liu S., Houard A. et al.* // Chin. Phys. Lett. 2020. V. 37. No. 6. Art. No. 065201.

## THz radiation generation in a laser plasma of femtosecond pulse

**D. M. Lubenko<sup>a,\*</sup>, E. A. Sandabkin<sup>a</sup>, V. F. Losev<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> *Institute of High Current Electronics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, 634055 Russia*

*\*e-mail: lubenkodm@gmail.com*

The results of experimental studies of the conditions for generating terahertz radiation in the filament plasma are presented. The intensity and polarization of terahertz radiation in one- and two-color schemes are investigated depending on the magnitude and direction of the applied external electric field to the filament, energy, and polarization of the pump radiation.

УДК 535.329

## ИЗМЕНЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНОГО СОСТАВА ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ В ПРОЦЕССЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ И УСИЛЕНИЯ ЧИРПИРОВАННОГО ИМПУЛЬСА

© 2022 г. С. В. Алексеев<sup>1</sup> \*, В. Ф. Лосев<sup>1</sup>, Д. М. Лубенко<sup>1</sup>, А. Г. Ястремский<sup>1</sup><sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

“Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук”, Томск, Россия

\*E-mail: sergey100@sibmail.com

Поступила в редакцию 14.02.2022 г.

После доработки 28.02.2022 г.

Принята к публикации 23.03.2022 г.

Представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований поведения спектрального контура излучения второй гармоники с центральной длиной волны 475–477 нм в процессе ее формирования в нелинейном кристалле КДП и при усилении в XeF(C-A) усилителе в зависимости от знака чирпа и интенсивности излучения. Показывается величина деформации спектра после усиления в газовом усилителе за счет так называемого “красного” или “синего” смещения, и отмечается аналогичная деформация спектра второй гармоники после нелинейного кристалла.

DOI: 10.31857/S0367676522070055

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время для получения мощных импульсов излучения в видимой области спектра обычно используются инфракрасные (0.8–1 мкм) лазерные системы, импульсы излучения которых преобразуются во вторую гармонику в нелинейных кристаллах для получения тераваттных пучков. Однако существует альтернативный путь получения таких импульсов, который был развит и реализован в Томске (ИСЭ СО РАН) совместно с московской группой (ФИАН). Этот путь основан на получении фемтосекундного импульса в видимой области с малыми энергиями (1–5 мДж) и повышением энергии в газовом усилителе до уровня единиц Дж. Работающая по этому принципу лазерная система THL-100 является в настоящее время одной из наиболее мощных систем в видимой области спектра [1, 2]. Интерес к мощным импульсам излучения в видимой области спектра обусловлен более высокой энергией его квантов, позволяющих повысить эффективность взаимодействия лазерного пучка с различными материалами и средами, а также развить новые приложения, к которым можно отнести создание рентгеновского лазера в окне прозрачности воды, генерация мощного терагерцового излучения и др.

Лазерная система THL-100 состоит из Ti:Sa стартового комплекса, работающего на второй гармонике (ВГ)  $\lambda = 475\text{--}477$  нм, и газового усилителя, работающего на молекулах XeF(C-A). Комплекс формирует 50 фс импульс, который растягивается в призмной паре до 2 пс за счет отрицательной дисперсии групповых скоростей

(отрицательный чирп) и усиливается в газовом усилителе. Удлинение импульса необходимо для исключения нелинейных эффектов и разрушения оптических элементов. После усиления, чирпированный импульс сжимается до фемтосекундной длительности в компрессоре на основе плавленого кварца.

Для эффективного усиления импульса излучения в выходном XeF(C-A) усилителе и последующей его компрессии важно формировать оптимальный спектральный состав излучения второй гармоники, который совпадает со спектральным контуром усиления XeF(C-A) усилителя. Однако для этого существует мешающий фактор, связанный с так называемым “красным смещением”, который деформирует спектр в сторону увеличения интенсивности длинноволновых компонент при усилении положительно чирпированного импульса в выходном усилителе, и наоборот при усилении отрицательно чирпированного импульса – “синее смещение” [3]. Ранее мы не обращали внимание на это явление. Однако, поскольку это может приводить к снижению эффективности усиления лазерного пучка в выходном усилителе, в данной работе решили провести исследования, направленные на поиск условий формирования оптимального спектра в нелинейном кристалле и в активной среде XeF(C-A) усилителя.

В настоящей работе экспериментально исследуются условия изменения спектрального состава второй гармоники в процессе ее формирования в нелинейном кристалле КДП в зависимости от величины чирпа основной частоты и теорети-

чески исследуется поведение спектрального состава на выходе лазерной системы после усиления чирпированного импульса излучения в XeF(C-A) усилителе при различных интенсивностях излучения входного пучка.

### АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В данных экспериментах фемтосекундный Ti:Sa лазерный комплекс формировал на краю контура усиления (950 нм) с помощью выходного компрессора на дифракционных решетках спектрально ограниченный импульс излучения (50–60 фс), который преобразовывался во вторую гармонику в кристалле КДП толщиной 2 мм. Путем изменения расстояния между решетками компрессора можно было изменять величину его отрицательной дисперсии и получать импульсы излучения с длительностью от 50 до 180 фс. При этом, с уменьшением расстояния между решетками относительно положения спектрально ограниченного импульса выходной импульс приобретал положительный чирп, а с увеличением – отрицательный. Выходной пучок ВГ имел гауссов профиль диаметром 1.2 см по спаду интенсивности в  $e^2$  раз и энергию 1–5 мДж. Энергия лазерного излучения в экспериментах измерялась с помощью измерителя энергии Gentec-e maestro, длительность импульсов излучения измерялась с помощью одноимпульсного автокоррелятора ASF-20-480 (Авеста-проект) в приближении  $\text{sech}^2$ , а спектр – с помощью спектрометра Ocean Optics HR4000 (200–1100 нм, 0.7 нм). Дисперсия компрессора (Group delay dispersion – GDD) рассчитывалась теоретически с помощью программы ToptiCalc v1.4.

Численное моделирование усиления чирпированного импульса излучения осуществлялось с помощью нашей программы, основанной на анализе локальных спектров лазерного излучения [4]. На первом этапе рассчитывалось пространственно-временное распределение концентрации молекул XeF(C) в поперечном сечении усилителя без учета лазерного излучения, а затем моделировалось усиление лазерного луча на 33 проходах в образованной активной среде. Распределение плотности энергии излучения в фазовом пространстве частота–время в данном случае, описывалось функцией Вигнера. Пространственно-временное распределение концентрации молекул XeF(C) в активной среде рассчитывалась в декартовой системе координат. Начальный момент времени в расчете соответствовал началу накачки активной среды. Лазерный луч вводился в усилитель с запаздыванием 90 нс, которое обеспечивало максимум выходной энергии в экспериментах и в расчетах.

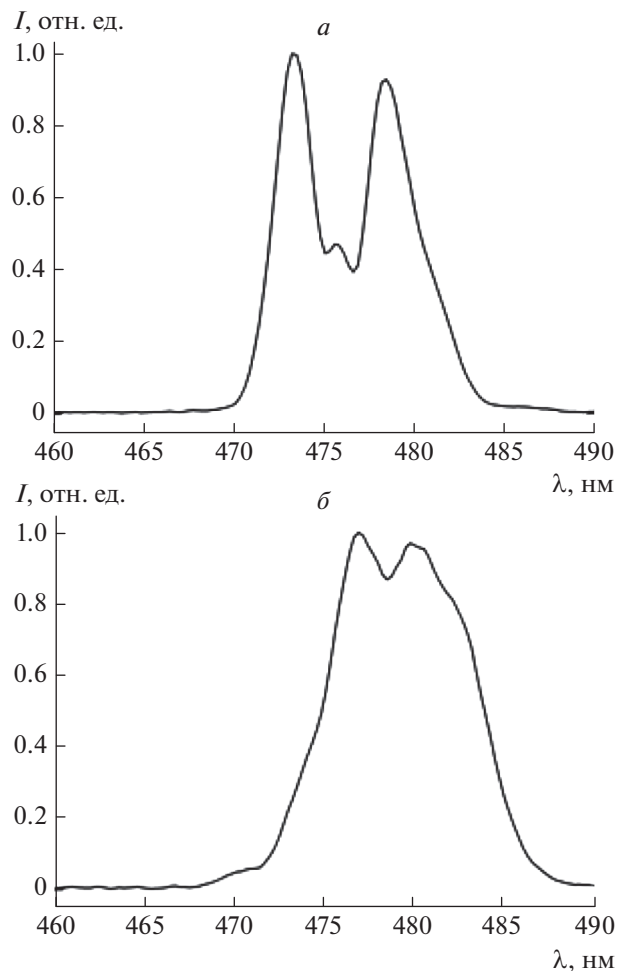
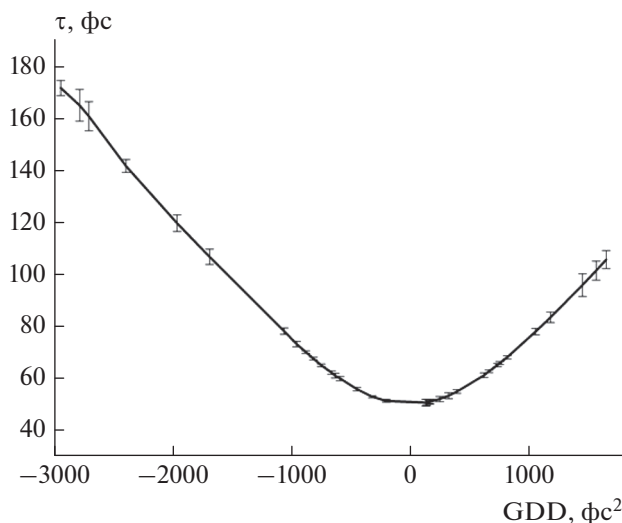


Рис. 1. Спектр ВГ после КДП, измеренный при отрицательном чирпе (а) и при положительном чирпе (б) первой гармоники.  $\lambda$  – Длина волны,  $I$  – интенсивность.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

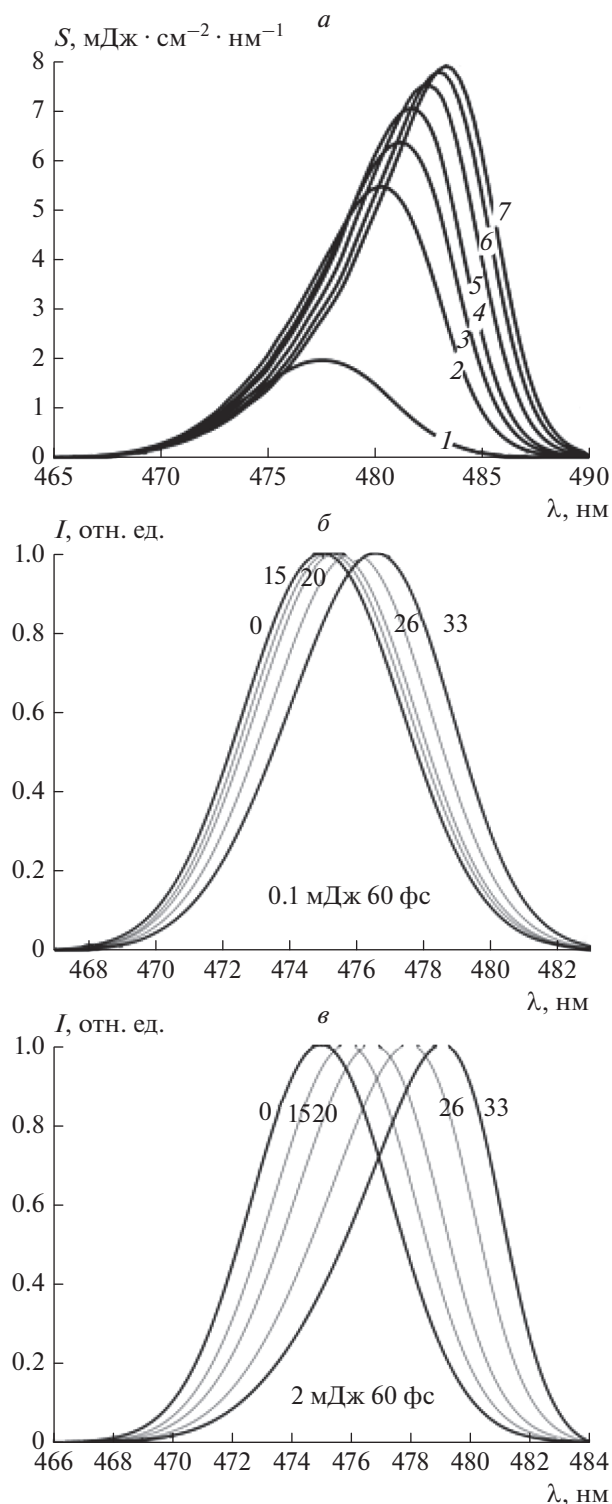
При формировании ВГ ранее нами были найдены условия, при которых можно было уширять спектральный контур и, тем самым, сокращать длительность спектрально ограниченного импульса [5]. Понятно, что это позволяет повышать мощность лазерного пучка после его усиления и компрессии в газовом усилителе [6]. Такое уширение можно осуществлять за счет накачки нелинейного кристалла чирпированным импульсом первой гармоники с положительным или отрицательным чирпом. При этом оказывается, что знак чирпа влияет на спектральный состав излучения ВГ, а величина интенсивности первой гармоники практически на него не влияет. Так, при использовании первой гармоники с отрицательным чирпом происходит появление новых длин волн с коротковолновой стороны от центральной длины волны 477 нм (рис. 1а) – “синее смещение”. При накачке кристалла излучением с положительным



**Рис. 2.** Изменение длительности импульса ВГ при изменении дисперсии групповых скоростей (GDD) за счет изменения расстояния между решетками компрессора.  $\tau$  – длительность импульса, GDD – дисперсия компрессора.

чирпом появляются новые длины волн с длинноволновой стороны (рис. 1б) – “красное смещение”. Из-за специфики контура усиления кристалла Ti:Sa (максимум усиления с коротковолновой стороны от 477 нм) мы наблюдаем существенное смещение спектра в коротковолновую область, и минимальное смещение или его отсутствие в длинноволновую область. Придание импульсу излучения первой гармоники положительного или отрицательного чирпа за счет изменения величины отрицательной дисперсии компрессора приводит к увеличению ее длительности импульса (рис. 2) и не влияет на ее спектральный состав. Это, с одной стороны, снижает эффективность генерации ВГ в нелинейном кристалле, но, с другой стороны, увеличивает длительность импульса ВГ, что снижает ее интенсивность при прохождении призмной пары. Последнее обстоятельство является благоприятным для снижения нелинейных явлений в материале призм. Отметим также, что для положительно чирпированного импульса с длительностью 100 фс ширина спектра ВГ была примерно в два раза шире спектрально ограниченного импульса, как и в случае преобразования в КДП аналогичного импульса с длительностью 100 пс [7].

Детальное усиление чирпированного импульса ВГ в XeF(C-A) усилителе было исследовано теоретически. При этом использование положительного или отрицательного чирпа для различных режимов усиления давало практически одинаковую деформацию спектра в ту или иную сторону. Причем наибольшая деформация наблюдалась в насыщенном режиме усиления. На рис. 3а приведено



**Рис. 3.** Изменения спектров излучения, рассчитанные после усиления в XeF(C-A) усилителе положительно чирпированного импульса излучения для различных энергий входного импульса  $E_{in}$  (1 – 0.1 мДж, 2 – 1 мДж, 3 – 2 мДж, 4 – 3 мДж, 5 – 6 мДж, 6 – 10 мДж, 7 – 14 мДж) при энергии накачки  $E_{в\text{уф}} = 270$  Дж (а) и после различного числа проходов по активной среде для энергии входного импульса 0.1 (б) и 2 (в) мДж. 60 фс – это спектрально ограниченная длительность импульса.

поведение выходного спектра излучения XeF(C-A) усилителя в зависимости от величины положительно chirпированного входного импульса длительностью 2 пс. Можно видеть, что при малой энергии входного сигнала (0.1 мДж) деформации спектра практически не наблюдается и он отображает спектр входного сигнала. При увеличении энергии входного импульса от 1 до 14 мДж деформация спектра в длинноволновую сторону увеличивается и максимум интенсивности смещается с 477 до 484 нм. Наша программа позволяет рассчитать динамику деформации спектрального контура по мере усиления импульса излучения по длине активной области (36.3 м), которая образуется на 33 проходах по ней. На рис. 3б и 3в показано поведение выходного спектра излучения после различного числа проходов положительно chirпированного импульса с длительностью 50 пс по активной среде XeF(C-A) усилителя для энергии входного импульса 0.1 и 2 мДж. Видно, что максимум интенсивности постепенно смещается в длинноволновую сторону, причем более сильно — при большей входной энергии. Следует отметить, что ширина спектра после усиления практически не изменяется.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные исследования поведения спектрального контура излучения второй гармоники с центральной длиной волны 475–477 нм в процессе ее формирования в нелинейном кристалле КДП и при усилении в XeF(C-A) усилителе в зависимости от знака chirпа показали идентичность деформации спектрального контура. А именно, при отрицательном chirпе наблюда-

ется смещение спектра в коротковолновую сторону (синее смещение), а при положительном chirпе — в длинноволновую сторону (красное смещение). Отличие заключается лишь в том, что при формировании ВГ в нелинейном кристалле величина деформации спектра практически не зависит от интенсивности излучения первой гармоники, а при ее усилении величина деформации увеличивается с ростом входной интенсивности в усилитель.

Работа была поддержана Российским научным фондом (проект № 19-19-00241).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Alekseev S.V., Aristov A.I., Ivanov N.G. et al. // Laser Part. Beams. 2013. V. 31. No. 1. P. 17.*
2. *Алексеев С.В., Иванов Н.Г., Лосев В.Ф. и др. // Квант. электрон. 2019. Т. 49. № 10. С. 901; Alekseev S.V., Ivanov N.G., Losev V.F. et al. // Quantum Electron. 2019. V. 49. No. 10. P. 901.*
3. *Giamb Bruno F., Radier C., Rey G., Chériaux G. // Appl. Opt. 2011. V. 50. No. 17. P. 2617.*
4. *Ястремский А.Г., Иванов Н.Г., Лосев В.Ф. // Квант. электрон. 2019. Т. 49. № 3. С. 205; Yastremskii A.G., Ivanov N.G., Losev V.F. // Quantum Electron. 2019. V. 49. No. 3. P. 205.*
5. *Алексеев С.В., Иванов М.В., Иванов Н.Г., Лосев В.Ф. // Изв. вузов. Физика. 2019. Т. 62. № 12. С. 151; Alekseev S.V., Ivanov M.V., Ivanov N.G., Losev V.F. // Russ. Phys. J. 2020. V. 62. No. 12. P. 2324.*
6. *Alekseev S.V., Ivanov N.G., Losev V.F. et al. // Opt. Commun. 2020. V. 455. Art. No. 124386.*
7. *Алексеев С.В., Иванов Н.Г., Иванов М.В. и др. // Квант. электрон. 2017. Т. 47. № 3. С. 184; Alekseev S.V., Ivanov N.G., Ivanov M.V. et al. // Quantum Electron. 2017. V. 47. No. 3. P. 184.*

## Spectra changes of second harmonic during conversion and amplification of chirped pulse

S. V. Alekseev<sup>a, \*</sup>, V. F. Losev<sup>a</sup>, D. M. Lubenko<sup>a</sup>, A. G. Yastremskii<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institute of High Current Electronics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, 634055 Russia

\*e-mail: sergey100@sibmail.com

The results of experimental and theoretical studies of spectral profile second harmonic radiation with central wavelength of 475 nm during its formation in nonlinear KDP crystal and during amplification in XeF(C-A) amplifier, depending on the sign of chirp and radiation intensity, are presented. The value of spectrum deformation after amplification in gas amplifier due to the so-called “red” or “blue” shift is shown, and a similar deformation of second harmonic spectrum after nonlinear crystal is noted.

УДК 535.530.182

## ВОЗБУЖДЕНИЕ $\text{Ce,Pr:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ КРИСТАЛЛОВ СИЛЬНОТОЧНЫМИ ПУЧКАМИ ЭЛЕКТРОНОВ И ФЕМТОСЕКУНДНЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

© 2022 г. В. И. Барышников<sup>1, 2, \*</sup>, Ю. А. Суханова<sup>1</sup>, Т. А. Колесникова<sup>1</sup>, О. Л. Никонович<sup>1</sup><sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Иркутский государственный университет путей сообщения”, Иркутск, Россия<sup>2</sup>Иркутский филиал федерального государственного бюджетного учреждения науки “Институт лазерной физики Сибирского отделения Российской академии наук”, Иркутск, Россия

\*E-mail: vibh@rambler.ru

Поступила в редакцию 14.02.2022 г.

После доработки 28.02.2022 г.

Принята к публикации 23.03.2022 г.

Исследованы особенности возбуждения  $\text{Ce,Pr:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  кристаллов фемтосекундными лазерными импульсами и сильноточными электронными пучками. Установлено, что в ходе фемтосекундной трехфотонной ионизации собственного вещества  $\text{Ce,Pr:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  кристалла происходит возбуждение ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Pr}^{3+}$  путем захвата зонных дырок и электронов. При накачке  $\text{Ce,Pr:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Pr:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  кристаллов сильноточными электронными пучками на ионах  $\text{Pr}^{3+}$  достигнуто усиление ультрафиолетовых фемтосекундных лазерных импульсов.

DOI: 10.31857/S0367676522070079

### ВВЕДЕНИЕ

Кристаллические материалы, легированные празеодимом и церием, обладают интенсивной широкополосной наносекундной люминесценцией в ультрафиолетовом (УФ) и видимом диапазонах спектра. Композитные материалы на основе поликристаллов  $\text{Ce:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  широко используются в импульсных и стационарных светодиодных излучателях [1]. В кристаллах  $\text{Ce:LiLuF}_4$  ионы церия являются рабочими центрами ультрафиолетовых (УФ) перестраиваемых лазеров [2]. Миниатюрные  $\text{Pr:KY(WO}_4)_2$  среды с высокой концентрацией ионов празеодима ( $\text{Pr}^{3+}$ ) имеют низкий порог генерации лазерного излучения [3]. Пластины на основе монокристаллов  $\text{Ce:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Pr,Ce:YAlO}_3$  используются в наносекундной микродозовой рентгеновской диагностике и являются эффективными сцинтилляторами [4].

В ходе интенсивного фемтосекундного лазерного возбуждения кристаллов  $\text{Ce:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  в результате трехфотонной ионизации кристаллического вещества эффективно наводятся зонные дырки ( $h$ ) и электроны ( $e$ ). При этом эффективность электронно-дырочного возбуждения примесного состава в кристаллах, как и при облучении электронным пучком, определяется степенью различия электронных систем  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -подгрупп внеш-

ней оболочки катионов собственного вещества и активатора [5]. Так в  $\text{Ce:LaF}_3$  низкий выход ( $\eta$ ) катодолюминесценции (КЛ) ионов  $\text{Ce}^{3+}$  соотносится с их концентрацией:  $\eta = 0.1\%$  при  $\text{Ce}^{3+}$  0.1 вес. %;  $\eta = 0.01\%$  –  $\text{Ce}^{3+}$  0.01 вес. %. Это связано с тем, что в окрестности ионов  $\text{Ce}^{3+}$  потенциал  $U^*$  регулярен ( $\text{La}^{3+} - 5p^6$ ,  $\text{Ce}^{3+} - 5p^6$ ). В этом случае, наведенные зонные электроны ( $e$ ) и дырки ( $h$ ) при когерентном движении равновероятно взаимодействуют с ионами собственного вещества и ионами  $\text{Ce}^{3+}$ . Высокий выход ( $\eta \sim 10\%$ ) наносекундной КЛ ионов  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  в монопримесных кристаллах  $\text{Pr:YAlO}_3$ ;  $\text{Pr:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ;  $\text{Ce:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ;  $\text{Ce:Y}_2\text{SiO}_5$ ;  $\text{Ce:LiLuF}_4$  и др. при концентрации  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+} < 0.1$  вес. % обусловлен тем, что в окрестности ионов  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  потенциал  $U^*$ , сформированный  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -подгруппами валентных электронных оболочек, как функция от  $(r+a)$  нерегулярен, принцип Блоха нарушается и в этом случае горячие  $e$  и  $h$  эффективно передают энергию активаторам  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$  [6].

Кроме того, при интенсивном фемтосекундном лазерном возбуждении кристаллов  $\text{Ce:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  в результате трехфотонной ионизации кристаллического вещества в люминесцирующем филаменте  $\text{Ce}^{3+}$  концентрация зонных носителей заряда достигает  $10^{21} \text{ см}^{-3}$  и соответствует



объемной плотности зонных дырок и электронов, наводимых сильноточным наносекундным пучком электронов [5]. Высокая частота следования (80–110 МГц) фемтосекундных лазерных импульсов действующих на кристалл при их синхронном возбуждении сильноточными электронными пучками позволяет выявить кинетику заселения возбужденных состояний легирующих ионов, оптическое поглощение с возбужденных состояний излучающих центров и время жизни примесных ионов в нестабильных зарядовых состояниях.

Таким образом, основной задачей данной работы является определение механизмов взаимодействия фемтосекундного лазерного излучения с кристаллическими Ce:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> и Pr,Ce:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> средами в процессе их возбуждения сильноточными электронными пучками.

### ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ. МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В экспериментах использовались полированные монокристаллы Ce,Pr:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (10 × 5 × 5 мм<sup>3</sup>) с содержанием Ce<sup>3+</sup> и Pr<sup>3+</sup> 0.1 вес. %. Для сравнения были измерены спектры КЛ таких же по размерам монопримесных кристаллов Pr:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (Pr<sup>3+</sup> 0.1 вес. %) и Ce:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (Ce<sup>3+</sup> 0.1 вес. %). Исследуемые образцы устанавливались в малоиндуктивный криостат, который коаксиально сочленен с ускорителем электронов.

Для возбуждения КЛ в кристаллах использован малогабаритный сильноточный наносекундный ускоритель электронов с параметрами пучка: 280 кэВ; 0.05–2.0 кА · см<sup>-2</sup>; 1 нс.

Исследования квантовых систем и электронных переходов примесей празеодима и церия производилось в режиме нелинейного возбуждения второй гармоникой фемтосекундного (50 фс) перестраиваемого Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> лазера TIF-50. Контроль спектральных и временных параметров фемтосекундных лазерных импульсов производился соответственно с помощью спектрометра ASP-100M и автокоррелятора на основе прецизионного интерферометра Майкельсона. Управление работой спектрометра и интерферометра производилось посредством специального программного обеспечения.

Прецизионная система юстировки широкополосного сферического зеркала и продольного перемещения исследуемого кристалла обеспечивала плавную регулировку интенсивности в кристалле лазерного фемтосекундного пучка, вплоть до области гауссовой перетяжки. Импульсная интенсивность лазерного излучения регулируется в диапазоне 0.2–60 МВт · см<sup>-2</sup>. Фемтосекундные лазерные импульсы посредством юстировочной системы, подавались через кварцевое окно ваку-

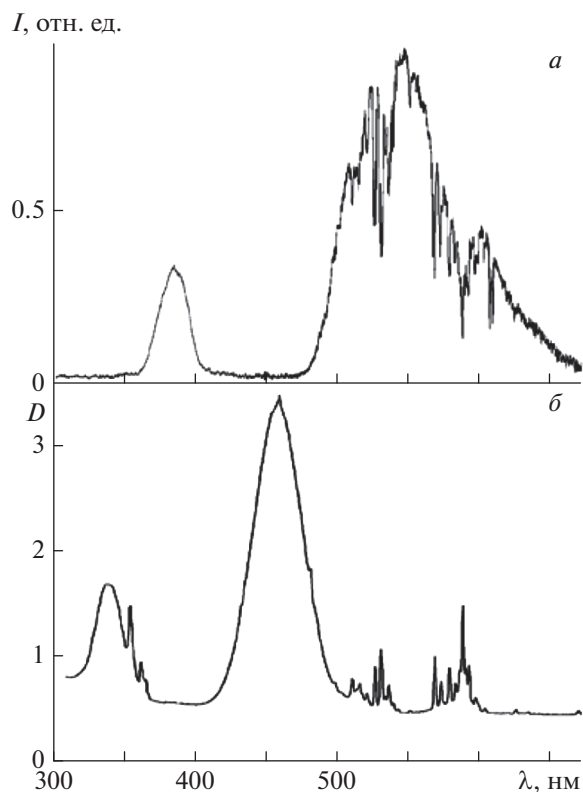
умного малоиндуктивного криостата на торцевую поверхность кристалла под углом полного внутреннего отражения к облучаемой электронным пучком поверхности. С противоположного кварцевого окна излучение фемтосекундного лазера прошедшее кристалл направлялось через оптический фильтр на *p-i-n* фотодиод (S1722-O1, Hamamatsu) с осциллографом Tektronix TDS3032B. Синхронное измерение параметров КЛ ионов Pr<sup>3+</sup> и Ce<sup>3+</sup> производилось через окно криостата под углом 60° к оси лазерного луча с использованием монохроматора МДР-23, ФЭУ-119 и второго канала осциллографа Tektronix TDS3032B.

Одноимпульсные спектры КЛ легирующих ионов Pr<sup>3+</sup> и Ce<sup>3+</sup> измерены при плотном электронном возбуждении следующим образом. Электронный пучок проникает в кристалл Ce,Pr:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> на глубину 0.25 мм. Поэтому, в этой серии экспериментов, сформированная диафрагмой, спектрометрическая ось регистрации люминесценции устанавливалась под углом полного внутреннего отражения к облучаемой плоскости кристалла Ce,Pr:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. Регистрация одноимпульсных спектров КЛ легирующих ионов Pr<sup>3+</sup> и Ce<sup>3+</sup> производилась системой, в составе которой спектрограф МДР-4, стробируемый с наносекундным разрешением микроканальный электронно-оптический преобразователь (ЭОП), импульсная ПЗС-матрица с объективом и модуль микропроцессорного управления, контроля и передачи данных. Выбор оптимальной чувствительности импульсной ЭОП-ПЗС системы обеспечивается специальным программным обеспечением.

Данные спектрометрические системы посредством быстродействующей цифровой с микропроцессорным управлением системы работают в режиме жесткой синхронизации с сильноточным наносекундным ускорителем электронов. Спектры стационарного оптического поглощения измерены спектрометром PerkinElmer при 300 К.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В кристаллах Ce,Pr:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (Ce<sup>3+</sup> и Pr<sup>3+</sup> 0.1 вес. %), возбуждаемых излучением 2ω:Ti:Sp лазера (50 фс, 420 нм, 20 МВт · см<sup>-2</sup>, *d* = 0.5 мм) вне полосы поглощения ионов Ce<sup>3+</sup> при изменении экспозиции спектрографа от 10 до 150 нс установлено, что интенсивная фотолюминесценция (ФЛ) УФ полосы (350–425 нм, λ<sub>м</sub> = 380 нм), за которую ответственны 5*d*-4*f* переходы Pr<sup>3+</sup>, затухает при 300 К с τ = 40 нс (рис. 1). В таком же диапазоне экспозиции спектрографа в спектральном диапазоне излучения Ce<sup>3+</sup> (480–675 нм, 5*d*-4*f* электронные переходы) наблюдается сложный спектр ФЛ (рис. 1), с τ = 125 нс (рис. 1).



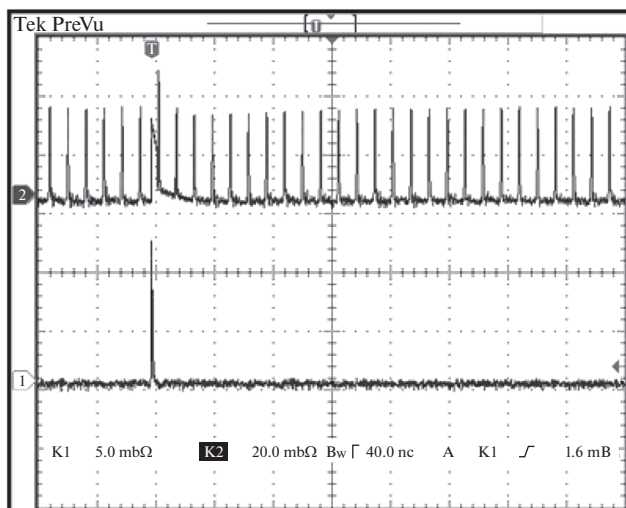
**Рис. 1.** Одноимпульсные спектры ФЛ (а) и стационарного оптического поглощения (б) кристаллов  $\text{Ce, Pr:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  при 300 К. Возбуждение ФЛ – излучение  $2\omega$ :Ti:Sp лазера (50 фс, 410 нм,  $20 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$ ,  $d = 0.5 \text{ мм}$ ).

При электронном облучении кристаллов  $\text{Ce:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  более длительное, чем  $\tau = 60 \text{ нс}$ , затухание КЛ  $\text{Ce}^{3+}$  с  $\tau = 125 \text{ нс}$  происходит по механизму последовательного захвата ионами церия зонных электронов и дырок через возбужденное состояние  $(\text{Ce}^{2+})^*$  [7].

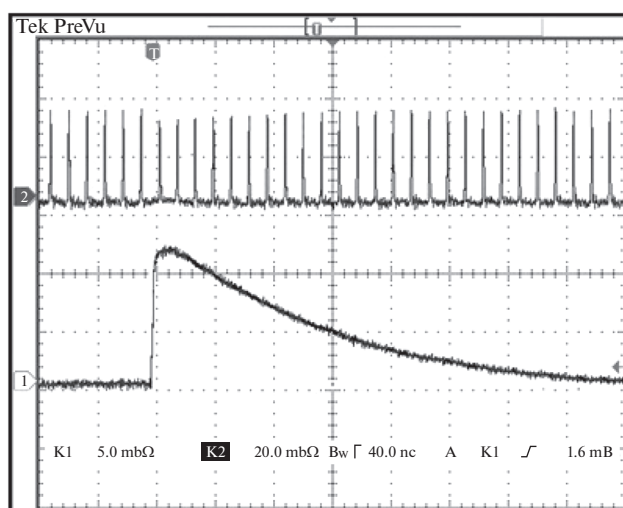
В наносекундном диапазоне спектры УФ ФЛ  $\text{Pr}^{3+}$  кристаллов  $\text{Pr:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Ce, Pr:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  идентичны. Другая спектральная картина для ФЛ (480–675 нм,  $\lambda_m = 530 \text{ нм}$ ) с  $\tau = 125 \text{ нс}$  наблюдается в кристаллах  $\text{Ce, Pr:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (рис. 1). Не меняя положения  $\text{Ce, Pr:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  кристалла и экспозицию (125 нс) при облучении наносекундным пучком электронов (280 кэВ;  $0.5 \text{ кА} \cdot \text{см}^{-2}$ ; 1 нс) измерен спектр КЛ, который практически идентичен спектру ФЛ, представленным на рис. 1. Ранее нами установлено [8], что на широкую полосу КЛ (480–675 нм,  $\lambda_m = 530 \text{ нм}$ ) накладывается поглощение линий  $\text{Pr}^{3+}$ , причем в спектре КЛ  $\text{Ce}^{3+}$  с  $\tau = 125 \text{ нс}$  часть реабсорбционных линий  $\text{Pr}^{3+}$  отсутствует, но имеет место появление новых короткоживущих линий реабсорбции, за которые при электронно-дырочной перезарядке ионов

$\text{Pr}^{3+}$ , ответственны линии нестационарного поглощения ионов  $\text{Pr}^{2+}$  и  $\text{Pr}^{4+}$ . Отсюда следует, что в  $\text{Ce, Pr:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  кристаллах под действием излучения  $2\omega$ :Ti:Sp лазера (50 фс, 410 нм,  $20 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$ ) возбуждение ФЛ  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Pr}^{3+}$  происходит путем последовательного захвата зонных электронов и дырок, причем только в процессе трехфотонной ионизации ( $3h\nu = 9.1 \text{ эВ} > E_g = 6.5 \text{ эВ}$ ) собственного вещества  $\text{Ce, Pr:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  кристалла. В данном случае трехфотонное поглощение фемтосекундных импульсов в  $\text{Ce, Pr:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  кристалле обеспечивается высокой объемной интенсивностью лазерного импульса  $\sim 1.2 \text{ ГВт} \cdot \text{см}^{-3}$  при длительности 50 фс, плотности мощности  $20 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$  и диаметром луча 0.5 мм.

Полученные результаты указывают на необходимость исследования особенностей взаимодействия интенсивного фемтосекундного лазерного излучения с  $\text{Ce, Pr:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  кристаллами при их синхронной накачке сильноточными электронными пучками. В этом случае  $\text{Ce, Pr:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  кристалл облучался электронным пучком (280 кэВ;  $1.0 \text{ кА} \cdot \text{см}^{-2}$ ; 1 нс), а лазерные фемтосекундные импульсы (80 МГц, 50 фс, 380 нм,  $I = 0.2 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$ ) направлялись под углом полного внутреннего отражения к поверхности электронной накачки. Длина волны пробного лазерного фемтосекундного импульса соответствует максимуму КЛ ионов  $\text{Pr}^{3+}$ . Результаты данного “pump-probe” эксперимента (рис. 2) указывают на несколько механизмов взаимодействия фемтосекундного лазерного излучения с возбужденными ионами  $\text{Pr}^{3+}$ . Во-первых, в пробном лазерном канале наблюдается КЛ  $\text{Pr}^{3+}$ , интенсивность которой в момент действия фемтосекундного импульса значительно падает за время равное фронту этого импульса. При этом наблюдается усиление пробного фемтосекундного лазерного импульса (рис. 2). Данный результат однозначно показывает, что при сильноточной электронной накачке  $\text{Ce, Pr:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  кристалла достигается инверсная населенность электронов в квантовой системе ионов  $\text{Pr}^{3+}$ . Затем фемтосекундный лазерный импульс вынуждает сброс инверсной населенности, о чем свидетельствует скачкообразное снижение спонтанного излучения (КЛ) ионов  $\text{Pr}^{3+}$  и соответственно достигается усиление пробного фемтосекундного лазерного импульса (рис. 2). Второй процесс взаимодействия связан с наведенным короткоживущим поглощением пробного фемтосекундного лазерного излучения (рис. 2). Время жизни этого поглощения в полосе КЛ ионов  $\text{Pr}^{3+}$  составляет  $\sim 120 \text{ нс}$ . В кристаллах  $\text{Ce, Pr:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  время затухания КЛ  $\text{Ce}^{3+}$  около 125 нс. Механизм возбуждения КЛ  $\text{Ce}^{3+}$  описывается реакцией последовательного захвата зонных дырок и электронов,



**Рис. 2.** Осциллограмма импульса электронного пучка (1) и пробных фемтосекундных лазерных импульсов с длиной волны 380 нм при прохождении кристалла Ce,Pr:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (2).



**Рис. 3.** Осциллограмма импульса КЛ Ce<sup>3+</sup> на длине волны 530 нм (1) и пробных фемтосекундных лазерных импульсов с длиной волны 380 нм при прохождении кристалла Ce:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (2).

наведенных электронным пучком:  $Ce^{3+} + h \rightarrow Ce^{4+} + e \rightarrow (Ce^{3+})^* \rightarrow h\nu_{Ce^{3+}} + Ce^{3+}$ . Отсюда следует, что наведенное нестационарное поглощение в полосе излучения КЛ ионов Pr<sup>3+</sup> может быть обусловлено короткоживущими Ce<sup>4+</sup> ионами. Для проверки данного предположения проведены дополнительные исследования.

В этой серии эксперименты проведены на кристаллах Ce:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. Параметры пробного канала регистрации фемтосекундных лазерных импульсов на длине волны 380 нм не изменялись и синхронно проводилось измерение кинетики импульса катодолюминесценции Ce<sup>3+</sup> в максимуме полосы Ce<sup>3+</sup> при 530 нм. Результаты данного эксперимента указывают на наличие короткоживущего поглощения на длине волны 380 нм, которое имеет время жизни ~120 нс (рис. 3). На основе анализа результатов представленных на рис. 2, 3 можно считать, что короткоживущее поглощение в спектральной области при 380 нм в кристаллах Ce,Pr:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> обусловлено ионами Ce<sup>4+</sup> с временем жизни около 120 нс.

В случае накачки кристалла Pr:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> высокоэнергетическим электронным пучком (280 кэВ; 1.0 кА · см<sup>-2</sup>; 1 нс) при одинаковой геометрии и параметрах пробного фемтосекундного лазерного канала (80 МГц, 50 фс, 380 нм, 0.2 МВт · см<sup>-2</sup>) достигнутое усиление фемтосекундного импульса оказалось на 20% больше, чем в кристалле Ce,Pr:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. При этом короткоживущее поглощение длительностью 120 нс не наблюдается, а инверсная населенность сбрасывается одним фемтосекундным импульсом.

Таким образом, в Ce,Pr:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> кристаллах под действием интенсивного излучения 2ω:Ti:Sp лазера (50 фс, 410 нм, 20 МВт · см<sup>-2</sup>) возбуждение ФЛ Ce<sup>3+</sup> и Pr<sup>3+</sup> происходит путем последовательного захвата зонных электронов и дырок наведенных в процессе трехфотонной ионизации ( $3h\nu = 9.1 \text{ эВ} > E_g = 6.5 \text{ эВ}$ ) собственного вещества Ce,Pr:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> кристалла. В процессе накачки Ce,Pr:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> и Pr:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> кристаллов высокоэнергетическими электронными пучками на ионах Pr<sup>3+</sup> достигнуто усиление УФ фемтосекундных лазерных импульсов. При этом, наблюдаемое в кристалле Ce,Pr:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, незначительное короткоживущее поглощение с временем жизни ~120 нс обусловлено перезарядкой ионов Ce<sup>3+</sup>. Под действием накачки кристалла Pr:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> высокоэнергетическими электронными пучками усиление УФ фемтосекундного импульса на 20% выше, чем в Ce,Pr:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chen L., Lin C.C., Yeh C.W., Liu R.S. // Materials. 2010. V. 3. P. 2172.
2. Dubinskii M.A., Semashko V.V., Naumov A.K. et al. // J. Mod. Opt. 1993. V. 40. No. 1. P. 1.
3. Каминский А.А., Багаев С.Н., Ли Л.Е. и др. // Квант. электрон. 1996. Т. 23. № 1. С. 3; Kaminskii A.A., Bagayev S.N., Li L.E. et al. // Quantum Electron. 1996. V. 26. No. 1. P. 1.
4. Барышников В.И., Колесникова Т.А., Чирков В.Ю. Способ импульсной микродозовой рентгеновской диагностики. Патент РФ № 2273844, кл. G01N23/04. 2006.
5. Барышников В.И., Горева О.В., Григорьева Ю.А., Никонович О.Л. // Опт. и спектроск. 2019. Т. 126. № 3.

- С. 336; *Baryshnikov V.I., Goreva O.V., Grigor'eva Y.A., Nikonovich O.L.* // *Opt. Spectrosc.* 2019. V. 126. No. 3. P. 257
6. *Барышников В.И., Колесникова Т.А.* // *ФТТ.* 1998. Т. 40. № 6. С. 1030; *Baryshnikov V.I., Kolesnikova T.A.* // *Phys. Solid State.* 1998. V. 40. No. 6. P. 941.
7. *Барышников В.И., Болондзь А.В.* // *Изв. вузов. Физика.* 2011. Т. 54. № 2/2. С. 53.
8. *Барышников В.И., Болондзь А.В., Колесникова Т.А., Шипаев И.В.* // *Изв. вузов. Физика.* 2013. Т. 54. № 2/2. С. 47.

## Excitation of Ce, Pr:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> crystals by a high-current electron beams and femtosecond laser pulses

V. I. Baryshnikov<sup>a, b, \*</sup>, Yu. A. Sukhanova<sup>a</sup>, T. A. Kolesnikova<sup>a</sup>, O. L. Nikonovich<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Irkutsk State Transport University, Irkutsk, 664074 Russia*

<sup>b</sup> *Irkutsk Branch of Institute of Laser Physics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, 664033 Russia*

<sup>\*</sup>*e-mail: vibh@rambler.ru*

The features of the excitation of Ce,Pr:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> crystals by femtosecond laser pulses and high-current electron beams were studied. It was found that during the femtosecond three-photon ionization of intrinsic substance of the Ce,Pr:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> crystal, the Ce<sup>3+</sup> and Pr<sup>3+</sup> ions are excited by capturing band holes and electrons. At the pumping of Ce,Pr:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> and Pr:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> crystals by high-current electron beams the amplification of ultraviolet femtosecond laser pulses was achieved on Pr<sup>3+</sup> ions.

УДК 535.217:544.536.1:544.526.5

## ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОПОРОШКОВ ОКСИДА ЦИНКА, ПОЛУЧЕННЫХ НАНО- И ПИКОСЕКУНДНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ В ВОЗДУХЕ

© 2022 г. О. А. Реутова<sup>1</sup>, \*, В. А. Светличный<sup>1</sup><sup>1</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования  
“Национальный исследовательский Томский государственный университет”, Томск, Россия

\*E-mail: reutovaolesya@mail.ru

Поступила в редакцию 14.02.2022 г.

После доработки 28.02.2022 г.

Принята к публикации 23.03.2022 г.

Импульсной лазерной абляцией мишени цинка в воздухе получены нанопорошки, содержащие фазы оксида и гидроксинитратов цинка. Исследовано влияние плотности мощности пико- и наносекундных лазерных импульсов основной гармоника неодимового лазера на структуру и морфологию наночастиц. Синтезированные материалы протестированы в реакции фотокаталитического разложения родамина Б.

DOI: 10.31857/S0367676522070250

### ВВЕДЕНИЕ

Импульсная лазерная абляция (ИЛА), связанная с удалением материала мишени, широко используется на практике при лазерной обработке различных материалов – резке, пробивке отверстий, гравировке [1]. ИЛА применяется для атомизации мишеней при элементном анализе методом ISP MS [2], для получения покрытий и тонких пленок [3, 4].

С 1993 г. лазерная абляция в жидкости используется как метод синтеза коллоидных наночастиц (НЧ) [5, 6]. К настоящему времени механизмы ИЛА в жидкости достаточно хорошо изучены, достигнуты значительные успехи в управлении составом и структурой получаемых частиц [7], повышена производительность метода [8]. Получаемые ИЛА чистые и высокоактивные НЧ применяются в катализе, биомедицине, сенсорике, SERS и других высокотехнологичных областях [9–12].

Помимо метода ИЛА в жидкости в последние годы возрос интерес к получению наноструктур при лазерной абляции в газе [13–15]. Абляция в газе позволяет расширить возможности метода, особенно когда требуется получение порошков или когда абляция в жидкости не позволяет получить НЧ заданной структуры сразу в нужном растворителе. Кроме того, ИЛА в жидкости может вызывать аморфизацию частиц [16], в то время как при абляции в газе получают НЧ с высокой степенью кристалличности [17]. Также в растворе происходит значительная трансформация мор-

фологии и структуры частиц в результате их дальнейшего взаимодействия с растворителем при хранении [18, 19]. Более низкая объемная концентрация молекул, сжимаемость и ряд других свойств газовой среды, отличных от жидкости, значительно влияют на плотность, динамику формирования и трансформации плазмы, физико-химические процессы формирования частиц при абляции.

Для практических целей большой интерес представляет абляция в атмосферном воздухе в нормальных условиях, когда не требуется дорогостоящих газовых систем, насосов, чистых газов. Этот метод может быть успешным для синтеза оксидных частиц из ряда химически активных металлов, т. к. в воздухе содержится около 21% кислорода. Вместе с тем на состав и структуру получаемых частиц могут влиять другие компоненты воздуха, в первую очередь азот, углекислый газ и пары воды. Несмотря на то, что в обычных условиях азот достаточно инертный газ, при абляции он может участвовать в химических реакциях с материалом мишени. Так ранее мы обнаружили соединения азота в НЧ, полученных при наносекундной абляции в воздухе мишеней цинка и железа [14, 20]. Эффективность реакций материала мишени с N<sub>2</sub> зависит не только от ее материала и импульсной плотности мощности лазерного излучения, но и от концентрации паров воды в воздухе [20]. Было показано, что НЧ оксида железа – магнетита, получаемые наносекундной ИЛА в воздухе превосходят по магнитным свойствам ча-

стицы, получаемые ИЛА в воде [20], так же, как и наночастицы оксида цинка получаемые в воздухе, по антибактериальным и фотокаталитическим свойствам превосходят частицы, получаемые в воде [14, 21]. Оксид цинка ZnO – важный материал, применяемый в устройствах для опто- и пьезоэлектроники, спинтроники, солнечной энергетики, датчиках газов и биосенсорах, UV-синих диодах [22], а наночастицы ZnO – эффективные фотокатализаторы и антибактериальные агенты. Поэтому актуальна задача развития методов их синтеза и улучшения свойств.

Цель настоящей работы – синтез НЧ лазерной абляцией мишени металлического цинка в воздухе при воздействии на нее импульсами нано- и пикосекундной длительности, сравнение структурных и морфологических характеристик, а также фотокаталитических свойств, полученных наноструктур.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Синтез наночастиц и регистрация спектров плазменного факела*

Для изготовления мишеней использовались гранулы металлического цинка (99.5%), которые переплавлялись в керамическом тигле и дополнительно обрабатывались механически. В результате мишень имела форму параллелепипеда с размерами от  $20 \times 20 \times 5$  мм<sup>2</sup>. Перед экспериментом поверхность мишеней шлифовалась и очищалась.

Для абляции использовалось излучение основной гармоники (1064 нм) двух Nd:YAG лазеров LOTIS ТП (Беларусь): LS-2131M-20 (7 нс, 20 Гц, 160 мДж/имп) – нс-ИЛА и LS-8151 (80 пс, 15 Гц, 50 мДж/имп) – пс-ИЛА.

Абляция проводилась в цилиндрическом кварцевом реакторе длиной 200 мм и внутренним диаметром 56 мм ( $V \sim 500$  см<sup>3</sup>) на воздухе при атмосферном давлении и влажности ~20% при 25°C. Мишень закреплялась на торцевой стенке реактора. Излучение вводилось в реактор через прозрачную полиэтиленовую мембрану. Для равномерного облучения поверхности мишени она перемещалась в плоскости XY, ортогональной лазерному пучку (оптической оси) при помощи двухкоординатного линейного транслятора по траектории “змейка” со скоростью 0.2 мм/с. Размер области сканирования составлял  $10 \times 10$  мм<sup>2</sup>. Нарботки одной партии частиц проводилась в течение 3 ч. Частицы осаждались на боковых стенках реактора и собирались после окончания синтеза. Схема реактора и условия эксперимента подробно представлены в [14].

Для фокусировки лазерного излучения использовалась линза с фокусным расстоянием  $F = 500$  мм. Плотность мощности излучения варьировалась преимущественно изменением рас-

стояния от мишени до фокусирующей линзы. В некоторых случаях дополнительно снижалась энергия лазерного импульса.

Регистрация спектров абляционного плазменного факела осуществлялась при помощи оптоволоконного спектрометра S100, SOLAR LS (Беларусь) через кварцевую стенку реактора под углом ~45° к оси лазерного луча. Юстировка оптоволоконной проводилась по максимальной интенсивности сигнала.

### *Исследование морфологии наночастиц*

Для анализа формы и размера частиц использовалась просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). Измерения проводились при помощи микроскопа CM12, Philips (Нидерланды), ускоряющее напряжение 120 кВ. НЧ наносились на медную сетку, покрытую углеродом из спиртового коллоидного раствора (~0.1 мг · мл<sup>-1</sup>) и высушивали на воздухе. Оценка размеров частиц проводилась с использованием программного обеспечения ITEM 5.1, OLYMPUS, Германия.

### *Определение кристаллической структуры*

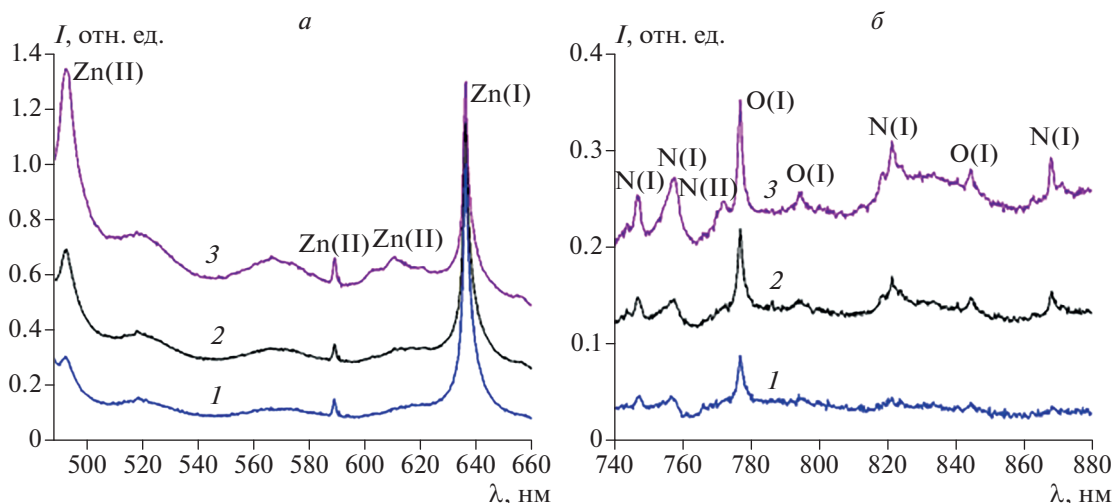
Кристаллическую структуру НЧ определяли методом порошковой дифрактометрии с использованием рентгеновского дифрактометра XRD 6000, Shimadzu (Япония), излучение  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.54056$  Å). Идентификация фаз и количественный анализ дифрактограмм проводился с использованием базы данных PDF4 и программного обеспечения PowderCell 2.4, VAM (Германия).

### *Методика исследования фотокаталитической активности*

Фотокаталитические свойства нанопорошков ZnO были исследованы в реакции фоторазложения модельного органического красителя родамина Б ( $5 \times 10^{-6}$  М) облучением светодиодами LED с длиной волны 375 нм. На 30 мл водного раствора красителя добавляли 15 мг НЧ.

Перед фотокатализом реакционную смесь в течение 60 мин перемешивали для установления адсорбционно-десорбционного равновесия в отсутствие облучения. После темновой стадии систему облучали в течение двух часов с оценкой разложения красителя через каждые 15 мин. Облучение осуществлялось сверху в стеклянном цилиндрическом реакторе диаметром 4.5 см при непрерывном перемешивании магнитной мешалкой (600 об./мин). Суммарная мощность излучения на поверхность раствора составляла 135 мВт.

Фоторазложение красителя оценивали по уменьшению оптической плотности в максимуме спектра поглощения на длине волны 553 нм с по-



**Рис. 1.** Спектры плазменного факела при пс-ИЛА в видимой (а) и ИК (б) областях спектра: 8.3 (кривая 1), 13.3 (кривая 2), 26.5 (кривая 3) ГВт · см<sup>-2</sup>.

мощью спектрофотометра Cary 100SCAN. Для этого отбирали аликвоту красителя и переносили в кварцевую кювету с длиной оптического пути 10 мм. Реакция фоторазложения родамина Б подчиняется закону кинетики первого порядка. Из формулы (1) по тангенсу угла наклона рассчитывалась константа скорости реакции *k*:

$$\ln(C_0/C) = kt, \tag{1}$$

где *C*<sub>0</sub> – начальное, *C* – текущее значение концентрации красителя, *t* – время реакции.

### РЕЗУЛЬТАТЫ

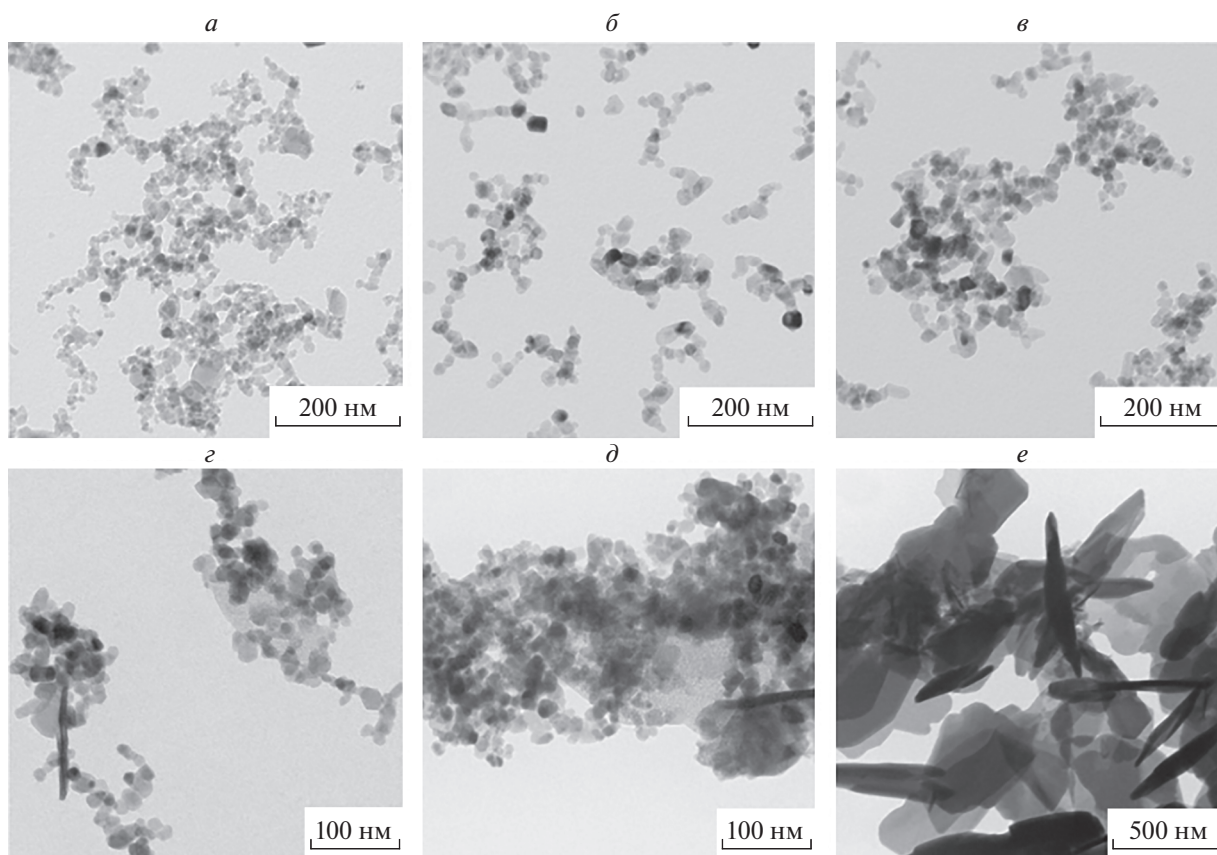
#### Исследование спектров плазменного факела

Неравновесные высокоэнергетические условия в лазерном факеле стимулируют химические реакции с участием различных возбужденных и ионизированных форм материала мишени и компонент воздуха. Получить информацию об этом можно из спектра лазерного факела.

При пс-ИЛА и плотностях мощности 0.12–0.26 ГВт · см<sup>-2</sup> в спектре наблюдаются только полосы атомарного цинка Zn(I): в УФ диапазоне наблюдаются слабая уширенная полоса в области 307 нм, соответствующая переходу 4s4p <sup>3</sup>P–4s6s <sup>3</sup>S и две более интенсивные полосы в области 330–335 нм, где находятся до 6 полос, соответствующих переходу 4s4p <sup>3</sup>P–4s4d <sup>3</sup>D атомарного цинка Zn(I). В видимой области спектра проявляются три характерных интенсивных пика на 468, 472 и 481 нм, соответствующие переходу 4s4p <sup>1</sup>P–4s5s <sup>3</sup>S. И, наконец, в дальнекрасной области спектра в области 636 нм наблюдается полоса, соответствующая переходу 4s4p <sup>1</sup>P–4s4s <sup>1</sup>D [23].

При увеличении плотности мощности не накачки до 0.4 ГВт · см<sup>-2</sup>, а также при пс-ИЛА, в спектре плазмы помимо полос, относящихся к Zn(I) наблюдаются полосы, относящиеся к ионизованным состояниям цинка Zn<sup>+</sup>, обозначаемого как Zn(II) (рис. 1а). В первую очередь это широкая полоса в области 491 нм, образованная двумя переходами 4f<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>–4d<sup>2</sup>D<sub>3/2</sub> и 4f<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>–4d<sup>2</sup>D<sub>5/2</sub> [24], а также более слабая полоса на 589.5 нм перехода [Ar] 3d<sup>9</sup>4s<sup>2</sup> <sup>2</sup>D<sub>3/2</sub>–4p <sup>2</sup>P<sub>1/2</sub> [25]. Дополнительно, при больших плотностях мощности для пс-ИЛА, наблюдается уширенное плечо в области 600–610 нм, соответствующее двум переходам 5d<sup>2</sup>D<sub>3/2</sub>–5p <sup>2</sup>P<sub>1/2</sub> и 5d<sup>2</sup>D<sub>5/2</sub>–5p <sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>, относящимся к Zn(II) [26] (рис. 1а).

В ближней ИК области спектра абляционной плазмы наблюдаются полосы, относящиеся к кислороду и азоту (рис. 1б). Пики в спектре, связанные с азотом представлены тремя основными полосами на ~745, 821 и 868 нм, относящиеся к атомарному азоту N(I). Полоса в области 745 нм состоит из трех мультиплетных линий 742, 744 и 747 нм, относящихся к 3s<sup>4</sup>P–3p<sup>4</sup>S<sup>0</sup> переходам N(I) [27], из которых в нашем спектре можно разрешить две последних. В области 821 нм имеется семь линий N(I) в диапазоне 818.5–824.2 нм, относящихся к переходу 3s<sup>4</sup>P–3p<sup>4</sup>P<sup>0</sup>, из которых в спектре разрешены две. В области 868 нм, где сосредоточены более десяти линий N(I), относящихся к переходам 3s<sup>2</sup>P–3p<sup>2</sup>P<sup>0</sup> и 3s<sup>4</sup>P–3p<sup>4</sup>D<sub>0</sub>, разрешается одна полоса. Интенсивность излучения азота N(I) повышается с увеличением плотности мощности накачки. При максимальной плотности мощности пс-ИЛА – 26.5 ГВт · см<sup>-2</sup> – прояв-



**Рис. 2.** ПЭМ микрофотографии НЧ, полученных при нс-ИЛА (*а, б, в*) и пс-ИЛА (*г, д, е*). Плотность мощности лазерного импульса 0.12 (*а*), 0.26 (*б*), 0.4 (*в*), 8.3 (*г*), 13.3 (*д*) и 26.5 ГВт · см<sup>-2</sup> (*е*).

ляется полоса N<sup>+</sup> иона азота N(II) в области 770–775 нм [28].

Наблюдаемые в спектре характерные полосы на 777 и 844.6 нм, а также более слабая полоса на 795 нм, проявляющаяся при большой интенсивности возбуждения, принадлежат известным переходам атомарного кислорода [29].

#### *Характеризация наночастиц*

На рис. 2*а, б* и 2*в* приведены микрофотографии полученных при нс-ИЛА НЧ, которые представляют собой ограниченные объекты, которые можно аппроксимировать многоугольниками или сферами. Средний размер варьируется от 14 нм при 0.12 ГВт · см<sup>-2</sup> до 20 нм при 0.26–0.4 ГВт · см<sup>-2</sup>. Основной фазой НЧ при нс-ИЛА является ZnO со структурой вюрцита (табл. 1). Содержание других фаз: не более 1–2% металлического цинка и менее 1% гидроксинитрата цинка Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O – ZHN1. ZHN1 также был получен в [30] при ИЛА Zn фольги в воде, содержащей соль Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. В нашем случае формирование ZHN1 происходит в результате взаимодействия материала мишени (атомов, ионов,

радикалов и кластеров Zn) с компонентами воздуха, как в основном (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O), так и в возбужденном состоянии.

Иная ситуация наблюдается для пс-ИЛА (рис. 2*г, д* и 2*е*). Помимо ограниченных НЧ ZnO (56%) уже при 8 ГВт · см<sup>-2</sup> появляются плоские нанолиты, относящиеся к ZHN1 (рис. 1*г*), а объем фазы гидроксинитрата цинка составляет 44% (табл. 1). При увеличении плотности мощности формируются фазы гидроксинитратов Zn<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (ZHN2) и Zn(OH)(NO<sub>3</sub>)·H<sub>2</sub>O (ZHN3). При 26 ГВт · см<sup>-2</sup> фазы ZnO вюрцита остается всего 6%. Морфология частиц также значительно меняется, частицы укрупняются и имеют форму плоских листов и палочек (рис. 1*е*).

#### *Фотокаталитические свойства*

На рис. 3*а* и 3*б* представлены кинетические кривые фотораспада красителя, а на рис. 3*в* и 3*г* константы скорости фотокаталитической реакции. Отметим, что в отсутствие катализатора фоторазложение красителя не происходит. Кроме того, при фотокатализе наблюдалось только уменьшение оптической плотности красителя без сдвига спек-



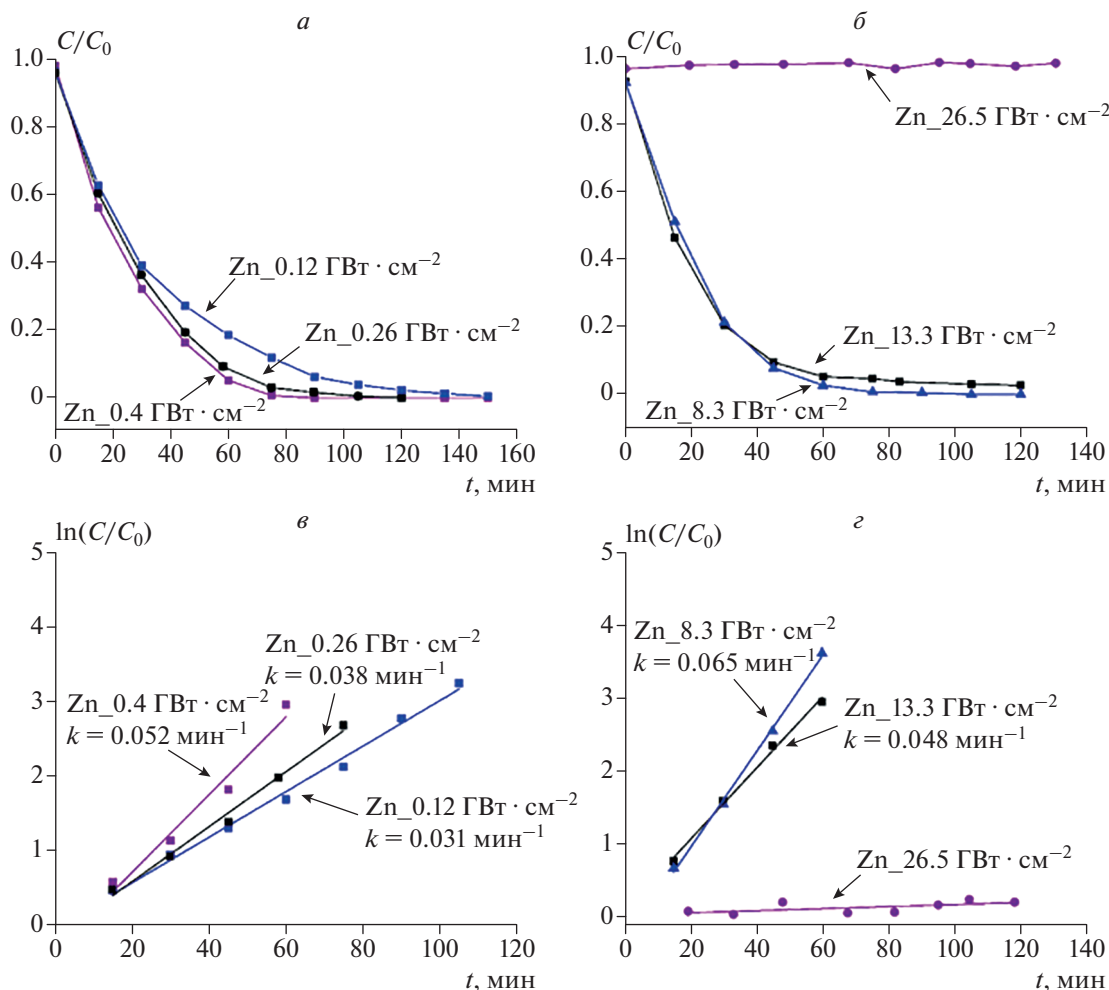
**Таблица 1.** Фазовый состав нанопорошков, полученных ИЛА в воздухе при нано- и пикосекундном возбуждении основной гармоникой Nd:YAG лазера

Реакционная среда/ длительность импульса	Плотность мощности, ГВт · см <sup>-2</sup>	Кристаллические фазы, %				
		Zn	ZnO	ZHN1	ZHN2	ZHN3
H <sub>2</sub> O/7 нс [14]	0.25	<1	>99	—	—	—
Воздух (60% влажность)/7 нс [14]	0.25	1	92	7	—	—
Воздух (20% влажность)/7 нс	0.12	2	98	—	—	—
	0.26	<1	>99	—	—	—
	0.40	<1	~99	<1	—	—
Воздух (20% влажность)/80 пс	8.3	—	56	44	—	—
	13.3	—	32	42	26	—
	26.5	—	6	38	—	56

тра, что говорит о распаде родамина Б без возникновения промежуточных N-диэтилированных соединений [31].

Все образцы, полученные нс-ИЛА, состоящие преимущественно из фазы ZnO, показывают высо-

кую фотокаталитическую активность (рис. 3а и 3в). Несмотря на меньший размер НЧ, хуже характеристики у образца, полученного при 0.12 ГВт · см<sup>-2</sup>, что может быть связано с наличием фазы металлического Zn. Самую высокую фотокаталитиче-



**Рис. 3.** Кинетические кривые фотораспада родамина Б (а, б) и константы скорости фотокаталитической реакции (в, з).

скую активность показал образец, полученный пс-ИЛА при  $8.3 \text{ ГВт} \cdot \text{см}^{-2}$ , несмотря на наличие 44% фазы ZHN1. Информации о каталитической активности гидроксинитратов цинка нет, а высокая активность данного образца связана, вероятнее всего с малым размером (около 10 нм) НЧ фазы ZnO. Каталитическая активность порошков, полученных при  $13.3 \text{ ГВт} \cdot \text{см}^{-2}$ , где фазы вюрцита остается около 32% уменьшается, пропорционально уменьшению количества ZnO. Образец, полученный при  $26.5 \text{ ГВт} \cdot \text{см}^{-2}$ , где фазы оксида цинка всего 6% каталитической активности практически не проявляет.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ спектров лазерно-индуцированной плазмы при нано- и пикосекундной лазерной абляции мишени металлического цинка в воздухе при атмосферном давлении показывает, что при высокоэнергетическом воздействии в факеле присутствуют возбужденные формы, не только атомов мишени, но и кислорода и азота воздуха. При большой плотности мощности уже при нс-ИЛА в спектре факела наблюдается излучение ионов цинка Zn(II). При пс-ИЛА излучение Zn(II) присутствует во всем диапазоне используемых плотностей мощности, а при максимальной мощности накачки зарегистрировано и излучение ионизированных форм азота N(II).

Результаты исследования спектров лазерно-индуцированной плазмы объясняют формирование гидроксинитратов цинка при ИЛА и увеличение их количества при увеличении плотности мощности лазерного излучения.

Эксперименты по фоторазложению родамина Б показали, что образцы, содержащие фазу ZnO проявляют высокую фотокаталитическую активность. При этом наличие фазы гидроксинитратов не препятствует катализу ZnO, а активность образцов уменьшается по мере уменьшения концентрации активных НЧ. Тем не менее, для повышения эффективности катализаторов на основе ZnO, получаемых ИЛА в воздухе, особенно при больших плотностях мощности, необходимо развитие подходов, снижающих вероятность образования гидроксинитратов.

Авторы выражают благодарность В.С. Герасимову (Сибирский федеральный университет, Красноярск) за помощь при проведении экспериментов по ИЛА при пикосекундном возбуждении.

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ready J.* Industrial applications of lasers. San Diego: Academic Press, 1997. 599 p.
2. *Koch J., Günther D.* // in: Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry. Oxford: Academic Press, 2017. P. 526.
3. *Eason R.* Pulsed laser deposition of thin films: applications-led growth of functional materials. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2006. 682 p.
4. *De Bonis A., Teghil R.* // Coatings. 2020. V. 10. No. 5. Art. No. 501.
5. *Fojtik A., Henglein A.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1993. V. 97. No. 2. P. 252.
6. *Neddersen J., Chumanov G., Cotton T.M.* // Appl. Spectrosc. 1993. V. 47. No. 12. P. 1959.
7. *Amendola V., Amans D., Ishikawa Y. et al.* // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. No. 42. P. 9206.
8. *Dittrich S., Streubel R., McDonnell C. et al.* // Appl. Phys. A. 2019. V. 125. No. 6. Art. No. 432.
9. *Zhang J., Claverie J., Chaker M., Ma D.* // Chem. Phys. Chem. 2017. V. 18. No. 9. P. 986.
10. *Kibis L.S., Svintsitskiy D.A., Stadnichenko A.I. et al.* // Catal. Sci. Technol. 2021. V. 11. No. 1. P. 250.
11. *Fazio E., Gökce B., De Giacomo A. et al.* // Nanomaterials. 2020. V. 10. No. 11. Art. No. 2317.
12. *Forsythe R.C., Cox C.P., Wilsey M.K., Müller A.M.* // Chem. Rev. 2021. V. 121. No. 13. P. 7568.
13. *Boutinguiza M., Fernández-Arias M., del Val J. et al.* // Mater. Lett. 2018. V. 231. P. 126.
14. *Gavrilenko E.A., Goncharova D.A., Lapin I.N. et al.* // Materials. 2019. V. 12. No. 1. Art. No. 186.
15. *Nishijima Y., Enomonoto K., Okazaki S. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2020. V. 534. Art. No. 147568.
16. *Svetlichnyi V.A., Belik Y.A., Vodyankin A.A. et al.* // Proc. SPIE. 2019. V. 11322. Art. No. 113221D.
17. *Malekzadeh M., Swihart M.T.* // Chem. Soc. Rev. 2021. V. 50. No. 12. P. 7132.
18. *Goncharova D.A., Kharlamova T.S., Lapin I.N., Svetlichnyi V.A.* // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. No. 35. Art. No. 21731.
19. *Zeng H., Du X.-W., Singh S.C. et al.* // Adv. Funct. Mater. 2012. V. 22. No. 7. P. 1333.
20. *Svetlichnyi V.A., Shabalina A.V., Lapin I.N. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 467–468. P. 402.
21. *Гавриленко Е.А., Гончарова Д.А., Лапин И.Н. и др.* // Изв. вузов. Физика. 2020. Т. 63. № 8. С. 127; *Gavrilenko E.A., Goncharova D.A., Lapin I.N. et al.* // Russ. Phys. J. 2020. V. 63. No. 8. P. 1429.
22. *Özgür Ü., Alivov Ya.I., Liu C. et al.* // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. No. 4. Art. No. 041301.
23. *De Posada E., Lunney J.G., Arronte M.A. et al.* // J. Phys. Conf. Ser. 2011. V. 274. Art. No. 012079.
24. *Gogić S., Milošević S.* // Fizika A. 1998. V. 7. No. 1. P. 37.
25. *Crooker A.M., Dick K.A.* // Can. J. Phys. 1968. V. 46. No. 10. P. 1241.

26. *Saji K.J., Joshy N.V., Jayaraj M.K.* // J. Appl. Phys. 2006. V. 100. Art. No. 043302.
27. *Vaudo R.P., Yu Z., Cook Jr. J.W., Schetzina J.F.* // Opt. Lett. 1993. V. 18. No. 21. P. 1843.
28. *Nordstrom R.J.* // Appl. Spectrosc. 1995. V. 49. No. 10. P. 1490.
29. *Rezaei F., Abbasi-Firouzjah M., Shokri B.* // J. Phys. D. 2014. V. 47. No. 8. Art. No. 085401.
30. *Roske C.W., Lefler J.W., Müller A.M.* // J. Colloid Interface Sci. 2017. V. 489. P. 68.
31. *Hu X., Mohamood T., Ma W. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. No. 51. Art. No. 26012.

## Photocatalytic properties of zinc oxide nano-powders obtained by nano- and picosecond laser ablation in air

O. A. Reutova<sup>a, \*</sup>, V. A. Svetlichnyi<sup>a</sup>

<sup>a</sup> National Research Tomsk State University, Tomsk, 634050 Russia

\*e-mail: reutovaolesya@mail.ru

Nano-powders containing zinc oxide and hydroxynitrate phases were prepared via pulsed laser ablation of a zinc target in air. The effect of the power density of pico- and nanosecond laser pulses of the fundamental harmonic of a neodymium laser on the structure and morphology of nanoparticles is studied. The synthesized materials were examined in the photocatalytic decomposition of dye Rhodamine B.

УДК 538.958

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ДЕФЕКТОВ В АЛЮМОБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ

© 2022 г. Е. В. Мальчукова<sup>1, \*</sup>, Е. И. Теруков<sup>1, 2</sup><sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

“Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе Российской академии наук”, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования“Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ” имени В.И. Ульянова (Ленина)”,  
Санкт-Петербург, Россия

\*E-mail: e.malchukova@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 14.02.2022 г.

После доработки 28.02.2022 г.

Принята к публикации 23.03.2022 г.

Представлены предварительные результаты оптического исследования чистых алюмоборосиликатных стекол. Предложены и обсуждены спектроскопические характеристики собственных кислородно-дефицитных центров в стеклах и модели центров. Представлены новые и оригинальные результаты экспериментов по образованию радиационно-индуцированных центров окраски и разрушению кислородно-дефицитных центров в чистых и допированных ионами редкоземельных элементов алюмоборосиликатных стеклах. Результаты интерпретируются с той точки зрения, что кислородно-дефицитные центры представляют собой совокупность дефектов типа “кислородная вакансия”.

DOI: 10.31857/S0367676522070201

### ВВЕДЕНИЕ

Доступная в литературе информация о структуре дефектов в стекле основывается в значительной степени на результатах спектрометрии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Следует отметить, что этот метод напрямую применим только к подклассу парамагнитных дефектов кристаллических и аморфных материалов. Более серьезная проблема – это прекурсоры собственных точечных дефектов в стеклах (pre-existing internal defects), которые не парамагнитны по своей природе. Собственные диамагнитные дефекты, достоверно установленные в кварцевом стекле, представляют собой вакансии нейтрального кислорода ( $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$ ), двух-координированный кремний ( $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ ) и перокси-связи ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ ) [1]. Примесные дефекты стекла, известные и описанные в литературе, связаны с ионами гидроксила (ОН) и хлорида (Cl) [2]. Очевидно, что выделение/определение собственных дефектов в многокомпонентных стеклах представляет гораздо более сложную задачу по отношению к однокомпонентному кварцевому стеклу. Поэтому комплексная информация, полученная из анализа спектров ЭПР и поглощения и/или фотolumинесценции (ФЛ), может дать дополнительные данные как о прекурсорах (pre-existing defects),

так вызванных излучением дефектах сложной стеклянной матрицы. Зачастую дефекты могут давать сильный сигнал ЭПР, но очень слабое наведенное поглощение/пропускание, и наоборот. Компендиум корреляций спектров ЭПР и оптических спектров был представлен в литературе [3, 4] и выявил наиболее вероятное происхождение связанных с дефектами полос оптических сигналов в видимой, ультрафиолетовой (УФ) и вакуумно-ультрафиолетовой (ВУФ) области. Однако природа определенных полос поглощения/люминесценции в некоторых случаях все еще вызывает споры и активно обсуждается исследователями.

В статье представлены предварительные результаты оптических исследований необлученного и подвергнутого  $\beta$ -облучению ( $10^9$  Гр) алюмоборосиликатного стекла (АБС), допированного ионами редкоземельных (РЗ) элементов.

### МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ И ОБРАЗЦЫ

Синтез АБС стекла подробно описан в [5]. В настоящей работе изучались как недопированные необлученные, так и облученные допированные РЗ ионами стекла. Допированные образцы были приготовлены путем добавления к основной композиции стекла 59.77%  $\text{SiO}_2$ , 4.00%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,

22.41%  $B_2O_3$ , 12.12%  $Na_2O$ , 1.7%  $ZrO_2$  (вес. %) от 0.5 до 5 вес. % оксидов РЗ элементов ( $Sm_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ ). Полученные стекла подвергались облучению электронами (2.5 МэВ, 10 мкА, Van de Graaff ускоритель): интегрируемая доза облучения  $10^9$  Гр. Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) регистрировались на EMX Bruker спектрометре при комнатной температуре. Для измерения сигнала радиационных дефектов мощность составляла 1 мВт (чтобы избежать насыщения детектируемого сигнала). Все полученные ЭПР спектры нормировались на массу образца. Спектры излучения регистрировали при комнатной температуре с использованием спектрометра ANDOR TRIAX (решетка 150 штрих/мм), связанного с Intensified CCD камерой. Для возбуждения используется импульсный лазер Nd:YAG Quanta ray INDI 40–10, способный излучать на трех длинах волн: 266, 355 и 532 нм. Ось оптического датчика, собирающего свет, излучаемый образцом, составляет угол  $90^\circ$  с осью лазерного луча. CCD-камера позволяет получать спектры люминесценции с временным разрешением, контролируя время задержки между лазерным импульсом и откликом образца ( $d$ ), а также время, в течение которого спектрометр регистрирует свет, излучаемый образцом: ширину затвора спектрометра ( $G$ ).

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Недопированное АБС стекло при оптической ширине зоны запрещенных энергий  $\sim 5.1$  эВ [6] обладает высоким пропусканием в видимой области. В УФ области (рис. 1, прерывистая линия) поглощение боросиликатной матрицы перекрывается с поглощением, наблюдаемым при 220–240 нм. После  $\beta$ -облучения (рис. 1, сплошная линия) данная полоса исчезает и появляется новая при  $\sim 260$  нм в УФ области, а также поглощение в видимой части спектра при  $\sim 360$  и 600 нм.

На рис. 2а представлены спектры ЭПР необлученного и облученного АБС стекла. Спектры отличаются между собой интенсивностью поглощения парамагнитного иона трехвалентного железа (1650 Гс) и появлением нового интенсивного поглощения в области 3500 Гс для облученного АБС стекла. На рис. 2б эта область показана в увеличенном масштабе для недопированного и РЗ-допированного, необлученного и облученного АБС стекол. Из рисунка видно, что до облучения в исследованных образцах не регистрируется никакой парамагнитной активности (линия 1 на рис. 2б), а допирование существенно не влияет на природу образующихся радиационных дефектов: внедрение примесей сказывается только на соотношении между дырочными (бор-кислородными

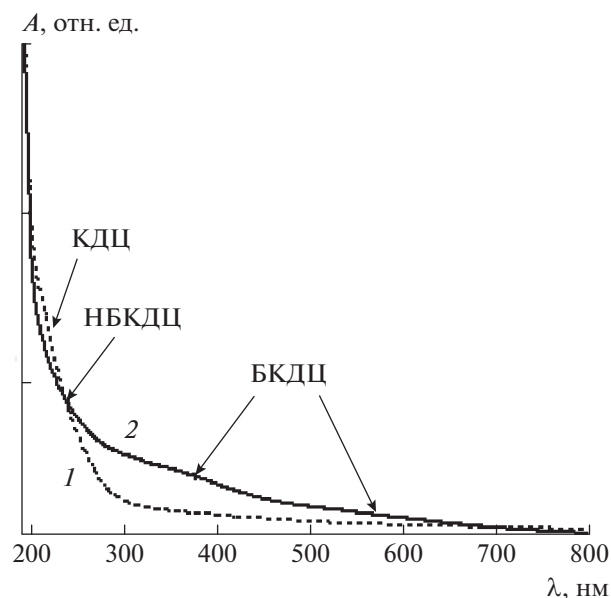
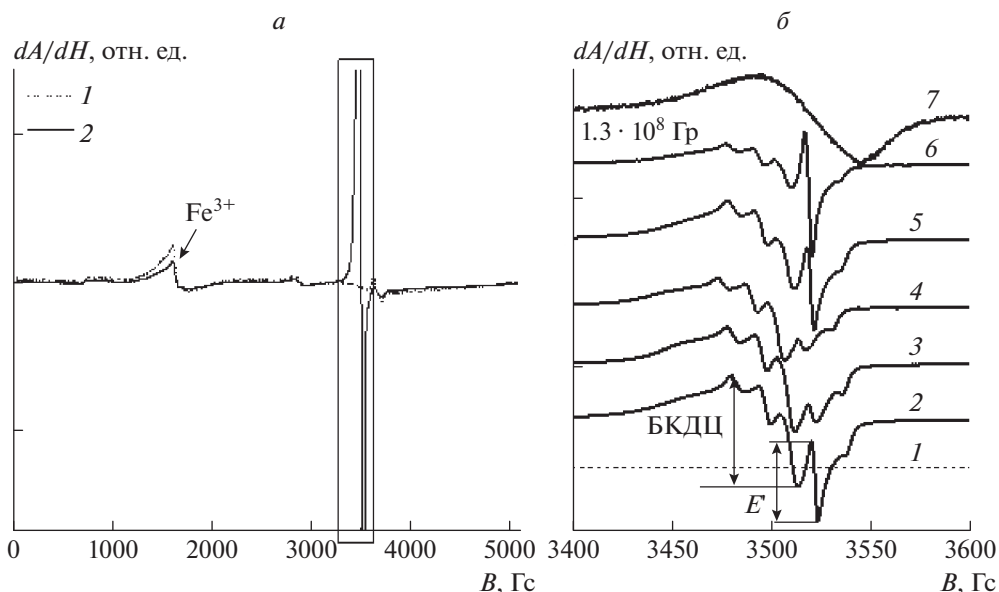


Рис. 1. Спектры поглощения необлученного (1, прерывистая линия) и облученного (2, сплошная линия) АБС стекла ( $10^9$  Гр).

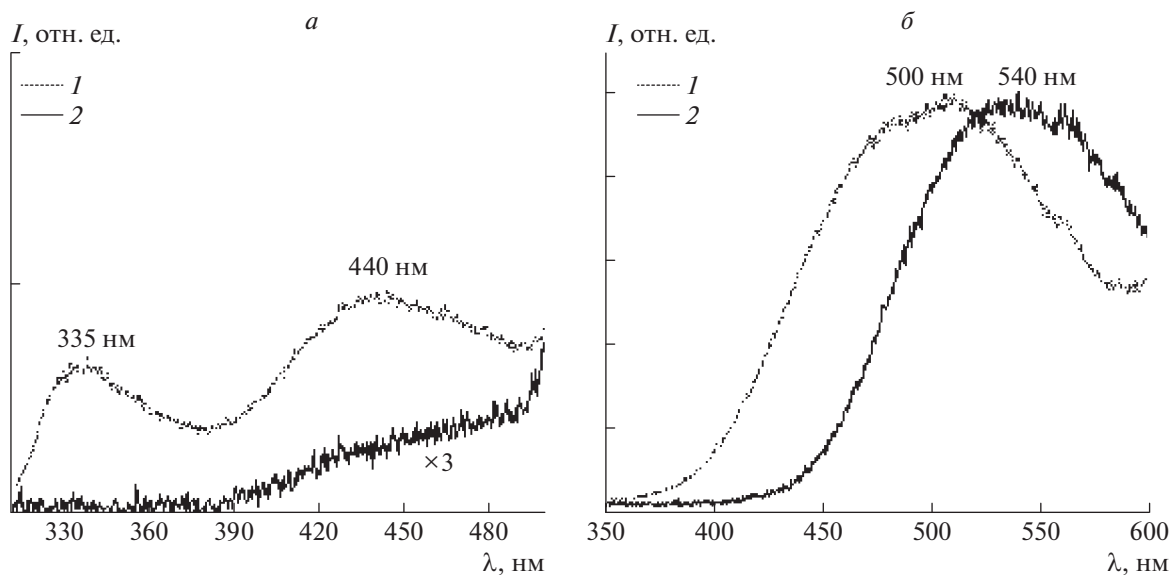
дырочными центрами, БКДЦ) и электронными ( $E'$ ) радиационными дефектами (рис. 2б).

Измерения люминесценции с временным разрешением, проведенные при лазерном возбуждении с 266 нм, обнаружили появление различных полос излучения в зависимости от условий регистрации спектров ФЛ (рис. 3а, 3б). Так, для необлученных АБС стекол в зависимости от условий регистрации спектров ФЛ обнаруживаются полосы излучения с 335, 440 и 500 нм (рис. 3а и 3б, прерывистая линия). После  $\beta$ -облучения эти полосы исчезают, но детектируются новые – с 500 и 540 нм, соответственно (рис. 3а и 3б, сплошная линия).

На рис. 4а представлены спектры стационарной ФЛ недопированного и РЗ-допированного (РЗ = Sm, Gd), необлученного (рис. 4а, прерывистые линии) и облученного (рис. 4а, сплошные линии) АБС стекла при возбуждении лазером с 266 нм. Широкая полоса излучения, детектируемая при 500 нм, регистрируется для всех исследованных образцов с той лишь разницей, что для недопированных АБС стекол эта полоса имеет неяркую выраженную структуру, а для облученного образца наблюдается сдвиг в коротковолновую область (рис. 4а). Регистрируемое при 500 нм излучение возбуждается также третьей гармоникой Nd:YAG-лазера 355 нм (рис. 4б). Для недопированного стекла наблюдаемая полоса сдвинута в длинноволновую область по отношению к Gd-допированному: и в том, и в другом случае полосы излучения структурированы (рис. 4б, прерывистая линия).  $\beta$ -облучение, в свою очередь, лишь снижает интенсивность полосы ФЛ, наблюдаемой при 500 нм (рис. 4б). В случае Gd-допирования снижение



**Рис. 2.** Спектры ЭПР необлученного (1, прерывистая линия) и облученного (2, сплошная линия) АБС стекла ( $10^9$  Гр) (а); области дефектов 0.1 мол. % РЗ-допированных облученных АБС стекол (3 –  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 4 –  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , 5 –  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , 6 –  $\text{CeO}_2$ , 7 –  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ); линии 1 – необлученного стекла, 2 – облученного недопированного стекла (б).



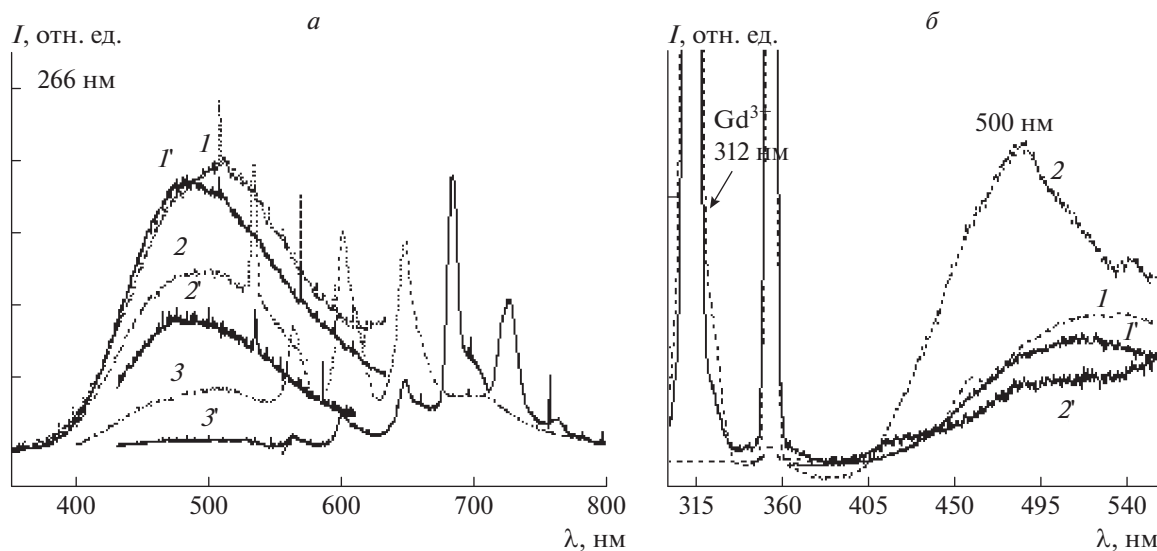
**Рис. 3.** Время-разрешенные спектры ФЛ необлученного (1, прерывистая линия) и облученного (2, сплошная линия) АБС стекла ( $10^9$  Гр) при различных условиях регистрации:  $d = 100$  нс,  $G = 50$  нс ( $\lambda_{\text{воз}} = 266$  нм) (а);  $d = 25$  мкс,  $G = 9$  мс ( $\lambda_{\text{воз}} = 266$  нм) (б).

интенсивности свечения значительно. В АБС стеклах, содержащих примеси самария, никакого дополнительного излучения в области 500 нм не обнаруживается.

#### ОБСУЖДЕНИЕ

Недопированное необлученное АБС стекло обладает высоким пропусканием ультрафиолета.

Как видно (рис. 1, прерывистая линия), до облучения в образце не наблюдается выраженного поглощения – только небольшие потери пропускания в УФ при 220–240 нм (рис. 1, прерывистая линия), которые могут быть приписаны кислородно-дефицитным центрам, образованным на основе кремния [7]. Кислородно-дефицитные центры (КДЦ, “кислородные вакансии”) являются естественным типом собственных дефектов



**Рис. 4.** Спектры стационарной ФЛ необлученных (1, 2, 3, прерывистые линии) и облученных (1', 2', 3', сплошные линии) недопированных (1, 1') и Sm/Gd-допированных (2, 2', 3, 3') АБС стекол при возбуждении с  $\lambda_{ex} = 266$  нм (а),  $\lambda_{ex} = 355$  нм (б).

в нестехиометрическом диоксиде кремния [4]. Считается, что вакансии мостиковых атомов кислорода являются предшественниками радиационных  $E'$ -центров [4, 8]. Поэтому, КДЦ играют ключевую роль в образовании  $E'$ -центров и их концентрации в стекле. Однако, в спектре поглощения облученного АБС стекла полоса в УФ области при 260 нм (рис. 1, сплошная линия) связана, скорее всего, не с электронными  $E'$ -дефектами (которые поглощают при 218–220 нм [9]), а с дырочными кислородными центрами, сформированными там, где образовалась ловушка на несвязанных р-орбиталях кислорода (НБКДЦ) [3]. Дополнительное поглощение в видимой области при 360 и 600 нм (рис. 1, сплошная линия) приписываются бор-кислород-дырочным дефектам (БКДЦ) в боросиликатном стекле [3].

Известно, что исследования, проведенные с помощью ЭПР спектроскопии, являются способом получения информации о структуре материалов. Однако доступными объектами изучения являются парамагнитные структурные единицы. Проведенный анализ спектров ЭПР необлученных и облученных АБС стекол показал, что до облучения не обнаруживается парамагнитной активности, за исключением сигнала с  $g = 4.3$  (1650 Гс), что связывается с присутствием неконтролируемой примеси  $Fe^{3+}$  в боросиликатном стекле (рис. 2а, прерывистая линия). После облучения в АБС поглощение ионов  $Fe^{3+}$  заметно снижается вследствие их восстановления под действием ионизирующего облучения, а также фиксируется интенсивный сигнал около 3600 Гс (рис. 2а, сплошная линия), который, как достоверно установлено

[10], принадлежит собственным радиационным дефектам стеклянной матрицы, большинство из которых представлены дырочными дефектами, связанными с бором (БКДЦ) (рис. 2б). Из рисунка видно, что форма ЭПР сигнала дефектов не меняется от допанта к допantu, изменяется только соотношение между электронными ( $E'$ ) и (БКДЦ) дефектами матрицы. Но для всех изученных композиций АБС стекла количество электронных радиационных центров ( $E'$ ) всегда остается меньшим, по сравнению с количеством дырочных (БКДЦ), что может быть связано как с малой концентрацией прекурсоров  $E'$  дефектов (т.е. КДЦ) в стекле до облучения, так и с наличием других механизмов захвата электронов.

Анализ спектров ФЛ во временном разрешении, полученных при возбуждении с 266 нм (четвертая гармоника Nd:YAG-лазера), выявил многообразие прекурсоров точечных дефектов в необлученном АБС стекле (рис. 3а, прерывистая линия). Большинство из них, на наш взгляд, не идентифицировано и не описано в литературе. За одним исключением: полоса излучения при 440 нм ( $d = 100$  нс,  $G = 50$  нс) (рис. 3а, прерывистая линия) может быть соотнесена с КДЦ согласно [7].  $\beta$ -облучение приводит к исчезновению сигнала ФЛ при 440 нм, а также полосы ФЛ при 335 нм; в облученном АБС стекле при тех же условиях регистрации ( $d = 100$  нс,  $G = 50$  нс) заметно лишь слабое излучение при  $\sim 500$  нм (рис. 3а, сплошная линия). Широкая структурная полоса ФЛ при 500 нм детектируется в необлученном АБС стекле при смене условий регистрации спектра ФЛ ( $d = 25$  мкс,  $G = 9$  мс) (рис. 3б, прерывистая линия). Однако в облученном стекле при этих условиях

регистрации данная полоса ФЛ отсутствует. В то же время появляется новое свечение (540 нм), за которое могут быть ответственны дырочные дефекты, связанные с немостиковыми кислородами (НБКДЦ) [9] и которым соответствует полоса поглощения при 260 нм в спектре облученного АБС стекла. Здесь следует отметить, что полоса при 335 нм в спектре ФЛ необлученного АБС стекла также может быть отнесена к КДЦ, поскольку “Si- КДЦ в сетке кварцевого стекла представляют собой ансамбль дефектов, таких как “кислородные вакансии”, которые различаются между собой структурным окружением, т.е. симметрией и силой локальных кристаллических полей вокруг КДЦ” [7]. Поэтому КДЦ должны характеризоваться довольно большим разнообразием спектральных характеристик.

Включение ионов РЗ элементов в матрицу АБС стекла влияет на его оптические свойства. Эволюция оптических характеристик и центров окраски АБС стекла может быть рассмотрена в рамках образования немостиковых кислорода в структуре стекла в зависимости от природы РЗ элемента. Так, увеличивая количество ионов Nd (Gd) в АБС стекле, можно наблюдать уменьшение количества немостиковых атомов кислорода на один кремниевый тетраэдр в исследуемом стекле, что подтверждается оценкой оптической ширины запрещенной зоны и данными спектроскопии комбинационного рассеяния [10]. Спектры ФЛ состоят из хорошо известных полос, принадлежащих ионам  $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$ , и широкой полосы около 500 нм, приписываемой, как предполагается, КДЦ. Интенсивность этой полосы значительно уменьшается при  $\beta$ -облучении (рис. 4а, прерывистая и сплошная линии, соответственно). Излучение КДЦ в Gd-допированном АБС стекле расположено в видимой области около 500 нм, как и для недопированного и допированного ионами Sm АБС стекла (рис. 4а). Данная полоса ФЛ в облученном стекле продолжает обнаруживаться только со значительно меньшей интенсивностью. Хорошо видно, что характеристики ФЛ КДЦ в недопированном АБС стекле и в стекле, допированном ионами Sm или Gd, аналогичны друг другу, за исключением неразрешенной структуры полос ФЛ в случае допирования (рис. 4а). Это излучение также наблюдается и при возбуждении исследуемых образцов третьей гармоникой Nd:YAG-лазера (355 нм): полосы излучения, приписываемые КДЦ (в частности, форма и положение), проявляют зависимость как от облучения, длины волны возбуждения, так и от природы РЗ допанта (рис. 4б). При этом в АБС стеклах, содержащих примеси самария, никакого дополнительного излучения в области 500 нм не наблюдалось. Однако это не означает, что обнаруженные в недопированных и Gd-допированных АБС стеклах центры отсутствуют в Sm-допированных образ-

цах. Это лишь может означать, во-первых, что их концентрация ниже пределов обнаружения, а во-вторых, интенсивность их свечения на порядки меньше, чем излучение ионов  $\text{Sm}^{3+}$ , фиксируемое в области 550 нм и перекрывающее любые другие сигналы ФЛ в данном диапазоне. Последнее связано с тем фактом, что возбуждение при 355 нм является резонансным с поглощением ионов  $\text{Sm}^{3+}$ : детектировать ФЛ дефектов затруднительно из-за интенсивного свечения ионов самария в области 550 нм. К сожалению, из-за сильного поглощения ионов  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+/4+}$  в исследованной УФ области информацию об оптических характеристиках КДЦ в АБС стеклах, допированных ионами Eu или Ce, получить не удалось [11].

Сопоставляя представленные результаты для недопированных и РЗ-допированных необлученных АБС стекол, было естественным предположить, что в них наблюдаются похожие типы прекурсоров дефектов, относящиеся к кислород-дефицитным центрам. Но, пока не совсем ясно, имеют ли эти КДЦ принципиально разную структуру или это одни и те же кислородные вакансии с искаженным окружением. Более того, измененная форма полосы ФЛ может соответствовать предположению о влиянии сегрегации дефектов и примесей, которые могут влиять на вариации спектральных характеристик КДЦ. На наш взгляд, наблюдаемые экспериментальные факты наиболее естественно объяснить сегрегацией примесей и дефектов в решетке стекла. Эффект селективного включения примеси РЗ ионов в стекло из-за неоднородной структуры стекла, приводящий к концентрационно-зависимому структурному смещению примеси был впервые упомянут в 1970-х гг. [12]. Затем была предложена модель фазового разделения для объяснения структурной эволюции боросиликатного стекла, допированного РЗ элементами [13, 14]. Анализ представленных результатов позволил заключить, что присутствие РЗ ионов в структуре стекла АБС и их неоднородное распределение между различными структурными фазами оказывает заметное влияние как на процесс формирования дефектов под действием облучения, так и (и это в первую очередь) на существующие дефекты (прекурсоры). Дополнительное исследование ФЛ с временным разрешением в зависимости от концентрации РЗ элемента уже в работе и будет опубликовано в ближайшее время

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что кислород-дефицитные центры (КДЦ), связанные с Si в сетке алюмоборосиликатного стекла, представляют собой ансамбль дефектов, типа “кислородные вакансии”, которые различаются локальным структурным окружением, то есть симметрией и силой локальных кри-



сталлических полей вокруг КДЦ. Это приводит к тому, что КДЦ в исследуемых стеклах характеризуются довольно большим разнообразием спектральных характеристик. Результаты, касающиеся отсутствия фотолюминесценции при 335 и 440 нм в облученных алюмоборосиликатных стеклах и образования центров E', хорошо согласуются с моделью, которая рассматривает КДЦ как прекурсоры центров типа  $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$ , т.е. в качестве предшественников собственных радиационных дефектов E'.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Griscom D.L.* // J. Ceram. Soc. Japan. 1991. V. 99. No. 1154. P. 923.
2. *Skuja L., Kajihara K., Hirano M., Hosono H.* // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. 2008. V. 266. No. 12–13. P. 2971.
3. *Ehrt D., Ebeling P.* // Glass Technol. 2003. V. 44. No. 2. P. 46.
4. *Weeks R.A.* // J. Appl. Phys. 1956. V. 27. No. 11. P. 1376.
5. *Мальчукова Е.В., Буазо Б., Теруков Е.И.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 7. С. 938; *Malchukova E.V., Boizot B., Terukov E.I.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 7. P. 770.
6. *Мальчукова Е.В., Непомнящих А.И., Boizot B. и др.* // ФТТ. 2010. Т. 52. № 9. С. 1789; *Mal'chukova E.V., Nepomnyashchikh A.I., Boizot B. et al.* // Phys. Solid State. 2010. V. 52. No. 9. P. 1919.
7. *Amossov A.V., Rybaltovsky A.O.* // J. Non-Cryst. Solids. 1994. V. 179. P. 226.
8. *Hosono H., Abe Y., Kinser D.L. et al.* // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. No. 18. Art. No. 11445.
9. *Skuja L.* // J. Non-Cryst. Solids. 1998. V. 239. No. 1–3. P. 16.
10. *Boizot B., Petite G., Ghaleb D., Calas G.* // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. 1998. V. 141. No. 1–4. P. 580.
11. *Мальчукова Е.В., Непомнящих А.И., Буазо Б., Теруков Е.И.* // Физ. и хим. стекла. 2018. Т. 44. № 4. С. 430; *Malchukova E.V., Nepomnyashchikh A.I., Boizot B., Terukov E.I.* // Glass Phys. Chem. 2018. V. 44. No. 4. P. 356.
12. *Дмитрюк А.В., Каранетян Г.О., Максимов Л.В.* // ЖПС. 1975. Т. 22. № 1. С. 153; *Dmitryuk A.V., Karapetyan G.O., Maksimov L.V.* // J. Appl. Spectrosc. 1975. V. 22. No. 1. P. 119.
13. *Li L., Li H., Qian M., Strachan D.M.* // J. Non-Cryst. Solids. 2001. V. 283. No. 1–3. P. 237.
14. *Li H., Su Y., Li L., Strachan D.M.* // J. Non-Cryst. Solids. 2001. V. 292. No. 1–3. P. 167.

## Characterization of defects luminescence in aluminoborosilicate glasses

E. V. Malchukova<sup>a,\*</sup>, E. I. Terukov<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> *Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, 194021 Russia*

<sup>b</sup> *Saint Petersburg Electrotechnical University (LETI), Saint Petersburg, 197376 Russia*

\*e-mail: e.malchukova@mail.ioffe.ru

Preliminary results of optical studies of pure aluminoborosilicate glasses are presented. The spectroscopic characteristics of intrinsic oxygen-deficient centers in glasses and the models of centers are proposed and discussed. New and original results of experiments on the formation of radiation-induced color centers and destruction of oxygen-deficient centers in pure and doped with rare-earth elements aluminoborosilicate glasses are also presented. The results are interpreted from the point of view that oxygen-deficient centers are a set of defects of the “oxygen vacancy” type.

УДК 535.3

## ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ФТОРИДОВ И $\text{CdF}_2$ , АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ ХРОМА

© 2022 г. А. В. Егранов<sup>1</sup>, \*, Е. А. Раджабов<sup>1</sup>, В. А. Козловский<sup>1</sup><sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

“Институт геохимии имени А.П. Виноградова” Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск, Россия

\*E-mail: alegra@igc.irk.ru

Поступила в редакцию 14.02.2022 г.

После доработки 28.02.2022 г.

Принята к публикации 23.03.2022 г.

Исследованы оптические спектры кристаллов щелочноземельных фторидов и  $\text{CdF}_2$ , активированных ионами хрома, в трехвалентном состоянии. Получены спектры поглощения ионов хрома в двухвалентном состоянии, а также спектры поглощения и свечения связанной  $\text{Cr}^{2+}$ – $\text{Cr}^{3+}$  пары в кристаллах  $\text{CaF}_2$ .

DOI: 10.31857/S0367676522070134

### ВВЕДЕНИЕ

Примесь хрома  $\text{Cr}^{3+}$ , вероятно, продолжит играть важную роль в разработке новых материалов для твердотельных лазеров из-за ее благоприятных свойств поглощения и излучения при включении в октаэдрические узлы основного материала. В то же время двухвалентные ионы хрома в тетраэдрическом окружении играют важную роль при создании лазерных сред [1]. Обычно исследования люминесценции этих ионов ограничиваются инфракрасной областью спектра. Эта область используется для получения лазерного излучения [1]. Оптические исследования различных валентных состояний примеси хрома в широкозонных материалах дадут дополнительную информацию по оптическим свойствам этих ионов.

Для связанных обменным взаимодействием пар ионов переходных металлов в кристаллах перовскитов получен ряд замечательных эффектов – переход металл–диэлектрик, колоссальное магнитосопротивление и т.д. (например: [2]). Однако спектроскопические исследования в этих кристаллах затруднены. В широкозонных материалах, в частности в кристаллах типа флюорита, с малой концентрацией пар ионов переходных металлов, связанных обменным взаимодействием, оптические исследования могут дать дополнительную информацию о взаимодействии таких пар.

В работе исследовались оптические свойства кристаллов  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$  и  $\text{CdF}_2$ , активированных ионами хрома. Примесь хрома в эти кристаллы входит как в трехвалентном состоянии, так и в двухвалентном. Выращенные кристаллы как пра-

вило имеют зеленую окраску, но иногда кристаллы бесцветны или имеют синий цвет.

### ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Кристаллы щелочноземельных фторидов  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$  и  $\text{CdF}_2$ , легированные хромом были выращены методом Бриджмена–Стокбаргера в графитовом тигле из расплава в инертной атмосфере с концентрациями хрома в расплаве от 0.05 до 2 мол. %. В качестве активатора использовался  $\text{CrF}_3$ , который предварительно проходил вакуумную сушку. Для предотвращения образования кислородных примесей в шихту добавлялся фтористый кадмий.

Спектры поглощения были получены с использованием спектрофотометра Perkin Elmer Lambda 950 UV-VIS-NIR. Для измерения при низких температурах (6–330 К) использовался криостат Janis Research (CCS-100/204).

Спектры свечения в инфракрасной области спектра регистрировались на спектрометре с монохроматором МДР2 с охлаждаемым фотодиодом INGAAS IG17X3000T9 (Laser Components) (область 800–1700 нм). Сигнал фотодиода на нагрузке 10 Ом регистрировался с использованием пикоамперметра А2-4 (МНИИПИ). Свечение возбуждалось излучением полупроводникового лазера 405 нм.

Спектры свечения и возбуждения в спектральном диапазоне 200–900 нм измерялись на люминесцентном спектрометре LS-55 производства компании Perkin Elmer с ФЭУ R928.

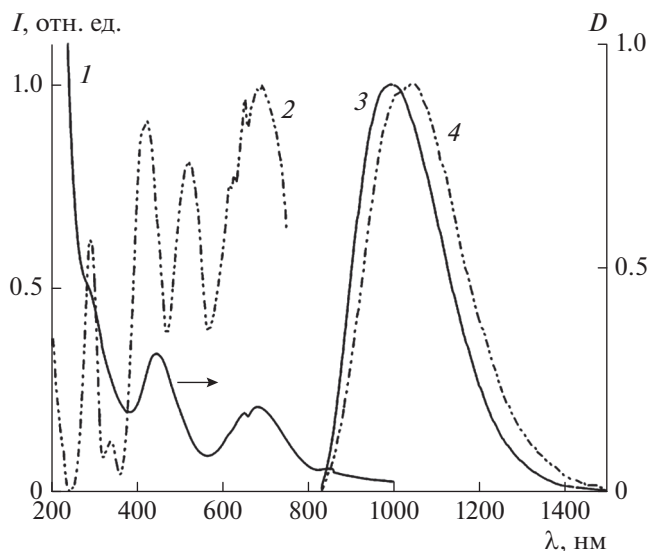


Рис. 1. Спектры поглощения (1) при 300 К, возбуждения (2) при 300 К, свечения при 80 (3) и при 300 К (4) кристаллов  $\text{CdF}_2\text{-Cr}$ .

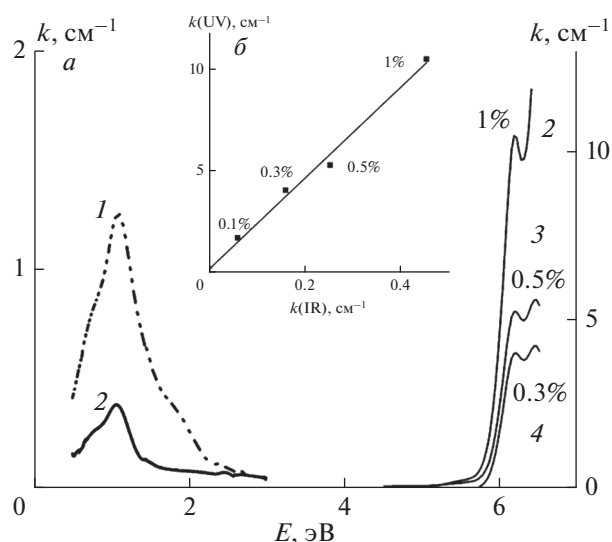


Рис. 2. Спектры поглощения кристаллов при 300 К при содержании хрома в расплаве 2 (1), 1 (2), 0.5 (3), 0.3 мол. % (4) (а); линейная зависимость между полосами поглощения в ИК и УФ областях спектра при разной концентрации хрома в расплаве (концентрация указана цифрами около точек на кривой) (б).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### $\text{Cr}^{3+}$ ионы

Спектры поглощения кристаллов со структурой флюорита  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$  и  $\text{CdF}_2$ , активированные ионами хрома и имеющие зеленую окраску во многом похожи на изученные ранее оптические спектры  $\text{Cr}^{3+}$  ионов в этих кристаллах в работах [3, 4]. Следовательно, зеленая окраска однозначно связана с трехвалентным состоянием хрома в этих кристаллах. Положение полос поглощения слабо меняется в исследуемых фторидах. Кристаллы со структурой флюорита  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$  и  $\text{CdF}_2$ , активированные ионами хрома, по-видимому, показывают спектры поглощения, аналогичные спектрам поглощения большинства кристаллов, характеризующихся слабыми кристаллическими полями, в которых ионы  $\text{Cr}^{3+}$  расположены в октаэдрическом окружении [3, 4].

Тетраэдрическая координация очень необычна для ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , она никогда не встречается в неорганических соединениях и может образовываться только в молекулярных комплексах, где ионы  $\text{Cr}^{3+}$  могут находиться в искаженной тетраэдрической координации [5].

Несмотря на то, что свечение  $\text{Cr}^{3+}$  ионов в этих матрицах неэффективно по сравнению со многими матрицами имеющие естественное октаэдрическое окружение, тем не менее, удалось снять спектры возбуждения для  $\text{Cr}^{3+}$  ионов в  $\text{BaF}_2$  и  $\text{CdF}_2$  кристаллах.

#### $\text{Cr}^{2+}$ ионы

В некоторых случаях удается получить кристаллы  $\text{CaF}_2$ , активированные примесью хрома, в которых наблюдается только две основные полосы поглощения, расположенные в инфракрасной (около 1 эВ) и ультрафиолетовой (около 6.2 эВ) областях спектра (рис. 2). В инфракрасной области наблюдается полоса поглощения с плохо разрешенной структурой с максимумом 1.09 эВ, в ультрафиолетовой области спектра наблюдаются две частично разрешенных полосы поглощения с максимумами около 6.2 и 6.45 эВ. Линейная зависимость между ИК и УФ полосами поглощения при увеличении концентрации хрома указывает на принадлежность этих полос одному примесному центру (рис. 2а). Предварительно можно говорить о двухвалентном состоянии хрома.

Оптические свойства ионов хрома в двухвалентном состоянии в этих кристаллах практически не исследовались, хотя и имеются многочис-

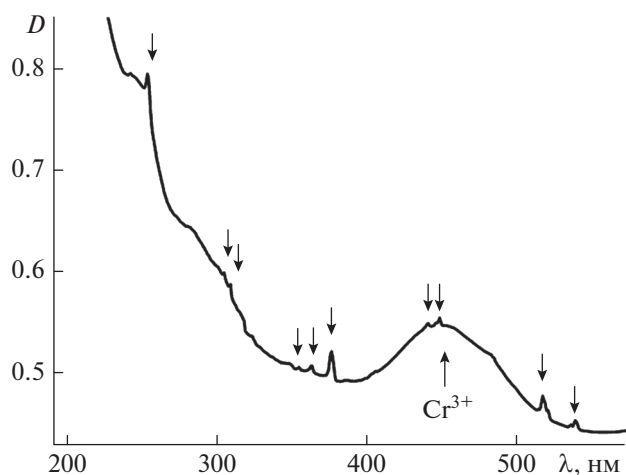


Рис. 3. Спектры поглощения кристаллов  $\text{CaF}_2\text{-Cr 2\%}$  при 6.7 К, содержащих одновременно ионы хрома в разных валентностях.

ленные данные электронного парамагнитного резонанса (например, [6]). Единственные опубликованные данные по этому вопросу – это исследование поглощения  $\text{Cr}^{2+}$  в  $\text{CdF}_2$  [7, 8]. В этой работе  $\text{Cr}^{2+}$  ионы были получены при аддитивном окрашивании кристаллов, содержащих трехвалентные ионы. Наблюдалась полоса поглощения в инфракрасной области спектра (около 1.15 эВ), близкая по положению и форме той, что наблюдается в наших кристаллах  $\text{CaF}_2$ . Принадлежность инфракрасной полосы поглощения в  $\text{CdF}_2$  двухвалентным ионам хрома была подтверждена результатами ЭПР исследований [9]. Двухвалентные ионы хрома в этой работе [9] также получены при аддитивном окрашивании. Следовательно, можно полагать, что наблюдаемые спектры поглощения в кристаллах  $\text{CaF}_2$  связаны с поглощением  $\text{Cr}^{2+}$  ионов.

По-видимому, одиночные ионы двухвалентных ионов хрома имеют только две основные полосы поглощения – одна находится в ИК-области спектра (около 1 эВ), а вторая в УФ области спектра (около 6.2 эВ). Обе полосы поглощения не элементарны и имеют структуру. Такое поглощение приводит к тому, что кристалл прозрачен в видимой области спектра и не имеет окраску. Первая полоса поглощения связана с переходами внутри 5D состояния расщепленного за счет кристаллического поля  $^5T_2(5D) \rightarrow ^5E_g(5D)$ . В дипольном приближении переходы запрещены, и частично разрешаются для одинаковой мультиплетности (т.е. без переворота спина). Ближайшим таким переходом является переход с  $3d4(5D)$  состояния на  $3d3(4F)4s(5F)$  состояние имеющие такую же мультиплетность. Этот переход связан со второй полосой поглощения около 6.2 эВ и по энергии он

близок к подобному переходу в свободном ионе двухвалентного хрома. Следовательно, для двухвалентных ионов хрома следует ожидать только двух полос поглощения, связанных с приведенными переходами и в других кристаллах.

В тоже время ожидать поглощения около 200 нм от трехвалентных ионов хрома не приходится. Переход на 4s уровень, имеющий такую же мультиплетность, что и основной в свободном ионе имеет значительную энергию (около 12 эВ).

### $\text{Cr}^{2+}\text{-Cr}^{3+}$ пары ионов

Совсем иная картина наблюдается, когда в кристалле присутствуют одновременно ионы хрома в разных валентных состояниях (в двухвалентном и трехвалентном состояниях). О том, что ионы хрома одновременно присутствуют в разных валентностях, можно судить по поглощению в видимой области, приводящей к зеленой окраске кристалла, что соответствует  $\text{Cr}^{3+}$  ионам, а также по поглощению в районе 200 нм, что соответствует, как было сказано ранее ионам в двухвалентном состоянии. В спектрах поглощения в этом случае наблюдается ряд узких линий (рис. 3), что указывает на тот факт, что переходы запрещенные ранее по мультиплетности становятся разрешенными. Наблюдаемые переходы, сравнивая их с переходами в свободном ионе, обусловлены, по-видимому, ионами хрома в двухвалентном состоянии. Трехвалентные ионы только стимулируют переходы двухвалентных ионов, и поглощение этих ионов практически не меняется. Во многих случаях появление таких узких линий поглощения связано с обменным взаимодействием между ближайшими примесными ионами, имеющими разную или одинаковую валентность. В случае ионов разной валентности обычно реализуется косвенный обмен электронами между ионами через ближайшие ионы фтора (в данном случае между  $\text{Cr}^{2+}\text{-Cr}^{3+}$  парой ионов через ближайшие ионы фтора), и происходит ферромагнитное выстраивание этих ионов [2]. Механизм такого обмена был предложен Зенером [10], и он же определил его как двойной обмен. При двойном обмене происходит реальный обмен электронами. Однако нельзя и исключить реализацию в данном случае механизма суперобмена с ферромагнитным выстраиванием спинов ионов хрома и виртуальным обменом электронами. Суперобмен может реализовываться вследствие того, что искажение решетки в ближайшем окружении сильно различаются для ионов хрома в разных валентностях, а двойной обмен легче реализуется для ионов в одинаковом окружении [11]. Так для трехвалентных ионов хрома реализуется октаэдрическая симметрия [3, 4], вместо кубической, характерной для кристалла, а для ионов в двухвалентном состоянии имеет место

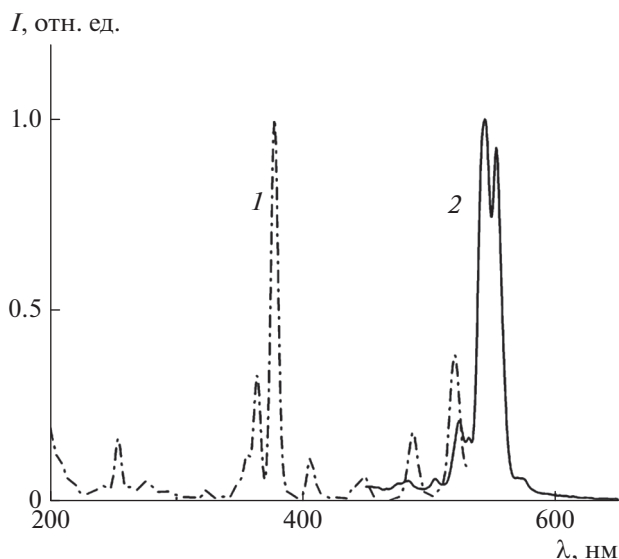


Рис. 4. Спектры свечения (2) и возбуждения (1) кристаллов  $\text{CaF}_2\text{-Cr}$  при комнатной температуре. (1) Возбуждение свечения 560 нм, (2) свечение при возбуждении 370 нм.

искажение вследствие эффекта Янна–Теллера. Однако, какой бы из механизмов не был реализован, он будет приводить к разрешению ранее запрещенных переходов.

Двойной обмен между этой парой ионов ранее наблюдался в кристаллах  $\text{KZnF}_3$  [12]. В этой работе наблюдали ряд узких линий, связанный с  $\text{Cr}^{2+}\text{-Cr}^{3+}$  парой. Обычно взаимодействие ограничивается разрешением переходов только низколежащих возбужденных состояний. В нашем случае разрешенными по мультиплетности становятся, по-видимому, все переходы внутри d4 оболочки для  $\text{Cr}^{2+}$  ионов (теоретически это не запрещено).

Возбуждение в эти узкие полосы приводит к свечению в зеленой области (рис. 4). Наблюдается интенсивная двойная полоса свечения с максимумами при 544 и 553 нм при 300 К и ряд более слабых линий свечения. Основная полоса возбуждения имеет максимум при 377 нм. Эта же полоса наиболее интенсивна и в спектрах поглощения. Полосы возбуждения совпадают со спектрами узких линий в спектрах поглощения на рис. 3. Ранее зеленое свечение в кристаллах  $\text{CaF}_2\text{-Cr}$  было обнаружено в работе [13]. В этой же работе наблюдали желтое свечение в кристаллах  $\text{CdF}_2\text{-Cr}$ . Однако в наших кристаллах мы не смогли обнаружить подобное свечение, возможно из-за того, что ионы хрома присутствуют или только в трехвалентном состоянии или не создаются связанные  $\text{Cr}^{2+}\text{-Cr}^{3+}$  пары.

Ближайшими низкоэнергетическими возбужденными состояниями  $\text{Cr}^{2+}$  иона в связанной  $\text{Cr}^{2+}\text{-Cr}^{3+}$  паре являются  ${}^3\text{P}_2$  и  ${}^3\text{H}$  состояния с проекциями общего спина 5/2, 3/2 и 1/2, переход с которых на основное состояние разрешен по мультиплетности и переходы с этих состояний, по-видимому, ответственны за зеленое свечение.

Связанная  $\text{Cr}^{2+}\text{-Cr}^{3+}$  пара ионов является изоэлектронной паре  $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{4+}$  дефектов, для которой в перовскитах обнаружен ряд замечательных эффектов (см., например [14]). В связи с этим интересно и полезно более тщательно исследовать и проанализировать оптические характеристики кристаллов щелочноземельных фторидов, имеющие в составе связанные  $\text{Cr}^{2+}\text{-Cr}^{3+}$  пары, тем более что для перовскитов такие оптические исследования затруднены, так как ионы марганца составляют основу состава перовскита  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_4$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован ряд кристаллов со структурой флюорита, активированных ионами хрома, находящимися в двухвалентном и трехвалентном состоянии. Для  $\text{Cr}^{3+}$  ионов получены спектры возбуждения и свечения в кристаллах  $\text{BaF}_2$  и  $\text{CdF}_2$ . В кристаллах  $\text{CaF}_2\text{-Cr}$  получены спектры поглощения ионов хрома в двухвалентном состоянии. В спектрах, как и ожидалось для ионов в кубическом окружении, наблюдается две основные полосы поглощения в инфракрасной и ультрафиолетовой областях спектра. В кристаллах  $\text{CaF}_2\text{-Cr}$ , в которых одновременно содержатся двухвалентные и трехвалентные ионы хрома исследованы оптические характеристики  $\text{Cr}^{2+}\text{-Cr}^{3+}$  пар, для которых становятся разрешенными ранее запрещенные переходы.

Работа выполнена за счет проекта № 0284-2021-0004 “Материалы и технологии для разработки радиационных детекторов, люминофоров и оптических стекол” с использованием научного оборудования ЦКП “Изотопно-геохимических исследований” ИГХ СО РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Boulon G. // Opt. Mater. 2012. V. 34. No. 3. P. 499.
2. Goodenough J.B. // Aust. J. Phys. 1999. V. 52. No. 2. P. 155.
3. Payne S.A., Chase L.L., Krupke W.F. // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. No. 6. P. 3455.
4. Payne S.A., Chase L.L., Krupke W.F. // J. Lumin. 1988. V. 40. P. 305.
5. Beale A.M., Grandjean D., Kornatowski J. et al. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. No. 2. P. 716.
6. Oliete P.B., Bates C.A., Dunn J.L. // J. Phys. Cond. Matter. 1999. V. 11. No. 12. P. 2579.

7. Hauschild B., Höhne M., Ulrici W. // Phys. Stat. Sol. B. 1973. V. 58. No. 1. P. 201.
8. Ulrici W. // Phys. Stat. Sol. B. 1977. V. 84. No. 2. Art. No. K155.
9. Jabłonski R., Domańska M., Krukowska-Fulde B., Niemyski T. // Mater. Res. Bull. 1973. V. 8. No. 6. P. 749.
10. Zener C. // Phys. Rev. 1951. V. 82. No. 3. P. 403.
11. Еремин М.В., Никитин С.И., Силкин Н.И. и др. // ЖЭТФ. 1998. Т. 114. № 4(10). С. 1421; Eremin M.V., Nikitin S.I., Silkin N.I. et al. // JETP. 1998. V. 87. No. 4. P. 771.
12. Еремин М.В., Никитин С.И., Силкин Н.И. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1995. Т. 61. № 7. С. 599; Eremin M.V., Nikitin S.I., Silkin N.I. et al. // JETP Lett. 1995. V. 61. No. 7. P. 612.
13. Prater R.L. Studies of vibronic effects on the electron paramagnetic resonance of orbital triplets: transition metal ions in alkaline earth halides. Master's thesis. Houston, Texas: Rice University, 1977. 295 p.
14. Jin S., Tiefel T.H., McCormack M. et al. // Science. 1994. V. 264. No. 5157. P. 413.

## Optical properties of alkaline earth fluoride and CdF<sub>2</sub> crystals activated with chromium ions

A. V. Egranov<sup>a, \*</sup>, E. A. Radzhabov<sup>a</sup>, V. A. Kozlovsky<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Vinogradov Institute of Geochemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, 664033 Russia

\*e-mail: alegra@igc.irk.ru

We investigated the optical spectra of crystals of alkaline earth fluorides and CdF<sub>2</sub> doped with chromium ions in the trivalent state. The absorption spectra of chromium ions in the divalent state, as well as the absorption and emission spectra of the Cr<sup>2+</sup>–Cr<sup>3+</sup> pair in CaF<sub>2</sub> crystals, were also obtained.

УДК 535.376

## ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ УРАНА, ВОЗБУЖДАЕМАЯ В ПОЛОСЕ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В НЕОБЛУЧЕННЫХ КРИСТАЛЛАХ LiF–UO<sub>2</sub>

© 2022 г. Л. И. Щепина<sup>1</sup>, \*, Р. Ю. Шендрик<sup>2</sup>, Е. В. Межова<sup>1</sup>, Н. А. Иванов<sup>3</sup>, Л. И. Ружников<sup>1</sup><sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Иркутский государственный университет”, Иркутск, Россия<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

“Институт геохимии имени А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук”, Иркутск, Россия

<sup>3</sup>Федеральное государственное бюджетное общеобразовательное учреждение высшего образования “Иркутский национальный исследовательский технический университет”, Иркутск, Россия

\*E-mail: schepina@api.isu.ru

Поступила в редакцию 14.02.2022 г.

После доработки 28.02.2022 г.

Принята к публикации 23.03.2022 г.

Исследованы спектральные характеристики кристалла LiF–UO<sub>2</sub>. Показано, что при возбуждении в полосу поглощения с (312.5 нм) наблюдается люминесценция в зеленой области спектра (523 нм), обусловленная переносом заряда от иона кислорода к U<sup>6+</sup> иону. Измерено излучательное время при комнатной температуре и определена сила связи электронов с фононами решетки. Оценен коэффициент полезного действия преобразователя в зеленую область спектра на основе этого кристалла ( $\eta = 0.9$ ) при возбуждении синим светодиодом.

DOI: 10.31857/S0367676522070262

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время три основных иона активатора Ce<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> и Mn<sup>4+</sup> используются наиболее часто в типичных светодиодных люминофорах. Квантовая эффективность этих люминофоров часто превышает 90% по всему спектру видимого диапазона при возбуждении синими светодиодами [1, 2]. Однако пиковые длины волн и ширины линий их излучения, а также их стабильность все еще являются факторами, которые могут быть улучшены. Наибольшее внимание получил хорошо известный материал ИАГ–Ce<sup>3+</sup>. Это связано с тем, что он используется и как сцинтиллятор, и как люминофор с широкой линией излучения. На сегодняшний день ведется поиск люминофора с узкой линией излучения в зеленой области спектра. Зеленые светодиоды изготавливают из сплавов In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N. Добавление индия в GaN увеличивает деформацию, что приводит к росту потерь и обуславливает низкую эффективность зеленых светодиодов. Кроме того, эти технологии являются дорогостоящими и менее практичными для массового производства. В данной работе мы исследуем фотолюминесценцию, возбуждаемую в полосе переноса заряда в необлученных кристаллах LiF–UO<sub>2</sub> с максимумом на длине волны 523 нм (КТ) и шириной спектра излучения 0.094 эВ (для сравнения ширина спектра излу-

чения керамики на основе ИАГ–Ce в пять раз превосходит указанную величину [3]). Фотолюминесценция (ФЛ) урановых излучающих комплексов (УИК) исследована достаточно хорошо, но, тем не менее, остаются две разные точки зрения на их природу. Спектрально-кинетические параметры ФЛ урановых комплексов в кристаллах LiF представлены авторами работ [4, 5]. В частности, они утверждают, что количество ионов O<sup>2-</sup>, заместивших фтор в экваториальной плоскости линейного уранильного комплекса (молекулярный центр (UO<sub>2</sub>)<sup>2+</sup>) может отличаться, что обуславливает различные электронные переходы в области 2.6–2.1 эВ. В зависимости от энергии перехода изменяется и время затухания свечения УИК от 50 до 90 мкс. В отличие от авторов работы [4], отмечающих бесструктурное свечение в этой области, мы наблюдаем дискретную структуру, которая проявляется в спектре свечения при комнатной температуре с временем затухания 10 нс (повторение формы возбуждающего импульса) и 0.21 мкс ( $\lambda_b = 337$  нм). Длительный компонент фотолюминесценции  $\approx 100$  мкс нами также регистрируется. Для записи короткой компоненты кинетических кривых использовался осциллограф с наносекундным временным разрешением. Что касается спектра фотолюминесценции, то мы наблюдаем в спектре излучения бесфононные

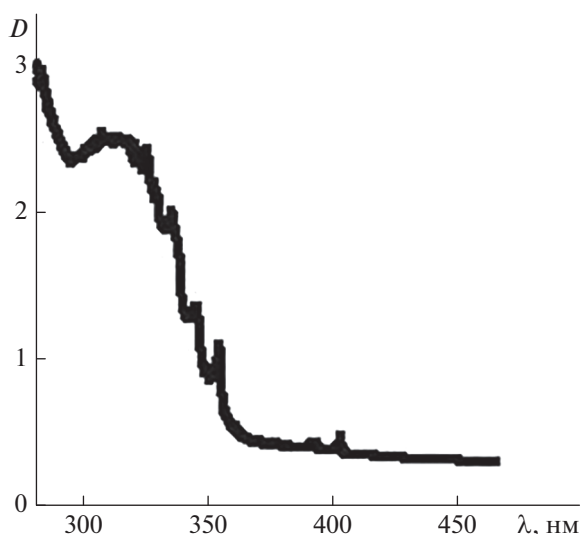


Рис. 1. Спектр поглощения кристалла LiF–UO<sub>2</sub>. Температура измерения 6.8 К.

линии (БФЛ) при 85 К на  $\lambda = 518.5$  и  $527.8$  нм. Согласно работе [6, 7], это характерно для УИК, содержащих ионы U<sup>5+</sup>. Пятизарядные U<sup>5+</sup>-центры были получены авторами непосредственной трансформацией U<sup>6+</sup>, при облучении кристалла ионизирующим излучением. Необходимо отметить, что нами исследовались необлученные образцы LiF–UO<sub>2</sub>. Учитывая положение примесных уровней кислородных центров в запрещенной зоне кристалла, было высказано предположение, что мы наблюдаем люминесценцию, когда электрон с  $2p$  уровня иона кислорода через зону проводимости попадает на возбужденный уровень U<sup>6+</sup>. Процессы с переносом заряда характеризуются малыми временами, порядка нескольких десятков наносекунд [8]. Задача настоящей работы заключается в исследовании люминесцентных свойств кристалла LiF–UO<sub>2</sub>, в котором УИК содержат ион урана в шестивалентном состоянии, с целью практического использования данного кристалла в качестве преобразователя излучения синих светодиодов.

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Эксперименты были выполнены на монокристаллах LiF, активированных UO<sub>2</sub>. Люминесценция возбуждалась светодиодом с  $\lambda_m = 399$  нм. Азотный лазер с  $\lambda_m = 337$  нм и длительностью импульса 10 нс, а также осциллограф АК ИП-4122/4 использовался для измерения излучательного времени люминесценции. Спектры люминесценции и возбуждения измерялись на дифракционном спектрометре СДЛ1-600 (щель 0.2 нм), а также на МУР2-1200 (щель 0.5 нм) при температуре 85 К.

Спектры поглощения измерялись на спектрофотометре Perkin-Elmer-Lambda 950 (щель 0.1 нм) в гелиевом криостате замкнутого цикла в диапазоне температур 6.8–300 К. Для оценки силы связи ( $S$ ) электронного перехода с фононами решетки измерялись температурные зависимости:

$$I_o/I = \exp\left[-S\left(1 + 2\pi^2 T^2/3T_D^2\right)\right], \quad (1)$$

где  $T$  – температура измерения,  $T_D$  – температура Дебая ( $T_D = 730$  К),  $I_o$  – интенсивность фоновой линии,  $I$  – интенсивность в вибронной полосе поглощения [9]. На основе полученных данных строился график в координатах  $\ln(I_o/I)$  и  $(1 + 2\pi^2 T^2/3T_D^2)$ . Тангенс угла наклона прямой, построенной в приведенных выше координатах, будет равен значению силы электрон-фононной связи ( $S$ ).

Проведена оценка КПД преобразователя на основе кристалла LiF–UO<sub>2</sub> путем сравнения эффективности свечения со стандартным люминофором ФПК-3, с известным квантовым выходом. Он составил величину порядка 0.9. Необходимо отметить, что оптимизация по концентрации примеси урана не осуществлялась.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектр поглощения кристалла LiF–UO<sub>2</sub>, измеренный при температуре 6.8 К, приведен на рис. 1. Полоса поглощения с максимумом 312 нм имеет ряд резонансных линий: 325.7; 335.3; 345.3; 354.5; 393.6 нм, причем наблюдается изменение частоты из-за межуровневого взаимодействия близких  $5f^2 \rightarrow 5f^1 6d^1$  конфигураций иона U<sup>6+</sup>. Аналогичное изменение частот из-за межуровневого взаимодействия близких  $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d$  конфигураций Eu<sup>2+</sup> наблюдали авторы работы [10]. В результате изменяется и энергия фононов: 881; 864; 753 см<sup>-1</sup>, соответственно. Следует отметить, что широкие полосы с максимумами в области 200 и 275 нм, зарегистрированные в спектре поглощения исследуемого кристалла при КТ, обусловлены кислородными центрами [11] в кристалле LiF–UO<sub>2</sub>. Вероятно, эти центры участвуют в переносе заряда от лиганда O<sup>2-</sup> к иону U<sup>6+</sup>.

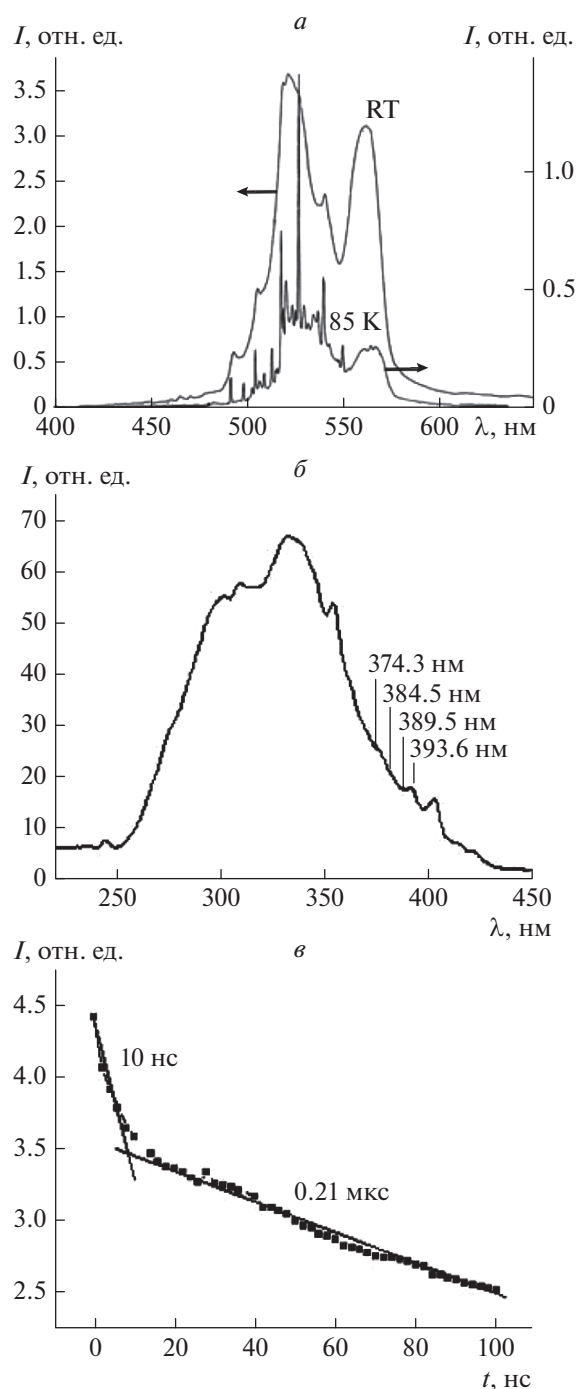
На рис. 2а представлен спектр свечения этого кристалла при возбуждении ксеноновой лампой (150 Вт,  $\lambda_m = 350$  нм), измеренный при комнатной температуре и при 85 К. Дискретная структура спектра наблюдается уже при комнатной температуре. При 85 К зарегистрированы БФЛ: 518.5 и 527.8 нм, характерные для U<sup>5+</sup> иона. В спектре возбуждения для этого свечения (рис. 2б) просматривается слабое поглощение в области 374.3; 384.5; 389.6; 393.6 нм, которое было зарегистрировано ранее авторами работы [12] в облученных



рентгеновским излучением LiF:U<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и было связано с U<sup>5+</sup> центрами. Характер спектра возбуждения показывает вклад, по крайней мере, трех типов полос: в области 312 нм (предположительно U<sup>6+</sup>), 337 нм (предположительно U<sup>5+</sup>) и 375 нм (U<sup>5+</sup> центры в окружении неизвестных дефектов). При возбуждении азотным лазером положение максимума излучения (КТ) не изменяется (523 нм). На кинетических кривых наблюдается экспоненциальное затухание люминесценции с  $\tau = 10$  нс и 0.21 мкс (рис. 2в). Длительный компонент порядка 100 мкс, характерный для U<sup>6+</sup> также регистрируется, но не показан на данном рисунке. На рис. 3а представлен фрагмент спектра поглощения при  $T = 6.8$  К с наиболее интенсивными фоновыми линиями (ФЛ) 403.2 и 393.6 нм. По температурным зависимостям соотношения интенсивностей фоновых линий к интенсивностям в интегральной полосе поглощения (рис. 3б) проведена оценка силы связи электронов с фононами решетки (*S*-фактор Хуанга–Риса). Получены значения  $S = 8$  и  $S = 7$ , соответственно. Мы можем утверждать, что эти фоновые линии принадлежат взаимодействию электрона с фононами решетки одного и того же дефекта, а именно, примесного иона U<sup>5+</sup>. Определена энергия фонона для ФЛ 403.15 нм по формуле:  $E_{ab} = E_{am} + 2\hbar\omega S$ . Ее величина составила  $\hbar\omega = 566$  см<sup>-1</sup>. Если фоновые линии 403.2 и 393.6 нм принадлежат одному дефекту и являются фоновыми повторениями, то экспериментальное значение энергии фонона будет 613 см<sup>-1</sup>. Экспериментальное значение отличается от теоретического – (566 см<sup>-1</sup>) в пределах погрешности измерений ( $\delta = 7.6\%$ ).

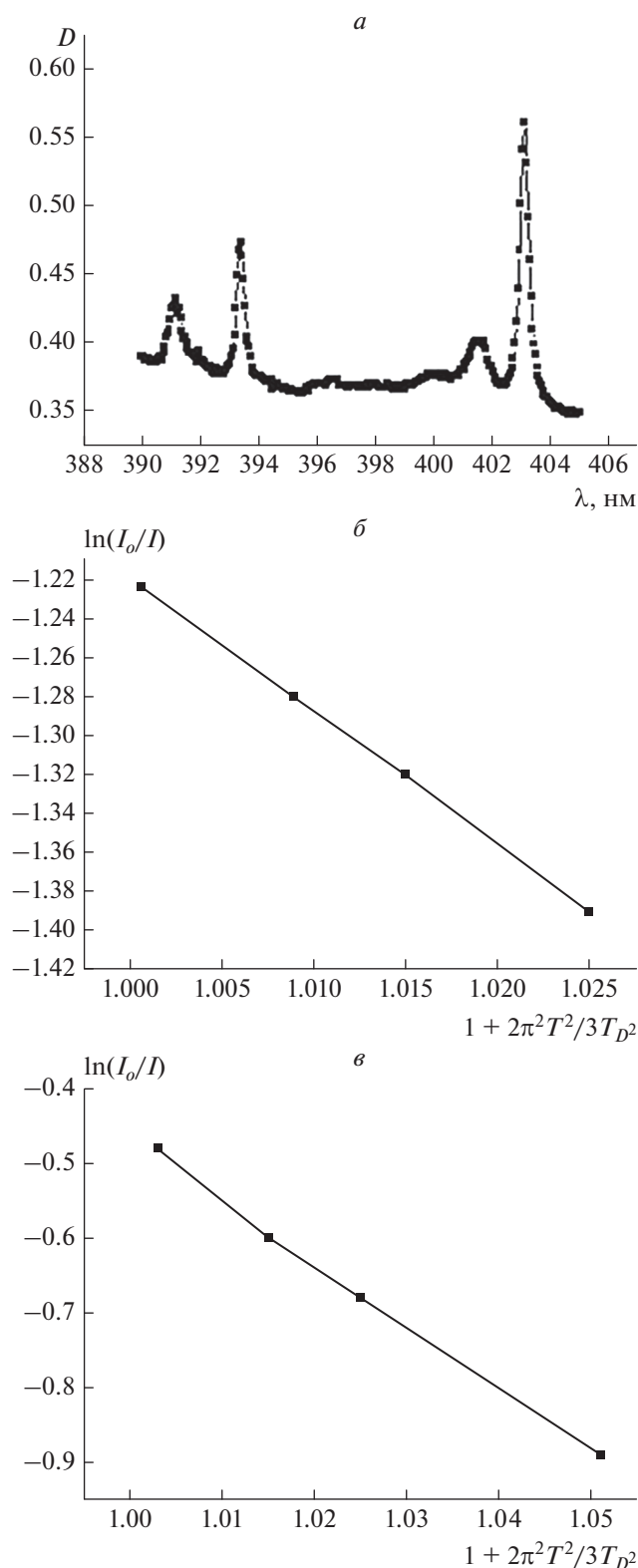
В спектре люминесценции интенсивные полосы в зеленой области спектра 518.5 и 527.8 нм (рис. 2а) однозначно связаны с излучением иона U<sup>5+</sup> на *d*–*f* переходе. Освобожденный электрон с ближайшего лиганда кислорода может рекомбинировать с U<sup>6+</sup> ионом в результате ион U<sup>5+</sup> будет в возбужденном состоянии. Переход электрона  $5f^06d^1 \rightarrow 5f^1$  сопровождается люминесценцией. Перенос заряда в спектре катодолуминесценции кристалла LiF-U<sup>6+</sup> обсуждался в работе [13]. Однако авторы наблюдают микросекундный компонент свечения, обусловленный образованием околодефектного экситона. В работе [14], зарегистрирована аномальная флуоресценция с  $\tau = 20$ –30 мкс, появление которой зависит от интенсивности накачки. Как показали предварительные исследования, проведенные нами, появление аномально короткой компоненты зависит от энергии кванта возбуждения. Установление механизма возбуждения требует проведения дальнейших исследований.

В случае фотолюминесценции необлученного кристалла фторида лития нужно учитывать следу-



**Рис. 2.** Спектр излучения кристалла LiF-UO<sub>2</sub> при возбуждении на длине волны 350 нм (а) и спектр возбуждения для  $\lambda_m = 523$  нм (шель 0.5 нм). Температура измерения 85 К (б); короткие компоненты в кинетике затухания люминесценции при возбуждении азотным лазером,  $T = 300$  К (в).

ющий факт: примесные ионы кислорода образуют систему энергетических уровней в зоне запрещенных энергий. Перенос электрона с *2p* орбитали лиганда кислорода на ион U<sup>6+</sup> сопровождается



**Рис. 3.** Фрагмент спектра поглощения с наиболее интенсивными фоновыми линиями 393.6 и 403.2 нм при  $T = 6.8$  К (а) и зависимость  $\ln(I_0/I) = f(1 + 2\pi^2 T^2 / 3T_D^2)$  для фоновых линий 393.6 (б) и 403.2 нм (в), соответственно.

временным восстановлением иона урана до пятивалентного состояния и появлением дырки, связанной с анионом кислорода. Локализация дырки на  $U^{5+}$  приводит к восстановлению иона в шестивалентном состоянии:  $U^{5+} + h \rightarrow U^{6+}$ . Перечислим экспериментальные данные, характерные для люминесценции урана, возбуждаемой в полосе переноса заряда с учетом характерных свойств, соответствующих этому случаю [8, 15]:

1. Большой стоксов сдвиг ( $\approx 12912$  см $^{-1}$ ).
2. Небольшие времена затухания люминесценции, порядка десятков наносекунд ( $\tau \approx 210$  нс).
3. В случае комплексов с переносом заряда ( $U-O$ ) не может быть одной колебательной моды, поэтому фактор Хуанга–Риса принимает большие значения. Сила связи электронов с фонами решетки имеет значения  $S = 7-8$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована люминесценция  $U^{5+}$  иона возбуждаемая в полосе переноса заряда в кристалле  $LiF-UO_2$ . В этих кристаллах переход электрона с  $2p$  орбитали ближайшего лиганда кислорода на ион  $U^{6+}$  сопровождается временным восстановлением иона  $U^{6+}$  до пятивалентного состояния и появлением дырки связанной с анионом кислорода:  $U^{6+} + e \rightarrow (U^{5+})^* \rightarrow h\nu + U^{5+}$ . Электрон  $6d$  орбитали иона  $U^{5+}$  релаксирует на  $5f$  орбиталь с излучением фотона в видимой области спектра ( $\lambda_m = 523$  нм). Последующая локализация дырки на  $U^{5+}$  приводит к восстановлению иона  $U^{6+}$ , люминесценция которого наблюдается в этой же области спектра, но с более длительным  $\tau = 100$  мкс.

Исследования выполнены при частичной поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (тема государственного задания № 3.8401.2017/8.9). Экспериментальные результаты были получены на оборудовании ЦКП “Изотопно-геохимических исследований” ИГХ СО РАН.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Alberi K., Nardelli M.B., Zakutayev A. et al. // J. Phys. D. 2019. V. 52. No. 1. Art. No. 013001.
2. Baur F., Jansen T., Jüstel T. // J. Lumin. 2021. V. 237. Art. No. 118085.
3. Соломонов В.И., Осипов В.В., Шилов В.А. и др. // Опт. и спектроск. 2020. Т. 128. № 1. С. 5; Solomonov V.I., Osipov V.V., Shitov V.A. et al. // Opt. Spectrosc. 2020. V. 128. No. 1. P. 1.
4. Лисицына Л.А., Путинцева С.Н., Олешко В.И., Луцицын В.М. // Изв. ТПУ. 2008. Т. 312. № 2. С. 66.
5. Lisitsyna L.A., Denisov G.S., Dauletbekova A.K. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2017. V. 830. Art. No. 012156.
6. Lupei A., Lupei V., Ursu I. // J. Phys. C. 1985. V. 18. No. 32. P. 6099.

7. *Lupei V., Lupei A.* // Phys. Stat. Sol. B. 1979. V. 94. No. 1. P. 301.
8. *Guerrassimova N., Kamenskikh I., Krasikov D. et al.* // Radiat. Meas. 2007. V. 42. No. 4–5. P. 874.
9. *Fitchen D.B.* // in: Physics of color centers. N.Y., L.: Academic Press, 1968. P. 293.
10. *Bron W.E., Wagner M.* // Phys. Rev. 1966. V. 145. No. 2. P. 689.
11. *Лобанов Б.Д., Максимова Н.Т., Цирульник П.А. и др.* // Опт. и спектроск. 1984. Т. 56. № 1. С. 172; *Lobanov B.D., Maksimova N.T., Tsirulnik P.A. et al.* // Opt. Spectrosc. 1984. V. 56. No. 1. P. 106.
12. *Runciman W.A., Srinivasan B.* // Aust. J. Phys. 1988. V. 41. No. 4. P. 611.
13. *Путинцева С.Н.* Люминесценция кислородсодержащих кристаллов фторида лития, активированных ураном, при импульсном возбуждении. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Томск: Томский политехн. ун-т, 2008. С. 23.
14. *Risgin O., Becker A.G.* // Appl. Opt. 1966. V. 5. No. 4. P. 639.
15. *Красиков Д.Н.* Экспериментальное исследование и моделирование характеристик люминесценции с переносом заряда иттербий-содержащих полупроводниковых оксидов. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 2008. 115 с.

## Photoluminescence of uranium excited in the charge transfer band in unirradiated LiF–UO<sub>2</sub> crystals

L. I. Shchepina<sup>a, \*</sup>, R. Yu. Shendrik<sup>b</sup>, E. V. Mezhova<sup>a</sup>, N. A. Ivanov<sup>c</sup>, L. I. Ruzhnikov<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Irkutsk State University, Irkutsk, 664003 Russia

<sup>b</sup> Vinogradov Institute of Geochemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, 664033 Russia

<sup>c</sup> Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, 664074 Russia

\*e-mail: schepina@api.isu.ru

The spectral characteristics of LiF–UO<sub>2</sub> crystal were investigated. The luminescence was observed in the green spectral region (523 nm) upon excitation to the absorption band at 312.5 nm, caused by charge transfer from the oxygen ion to the U<sup>6+</sup> ion. The radiative times were measured at room temperature and the bond strength of electrons with lattice phonons was determined. The efficiency of the converter in the green region of the spectrum is estimated on the basis of this crystal (0.9) at excited by a blue light-emitting diode.

УДК 538.958

## ПОЛУПОЛЯРНЫЕ III-N СЛОИ НА НАНО-СТРУКТУРИРОВАННОЙ КРЕМНИЕВОЙ ПОДЛОЖКЕ: ТЕХНОЛОГИЯ, ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

© 2022 г. В. Н. Бессолов<sup>1</sup>, Е. В. Коненкова<sup>1</sup>, С. Д. Коненков<sup>1</sup>\*, В. Н. Пантелеев<sup>1</sup><sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

“Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе Российской академии наук”, Санкт-Петербург, Россия

\*E-mail: steven1999@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.02.2022 г.

После доработки 28.02.2022 г.

Принята к публикации 23.03.2022 г.

Апробирован синтез слоев AlN методом хлорид-гидридной газофазной эпитаксии и GaN методом эпитаксии из металлоорганических соединений на наноструктурируемой подложке Si(100). Показано, что при образовании блочных слоев AlN(10–11) и GaN(10–11) с полуширинами кривой качения рентгеновской дифракции 60 и 45 угл. мин, соответственно, поверхности слоев имеют ступени, высота которых определяется размером блока при коалесценции.

DOI: 10.31857/S0367676522070092

Полуполярные и неполярные слои GaN привлекают внимание исследователей начиная с работы, в которой авторы доложили об увеличении интенсивности фотолюминесценции в светодиодах InGaN/GaN структурах свободных от пьезоэлектрической поляризации гетероэпитаксиально выращенных на чужеродных подложках [1]. Полуполярный GaN в сравнении с полярным GaN имеет ряд преимуществ. Эффективность светодиодов на основе полярных кристаллов GaN ограничена из-за электрического поля, которое приводит к разделению электронов и дырок в квантовых ямах (квантово-размерный эффект Штарка). Встроенное поле препятствует созданию транзисторов для комплементарной металл-оксид-полупроводниковой логики (КМОП). Напротив, слабое проявление или полное отсутствие встроенного поля в полуполярном GaN открывает перспективу создания эффективных лазеров и высокотемпературной КМОП-логики на данном материале [2].

Пьезоэлектрическая поляризация возникает в напряженных структурах (например, InGaN/GaN или AlGaIn/GaN), и оказывает влияние на общую поляризацию в гетероструктурах. Это может быть значительно изменено выбором ориентации кристалла.

Одним из возможных решений этой проблемы является выращивание III-нитридных структур вдоль полуполярных ориентаций, поскольку ожидается, что они обладают большим потенциалом в снижении поляризации [3], в повышении внутренней квантовой эффективности светодио-

дов [4], и более эффективным внедрением атомов индия особенно в полуполярных GaN(11–22) слоях [5]. Из-за отсутствия эпитаксиальной связи между полуполярным GaN и любыми ориентированными кремниевыми подложками чрезвычайно трудно вырастить полуполярный GaN на плоской кремниевой подложке. Поэтому полуполярные GaN(11–22) или GaN(1–101) на кремниевых подложках выращивают в основном на структурированной подложке с полосатыми канавками [6, 7].

Предпринимаются попытки синтезировать полуполярные нитриды алюминия на микро [8] и нано-структурированных подложках Si(100) [9] и было показано, во-первых, что методом HVPE возможно синтезировать AlN(10–11) и, во-вторых, что образование полуполярных III-N слоев на симметричных кремниевых нанохребтах обусловлено свойствами наномаски [10].

Данная работа посвящена эпитаксиальному росту слоев AlN(10–11) методом хлорид-гидридной газофазной эпитаксии (HVPE) и GaN(10–11), выращенного эпитаксией из металлоорганических соединений (MOCVD) на подложке Si(100), на поверхности которой сформирована V-образная структура с размером элементов <100 нм (NanoPatterned Si(100)-NP-Si(100)) и изучению люминесцентных свойств полуполярных GaN слоев.

Для достижения поставленной цели на кремниевой подложке ориентации (100) создавалась V-образная наноструктура NP-Si(100). Эта структура состояла из “нанохребтов” с периодом

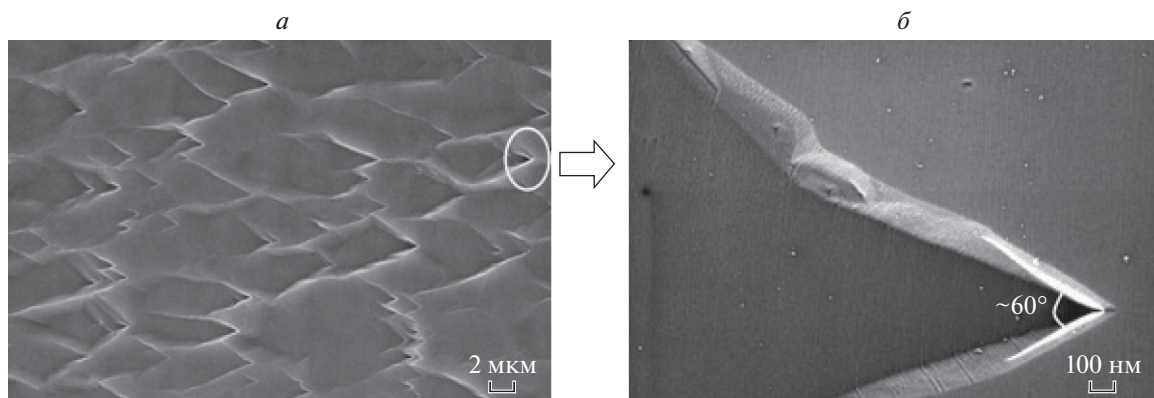


Рис. 1. РЭМ изображение поверхности полуполярного AlN(10–11) на NP-Si(100) (а) и ступеней AlN на поверхности (б).

около 70 нм, и высотой около 50 нм аналогично работе [10].

Эпитаксиальный рост толстых слоев AlN(10–11) осуществлялся методом HVPE. В качестве исходных веществ использовали водород, аммиак, галлий, хлористый водород. Соотношение потоков  $H_2/NH_3$  было  $\sim 2/1$ . Расход аммиака составлял 1 л/мин, а хлористого водорода над Ga-источником в пределах 20–50 мл/мин. Наноструктурированные подложки промывались стандартным способом и травились в растворе плавиковой кислоты с водой в соотношении 1 : 5 в течение 1 мин. Толщина слоев AlN была около 7 мкм.

Слои GaN были выращены методом MOCVD аналогично [11, 12]. Нагрев реактора от комнатной температуры до температуры эпитаксии составлял около 30 мин. Методом MOCVD растили вначале подслои AlN толщиной  $\sim 15\text{--}30$  нм, затем GaN толщиной 1 мкм. Структуры исследовались методами сканирующей электронной микроскопии (РЭМ), а GaN/Si(100) еще и фотолюминесценцией.

Рентгенодифракционный анализ показал, что слои имели полуполярную структуру: AlN(10–11) имел полуширину кривой качания рентгеновской дифракции  $\omega_\theta \sim 60$  угл. мин, а слой GaN(10–11) –  $\omega_\theta \sim 45$  угл. мин. На изображениях, полученных при помощи РЭМ, видно, что слои AlN(10-11) и GaN(10–11) имеют поверхностные ступени величиной около 150 нм (рис. 1 и 2), причем расстояние между ступенями AlN(10–11) составляет величину около 15 мкм в направлении роста слоя и 5 мкм в перпендикулярном направлении (рис. 1).

Механизм образования ступенчатой поверхности полуполярных III-N слоев на подложке NP-Si(100) основан на их блоковом зарождении. Слой зарождается на наклонных гранях Si(111), которые имеют угол  $54^\circ$  к плоскости Si(100). На начальной стадии процесса эпитаксии AlN на NP-Si(100) происходит свободный симметрич-

ный рост на смежных гранях V-наноканавок преимущественно в направлении *c*-оси перпендикулярно плоскостям Si(111) и Si(1–1–1). Дальнейший рост слоя AlN до толщины  $\sim 50\text{--}100$  нм сохраняет симметрию склонов, однако у вершины нанохребта происходит соединение боковых граней растущего слоя с формированием плоскостей AlN(10–11) и AlN(10–1–1) (рис. 3). Для того чтобы достичь понимания на какой из этих двух плоскостей возникнет предпочтительное направления роста GaN обратимся к величинам поверхностной энергии плоскостей GaN(10–11) и GaN(10–1–1). Следует отметить, что известные в литературе результаты поверхностных энергий приводятся довольно усредненными, и, кроме того, влияние структурированной нано размерной поверхности не учитывается.

Поверхностная энергия идеальных поверхностей GaN с GaN(10–11) и GaN(10–1–1) ориентацией составляет 0.224 и 0.257 эВ/Å<sup>2</sup> [13]. Поверхностная энергия грани GaN(10–11) имеет меньшую

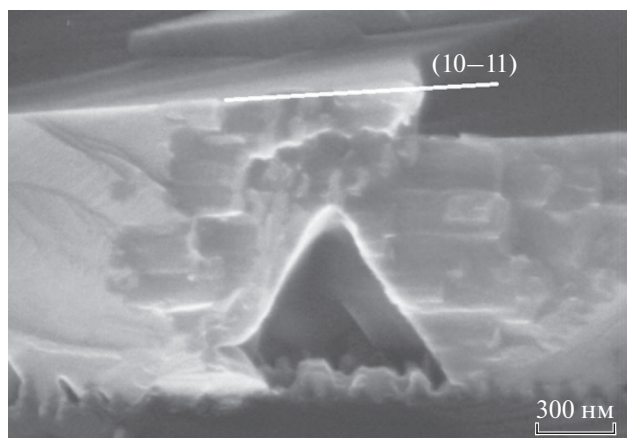


Рис. 2. РЭМ изображение скола структуры GaN(10–11)/NP-Si(100).

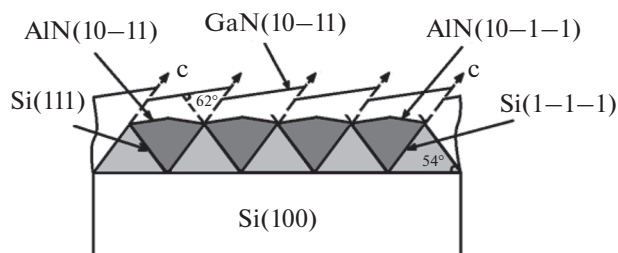


Рис. 3. Схематическое изображение процесса формирования ступенчатой поверхности III-N(10-11) слоев на NP-Si(100).

величину и при одинаковых технологических условиях эксперимента (величина пересыщения атомов Ga, температура эпитаксии) и это различие может обеспечить разную скорость роста граней GaN в двух разнонаправленных направлениях, что в свою очередь должно привести к формированию слоя GaN в одном направлении (10-11) (рис. 3).

В процессе роста формируется грань GaN (10-11), которая имеет угол около 62° к наклонной грани Si(111) (рис. 3) и соответственно угол ~26° к плоскости Si(100) и поэтому при коалесценции соседних блоков на поверхности полуполярного слоя GaN (10-11) возникает поверхностная ступенька (рис. 3). Следует отметить, что размер ступеньки около 150 нм для AlN(10-11) и GaN(10-11), синтезированных обоими методами, дает нам информацию, что размер блоков, при которых происходит коалесценция на начальном этапе роста больше, чем расстояние между канавками подложки NP-Si(100). При дальнейшем синтезе слоев размер ступеньки сохраняется, а их количество уменьшается. Это подтверждает значительное влияние наноструктурированной поверхности подложки на морфологию слоев AlN. Одинаковое значение величины ступеньки для полуполярных слоев AlN(10-11) и GaN(10-11), полученных нами методами HVPE и MOCVD, можно сравнить с одинаковым значением среднеквадратичной шероховатости поверхности при формировании слоя AlN(0001) на различных подложках — Si(111) и Si(100) — при отжиге слоев при температуре  $T = 1050^\circ\text{C}$  [14].

На поверхности AlN(10-11) (рис. 3) видно, что сама ступенька имеет 60° изломы, характерные для блоковой коалесценции.

В обзоре [15] подробно изложены оптические свойства полуполярного нитрида галлия. Спектральные характеристики структур GaN(10-11) при синтезе на разориентированной подложке Si(100) описываются в работе [16], где авторы наблюдали люминесценцию, связанную с рекомбинацией на дефектах BSFs. Спектры слоев GaN(10-11) при синтезе на NP-Si(100) содержат максимумы с  $h\nu_1 = 3.45$  эВ,  $h\nu_2 = 3.40$  эВ;  $h\nu_3 =$

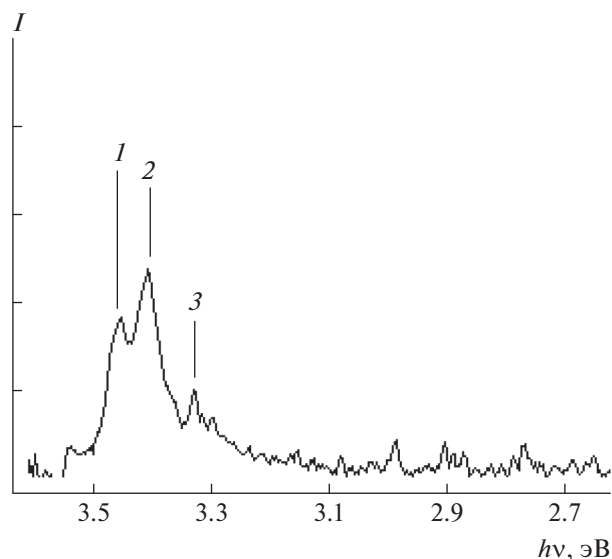


Рис. 4. Спектр фотолюминесценции GaN(10-11)/NP-Si(100) при  $T = 80$  K.

$= 3.32$  эВ (рис. 4), которые аналогичны полученным нами спектрам для структур GaN(10-12)/NP-Si(100) [11]. Пик при  $h\nu = 3.45$  эВ мы связываем с люминесценцией экситона, связанного на доноре, аналогично [11]. Линия при  $h\nu = 3.40$ – $3.42$  эВ, связанная с дефектами BSFs [15] обычно наблюдаются в спектрах люминесценции полуполярных кристаллов и возникает при зарождении слоя по механизму Волмера–Вебера [17]. Впервые такая модель люминесценции предложена в [18] и предполагает, что нитриде галлия экситоны могут связываться с дефектами упаковки в идеальной квантовой яме кубического GaN, окруженного вюрцитным GaN. Сравнивая наши спектры с литературными данными, можно заключить, что пик при  $h\nu_2 = 3.40$  эВ в слоях GaN(10-11) обусловлен дефектами BSFs и не противоречит модели. Пик  $h\nu_3 = 3.32$  эВ, возможно, обусловлен донорно-акцепторной рекомбинацией, связанной с атомами кремния в GaN.

Таким образом, рассмотренный способ синтеза полуполярных AlN и GaN слоев на NP-Si(100) подложке перспективен для создания полуполярных кремниевых “квазиподложек”.

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-08-00096).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Waltereit P., Brandt O., Trampert A. et al. // Nature. 2000. V. 406. P. 865.*
2. *Takagi S., Ueno M., Katayama K. et al. // SEI Tech. Rev. 2013. V. 77. P. 102.*

3. Wang T. // *Semicond. Sci. Technol.* 2016. V. 31. Art. No. 93003.
4. Zhao Y., Oh S.-H., Wu F. et al. // *Appl. Phys. Express.* 2013. V. 6. Art. No. 062102.
5. Zhao Y., Yan Q., Huang C.-Y. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 100. Art. No. 201108.
6. Honda Y., Yamaguchi M., Amano H. // *Phys. Stat. Sol. A.* 2011. V. 208. P. 1175.
7. Izyumskaya N., Zhang F., Okur S. et al. // *J. Appl. Phys.* 2013. V. 114. Art. No. 113502.
8. Liu J.-M., Zhang J., Lin W.-Y. et al. // *Chin. Phys. B.* 2015. V. 24. Art. No. 057801.
9. Бессолов В.Н., Коненкова Е.В., Пантелеев В.Н. // *ЖТФ.* 2020. Т. 90. № 12. С. 2123. Bessolov V.N., Konenkova E.V., Panteleev V.N. // *Tech. Phys.* 2020. V. 65. No. 12. P. 2031.
10. Бессолов В.Н., Коненкова Е.В., Родин С.Н. и др. // *ФТП.* 2021. Т. 55. № 4. С. 356; Bessolov V.N., Konenkova E.V., Rodin S.N. et al. // *Semiconductors.* 2021. V. 55. No. 4. P. 471.
11. Бессолов В.Н., Коненкова Е.В., Орлова Т.А. и др. // *ФТП.* 2019. Т. 53. № 7. С. 1006. Bessolov V.N., Konenkova E.V., Orlova T.A. et al. // *Semiconductors.* 2019. V. 53. No. 7. P. 989.
12. Бессолов В.Н., Коман М.Е., Коненкова Е.В. и др. // *Письма в ЖТФ.* 2019. Т. 45. № 11. С. 3; Bessolov V.N., Коман М.Е., Коненкова Е.В. et al. // *Tech. Phys. Lett.* 2019. V. 45. No. 6. P. 529.
13. Kawamura T., Akiyama T., Kitamoto A. et al. // *J. Cryst. Growth.* 2020. V. 549. Art. No. 125868.
14. Bae M.K., Shin D.H., Yi S.N. et al. // *J. Korean Phys. Soc.* 2007. V. 51. No. 1. P. 209.
15. Lahnemann J., Jahn U., Brandt O. et al. // *J. Phys. D.* 2014. V. 47. Art. No. 423001.
16. Dihn D.V., Parbrook P.J. // *J. Cryst. Growth.* 2018. V. 501. P. 34.
17. Vennegu'es P., Chauveau J.M., Bougrioua Z. et al. // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 112. Art. No. 113518.
18. Rieger W., Dimitrov R., Brunner D. et al. // *Phys. Rev. B.* 1996. V. 54. Art. No. 17596.

### Semi-polar III-N layers on a nano-structured silicon substrate: the technology, the luminescence

**V. N. Bessolov<sup>a</sup>, E. V. Konenkova<sup>a</sup>, S. D. Konenkov<sup>a</sup>, \*, V. N. Panteleev<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> *Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 194021 Russia*

\*e-mail: steven1999@yandex.ru

The synthesis of AlN layers by the method of chloride-hydride gas-phase epitaxy and GaN by epitaxy from organometallic compounds on a nanostructured Si(100) substrate was approved. It was shown that under the formation of block of AlN(10–11) and GaN(10–11) layers with half-widths of the X-ray diffraction rocking curve of 60 and 45 arcmin, respectively, the layer surfaces have steps whose height is determined by the size of the block during coalescence.

УДК 535.58

## АНИЗОТРОПНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ГЕКСАГОНАЛЬНОГО НИТРИДА БОРА

© 2022 г. Л. В. Котова<sup>1</sup>, \*, Л. А. Алтынбаев<sup>2</sup>, М. О. Жукова<sup>1</sup>, Б. Т. Хоган<sup>3, 4</sup>,  
А. Балдычева<sup>3</sup>, М. А. Калитеевский<sup>1, 5</sup>, В. П. Кочерешко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

“Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе Российской академии наук”, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования

“Национальный исследовательский университет ИТМО”, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>Эксетерский университет, Инженерный факультет, Эксетер, Великобритания

<sup>4</sup>Оулуский университет, ОПМИ, Оулу, Финляндия

<sup>5</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования и науки

“Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет  
имени Ж.И. Алфёрова Российской академии наук”, Санкт-Петербург, Россия

\*E-mail: kotova@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 08.10.2021 г.

После доработки 28.02.2022 г.

Принята к публикации 23.03.2022 г.

Исследованы спектры пропускания, отражения и фотолюминесценции пленок гексагонального нитрида бора толщиной в несколько моноатомных слоев, изготовленных путем расщепления объемных образцов в ультразвуковой ванне. Установлена однородность полученных образцов с помощью исследования сканирующей электронной микроскопии. Измерены спектральные зависимости линейной и круговой поляризации прошедшего через образец света. Исследование параметров Стокса прошедшего света через образец позволило установить наличие скрытой анизотропии оптических свойств пленок нитрида бора. Статистический анализ изображений оптической микроскопии показал макроскопическое распределение плотности частиц с упорядочением, соответствующим оптической оси, наблюдаемой в поляризации.

DOI: 10.31857/S0367676522070171

### ВВЕДЕНИЕ

Интерес к атомно-тонким (2D) материалам экспоненциально возрос с тех пор, как впервые были опубликованы сообщения об уникальных свойствах графена. Исследователи расширили семейство известных 2D-материалов, включив, среди прочего, класс двумерных неорганических соединений MXene, дихалькогениды переходных металлов (TMDs) и нитрид бора (BN). Разнообразные свойства 2D-материалов в сочетании с их ультратонкой природой открывают перспективу создания ван-дер-ваальсовых гетероструктур, в которых различные двумерные материалы уложены послойно [1], и предлагают возможность формирования гетероструктур с огромным потенциалом. Такие структуры благодаря сильной ковалентной связи внутри слоев и относительно слабой связи между слоями сохраняют многие свойства исходных материалов, при этом могут и приобретать совершенно новые свойства. При создании гетероструктур, благодаря слабой ван-

дер-ваальсовой связи между слоями не нужно заботиться о согласовании параметров решетки, что позволяет использовать весь спектр двумерных материалов, невзирая на величину постоянной решетки.

2D-материалы можно синтезировать двумя принципиальными способами: сверху вниз и снизу вверх. С помощью методов “снизу вверх” (таких как химическое осаждение из газовой фазы или молекулярно-пучковая эпитаксия) можно получать высококачественные 2D-материалы на относительно больших площадях, но они трудоемки, энергоемки и дороги. Нисходящие методы включают расслаивание объемного кристалла. Самая простая и распространенная технология отслаивания объемных кристаллов – это механическое расщепление слоев с помощью липкой ленты, так называемая “скотч-технология”. Этот метод позволяет получать монослойные монокристаллы с очень небольшим количеством дефектов. Однако размер отдельных монослойных



хлопьев, как правило, невелик. Если выход невелик, так что метод нельзя легко масштабировать для массового производства. Следовательно, разрабатываются новые методы для преодоления этих соответствующих производственных барьеров.

Одной из наиболее перспективных развивающихся технологий, лишенных этих недостатков, является отделение тонких слоев от объемного кристалла с помощью ультразвуковой обработки в жидкости. Этот метод может быть легко применен к объемным кристаллам, где межслоевые взаимодействия слабее, чем внутрислойные. Объемные кристаллы диспергируются в растворителе, через который распространяются ультразвуковые волны. Энергия ультразвуковых волн вызывает кавитацию внутри объемного кристалла, что приводит к расслоению. Однако такая технология также не лишена недостатков. В результате получается раствор, содержащий хлопья разного размера и толщины, которые затем можно разделить центрифугированием и фракционированием раствора.

Объемный гексагональный нитрид бора (h-BN) имеет слоистую структуру, аналогичную графиту, которая может легко расслаиваться, давая более тонкие кристаллы вплоть до монослоя. Поскольку межслоевые взаимодействия в h-BN слабые по сравнению с межслоевыми ковалентными связями, расщепление происходит относительно легко. Монослой (2D) h-BN стабилен, с графеноподобной структурой решетки, состоящей из чередующихся атомов бора и азота. h-BN является привлекательным материалом для барьерных слоев в гетероструктурах, поскольку он является одним из самых прочных из известных электроизоляционных материалов со значительными перспективами применения в наноэлектронике [2] и оптоэлектронике [3].

В этой работе тонкие пленки гексагонального нитрида бора были получены путем расслаивания объемных кристаллов h-BN ультразвуком. Была проведена экспериментальное исследование этих образцов с помощью различных оптических методов. В частности, исследовались спектры фотолюминесценции при возбуждении с разной энергией, спектры отражения и пропускания, зависимости параметров Стокса прошедшего через образец света при нормальном падении в линейной и циркулярной поляризациях.

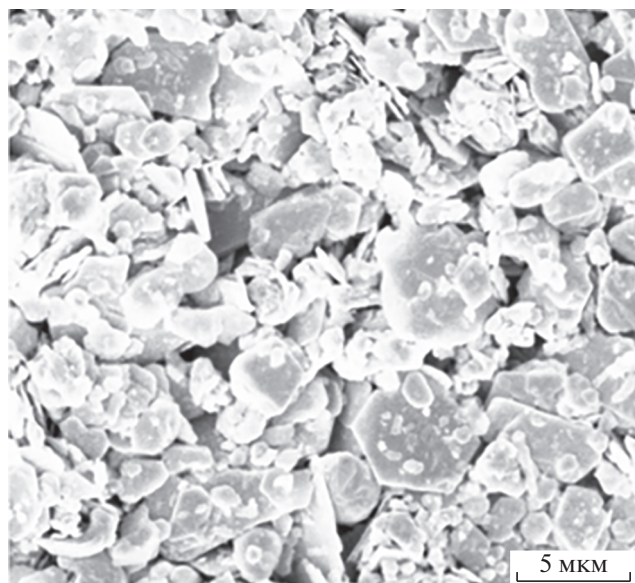
## ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Гексагональный нитрид бора представляет собой полупроводник с прямой запрещенной зоной  $\sim 5.9$  эВ и широко используется в качестве изолятора для создания 2D-гетероструктур со сверхвысокой подвижностью, состоящих из различных типов 2D-полупроводников (например, WSe<sub>2</sub>,

MoSe<sub>2</sub> и т.д.). Монокристаллический h-BN – отличный изолятор, который характеризуется очень большим пробивным напряжением ( $>0.4$  В · нм<sup>-1</sup>). Гексагональная фаза слоистой структуры имеет температуру плавления  $T > 3000$  К при относительно низкой плотности (2250 кг · м<sup>-3</sup>).

Тонкие пленки из гексагонального нитрида бора были приготовлены на подложках из полиэтилентерефталата (ПЭТ) следующим способом. Объемный порошок кристаллического h-BN первоначально диспергировали в химическом стакане, содержащем смеси изопропанола и деионизированной воды в соотношении 60 : 40. Дисперсию обрабатывали ультразвуком в ультразвуковой ванне (James Products 120 W High Power 2790 ml Ultrasonic Cleaner) мощностью 120 Вт, заполненной деионизированной водой, при начальной температуре 298 К. Пятичасовые периоды обработки ультразвуком, разделенные на 30 мин каждый, чтобы предотвратить чрезмерный нагрев растворителя и обеспечить достаточную степень расслоения из объемных кристаллов. Затем частично расслоенную дисперсию подвергали центрифугированию в течение 10 мин при 2000 об./мин для осаждения остаточного материала и более крупных частиц, сужая распределение размеров частиц и отдавая предпочтение более тонким частицам. Дисперсию фракционировали для экстракции надосадочной жидкости, гарантируя, что остались только частицы подходящего размера. Затем ее сушили в вакууме (0.1 атм, 343 К) на линии Шленка для полного удаления смеси растворителей. 606 мг полученного порошка затем повторно диспергировали в 12 мл изопропанола, смешанного с 8 мл деионизированной воды, с получением раствора с известной концентрацией около 30 мг · мл<sup>-1</sup>. Этот повторно диспергированный раствор обрабатывали ультразвуком в течение следующих 30 мин для обеспечения однородной дисперсии.

Для получения однородных тонких пленок из уложенных друг на друга слоев многослойного h-BN повторно диспергированный раствор фильтровали через микропористую (поры диаметром  $\sim 0.2$  мкм) PTFE политетрафторэтиленовую мембрану. Пленки оксида графена и дисульфида молибдена, полученные с помощью данной методики, широко исследовались, и было показано, что такая технология изготовления различных двумерных материалов дает высокое качество [4–8]. Перенос тонких пленок, полученных при фильтрации дисперсии, достигали в соответствии с ранее описанным способом [9–11]. Мембрану переносили на желаемую подложку, при этом отфильтрованный 2D-материал контактировал с подложкой. Для смачивания мембраны использовался изопропанол. Затем субстрат нагревался до 70°C, изопропанол выпаривался, выво-

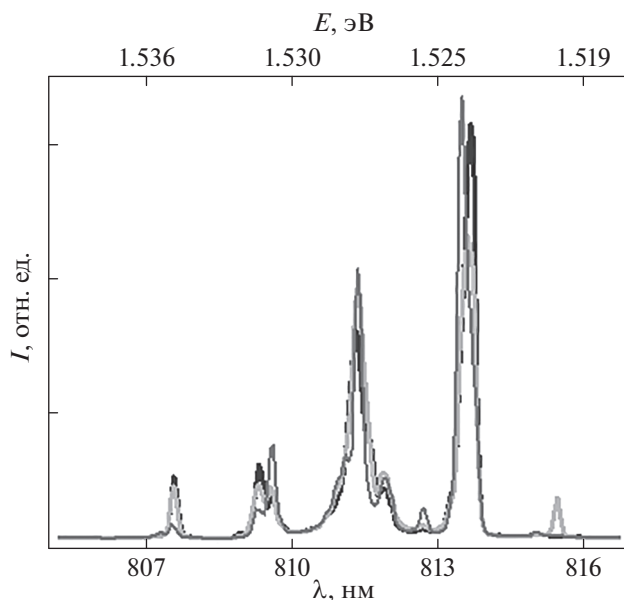


**Рис. 1.** Изображения поверхности образца при увеличении сканирующего электронного микроскопа. Масштаб увеличения показан на рисунке.

бодая h-BN из мембраны. Этот процесс совместим со многими различными подложками. Полученные таким образом тонкие пленки размером в  $1 \text{ см}^2$  были успешно перенесены на подложку для дальнейших измерений. Средняя общая толщина полученных пленок (сформированных из уложенных друг на друга отдельных тонких частиц h-BN) составляла около 5 мкм.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пример изображения поверхности полученных образцов при увеличении представлен на рис. 1. Снимок поверхности дает информацию о том, что данный образец состоит из тонких кристаллических пластинок h-BN с поперечными размерами до 5 мкм и толщиной от 1 до 10 монослоев. Визуально, отдельные кристаллы распределены полностью хаотично. На поверхности образца нет четко выделенных направлений ни в масштабе сотен микрон, ни в масштабе микрон. Рамановский спектр тонкой пленки показал, что кристаллическая структура соответствует структуре идеальных кристаллов h-BN. В то же время наблюдалось интенсивное фоновое рассеяние, свидетельствующее о высокой плотности дефектов в пленке в целом. На рис. 1 видно, что образец выглядит матовым, поскольку на поверхности наблюдалось сильное рэлеевское рассеяние света. Измерены спектры рэлеевского рассеяния для линейно поляризованного света в зависимости от угла падения  $\phi$ . Спектры не имели никакой структуры, за исключением одного ши-



**Рис. 2.** Спектр ФЛ при возбуждении энергией ниже края фундаментального поглощения идеального кристалла h-BN (532 нм).  $T = 300 \text{ К}$ .

рокого максимума шириной 1 эВ при энергии 1.7 эВ. В зависимости от угла падения  $\phi$  качественных отличий спектров не было, за исключением изменения полной интенсивности.

Спектры фотолюминесценции, пропускания и отражения поляризованного света от данных образцов получены экспериментально. Для возбуждения спектров фотолюминесценции (ФЛ) использовались лазеры с излучением на длинах волн  $\lambda = 244 \text{ нм}$  (5.08 эВ),  $\lambda = 532 \text{ нм}$  (2.33 эВ) и  $\lambda = 662 \text{ нм}$  (1.87 эВ). При регистрации спектров пропускания и отражения использовалась галогенная лампа.

В спектрах ФЛ при возбуждении с длиной волны 224 нм, выше непрямого края запрещенной зоны, наблюдалась широкая полоса ФЛ, шириной порядка 1 эВ с максимумом на энергии 3.6 эВ. При возбуждении на энергиях ниже края фундаментального поглощения идеального кристалла h-BN, также наблюдался набор узких линий в области энергий  $\sim 1.5 \text{ эВ}$  (рис. 2). Наличие полос излучения в глубине запрещенной зоны указывает на возможность их связи с глубокими примесями, а также с центрами окраски. Зависимость спектра ФЛ от энергии возбуждающего света, указывает на то, что наряду с переходами зона–вакансия наблюдаются и внутрицентровые переходы. Расчеты показывают, что положение максимумов ФЛ тонких пленок коррелирует с энергиями перехода на энергетические уровни центров окраски [12, 13].

Наблюдалось сильное поглощение в области внутри запрещенной зоны h-BN, уже на энергиях

выше 3 эВ, со слабо выраженной структурой в спектрах пропускания. В области прозрачности от 1.3 до 3.0 эВ не наблюдалось интерференционных особенностей, что говорит о заметном изменении толщины образца на масштабах порядка размера светового пучка (~1 мм).

Измерены спектры пропускания поляризованного света в области прозрачности исследуемых образцов, получены параметры Стокса прошедшего через образец света: степень циркулярной поляризации (рис. 3), степень линейной поляризации методикой, описанной в работе [14]. Из полученных данных следует вывод, что во всем измеренном спектральном диапазоне наблюдается явление двулучепреломления света. При прохождении линейно поляризованного света через образец он приобретает компоненту циркулярной поляризации, то есть наблюдается конверсия. Степень циркулярной поляризации меняет знак на длине волны 550 нм. Это изотропная точка в спектре, в которой знак двулучепреломления меняется. В это же время эффект достигает максимума на длине волны  $\lambda \sim 650$  нм. Проведены измерения двулучепреломления в зависимости от точки на образце. Установлено, что направление оптической оси не меняется по всей площади образца (~1 см<sup>2</sup>).

При расщеплении в ультразвуковой ванне объемных кристаллов h-BN полученные микроскопические кристаллики в результате разрыва химических связей электризуются и, при осаждении, они слипаются неким упорядоченным образом в соответствии с направлением дипольного момента. В результате в распределении микрокристаллов их плотность в разных направлениях оказывается различной. На глаз это, возможно, не заметно, но в поляризации проявляется. Фактически, при электризации таких диэлектрических кристаллов для упорядочения электростатические поля могут оказаться достаточными.

Установлено, что явление двулучепреломления вызвано наличием выделенной оптической оси в исследуемом образце. Появление оптической оси в поликристаллическом образце могло быть вызвано одной из двух причин: анизотропией самих отдельных частиц или анизотропией их коллективного распределения [15]. Исследование с помощью сканирующей электронной микроскопии показало однородность полученных образцов, однако исследование параметров Стокса прошедшего через образец света позволило установить наличие скрытой анизотропии оптических свойств этих пленок. Также установлена сопоставленность оптической оси по всей площади образца. Что указывает на наличие причины анизотропии не в свойствах отдельных кристалликов, а их общности для всего образца. Проверено, что сама подложка исследуемых образцов опти-

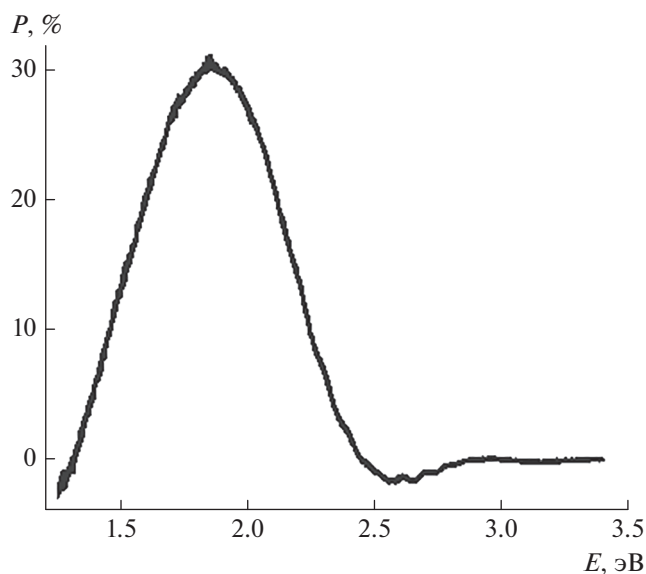


Рис. 3. Спектральная зависимость степени циркулярной поляризации пропускания  $P$  образца h-BN.  $T = 300$  К.

чески изотропна. Результаты изменений отраженного/рассеянного от образца света показали, в отличие от описанного в работе [16, 17] случая, наклон микрокристаллов в тонкой пленке хаотичен. Наличие скрытого порядка в неупорядоченной структуре может говорить, о том, что мы имеем дело с конечной системой микрокристаллов без полного усреднения свойств. Подобный случай, когда отсутствовала “видимая” анизотропия, но имело место анизотропное рассеяние света, моделировался и теоретически анализировался в статье [15].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью технологии расщепления объемных образцов в ультразвуковой ванне были изготовлены тонкие пленки гексагонального нитрида бора толщиной в несколько моноатомных слоев. Исследовались спектры пропускания, отражения и фотолюминесценции от таких пленок в области ниже края фундаментального поглощения. Измерены спектральные зависимости линейной и циркулярной поляризации прошедшего через образец света. Исследование с помощью СЭМ показало отсутствие заметных выделенных направлений в образце. Однако при исследовании параметров Стокса прошедшего через образец света обнаружилось явление двулучепреломления. Установлено, что оптические оси сопоставлены по всей площади образца, при этом рассеянный образец свет не поляризован. Это указывает на то, что причина наблюдаемой анизотропии заключается не в свойствах отдельных микрокри-

сталлов, а общая для всего образца и связана с анизотропией фактора заполнения. Статистический анализ оптических изображений подтверждает, что тонкие пленки демонстрируют макроскопическое упорядочение распределений плотности в том же направлении, что и оптическая ось.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (проект FSRM-2020-0002).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Geim A.K., Grigorieva I.V. // *Nature*. 2013. V. 499. P. 419.
2. Moon P., Koshino M. // *Phys. Rev. B*. 2014. V. 90. No. 15. Art. No. 155406.
3. Ronning C., Banks A.D., McCarson B.L. et al. // *J. Appl. Phys.* 1998. V. 84. No. 9. P. 5046.
4. Hogan B.T., Kovalska E., Zhukova M.O. et al. // *Nanoscale*. 2019. V. 11. No. 36. Art. No. 16886.
5. Akbari A., Sheath P., Martin S.T. et al. // *Nature Commun.* 2016. V. 7. Art. No. 10891.
6. Fu K., Wang Y., Yan C. et al. // *Adv. Mater.* 2016. V. 28. No. 13. P. 2587.
7. Jalili R., Aminorroaya-Yamini S., Benedetti T.M. et al. // *Nanoscale*. 2016. V. 8. No. 38. Art. No. 16862.
8. Shaban P., Oparin E., Zhukova M. et al. // *AIP Conf. Proc.* 2020. V. 2300. Art. No. 020111.
9. Hogan B.T., Kovalska E., Craciun M.F., Baldycheva A. // *J. Mater. Chem. C*. 2017. V. 5. No. 43. Art. No. 11185.
10. Shin D.-W., Barnes M.D., Walsh K. et al. // *Adv. Mater.* 2018. V. 30. No. 39. Art. No. 1802953.
11. Zhukova M.O., Hogan B.T., Oparin E.N. et al. // *Nanoscale Res. Lett.* 2019. V. 14. Art. No. 225.
12. Гриняев С.Н., Конусов Ф.В., Лопатин В.В. // *ФТТ*. 2002. Т. 44. № 2. С. 275; Grinyaev S.N., Konusov F.V., Lopatin V.V. // *Phys. Solid State*. 2002. V. 44. No. 2. P. 286.
13. Ngwenya T. B., Ukpung A.M., Chetty N. // *Phys. Rev. B*. 2011. V. 84. No. 24. Art. No. 245425.
14. Kotova L.V., Platonov A.V., Kats V.N. et al. // *Phys. Stat. Sol. B*. 2019. V. 256. No. 6. Art. No. 1800665.
15. Jacucci G., Bertolotti J., Vignolini S. // *Adv. Opt. Mater.* 2019. V. 7. No. 23. Art. No. 1900980.
16. Kotova L.V., Platonov A.V., Poshakinsky A.V., Shubina T.V. // *Semiconductors*. 2020. V. 54. No. 11. P. 1509.
17. Kotova L.V., Rakhlin M.V., Galimov A.I. et al. // *Nanoscale*. 2021. V. 13. No. 41. Art. No. 17566.

### Anisotropic optical properties of hexagonal boron nitride films

L. V. Kotova<sup>a, \*</sup>, L. A. Altynbaev<sup>b</sup>, M. O. Zhukova<sup>a</sup>, B. T. Hogan<sup>c, d</sup>, A. Baldycheva<sup>c</sup>,  
M. A. Kaliteevski<sup>a, e</sup>, V. P. Kochereshko<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, 194021 Russia

<sup>b</sup> ITMO University, Saint Petersburg, 197101 Russia

<sup>c</sup> University of Exeter, Department of Engineering, Exeter, EX4 4QF UK

<sup>d</sup> University of Oulu, OPEM, ITEE, Oulu, 90014 Finland

<sup>e</sup> Alferov Academic University of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, 194021 Russia

\*e-mail: kotova@mail.ioffe.ru

Transmission, reflection, and photoluminescence spectra from thin films of hexagonal boron nitride with a thickness of several monatomic layers prepared by splitting bulk samples in an ultrasonic bath were studied. The homogeneity of the obtained samples was established using scanning electron microscopy. The spectral dependences of the linear and circular polarization of the light transmitted through the sample were measured. Investigation of the Stokes parameters of the transmitted light through the sample made it possible to establish the presence of latent anisotropy of the optical properties of boron nitride films.

УДК 538.911

## ДЕФОРМАЦИЯ ПОЛУПОЛЯРНОГО И ПОЛЯРНОГО НИТРИДА ГАЛЛИЯ, СИНТЕЗИРОВАННОГО НА ПОДЛОЖКЕ КРЕМНИЯ

© 2022 г. В. Н. Бессолов<sup>1</sup>, М. Е. Компан<sup>1</sup>, Е. В. Коненкова<sup>1</sup>\*, С. Н. Родин<sup>1</sup><sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

«Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе Российской академии наук», Санкт-Петербург, Россия

\*E-mail: lena@triat.ioffe.ru

Поступила в редакцию 14.02.2022 г.

После доработки 28.02.2022 г.

Принята к публикации 23.03.2022 г.

Представлены результаты исследования деформации полуполярного GaN(11–22) выращенного на наноструктурируемой подложке Si(113) и полярного GaN(0001) – на плоской подложке Si(111). Показано, что эпитаксия полуполярной структуры по сравнению с полярной приводит к снижению деформации слоя, и обусловлена меньшим различием коэффициентов термического расширения подложки и нитрида галлия в полуполярном направлении кристалла, чем в полярном.

DOI: 10.31857/S0367676522070109

В последнее время значительные усилия направляются на создание и исследование структур на основе AlN и GaN, которые перспективны для создания новых каналов связи с высокой скоростью передачи данных для интернет-коммуникаций [1].

В последние годы каналы связи в видимом свете, которые используют диапазон 400–790 ТГц, рассматриваются как перспективные устройства для уменьшения перегрузки полосы пропускания в каналах связи [2]. Оптоэлектронные приборы с использованием полярной плоскости GaN обладают сильным внутренним поляризационным полем, что приводит к пространственному разделению электронов и дырок в квантовых ямах и уменьшению их излучательной рекомбинации и не обладают достаточным быстродействием для каналов связи в видимом свете. Одним из возможных путей повышения быстродействия и эффективности люминесценции квантово-размерных структур является выращивание III-нитридных излучателей вдоль полуполярных ориентаций. Из всех полуполярных ориентаций (11–22) GaN, возможно, является лучшим выбором для получения светодиодов с более длинной длиной волны для высокоскоростных применений [1].

Полуполярные (11–22) GaN слои, выращенные на сапфире *m*-плоскости, позволили получить высокоэффективные светодиоды InGaN/GaN пригодные для применения их в каналах связи в видимом свете [3]. В настоящее время предпринимаются попытки синтезировать полуполярные нитриды галлия и алюминия [4, 5], в которых

предлагается для синтеза использовать наклонную грань Si(111).

Полуполярный GaN(11–22) на кремнии удалось получать за счет роста на структурированных кремниевых Si(113) подложках с полосатыми канавками [6].

В работе [7] синтезирован GaN(11–22) на микроструктурированных подложках Si(113) с рисунком периодических квадратных окон, который показал низкую плотность дефектов и хорошие оптические свойства. Недавно наша группа получила полуполярные GaN(10–11) и AlN(10–12) на наноструктурированных V-образных Si(100) подложках, которые показали неплохие рентгеноструктурные характеристики [8, 9], однако полуполярные GaN(11–22) слои являются наиболее привлекательными для светодиодов [10].

Данная работа посвящена изучению деформации слоев полуполярного GaN(11–22) при эпитаксии на подложке Si(113), на поверхности которой сформирована наноструктура с размером элементов <100 нм (темплейт NP-Si(113)). Для выполнения поставленной цели формировался темплейт с периодом 75 нм, высотой наклонных узких прямоугольных нанохребтов 75 нм с нанополосками аморфного нитрида кремния SiN на вершинах (рис. 1).

В ходе технологического эксперимента в одинаковых температурно-временных режимах выращивались два образца – полуполярные слои GaN(11–22) на NP-Si(113) и, для сравнения, полярный GaN(0001) на плоской подложке Si(111). Слои AlN и GaN были выращены методом

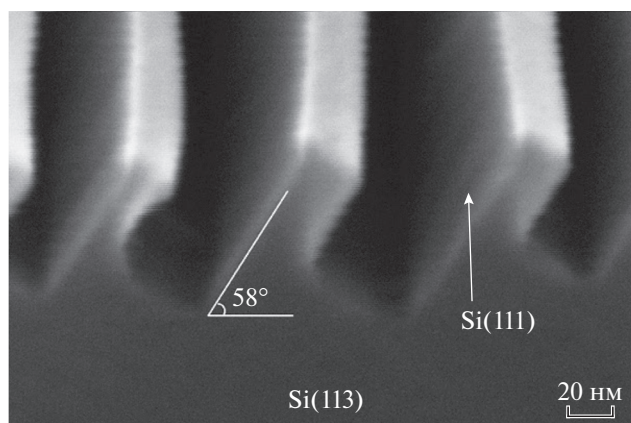


Рис. 1. РЭМ изображение скола NP-Si(113) подложки.

МОСVD на модифицированной установке EpiQuip с горизонтальным реактором и индукционно нагреваемым графитовым подложкодержателем. Водород использовался в качестве несущего газа, а аммиак, триметилгаллий и триметилалюминий — в качестве прекурсоров. Структуры состояли из слоя AlN толщиной 20–30 нм и нелегированного слоя GaN толщиной ~1 мкм. Структурные характеристики слоев GaN определялись методами рентгеновской дифрактометрии, растворовой электронной микроскопии, комбинационного рассеяния света (КРС). КРС изучалось с помощью рамановского спектрометра MRS 320. Источником света являлся гелий-неоновый лазер с длиной волны излучения 632.8 нм. Исследования проводились при комнатной температуре аналогично [11].

Рентгенодифракционный анализ слоев показал, что слои имеют полуширину кривой рентгеновской дифракции  $\omega_{\theta} \sim 30$  угл. мин для GaN(11–22) и  $\omega_{\theta} \sim 22$  угл. мин для GaN(0002).

Исследование гетероструктур GaN(11–22)/NP-Si(113) и GaN(0001)/Si(111) с помощью КРС позволило выявить различие в деформации структур при эпитаксии на плоской подложке Si(111) и на темплейте NP-Si(113). Спектры КРС, измеренные в области фононной моды  $E_2(\text{high})$ , для слоев GaN, выращенных на NP-Si(113) и Si(111), в целом соответствовали тому, что можно было ожидать и содержали линии, принадлежащие кремниевой подложке, линии  $E_2(\text{high})$ , обусловленные нитридом галлия. Положение линии  $E_2(\text{high})$  зависело от структуры и составляло  $563.3 \text{ см}^{-1}$  для GaN(0001)/Si(111) и  $565.2 \text{ см}^{-1}$  для GaN(11–22)/NP-Si(113) (рис. 2).

Различие в положении линий  $E_2(\text{high})$  для этих структур можно объяснить следующим образом. Из данных по КРС хорошо видно, что положение пика линии  $E_2(\text{high})$  для слоев GaN сдвинуто в

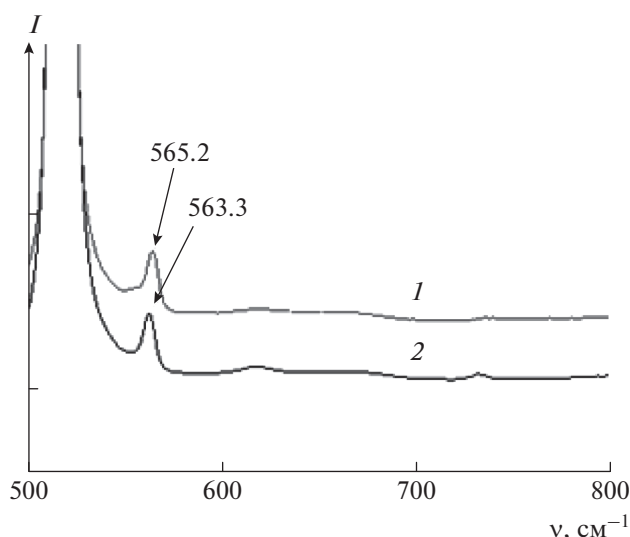
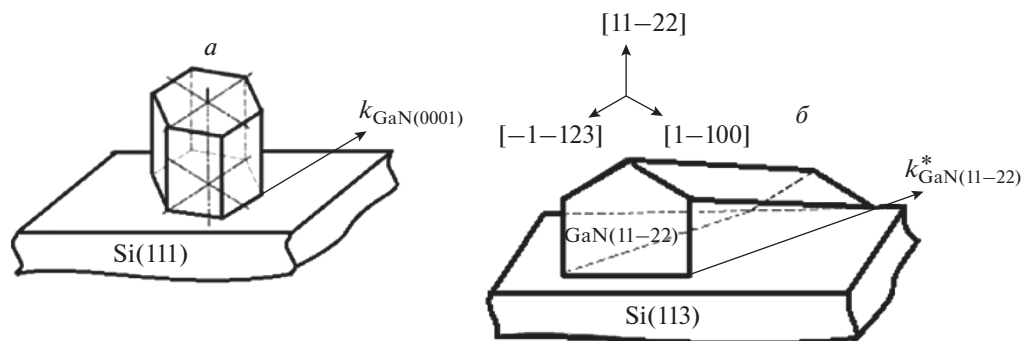


Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния света структур GaN(11–22)/Si(113), обозначен 1, и GaN(0001)/Si(111), обозначен 2.

низкочастотную сторону по отношению к его положению в недеформированном слое (при оценке принималось, что для ненапряженной структуры положение  $E_2(\text{high}) = 568 \text{ см}^{-1}$ ), что свидетельствует о наличии деформации растяжения GaN в плоскости, параллельной плоскости подложки. Для слоев GaN(0001) и GaN(11–22) по выражению  $\Delta\omega = K\sigma$ , где  $K = 4.2 \text{ см}^{-1} \cdot \text{ГПа}^{-1}$ , оценивалась величина продольных упругих напряжений  $-\sigma$ . Оказалось, что величины  $\sigma$  существенно различаются:  $\sigma_{(0001)} - 1.12 \text{ ГПа}$  и  $\sigma_{(11-22)} - 0.67 \text{ ГПа}$ , соответственно, для GaN(0001)/Si(111) и GaN(11–22)/NP-Si(113) структур.

Полученные величины упругих напряжений включают в себя остаточные упругие напряжения  $\sigma_{\Delta\alpha}$ , которые возникают при температуре эпитаксии GaN =  $1030^\circ\text{C}$ , и напряжения  $\sigma_{\Delta\alpha}$ , которые возникают при охлаждении структур GaN(0001)/Si(111) и GaN(11–22)/NP-Si(113). Поскольку зарождение и рост слоя GaN происходит на плоскости Si(111) или на гранях Si(111) мы полагаем, что остаточные упругие напряжения при температуре эпитаксии  $\sigma_{\Delta\alpha}$  будут одинаковы для обоих типов структур, а напряжения, которые возникают при охлаждении могут различаться из-за различия коэффициентов термического расширения плоскостей сопряжения: GaN(0001)/Si(111) и GaN(11–22)/NP-Si(100).

Действительно, величины упругих напряжений структур GaN(0001)/Si(111) и GaN(11–22)/NP-Si(113), которые возникают при охлаждении, зависят от различия коэффициентов термического расширения GaN и Si  $\Delta\alpha = \alpha_{\text{GaN}} - \alpha_{\text{Si}}$  для плоскостей сопряжения. Как известно, коэффициен-



**Рис. 3.** Схематическое изображение соотношений коэффициентов термического расширения слоев GaN(0001) (а) и GaN(11–22) (б) на подложках кремния.

ты термического расширения Si  $k_{Si} = 3.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [12], а в GaN из-за анизотропии кристаллов коэффициенты различаются: в направлении осей,  $\langle a \rangle - k_{\text{GaN}(a)} = 5.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [13] и  $\langle c \rangle - k_{\text{GaN}(c)} = 3.17 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [14]. Тогда, согласно [15], напряжение, возникающее в гетероструктуре из-за разницы коэффициентов термического растяжения, можно оценить из выражения

$$\sigma_{\Delta\alpha} \approx \frac{E}{1-\nu} \times \Delta \propto \Delta T, \quad (1)$$

где  $E = 295 \text{ ГПа}$  и  $\nu = 0.25$ , а  $\Delta T$  – разница между температурой эпитаксии и комнатной. Оказалось, что упругие напряжения, которые могут возникать при охлаждении полярной структуры составляют величину  $\sigma_{\Delta\alpha(0001)} = -0.79 \text{ ГПа}$  тогда напряжения, которые возникли при температуре эпитаксии для полярной структуры составят величину и  $\sigma_{\Delta\alpha(0001)-} = -0.33 \text{ ГПа}$ . Основываясь на нашем предположении о равенстве величин упругих напряжений, возникающих при температуре эпитаксии из-за использования при зарождении плоскости Si(111) и грани Si(111) определим величину  $\sigma_{\Delta\alpha}$  для полуполярной структуры, которая оказалась  $-0.34 \text{ ГПа}$ .

Поскольку в настоящее время известны коэффициенты термического расширения только в направлении  $\langle a \rangle$  и  $\langle c \rangle$ , то при охлаждения полуполярного GaN(11–22) слоя на кремниевой подложке предлагается ввести эффективный коэффициент термического расширения полуполярного слоя в направлении  $\langle 11-22 \rangle - k_{\text{GaN}(11-22)}^*$ , который должен быть в интервале  $k_{\text{GaN}(c)} < k_{\text{GaN}(11-22)}^* < k_{\text{GaN}(a)}$  (рис. 3б). Очевидно, что если положить  $k_{\text{GaN}(11-22)}^* = 4.47 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , то тогда величина  $\sigma_{\Delta\alpha(11-22)} = -0.34 \text{ ГПа}$  и совпадает с экспериментально полученной величиной напряжения для полуполярного слоя.

Итак, применение наноразмерной структурированной подложки Si(113) при формировании

слоя полуполярного GaN(11–22) на темплекте предпочтительней, чем полярного GaN(0001) на подложке Si(111) из-за меньшей деформации в процессе охлаждения структуры от температуры роста до комнатной.

Авторы благодарят В.К. Смирнова за предоставление темплектов. Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-08-00096).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Haggar J.I.H., Cai Y., Ghataora S.S. et al. // ACS Appl. Electron. Mater. 2020. V. 2. No. 8. P. 2363.
2. Bao Q., Zhu T., Zhou N. et al. // J. Cryst. Growth. 2015. V. 419. P. 52.
3. Quan Z., Dinh D.V., Presa S. et al. // IEEE Photonics J. 2016. V. 8. No. 5. P. 1.
4. Honda Y., Kameshiro N., Yamaguchi M., Sawaki N. // J. Cryst. Growth. 2002. V. 242. No. 1–2. P. 82.
5. Bessolov V., Zubkova A., Konenkova E. et al. // Phys. Stat. Sol. B. 2019. V. 256. No. 2. Art. No. 1800268.
6. Tanikawa T., Hikosaka T., Honda Y. et al. // Phys. Stat. Sol. C. 2008. V. 5. No. 9. P. 2966.
7. Yu X., Hou Y., Shen S. et al. // Phys. Stat. Sol. C. 2016. V. 13. No. 5–6. P. 190.
8. Бессолов В.Н., Компан М.Е., Коненкова Е.В. и др. // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. № 11. С. 3; Bessolov V.N., Kompan M.E., Konenkova E.V. et al. // Tech. Phys. Lett. 2019. V. 45. No. 6. P. 529.
9. Бессолов В.Н., Компан М.Е., Коненкова Е.В., Пантелеев В.Н. // Письма в ЖТФ. 2020. Т. 46. № 2. С. 12; Bessolov V.N., Kompan M.E., Konenkova E.V., Panteleev V.N. // Tech. Phys. Lett. 2020. V. 46. No. 1. P. 59.
10. Shen S., Zhao X., Yu X. et al. // Phys. Stat. Sol. A. 2020. V. 217. No. 7. Art. No. 1900654.
11. Аксъянов И.Г., Компан М.Е., Кулькова И.В. // ФТТ. 2010. Т. 52 № 9. С. 1724; Aksyanov I.G., Kompan M.E., Kul'kova I.V. // Phys. Solid State. 2010. V. 52. No. 9. P. 1850.

12. *Katona T.M., Speck J.S., Denbaars S.P.* // Phys. Stat. Sol. A. 2002. V. 194. No. 2. P. 550.
13. *Qian W., Skowronski M., Rohrer G.S.* // MRS Online Proc. Library. 1996. V. 423. P. 475.
14. *Maruska H.P., Tietjen J.J.* // Appl. Phys. Lett. 1969. V. 15. No. 10. P. 327.
15. *Dai Y., Li S., Gao H. et al.* // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2016. V. 27. No. 2. P. 2004.

## **Deformation of semipolar and polar gallium nitride synthesized on a silicon substrate**

**V. N. Bessolov<sup>a</sup>, M. E. Kompan<sup>a</sup>, E. V. Konenkova<sup>a</sup>, \*, S. N. Rodin<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> *Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, 194021 Russia*

*\*e-mail: lena@triat.ioffe.ru*

The results of a study of the deformation of semipolar GaN(11–22) grown on a nanostructured Si(113) substrate and polar GaN(0001) grown on a Si(111) are presented. It is shown that the epitaxy of the semipolar structure in comparison with the polar one leads to a decrease in the deformation of the layer and is due to a smaller difference in the coefficients of thermal expansion of the substrate and gallium nitride in the semipolar direction of the crystal than in the polar one.



УДК 532.782

## ДАЛЬНИЕ КОРРЕЛЯЦИИ В ГРАНИЧНЫХ СЛОЯХ ЖИДКОСТЕЙ

© 2022 г. Ю. В. Аграфонов<sup>1, \*</sup>, И. С. Петрушин<sup>1</sup>, Д. В. Халаимов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
“Иркутский государственный университет”, Иркутск, Россия

\*E-mail: agrafonov@physdep.isu.ru

Поступила в редакцию 14.02.2022 г.

После доработки 28.02.2022 г.

Принята к публикации 23.03.2022 г.

Рассмотрено решение линейного интегрального уравнения Фредгольма второго рода для одночастичной функции распределения молекулярной системы твердых сфер в контакте с твердой поверхностью. Граничным условием служит двухчастичная функция распределения макроскопической жидкости. Решение для одночастичной функции асимптотически показывает возникновение медленно затухающих осцилляций при высоких плотностях.

DOI: 10.31857/S0367676522070043

### ВВЕДЕНИЕ

Данная работа посвящена разработке методов решения линейного интегрального уравнения для одночастичной функции распределения с целью выявления дальнедействующих (асимптотических) корреляций локальной плотности в граничных слоях жидкостей.

Одной из принципиальных задач теории жидкостей является исследование особенностей ближнего порядка и формулировка уравнений для частичных функций распределения, наиболее точно описывающих эти особенности. Тем не менее, существуют явления в жидких системах, свойства которых определяются именно асимптотическими свойствами корреляционных функций. К ним относятся свойства систем на границе раздела фаз, изменение локальной структуры жидкостей в ограниченных объемах, явления смачивания и многие другие.

Аналогичные проблемы возникают при рассмотрении структуры поверхностных слоев аморфных (диэлектрических) пленок, получаемых быстрым охлаждением расплава. В работах [1–5] разработана программа исследования структурных характеристик поверхностных аморфных пленок на границе с твердой поверхностью. Отметим также, что при медленном охлаждении расплава структурные характеристики кристалла в некоторых случаях, также определяются дальними корреляциями. Например, первые координационные числа для гранцентрированной и гексагональной структуры полностью совпадают. Тонкие различия проявляются в дальних координационных сферах.

Таким образом, исследование асимптотического поведения корреляционных функций выявляет общие закономерности в структурах различных конденсированных сред.

### ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Современная статистическая физика жидкостей базируется на уравнениях Орнштейна–Цернике [6, 7] для одно- и двух-частичных функций распределения

$$\begin{aligned}\omega_1 &= n \int G_2 C_{12}^{(1)} d(2) + \mu, \\ h_{12} &= C_{12}^{(2)} + n \int G_3 C_{13}^{(2)} h_{23} d(3).\end{aligned}\quad (1)$$

Здесь  $d(i) \equiv dr_i$  означает интегрирование по координатам  $i$ -й частицы;  $n$  – плотность жидкости;  $G_i = \exp(-\Phi_i/kT + \omega_i)$  – одночастичная функция распределения, описывающая положение частицы в лабораторной системе координат;  $\Phi_i$  – потенциальная энергия частицы во внешнем поле;  $\omega_i$  – одночастичный термический потенциал, учитывающий взаимодействие частицы с окружающей средой; химический потенциал  $\mu$  находится из условия перехода к пространственно-однородной системе; парная корреляционная функция  $h_{ij} = [\exp(-\Phi_{ij}/kT + \omega_{ij}) - 1]$  связана с двухчастичной функцией распределения соотношением  $G_{ij} = G_i G_j (1 + h_{ij})$ ;  $\omega_{ij}$  – двухчастичный термический потенциал учитывает коллективное

взаимодействие двух частиц через их окружение;  $C_{ij}^{(k)}$  – прямые корреляционные функции:

$$\begin{aligned} C_{ij}^{(1)} &= h_{ij} - \omega_{ij} - \frac{1}{2} h_{ij} (\omega_{ij} + M_{ij}^{(1)}), \\ C_{ij}^{(2)} &= h_{ij} - \omega_{ij} + M_{ij}^{(2)}, \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь  $M_{ij}^{(1)}, M_{ij}^{(2)}$  – бесконечные функциональные ряды от искоемых функций распределения. При решении конкретных задач  $M_{ij}^{(1)}, M_{ij}^{(2)}$  аппроксимируют простыми аналитическими выражениями, что приводит к нелинейным интегральным уравнениям. Наиболее известными из них являются гиперцепное, Перкуса–Йевики, Мартынова–Саркисова. Подчеркнем, что приближение Перкуса–Йевики является единственным, которое допускает аналитическое решение для пространственно-однородных трехмерных молекулярных систем [8]. В последние годы разрабатываются аналитические методы решения для одномерных и двумерных молекулярных систем [9]. Отметим также интенсивно развивающееся направление по аморфизации макроскопических растворов [11–17], за которое была присуждена Нобелевская премия по физике 2021 г.

Для пространственно-неоднородных систем функции  $G_1 = G_1(\vec{r}_1)$ ,  $G_{12} = G_{12}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  позволяют описать микроструктуру вещества вблизи твердой ограничивающей поверхности и рассчитать термодинамические параметры. Заметим, что решение уравнений (1) и (2) для этих функций многих переменных является сложной вычислительной задачей. Эту проблему обходят заменой прямой корреляционной функции  $C_{12}^{(1)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  ее граничным значением  $C_{12}^{(1)}(r_{12})$ . В зависимости от применяемой аппроксимации получают то или иное уравнение на одночастичную функцию распределения (синглетное приближение), описывающую профиль локальной плотности  $n(z_1) = nG_1(z_1) = n \exp(\omega_1(z_1))$  вблизи твердой поверхности. Все они являются нелинейными интегральными уравнениями и решаются численно. Анализ численных решений приведен в работе [10].

### ЛИНЕЙНОЕ ИНТЕГРАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ

В наших работах [3–5] предложена модификация синглетного приближения в форме линейного интегрального уравнения Фредгольма второго рода

$$\begin{aligned} (e^{\omega_1(z_1)} - 1) - 2\pi n \int_0^\infty dz_2 (e^{\omega_1(z_2)} - 1) \int_{|z_2|}^\infty r_{12} dr_{12} C_{12}^{(1,0)}(r_{12}) = \\ = -2\pi n \int_{z_1}^\infty dz_{12} \int_{z_{12}}^\infty r_{12} dr_{12} C_{12}^{(1,0)}(r_{12}). \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь учтено, что взаимодействие частиц жидкости с поверхностью осуществляется как взаимодействие твердых сфер. Ядро уравнения и правая часть предварительно вычисляются из соответствующего интегрального уравнения для двухчастичной функции распределения макроскопическая жидкости [6, 7]. В том случае, когда двухчастичная функция распределения вычисляется аналитически, данное уравнение также может быть решено аналитически. В частности, для замыкания Перкуса–Йевики [6, 7] внутренние интегралы уравнения (1) можно представить в виде

$$\begin{aligned} K(|z|) &= -\theta(1 - |z|) \Psi(|z|), \\ \Psi(|z|) &= \int_{|z|}^1 r_{12} dr_{12} (\alpha + \beta r_{12} + \gamma r_{12}^3), \end{aligned} \quad (4)$$

где

$$\begin{aligned} \alpha &= (2\eta + 1)^2 / (\eta - 1)^4, \quad \beta = -3\eta(2 + \eta)^2 / 2(\eta - 1)^4, \\ \gamma &= \eta(2\eta + 1)^2 / 2(\eta - 1)^4. \end{aligned} \quad (5)$$

В результате уравнение принимает вид

$$\begin{aligned} f(z_1) &= -12\eta \int_0^{1+z_1} dz_2 f(z_2) \Psi(|z_1 - z_2|) + \\ &+ 12\eta \int_{z_1}^1 dz_2 \Psi(z_2), \quad z_1 \leq 1, \end{aligned} \quad (6)$$

$$f(z_1) = -12\eta \int_{z_1-1}^{z_1+1} dz_2 f(z_2) \Psi(|z_1 - z_2|), \quad z_1 \geq 1, \quad (7)$$

где мы обозначили:  $\eta = \pi n/6$ ,  $f(z_1) = \exp(\omega_1(z_1)) - 1$ . Из (3) вытекает, что для вычисления функции на интервале  $0 \leq z_1 \leq 1$  необходимо знать, ее поведение на интервале  $1 \leq z_1 \leq 2$  и т.д. В результате имеем бесконечную цепочку “зацепляющихся” функций  $f_n(z_1)$ ,  $n \leq z_1 \leq n + 1$ , ( $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ ). Тем не менее, асимптотическое решение уравнения (7) можно легко найти. Удобно предварительно продифференцировать (7) по параметру  $z_1$ . Учитывая, что  $\Psi(1) = 0$ , получим

$$\begin{aligned} \frac{d}{dz_1} f(z_1) &= -12\eta \left[ \int_{z_1-1}^{z_1} dz_2 f(z_2) \Psi^{(1)}(z_1 - z_2) - \right. \\ &\left. - \int_{z_1}^{z_1+1} f(z_2) \Psi^{(1)}(z_2 - z_1) \right]. \end{aligned} \quad (8)$$

Решение данного уравнения представляем в виде

$$f(z_1) = e^{-k_1 z_1} (A \sin k_2 z_1 + B \cos k_2 z_1). \quad (9)$$

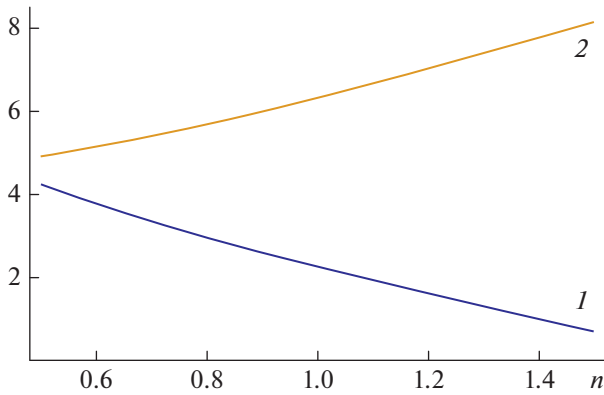


Рис. 1. График зависимости коэффициентов  $k_1$  (1) и  $k_2$  (2) от плотности.

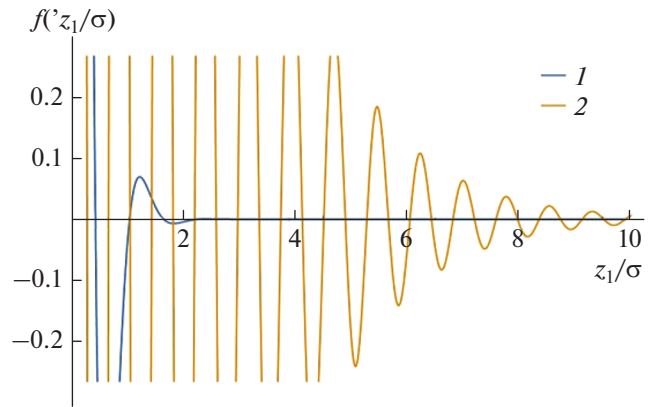


Рис. 2. График одночастичной функции распределения при низких и высоких плотностях: (1)  $n = 0.3141$ , (2)  $n = 0.785$ .

Подставляя искомое решение в (8), получим систему трансцендентных уравнений для определения волновых чисел

$$\begin{aligned} k_1 &= 12\eta \int_0^1 dt \Psi^{(1)}(t) \cos k_2 t \sinh k_1 t, \\ k_2 &= 12\eta \int_0^1 dt \Psi^{(1)}(t) \sin k_2 t \cosh k_1 t. \end{aligned} \quad (10)$$

Амплитуды  $A, B$  остаются произвольными. Таким образом асимптотика носит осциллирующий, затухающий характер. Численное решение системы трансцендентных уравнений (10) проводится методом последовательных приближений для плотностей жидкости  $\eta$  в диапазоне от 0.26 до 0.785. В таблице приведены значения волновых векторов  $k_1$  и  $k_2$ .

На рис. 1 показаны графики коэффициентов  $k_1$  и  $k_2$  в зависимости от плотности жидкости.

Таблица 1. Значения волновых чисел в зависимости от плотности

$K_1$	$K_2$	$n(*\pi/6)$
4.2383	4.9055	0.5
3.7807	5.1341	0.6
3.3601	5.38906	0.7
2.97	5.6717	0.8
2.6064	5.9819	0.9
2.26497	6.31825	1.0
1.9406	6.6774	1.1
1.62667	7.0535	1.2
1.31544	7.4358	1.3
1.002	7.806	1.4
0.6922	8.1387	1.5

При малых и средних плотностях преобладает монотонное, короткодействующее убывание одночастичной функции распределения, обусловленное коллективными эффектами потенциала твердых сфер. С ростом плотности возникают осцилляции, вызванные эффектами плотной упаковки твердых сфер. Примерную картину поведения одночастичной функции распределения на всем интервале расстояний  $z \geq 0$  можно получить, подставив найденные волновые числа в функцию (6) с произвольными амплитудами  $A, B$  (рис. 2).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрено уравнение для молекулярной системы твердых сфер вблизи твердой поверхности. Уравнение имеет вид линейного интегрального уравнения Фредгольма второго рода. Ядро и правая часть уравнения вычислены нами в приближении Перкуса–Йевики. Решение имеет осциллирующий, затухающий вид. Волновые числа, определяющие скорость затухания и период осцилляций находятся численным решением двух трансцендентных уравнений. Численное решение данных уравнений показало, что при малой плотности молекулярной системы затухание носит короткодействующий характер. Однако с ростом плотности осцилляции носят дальнедействующий характер, что обусловлено эффектами плотной упаковки твердых сфер. Полученное решение можно обобщить на молекулярные системы с реалистичными потенциалами межчастичного взаимодействия. Таким образом, исследование асимптотического поведения корреляционных функций позволит выявлять общие закономерности в структурах различных конденсированных сред.

Исследования проведены при частичной поддержке Минобрнауки РФ в рамках выпол-

нения государственного задания РФ (проект № 3.1941.2017/ПЧ).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Agrafonov Y., Petrushin I.* // Phys. Proc. 2015. V. 71. P. 364.
2. *Agrafonov Y., Petrushin I.* // J. Phys. Conf. Ser. 2016. V. 747. Art. No. 012024.
3. *Agrafonov Yu.V., Petrushin I.S.* // Cond. Matter Interphases. 2020. V. 22. No. 2. P. 291.
4. *Аграфонов Ю.В., Петрушин И.С.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 7. С. 951; *Agrafonov Y.V., Petrushin I.S.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 7. P. 783.
5. *Agrafonov Yu.V., Petrushin I.S.* // J. Phys. Conf. Ser. 2020. V. 1686. Art. No. 012039.
6. *Martynov G.A.* Fundamental theory of liquids: method of distribution functions. Bristol, Philadelphia, N.Y.: Adam Hilger, 1992. P. 470.
7. *Саркисов Г.Н.* // УФН. 2002. Т. 172. № 6. С. 647; *Sarkisov G.N.* // Phys. Usp. 2002. V. 45. No. 6. P. 597.
8. *Wertheim M.S.* // Phys. Rev. Lett. 1963. V. 10. No. 8. P. 321.
9. *He Y., Rice S. A., Xu X.* // J. Chem. Phys. 2016. V. 145. № 23. Art. No. 234508.
10. *Tikhonov D.A., Kiselyov O.E., Martynov G.A., Sarkisov G.N.* // J. Mol. Liq. 1999. V. 82. No. 1–2. P. 3.
11. *Mézard M., Parisi G.* // J. Phys. Cond. Matter. 1999. V. 11. No. 10A. Art. No. A157.
12. *Bomont J.-M., Hansen J.-P., Pastore G.* // J. Chem. Phys. 2019. V. 150. No. 15. Art. No. 154504.
13. *Bomont J.-M., Hansen J.-P., Pastore G.* // Phys. Rev. E. 2015. V. 92. № 4. Art. No. 042316.
14. *Bomont J.-M., Hansen J.-P., Pastore G.* // J. Chem. Phys. 2014. V. 141. No. 17. Art. No. 174505.
15. *Bomont J.-M., Pastore G., Hansen J.-P.* // J. Chem. Phys. 2017. V. 146. No. 11. Art. No. 114504.
16. *Parisi G., Seoane B.* // Phys. Rev. E. 2014. V. 89. No. 2. Art. No. 022309.
17. *Rogers D.M.* // arXiv: 1807.05963. 2018.

## Long-range correlations in surface layers of liquids

**Yu. V. Agrafonov<sup>a, \*</sup>, I. S. Petrushin<sup>a</sup>, D. V. Khalaimov<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> *Irkutsk State University, Irkutsk, 664003 Russia*

*\*e-mail: agrafonov@physdep.isu.ru*

We consider the solution of linear Fredholm integral equation of the second kind for one-particle distribution function of hard spheres molecular system near hard surface. As the boundary condition we use the two-particle distribution function of the macroscopic liquid. The asymptotic solution of one-particle distribution function for the high density shows the occurrence of descending oscillations.

УДК 536.24:621

## ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ТЕПЛООТДАЧИ НА ПОЛЕ ТЕМПЕРАТУРЫ В КРИСТАЛЛАХ В МЕТОДЕ ЧОХРАЛЬСКОГО

© 2022 г. К. А. Митин<sup>1</sup>, \*, В. С. Бердников<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
“Институт теплофизики имени С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук”,  
Новосибирск, Россия

\*E-mail: mitin@ngs.ru

Поступила в редакцию 14.02.2022 г.

После доработки 28.02.2022 г.

Принята к публикации 23.03.2022 г.

Численно в системе, геометрически подобной упрощенной схеме верхней части ростового узла в методе Чохральского, изучено влияние равномерного вращения кристалла на закономерности сопряженного радиационно-конвективного теплообмена. Показано, что под действием вращения пространственная форма конвективных течений теряет устойчивость, возникают вторичные вихри, в результате значительно возрастает эффективность охлаждения кристалла.

DOI: 10.31857/S0367676522070225

### ВВЕДЕНИЕ

Метод Чохральского является одним из наиболее часто применяемых методов получения монокристаллов широкой номенклатуры материалов [1–3]. В этом методе монокристалл вытягивается со свободной поверхности расплава на затравочный кристалл с заданной кристаллографической ориентацией. На начальной стадии разращивания кристалла до заданного диаметра отвод тепла от фронта кристаллизации (ФК) происходит в основном за счет теплопроводности через монокристалл в охлаждаемый шток, на котором он закреплен. По мере роста монокристалла теплоотдача все в большей степени осуществляется от его боковых образующих за счет конвективного и радиационного механизмов теплообмена [1–8]. Относительная роль кондуктивного теплоотвода через монокристалл и шток зависит от длины кристалла и от коэффициентов теплопроводности монокристалл и штока [2, 3, 7]. Интенсивность радиационно-конвективной теплоотдачи от кристалла зависит от перепада температуры между ФК и холодными стенками ростовой камеры, заполненной газом. Структурное совершенство получаемых монокристаллов зависит не только от конвективного теплообмена под ФК, определяющего формы ФК, но и от нестационарных полей температуры и термических напряжений внутри кристалла [1, 4–8]. В процессе роста кристалла необходимо обеспечить симметрию поля температуры внутри кристалла и минимальные градиенты

температуры [1–7]. Нелинейность задач сопряженного радиационно-конвективного теплообмена между кристаллом, расплавом и окружающей средой приводит к необходимости решения большого количества задач при различных геометриях расчетной области, изменяющейся по мере роста кристалла. В рамках глобального моделирования затраты ресурсов значительные, поэтому результаты расчетов в опубликованных работах получены в узких диапазонах управляющих параметров [4–6]. Для понимания общих закономерностей зависимости полей температуры в кристаллах от интенсивности теплоотдачи с их образующих и соответствующих термических напряжений целесообразно решать задачи в рамках частичного моделирования [6–8]. Не претендуя на полное описание этих процессов, частичное моделирование позволяет определить основные тенденции в поведении рассматриваемых систем при изменении отдельных управляющих параметров или их группы. Численно методом конечных элементов [9] исследовано влияние скорости равномерного вращения кристалла на поля температуры в кристалле при различных длинах кристалла в диапазоне скоростей вращения от 1 до 25 об./мин.

### ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Учитывая свойства осесимметрии тепловых узлов, применяемых при выращивании монокристаллов методом Чохральского, расчеты про-

ведены в двумерной осесимметричной постановке. Геометрия расчетной области соответствует упрощенной схеме верхней части ростовой камеры, состоящей из монокристалла, затравочного кристалла, штока, стенок ростовой камеры и экрана, отделяющего поверхность расплава от газовой среды (аргона) в ростовой камере. Для моделирования смешанной конвекции в газе используется безразмерная нестационарная система уравнений Навье–Стокса, энергии и неразрывности в приближении Буссинеска, записанная в переменных вихрь, функция тока, азимутальная скорость и температура:

$$\begin{cases} \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{1}{Pr} \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + u \frac{\partial T}{\partial r} + v \frac{\partial T}{\partial z} = 0, \\ \frac{\partial \omega}{\partial t} - \left( \frac{\partial^2 \omega}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \omega}{\partial r} + \frac{\partial^2 \omega}{\partial z^2} \right) + u \frac{\partial \omega}{\partial r} + v \frac{\partial \omega}{\partial z} + \frac{\omega}{r^2} - u \frac{\omega}{r} - \frac{1}{r} \frac{\partial W^2}{\partial z} = -Gr \frac{\partial T}{\partial r}, \\ \frac{\partial W}{\partial t} - \left( \frac{\partial^2 W}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial W}{\partial r} + \frac{\partial^2 W}{\partial z^2} \right) + u \frac{\partial W}{\partial r} + v \frac{\partial W}{\partial z} + \frac{W}{r^2} - u \frac{W}{r} = 0, \\ \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) - \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} = r \cdot \omega, \\ u = \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial z}, \quad v = -\frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r}, \end{cases} \quad (1)$$

где  $T$ ,  $\omega$ ,  $W$ ,  $\psi$ ,  $u$ ,  $v$  – это соответственно температура, вихрь скорости, азимутальная скорость, функция тока, радиальная и осевая компоненты скорости соответственно. В безразмерных уравнениях  $Gr = (\beta g / \nu^2) \Delta T R_S^3$  – число Грасгофа. Здесь  $\beta$  – коэффициент объемного расширения газа,  $g$  – ускорение силы тяжести,  $\nu$  – кинематическая вязкость аргона,  $\Delta T$  – перепад температуры между фронтом кристаллизации и стенками ростовой камеры,  $R_S$  – радиус кристалла. Число Прандтля аргона  $Pr = \nu / a = 0.68$ , где  $a = \lambda_G / \rho C_p$  – коэффициент температуропроводности,  $\lambda_G$  – коэффициент теплопроводности газа,  $\rho$  – плотность,  $C_p$  – теплоемкость при постоянном давлении. При приведении уравнений к безразмерному виду в качестве геометрического масштаба использован  $R_S$  – радиус кристалла. За масштаб температуры принят  $\Delta T$  – перепад температуры. Масштаб скорости –  $\nu / R_S$ . Масштаб радиационных потоков –  $R_S^2 / \lambda_G \Delta T$ . Масштаб времени –  $R_S^2 / \nu$ .

Поля температуры внутри твердого тела вычислялись с помощью уравнения теплопроводности, записанного в безразмерном виде при тех же

масштабах, что и система уравнений Навье–Стокса:

$$\frac{\partial T}{\partial t} - \frac{1}{Pr \lambda_G} \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = 0, \quad (2)$$

где  $\lambda_G$  – коэффициент теплопроводности монокристалла.

Расчет радиационных потоков проводился на основе зонального метода [10] при следующих предположениях: расчетная область ограничена замкнутой системой поверхностей; все поверхности системы – серые, диффузно-излучающие и диффузно-отражающие; поверхности разбиты на зоны, в пределах которых радиационные свойства и температура могут считаться постоянными; среда, заполняющая ростовую камеру – диатермична. С использованием метода обратной трассировки лучей определялись области видимости зон, затем вычислялись угловые коэффициенты – доля радиационной энергии, излученной одной зоной, и непосредственно достигшей другой зоны. По известным угловым коэффициентам, с учетом до 10 отражений радиационного потока, вычислялись эффективные угловые коэффициенты. То есть доля радиационной энергии, излученной одной зоной, и поглощенной другой зоной. В том числе учитывались эффект облучения зоной самой себя и эффект самозатенения.

Зная распределения температуры по поверхностям системы и эффективные угловые коэффициенты, вычислялись исходящие с поверхностей результирующие радиационные потоки. Затем они учитывались, как добавка к условию идеального контакта:  $-\lambda_S \left. \frac{\partial T}{\partial n} \right|_{\Gamma} = -\lambda_G \left. \frac{\partial T}{\partial n} \right|_{\Gamma} + Q$ , где  $Q$  – это значение результирующего радиационного потока.

При поиске полей термических напряжений решалась квазистационарная задача термоупругости, используя концепцию термоупругого потенциала перемещений [11]. Пусть деформация тела, вызванная объемным расширением под воздействием температуры, задана перемещениями вдоль направлений осей координат  $u_i$ . Примем, что перемещения можно выразить посредством выражений:  $u_i = \frac{\partial F}{\partial i}$ . Здесь  $F$  – термоупругий потенциал перемещения. Поля термических напряжений можно найти по распределению термоупругого потенциала перемещений, используя следующее соотношение:

$$\sigma_{ij} = \frac{E}{1 + \mu} \left( \frac{\partial^2 F}{\partial i \partial j} - \Delta F \delta_{ij} \right), \quad \delta = \{1 \text{ при } i = j\}. \quad (3)$$

Здесь  $\sigma$  – величина термических напряжений,  $\mu$  – коэффициент Пуассона,  $E$  – модуль Юнга,

$\Delta$  – лапласиан,  $\delta_{ij}$  – символ Кронекера. Значения термоупругого потенциала перемещений может быть найдено из решения следующего уравнения Пуассона [11]:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial F}{\partial r} + \frac{\partial^2 F}{\partial z^2} = \frac{1+\mu}{1-\mu} \alpha T, \quad (4)$$

где  $\alpha$  – коэффициент линейного расширения,  $T$  – поле температуры в конкретный момент времени.

Таким образом, по известному распределению поля температуры в момент времени сначала находится поле термоупругого потенциала перемещения, затем из термоупругого потенциала перемещения находятся поля компонент термического напряжения. После чего, по известным распределениям полей компонент термических напряжений находилось эквивалентное напряжение по фон Мизесу, которые определяются соотношением [11]:

$$\sigma_i = \sqrt{\frac{(\sigma_{ii} - \sigma_{zz})^2 + (\sigma_{rr} - \sigma_{\phi\phi})^2 + (\sigma_{zz} - \sigma_{\phi\phi})^2 + 6(\sigma_{rz}^2 + \sigma_{r\phi}^2 + \sigma_{z\phi}^2)}{2}}. \quad (5)$$

Задача решалась при следующих краевых условиях. На фронте кристаллизации задана максимальная температура в системе (1683 К):  $T|_{\Gamma_1} = 1$ . На экране, отделяющем поверхность расплава от ростовой камеры, заданы условия теплоизоляции, непротекания и прилипания:

$\frac{\partial T}{\partial n}|_{\Gamma_2} = 0$ ,  $\psi|_{\Gamma_2} = 0$ ,  $\omega|_{\Gamma_2} = \frac{\partial V_r}{\partial z}|_{\Gamma_2}$ . На стенках ростовой камеры поддерживается минимальная температура в системе, задано условие непротекания и прилипания:  $T|_{\Gamma_3} = 0$ ,  $\psi|_{\Gamma_3} = 0$ ,  $\omega|_{\Gamma_3} = -\frac{\partial V_z}{\partial r}|_{\Gamma_3}$ .

На образующих кристалла заданы условия непротекания, прилипания, задана скорость вращения и условие идеального контакта с учетом радиационных потоков:

$\psi|_{\Gamma_4} = 0$ ,  $\omega|_{\Gamma_4} = \frac{\partial V_r}{\partial z}|_{\Gamma_4} - \frac{\partial V_z}{\partial r}|_{\Gamma_4}$ ,  
 $W|_{\Gamma_4} = w$ ,  $T|_{\Gamma_4} = T|_{\Gamma_{4+}}$ ,  $-\lambda_s \frac{\partial T}{\partial n}|_{\Gamma_4} = -\lambda_g \frac{\partial T}{\partial n}|_{\Gamma_{4+}} + Q$ .

Нормальное напряжение на всех поверхностях кристалла равно нулю:  $\sigma_{nn}|_{\Gamma} = 0$ .

Численное моделирование проводилось методом конечных элементов на неравномерной сетке размером  $101 \times 501$  узлов, состоящей из треугольных конечных элементов с заданными на них линейными функциями. Вычисления проводились при теплопроводности кристалла  $\lambda_s = 26 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ , характерной для монокристаллического кремния. Теплопроводность аргона  $\lambda_g = 5.83 \cdot 10^{-2} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ , температуропроводность газа  $a = 3.74 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ , коэффициент объемного расширения газа  $\beta = 6.4 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$ , кинематическая вязкость газа  $\nu = 2.54 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ . Свойства аргона взяты при температуре 1600 К [12]. Радиус кристалла  $R_s = 0.05 \text{ м}$ . Один безразмерный шаг по времени соответствует 0.098 с. Степень чер-

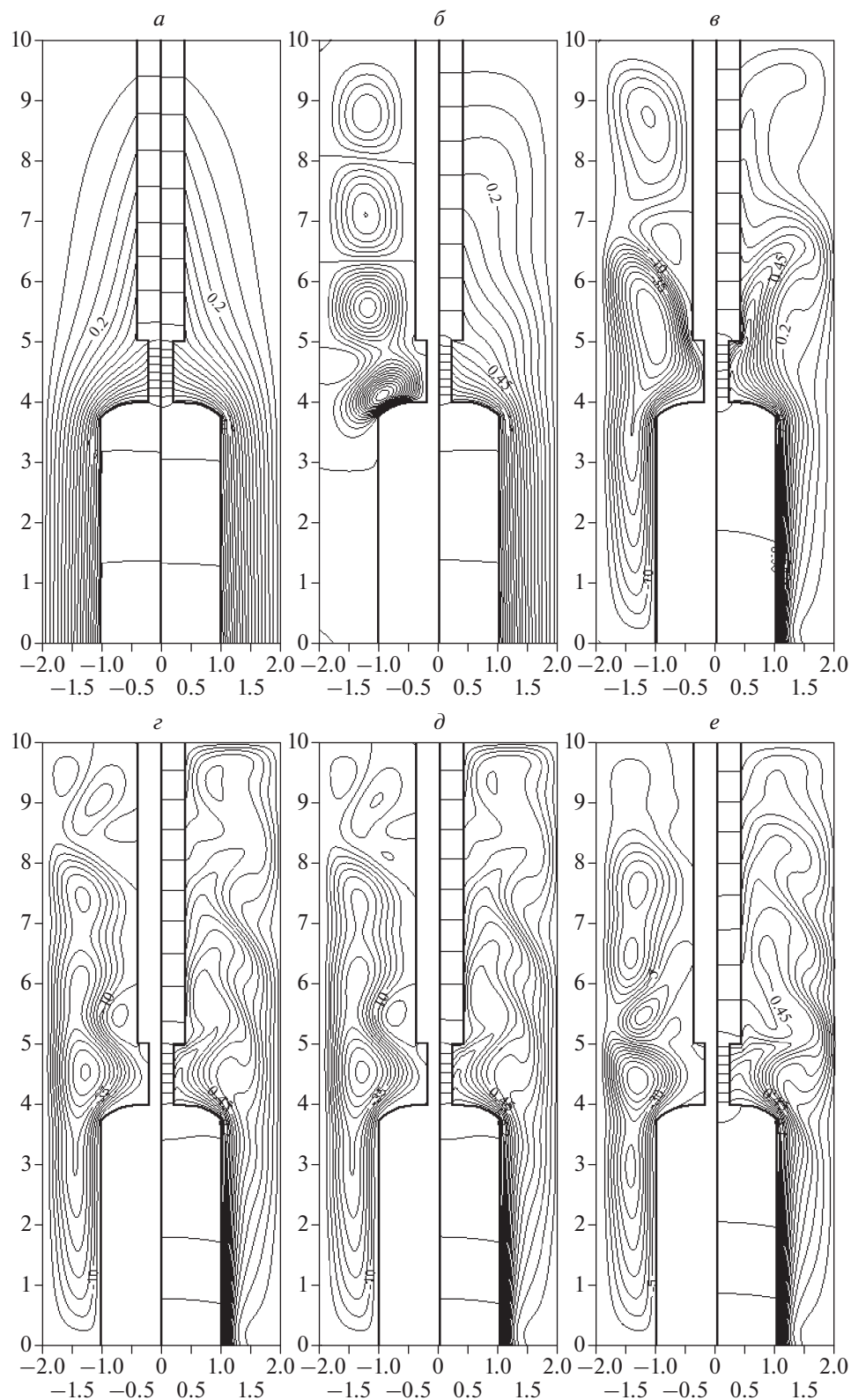
ноты всех поверхностей системы – 0.5. Коэффициент Пуассона  $\mu = 0.25$ , коэффициент линейного расширения кристалла  $\alpha = 5.2 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ , модуль Юнга  $E = 1.59 \cdot 10^{11} \text{ Па}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ АНАЛИЗ

Проведены расчеты в режиме сопряженного теплообмена при различных комбинациях совместного действия кондуктивного, радиационного и конвективного механизмов теплообмена. При конвективном теплообмене отдельно рассмотрено влияние сил плавучести, центробежных сил и их совместное действие. Расчеты выполнены в диапазоне скоростей вращения кристалла от 0 до 25 об./мин, числе Грасгофа  $Gr = 16000$ , соответствующему перепаду температуры  $\Delta T = 1330 \text{ К}$  и наборе длин кристаллов  $H/R_s = 2, 4, 6, 8$ .

Результаты расчетов показывают, что во всех режимах поле температуры внутри кристалла неоднородно, соответственно неоднородно распределение радиальных и осевых градиентов температуры в различных частях кристалла (рис. 1). В кондуктивном и радиационно-кондуктивном режиме (рис. 1а) неоднородность распределения градиентов температуры прежде всего связана со сложной формой монокристалла и существенным вкладом в теплоотдачу от кристалла кондуктивного теплоотвода через затравочный кристалл и шток к холодной верхней стенке корпуса.

Под действием центробежной силы без учета влияния сил плавучести, но с учетом радиационной теплоотдачи, возникает стационарная система вихрей Тейлора (рис. 1б) в области над кристаллом. В придонной области течение газа низкоскоростное и практически не влияет на поле изотерм кристалла. Тепло от кристалла отдается в окружающую среду практически в режиме радиационно-кондуктивной теплоотдачи. В результате



**Рис. 1.** Изотермы (справа) и изолинии функции тока (слева) при высоте кристалла  $H/R_S = 4$  в момент времени  $t = 200$  в режимах: изотермы в кондуктивном (слева) и радиационно-кондуктивном (справа) режиме (а); радиационно-конвективном с учетом центробежных сил при 25 об./мин (б); радиационно-конвективном с учетом сил плавучести (в); радиационно-конвективном с учетом центробежных сил и сил плавучести при 1 об./мин (г); радиационно-конвективном с учетом центробежных сил и сил плавучести при 10 об./мин (д); радиационно-конвективном с учетом центробежных сил и сил плавучести при 25 об./мин (е).



видно, что падает общая эффективность охлаждения кристалла.

Под действием сил плавучести формируется стационарная пространственная форма конвективных течений из трех вихрей с эффектом отрыва пограничного слоя от образующей штока на уровне  $z = 5.5$  (рис. 1*б*). Между образующими монокристалла и холодными стенками корпуса образуется конвективный вихрь с направлением движения в нижней части от стенок корпуса к основанию кристалла и с восходящим течением вдоль его образующих. Этот же вихрь занимает часть пространства над кристаллом. Между образующими штока и стенками корпуса образуются аналогичный вихрь, который частично блокирует проникновение разогретого у основания кристалла газа в верхнюю область ростовой камеры. За счет существенно большего размера конвективного вихря вблизи монокристалла и более высокой интенсивности конвективных течений в придонной области, радиальные градиенты у основания кристалла растут заметно сильнее, чем при конвекции под влиянием центробежных сил. Под действием поднимающегося по образующей монокристалла, разогретого у фронта кристаллизации газа, снижается эффективность теплоотдачи с боковой поверхности монокристалла и общая эффективность охлаждения монокристалла, который более равномерно прогревается по высоте. В данном случае кристалл находится при высокой температуре, радиальные градиенты температуры относительно высокие, а осевые градиенты температуры относительно низкие.

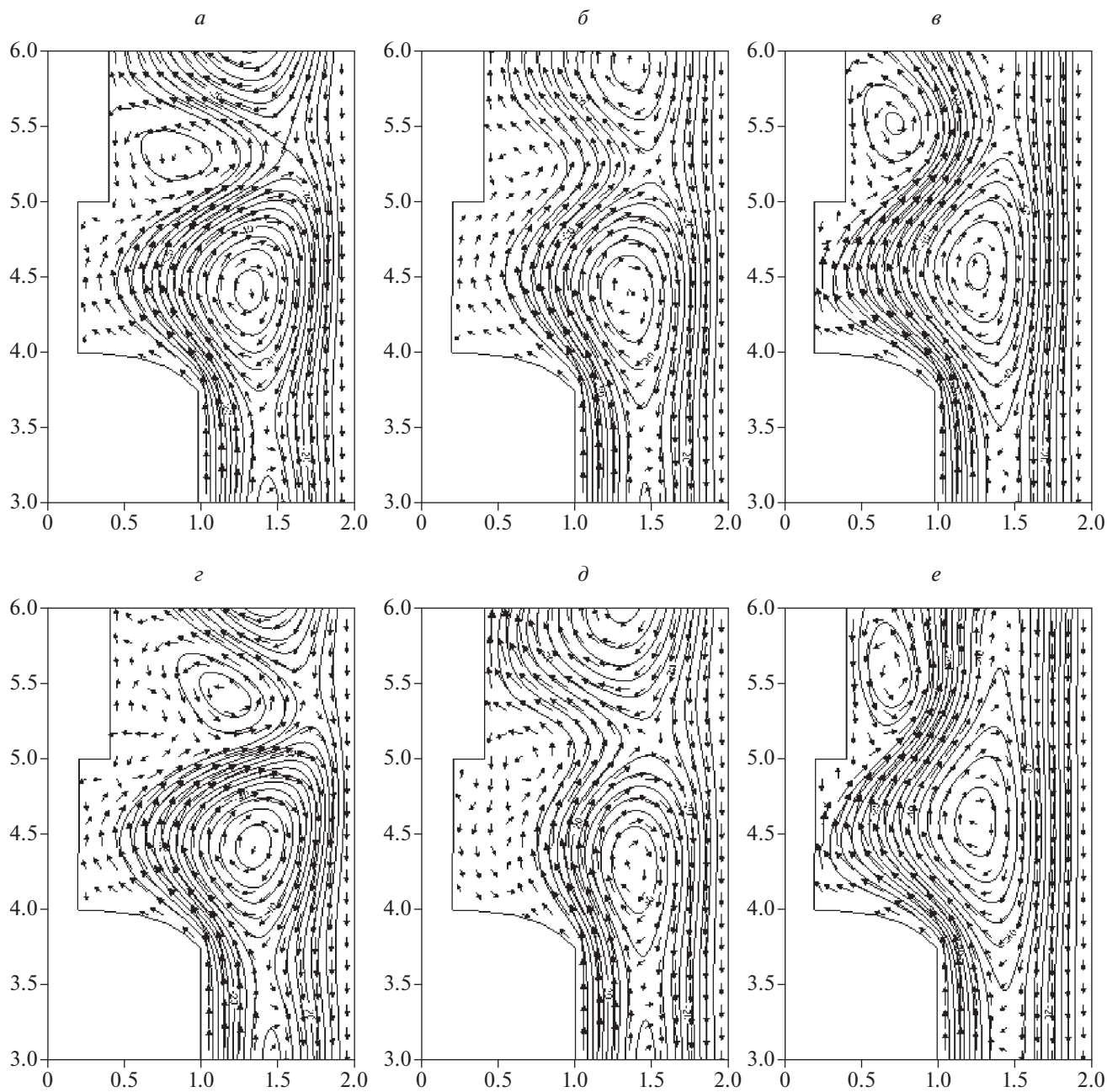
При совместном действии сил плавучести и центробежных сил пространственная форма конвективных течений теряет устойчивость и течение газа становится нестационарным (рис. 1*г*, 1*д* и 1*е*). В верхней части ростовой камеры формируются вторичные вихри, опускающиеся вдоль по штоку до области затравочного кристалла, и сталкиваются с вихрем, занимающим область над кристаллом и между образующей монокристалла и холодными стенками корпуса. В режиме гравитационно-центробежной конвекции и учете радиационной теплоотдачи резко увеличиваются осевые градиенты температуры (рис. 1*г*, 1*д* и 1*е*).

На рис. 2 представлена эволюция поля скорости во времени в области над монокристаллом, при высоте кристалла  $H/R_S = 4$  и скорости вращения 10 оборотов в минуту. Видно, что при столкновении вторичного вихря с вихрем над кристаллом, вторичный вихрь отбрасывает на холодные стенки корпуса, по которым он впоследствии поднимается. Вследствие чего проис-

ходит выброс разогретого газа в верхнюю часть ростовой камеры. Как результат, резко возрастает эффективность охлаждения монокристалла. По мере роста скорости вращения форма конвективных течений начинает стабилизироваться, но остается нестационарной. Над кристаллом начинает усиливаться вихрь, частично блокирующий проникновение разогретого у основания газа в верхнюю часть ростовой камеры. Вследствие чего эффективность охлаждения кристалла падает, и он более равномерно разогревается по высоте (рис. 1*е*).

После того, как под воздействием центробежных сил течение теряет свою устойчивость и приобретает флуктуирующий характер, поле температуры внутри монокристалла, затравочного кристалла и штока начинает осциллировать (рис. 3). В монокристалле распространяется тепловая волна, которая достигает максимальной амплитуды в верхней части кристалла. На рис. 4 представлены профили отклонений размерных эквивалентных напряжений по фон Мизесу на уровнях  $z = 0.15$  м и  $z = 0.05$  м, соответствующим безразмерным высотам  $z = 3$  и  $z = 1$ , от распределения эквивалентных напряжений в момент времени  $t = 0$ , при высоте кристалла при высоте кристалла  $H/R_S = 4$  и скорости вращения 10 оборотов в минуту при совместном действии сил плавучести и центробежных сил в радиационно-конвективном режиме. Видно, что вместе с осцилляциями поля температуры внутри кристалла осциллируют и термические напряжения, которые так же максимальны в верхней части кристалла.

Расчеты проведены при дискретном наборе длин кристаллов  $H/R_S = 2, 4, 6, 8$ . На качественном уровне закономерности эволюции полей изолиний функции тока и изотерм над верхним торцом кристаллов совпадают. Но тепловые потоки с образующих кристаллов зависят от их длины. На рис. 5*а* представлены зависимости распределений по высоте кристаллов радиальных градиентов температуры на образующих от их длины. Эти зависимости показывают распределения безразмерных локальных тепловых потоков с боковых поверхностей кристаллов. От теплоотдачи на образующих кристаллов зависят радиальные распределения осевых градиентов температуры в кристаллах (рис. 5*б*). Видно, что с ростом длины кристалла и увеличением площади боковых поверхностей растут интегральные тепловые потоки и вблизи ФК растут осевые градиенты температуры, пропорционально которым растут интегральные тепловые потоки.

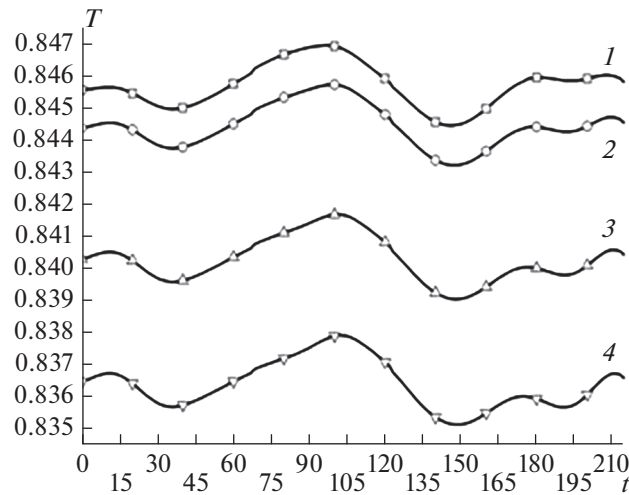


**Рис. 2.** Эволюция векторного поля скорости и поля изолиний функции тока во времени при совместном действии сил плавучести и центробежных сил,  $H/R_S = 4$  и скорости вращения 10 об./мин в моменты времени:  $t = 35$  (а), 70 (б), 105 (в), 140 (г), 175 (д), 210 (е).

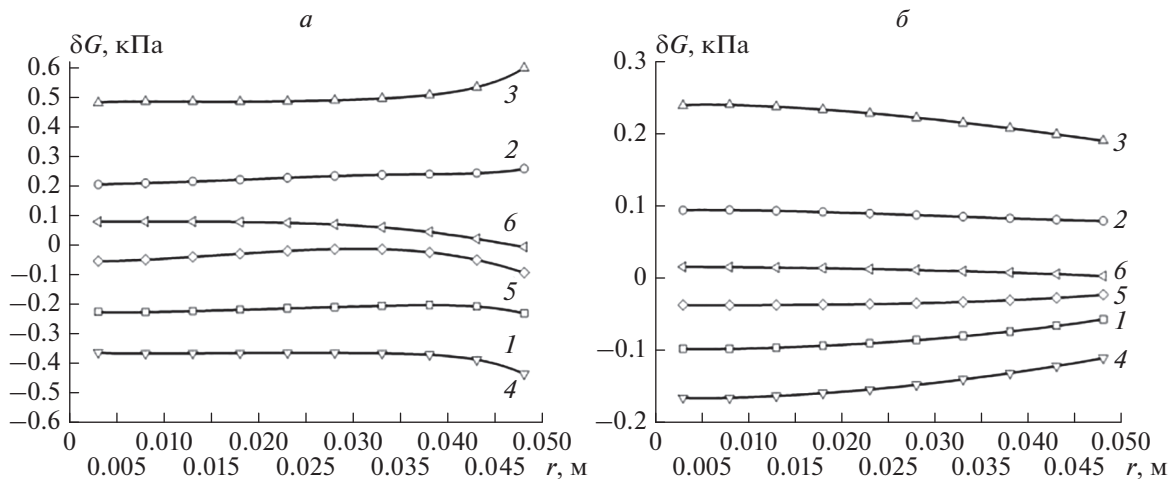
### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Численно, методом конечных элементов, исследован сопряженный теплообмен в системе “кристалл—окружающая среда—стенки ростовой камеры”, геометрически подобной упрощенной схеме верхней части теплового узла в методе Чохральского. Расчеты проведены в кондуктивном, радиационно-кондуктивном, радиационно-кон-

вективном режимах с учетом влияния центробежных сил и сил плавучести. Исследования проведены при скоростях вращения кристалла от 0 до 25 об./мин, при числе Грасгофа  $Gr = 16000$ , соответствующем перепаду температуры  $\Delta T = 1330$  К, в диапазоне относительных длин кристалла  $2 \leq H/R_S \leq 8$ . Показано, что под влиянием центробежных сил пространственная форма конвективных течений теряет устойчивость и при



**Рис. 3.** Реализация температуры на уровне  $z = 3.75$  при совместном действии сил плавучести и центробежных сил,  $H/R_S = 4$  и скорости вращения 10 об./мин в точке 1 –  $r = 1$ , 2 – 0.5, 3 – 0.25, 4 – 0.



**Рис. 4.** Профиль отклонений эквивалентных напряжений по фон Мизесу на уровне:  $z = 0.15$  м ( $z = 3$ ) (а),  $0.05$  м ( $z = 1$ ) (б), от распределения эквивалентных напряжений в момент времени  $t = 0$  при совместном действии сил плавучести и центробежных сил,  $H/R_S = 4$  и скорости вращения 10 об./мин в моменты времени: 1 –  $t = 3.4$  с ( $t = 35$ ), 2 – 6.9 с (70), 3 – 10.3 с (105), 4 – 13.8 с (140), 5 – 17.2 с (175), 6 – 20.7 с (210).

всех длинах кристаллов течения газа переходят к флуктуирующим режимам. Наблюдаются выбросы нагретых у основания кристалла масс газа в верхнюю часть ростовой установки. Это приводит к колебательному характеру теплоотдачи с образующих кристалла и распространению тепловых волн в объеме кристалла при всех длинах кристаллов. Увеличение скорости вращения до

25 об./мин оказывает стабилизирующее влияние на пространственную форму конвективных течений. С ростом длины кристалла падает амплитуда колебания тепловых потоков в кристалле.

Исследования выполнены в рамках темы государственного задания ИТ СО РАН (код темы: 0257-2021-0003, номер гос. рег. 121031800213-0) при частичной поддержке Российского фонда

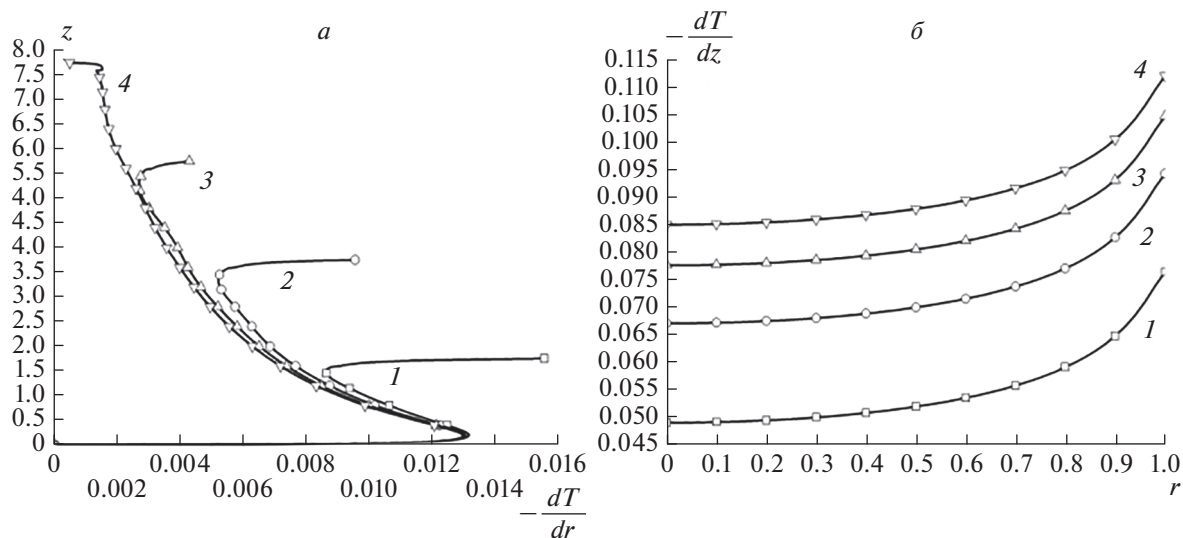


Рис. 5. Профили радиального градиента температуры в сечении  $r = 1$  (а) и осевого градиента температуры в сечении  $z = 0.02$  (б) в радиационно-конвективном режиме с учетом центробежных сил и силы плавучести при скорости вращения 10 об./мин и различных высотах кристалла: 1 –  $H/R_S = 2$ ; 2 – 4; 3 – 6; 4 – 8.

фундаментальных исследований (проект № 19-08-00707).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мильвидский М.Г. Полупроводниковые материалы в современной электронике. М.: Наука, 1986. 144 с.
2. Вильке К.-Т. Выращивание кристаллов. Л.: Недра, 1977. 600 с.
3. Горилецкий В.И., Гринев Б.В., Заславский Б.Г. и др. Рост кристаллов. Галогениды щелочных металлов. Харьков: Акта, 2002. 536 с.
4. Простомолотов А.И., Везеуб Н.А., Ильясов Х.Х. // Изв. вузов. Матер. электрон. техн. 2015. Т. 18. № 1. С. 31.
5. Везеуб Н.А., Простомолотов А.И. // Изв. РАН. МТТ. 2020. № 5. С. 51; Verezub N.A., Prostomolotov A.I. // Mech. Solids. 2020. V. 55. No. 5. P. 643.
6. Бердников В.С., Митин К.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2016. Т. 80. № 1. С. 75; Berdnikov V.S., Mitin K.A. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2016. V. 80. No. 1. P. 68.
7. Бердников В.С., Митин К.А., Григорьева А.М., Клещенко М.С. // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 9. С. 1198; Berdnikov V.S., Mitin K.A., Grigoreva A.M., Kleshchenok M.S. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2017. V. 81. No. 9. P. 1080.
8. Mitin K.A., Berdnikov V.S. // J. Phys. Conf. Ser. 2018. V. 1105. Art. No. 012027.
9. Соловейчик Ю.Г., Рояк М.Э., Персова М.Г. Метод конечных элементов для решения скалярных и векторных задач. Новосибирск: изд-во НГТУ, 2007. 896 с.
10. Спэрроу Э.М., Сесс Р.Д. Теплообмен излучением. Л.: Энергия, 1971. 296 с.
11. Мелан Э., Паркус Г. Термоупругие напряжения, вызываемые стационарными температурными полями. М.: Физматгиз, 1958. 167 с.
12. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 720 с.

## Influence of heat transfer regimes on the temperature field in crystals in the Czochralski process

K. A. Mitin<sup>a,\*</sup>, V. S. Berdnikov<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Kutateladze Institute of Thermophysics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia

\*e-mail: mitin@ngs.ru

The effect of uniform crystal rotation on conjugate radiation-convective heat transfer was studied numerically, in a system geometrically equal to a simplified scheme of the upper part of the growth unit in a Czochralski process. It is shown that, under the action of rotation, the spatial form of convective flows becomes unstable, the secondary vortices appear, and as a result, the cooling efficiency of the crystal significantly increases.

УДК 533.9.01

## ЛАБОРАТОРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИСТЕМЫ ПРОДОЛЬНЫХ ТОКОВ, ГЕНЕРИРУЕМЫХ ПОТОКОМ ВНУТРИ-МАГНИТОСФЕРНОЙ ЛАЗЕРНОЙ ПЛАЗМЫ

© 2022 г. А. А. Чибранов<sup>1</sup> \*, А. Г. Березуцкий<sup>1</sup>, М. А. Ефимов<sup>1</sup>, Ю. П. Захаров<sup>1</sup>, И. Б. Мирошниченко<sup>1</sup>, В. Г. Посух<sup>1</sup>, М. С. Руменских<sup>1</sup>, П. А. Трушин<sup>1</sup>, И. Ф. Шайхисламов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

“Институт лазерной физики Сибирского отделения Российской академии наук”, Новосибирск, Россия

\*E-mail: chibranov2013@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.02.2022 г.

После доработки 28.02.2022 г.

Принята к публикации 23.03.2022 г.

Впервые в лабораторных условиях выполнен эксперимент по моделированию системы продольных токов в условиях плотной внутри-магнитосферной плазмы. Измерена величина и время протекания продольных токов в зависимости от магнитного поля.

DOI: 10.31857/S0367676522070122

### ВВЕДЕНИЕ

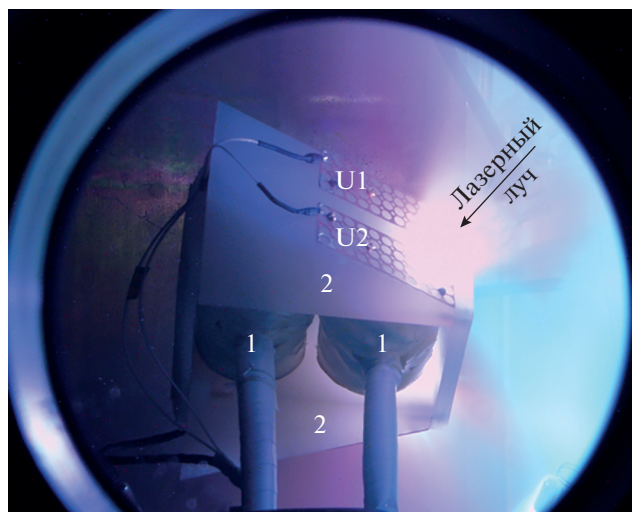
Несмотря на огромный интерес, проявляемый сегодня к космической и астрофизической плазме, многие плазменные явления и процессы до сих пор остаются неизученными. Одним из таких процессов является формирование глобальной системы продольных токов в магнитосферах планет, в которых присутствуют плотные внутри-магнитосферные потоки плазмы. Такой сценарий типичен для Юпитера, а в последнее время приобрел актуальность в связи с открытием экзопланет типа Горячих Юпитеров, магнитосферы которых характеризуются ионизацией и истечением верхней атмосферы. Продольные токи передают энергию из пограничного слоя и магнитодиска в полярную ионосферу, вызывая разнообразные эффекты. Наличие планетарной плазмы, или планетарного ветра, образованного ионизацией верхней атмосферы и удерживаемого магнитным полем планеты, с плотностью на несколько порядков величин больше плотности внешнего потока плазмы в виде звездного ветра, может привести к новым явлениям, которые в настоящий момент можно обнаружить только в лабораторном эксперименте, так как численное моделирование такой системы остается затруднительным в связи со сложной топологией.

В настоящей работе представлены результаты экспериментов по моделированию генерации сильных продольных токов, замыкающихся на полюсах планеты. Эксперименты проведены в лаборатории энергетики мощных лазеров ИЛФ

СО РАН на установке КИ-1 [1, 2]. Отличительной особенностью опытов является применение энергичных потоков плазмы, создаваемых мощным импульсным CO<sub>2</sub> лазером. Ранее, в лабораторных экспериментах по обтеканию магнитного диполя лазерной плазмой [3–7] было показано, что помимо формирования четко выраженной фронтальной части магнитосферы, на полюсах внешний поток плазмы генерирует интенсивную систему продольных токов. Детальные измерения полной величины и локальной плотности продольных токов, а также магнитных возмущений на полюсах обнаружили их подобие токам зоны-1 на Земле. Лабораторные продольные токи наблюдались только в том случае, если они могли замыкаться через проводящую поверхность диполя. Новизна настоящих опытов состоит в том, что продольные токи формируются внутри-магнитосферным потоком плазмы.

### ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Внутри вакуумной цилиндрической камеры с размерами 5 × 1.2 м и остаточным давлением до 10<sup>-6</sup> Торр помещался источник дипольного магнитного поля (рис. 1). Источник представлял собой два соленоида, последовательно подключенных к генератору напряжений с длительностью импульса ~200 мкс, каждый из которых мог создавать магнитный момент величиной до 10<sup>6</sup> Гс · см<sup>3</sup>. Магнитные моменты катушек были направлены параллельно друг другу, создавая общее дипольное поле. Такая конфигурация диполя позволяла



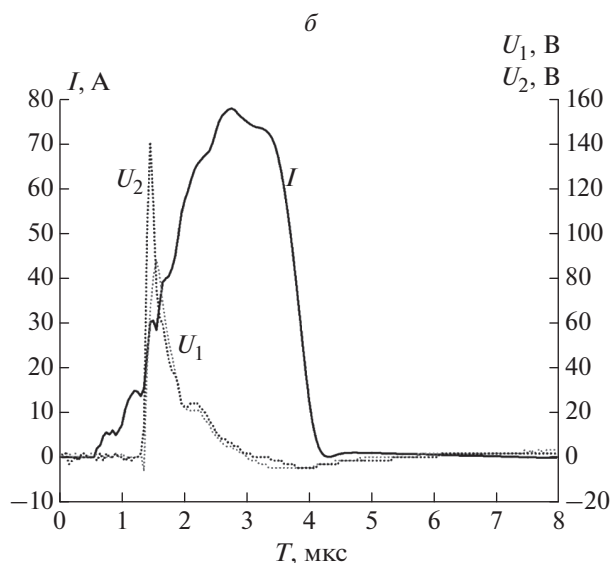
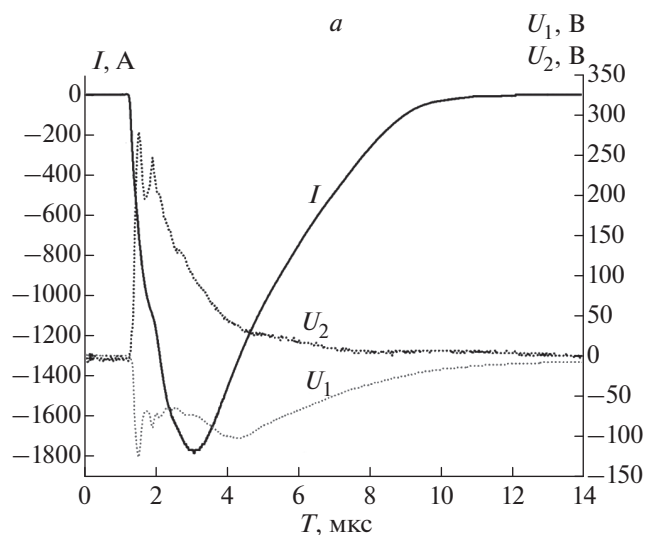
**Рис. 1.** Фотография системы мишень–диполь во время разлета плазменных потоков: 1 – соленоиды для создания дипольного магнитного поля; 2 – полиэтиленовые мишени; U1 и U2 – медные электроды для измерения электрического потенциала.

получать магнитные поля с большим моментом при меньшем подаваемом напряжении. С двух сторон источника поля (на магнитных полюсах) закреплялись полиэтиленовые ( $C_2H_4$ ) мишени, которые симметрично и одновременно облучались двумя импульсами  $CO_2$  лазера с энергией  $E = 200$  Дж и длительностью  $t = 100$  нс, создавая плазменные потоки с концентрацией до  $n = 10^{14}$   $см^{-3}$ , скоростью  $v = 100$   $км \cdot с^{-1}$  и полной кинетической энергией  $\approx 25$  Дж. Поток с корпуса диполя моделировал внутри-магнитосферную плазму для генерации системы продольных токов Юпитера, подобных ему планет и горячих экзопланет.

Для измерения электрического потенциала и продольных токов использовались плоские медные электроды, закрепленные парами на мишени у каждого полюса диполя ( $U_1$  и  $U_2$  на рис. 1). Одна пара электродов была разомкнута для измерения потенциала относительно общей земли, а вторая закорочена медной шиной, которая помещалась внутрь пояса Роговского для измерения протекающего тока  $I$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Величина продольных токов, возникающих при разлете плазменных потоков в магнитное поле диполя с моментом  $M = 10^6$   $Гс \cdot см^3$  достигала 1.77 кА (рис. 2а). При этом, величина таких токов напрямую зависела от магнитного момента дипольного поля (рис. 3, черная кривая). Характерный трансполярный потенциал достигал величины 275 В. Для сравнения были проведены измерения при  $M = 0$ . В таком случае между электродами



**Рис. 2.** Величина тока с пояса Роговского (ось слева) и электрического потенциала с двух электродов (ось справа) при разлете плазменных потоков в поле диполя с магнитным моментом  $M = 10^6$   $Гс \cdot м^3$  (а) и в вакуум (б).

протекал ток относительно небольшой величины  $I = 77$  А (рис. 2б), вызванный, по-видимому, фототоком при неравномерном облучении медных электродов лазерным излучением.

Также была обнаружена линейная зависимость длительности протекания тока от величины магнитного момента (рис. 3, серая кривая). Например, при магнитном моменте  $M = 0.23 \cdot 10^6$   $Гс \cdot см^3$  длительность протекания тока составила 2.5 мкс, а при  $M = 10^6$   $Гс \cdot см^3$  – 3.9 мкс (длительность протекания тока определялась на полувысоте распределения). Это может быть связано с тем, что магнитное поле с большим моментом задерживает плазменный поток на более дли-

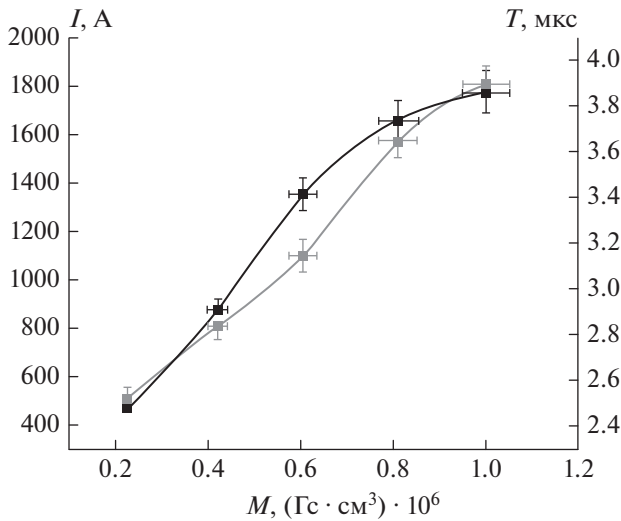


Рис. 3. Величина (ось слева) и длительность протекания (ось справа) продольного тока в зависимости от магнитного момента поля диполя.

тельное время, позволяя ему формировать продольные токи.

Измеренная величина трансполярного потенциала и полного тока позволяет в первом приближении определить полную энергию, переданную в продольные токи, которая составила 1.1 Дж. То есть, эффективность передачи энергии от плазменных потоков в продольные токи составила 4.4%.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В последние годы активно открываются планеты типа горячих Юпитеров, которые могут обладать собственным магнитным полем и внутримангнитосферными плазменными потоками. На таких планетах можно ожидать разнообразные и новые физические явления, одним из которых являются продольные токи, вызванные движением плазмы вдоль расширяющихся силовых линий магнитного поля. Продольные токи являются важным элементом планетарных магнитосфер, передавая энергию из пограничного слоя и магнитодиска в полярную ионосферу и вызывая такой ключевой эффект, как генерация радиоизлучения.

На данный момент изучение планет типа горячих Юпитеров происходит преимущественно с помощью численного моделирования, входные данные для которого получают с помощью спектрального анализа подобных планет. Для полноценного численного моделирования сложных процессов, происходящих на горячих Юпитерах, данных со спектрального анализа, зачастую, бывает недостаточно. Для предоставления недоста-

ющих данных может быть использовано лабораторное моделирование.

В данной работе была впервые продемонстрирована возможность лабораторного моделирования продольных токов, возникающих на планетах типа горячих Юпитеров. Для создания внутримангнитосферных плазменных потоков использовалось облучение полиэтиленовых мишеней мощным лазерным импульсом. При разлете таких потоков в поле диполя с величиной магнитного момента до  $M = 10^6$  Гс · см<sup>3</sup> возникали продольные токи, достигающие величины  $I = 1.77$  кА. Величина и длительность протекания токов напрямую зависели от магнитного поля. При этом токи не возникали при разлете плазменных потоков в вакуум, что свидетельствует о моделировании процесса возможного лишь в присутствии магнитного поля – продольных токов.

Полученные результаты могут быть использованы для будущих лабораторных экспериментов по данной тематике, которые позволят усовершенствовать модели планет типа горячих Юпитеров.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 18-12-00080-П), Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-2921018), а также в рамках темы государственного задания (№ 0243-2021-0003).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Геворкян Л.Б., Оришич А.М., Пономаренко А.Г. и др. // Аэрофизические исследования: Сб. науч. тр. № 6: Физ. газодинам. Новосибирск: ИТПМ СО АН СССР, 1976. С. 192.
2. Захаров Ю.П., Оришич А.М., Пономаренко А.Г. Лазерная плазма и моделирование нестационарных космических процессов. Новосибирск: ИТПМ СО АН СССР, 1988. 220 с.
3. Shaikhislamov I.F., Antonov V.M., Zakharov Y.P. et al. // Plasma Phys. Control. Fusion. 2009. V. 51. No. 10. Art. No. 105005.
4. Ponomarenko A.G., Zakharov Y.P., Antonov V.M. et al. // Plasma Phys. Control. Fusion. 2008. V. 50. No. 7. Art. No. 074015.
5. Антонов В.М., Бояринцев Э.Л., Захаров Ю.П. и др. // ПМТФ. 2010. Т. 51. № 5. С. 25; Antonov V.M., Boyarintsev E.L., Zakharov Y.P. et al. // J. Appl. Mech. Tech. Phys. 2010. V. 51. No. 5. P. 340.
6. Шаихисламов И.Ф., Антонов В.М., Бояринцев Э.Л. и др. // Косм. иссл. 2012. Т. 50. № 6. С. 441; Shaikhislamov I.F., Antonov V.M., Boyarintsev E.L. et al. // Cosmic Res. 2012. V. 50. No. 6. P. 410.
7. Shaikhislamov I.F., Zakharov Y.P., Posukh V.G. et al. // Plasma Phys. Control. Fusion. 2011. V. 53. No. 3. Art. No. 035017.

**Laboratory modeling of a field-aligned currents system generated  
by a flow of inner magnetospheric laser plasma**

**A. A. Chibrarov<sup>a, \*</sup>, A. G. Berezutsky<sup>a</sup>, M. A. Efimov<sup>a</sup>, Y. P. Zakharov<sup>a</sup>, I. B. Miroshnichenko<sup>a</sup>,  
V. G. Posukh<sup>a</sup>, M. S. Rumenskikh<sup>a</sup>, P. A. Trushin<sup>a</sup>, I. F. Shaikhislamov<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> *Institute of Laser Physics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia*

*\*e-mail: chibrarov2013@yandex.ru*

For the first time in laboratory conditions, an experiment to simulate a system of field-aligned currents in a dense inner magnetospheric plasma was carried out. The magnitude and time of the flow of field-aligned currents were measured as a function of the magnetic field.



УДК 535.015

## ПОТЕНЦИАЛ ПРИМЕНЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ И МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ОПТОАКУСТИЧЕСКИХ ГЕНЕРАТОРАХ УЛЬТРАЗВУКА

© 2022 г. Е. И. Гиршова<sup>1, 2, \*</sup>, Е. П. Микитчук<sup>3</sup>, А. В. Белоновский<sup>1, 2</sup>,  
К. М. Морозов<sup>1, 2</sup>, М. А. Калитеевский<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования и науки  
“Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет  
имени Ж.И. Алфёрова Российской академии наук”, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования  
“Национальный исследовательский университет ИТМО”, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

\*E-mail: [ilinishna@gmail.com](mailto:ilinishna@gmail.com)

Поступила в редакцию 14.02.2022 г.

После доработки 28.02.2022 г.

Принята к публикации 23.03.2022 г.

Теоретически показано, что внедрение в конструкцию оптоакустического генератора на основе структур с таммовским плазмоном дополнительного органического слоя с интегрированными в него металлическими наночастицами позволяет увеличить его эффективность энергопреобразования на частотах до 100 МГц. Подобраны оптимальные материалы для прибора предложенной конструкции.

DOI: 10.31857/S0367676522070146

### ВВЕДЕНИЕ

Оптоакустическая генерация ультразвука может стать достойной альтернативой использованию пьезоэлектрических приборов в ситуациях, когда основные минусы господствующего на данный момент подхода (нетерпимость к вибрациям, перепадам температур, высокое запрашиваемое напряжение, узкая полоса рабочих частот) становятся критичными. Фазированная решетка из оптоакустических преобразователей может найти применение в медицине и позволить проводить неинвазивные безопасные диагностические исследования внутренних органов и тканей с высоким разрешением получаемого изображения. Ультразвуковые волны широко используются для неразрушающего контроля конструкций, мониторинга состояния паяных узлов, определения характеристик материалов [1], акустической микроскопии [2–4] и оптоакустической томографии [5]. Сложившийся традиционный подход к генерации ультразвуковых волн использует пьезоэлектрические преобразователи, которые имеют некоторые недостатки, уже перечисленные выше [1, 6]. Оптоакустические преобразователи являются очень привлекательной альтернативой для генерации ультразвука, принцип их работы основан на эффекте расширения оптического поглощающего слоя, нагреваемого лазерными импуль-

сами [7, 8]. В оптоакустических преобразователях поглощающий слой нагревается и охлаждается, что приводит к механическим деформациям, которые вызывают циклы расширения-сжатия, или, другими словами, акустические (ультразвуковые) волны в окружающей среде [9]. Подобный принцип работы обеспечивает ряд преимуществ: надежность, компактность, полную гальваническую развязку и возможность реализации преобразователя на краю оптического волокна [10], а также широкую полосу рабочих частот [11]. Этим обусловлен интерес к разработкам оптоакустических преобразователей и постоянный поиск новых вариантов активной поглощающей среды, которая позволит получить конкурентоспособный эргономичный энергоэффективный прибор. Такие цели могут быть достигнуты за счет применения плазмонных структур, особенно структур с таммовским плазмоном.

Таммовский плазмон – это состояние электромагнитного поля, локализованного на границе раздела металла и диэлектрического брэгговского отражателя. Структуры с таммовским плазмоном представляют широкий спектр возможностей для разработки различных фотонных устройств и, в частности, для управления поглощением света [12, 13]. В оптоэлектронных устройствах поглощение света металлами, как правило, стараются ми-

нимизировать, потому что оно ведет к нагреву структуры и связанным с этим проблемам, но для оптоакустических генераторов высокая производительность устройства основана на контролируемом поглощении света.

В существующих оптоакустических системах длина волны лазера обычно соответствует зелено-синей части видимого спектра, что ограничивает диапазон возможных лазерных систем. Использование структур с таммовским плазмоном дает возможность обеспечить полное поглощение в инфракрасном диапазоне [14]. В этом случае могут быть использованы полупроводниковые лазеры на основе GaAs, излучающие на длине волны 980 нм. Такие лазеры сочетают в себе доступность, высокую мощность, масштабируемость и возможность прямой временной модуляции интенсивности для частот до нескольких ГГц. Полупроводниковые лазеры, работающие на длине волны 980 нм, могут генерировать среднюю мощность 1 Вт, сфокусированную на пятне размером  $10 \times 10$  мкм, обеспечивая плотность потока до  $10^6$  Вт · см<sup>-2</sup>, что делает возможность их использования отличной перспективой для развития оптоакустических устройств.

### КОНСТРУКЦИЯ ОПТОАКУСТИЧЕСКОГО ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ

Базовая конструкция оптоакустического генератора на базе структуры с таммовским плазмоном состоит из брэгговского отражателя, покрытого слоем металла, и освещается со стороны диэлектрического отражателя лазерным лучом, периодически модулируемым во времени. Конструкция такой структуры обеспечивает близкое к полному поглощение лазерного излучения на желаемой длине волны, что приводит к периодическому по времени нагреву и охлаждению металлического слоя, что становится причиной испускания ультразвука в окружающую среду.

Структура активной среды генератора и подбор входящих в нее материалов должны одновременно обеспечивать поглощение лазерного излучения на желаемой длине волны; эффективный нагрев активного слоя лазерными импульсами; эффективный отвод тепла активного слоя во избежание перегрева; максимальную амплитуду колебаний поверхности структуры.

Было показано [14], что такого типа структура может обеспечивать эффективность оптоакустического преобразования порядка  $10^{-8}$ , и эту эффективность можно вычислить по формуле:

$$\eta = 2\pi^2 \rho_m v \left( \frac{\epsilon}{c\rho} \right)^2 Gf, \quad (1)$$

где  $\eta$  — эффективность преобразования оптической энергии в механическую,  $\rho_m$  — плотность

среды, в которой распространяется ультразвук,  $v$  — скорость звука в этой среде,  $\epsilon$ ,  $c$  и  $\rho$  — коэффициент температурного расширения, удельная теплоемкость и плотность материала активной среды оптоакустического генератора, которая порождает колебания.

Интенсивность полученного ультразвука  $J$  может быть выражена через амплитуду механических колебаний поверхности  $B$ :

$$J = \frac{\rho_m v}{2} (2\pi f B)^2. \quad (2)$$

С целью повышения эффективности энергопреобразования в конструкцию могут быть интегрированы слои материалов с высоким коэффициентом температурного расширения, например, полимерных и металлополимерных материалов.

### ВЫБОР МАТЕРИАЛОВ РАСПРЕДЕЛЕННОГО БРЭГГОВСКОГО ОТРАЖАТЕЛЯ

Для адекватной работы прибора необходимо обеспечить не только нагрев активного слоя, но и его своевременную температурную релаксацию перед поглощением следующего лазерного импульса. Способность структуры отводить тепло от активного слоя определяет максимальную частоту модуляции. Особенно это актуально для структур с интегрированными органическими материалами, поскольку они, как правило, являются теплоизоляторами. Так как, с одной стороны, тепло из активного слоя уходит в распределенный брэгговский отражатель, необходимо подобрать отражатель с максимальной эффективной теплопроводностью.

В брэгговском отражателе толщины слоев образующих его материалов зависят от длины волны, на которую настроен отражатель и их показателей преломления на этой длине волны. Таким образом, зная показатели преломления, мы можем найти объемные доли обоих компонентов отражателя.

При прохождении потока тепла перпендикулярно плоскости слоев двухкомпонентной слоистой структуры, ее эффективную теплопроводность  $k$  можно выразить через теплопроводности материалов слоев ( $k_1$  и  $k_2$ ) и их объемные доли ( $v_1$  и  $v_2$ ):

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_1 v_1 + k_2 v_2}. \quad (3)$$

Для брэгговского отражателя объемные доли обратно пропорциональны показателям преломления на заданной длине волны ( $n_1$  и  $n_2$ ). Для комбинации двух материалов можно найти эффективные плотность и теплоемкость, если известны объемные доли, плотности ( $\rho_1$  и  $\rho_2$ ) и теплоемкости ( $c_1$  и  $c_2$ ).

**Таблица 1.** Оптические и термодинамические характеристики материалов, которые могут использоваться в распределенном брэгговском отражателе: показатель преломления на длине волны 980 нм ( $n$ ), теплопроводность ( $k$ ), плотность ( $\rho$ ) и удельная теплоемкость ( $c$ )

Материал	$n$ (980 нм)	$k$ , Вт · (м · К) <sup>-1</sup>	$\rho$ , кг · м <sup>-3</sup>	$c$ , Дж · (кг · м <sup>3</sup> ) <sup>-1</sup>
SiO <sub>2</sub>	1.45	1.38	2200	772
TiO <sub>2</sub>	2.49	12.6	4260	850
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.76	30	3990	850
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	2.0	26.5	2810	886
InP	3.46	68	4810	310
GaAs	3.67	55	5320	826
Si	3.59	149	2330	800

**Таблица 2.** Эффективные теплопроводность ( $k$ ), плотность ( $\rho$ ), удельная теплоемкость ( $c$ ) и температуропроводность ( $D$ ) для разных распределенных брэгговских отражателей, которые могут быть использованы в конструкции оптоакустического генератора

РБО	$k$ , Вт · (м · К) <sup>-1</sup>	$\rho$ , кг · м <sup>-3</sup>	$c$ , Дж · (кг · м <sup>3</sup> ) <sup>-1</sup>	$D$ , 10 <sup>-6</sup> · м <sup>2</sup> · с <sup>-1</sup>
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub>	3.06	2460	826.8	1.5
SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	3.15	2306	803	1.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	16.58	4102	850	4.8
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Si	56.14	2638	859	24.8
GaAs/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	43.3	4421	830	4.8

Зная плотность, теплоемкость и теплопроводность, можно получить конечное выражение для температуропроводности распределенного брэгговского отражателя  $D_b$ :

$$D_b = \frac{k_1 k_2 (n_1 + n_2)^2}{(k_1 n_2 + k_2 n_1)(\rho_1 c_1 n_2 + \rho_2 c_2 n_1)}. \quad (4)$$

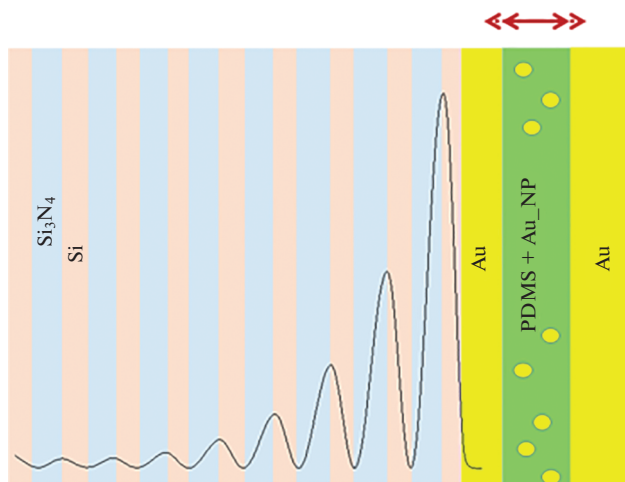
В табл. 1 приведены оптические и термодинамические характеристики соединений, которые используются в распределенных брэгговских отражателях. Видно, что наиболее высокой температуропроводностью обладает нитрид кремния, что позволяет отметить его как наиболее перспективный материал. Были отобраны пары материалов, которые могут составить брэгговский отражатель, а для них были рассчитаны эффективные термодинамические характеристики. Результаты расчетов приведены в табл. 2. Видно, что оптимальными характеристиками обладает пара материалов нитрид кремния/кремний. Стоит отметить, что эта пара материалов обладает на длине волны инфракрасного полупроводникового лазера (980 нм) достаточно высоким оптическим контрастом (табл. 1). Чем выше оптический контраст, тем меньше пар слоев необходимо для до-

стижения нужного коэффициента отражения, то есть из этой пары материалов можно сделать относительно тонкий отражатель. Чем меньше толщина отражателя, тем проще отводится тепло от активного слоя, тем быстрее и дешевле можно создать такой отражатель.

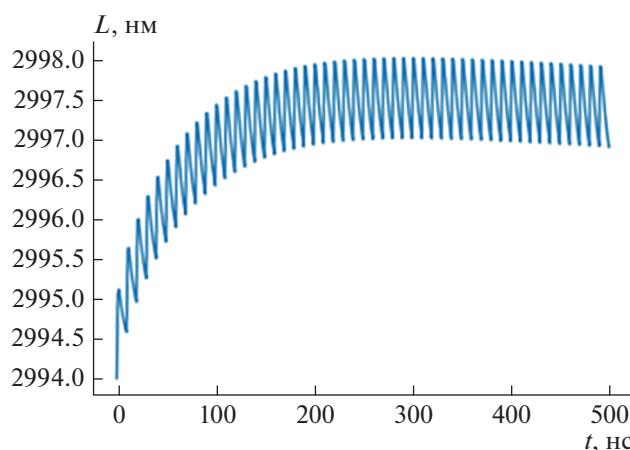
По указанным выше причинам в этой статье в качестве брэгговской части структуры с таммовским плазмоном будет рассматриваться отражатель из пар слоев Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si, настроенный на длину волны 980 нм.

### ПОЛИМЕРНЫЕ И ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В КОНСТРУКЦИИ ОПТОАКУСТИЧЕСКОГО ГЕНЕРАТОРА

Из формулы (1) видно, что эффективность преобразования оптической энергии в механическую зависит от коэффициента температурного расширения материала. В свете этого логично попытаться интегрировать в структуру прибора дополнительные слои органических соединений, у которых этот показатель достигает высоких значений. На примере полидиметилсилоксана было теоретически показано [15], что подобное усовер-



**Рис. 1.** Дизайн многослойной структуры с тапповским плазмонами: распределенный брэгговский отражатель, настроенный на длину волны 980 нм, слой золота толщиной 100 нм, далее слой полидиметилсилоксана с золотыми наночастицами (300 нм), и снова слой золота для отвода тепла от активной среды (500 нм).



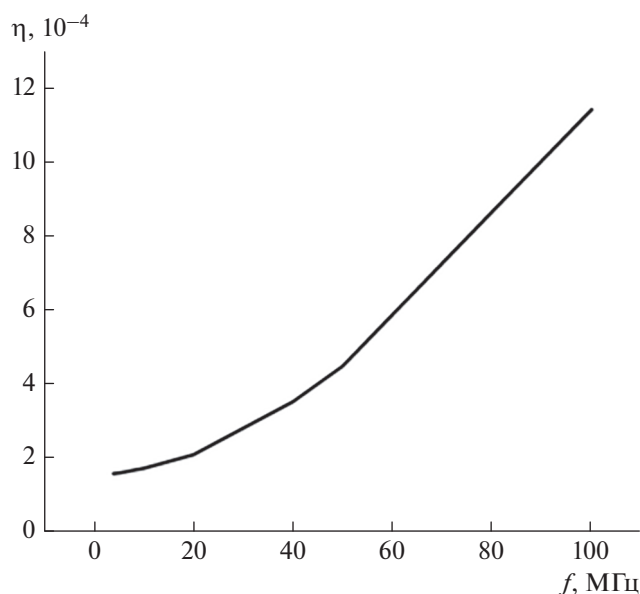
**Рис. 2.** Колебания поверхности структуры при облучении синусоидальными импульсами продолжительностью 5 нс с энергией  $0.1 \text{ МДж} \cdot \text{см}^{-2}$  с частотой 50 МГц.

шенствование конструкции может увеличить эффективность энергопреобразования на 4 порядка на частотах порядка 1 МГц, но с ростом частоты эффект увеличения КПД уменьшается, на 20 МГц никакого преимущества уже нет, а после 50 МГц структура теряет способность релаксировать между импульсами.

Для решения проблемы с охлаждением полидиметилсилоксана на высоких частотах, можно применить в качестве активной среды полимерный материал, состоящий из органического слоя с интегрированными наночастицами металла. Поглощение излучения и нагрев частиц позволят прогреть полидиметилсилоксан не с одной стороны слоя, а по всему его объему, в результате че-

го ускорится распределение температуры, а введение металлических частиц увеличит эффективную теплопроводность.

Для материала, представляющего из себя полидиметилсилоксановую матрицу с интегрированными наночастицами золота, путем моделирования в среде Comsol Multiphysics были получены значения эффективной теплопроводности и температуропроводности. Радиус наночастиц был принят за 50 нм, их объемная плотность за 30%. По формуле Максвелла–Гарнетта были рассчитаны эффективные оптические характеристики материала (вещественная и мнимая части показателя преломления). Далее был создан дизайн многослойной структуры с тапповским плазмон-



**Рис. 3.** График зависимости эффективности энергопреобразования от частоты в структуре оптоакустического генератора со слоем металлополимера при облучении синусоидальными импульсами продолжительностью 5 нс с энергией  $0.1 \text{ МДж} \cdot \text{см}^{-2}$ .

ном: распределенный брэгговский отражатель  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ , настроенный на длину волны 980 нм, слой золота толщиной 100 нм, далее слой полидиметилсилоксана с золотыми наночастицами (300 нм), и снова слой золота для отвода тепла от активной среды (500 нм). Данная структура и распределение поля при облучении со стороны отражателя изображены на рис. 1.

Зная распределение поля, можно определить распределение плотности тепловыделения в структуре и, решив неоднородное уравнение теплопроводности, найти временное и пространственное распределение температуры в структуре. По этому распределению можно оценить смещение поверхности структуры и интенсивность полученного ультразвука по формуле (2). На рис. 2 изображены колебания поверхности структуры при облучении синусоидальными импульсами продолжительностью 5 нс с энергией  $0.1 \text{ МДж} \cdot \text{см}^{-2}$  с частотой 50 МГц. Видно, что со временем устанавливается стационарный режим колебаний, по которым можно рассчитывать параметры генерируемой акустической волны. Зная мощность лазерного излучения и интенсивность ультразвука можно определить эффективность преобразования из оптической энергии в механическую. График зависимости эффективности энергопреобразования в полученной структуре при облучении синусоидальными импульсами продолжительностью 5 нс с энергией  $0.1 \text{ МДж} \cdot \text{см}^{-2}$ . Видно, что эффект снижения эффективности за счет не-

достаточной релаксации между импульсами не успевает проявиться до частоты 100 МГц, следовательно, предложенная конструкция генератора энергоэффективна на всем спектре частот, который используется в дефектоскопии и медицине (0.5–30 МГц).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Были выбраны оптимальные материалы для оптоакустического преобразователя на основе структур с таммовским плазмоном и дополнительным слоем металлополимера, теоретически показано, что добавочный слой полидиметилсилоксана может позволить добиться эффективности энергопреобразования порядка  $10^{-4}$  на всем диапазоне частот, применимом на практике.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-32-90188).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hu C., Yu Z., Wang A.* // Opt. Express. 2016. V. 24. No. 18. Art. No. 20287.
2. *Sharples S.D., Clark M., Somekh M.G.* // Opt. Express. 2006. V. 14. No. 22. Art. No. 10435.
3. *Buma T., Spisar M., O'Donnell M.* // IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control. 2003. V. 50. No. 9. P. 1161.
4. *Baerwald A., Dauk S., Kanthan R., Singh J.* // Ultrasound Obstet. Gynecol. 2009. V. 34. No. 2. P. 201.
5. *Kozhushko V.V., Hess P.* // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91. No. 2. Art. No. 224107.
6. *Hou Y., Kim J.-S., Ashkenazi S. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. No. 9. Art. No. 093901.
7. *Wu N., Tian Y., Zou X. et al.* // J. Opt. Soc. Amer. B. 2012. V. 29. No. 8. P. 2016.
8. *Zou X., Wu N., Tian Y., Wang X.* // Opt. Express. 2014. V. 22. No. 15. Art. No. 18119.
9. *Hou Y., Kim J.S., Huang S.W. et al.* // IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control. 2008. V. 55. No. 8. P. 1867.
10. *Микитчук Е.П., Козадаев К.В.* // Квант. электрон. 2018. Т. 48. № 7. С. 630; *Mikitchuk A.P., Kozadaev K.V.* // Quantum Electron. 2018. V. 48. No. 7. P. 630.
11. *Ma X., Liu B., Cai Y. et al.* // Opt. Lett. 2020. V. 45. No. 9. P. 2526.
12. *Symonds C., Lheureux G., Hugonin J.P. et al.* // Nano Lett. 2013. V. 13. No. 7. P. 3179.
13. *Kaliteevski M.A., Lazarenko A.A., Il'inskaya N.D. et al.* // Plasmonics. 2015. V. 10. No. 2. P. 281.
14. *Girshova E.I., Mikitchuk A.P., Belonovski A.V. et al.* // Opt. Express. 2020. V. 28. No. 18. Art. No. 26161.
15. *Гуршова Е.И., Микитчук Е.П., Белоновский А.В. и др.* // Письма в ЖТФ. 2021. Т. 47. № 7. С. 17.

## **Application of organic and metal-polymer materials in opto-acoustic ultrasonic generators**

**E. I. Girshova<sup>a, b, \*</sup>, A. P. Mikitchuk<sup>c</sup>, A. V. Belonovski<sup>a, b</sup>, K. M. Morozov<sup>a, b</sup>, M. A. Kaliteevski<sup>a, b</sup>**

*<sup>a</sup> Alferov University of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, 194021 Russia*

*<sup>b</sup> ITMO University, Saint Petersburg, 197101 Russia*

*<sup>c</sup> Belarusian State University, Minsk, 220030 Belarus*

*\*e-mail: ilinishna@gmail.com*

It is shown theoretically that the introduction of an additional organic layer with integrated metal nanoparticles into the design of an optoacoustic generator based on structures with Tamm plasmon makes it possible to increase its energy conversion efficiency at frequencies up to 100 MHz. The optimal materials for the device of the proposed design have been selected.

# **Волновые явления: физика и применения**

Редактор тематического выпуска  
канд. физ.-мат. наук **А. Н. Калиш**

УДК 621.315.592:621.373

## КОНКРЕТИЗАЦИЯ СРОКА СЛУЖБЫ МОЩНОГО ИК ЛАЗЕРНОГО ДИОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДЕЛИ АВТОНОМНОГО КАНАЛА ГЕНЕРАЦИИ

© 2022 г. В. В. Близнюк<sup>1, \*</sup>, В. А. Паршин<sup>1</sup>, А. Г. Ржанов<sup>2</sup>, А. Е. Тарасов<sup>1</sup><sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Национальный исследовательский университет “МЭИ”, Москва, Россия<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”, физический факультет, Москва, Россия

\*E-mail: 40595141@mail.ru

Поступила в редакцию 14.02.2022 г.

После доработки 28.02.2022 г.

Принята к публикации 23.03.2022 г.

Предлагается методика оценочного расчета срока службы серийных мощных лазерных диодов с широким контактом по 50-часовому натурному исследованию выборки из большой партии этих приборов и спектру конкретного прибора в начале его эксплуатации. Для обоснования методики анализируется распад излучения в таких лазерах на отдельные нефазированные каналы генерации. При этом лазерные диоды представляются как набор одномодовых излучателей.

DOI: 10.31857/S0367676522070110

### ВВЕДЕНИЕ

Мощные полупроводниковые лазерные диоды (ЛД) с квантово-размерными гетероструктурами широко используются в разных областях науки, техники и медицины. К таким лазерам принято относить ЛД с мощностью непрерывной генерации от сотен милливатт до десятков ватт [1–5]. При серийном производстве ЛД на первый план выходит их технико-экономический параметр — срок службы [6]. Известные методики прогнозирования срока службы ЛД основаны на использовании дорогостоящей контрольно-измерительной аппаратуры [1, 5]. В настоящее время для определения срока службы ЛД используются испытания по их ускоренному старению при повышенных значениях температуры окружающей среды и тока накачки. Это во многом обусловлено тем, что первые признаки деградации проявляются не ранее, чем через две-три тысячи часов наработки.

Современные методики прогнозирования срока службы мощных ЛД основаны на анализе временной зависимости медленно изменяющихся параметров лазерного излучения: мощности, диаграммы направленности и степени линейной поляризации (контраста). Данные методики позволяют определить срок службы некоторого числа экземпляров из партии ЛД, а потом распространить полученные результаты на всю партию [6]. Однако их реализация связана со значительным расходом ресурса лазеров и использованием трудоемких статистических методов об-

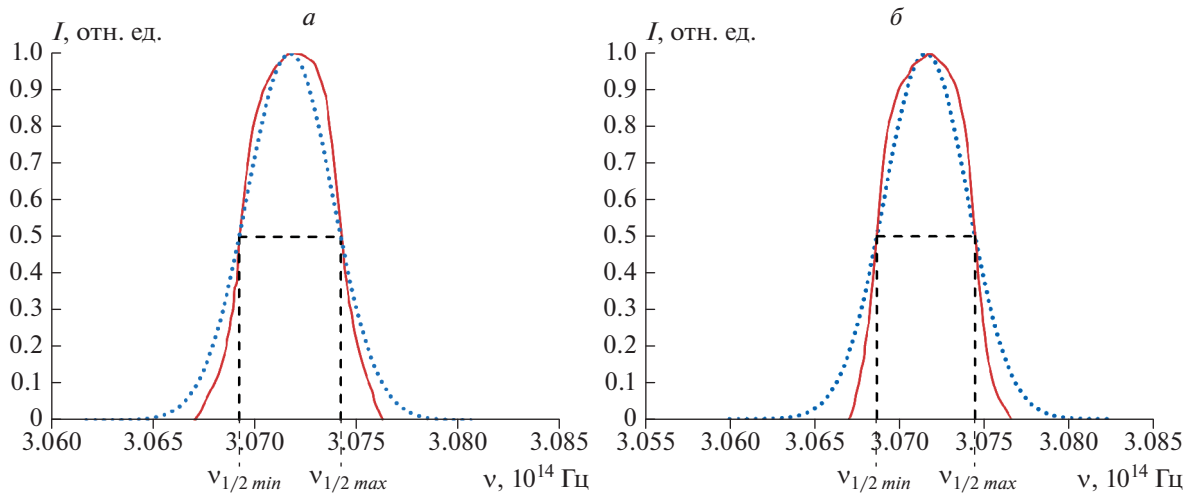
работки больших массивов чисел. Основным же недостатком подобных методик является невозможность перейти от обобщенного прогноза срока службы партии лазеров к определению срока службы конкретного экземпляра ЛД из серии. На важность определения качества отдельно взятого прибора электронной техники обращено внимание в [7–11].

### ПРЕДЛАГАЕМЫЙ МЕТОД ПРОГНОЗА СРОКА СЛУЖБЫ ЛАЗЕРНЫХ ДИОДОВ С ШИРОКИМ КОНТАКТОМ

Одним из возможных решений данной проблемы является использование методики [10, 11]. Она базируется на численном анализе формы линии  $f_{\text{экс}}\left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu}\right)$ , огибающей спектр излучения одномодовых лазерных диодов (ОЛД), и результатов измерений токовых зависимостей спектральных характеристик, полученных в ходе ускоренных испытаний контрольной партии лазерных диодов через 200 ч наработки в реальном масштабе времени, то есть на начальном этапе их эксплуатации. Применение метода иллюстрирует рис. 1. Анализ проводится путем сравнения

$f_{\text{экс}}\left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu}\right)$  с нормированной гауссовой функцией. Вводится интегральный параметр  $A_{\text{нач}}$ , характеризующий степень отклонения функции  $f_{\text{экс}}\left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu}\right)$  от функции Гаусса  $f_G\left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu}\right)$  в пре-





**Рис. 1.** Кривая  $f_i\left(\frac{\nu - \nu_{0i}}{\Delta\nu_i}\right)$  (сплошная линия), характеризующая спектральное распределение интенсивности длинноволновой составляющей спектра излучения мощного лазерного диода АТС-С200-100-980 с наработкой 200 ч при токе накачки: 940 (а); 980 мА (б). Пунктирная линия – нормированная функция Гаусса.

делах ширины линии, огибающей спектр излучения, в начальной стадии эксплуатации лазера при разных токах накачки, как это изображено на рис. 1а и 1б). С математической точки зрения интегральный параметр  $A$  представляет собой норму близости нормированной экспериментальной функции огибающей спектра  $f_{\text{эксп}}\left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu}\right)$  от идеализированной спектральной функции, соответствующей генерации на фундаментальной моде  $f_G\left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu}\right)$ :

$$A = 1 - \int_{\nu_{1/2 \min}}^{\nu_{1/2 \max}} \left| \frac{f_{\text{эксп}}\left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu}\right)}{f_G\left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu}\right)} - 1 \right| d\nu, \quad (1)$$

где  $\Delta\nu$  – полуширина линии спектра фундаментальной моды,  $\nu_{1/2 \max}$  и  $\nu_{1/2 \min}$  – частоты, соответствующие полуширине спектральной линии моды.

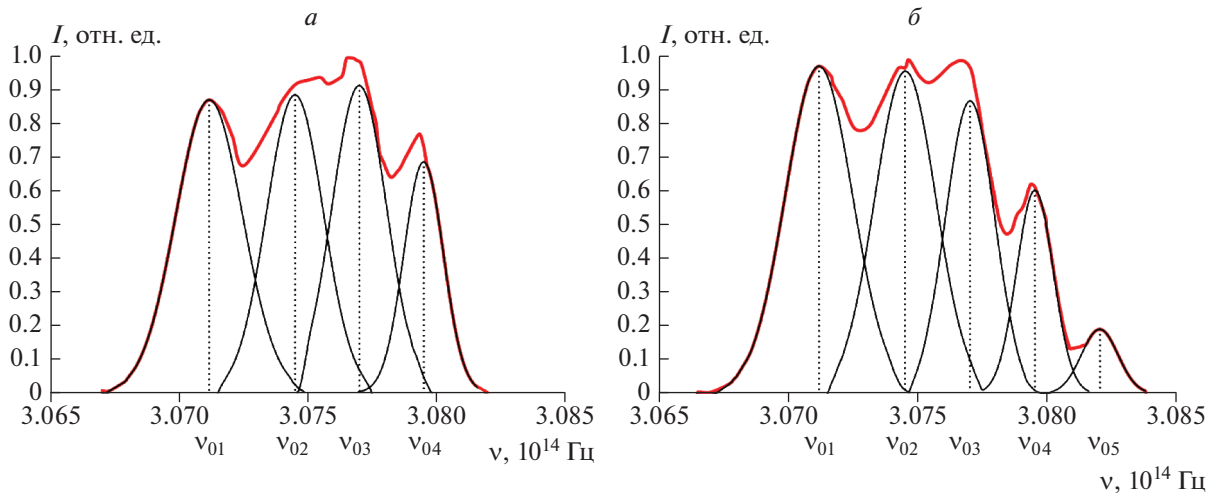
Разработанная методика прогнозирования срока службы ОЛД по его спектральной характеристике может быть использована только в том случае, если имеет место режим генерации на фундаментальной моде.

Нами предлагается распространить методику прогнозирования полезного времени наработки ОЛД [7–11] для анализа мощных ЛД с широким контактом – ЛДШК [8]. Измерение формы линии, огибающей спектр излучения ЛДШК в течение первых часов работы лазера, позволило нам

зафиксировать два-три ярко выраженных спектральных пика (линии) генерации. Каждый пик соответствовал автономному пространственному каналу генерации в активной области ЛДШК. В [11] была разработана методика, которая позволяет прогнозировать срок службы серийного изготовленного ЛДШК за время, не превышающее пятидесяти часов, в число которых входит время ускоренных испытаний на старение, соответствующее двумстам часам работы в реальном масштабе времени. Через двести часов испытаний в реальном масштабе времени, количество каналов генерации и линий в спектре излучения лазера  $f_{\text{emp}}(\nu)$ , возрастает от 2–3 до 4–5 (рис. 2) [11].

Мощные ЛДШК, в отличие от ОЛД, характеризуются сложной формой спектральной характеристики, что исключает простую трактовку токовой зависимости функции  $f_{\text{emp}}(\nu)$  при разработке алгоритма прогнозирования срока службы конкретного экземпляра лазера. Именно поэтому в [10, 11] было предложено проводить анализ спектра ЛДШК путем разложения его на  $N$  составляющих с профилями линии  $f_i\left(\frac{\nu - \nu_{0i}}{\Delta\nu_i}\right)$ , характерными для излучения одномодового лазера с центральной частотой  $\nu_{0i}$ .

Нами экспериментально установлено, что с ростом тока накачки спектральная характеристика ЛД  $f_{\text{emp}}(\nu)$  претерпевает значительные изменения, которые проявляются в изменении соотношения амплитуд спектральных составляющих и ширины линии излучения  $f_i\left(\frac{\nu - \nu_{0i}}{\Delta\nu_i}\right)$ , а также чис-



**Рис. 2.** Спектр излучения мощного лазерного диода АТС-С200-100-980 с наработкой 200 ч.  $f_{\text{экср}}(\nu)$ , и его составляющие  $f_i\left(\frac{\nu - \nu_{0i}}{\Delta\nu_i}\right)$  при двух значениях тока накачки: 940 (а); 980 мА (б).

ла таких составляющих. Так, на рис. 2 видно, что число составляющих спектра ЛДШК  $f_{\text{экср}}(\nu)$  увеличивается от четырех до пяти. Численный анализ каждой из четырех кривых  $f_i\left(\frac{\nu - \nu_{0i}}{\Delta\nu_i}\right)$  на рис. 2а, показывает, что соответствующие им значения  $A_i$  лежат в интервале от 0.93 до 0.95. Из анализа пяти контуров линий  $f_i\left(\frac{\nu - \nu_{0i}}{\Delta\nu_i}\right)$  на рис. 2б следует, что им соответствуют значения параметра  $A_i$ , изменяющиеся от 0.82 до 0.86. Таким образом, увеличение тока накачки приводит в целом к уменьшению параметров  $A_i$ , а значит, согласно [11], и к уменьшению срока службы ЛДШК. Однако из-за большого числа параметров  $A_i$  возникает вопрос, по которому из них следует прогнозировать конкретный срок службы лазера. Принимая во внимание, что меньшему значению параметра  $A_i$  соответствует меньший срок службы  $\tau$ , для оценки срока службы  $\tau$  конкретного ЛДШК при фиксированном токе накачки предлагается использовать наименьшее из всех значений параметра  $A_i$  при каждом значении тока накачки и подставлять его в эмпирическую формулу, подобную той, которая использовалась в [10, 11]:

$$\frac{\tau}{\tau_{\text{max}}} = (A_{\text{min}})^m, \quad (2)$$

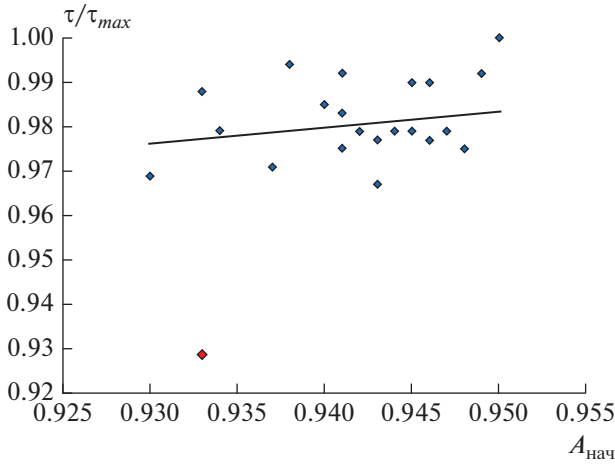
где значение параметра  $m$  находится по той же методике, что в [10, 11]. В проведенных ранее экспериментах с ОЛД средней мощности вычисленное по статистическим данным значение показателя  $m$  оказалось равным 1/3. Однако, значение этого параметра, т.е. вид конкретной функциональной

зависимости (2), в общем случае не носит универсального характера, и может отличаться для разных промышленных партий и структур ЛД. Данный аспект требует дополнительных исследований.

Для прогнозирования срока службы ЛДШК при рассмотрении партии из 100 приборов при браковочном уровне качества 10% был использован ГОСТ 16493–70 “Межгосударственный стандарт. Качество продукции. Статистический приемочный контроль по альтернативному признаку. Случай недопустимости дефектных изделий в выборке”, согласно которому, достаточно обеспечивать репрезентативную выборку из 25 экземпляров лазеров.

По результатам проведенных авторами исследований 25 ЛДШК АТС-С200-100-980 при токе накачки 940 мА из контрольной партии установлены зависимости  $\tau/\tau_{\text{max}}(A_{\text{нач}})$ , которые представлены на рис. 3. Стоит отметить, что из контрольной партии было отбраковано 3 экземпляра ЛДШК, у которых мощность излучения после 200 ч наработки в реальном масштабе времени уменьшилась более чем на 10% от начальной мощности. Время наработки ЛДШК варьировалось от 2230 до 2400 ч. Было определено, что погрешность определения интегрального параметра  $A_{\text{нач}}$  составила 4.8%.

Анализ распада излучения в ЛДШК на отдельные нефазированные каналы генерации был проведен в работах [12–15]. В этих работах были подробно описаны причины такого распада и предложены способы аналитических и численных способов оценки количества каналов и ширины спектральных составляющих этих приборов.



**Рис. 3.** Зависимости  $\tau/\tau_{max}(A_{нач})$  ЛДШК из контрольной партии ( $\tau_{max} = 2400$  ч) при значении тока накачки 940 мА: сплошная линия – расчетная функция  $T = \sqrt[3]{A_{нач}}$ ; точки – результаты эксперимента.

Причиной разделения излучения на независимые каналы генерации оказывается воздействие нескольких факторов. Можно объяснить это явление следующим образом: для того, чтобы поле излучения в определенной части волновода, например, на краю активной области, могло быть связано по фазе с полем на другом краю этой области, волновому лучу необходимо несколько раз пробежать между зеркалами. Если длина когерентности меньше оптического пути такого пробега, то излучение разделяется на нефазированные каналы генерации. В ином случае распада излучения на каналы не будет. Это необходимое условие такого распада. Таким образом, это явление обусловлено, в первую очередь, малой длиной когерентности ЛД, которая составляет 2–6 см [16, 17], а также превышением порога генерации по всей площади контакта ( $W = 100$  мкм), а также в пределах всего контура усиления квантовой ямы (около 8 мэВ). Кроме того, на формирование канала влияет нелинейный эффект пространственной самофокусировки за счет зависимости рефракции от концентрации неравновесных носителей, и трансформации латерального профиля инверсии, что также было проанализировано в работах [12–14].

В работе [18] была получена связь между длиной продольной когерентности излучения  $L_{ког}$  и минимальной шириной когерентного канала  $w_0$  в латеральной плоскости ЛДШК. Наиболее близкий к экспериментальным данным [4, 7, 8, 11] результат получается при использовании модели

резонатора ЛД как планарного волновода, ограниченного плоскими зеркалами [18]:

$$w_0 = \sqrt{\frac{\lambda L_{ког}}{2\pi n_{эф0}}}, \quad (3)$$

где  $\lambda$  и  $L_{ког}$  – соответственно, длина волны и длина продольной когерентности излучения,  $n_{эф0}$  – эффективный показатель преломления фундаментальной латеральной моды. Учет самофокусировки излучения посредством нелинейной рефракции в этом случае позволяет рассмотреть в качестве модельного приближения локальный волновод с квадратичным профилем, и также оценить ширину установившегося канала генерации через длину когерентности.

Превышение порога генерации ЛД хотя бы на 10–15% означает, что усредненное по времени поле излучения должно присутствовать на всей ширине активной области  $W$ . Изменения интенсивности излучения по латеральной координате могут быть заметны только в пределах длины диффузии неравновесных носителей (примерно 5–15 мкм). Это обосновывает появление каналов, разделенных в пространстве при наличии ограниченной когерентности излучения. Также подразумевается сплошное заполнение спектральной линии усиления ЛД по всей ее ширине, где есть превышение порога генерации (см. рис. 2). Это объясняет разнесение каналов по спектру (отсутствие вырождения по частоте), что наблюдалось в эксперименте [7, 15], и определяет связь между заполнением каналами генерации как в пространственной, так и в спектральной областях. В пределах ограничений, накладываемых пространственной диффузией и внутризонной термализацией носителей, излучение должно заполнять соответствующие области относительно равномерно.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом показано, что для конкретизации срока службы ЛДШК его следует рассматривать как набор ОЛД с изменяющимся в процессе наработки числом излучающих элементов. При этом для каждого элемента можно использовать методику быстрого прогнозирования срока службы ОЛД по токовой зависимости интегрального параметра  $A_{нач}$  в начальный период эксплуатации лазера. В этом случае срок службы ЛДШК определяется по наименьшему из всей совокупности  $A_i$  значению этого параметра. Максимальный срок службы, равный 2400 часам, был определен в ходе ускоренных испытаний ЛДШК с наибольшим значением  $A_{нач} = 0.95$  из контрольной партии.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Богатов А.П., Дракин А.Е., Стратонников А.А., Кожьяев В.П. // Квант. электрон. 2000. Т. 30. № 5. С. 401.
2. Слипченко С.О., Бондарев А.Д., Винокуров Д.А. и др. // ФТП. 2009. Т. 43. № 1. С. 119.
3. Слипченко С.О., Винокуров Д.А., Пихтин Н.А. и др. // ФТП. 2004. Т. 38. № 12. С. 1477.
4. Лютецкий А.В., Пихтин Н.А., Фетисова Н.В. и др. // ФТП. 2009. Т. 43. № 12. С. 1646.
5. Жуков А.Е. Физика и технология полупроводниковых наноструктур. СПб.: Элмор. 2007. 304 с.
6. Воробьев Л., Софронов А., Фирсов Д. и др. // Фотоника. 2012. Т. 31. № 1. С. 20.
7. Близнюк В.В., Брит М.А., Гадаев И.С. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2015. Т. 79. № 12. С. 1666; *Bliznyuk V.V., Brit M.A., Gadaev I.S. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2015. V. 79. No. 12. P. 1458.
8. Близнюк В.В., Коваль О.И., Паршин В.А. и др. // Учен. зап. физ. фак-та МГУ. 2018. № 6. С. 1860501.
9. Близнюк В.В., Коваль О.И., Паршин В.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 11. С. 1504; *Bliznyuk V.V., Koval O.I., Parshin V.A. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. No. 11. P. 1367.
10. Близнюк В.В., Коваль О.И., Паршин В.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 2. С. 225; *Bliznyuk V.V., Koval O.I., Parshin V.A. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 2. P. 173.
11. Близнюк В.В., Паршин В.А., Ржанов А.Г., Тарасов А.Е. // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 85. № 2. С. 255; *Bliznyuk V.V., Parshin V.A., Rzhanov A.G., Tarasov A.E. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2021. V. 85. No. 2. P. 184.
12. Ржанов А.Г. // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 85. № 2. С. 250; *Rzhanov A.G.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2021. V. 85. No. 2. P. 180.
13. Ржанов А.Г. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 2. С. 220; *Rzhanov A.G.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 2. P. 169.
14. *Rzhanov A.G.* // EPJ Web Conf. 2019. V. 220. Art. No. 02013.
15. *Koval O.I., Rzhanov A.G., Solovyev G.A.* // Phys. Wave Phenom. 2013. V. 21. No. 4. P. 287.
16. <http://www.holography.ru/files/holmich.htm#top>.
17. Адамов А.А., Баранов М.С., Храмов В.Н. // Научн.-техн. вестн. ИТМО. 2018. Т. 18. № 3. С. 356.
18. Ржанов А.Г. // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 11. С. 1508; *Rzhanov A.G.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. No. 11. P. 1371.

## Specification of the service life of a high-power IR laser diode using the model of an autonomous generation channel

V. V. Bliznyuk<sup>a, \*</sup>, V. A. Parshin<sup>a</sup>, A. G. Rzhanov<sup>b</sup>, A. E. Tarasov<sup>a</sup>

<sup>a</sup> National Research University "Moscow Power Engineering Institute", Moscow, 111250 Russia

<sup>b</sup> Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

\*e-mail: 40595141@mail.ru

A method is proposed for estimating the service life of serial high-power laser diodes with a wide contact based on a 50-hour field study of a sample from a large batch of these devices and the spectrum of a particular device at the beginning of its operation. To approve the method, the decay of radiation in such lasers into separate non-phased generation channels is analyzed. In this case, laser diodes are represented as a set of single-mode emitters.

УДК 537.67

## СООТНОШЕНИЕ ТЕПЛОВОГО И ДИНАМИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЙ В СПИН-ИНЖЕКЦИОННОМ ТГц ИЗЛУЧАТЕЛЕ

© 2022 г. А. И. Панас<sup>1</sup>, С. Г. Чигарев<sup>2</sup> \*, Е. А. Вилков<sup>2</sup>,  
О. А. Бышевский-Конопко<sup>2</sup>, Д. Л. Загорский<sup>3</sup>, И. М. Долуденко<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Акционерное общество “Научно-производственное предприятие “Исток” имени Шокина”, Фрязино, Россия

<sup>2</sup>Фрязинский филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
“Института радиотехники и электроники имени В.А. Котельникова Российской академии наук”, Фрязино, Россия

<sup>3</sup>Федеральное государственное учреждение “Федеральный научно-исследовательский центр  
“Кристаллография и фотоника” Российской академии наук”, Москва, Россия

\*E-mail: chig50@mail.ru

Поступила в редакцию 14.02.2022 г.

После доработки 28.02.2022 г.

Принята к публикации 23.03.2022 г.

На примере работы спин-инжекционного ТГц излучателя установлена возможность “конкуренции” теплового и спин-инжекционного (динамического) излучений. Экспериментально показано, что увеличение интенсивности динамического излучения приводит к снижению интенсивности теплового. Это объясняется связью динамического излучения с косыми межзонными спин-флип переходами, сопровождающимися изменением импульса, а следовательно, и поглощением фононов.

DOI: 10.31857/S0367676522070249

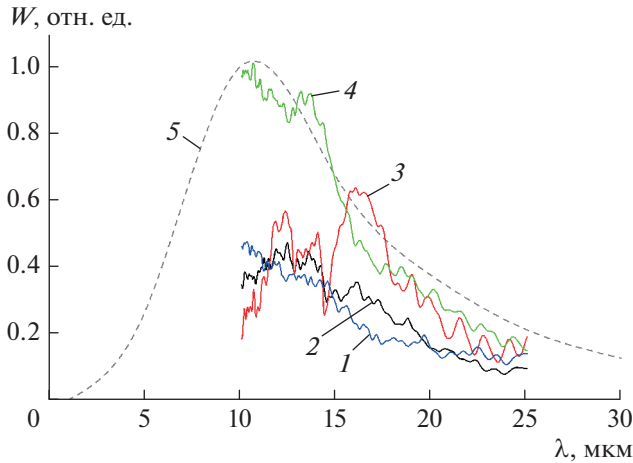
### ВВЕДЕНИЕ

Сегодня исследования процессов в устройствах спинтроники, таких, как микро- и нано-гетероструктурах из ферромагнитных (ФМ) и антиферромагнитных (АФМ) металлов (магнитных переходах), представляют интерес в связи с широкими возможностями их применения [1–3]. Так в работах [4–6] показано, что при протекании тока сквозь магнитный переход ФМ–ФМ может возникать ТГц излучение в силу спин-поляризации потока свободных электронов и его разделения по спиновым подзонам, приводящее к спин-флип переходам электронов между подзонами. Практически, на этой основе возможно создание ряда квантовых генераторов с токовой накачкой, что особенно актуально для ТГц диапазона. На сегодня в качестве одного из вариантов реализации этого принципа можно рассматривать ТГц излучатели, использующие механизм спиновой инжекции током в магнитных переходах [7–12].

В экспериментальных исследованиях действующих макетов спин-инжекционных излучателей регистрируемый сигнал наблюдается в диапазоне частот 7–30 ТГц, который частично совпадает с максимумом теплового излучения при температуре нагрева объекта до ~100°C. Так как в рабочем режиме через спин-инжекционный излучатель может протекать ток до 1 А, который нагревает

излучатель до этих температур, то в спектре излучения возможно одновременно регистрировать мощности теплового и динамического излучений. Естественно, что парциальный состав излучаемой мощности зависит от эффективности работы спин-инжекционного излучателя. В некоторых случаях [9], динамическое излучение составляет проценты от общей мощности излучения, в других случаях, при более эффективном источнике, тепловое излучение практически не регистрируется [11].

Некоторое подавление теплового излучения при работе спин-инжекционного излучателя можно объяснить природой динамического излучения, которая, как отмечалось в ряде наших работ [7, 12] определяется как прямыми, так и косыми квантовыми переходами, требующие поглощение фононов. Практически это означает отбор тепла от рабочего тела. Таким образом поглощение фононов может снижать тепловое действие тока, что, по нашему мнению, может снижать интенсивность теплового излучения и, как следствие, может приводить к конкуренции излучательных процессов, обусловленных динамической либо тепловой природой. Но это предположение требует дополнительных, подробных исследований. В данной работе отражены некоторые результаты этих исследований.

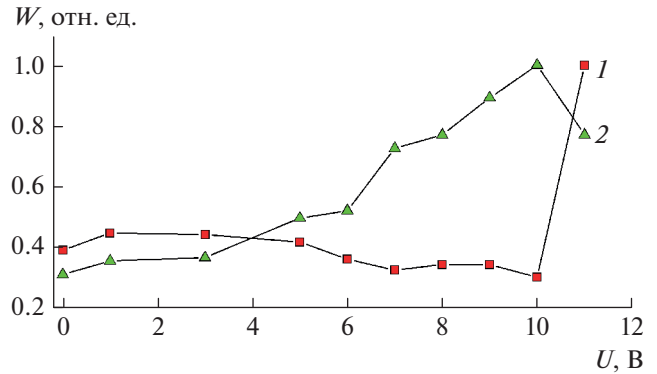


**Рис. 1.** Спектр регистрируемого сигнала при различных значениях тока. Кривая 1 –  $I = 10$  мА, 2 –  $I = 50$  мА, 3 –  $I = 85$  мА, 4 –  $I = 14$  мА (после работы излучателя), 5 – расчетная кривая Планка.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ НАБЛЮДЕНИЕ “КОНКУРЕНЦИИ” РЕЖИМОВ ИЗЛУЧЕНИЯ

Экспериментальное наблюдение проводилось на одном из наиболее эффективно работающих спин-инжекционных ТГц излучателей, построенном на базе массива нанопроволок [13]. Измерения проводились на спектро-анализаторе фирмы Bruker “Vertex 80 V”. На рис. 1 представлен спектр регистрируемого сигнала в диапазоне длин волн 10–25 мкм, измеренный при разных значениях тока.

В процессе работы излучателя стабилизируемое напряжение изменялось с шагом 1 В от 0 до 11 В. При напряжении 11 В работа излучателя прерывалась из-за скачкообразного увеличения его сопротивления, связанного с необратимыми структурными изменениями нанопроволок. При этом температура поверхности излучателя была  $\sim 80^\circ\text{C}$ . Согласно результатам, представленным на рис. 1, характер спектральных кривых имел две разновидности. До значения тока  $\sim 53$  мА, интенсивность сигнала в исследуемом диапазоне длин волн с уменьшением длины волны монотонно нарастала до максимального значения при  $\lambda \sim 10$  мкм. Такое поведение спектра соответствует характеру кривой Планка для излучения “горячего” тела. При значениях тока в диапазоне 53 мА (7 В)–85 мА (10 В) мощность излучения на уровне 3 дБ наблюдалась в диапазоне длин волн 15–17 мкм. При этом излучение на длинах волн, соответствующих максимуму теплового излучения на кривой Планка ( $\lambda \sim 10$  мкм), имело меньшие значения, чем на  $\lambda \sim 16$  мкм (см. кривую 3 на рис. 1). Пороговое значение тока, необходимого для возник-



**Рис. 2.** Зависимость интенсивности излучения в относительных величинах от напряжения на излучателе для разных значений длин волн. Кривая 1 соответствует  $\lambda = 10$  мкм (максимум кривой Планка для “горячего” тела), кривая 2 соответствует  $\lambda = 16$  мкм (максимум динамического излучения).

новения пиковой концентрации мощности, позволило нам сделать предположение о нетепловой, динамической природе излучения в этом диапазоне  $\lambda$ . В то же время при отсутствии динамического излучения (кривые 1, 2, 4) на  $\lambda \sim 10$  мкм наблюдался максимум излучения. После прекращения работы излучателя при напряжении 11 В динамическое излучение исчезало (значение тока 14 мА ниже пускового), и кривая спектра “горячего” излучателя (кривая 4) становится близкой расчетной кривой теплового излучения Планка (штриховая кривая 5 на рис. 1).

Более наглядно конкуренция режимов излучения видна на рис. 2, где представлены зависимости интенсивности излучения от напряжения, регистрируемые на двух различных длинах волн. Кривая 1 соответствует изменению интенсивности регистрируемого излучения на длине волны максимума теплового излучения, совпадающего с максимумом кривой Планка ( $\lambda = 10$  мкм), кривая 2 – максимуму динамического излучения ( $\lambda = 16$  мкм).

В качестве переменной величины здесь использовано напряжение, так как его значение на каждом шаге стабилизировалось, при этом ток мог изменяться в небольшом диапазоне значений вследствие некоторого разогрева массива нанопроволок. При напряжении 11 В из-за структурных изменений нанопроволок их сопротивление возросло и значение тока упало до 14 мА, при этом напряжение осталось неизменным. Таким образом, выбор напряжения в качестве переменной величины позволил получить сравнительно монотонно изменяющиеся зависимости интенсивности излучения от напряжения.

Анализируя характер изменения кривых интенсивностей теплового (кривая 1) и динамического (кривая 2) излучений, видим, что при включении излучателя ( $U = 1$  В) интенсивность излучения на обеих кривых увеличивается, что можно объяснить преобладанием тепловой компоненты, излучаемой на обеих длинах волн. Однако, по мере увеличения напряжения (рабочего тока), примерно со значения напряжения 3 В, интенсивность теплового излучения на  $\lambda = 10$  мкм начинает заметно уменьшаться, а динамического – нарастать. При этом отметим наличие двух участков нарастания мощности динамического излучения с ростом напряжения. Первый более пологий от  $U = 3$  до 6 В, и далее свыше  $U = 6$  В наблюдается более интенсивный рост мощности излучения. На основании этого можно говорить о наличии двух различных механизмов формирования динамического излучения при спиновой инжекции током, отличающихся эффективностью работы излучателя. Это подтверждает и сравнение результатов, представленных на обоих рисунках. Так если в диапазоне напряжений 3–6 В интенсивность динамического излучения мала и тепловое излучение преобладает (кривая 2 рис. 1), то при превышении 6 в (ток 55 мА) интенсивность динамического излучения резко возрастает, превышая интенсивность теплового излучения (кривая 3 рис. 1). Такой скачек динамического излучения, по нашему мнению, связан с возрастанием поглощения фононов. Однако этот феномен требует отдельного более детального исследования. При напряжении 11 В динамическое излучение исчезает (ток 14 мА ниже пускового значения), а тепловое скачком возрастает, приобретая характер близкий тепловой кривой Планка. В целом поведение кривых имеет зеркально противоположный характер: рост динамического излучения соответствует уменьшению теплового и наоборот. Именно такое поведение кривых позволило нам сделать предположение о конкуренции теплового и динамического излучений.

### ОБЪЯСНЕНИЕ НАБЛЮДАЕМОГО ЭФФЕКТА

Для объяснения процесса конкуренции теплового и динамического излучений прежде всего рассмотрим процесс формирования излучения при прохождении тока сквозь магнитный переход спин-инжекционного излучателя в терминах температурного поля. В нашем случае магнитный переход можно представить термодинамической системой с двумя степенями свободы. Одна из них связана со степенью нагретости излучателя и

количественно определяемая соотношением, получаемым из преобразования формулы Планка:

$$T_p = \frac{h\nu_p}{k_B \ln\left(A \frac{h\nu_p}{u} + 1\right)}. \quad (1)$$

Здесь  $h$  – постоянная Планка,  $\nu_p$  – частота теплового излучения,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $A = 8\pi\nu^2/c^2$ ,  $u$  – излучательная способность абсолютно черного тела. Другая степень свободы связана с парциальной неоднородностью спинового состояния магнитной системы и определяется соотношением для спиновой температуры [7]:

$$T_s = \frac{h\nu_s}{k_B \ln\left(\frac{1-P}{1+P}\right)}. \quad (2)$$

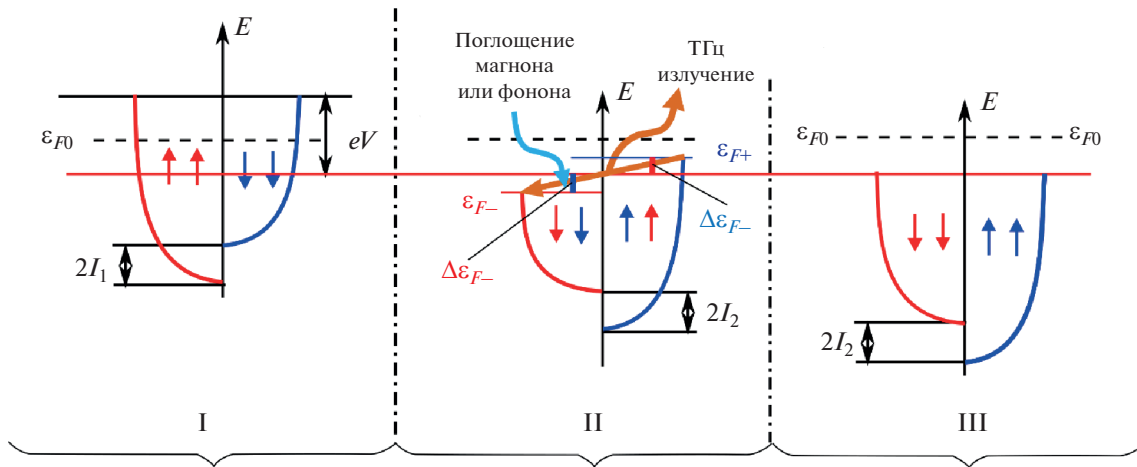
Здесь  $T_s$  – спиновая температура,  $\nu_s$  – частота, определяемая спиновой неоднородностью системы,  $P$  – спиновая поляризация.

Сравнивая соотношения (1) и (2), видим их качественную идентичность. В обоих случаях температура пропорциональна излучаемой энергии  $h\nu$  и обратно пропорциональна излучающей способности, определяемой в (1) и (2) величиной под натуральным логарифмом. В первом случае она связана с излучательной способностью  $u$  нагретого током излучателя, во втором случае – с возникновением спиновой некомпенсированности в магнитном переходе излучателя при спиновой инжекции током, определяемой спиновой поляризацией  $P$ . В обоих случаях источником энергии для изменения той или иной температур служит ток, пронизывающий магнитный переход. Единый источник энергии для рассматриваемых процессов порождает идею о возможной их связи при излучении в одном диапазоне частот  $\nu_p \sim \nu_s$ .

Рассмотрим подробнее, как спиновая поляризация может быть связана с нагревом излучателя. Так как теоретически процесс рассматривается при допущениях существенно упрощающих рассматриваемый процесс инжекции спинов, то приводимые ниже выводы следует считать качественной оценкой реального процесса.

Известно [6], что при пересечении границы слоев магнитного перехода током в рабочем слое на расстоянии спиновой релаксации  $l = \sqrt{D\tau} \sim 30$  нм от границы раздела происходит изменение спиновой концентрации  $P$ , описываемой уравнением

$$\frac{d^2P}{dx^2} - \frac{j}{j_D l} \frac{dP}{dx} - \frac{P - P_2}{l^2} = 0. \quad (3)$$



**Рис. 3.** Схема электронных энергетических зон и квазиуровней Ферми: I – в первом ферромагнетике, II – для неравновесных электронов во втором ферромагнетике, III – для равновесных электронов во втором ферромагнетике вне области инжекции.

Уравнение (3) получено с учетом условия сохранения электрического заряда,  $\vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0$  [7], а так же в предположении, что в обоих спиновых подзонах носители тока имеют одинаковые подвижности  $\mu_- = \mu_+ = \mu$  и коэффициенты диффузии  $D_- = D_+ = D$ . Здесь и далее  $\tau$  – время релаксации спинов,  $j_D = enD/l = enl/\tau$  – плотность тока диффузии электронов,  $n$  – концентрация электронов в металле,  $P_2$  – равновесная спиновая поляризация рабочей области (ферромагнетик, в который инжектируются спин-поляризованные электроны),  $P$  – неравновесная спиновая поляризация рабочей области.

Процесс, описываемый уравнением (3), схематично изображен на рис. 3 для случая с противоположно направленными намагниченностями слоев рассмотренный ранее в [13]. Согласно этому рассмотрению под действием напряжения внешнего источника  $V$ , прикладываемого к магнитному переходу, сквозь него протекает спин-поляризованный ток  $I$ , приводящий к возникновению излучения. На рис. 3 представлены три зоны: I зона – ферромагнитный инжектор, в котором электроны разделены по спиновым энергетическим подзонам и находятся в состоянии спинового равновесия так, что большая их часть имеет спины, ориентированные параллельно намагниченности инжектора (мажорные электроны), а меньшее часть – антипараллельно (минорные электроны). Подзоны имеют общий равновесный уровень Ферми, а дно подзон раздвинуто по энергии на величину, пропорцио-

нальную обменной энергии  $I_1 = \mu_B \alpha_{sd1} M_1$ . Зона II – рабочая область, ФМ или АФМ с иными, чем у инжектора, магнитными характеристиками. В этой зоне электроны находятся в неравновесном спиновом состоянии, так как в силу противоположной направленности намагниченности слоев и сохранению спинового состояния системы мажорные электроны инжектора становятся в рабочей области минорными и наоборот. Возникают квазиуровни Ферми  $\epsilon_{F\pm}$ , а расщепление дна подзон изменяется пропорционально изменению обменной энергии  $I_2$ . Под действием внешних факторов происходят межзонные переходы неравновесных электронов с переворотом спина и возможным излучением кванта энергии. Зона III – область, где после релаксации неравновесных спинов устанавливается равновесное спиновое состояние.

Подробное решение уравнения (3) приведено в [8]. Полученное соотношение определяет отклонение спиновой поляризации от равновесной  $\Delta P = P - P_2$ , где  $P$  при  $j/j_D \ll 1$  можно представить в виде:

$$P(x) = P_2 + \frac{P_1 \cos \varphi - P_2}{j_D} j \exp(-x/l). \quad (4)$$

Здесь  $P_1$  – равновесная спиновая поляризация инжектора,  $\varphi$  – угол между намагниченностями слоев,  $j$  – плотность тока,  $x$  – координата распространения тока.



Это соотношение позволяет описать энергетический процесс в магнитном переходе как [8]:

$$\begin{aligned}
 h\nu &= (\Delta\varepsilon_{F_+} + \Delta\varepsilon_{F_-}) = \\
 &= (\varepsilon_{F_+} - \varepsilon_{0F_+}) - (\varepsilon_{F_-} - \varepsilon_{0F_-}) = \\
 &= \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} \left( \left( \frac{1-P}{2} \right)^{2/3} - \left( \frac{1+P}{2} \right)^{2/3} - \right. \\
 &\quad \left. - \left( \left( \frac{1-P_2}{2} \right)^{2/3} - \left( \frac{1+P_2}{2} \right)^{2/3} \right) \right) = \\
 &= (\varepsilon_{F_+} - \varepsilon_{F_-}) + 2I_2.
 \end{aligned}
 \tag{5}$$

Согласно (5) спин-инжекционный механизм излучения в рамках принимаемого нами параболического приближения  $\varepsilon = p^2/2m$  определяется двумя качественно различными процессами. Так, часть электронов изменяет свою энергию с сохранением импульса. При этом межзонный спин-флип переход электронов связан с обменной энергией  $2I_2$ , т.е. мы имеем прямые квантовые переходы. Другая часть электронов изменяет свою энергию в пределах  $(\varepsilon_{F_+} - \varepsilon_{F_-})$  с изменением импульса, то есть имеют место косые квантовые переходы, при которых необходим отбор энергии от среды при поглощении фонона или магнона. Этот процесс может частично поглощать тепло, что отражено на рис. 1 и 2.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования спин-инжекционного излучателя показали присутствие в спектре его излучения двух компонент, связанных как с нагревом излучателя током (тепловое излучение), так и излучение, имеющее нетепловую природу, связываемую нами со спиновой инжекцией током (динамическое излучение). Так как динамическое излучение частично определяется косыми квантовыми переходами, требующими поглощения третьей частицы, фонона, то оно может приводить к некоторому уменьшению нагрева излучателя током. Тем самым возможно уменьшение интенсивности теплового излучения при работе спин-инжекционного излучателя, что можно представить как конкуренцию двух разновидностей излучения.

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 19-29-03015-мк, № 20-07-00349-а). Частично работа выполнена в рамках темы государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника РАН”, частично – в рамках темы государственного задания ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baltz V., Manchon A., Tsoi M. et al. // Rev. Mod. Phys. 2018. V. 90. No. 1. Art. No. 015005.
2. Dhillon S.S., Vitiello M.S., Linfield E.H. et al. // J. Phys. D. 2017. V. 50. No. 4. Art. No. 043001.
3. Hellman F., Hoffmann A., Tserkovnyak Y. et al. // Rev. Mod. Phys. 2017. V. 89. No. 2. Art. No. 025006.
4. Kadigrobov A., Ivanov Z., Claesson T. et al. // Europhys. Lett. 2004. V. 67. No. 6. P. 948.
5. Kadigrobov A.M., Shekhter R.I., Jonson M. // Low Temp. Phys. 2012. V. 38. No. 12. P. 1133.
6. Kadigrobov A.M., Shekhter R.I., Kulinich S.I. et al. // New J. Phys. 2011. V. 13. No. 2. Art. No. 023007.
7. Гуляев Ю.В., Зильберман П.Е., Эпштейн Э.М., Элюот Р.Д. // Радиотехн. и электрон. 2003. Т. 48. № 9. С. 1030; Gulyaev Yu.V., Zil'berman P.E., Epshtein E.M., Elliott R.J. // J. Commun. Technol. Electron. 2003. V. 48. No. 9. P. 942.
8. Гуляев Ю.В., Зильберман П.Е., Крикунов А.И. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2007. Т. 85. № 3. С. 192; Gulyaev Yu.V., Zil'berman P.E., Krikunov A.I. et al. // JETP Lett. 2007. V. 85. No. 3. P. 160.
9. Гуляев Ю.В., Зильберман П.Е., Чигарёв С.Г., Эпштейн Э.М. // Радиотехн. и электрон. 2010. Т. 55. № 10. С. 1211; Gulayev Yu.V., Zilberman P.E., Chigarev S.G., Epshtein E.M. // J. Commun. Technol. Electron. 2010. V. 55. No. 10. P. 1132.
10. Чигарёв С.Г., Маликов И.В., Михайлов Г.М. // Радиотехн. и электрон. 2013. Т. 58. № 3. С. 270; Chigarev S.G., Malikov I.V., Mikhailov G.M. // J. Commun. Technol. Electron. 2013. V. 58. No. 3. P. 238.
11. Вилков Е.А., Дюжиков И.Н., Зайцев-Зотов С.В. и др. // Радиотехн. и электрон. 2018. Т. 63. № 9. С. 953; Vilkov E.A., Dyuzhikov I.N., Zaitsev-Zotov S.V. et al. // J. Commun. Technol. Electron. 2018. V. 63. No. 9. P. 1015.
12. Гуляев Ю.В., Зильберман П.Е., Чигарев С.Г. // Радиотехн. и электрон. 2015. Т. 60. № 5. С. 441; Gulyaev Yu.V., Zil'berman P.E., Chigarev S.G. // J. Commun. Technol. Electron. 2015. V. 60. No. 5. P. 411.
13. Вилков Е.А., Михайлов Г.М., Чигарев С.Г. и др. // Радиотехн. и электрон. 2016. Т. 61. № 9. С. 844; Vilkov E.A., Mikhailov G.M., Chigarev S.G. et al. // J. Commun. Technol. Electron. 2016. V. 61. No. 9. P. 995.
14. Гуляев Ю.В., Чигарев С.Г., Панас А.И. и др. // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. № 6. С. 27; Gulyaev Yu.V., Chigarev S.G., Panas A.I. et al. // Tech. Phys. Lett. 2019. V. 45. No. 3. P. 271.

**The ratio of thermal and dynamic radiation in a spin-injection THz emitter**

**A. I. Panas<sup>a</sup>, S. G. Chigarev<sup>b,\*</sup>, E. A. Vilkov<sup>b</sup>, O. A. Byshevski-Konopko<sup>b</sup>,  
D. L. Zagorskiy<sup>c</sup>, I. M. Doludenko<sup>c</sup>**

<sup>a</sup> *Shokin ISTOK Research and Production Enterprise, Fryazino, 141190 Russia*

<sup>b</sup> *Kotel'nikov Institute of Radio Engineering and Electronics of the Russian Academy of Sciences,  
Fryazino Branch, Fryazino, 141190 Russia*

<sup>c</sup> *Federal Research Center "Crystallography and Photonics" of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119333 Russia  
\*e-mail: chig50@mail.ru*

The possibility of "competition" of thermal and spin-injection (dynamic) radiation is established by the example of spin-injection THz emitter operation. It is shown experimentally that increasing the intensity of dynamic radiation leads to decreasing the intensity of thermal radiation. This is explained by the connection of dynamic radiation with beveled interband spin-flip transitions, accompanied by a change in momentum, and hence phonons absorption.

УДК 534.6.08

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФАЗОВЫХ МАСОК ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ТРЕБУЕМОГО ПРОСТРАНСТВЕННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ПОЛЯ

© 2022 г. Д. А. Николаев<sup>1</sup>, \*, С. А. Петросян<sup>1</sup>, С. А. Цысарь<sup>1</sup>,  
П. Б. Росницкий<sup>1</sup>, О. А. Сапожников<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
“Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”, физический факультет, Москва, Россия

\*E-mail: da.nikolaev@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 14.02.2022 г.

После доработки 28.02.2022 г.

Принята к публикации 23.03.2022 г.

Развит способ создания требуемого распределения ультразвукового поля мегагерцового диапазона частот в жидкости за счет комбинирования одноэлементного пьезоэлектрического излучателя с расположенной перед ним системой из двух профилированных твердотельных пластин (фазовых масок). Исследована возможность создания фазовых масок, позволяющих управлять пространственным распределением акустического поля за счет изменения частоты излучения.

DOI: 10.31857/S0367676522070237

### ВВЕДЕНИЕ

Во многих приложениях акустических волн необходимо управлять пространственно-временным распределением волнового поля [1–3]. Для этого могут быть использованы многоэлементные излучатели, в которых каждый элемент работает независимо от остальных. В некоторых задачах для создания акустического поля может потребоваться большое их количество. Многоэлементные устройства сложны в изготовлении и управлении; кроме того, в процессе эксплуатации в большинстве случаев нет возможности контролировать работоспособность каждого излучающего канала [4]. В силу ряда технических ограничений реальные устройства к настоящему моменту имеют порядка 100–1000 элементов. Для создания сложного пространственного распределения поля даже этого количества может быть недостаточно. Кроме того, существующие многоканальные устройства не всегда доступны в силу их дороговизны.

Альтернативой многоэлементным излучателям могут служить фазовые маски – неоднородные по толщине пластины, которые позволяют заданным образом изменять распределение фазы проходящей через них волны и тем самым получать необходимое распределение поля в пространстве [5]. Такое управление фазой возможно

за счет различия скоростей звука в окружающей среде и в материале пластины.

Отметим, что с помощью одной фазовой маски можно модулировать лишь фазу волны (отсюда и название) – амплитуда волны при этом меняется слабо. Между тем, для создания требуемого пространственного распределения поля необходимо управлять не только фазой, но и амплитудой акустического поля. Нужно пространственное распределение амплитуды и фазы может быть получено посредством использования двух отстоящих друг от друга фазовых масок в виде профилированных пластин [6] за счет фазовой модуляции на обеих из них. Выбором профиля пластин и расстояния между ними можно подобрать условие, при котором ближняя из них к излучателю создает требуемое распределение амплитуды давления на поверхности второй маски, которая, в свою очередь, создает необходимую фазовую модуляцию для окончательного формирования заданного распределения амплитуды и фазы в пространстве.

Фазовые маски могут быть изготовлены, например, из фотополимерной смолы посредством 3D печати методом лазерной стереолитографии с точностью до 0.1 мм.

В работе реализован алгоритм расчета профиля толщины двух твердотельных пластин, которые в комбинации друг с другом дают возможность

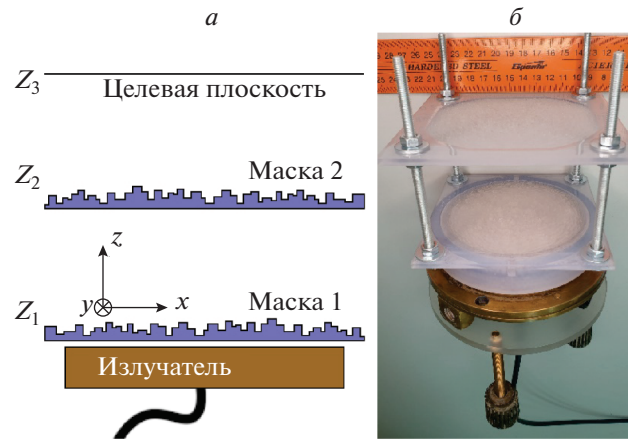


Рис. 1. Геометрия задачи (а), экспериментальный образец (б).

формировать заданное распределение акустического давления в поперечной плоскости на фиксированном расстоянии от излучателя (рис. 1а). Исследовано влияние неоднородности колебательной скорости поверхности излучателя на качество модуляции поля указанным набором из двух фазовых масок. На основе полученных результатов был изготовлен экспериментальный образец конструкции из двух профилированных пластин (рис. 1б). Проведено исследование возможности создания многочастотной фазовой маски, с помощью которой заданные распределения амплитуды давления в целевой плоскости реализуются на нескольких частотах.

### РАСЧЕТ ФАЗОВЫХ МАСОК

Фазовая задержка прошедшей волны определяется не только толщиной, но и акустическими свойствами материала пластин и иммерсионной жидкости, в качестве которой в работе использовалась вода. Ее скорость звука и плотность при рабочей температуре 22°C составляет 1491 м/с и 998 кг/м<sup>3</sup>, соответственно. Имея в виду использование фотополимерной смолы для решения рассматриваемой задачи, было проведено предварительное измерение акустических параметров указанного материала. Скорость звука определялась по измерению времени прохождения ультразвукового импульса с частотой заполнения 1 МГц через плоскопараллельный образец известной толщины, и оказалась равной  $2509 \pm 10$  м/с. Измеренная плотность материала составила  $1198 \pm 1$  кг/м<sup>3</sup>.

Рассмотрим задачу в следующей постановке. С использованием плоского излучателя и фазовых масок требуется создать распределение интенсивности, например, в виде буквы “П” в целевой плоскости, параллельной поверхности излучате-

ля на некотором удалении от него (рис. 1а). Основным ограничением на точность создаваемого пространственного распределения акустического поля является дифракционный предел, поэтому характерный масштаб неоднородности предопределенного поля должен превышать длину волны в воде. Для расчета системы масок в настоящей работе использовался двухэтапный (I, II) подход. Сначала (I) в приближении фазового экрана, при котором маска считается бесконечно тонкой и не изменяющей амплитуду волны, осуществлялась итерационная процедура расчета требуемых фазовых сдвигов в плоскостях расположения масок. Далее (II) проводился расчет поля без указанного приближения, и определялся требуемый профиль пластин. Для итерационной процедуры первого этапа использовалась следующая последовательность действий:

1) Исходя из фиксированного распределения интенсивности в плоскости на расстоянии  $Z_3$  от излучателя (рис. 1а) задаются значения действительной амплитуды давления. Фаза волны выбирается произвольно, для определенности приравняем ее нулю. При больших волновых размерах системы достаточно учитывать только распространяющиеся волны, поэтому распределение комплексной амплитуды будем задавать в узлах квадратной сетки с шагом  $\Delta_{xy} = c_w / (2f)$ , где  $f$  – частота излучения,  $c_w$  – скорость звука в воде. Выбранный шаг составляет половину длины волны в среде и определяет разрешение, с которым будет рассчитана фазовая маска.

2) С плоскости  $Z_3$  на  $Z_2$  методом углового спектра [7] с использованием пропагатора обратного распространения рассчитывается комплексная амплитуда давления.

3) В соответствии с приближением фазового экрана рассчитанное на  $Z_2$  поле модифицируется, но лишь в отношении фазы, которая задается случайным образом в диапазоне  $(-\pi, \pi)$  для старта итерационного процесса на следующем шаге.

4) Исходя из модифицированного поля в плоскости  $Z_2$  делается следующий шаг в направлении излучателя: методом углового спектра рассчитывается комплексная амплитуда давления в плоскости  $Z_1$ , где расположена первая фазовая маска.

5) На плоскости  $Z_1$  фиксируется фаза акустического давления, а распределение амплитуды заменяется на заданное вдоль поверхности излучателя, что справедливо для маски, полностью прилегающей к поверхности преобразователя. В качестве первого приближения используем поршневую модель.

6) С плоскости  $Z_1$  также методом углового спектра, но с пропагатором прямого распространения, рассчитывается давление на  $Z_2$ . Полученное фазовое распределение используется для дальнейшего итерационного процесса вместо заданного исходно на шаге 3.

7) Пункты 4–6 повторяются до схождения суммы поточечного среднеквадратичного отклонения значений амплитуды давления, рассчитываемой на плоскости  $Z_2$ , от результата, полученного на шаге 2. Критерием прерывания итерационного процесса является остановка убывания разности с выходом на константу. Для случая, представленного в настоящей работе, было достаточно около 1000 итераций.

Таким образом определяются необходимые фазовые распределения за плоскостью  $Z_1$  и перед  $Z_2$ . Напомним, что перед  $Z_1$  она задается полем на поверхности излучателя, а за  $Z_2$  рассчитывается исходя из целевого поля на шаге 2. Необходимые фазовые задержки для обеих масок  $\Delta\varphi(x, y)$  определяются разностью фаз поля на входе и выходе каждой плоскости, что позволяет рассчитать профиль каждой маски  $z(x, y)$  в узлах координатной сетки по формуле:

$$z(x, y) = \frac{\Delta\varphi(x, y) - k_w Z_{max}}{k_m - k_w}, \quad (1)$$

где  $k_w = \omega/c_w$ ,  $k_m = \omega/c_m$  – волновые числа в воде и в материале маски, соответственно,  $Z_{max}$  – ее максимальная толщина.

На втором этапе без использования приближения фазового экрана проводилось моделирование прохождения волны с поверхности излучателя на  $Z_2$  через первую маску с учетом ее профиля, найденного после первого этапа по формуле (1).

Расчет поля осуществлялся с помощью программного пакета k-Wave MATLAB Toolbox с открытым исходным кодом [8], который основан на псевдоспектральном методе и позволяет проводить моделирование распространения акустической волны через среду с неоднородными скоростью звука, плотностью и поглощением. В результате такой процедуры уточнялась требуемая фазовая задержка в плоскости второй маски и определялась ее толщина по формуле (1). Далее с помощью того же пакета рассчитывалось прохождение волны через вторую маску на целевую поверхность  $Z_3$ .

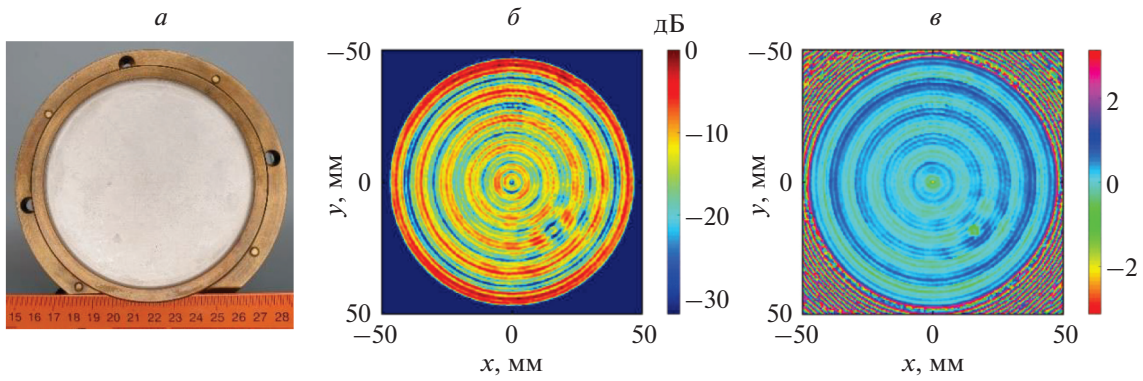
### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕОДНОРОДНОСТИ КОЛЕБАНИЯ ИЗЛУЧАТЕЛЯ

Обычно расчет фазовых масок проводится с использованием поршневого приближения работы излучателя [6, 9], что не выполняется для реальных преобразователей [10, 11].

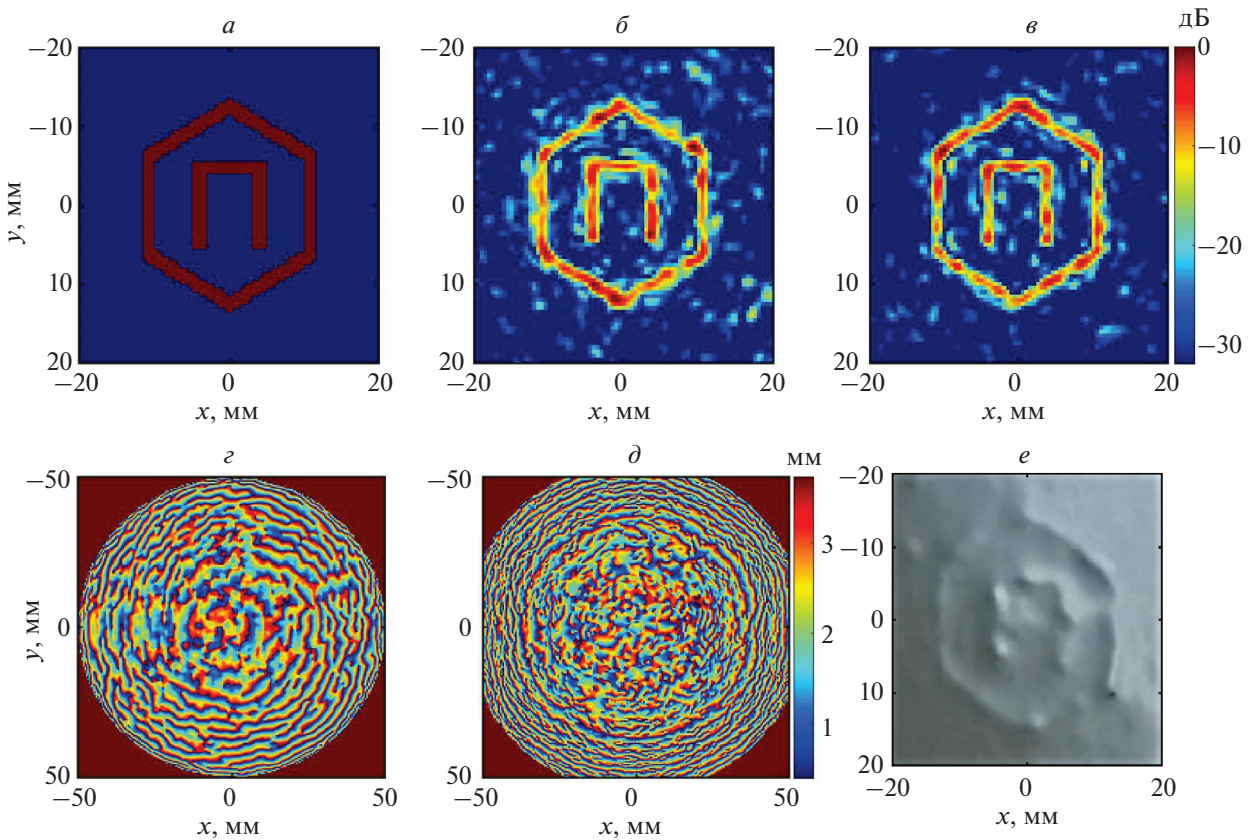
Задачу определения колебательной скорости поверхности помогает решить метод импульсной акустической голографии [12–14], активно развивающийся в последние годы. Данный способ позволяет рассчитать пространственные распределения давления и колебательной скорости, в том числе на поверхности излучателя. В настоящей работе для учета реальной пространственной структуры поля было проведено измерение голограммы преобразователя диаметром 93.5 мм и резонансной частотой 1.12 МГц (рис. 2а) с помощью капсульного гидрофона с диаметром чувствительного элемента 200 мкм (HGL-0200, Onda, США), перемещаемого системой микропозиционирования (UMS-3, Precision Acoustics, Великобритания). Получены распределения амплитуды и фазы нормальной компоненты колебательной скорости на поверхности излучателя, представленные на рис. 2б и 2в соответственно.

Видно, что распределения амплитуды и фазы нормальной компоненты колебательной скорости на поверхности излучателя сильно неоднородны. Концентрическая структура вызвана суперпозицией мод Лэмба [11]. Кольца с большей по сравнению с окружающими участками скоростью соответствуют местам пучностей стоячих волн, где излучение в воду происходит наиболее эффективно.

Для сравнения результатов метода с использованием поршневого приближения и с учетом реального распределения поля излучателя был проведен расчет набора масок для создания в целевой плоскости  $Z_3$  заданного распределения в виде буквы “П” (рис. 3а). На рис. 3б показана получен-



**Рис. 2.** Пьезокерамический излучатель (а). Определенные методом акустической голографии на его поверхности нормированная амплитуда (б) и фаза (в) нормальной компоненты колебательной скорости при работе в воде.



**Рис. 3.** Заданное распределение амплитуды давления в целевой плоскости (а). Результат расчета масок в поршневом приближении работы излучателя (б), с учетом измеренной голограммы (в). Профиль рассчитанных масок на расстоянии  $Z_1$  (г) и  $Z_2$  (д). Рельеф поверхности воды при совпадении целевой плоскости и поверхности воды (е).

ная на  $Z_3$  амплитуда давления с использованием приближения равномерного колебания преобразователя, а на рис. 3в — с учетом его реальной колебательной скорости. Заметно, что во втором

случае (рис. 3в) рассчитанное пространственное распределение давления на  $Z_3$  является более близким к заданному распределению (рис. 3а) с менее выраженными спеклами излучения. Отме-

тим также, что различие между этими подходами относительно мало, и для определенных приложений можно ограничиться поршневым приближением при расчете акустических масок.

Для экспериментальной иллюстрации были напечатаны фазовые маски (рис. 1б), рассчитанные с учетом реальной колебательной скорости поверхности излучателя. Профили первой и второй пластин показаны соответственно на рис. 3г и 3д. Печать деталей проведена из материала Accura 60 на работающем по технологии SLA 3D принтере Prox 800. На рис. 3е продемонстрирован рельеф поверхности воды, проявляющийся под действием радиационной силы акустического излучения. Маски с излучателем были выставлены параллельно целевой плоскости, которая совпадала с поверхностью воды. Выпуклости рельефа соответствуют высокому значению амплитуды акустического давления.

### МНОГОЧАСТОТНАЯ МОДУЛЯЦИЯ ПОЛЯ

Изготовленная описанным способом конструкция из двух фазовых пластин позволяет изменять акустическое поле заданным образом только на одной частоте, что ограничивает их практическое применение. В настоящем разделе предложен способ многочастотной модуляции путем деления фазовой маски на области, каждая из которых рассчитана на определенную частоту.

В случае, если целевое распределение давления достаточно компактно в сравнении с размером излучателя, но при этом значительно превышает длину волны в среде, то после распространения акустический пучок на плоскости второй (дальней от преобразователя) маски также будет иметь небольшой поперечный размер. Следовательно, для эффективной модуляции на нескольких частотах следует направить акустические пучки с целевой плоскости на различные участки плоскости  $Z_2$  (подбирая фазу на шаге 1), которые будут формировать требуемое распределение поля на заданных частотах. При этом области на обеих масках удобно выбирать аналогичными по форме и расположению, тогда соответствующий участок излучателя под первой маской будет эффективно задействован для создания заданного распределения давления в целевой плоскости. Алгоритм подбора фазовых сдвигов и толщины масок для каждой частоты аналогичен пунктам 3–7 описанного выше алгоритма.

Частоты, на которые настраивается каждая область маски в рамках полосы работы преобразователя, следует выбирать достаточно отдаленными друг от друга для того, чтобы остальные участки вносили как можно более однородное

возмущение акустического поля в целевое распределение. Необходимо также учитывать, что при разбиении маски на большее количество элементов энергия акустического поля, задействованная для модуляции на конкретной частоте, уменьшается. Из-за этого результирующее распределение давления в целевой плоскости будет в большей степени отклоняться от заданного.

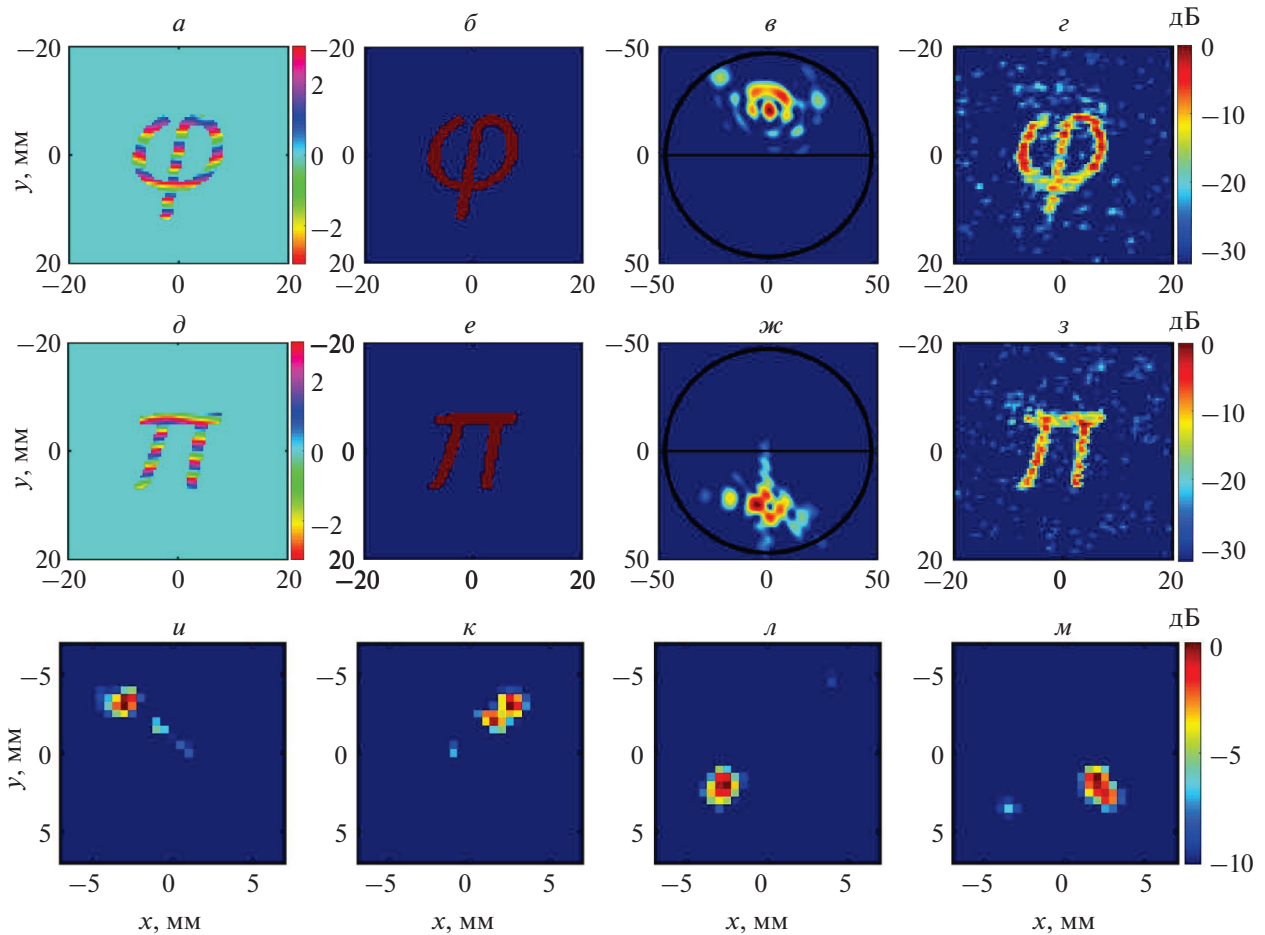
Для проверки работы системы в многочастотном режиме сначала был проведен расчет двух распределений поля в виде символов  $\varphi$  и  $\pi$  (рис. 4б и 4е) при 1.12 и 1.3 МГц, соответственно. Акустическая маска была разделена на две половины. Фаза в целевой плоскости (рис. 4а и 4д) на шаге 1 была подобрана таким образом, чтобы пучок был максимально сфокусирован в центр своей области маски (рис. 4в и 4ж). Части, ответственные за модуляцию на своей частоте, объединялись после вычислений. Далее через комбинированную маску проводился расчет распространения волны, результат которого показан на рис. 4г и 4з.

Аналогичным образом были получены фазовые маски с четырехчастотной модуляцией в диапазоне 1–1.3 МГц с шагом 0.1 МГц. В качестве целевого распределения выбирались четыре круга диаметром 1.5 мм, центры которых располагались в вершинах квадрата со стороной 4.5 мм. За фокусировку в центр каждого круга отвечала четверть маски. Результат расчета показывает, что управление положением фокуса представленной системы можно осуществлять только за счет переключения частоты сигнала, подаваемого на излучатель (рис. 4и, 4к, 4л и 4м).

Совершенствуя технологию расчета фазовых масок, можно обеспечить фокусировку поля в большем количестве точек. Таким образом, при переключении частоты в определенном диапазоне данная система будет работать как двумерная антенная решетка, позволяя сканировать область пространства без механических перемещений одноэлементного излучателя.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен способ создания необходимого пространственного распределения поля в плоскости с помощью системы из двух фазовых масок. Показано, что использование реальной колебательной скорости поверхности излучателя для расчета фазовых масок улучшает качество целевого распределения акустического давления, что может быть существенно для некоторых приложений. Продемонстрировано, что предлагаемый подход позволяет управлять пространственным распределением поля путем изменения частоты сигнала.



**Рис. 4.** Первый ряд: расчет для акустической волны частотой 1.12 МГц, второй ряд — для частоты 1.3 МГц. Фаза (а, д) и амплитуда (б, е) целевого распределения. Поле на поверхности второй маски (в, ж). Полученное распределение на целевой плоскости (г, з). Третий ряд: четырехчастотный режим работы системы для перемещения фокуса на частотах 1 (и), 1.1 (к), 1.2 (л), 1.3 МГц (м).

Исследование выполнено при поддержке Политехнического музея г. Москвы, Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-32-90022) и Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета “Фотонные и квантовые технологии. Цифровая медицина”.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Parfenov V.A., Koudan E.V., Krokhmal A.A. et al. // Adv. Health. Mater. 2020. Art. No. 2000721.
2. Lee J., Lee C., Shung K.K. // IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control. 2010. V. 57. No. 10. P. 2305.
3. Baresch D., Garbin V. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 2020. V. 117. No. 27. Art. No. 15490.
4. Цысарь С.А., Николаев Д.А., Сапожников О.А. // Акуст. журн. 2021. Т. 67. № 3. С. 1.
5. Lalonde R.J., Worthington A., Hunt J.W. // IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control. 1993. V. 40. No. 5. P. 592.
6. Brown M.D. // Appl. Phys. Lett. 2019. V. 115. Art. No. 053701.
7. Николаев Д.А., Цысарь С.А., Сапожников О.А. // Изв. РАН Сер. физ. 2021. Т. 85. № 6. С. 854; Nikolaev D.A., Tsysar S.A., Sapozhnikov O.A. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2021. V. 85. No. 6. P. 658.
8. Treeby B.E., Jaros J., Rohrbach D. et al. // Proc. IUS Int. Ultrason. Symp. (Chicago, 2014). P. 146.
9. Jun Zhang, Yang Yang, Benpeng Zhu et al. // Appl. Phys. Lett. 2018. V. 113. Art. No. 243502.
10. Canney M.S., Bailey M.R., Crum L.A. et al. // J. Acoust. Soc. Amer. 2008. V. 124. No. 4. P. 2406.
11. Cathignol D., Sapozhnikov O.A., Zhang J. // J. Acoust. Soc. Amer. 1997. V. 101. No. 3. P. 1286.



12. Sapozhnikov O.A., Tsysar S.A., Khokhlova V.A. et al. // J. Acoust. Soc. Amer. 2015. V. 138. No. 3. P. 1515.
13. Nikolaev D.A., Tsysar S.A., Khokhlova V.A. et al. // J. Acoust. Soc. Amer. 2021. V. 149. No. 1. P. 386.
14. Петросян С.А., Николаев Д.А., Цысарь С.А. и др. // Изв. РАН Сер. физ. 2021. Т. 85. № 6. С. 842; Petrosyan S.A., Nikolaev D.A., Tsysar S.A. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2021. V. 85. No. 6. P. 647.

## Using phase masks to control the structure of the ultrasound field

D. A. Nikolaev<sup>a, \*</sup>, S. A. Petrosyan<sup>a</sup>, S. A. Tsysar<sup>a</sup>, P. B. Rosnitsky<sup>a</sup>, O. A. Sapozhnikov<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics, Moscow, 119991 Russia

\*e-mail: da.nikolaev@physics.msu.ru

A method for creating the required distribution of an ultrasound field in the megahertz frequency range in a liquid by combining a system of two profiled solid-state plates (phase masks) located in front of a single-element piezoelectric transducer has been studied. The possibility of creating phase masks to control the spatial distribution of the acoustic field by changing the radiation frequency has been investigated.

УДК 532.5.07:544.722.2

## ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ МАЛОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НА ГЕНЕРАЦИЮ ВЕТРОВЫХ ВОЛН

© 2022 г. О. Н. Мельникова<sup>1</sup>, \*, Ю. Ю. Плаксина<sup>1</sup>, А. В. Уваров<sup>1</sup>,  
Д. А. Агапова<sup>1</sup>, Д. И. Ильиных<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
“Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”, физический факультет, Москва, Россия

\*E-mail: olamel@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.02.2022 г.

После доработки 28.02.2022 г.

Принята к публикации 23.03.2022 г.

Рассмотрена одна из фундаментальных проблем теории генерации ветровых волн — существование разброса значений критической скорости ветра, при которой возникают устойчивые ветровые волны, крутизна которых растет вдоль разгона. Экспериментально показано, что одной из причин разброса значений критической скорости ветра, является наличие пленки примесей малой концентрации на поверхности воды.

DOI: 10.31857/S0367676522070213

### ВВЕДЕНИЕ

Одной из фундаментальных проблем теории генерации ветровых волн, до сих пор не имеющих решения [1], является определение критической скорости ветра, при которой возникают устойчивые волны, амплитуда которых растет вдоль разгона. Ряд работ расширяют границы проблемы и исследуют генерацию малых колебаний водной поверхности длиной порядка микрона, которые фиксируются только в зоне генерации и не становятся устойчивыми волнами [2–4]. Многочисленные натурные наблюдения и лабораторные эксперименты дают широкий диапазон значений критической скорости ветра, при которой формируются устойчивые волны:  $2 < u < 3 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ . В этом диапазоне скорости ветра формируются волны длиной  $\lambda \approx 3\text{--}6 \text{ см}$  [4]. Существующие модели генерации ветровых волн [2–6]) не могут объяснить такой разброс критических значений, так как в рамках этих моделей решается линейная задача на устойчивость течения со сдвигом скорости и устанавливается только потеря устойчивости, но не параметры устойчивых возмущений.

Одной из возможных причин смещения границы генерации при одинаковых фиксированных динамических параметрах потоков может быть состояние поверхности воды, на которой могут существовать пленки различной концентрации, которые и меняют условия генерации. Ранее вопрос о влиянии таких пленок подробно рассматривался применительно к условиям кон-

векции за счет испарения с поверхности жидкости при отсутствии ветра [7, 8]. Было показано, что даже в дистиллированной воде концентрации примесей достаточно, чтобы блокировать конвекцию Марангони. По этой причине термин “холодная пленка”, который хорошо известен в геофизике и связывается, как правило, только с температурным полем, необходимо распространить и на гидродинамические движения в жидкости — пленка препятствует массообмену “поверхность—объем”. Но при наличии обдува (ветра) основной характеристикой пленки оказывается ее прочность и в этом случае результат измерений в канале начинает зависеть от чистоты воды. Пленка на поверхности воды может существенно изменить взаимодействие воздушного потока с водой, что может отразиться на таком макропарамetre, как коэффициент трения. Задачей настоящей работы является оценка влияния таких пленок на процесс генерации ветровых волн на гладкой поверхности воды. Задача решалась в серии экспериментов в лабораторном канале.

### АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

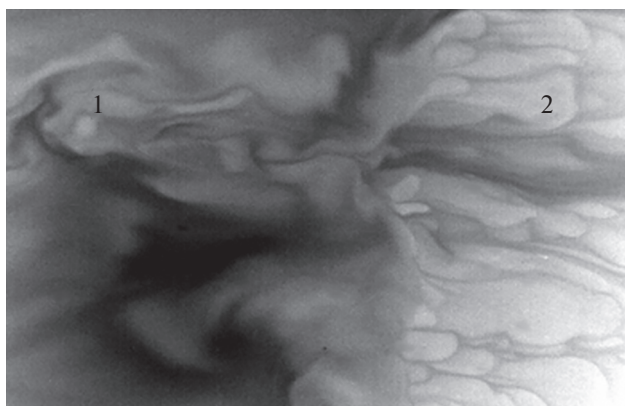
Для решения поставленной задачи проведено экспериментальное исследование процесса генерации ветровых волн в прямом канале с прозрачными стенками. Длина канала — 3.5 м, ширина — 15 см, высота слоя воды — 30 см. Горизонтальный поток воздуха создавался вентилятором и пода-

вался в канал через решетку гладких каналов с прямоугольным сечением  $1 \times 1 \text{ см}^2$ . Скорость потока воздуха составляла от 235 до  $620 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ . Параметры волн определялись по видеозаписи, сделанной через боковую стенку канала. В экспериментах формировались волны длиной  $1 < \lambda < 5 \text{ см}$ . Дрейфовое течение определялось по смещению мелких частиц нейтральной плавучести, помещенных в приповерхностный слой воды.

Процесс генерации волн исследован в двух режимах: непосредственно после заполнения канала водопроводной водой и через двое суток после заполнения. Наличие поверхностной пленки загрязнений фиксировалось с помощью маркеров и инфракрасной камеры. Перемещение маркеров зависело от наличия пленки и ее концентрации. Инфракрасная камера позволяла контролировать конвективное движение, определяемое интенсивностью испарения. На рис. 1 приведен кадр записи, сделанной тепловизором у границы между поверхностью воды, покрытой пленкой (зона 1), и свободной поверхностью (зона 2). В зоне 2 хорошо видна мелкая чешуйчатая конвективная структура, определяемая эффектом Марангони, который блокируется пленкой в зоне 1. Разность средних температур поверхности в зонах 1 и 2 превышает один градус и хорошо фиксируется тепловизором. Эта разность и определяет “скачок температур в холодной пленке”, хорошо известной в геофизике. В экспериментах со свежей водой пленка намного слабее, чем через двое суток, и воздействие ветра на поверхность приводит к разным результатам по величине свободной зоны и условиям генерации волн.

### РАВНОМЕРНЫЙ И ЗАМЕДЛЯЮЩИЙСЯ ПОТОКИ ВОЗДУХА

Эксперименты показали, что генерация коротких волн на воде наблюдается только в зоне торможения горизонтального потока воздуха в направлении движения [9]. Этот результат подтвержден в настоящих экспериментах, проведенных в канале с водопроводной водой как сразу после заполнения канала, так и двое суток спустя. На рис. 2а приведен кадр видеозаписи, полученный в режиме с двухсуточной водой в канале с наклонной крышей при максимальной скорости ветра  $235 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ . Под наклонной крышей, где скорость течения растет в направлении движения, волны не образуются. На поверхности воды виден неровный контрастный край (белая стрелка) самой толстой части пленки примеси на расстоянии  $1 \text{ м}$  от входа в канал. На выходе из-под крыши, где скорость падает при расширении воздушного потока, на поверхности воды видны волны в зоне, покрытой толстой пленкой. На рис. 2б приведены два кадра, полученные на входе в ка-



**Рис. 1.** Поле температур на границе перехода “свободная поверхность—пленка”. Хорошо видна разница в структурах приповерхностного конвекционного течения (зона 1 — пленка, зона 2 — пленка малой концентрации). Максимальная разность температур  $1.3^\circ\text{C}$ .

нал в этом же эксперименте. На кадрах видна белая частица нейтральной плавучести, которая при падении на поверхность воды возбуждает круговые волны, как на неподвижной жидкости. Интервал времени между кадрами  $0.08 \text{ с}$ . Частица не смещается в направлении воздушного потока, что свидетельствует об отсутствии дрейфового течения. В эксперименте со свежей водой в этой зоне существует дрейфовое течение. Отсюда следует, что двухдневная пленка препятствует возникновению сдвигового поверхностного течения в ускоряющемся потоке воздуха, но не препятствует возбуждению импульсных круговых волн. На выходе из-под крыши, где поток воздуха тормозится, пленка не мешает возбуждению ветровых волн (рис. 2а).

Прандтль [10] предположил, что для замедляющихся течений действие сил обратного градиента давления и трения может привести к остановке пограничного слоя потока, потери устойчивости ламинарного движения и формированию вихрей. Экспериментальные исследования [9] показали, что такая остановка действительно происходит периодически, что при торможении течения в пограничном слое воздуха образуются цилиндрические вихри, ось которых направлена горизонтально по нормали к направлению движения потока. При возникновении цепочки вихрей у поверхности воды, под вихрями возникает понижение давления, приводящее к деформации водной поверхности [11] — возникают предпосылки вынужденной генерации волн. Такой механизм взаимодействия воздушного потока с поверхностью воды не предполагает учета сил вязкости. Это позволяет формироваться волнам на воде с пленкой под действием цепочки вихрей. В [12] показано, что вихри образуются в потоке жидкости с обрат-



Рис. 2. Ускоряющийся поток воздуха под крышей: 1 – поверхность воды, 2 – край толстой части пленки (а). Вход в канал. Падение частицы на воду с пленкой (частица показана стрелкой) (б). Промежуток времени между кадрами равен 0.08 с.

ным градиентом давления выше вязкого слоя. Можно предположить, что удаленность вихрей от поверхности раздела предотвращает полное разрушение пленки в зоне генерации.

### КРИТИЧЕСКАЯ СКОРОСТЬ ПОТОКА ВОЗДУХА

В [13] получено условие соответствия характеристик вынужденных колебаний водной поверхности дисперсионному соотношению для свободных волн на воде: длина волн  $\lambda$  совпадает с расстоянием между вихрями  $\lambda = s$ , а период  $T$  – с периодом вылета вихрей  $T_{ed}$ . Только такие колебания оказывались устойчивыми в эксперименте. Параметры вихрей  $s$  и  $T_{ed}$  получены в [9]:

$$\begin{aligned} s &= Tu_s - \frac{\delta}{2C_f} \ln \left( 1 + u_s \frac{2C_f}{5|u_x|\delta} \right), \\ T &= \left( \frac{2\delta}{5u_s|u_x|C_f} \right)^{1/2} \operatorname{arctg} \left( \sqrt{\frac{2u_s C_f}{5|u_x|\delta}} \right), \end{aligned} \quad (1)$$

где  $u_s$  – средняя скорость воздушного потока на нижней границе вязкого слоя,  $u_x = \frac{\partial u}{\partial x}$ ,  $\delta$  – толщина вязкого слоя,  $C_f$  – безразмерный коэффициент трения скольжения воздуха по подстилающей поверхности. При  $u > 1 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$   $u_s \approx 0.1u$ , а  $\delta = 0.05 \text{ см}$  [9].

Параметры вихрей и вынужденных колебаний существенно зависят от силы трения (коэффициента  $C_f$ ) на границе сред и должны меняться при формировании органической пленки на поверхности воды. При увеличении коэффициента трения расстояние между вихрями и длина волны уменьшается.

В том случае, если скорость потока уменьшалась в направлении движения (в канале без крыши), пленка примеси максимальной концентрации на поверхности воды сохранялась на началь-

ном участке канала протяженностью 10–15 см, что хорошо видно на тепловизоре. Именно в этой зоне происходит генерация волн. Была установлена критическая скорость потока воздуха, при которой происходит генерация устойчивых волн, для двух исследованных режимов, определяемых концентрацией примеси на поверхности воды. На воде, выдержанной 2 суток, критическое значение скорости ветра составило  $u = 235 \text{ см/с}$  при длине волны  $\lambda = 3\text{--}3.1 \text{ см}$ . Если использовать свежую водопроводную воду при той же скорости ветра, то волны на поверхности воды не образуются: начало генерации соответствует скорости 290 см/с при длине волны 5 см. В соответствии с [13], при меньшей скорости ветра не существует устойчивых резонансных значений длины волны, удовлетворяющих и дисперсионному соотношению свободных колебаний, и параметрам вихрей, определяемых соотношением (1): зависимости  $T(\lambda)$  и  $T_{ed}(s)$  не имеют точек пересечения для гравитационно-капиллярных волн.

Полученное смещение критической скорости ветра, при которой возникает генерация устойчивых волн, соответствует увеличению коэффициента трения в выражениях, определяющих период формирования вихрей  $T$  и расстояние между ними  $s$  в замедляющемся потоке воздуха (1). В соответствии с данными работы [9] коэффициент трения для свежей водопроводной воды  $C_f = 0.08$ . Результат, полученный в эксперименте на воде с пленкой, сформировавшейся за двое суток, соответствует увеличению коэффициента трения до значения  $C_f = 0.2$ . Были рассчитаны параметры вихрей для этого значения коэффициента трения для всех значений скорости ветра, исследованных в эксперименте. По этим данным была построена зависимость резонансной длины волны от скорости ветра для  $C_f = 0.2$ , представленная на рис. 3 (штриховая линия). На том же рисунке показаны резонансные значения длины волны, полученные в эксперименте с двухсуточной водой. Для

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом показано, что одной из причин сдвига значения критической скорости ветра, при которой начинается генерация устойчивых волн на поверхности воды, является наличие пленки примеси малой концентрации на ее поверхности. Пленка примеси может блокировать развитие вязкого дрейфа на поверхности воды в ускоряющихся в направлении движения потоках воздуха, в которых не возникают ветровые волны.

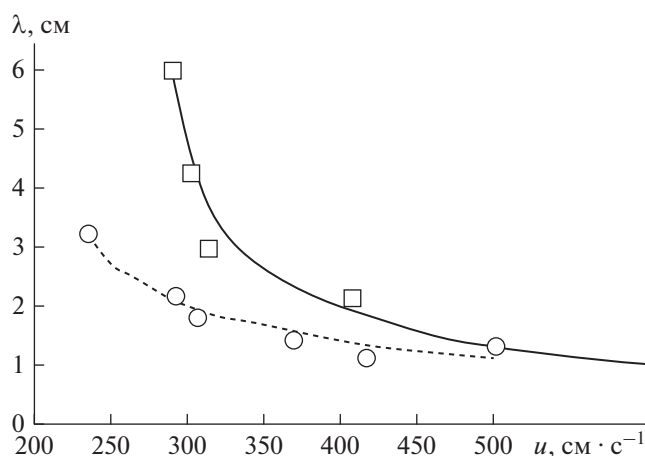
В тормозящихся в направлении движения потоках воздуха пленка не препятствует генерации ветровых волн, так как волны формируются при воздействии цепочки вихрей, которые периодически формируются в пограничном слое ветрового потока, и этот механизм не связан с вязким взаимодействием воды и воздуха на границе раздела.

Длина устойчивой резонансной волны, возникающей под действием тормозящегося потока воздуха, зависит от концентрации пленки примеси на поверхности воды. Длина волны уменьшается с увеличением концентрации примеси для одной и той же скорости ветра.

Работа была выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств “Программы развития Московского университета”.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shemer L.* // Atmosphere. 2019. V. 10. P. 562.
2. *Plate E.J., Chang P.C., Hydy G.M.* // J. Fluid Mech. 2006. V. 35. No. 4. P. 625.
3. *Liberzon D., Shemer L.* // J. Fluid Mech. 2011. V. 681. P. 462.
4. *Caulliez G., Ricci N., Dupont R.* // Phys. Fluids 1998. V. 10. No. 4. P. 757.
5. *Paquier A., Moisy F., Rabaud M.* // Phys. Rev. Fluids. 2016. V. 1. Art. No. 083901.
6. *Kharif C., Abid M.* // J. Mar. Sci. Eng. 2020. V. 8. P. 623.
7. *Плаксина Ю.Ю., Пуштаев А.В., Винниченко Н.А., Уваров А.В.* // Вестн. Моск. ун-та. Физ. и астрон. 2018. № 5. С. 56; *Plaksina Yu.Yu., Pushtaev A.V., Vinnichenko N.A., Uvarov A.V.* // Moscow Univ. Phys. Bull. 2018. V. 73. No. 5. P. 513.
8. *Vinnichenko N.A., Uvarov A.V., Plaksina Yu.Yu.* // Exp. Therm. Fluid Sci. 2014. V. 59. P. 238.
9. *Волков П.Ю., Достовалова К.В., Еречнев Д.А. и др.* // Изв. РАН. Физ. атм. и океана. 2001. Т. 37. № 6. С. 834; *Volkov P.Yu., Dostovalova K.V., Erechnev D.A. et al.* // Izv. Atm. Ocean. Phys. 2001. V. 37. No. 6. P. 769.
10. *Прандтль Л.* Гидроаэромеханика. М.—И.: РХД, 2002.
11. *Новиков Е.А.* // Изв. АН СССР. Физ. атм. и океана. 1981. Т. 17. № 9. С. 956.



**Рис. 3.** Резонансная длина волны как функция скорости ветра. Сплошная линия – расчет для свежей водопроводной воды  $C_f = 0.08$ , квадраты – эксперимент. Штриховая линия – расчет для воды с пленкой, сформировавшейся за 2 сут,  $C_f = 0.2$ , кружки – эксперимент.

этого значения коэффициента трения при расчетах длины устойчивой резонансной волны для заданной скорости ветра по (1) получено хорошее соответствие экспериментальным данными. На том же графике сплошной линией показана зависимость резонансного значения длины волны, рассчитанной для  $C_f = 0.08$ , а прямоугольными маркерами – данные экспериментов. Отклонения экспериментальных значений от расчетных кривых лежат внутри доверительного интервала для вероятности 0.67. Отсюда следует, что резонансная зависимость длины волны от скорости ветра определяется коэффициентом трения, причем значение коэффициента трения не зависит от скорости ветра. Коэффициент трения воздушно-го потока о поверхность воды оказывается выше при увеличении концентрации пленки. Можно заключить, что увеличение времени формирования пленки примеси на поверхности воды приводит к изменению длины резонансной волны в зоне генерации: длина резонансной волны уменьшается при увеличении концентрации пленки. Можно определить значение коэффициента трения и соответствующую концентрацию пленки по длине резонансной волны для заданной скорости ветра в исследованном диапазоне значений. Максимальная длина резонансной волны, соответствующая минимальному критическому значению скорости ветра, при которой формируются устойчивые волны на поверхности воды, уменьшается при увеличении концентрации пленки.

12. Мельникова О.Н., Показеев К.В., Ян Х. // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 85. № 1. С. 134; *Melnikova O.N., Pokazeev K.V., Yang H.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2021. V. 85. No. 1. P. 98.
13. Мельникова О.Н., Показеев К.В., Шабров М.Н. // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 1. С. 102; *Melnikova O.N., Pokazeev K.V., Shabrov M.N.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2017. V. 81. No. 1. P. 92.

## **Influence of impurities of low concentration on the generation of wind waves**

**О. Н. Мельникова<sup>a, \*</sup>, Ю. Ю. Плксина<sup>a</sup>, А. В. Уваров<sup>a</sup>, Д. А. Агапова<sup>a</sup>, Д. И. Иlinykh<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> *Department of Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119992 Russia*

*\*e-mail: olamel@yandex.ru*

We consider one of the fundamental problems of the theory of wind wave generation—the existence of a scatter in the critical wind speed, at which stable wind waves appear, the steepness of which increases along the fetch. It has been shown experimentally that one of the reasons for the scatter of the critical wind speed is the presence of a film of low-concentration impurities on the water surface.

УДК 519.6

## ВЫЧИСЛЕНИЕ МНОГОМЕРНЫХ КУБАТУР НА ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЯХ СОБОЛЯ

© 2022 г. А. А. Белов<sup>1, 2, \*</sup>, М. А. Тинтул<sup>1</sup><sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”, физический факультет, Москва, Россия<sup>2</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Российский университет дружбы народов”, Москва, Россия

\*E-mail: aa.belov@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 14.02.2022 г.

После доработки 28.02.2022 г.

Принята к публикации 23.03.2022 г.

Многомерные интегралы возникают во многих областях физики. Для них наиболее работоспособны методы Монте-Карло на квазислучайных точках Соболя. Усовершенствован алгоритм Соболя, что привело к улучшению равномерности распределения точек в многомерном кубе. Предложена многосеточная стратегия расчета, позволяющая найти кубатуру одновременно со статистической оценкой ее точности, что существенно повышает надежность расчета.

DOI: 10.31857/S0367676522070080

### ВВЕДЕНИЕ

Интегралы от функций многих переменных встречаются во многих областях физики. Приведем примеры. Перенос нейтронов, фотонов и других частиц в среде описывается уравнением для функции распределения; эта функция зависит от трех координат среды и трех компонент вектора скорости частицы, то есть число переменных равно шести. Для определения коэффициентов теплопроводности или электропроводности среды приходится вычислять интегралы рассеяния; в них входят компоненты векторов скоростей двух частиц до момента столкновения и после момента столкновения. Общее число переменных в таком интеграле равно двенадцати. Возникают задачи и с существенно большим числом переменных.

В простейшей постановке рассматривают вычисление интеграла в единичном  $p$ -мерном кубе  $V$ . Пусть  $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_p)$  есть  $p$ -мерный вектор. Требуется найти

$$I = \int_V f(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \int_0^1 \dots \int_0^1 f(x_1, x_2, \dots, x_p) dx_1 dx_2 \dots dx_p. \quad (1)$$

Точность сеточных методов стремительно падает с увеличением размерности  $p$ . Для получения приемлемой точности приходится брать все больше и больше точек, что делает расчеты непомерно трудоемкими и очень затратными по времени. В связи с этим при больших размерностях ( $p > 3$ )

используется метод Монте-Карло. Он предполагает использование случайных чисел, которые являются математической абстракцией. На практике же приходится использовать последовательности, лишь имитирующие случайные числа. От выбора такой последовательности сильно зависит работоспособность метода.

Расчеты представительных тестовых интегралов показывают, что для получения хорошей точности важна не столько случайность, сколько равномерность распределения точек. Наиболее эффективными оказываются последовательности Соболя с так называемыми “магическими” числами точек  $N = 2^n$ ,  $n = 0, 1, \dots$

В данной работе получены следующие результаты. Во-первых, предложены смещенные точки Соболя – модификация, улучшающая равномерность распределения точек и повышающая точность кубатур. Во-вторых, построена многосеточная стратегия, дающая апостериорную оценку точности. Преимущества предлагаемых алгоритмов проиллюстрированы на представительных тестовых примерах.

### ПСЕВДОСЛУЧАЙНЫЕ ТОЧКИ

Метод Монте-Карло основан на том, что в кубе  $V$  выбирают  $N$  случайных точек  $\mathbf{x}_j$ ; при этом число  $N$  может быть произвольным, в отличие от кубатурных формул на регулярных сетках. Куба-

турная формула имеет схожий вид с формулой средних. Однако оценка ее погрешности оказывается кардинально иной.

$$I_N = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N f(\mathbf{x}_j), \quad \Delta_N \sim \sqrt{Df N^{-1/2}},$$

$$Df = \int_V f^2(\mathbf{x}) d\mathbf{x} - \left[ \int_V f(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \right]^2. \quad (2)$$

Здесь  $Df$  есть дисперсия. Оценка погрешности имеет не мажорантный, а вероятностный характер: величина погрешности распределена по закону Гаусса с указанным в формуле стандартом. Напомним, что погрешность не превышает 1 стандарта с вероятностью 0.68.

Оценка погрешности (2) не зависит от размерности  $p$ . Случайные точки сильно проигрывают регулярным сеткам при  $p = 1$  или  $p = 2$ . Уже при  $p = 4$  зависимость погрешности от  $N$  для случайных точек и регулярных сеток одинакова. При дальнейшем увеличении размерности случайные точки оказываются более выгодными; выигрыш быстро увеличивается при возрастании  $p$ .

Формулы (2) предполагают, что случайные точки  $\mathbf{x}_j$  имеют равномерную плотность распределения в кубе  $V$  и не коррелированы. Однако строгих математических способов построения таких точек не найдено. Предложен ряд математических алгоритмов; получаемые при этом точки называют псевдослучайными. Построению псевдослучайных точек посвящена обширная литература, например, [1–13]. В отечественной и зарубежной литературе наиболее распространены следующие генераторы:

- вихрь Мерсенна (Mersenne twister) и быстрый вихрь Мерсенна (SIMD-oriented fast Mersenne twister);
- мультипликативный конгруэнтный генератор (Multiplicative congruential generator);
- мультипликативный генератор Фибоначчи с запаздыванием (64-bit multiplicative lagged Fibonacci generator);
- комбинированный множественный рекурсивный генератор (combined multiple recursive generator);
- генератор Philo4x32;
- генератор Threefry4x64;
- генератор Марсалья (Marsaglia's SHR3 shift-register generator);
- модифицированный генератор Subtract-with-Borrow (modified Subtract-with-Borrow generator);
- модифицированная последовательность Лемера.

Именно эти генераторы реализованы во многих коммерческих пакетах (например, Matlab).

Качество каждой последовательности псевдослучайных чисел проверяют с помощью некоторых наборов тестов, основанных на теории вероятности [14–17]. Но никакой набор тестов не может быть полным и исчерпывающим. Поэтому такие проверки носят ограниченный характер. Даже простейшие визуальные тесты показывают, что широко распространенные последовательности не обеспечивают достаточно хорошей равномерности заполнения единичного квадрата [18, 19]. Вопрос о влиянии такой неравномерности на фактическую погрешность кубатур остается недостаточно ясным.

### ТОЧКИ СОБОЛЯ

Последовательность Соболя определена неоднозначно. В ней использованы так называемые направляющие числа, вид которых может варьироваться. В ранних работах [1] таблицы направляющих чисел были построены для размерностей  $p \leq 13$  и чисел  $n \leq 20$  ( $N \leq 2^{20}$ ). Позднее были построены числа для больших  $p$  и  $N$  [20]. Правда, при этом направляющие числа также менялись. В настоящее время доступна программа [21]. Вариант открытого доступа содержит  $p \leq 50$  и  $n \leq 31$  ( $N \approx 2 \cdot 10^9$ ). Коммерческий вариант программы имеет  $p \leq 2^{16} - 1$ .

Напомним, что последовательности Соболя отдельно строятся для каждого  $p$ . Нельзя из  $p$ -мерной последовательности Соболя получить последовательность меньшего числа измерений. То же относится к магическим отрезкам последовательностей Соболя.

Сама кубатурная формула Соболя имеет тот же вид, что и (2). Но оценка ее погрешности не вполне ясна. Распределение точек лишь при магических  $N$  приближается по свойствам к равномерному. При промежуточных  $N$  оно получается выбрасыванием части точек и теряет свойство равномерности. Поэтому для кубатур следует использовать лишь магические  $N$ .

Предпринимались различные попытки обобщить последовательности Соболя. Однако поиски оптимальных вариантов таких обобщений неизменно приводили опять к последовательностям Соболя. Поэтому мы относимся к таким обобщениям осторожно.

### СМЕЩЕНИЕ ТОЧЕК СОБОЛЯ

Расположение точек Соболя несколько асимметрично. Например, если взять  $N = 2^n$ , то среднее арифметическое всех проекций точек на лю-



бую ось будет не 0.5, а  $0.5(1 - 1/N)$ . Очевидно, эта асимметричность не благоприятна для получения хорошей точности кубатур.

На рис. 1 черными кружками показаны двумерные точки Соболя для первых магических чисел. При  $n = 0$  единственная точка лежит в углу единичного квадрата. Вычисление кубатуры по ней дает формулу первого порядка точности. Однако если сдвинуть эту точку на 0.5 по каждой координате, то кубатура по смещенной точке (светлый кружок) будет иметь второй порядок точности. Для случая  $n = 1$  две точки расположены одна в углу квадрата и одна в центре, что также даст первый порядок точности. Но если сместить их на 0.25 по каждой координате, то погрешность кубатуры явно уменьшится. Поэтому можно предложить общий принцип смещения для любого числа измерений: если  $N = 2^n$ , то прибавим ко всем координатам всех точек  $(2N)^{-1}$ . Это смещение целесообразно применять только для магических чисел Соболя. При этом смещения различны для различных  $N$ .

### МНОГОСЕТОЧНЫЙ РАСЧЕТ

Тестовые расчеты показывают, что фактическая погрешность  $\Delta_N$  убывает как  $O(N^{-1})$ . Это наводит на мысль о возможности аппроксимации интеграла (и следовательно, его погрешности) как функции  $N$ . Однако эта аппроксимация не может быть гладкой, типа интерполяционной аппроксимации Ричардсона для сеточных методов. В данном случае точки получают статистическими методами, поэтому их обработку нужно вести с помощью среднеквадратичной аппроксимации. Для этого нужно выбрать вид аппроксимации и приписать точкам какие-то веса.

В качестве рабочей гипотезы мы предположили закон убывания погрешности  $\Delta_N \sim N^{-1}$ . Но поскольку при увеличении  $p$  явно проявляется статистический характер погрешности, то стандартное уклонение этих погрешностей мы приняли пропорциональными в степени  $N^{-1/2}$ . Это и есть вес, используемый при аппроксимации.

Была предложена следующая многосеточная процедура. Выполним расчет с магическими  $N = 2^n$ ,  $n = 10, 11, \dots$ . В результате получим последовательность значений интеграла  $\{I_N\}$ . Теперь аппроксимируем эту последовательность по методу наименьших квадратов

$$I_N \approx a + bN^{-1} \tag{3}$$

Здесь  $a$  – уточненное значение интеграла. Одновременно вычислим стандартное уклонение  $\sigma_a$  для величины  $a$ . Это стандартное уклонение яв-

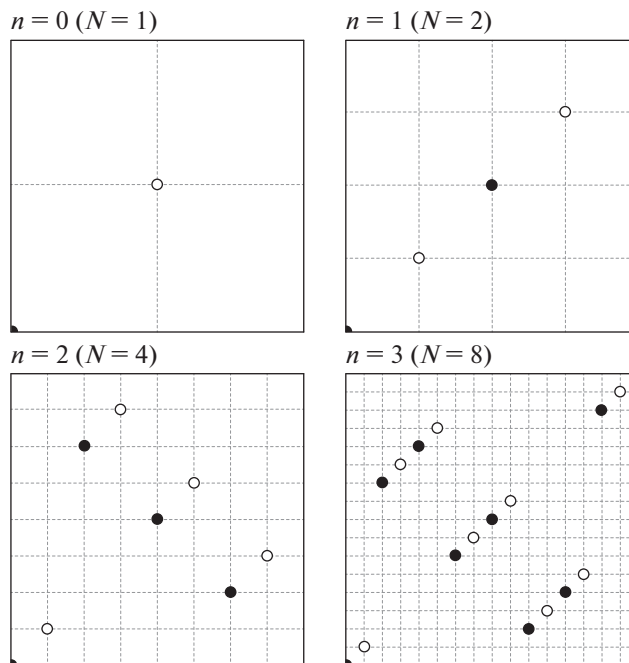


Рис. 1. Магические точки Соболя для  $p = 2$ : точки – несмещенные, кружки – смещенные; значения  $n$  указаны около квадратов.

ляется статистической оценкой точности для найденного значения интеграла.

Отметим, что начало последовательности  $\{I_N\}$ , соответствующее  $n = 0, 1, \dots, 9$  не учитывается при аппроксимации (3), поскольку эти сетки недостаточно подробны, и скорость убывания погрешности еще не соответствует  $O(N^{-1})$ .

### ТЕСТОВЫЙ ИНТЕГРАЛ

Численные эксперименты целесообразно проводить на многомерных интегралах по единичному кубу, точные значения которых известны. Тогда можно непосредственно определять погрешность численного расчета и исследовать ее поведение. Обсудим, какие требования целесообразно предъявлять к подынтегральной функции.

В многомерных задачах используют понятие эффективной размерности функции. Например, рассмотрим две функции:

$$f(\mathbf{x}) = \prod_{j=1}^p f_j(x_j) \tag{4}$$

и

$$f(\mathbf{x}) = f_1\left(\sum_{j=1}^p \alpha_j x_j\right), \tag{5}$$

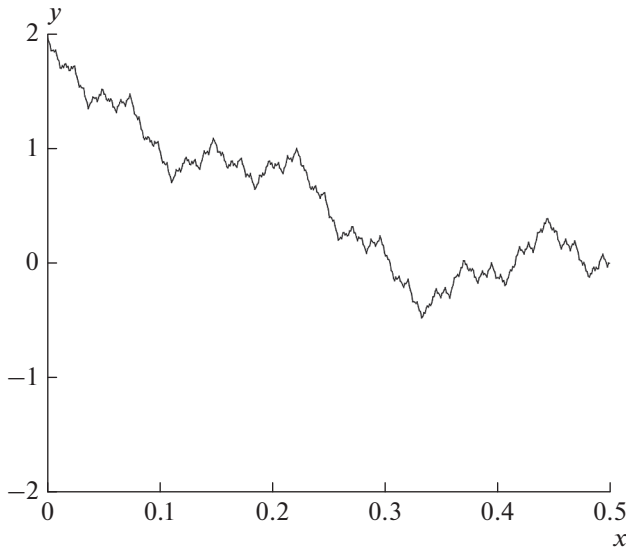


Рис. 2. Функция Вейерштрасса при  $a = 3, b = 0.5$ .

где все  $f_j(x_j)$  существенно отличны от констант. В первой функции все переменные в равной степени важны, и эффективная размерность функции равна  $p$ . Вторая функция зависит лишь от одной комбинации переменных, так что ее эффективная размерность равна 1. Чем больше эффективная размерность функции, тем задача труднее. Поэтому наиболее трудными оказываются функции первого типа.

Заметим, что не нарушая общности, можно считать все подынтегральные функции неотрицательными: их можно сделать неотрицательными путем прибавления константы, а такая процедура не влияет на погрешность любого метода. Пусть для функции типа произведения каждая  $f_j$  существенно отлична от нуля лишь на участке длиной  $\beta$  своего единичного ребра. Тогда произведение одномерных функций будет значимо отличаться от нуля в объеме  $\beta^p$ . Если  $\beta$  невелико, то при увеличении  $p$  объем  $\beta^p$  стремительно убывает; например, при  $\beta = 0.1$  и  $p = 10$  величина  $\beta^p = 10^{-10}$ . В этом случае для получения приемлемой точности любой метод Монте-Карло потребует числа узлов  $N \gg \beta^{-p}$ . Видно, что для того, чтобы число точек было разумным, следует брать  $\beta$  близким к единице.

С учетом указанных соображений, в качестве теста мы выбрали тест вида (4). Он не является легким, несмотря на внешнюю простоту. Все  $f_j$  будем считать одинаковыми и равными функции Вейерштрасса

$$f_j(x_j) = \sum_{n=0}^{\infty} b^n \cos(a^n \pi x_j), \quad (6)$$

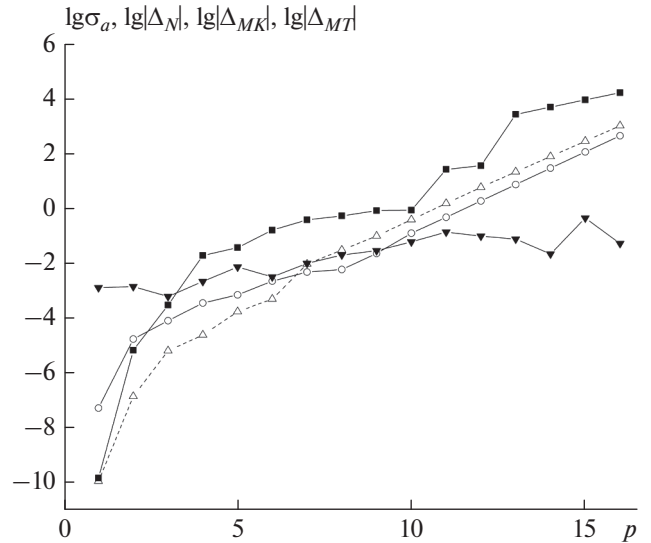


Рис. 3. Логарифм относительной погрешности расчета интеграла от функции Вейерштрасса для  $N = 2^{20}$ : светлый треугольник —  $\Delta_N$ , кружок —  $\sigma_a$  для смещенных точек Соболя, черный перевернутый треугольник — вихрь Мерсенна, черный квадратик — метод трапеций.

где  $a$  — произвольное нечетное число, не равное единице, а  $b$  — положительное число, меньшее единицы. Известно, что при условиях  $ab \geq 1, a > 1$  функция Вейерштрасса непрерывна, но не имеет производной ни в одной точке. Такой тест исключительно сложен. Вид функции Вейерштрасса показан на рис. 2. С учетом симметрии функции Вейерштрасса интегрирование будем проводить по кубу со сторонами  $x_j \in [0, 0.5]$ . Для удобства отнормируем функцию Вейерштрасса так, чтобы выполнялось условие нормировки

$$\int_V f(x) dx = 1. \quad (7)$$

### РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Подсчитаем интеграл от многомерной функции Вейерштрасса (4), (6) с помощью трех качественно разных подходов: регулярной кубатуры на формулах трапеций, классического метода Монте-Карло с использованием Вихря Мерсенна и смещенных магических точек Соболя.

Сравним эти три подхода по величине погрешности при достаточно скромном числе точек  $N = 2^{20}$ . На рис. 3 приведены логарифмы погрешностей в зависимости от размерности  $p$ . Проанализируем приведенные кривые.

*Вихрь Мерсенна*

Начиная с размерности  $p = 11$ , ниже всех лежит кривая, соответствующая вихрю Мерсенна. Несмотря на хорошую точность, у нас нет никаких средств подтвердить ее. Попытка применить к вихрю Мерсенна среднеквадратичную аппроксимацию (3) не увенчалась успехом: величины  $\sigma_a$  оказываются то больше, то меньше фактической погрешности в зависимости от размерности  $p$ , причем отличие может быть существенным.

Оценкой погрешности вихря Мерсенна может служить стандарт  $(Df/N)^{1/2}$ , однако расчет дисперсии для некоторых интегралов может оказаться проблематичным. Кроме того, работоспособность метода Монте-Карло сильно зависит от выбора последовательности, имитирующей случайные числа, поэтому стандарт и фактическая погрешность могут сильно различаться.

В целом, величина  $\lg|\Delta_{МК}|$  лежит в пределах от  $-3.5$  до  $0$  и медленно растет с увеличением размерности  $p$ .

*Формула трапеций*

Ее погрешность определяется формулой

$$|\Delta_N| \leq \frac{1}{12k^2} \max \left| \frac{d^2 f_j}{dx^2} \right|. \quad (8)$$

где  $k = N^{1/p}$  – число узлов по каждой координате. Тем самым, ее погрешность есть  $O(N^{-2/p})$ ; точность должна быстро убывать с ростом  $p$ . Соответствующая кривая (маркер – черный квадрат на рис. 3) иллюстрирует неплохую точность  $\lg|\Delta_{MT}| \approx -5.2$  при  $p = 2$ ; это много точнее классического метода МК. Однако с увеличением  $p$  погрешность быстро возрастает, и уже при  $p \geq 4$  превосходит погрешность метода МК. При еще больших размерностях метод трапеций быстро становится неконкурентоспособным.

*Последовательность Соболя*

Несмотря на то, что при больших размерностях  $p$  наилучший результат показывает вихрь Мерсенна, у смещенных точек Соболя есть разумная оценка точности – стандартное отклонение  $\sigma_a$ . Таким образом, даже в сложных задачах мы можем апостериорно оценить фактическую точность с помощью  $\sigma_a$ , увеличить число точек и повторить расчет. Это особенно важно для многомерных интегралов с неизвестным точным ответом.

Сравним поведение кривых для сдвинутых точек Соболя и для вихря Мерсенна. Точки Соболя

строятся неслучайным образом, и их расположение в многомерном кубе имеет некоторые закономерности. Например, заполнение единичного квадрата на плоскости имеет характер регулярного кружева [19]. При заполнении трехмерного куба точки ложатся на систему параллельных плоскостей [22], и т.д. С повышением размерности статистические свойства последовательностей Соболя (как исходных, так и сдвинутых) ухудшаются. Поэтому точность кубатур при фиксированном числе точек с ростом размерности также ухудшается (см. рис. 3). Если зафиксировать размерность интеграла и увеличивать число точек, то точность кубатур на последовательностях Соболя будет убывать как  $O(1/N)$ , причем коэффициент пропорциональности увеличивается с увеличением размерности.

Вихрь Мерсенна имеет примерно одинаковые статистические свойства при различных размерностях  $1 \leq p \leq 16$  [14]. Поэтому данный генератор при фиксированном числе точек дает примерно одинаковую погрешность во всем диапазоне размерностей (см. рис. 3). При фиксированной размерности и увеличении  $N$  погрешность вихря Мерсенна убывает только как  $O(N^{-1/2})$ . Это существенно медленнее, чем для точек Соболя. Иными словами, с увеличением  $N$  кривая для вихря Мерсенна на рис. 3 будет довольно медленно сдвигаться вниз как единое целое.

Из сказанного следует, что найдется такая пара  $p_0$  и  $N_0$ , при которых погрешности кубатур на последовательностях Соболя и на вихре Мерсенна сравниваются. При  $p < p_0$  и  $N = N_0$  более точными оказываются последовательности Соболя, а при  $p > p_0$  – вихрь Мерсенна. Значения  $p_0$  и  $N_0$  зависят от конкретной подынтегральной функции. Для рис. 3 они равны  $N_0 = 2^{10}$ ,  $p_0 = 6$ .

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Для вычисления многомерных интегралов наиболее эффективны магические точки Соболя. Предложено усовершенствование этих последовательностей – смещенные магические точки Соболя, обеспечивающие большую равномерность распределения точек в многомерном кубе. Это ощутимо повышает точность кубатур.

Существенной трудностью методов Монте-Карло является апостериорное подтверждение фактической точности. В данной работе предложен многосеточный алгоритм, позволяющий найти сеточное значение интеграла одновременно со статистически достоверной оценкой его точности. Ранее такие оценки были неизвестны.

Проведены расчеты представительных тестовых интегралов с высокой фактической размер-

ностью  $p$  (до  $p = 16$ ). Рассматривались гладкие подынтегральные функции, а также многомерная функция Вейерштрасса, не имеющая производной ни в одной точке. Эти расчеты убедительно показывают преимущества предложенных методов.

Работа поддержана выполнена при поддержке Совета по грантам Президента РФ (проект № МК-3630.2021.1.1).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Соболь И.М.* Численные методы Монте-Карло. М.: Наука, 1973. 312 с.
2. *Кнут Д.* Искусство программирования. Т. 2. Полночисленные алгоритмы. М.: "Вильямс", 2007. 788 с.
3. *Fishman George S.* Monte Carlo: concepts, algorithms and applications. N.Y.: Springer, 1996. 698 p.
4. *Makoto Matsumoto, Takuji Nishimura* // ACM Trans. Model. Comput. Simul. 1998. V. 8. No. 1. P. 3.
5. *Takuji Nishimura* // ACM Trans. Model. Comput. Simul. 2000. V. 10. No. 4. P. 348.
6. <http://www.math.sci.hiroshima-u.ac.jp/m-mat/MT/emt.html>.
7. *Park S.K., Miller K.W.* // Commun. ACM. 1998. V. 31. No. 10. P. 1192.
8. *Mascagni M., Srinivasan A.* // Parallel Comput. 2004. V. 30. No. 7. P. 899.
9. *L'Ecuyer P.* // Oper. Res. 1999. V. 47. No. 1. P. 159.
10. *Salmon J.K., Moraes M.A., Dror R.O., Shaw D.E.* // Proc. Intern. Conf. High Perform. Comp. Network. Stor. Anal. (SC11). (N.Y., 2011).
11. *Marsaglia G., Tsang W.W.* // J. Stat. Software. 2000. V. 5. No. 8. P. 1.
12. *Marsaglia G., Zaman A.* // Ann. Appl. Prob. 1991. V. 1. No. 3. P. 462.
13. *Wichmann B.A., Hill I.D.* // Appl. Statistics. 1982. V. 31. No. 2. P. 188.
14. *Цветков Е.А.* // Матем. моделир. 2011. Т. 23. № 5. С. 81.
15. <https://web.archive.org/web/20160125103112/http://stat.fsu.edu/pub/diehard/>.
16. *L'Ecuyer P., Simard R.* // ACM Tran. Math. Software. 2007. V. 33. No. 4. Art. No. 22.
17. *Rukhin A., Soto J., Nechvatal. J.* A statistical test suite for random and pseudorandom number generators for cryptographic applications. NIST Special Publication. Art. No. 800-22.
18. *Белов А.А., Калиткин Н.Н., Тинтул М.А.* // Препринты ИПИМ им. М.В. Келдыша. 2019. № 137. 28 с.
19. *Белов А.А., Калиткин Н.Н., Тинтул М.А.* // ЖВММФ. 2020. Т. 60. № 11. С. 1807; *Belov A.A., Kalitkin N.N., Tintul M.A.* // Comput. Math. Math. Phys. 2020. V. 60. No. 11. P. 1747.
20. *Соболь И.М.* // ЖВММФ. 1976. Т. 16. № 5. С. 1332.
21. <https://www.broda.co.uk/software.html>.
22. *Калиткин Н.Н., Альшина Е.А.* Численные методы. Кн. 1. Численный анализ. М.: Академия, 2013. 304 с.

## Calculation of multidimensional cubatures on Sobol sequences

**A. A. Belov<sup>a, b, \*</sup>, M. A. Tintul<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> *Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

<sup>b</sup> *Peoples' Friendship University of Russia (RUDN University), Moscow, 117198 Russia*

<sup>\*</sup>*e-mail: aa.belov@physics.msu.ru*

Multidimensional integrals arise in many areas of physics. Monte Carlo methods based on quasi-random Sobol points are the most efficient for their calculation. In this paper we propose an improvement to the Sobol algorithm which improves the uniformity of the distribution of points in a multidimensional cube. A multigrid calculation strategy is proposed that allows finding the cubature simultaneously with a statistical assessment of its accuracy. This significantly increases reliability of the calculation.

УДК 519.6

## АСИМПТОТИЧЕСКИ ТОЧНЫЕ ОЦЕНКИ ПОГРЕШНОСТИ ДЛЯ ЭКСПОНЕНЦИАЛЬНО СХОДЯЩИХСЯ КВАДРАТУР

© 2022 г. В. С. Хохлачев<sup>1, \*</sup>, А. А. Белов<sup>1, 2</sup><sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”, физический факультет, Москва, Россия<sup>2</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Российский университет дружбы народов”, Москва, Россия

\*E-mail: valentin.mycroft@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.02.2022 г.

После доработки 28.02.2022 г.

Принята к публикации 23.03.2022 г.

Во многих прикладных задачах требуется экономичное вычисление квадратур с высокой точностью. Для некоторых частных, но важных для практики случаев квадратуры трапеций и средних даются не квадратичную, а экспоненциальную сходимость по величине шага сетки. В данной работе построены новые асимптотически точные оценки погрешности таких квадратур. Предложена процедура экстраполяции погрешности, которая кардинально повышает точность расчета.

DOI: 10.31857/S0367676522070158

### ВВЕДЕНИЕ

Приведем примеры физических задач, в которых возникают экспоненциально сходящиеся квадратуры.

1. Функция Ламберта  $W(x)$ . Данная специальная функция является точным решением задачи об электрической цепи, содержащей постоянный источник питания, сопротивление и полупроводниковый диод. Эта функция используется для расчета цепей сложной конфигурации с полупроводниковыми диодами. В книге [1] можно найти большое количество ее приложений в физике. Представление этой функции тригонометрическим интегралом, зависящим от параметра, приведено в статье [2]. Там же представлены численные расчеты, которые показывают экспоненциальную скорость сходимости формулы трапеций для этого интеграла.

2. В задачах обработки сигналов нужно раскладывать заданную функцию в ряд либо интеграл Фурье. В первом случае нужно вычислять интеграл от периодической функции по полному периоду; во втором — интеграл по числовой прямой от функции, быстро убывающей на бесконечности. В обоих случаях формула трапеций сходится экспоненциально.

3. Решение ряда физических задач можно построить с помощью преобразования Лапласа. Примерами являются расчеты электротехнических цепей (приводящие к решению линейных

ОДУ), нахождение сечения реакции по ее скорости (с помощью решения уравнения Фредгольма первого рода) и т.д. С помощью специальных замен переменных интегралы в прямом и обратном преобразованиях Лапласа могут быть вычислены экспоненциально сходящимися квадратурами [3–7].

4. Решение краевых задач для уравнений в частных производных (включая задачи на собственные значения), записанных в интегральной форме. Примерами являются задача рассеяния, приводящая к интегральному уравнению Липпмана–Швингера, квантово-механические задачи на собственные значения, описываемые интегральной формой уравнения Шрёдингера и ряд других.

Для сеточного вычисления квадратур обычно используют методы трапеций, средних и Симпсона. Обычно погрешность этих методов квадратично зависит от шага, и для получения хорошей точности требуется большое число шагов.

Однако существует ряд случаев, когда погрешность метода трапеций зависит от величины шага экспоненциально, т.е. при уменьшении шага вдвое число верных знаков примерно удваивается. Эта скорость сходимости аналогична таковой в методе Ньютона. Такими случаями являются интеграл от периодической функции по полному периоду и интеграл по всей числовой прямой от функции, достаточно быстро убывающей на бесконечности.

Если подынтегральная функция имеет полюса первого порядка в комплексной плоскости, то для таких квадратур справедливы мажорантные оценки точности Трефетена и Вайдемана [7], см. также [8–15]. В [16, 17] построено обобщение оценок Трефетена и Вайдемана на случай, когда ближайший полюс подынтегральной функции является кратным.

В данной работе построены новые оценки погрешности экспоненциально сходящихся квадратур от периодических функций по полному периоду. Подынтегральная функция может иметь произвольное число полюсов целого порядка на комплексной плоскости. Если сетка достаточно подробная, то есть разрешает профиль подынтегральной функции, то предлагаемые оценки являются не мажорантными, а асимптотически точными.

Экстраполируя, т.е. исключая эту погрешность из численной квадратуры, можно вычислять интегралы указанных классов с точностью ошибок округления уже на чрезвычайно грубых сетках, содержащих всего  $\sim 10$  шагов.

### ЭКСПОНЕНЦИАЛЬНО СХОДЯЩИЕСЯ КВАДРАТУРЫ

Один из классов экспоненциально сходящихся квадратур – это интегралы от периодических функций по полному периоду. Заменой  $z = e^{2\pi ix/X}$  перейдем от интеграла по периоду  $[0, X]$  к интегралу по единичной окружности  $|z| = 1$  на комплексной плоскости. Обход этого контура будем выполнять против часовой стрелки. В работе [7] была сформулирована и доказана следующая теорема.

#### Теорема 1

Пусть  $u(z)$  аналитическая в кольце  $R^{-1} < |z| < R$ , где  $R > 1$ , причем  $|u(z)| \leq M_0$ . Введем на единичной окружности равномерную сетку  $z_n = \exp(2\pi i n/N)$ ,  $n = 0, N$ . Рассмотрим интеграл и квадратурную формулу трапеций

$$I = \oint_{|z|=1} u(z) \frac{dz}{iz}, \quad I_N = \frac{2\pi}{N} \sum_{n=1}^N u(z_n). \quad (1)$$

Тогда для погрешности квадратуры верна оценка

$$\delta = |I - I_N| \leq \frac{4\pi M_0}{R^N - 1}. \quad (2)$$

Очевидно, что теорема 1 заменой  $z = e^{ix}$  сводится к аналогичной, но интегрирование будет

проходить уже по полному периоду функции  $u(e^{ix})$  на вещественной оси.

В работах [16, 17] было показано, что зависимость оценки (2) от  $N$  может быть не мажорантной, а асимптотически точной. Такая ситуация реализуется, если  $u(z)$  имеет только особенности типа полюсов первого порядка, а  $R$  взято таким образом, что ближайшая к единичной окружности особенность лежит на границе кольца  $R^{-1} < |z| < R$ . При этом подынтегральная функция неограниченно возрастает, если приближаться к особенности изнутри кольца. Таким образом, константа  $M_0$  теряет свой привычный смысл из теоремы 1. Мы тщательно проанализировали метод доказательства теоремы 1, приведенный в [7] и обнаружили возможность существенного усиления результатов данной теоремы, при некоторых дополнительных условиях на подынтегральную функцию.

### ВЫЧИСЛЕНИЕ ПОГРЕШНОСТИ

Рассмотрим подробно контурный интеграл по единичной окружности от функции, которая имеет один простой полюс внутри нее и еще один простой полюс вне. Этот случай соответствует интегралу, рассмотренному в [7]. Пусть точка  $a_1$  лежит внутри, а точка  $a_2$  снаружи  $|z| = 1$  и, функция  $u(z)$  аналитична в кольце  $R^{-1} < |z| < R$  с  $R = \min\{1/|a_1|, |a_2|\}$ . Тогда интеграл имеет вид

$$G = \oint_{|z|=1} g(z) dz = \oint_{|z|=1} \frac{u(z) dz}{(z - a_1)(z - a_2)} = 2\pi i \frac{u(a_1)}{(a_1 - a_2)}. \quad (3)$$

Сделаем одно предположение ради упрощения выкладок. Оно слабо повлияет на результат. Пусть  $u(z) = 1$ , тогда подынтегральную функцию перепишем в таком виде

$$g(z) = \frac{1}{(z - a_1)(z - a_2)} = \frac{1}{(a_1 - a_2)(z - a_1)} + \frac{1}{(a_2 - a_1)(z - a_2)}. \quad (4)$$

Теперь разложим каждую дробь в ряд Лорана как сумму геометрической прогрессии

$$g(z) = \frac{1}{(a_1 - a_2)(z - a_1)} + \frac{1}{(a_2 - a_1)(z - a_2)} = \frac{1}{(a_1 - a_2)} \sum_{k_1=0}^{\infty} \frac{a_1^{k_1}}{z^{k_1+1}} - \frac{1}{(a_2 - a_1)} \sum_{k_2=0}^{\infty} \frac{z^{k_2}}{a_2^{k_2+1}}. \quad (5)$$

Будем пользоваться сеткой  $z_n, n = \overline{0, N}$ , которая введена в теореме 1. Получим явное выражение для шага сетки  $\Delta z_n = z_{n+1} - z_n$

$$\begin{aligned} \Delta z_n &= \exp\left(\frac{2\pi i(n+1)}{N}\right) - \exp\left(\frac{2\pi in}{N}\right) = \\ &= z_n \left( \exp\left(\frac{2\pi i}{N}\right) - 1 \right) \underset{N \rightarrow \infty}{\approx} z_n \left( \frac{2\pi i}{N} + O\left(\frac{1}{N^2}\right) \right). \end{aligned} \tag{6}$$

Отбрасывая член  $O(N^{-2})$  в выражении для шага сетки, запишем квадратурную формулу “трапеций” в следующем виде

$$G_N = \sum_{n=0}^{N-1} g(z_n) \Delta z_n = \frac{2\pi i}{N} \sum_{n=0}^{N-1} g(z_n) z_n. \tag{7}$$

Подставим представление  $g(z_n)$  в виде суммы рядов в квадратурную формулу, затем поменяем местами ряды и конечную сумму. Последнее действие допустимо в силу абсолютной сходимости полученного двойного числового ряда (каждый член двойного ряда из модулей можно ограничить соответствующим членом бесконечно убывающей геометрической прогрессии, которая имеет конечную сумму). Получается следующее выражение для квадратурной формулы

$$G_N = \frac{2\pi i}{N(a_1 - a_2)} \left[ \sum_{s_1=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{N-1} \frac{a_1^{s_1}}{z_n^{s_1}} + \sum_{s_2=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{N-1} \frac{z_n^{s_2+1}}{a_2^{s_2+1}} \right]. \tag{8}$$

Для проведения преобразований нам потребуется следующий известный результат

$$\sum_{n=0}^{N-1} \exp\left(\pm 2\pi i \frac{nk}{N}\right) = \begin{cases} N, & k \text{ кратно } N \\ 0, & \text{иначе} \end{cases}. \tag{9}$$

Преобразуем вторую сумму в квадратных скобках в формуле (8)

$$\begin{aligned} \sum_{s_2=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{N-1} \frac{z_n^{s_2+1}}{a_2^{s_2+1}} &= \left\{ \begin{array}{l} (s_2 + 1) \text{ кратно } N \\ (s_2 + 1) = Np_2, p_2 = \overline{1, \infty} \end{array} \right\} = \\ &= N \sum_{p_2=1}^{\infty} \frac{1}{a_2^{Np_2}} = N \frac{1/a_2^N}{1 - 1/a_2^N}. \end{aligned} \tag{10}$$

Преобразуем первую сумму в (8)

$$\begin{aligned} \sum_{s_1=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{N-1} \frac{a_1^{s_1}}{z_n^{s_1}} &= \left\{ \begin{array}{l} s_1 \text{ кратно } N \\ s_1 = Np_1, p_1 = \overline{0, \infty} \end{array} \right\} = \\ &= N \sum_{p_1=0}^{\infty} a_1^{Np_1} = N \frac{1}{1 - a_1^N}. \end{aligned} \tag{11}$$

Получаем

$$\begin{aligned} G_n &= \frac{2\pi i}{N(a_1 - a_2)} \left[ N \left( \frac{1}{1 - a_1^N} + \frac{1}{a_2^N - 1} \right) \right] = \\ &= \frac{2\pi i}{(a_1 - a_2)} \left[ \frac{1}{1 - a_1^N} + \frac{1}{a_2^N - 1} \right]. \end{aligned} \tag{12}$$

Наконец, вычислим погрешность

$$\begin{aligned} \Delta_N &= G - G_N = \\ &= 2\pi i \left( \frac{1}{(a_1 - a_2)} \left( 1 - \frac{1}{1 - a_1^N} \right) + \frac{1}{(a_2 - a_1)} \left( \frac{1}{a_2^N - 1} \right) \right). \end{aligned} \tag{13}$$

Полученный результат легко обобщить на случай, когда функция  $u(z)$  не равна тождественно единице. Это требует более громоздких выкладок, которые мы здесь не приводим. Справедлива другая теорема.

*Теорема 2*

Пусть точка  $z = a_1$  лежит внутри единичной окружности, а точка  $z = a_2$  – вне ее. Пусть функция  $u(z)$  аналитична на всей комплексной плоскости за исключением, быть может, бесконечно удаленной точки и не обращается в нуль в точках  $z = a_{1,2}$ . Тогда квадратура трапеций для интеграла  $G$  имеет точность

$$\begin{aligned} \Delta_N &= G - G_N = \\ &= 2\pi i \left( \frac{u(a_1)}{(a_1 - a_2)} \left( 1 - \frac{1}{1 - a_1^N} \right) + \frac{u(a_2)}{(a_2 - a_1)} \left( \frac{1}{a_2^N - 1} \right) \right). \end{aligned} \tag{14}$$

Оценка (14) является не мажорантной, а асимптотически точной. Единственное приближение, которое было сделано, содержится в приближенном выражении для шага (6).

**АПРОБАЦИЯ ОЦЕНКИ**

Были проведены расчеты с тестовым интегралом, имеющим известное точное значение

$$J = \oint_{|z|=1} \frac{\sin(z)}{(z - a_1)(z - a_2)} dz = 2\pi i \frac{\sin(a_1)}{(a_1 - a_2)}, \tag{15}$$

где  $a_1 = 0.6 + 0.6i$  и  $a_2 = 2 - i$ . В данном случае  $1/|a_1| \approx 1.2$  и  $|a_2| \approx 2.2$ , поэтому  $R$  из теоремы 1 равняется  $1/|a_1|$ . В ходе расчетов была получена фактическая погрешность, вычислялась оценка Трефетена–Вайдемана (2), наша оценка (14) и погрешность после экстраполяции.

По этим данным на рис. 1 был построен график сходимости в полупрологическом масштабе. Здесь черные точки обозначают фактическую погрешность, белые кружки обозначают нашу оценку, а черные квадраты обозначают оценку Трефетена–Вайдемана с константой  $M_0 = 1$ . Напомним, что эта константа теряет свой смысл из теоремы 1, если на границе кольца лежит особенность, поэтому мы взяли ее единичной.

Из графика видно, что наша оценка совпадает с фактической погрешностью уже при  $N > 4$ . Оценка Трефетена–Вайдемана не передает на-

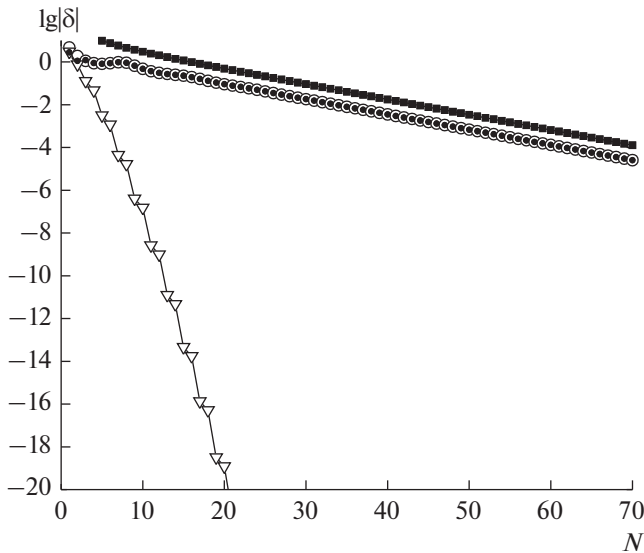


Рис. 1. График сходимости формулы трапеций. Обозначения см. в тексте.

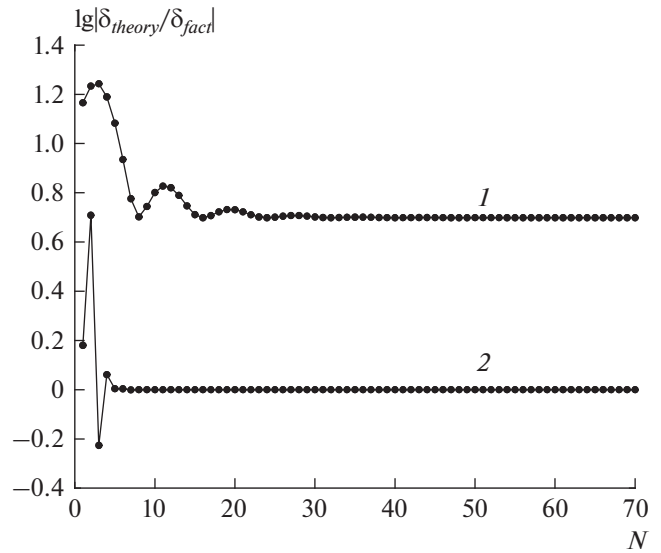


Рис. 2. Отношение теоретических оценок (2) и (14) для интеграла (15) к фактической точности. Обозначения см. в тексте.

чальный участок кривой. Она описывает кривую начиная с  $N \cong 15$ . Эта оценка асимптотически точна по  $N$ , но истинное значение константы  $M_0$  неизвестно. Поэтому оценка Трефетена–Вайдемана не может использоваться для экстраполяции. Таким образом, оценка точности, построенная в данной работе, намного сильнее оценки Трефетена–Вайдемана.

Данные выводы подтверждаются и графиком на рис. 2. Здесь построена зависимость отношения оценок погрешности к фактической точности. Цифрой 1 обозначен график отношения оценки Трефетена–Вайдемана к фактической точности, а цифрой 2 отношение нашей оценки к тому же. Видно, что при  $N > 4$  наша оценка практически неотличима от фактической погрешности. Поэтому ее можно исключить из квадратуры, то есть провести экстраполяцию. Это кардинально повышает точность расчета. Видно также, что оценка Трефетена–Вайдемана заметно хуже передает зависимость погрешности от числа узлов: соответствующее отношение выходит на константу на существенно более подробных сетках, чем оценка (14).

### ЭКСТРАПОЛЯЦИЯ ПОГРЕШНОСТИ

Исключим погрешность (14) из рассчитанной квадратуры по формуле

$$\tilde{G}_N = G_N + \Delta_N. \quad (16)$$

Это эквивалентно введению некоторой новой квадратурной формулы. Ее погрешность показана на рис. 1 белыми треугольниками. Видно, что скорость сходимости квадратуры (16) кардиналь-

но превосходит даже экспоненциальную. Точность порядка ошибок единичного округления достигается уже при  $N \sim 15$ , что в  $\sim 10$  раз меньше, чем для формулы трапеций. Трудоемкость такого расчета сопоставима с трудоемкостью явных формул. Данный подход кардинально превосходит мировой уровень.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложенный метод является мощным инструментарием для решения физических задач. Если удастся найти преобразования переменных, сводящие интегралы к рассмотренному типу, то вычисления ускорятся в тысячи раз.

В данной работе 1) построена принципиально новая оценка точности квадратуры трапеций, которая является асимптотически точной. 2) Предложена процедура экстраполяции, обеспечивающая расчет квадратуры с точностью ошибок единичного округления уже на очень грубых сетках с числом шагов 5–15.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 20-71-00097).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дубинов А.Е., Дубинова И.Д., Сайков С.К. W-функция Ламберта и ее применение в математических задачах физики: Учеб. пособие для вузов. Саратов: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2006. С. 160.
2. Al Kafri H., Jeffrey D.J., Corless R.M. // Lect. Notes Comput. Sci. 2017. V. 10693. P. 270.
3. Ooura T. // Publ. Res. Inst. Math. Sci. 2005. V. 41. No. 4. P. 971.



4. *Ooura T., Mori M.* // J. Comput. Appl. Math. 1999. V. 112. No. 1–2. P. 229.
5. *Ooura T., Mori M.* // J. Comput. Appl. Math. 1991. V. 38. P. 353.
6. *Weideman J.A.C., Trefethen L.N.* // Math. Comput. 2007. V. 76. No. 259. P. 1341.
7. *Trefethen L.N., Weideman J.A.C.* // SIAM Rev. 2014. V. 56. No. 3. P. 385.
8. *Javed M., Trefethen L.N.* // Proc. Royal. Soc. A. 2014. V. 470. No. 2161. Art. No. 20130571.
9. *Weideman J.A.C.* // The Amer. Math. Month. 2002. V. 109. No. 1. P. 21.
10. *Eggert N. Lund J.* // J. Comput. Appl. Math. 1989. V. 27. No. 3. P. 389.
11. *Waldvogel J.* // Springer Optim. Appl. 2010. V. 42. P. 267.
12. *Goodwin E.T.* // Math. Proc. Camb. Phil. Soc. 1949. V. 45. No. 2. P. 241.
13. *Kalitkin N.N., Kolganov S.A.* // Dokl. Math. 2017. V. 95. No. 2. P. 157.
14. *Kalitkin N.N., Kolganov S.A.* // Math. Models Comp. Simul. 2017. V. 9. No. 5. P. 554.
15. *Kalitkin N.N., Kolganov S.A.* // Math. Models Comp. Simul. 2018. V. 10. No. 4. P. 472.
16. *Белов А.А., Калиткин Н.Н., Хохлачев В.С.* // Препринт ИПМ им. М.В. Келдыша. 2020. № 75. 24 с.
17. *Хохлачев В.С., Белов А.А., Калиткин Н.Н.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 85. № 2. С. 282.

## Asymptotically accurate error estimates for exponentially convergent quadratures

V. S. Khokhlachev<sup>a, \*</sup>, A. A. Belov<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup> *Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

<sup>b</sup> *Peoples' Friendship University of Russia (RUDN University), Moscow, 117198 Russia*

\*e-mail: valentin.mycroft@yandex.ru

Many applications require high-precision, cost-effective quadrature calculations. For some cases, but important for practice, the quadrature of trapezoids and means give not quadratic, but exponential convergence in the size of the grid step. New asymptotically accurate estimates of the error of such quadratures are constructed. An error extrapolation procedure is proposed, which dramatically increases the calculation accuracy.

УДК 535.5:538.9

## ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРА ПОРЯДКА НА ДИНАМИКУ ПРЕДЕЛЬНО КОРОТКОГО ИМПУЛЬСА В ОПТИЧЕСКИ АНИЗОТРОПНОЙ СРЕДЕ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

© 2022 г. Н. Н. Конобеева<sup>1</sup>, \*, М. Б. Белоненко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования  
“Волгоградский государственный университет”, Волгоград, Россия

\*E-mail: yana\_nn@volsu.ru

Поступила в редакцию 14.02.2022 г.

После доработки 28.02.2022 г.

Принята к публикации 23.03.2022 г.

Исследовано влияние параметра порядка на динамику трехмерного предельно короткого оптического импульса в нелинейной анизотропной оптической среде, содержащей углеродные нанотрубки. Исследована зависимость формы трехмерного предельно короткого оптического импульса от расстояния от точки фазового перехода и угла между электрическим полем импульса и осью углеродных нанотрубок.

DOI: 10.31857/S036767652207016X

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы наблюдается повышенный интерес исследователей к изучению нелинейных сред, испытывающих фазовый переход. Общая характеристика фазового перехода состоит в том, что он либо включает в себя разрыв параметра порядка согласно парадигме фазовых переходов Ландау [1, 2], либо изменение топологического инварианта [3, 4]. Определение характеристик и контроль различных фаз – одна из важных задач физики конденсированного состояния и материаловедения. В частности, изучение фазовых переходов в двумерных системах сыграло решающую роль в понимании механизмов фазовых переходов [5–7]. К двумерным системам можно отнести и углеродные нанотрубки (УНТ), которые обладают уникальными нелинейными свойствами [8, 9] и способны выдерживать электрические поля большой напряженности. С этой точки зрения важной практической задачей является изучение неравновесной динамики параметра порядка в присутствии внешних переменных полей. С другой стороны, хорошо известно, что среды с УНТ оказывают стабилизирующий эффект на распространяющиеся в них локализованные электромагнитные волны, т. н. световые пули [10, 11]. Это свойство делает возможным применять УНТ для исследования спектра среды и внутренней динамики. Ранее нами были изучены особенности распространения предельно коротких импульсов в средах со скалярным [12] и векторным [13] параметром порядка. При этом не учитывалась оптическая анизотропия среды. Рассмотрим распро-

странение электромагнитных волн в диэлектрическом кристалле, ось которого не сонаправлена оси УНТ, что связано с необходимостью учесть вторую компоненту электрического поля.

### МОДЕЛЬ И ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Рассмотрим влияние скалярного параметра порядка в среде с УНТ. Для описания динамики изучаемой системы воспользуемся уравнением движения, которое следует из теории фазовых переходов [14, 15]:

$$\frac{dP}{dt} = -\Gamma \frac{\delta\Phi}{\delta P}, \quad (1)$$

где  $\Gamma = 1$  – кинетический коэффициент,  $P$  – параметр порядка,  $\Phi$  – плотность функционала свободной энергии. Параметр порядка позволяет описывать системы с различными физическими свойствами. Это могут быть сегнетоэлектрики, ферромагнетики и т.д. В роли параметра порядка в этом случае будет выступать поляризация, намагниченность и другие характеристики [15]. Использование подходов Паташинского и Покровского позволяет описать с помощью одного уравнения различные по свойствам системы. Рассмотрим в качестве параметра поляризацию электрического поля, направленного вдоль оси нанотрубок.

Плотность функционала свободной энергии зададим в виде:

$$\Phi = \Phi_0 + \rho P^2 + \beta P^4 + \chi EP. \quad (2)$$

При этом необходимо учесть, что электроны в УНТ будут находиться под действием как электромагнитного поля самого импульса, так и поля среды:

$$E_s = \frac{\delta\Phi}{\delta P}. \quad (3)$$

Определим геометрию задачи следующим образом. Оси  $OX$ ,  $OY$  и  $OZ$  сонаправлены осям кристалла. Ось УНТ лежит в плоскости  $XOY$  и образует с осью  $OX$  угол  $\alpha$  (рис. 1). Для простоты задачи выберем направления электрического поля вдоль оси кристалла  $OX$ .

Векторный потенциал зададим в виде:  $\vec{A} = (A_x(x, y, z, t), A_y(x, y, z, t), 0)$ , тогда плотность электрического тока будет иметь вид:  $\vec{j} = (j_x(x, y, z, t), j_y(x, y, z, t), 0)$ .

Запишем трехмерное волновое уравнение для компоненты электрического поля, направленной под углом к оси УНТ в виде:

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

где  $c$  – скорость света.

Переходя в цилиндрическую систему координат, перепишем уравнение (4) для двух компонент  $(x, y)$  поля:

$$\begin{aligned} \frac{1}{v_o^2} \frac{\partial^2 A_x}{\partial t^2} &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial A_x}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 A_x}{\partial z^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 A_x}{\partial \phi^2} + \frac{4\pi}{c} j_x(A_x), \\ \frac{1}{v_e^2} \frac{\partial^2 A_y}{\partial t^2} &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial A_y}{\partial r} \right) + \\ &+ \frac{\partial^2 A_y}{\partial z^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 A_y}{\partial \phi^2} + \frac{4\pi}{c} j_y(A_y), \\ v_o &= c/n_x, \quad v_e = c/n_y, \end{aligned} \quad (5)$$

где  $r, z, \phi$  – координаты в цилиндрической системе,  $n_x, n_y$  – показатели преломления в направлении  $x$  и  $y$  соответственно.

Учтем, что закон дисперсии электронов зигзаг УНТ имеет вид [16]:

$$\varepsilon_s(p) = \pm \gamma \sqrt{1 + 4 \cos(ap) \cos\left(\frac{\pi s}{m}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{\pi s}{m}\right)}, \quad (6)$$

где  $s = 1, 2, \dots, m$ , нанотрубка имеет тип  $(m, 0)$ ,  $\gamma \approx 2.7$  эВ,  $a = 3b/2\hbar$ ,  $b = 0.142$  нм – межатомное расстояние в графеноподобных структурах.

Проводя вычисления аналогично [10], запишем выражение для плотности тока:

$$\begin{aligned} j_0 &= -en_0 \sum_k D_k \sin\left(\frac{ke}{c} A(t)\right), \\ D_k &= \sum_{s=1}^m \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dp' A_{ks} \cos(kp') \frac{\exp(-\varepsilon_s(p')/k_B T)}{1 + \exp(-\varepsilon_s(p')/k_B T)}, \end{aligned} \quad (7)$$

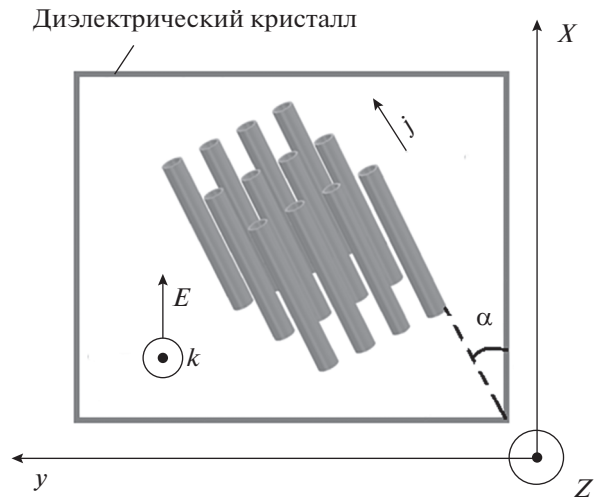


Рис. 1. Схематическое изображение геометрии задачи.

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

С учетом формулы (7) система уравнений (5) может быть представлена в виде:

$$\begin{cases} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial A_x}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 A_x}{\partial z^2} - \frac{1}{v_o^2} \frac{\partial^2 A_x}{\partial t^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 A_x}{\partial \phi^2} + \\ + g \cos \alpha \sum_{k=1}^{\infty} D_k \sin\left(C_k(A_x, A_y) + \frac{aekA_s}{c}\right) = 0 \\ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial A_y}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 A_y}{\partial z^2} - \frac{1}{v_e^2} \frac{\partial^2 A_y}{\partial t^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 A_y}{\partial \phi^2} + \\ + g \sin \alpha \sum_{k=1}^{\infty} D_k \sin(C_k(A_x, A_y)) = 0 \end{cases} \quad (8)$$

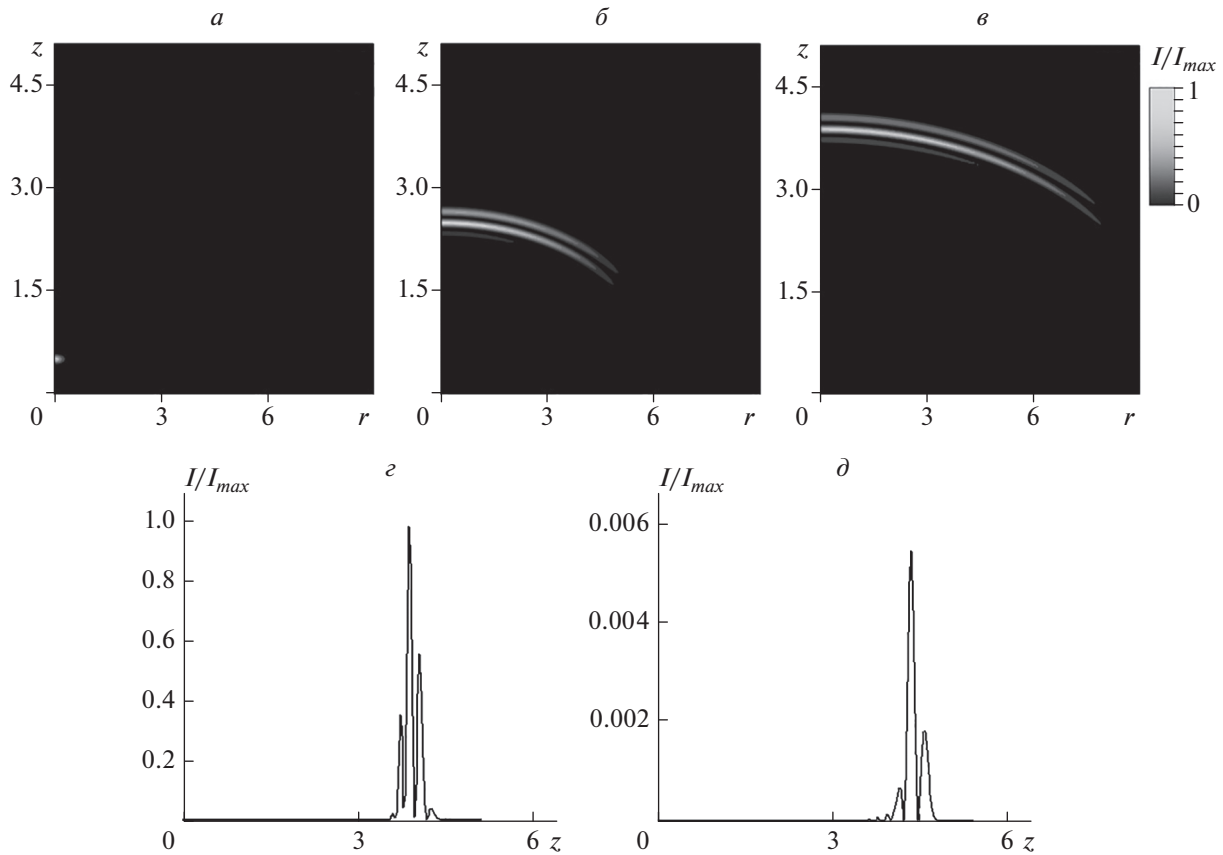
$$C_k(A_x, A_y) = \frac{aek(A_x \cos \alpha + A_y \sin \alpha)}{c}, \quad g = \frac{4en_0 \gamma_0 a}{c}.$$

Здесь  $(A_x, A_y)$  соответствуют компонентам электрического поля предельно короткого импульса,  $A_s$  – электрическому полю среды:  $E_s = -c^{-1} \partial A_s / \partial t$  (3).

В дальнейшем рассмотрении не будем учитывать производную по углу в силу цилиндрической симметрии, а также пренебрежем накоплением заряда в массиве УНТ вследствие неоднородности поля импульса [17].

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Исследуемые уравнения (8) решались численно [18] при следующих параметрах системы: УНТ типа zigzag  $(13, 0)$ , коэффициенты  $D_k$  вычислялись при  $T = 293$  К. Время релаксации в УНТ  $t_{rel} \approx$



**Рис. 2.** Интенсивность трехмерного электромагнитного импульса  $I(r, z, t) = E_x^2(r, z, t)$  в различные моменты времени ( $\rho = 0.2, \beta = -1, \alpha = 0.6$  рад): исходная форма импульса (а);  $t = 6$  (б); 10 отн. ед. (в). Рисунки (д) и (е) – продольные сечения при  $t = 10$  отн. ед.: для  $E_x$ - (д) и  $E_y$ - (е) компоненты электрического поля.  $I_{max}$  – максимальное значение интенсивности.

$\approx 10^{-11}$  с, длительность импульса  $t_{pulse} = 2 \cdot 10^{-14}$  с, таким образом  $t_{pulse} \ll t_{ret}$ .

Начальное условие выбиралось в виде:

$$A_x(r, z, 0) = Q \exp\left(-\frac{(z - z_0)^2}{l_z^2}\right) \exp\left(-\frac{(r - r_0)^2}{l_r^2}\right),$$

$$\frac{dA_x(r, z, 0)}{dt} =$$

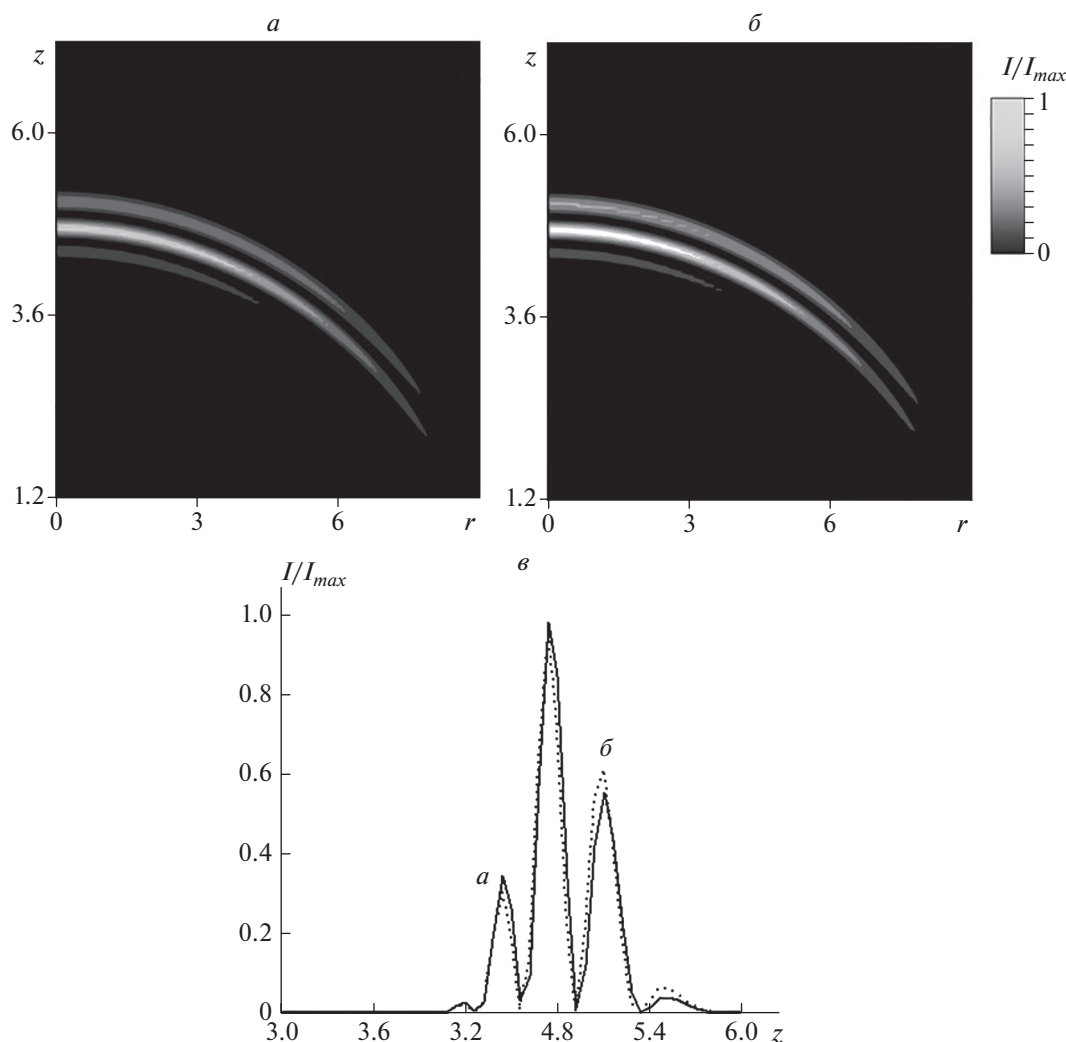
$$= 2v_0 \frac{(z - z_0)}{l_z^2} Q \exp\left(-\frac{(z - z_0)^2}{l_z^2}\right) \exp\left(-\frac{(r - r_0)^2}{l_r^2}\right), \quad (9)$$

$$A_y(r, z, 0) = 0, \quad \frac{dA_y(r, z, 0)}{dt} = 0,$$

$$\Phi(r, z, 0) = \sqrt{\frac{2\rho}{\beta}}, \quad r = \sqrt{x^2 + y^2}, \quad \text{tg } \varphi = \frac{y}{x},$$

где  $Q$  – амплитуда электромагнитного импульса на входе в среду с УНТ,  $l_z, l_r$  – определяют ширину импульса вдоль направлений  $z$  и  $r$  соответственно,  $(r_0, z_0)$  – начальная координата центра импульса,  $v_0$  – начальная скорость импульса.

Эволюционная картина для электромагнитного поля при движении импульса в анизотропной среде с УНТ показана на рис. 2. Из рис. 2а–2в видно, что импульс, распространяющийся в анизотропной оптической среде, претерпевает дисперсионное уширение. При этом наблюдается ограниченная область пространства, в которой сосредоточена большая часть энергии предельно короткого импульса. Поэтому можно говорить об устойчивом характере распространения электромагнитного поля в образце. Следует отметить, что интенсивность импульса при этом уменьшается. Это связано с взаимодействием возникающего в углеродных нанотрубках тока с подсистемой, описываемой параметром порядка. Релаксационный характер динамики этой подсистемы вызывает уменьшение электрического поля импульса. Рисунки 2г–2д демонстрируют, что вторая компонента электрического поля  $E_y$  примерно в 100 раз меньше по амплитуде, чем компонента поля  $E_x$ , и на дальнейших рисунках она не показана. Однако следует отметить, что наличие второй компоненты приводит к более значительному



**Рис. 3.** Интенсивность трехмерного электромагнитного импульса  $I(r, z, t) = E_x^2(r, z, t)$  для разных значений параметра  $\rho$  (для момента времени,  $t = 10$  отн. ед.,  $\alpha = 0.9$  рад):  $\rho = 0.1$  (а);  $0.6$  (б); срезы для рис. 3а и 3б при  $r = 0$  (в).  $I_{max}$  – максимальное значение интенсивности.

уширению импульса, чем в ранее рассмотренных задачах.

Зависимость формы импульса от параметра порядка (величины  $\rho$ ) показана на рис. 3. Отметим, что параметр  $\rho$  в рамках теории фазовых переходов определяет удаление от точки фазового перехода и пропорционален величине отклонения текущей температуры от температуры, характерной для фазового перехода. Приведенные зависимости позволяют сделать вывод, что для определения точки фазового перехода может служить предельно короткий импульс, а точнее его форма.

Дополнительно была проанализирована зависимость импульса от угла  $\alpha$  между УНТ и осью кристалла. Показано, что значение  $\alpha$  не оказывает существенного влияния на форму импульса.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получено эффективное уравнение для описания динамики трехмерных предельно коротких оптических импульсов в анизотропной оптической среде, содержащей углеродные нанотрубки, с учетом параметра порядка. Обнаружено, что амплитуда импульса уменьшается со временем. Это связано как с релаксационной динамикой параметра порядка, так и с наличием второй компоненты поля  $E_y$ , которая учитывается за счет анизотропии. Динамика предельно короткого импульса позволяет определять расстояние от точки фазового перехода в анизотропной оптической среде с углеродными нанотрубками.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ и Совета по грантам Президента РФ (проект № МД-3173.2021.1.2).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ма Ш.* Современная теория критических явлений. М.: Мир, 1980. 296 с.
2. *Christian J.W.* The theory of transformations in metals and alloys. Oxford: Pergamon, 2002. 1200 p.
3. *Sachdev S.* Quantum phase transitions. Cambridge: Cambridge University Press, 2011, 478 p.
4. *Fradkin E.* Field theories of condensed matter physics. Cambridge: Cambridge University Press, 2013. 838 p.
5. *Wang Y., Xiao J., Zhu H. et al.* // Nature. 2017. V. 550. P. 487.
6. *Rehn D.A., Li Y., Pop E. et al.* // NPJ Comput. Mater. 2018. V. 4. Art. No. 2.
7. *Duerloo K.-A.N., Reed E.J.* // ACS Nano. 2015. V. 10. P. 289.
8. *Vinogradov G.A., Astakhova T.Yu., Gurin O.D. et al.* Abstracts of invited lectures and contributed papers "Fullerenes and Atomic Clusters". St. Petersburg, 1999. P. 189.
9. *Astakhova T.Yu., Gurin O.D., Menon M. et al.* // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. Art. No. 035418.
10. *Белоненко М.Б., Лебедев Н.Г., Попов А.С.* // Письма в ЖЭТФ. 2010. Т. 91. № 9. С. 506; *Belonenko M.B., Lebedev N.G., Popov A.S.* // JETP Lett. 2010. V. 91. No. 9. P. 461.
11. *Белоненко М.Б., Глазов С.Ю., Лебедев Н.Г. и др.* // ФТТ. 2009. Т. 51. № 8. С. 1657; *Belonenko M.B., Glazov S.Y., Lebedev N.G. et al.* // Phys. Solid State. 2009. V. 51. No. 8. P. 1758.
12. *Zhukov A.V., Bouffanais R., Konobeeva N.N. et al.* // J. Appl. Phys. 2017. V. 121. No. 8. Art. No. 084301.
13. *Konobeeva N.N., Belonenko M.B.* // J. Nano-Electron. Phys. 2020. V. 12. No. 4. Art. No. 04016.
14. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. М.: Физматлит, 2002. 616 с.
15. *Паташинский А.З., Покровский В.Л.* Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1982. 256 с.
16. *Харрис П.* Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI в. М.: Техносфера, 2003. 336 с.
17. *Zhukov A.V., Bouffanais R., Fedorov E.G., Belonenko M.B.* // J. Appl. Phys. 2013. V. 114. Art. No. 143106.
18. *Бахвалов Н.С., Жидков Н.П., Кобельков Г.М.* Численные методы. М.: Наука, 1987. 601 с.

## Influence of the order parameter on the dynamics of a few-cycle pulse in an anisotropic optical medium with carbon nanotubes

N. N. Konobeeva<sup>a, \*</sup>, M. B. Belonenko<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Volgograd State University, Volgograd, 400062 Russia*

<sup>\*</sup>*e-mail: yana\_nn@volsu.ru*

In this work, we study the influence of the order parameter on the dynamics of a three-dimensional few-cycle optical pulse in a nonlinear anisotropic optical medium containing carbon nanotubes. The dependence of the 3D shape of the few-cycle pulse on the distance from the phase transition point and the angle between the electric field of the pulse and the axis of carbon nanotubes is analyzed.

УДК 537.312.625:35.317.1:539.213:530.1

## АКТИВНЫЕ ОБЪЕКТЫ, АСИММЕТРИЯ МАТЕРИИ, ЧЕРНЫЕ ДЫРЫ И БОЗОН ХИГГСА ВО ФРАКТАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

© 2022 г. В. С. Абрамов\*

Государственное учреждение Донецкий физико-технический институт имени А.А. Галкина, Донецк, Украина

\*E-mail: vsabramov2018@gmail.com

Поступила в редакцию 14.02.2022 г.

После доработки 28.02.2022 г.

Принята к публикации 23.03.2022 г.

Установлены связи основных параметров бозона Хиггса и поля Хиггса с параметрами активных модельных объектов, сверхмассивных черных дыр. Активные объекты (реликтовые фотоны, частицы материи) входят в состав солнечного и межзвездного ветров, космических лучей. Описание центральной области сверхмассивной черной дыры выполнено в терминах Бозе конденсата из черных дыр. Обсуждается природа поля Хиггса и асимметрия материи для активных частиц.

DOI: 10.31857/S0367676522070031

### ВВЕДЕНИЕ

Механизмы переходов от черных дыр с легкими массами (порядка  $29\text{--}32 M_S$  [1, 2], где  $M_S$  – масса Солнца) к сверхмассивным (порядка  $4\text{--}5 \cdot 10^6 M_S$  [3, 4]) и релятивистским (порядка  $10^{11} M_S$ ) черным дырам в настоящее время не описаны. Создание таких теоретических моделей требует учета стохастических процессов и функций распределения масс черных дыр во Вселенной. Использование экспериментальных методов с высоким угловым разрешением [5] дает возможность изучать природу поля Хиггса на примере поведения солнечных активных областей (корональных дыр). Параметры активных объектов (реликтовые фотоны и частицы материи) определяются связями с бозоном Хиггса и с различной природой поля Хиггса. В [6] экспериментально получено доказательство распада бозона Хиггса на лептонную пару и фотон, что свидетельствует о наличии асимметрии материи и антиматерии [6, 7]. Процессы образования и распада тетракварков экспериментально исследованы в [8]. Авторы полагают, что структура нового тетракварка содержит очарованные дикварк и антидикварк, которые связаны между собой глюонным взаимодействием. В [9] облучали мишень из газообразного дейтерия пучком протонов и измеряли сечение реакций с образованием изотопа гелия. Авторы оценили барионную плотность для ранней Вселенной в ходе процесса первичного нуклеосинтеза. Однако вклады антинейтрино с ненулевой массой покоя в поля Хиггса не были описаны. Энергии колебательных мод активных объектов [10–13] находятся внутри запрещенных

зон и зависят от температуры, давления. Для исследования таких активных объектов можно использовать методы импульсной лазерной когерентной спектроскопии [14], некогерентного фотонного эха [15] и люминесцентной спектроскопии [16, 17]. Цель работы состоит в описании связей параметров активных модельных объектов, асимметрии материи, сверхмассивных черных дыр с бозоном Хиггса и полем Хиггса различной природы.

### ОПИСАНИЕ МОДЕЛЬНЫХ АКТИВНЫХ ОБЪЕКТОВ

Для отношения максимальной  $I_m$  к начальной  $I(0)$  интенсивностей излучения используем выражения из [10] (на основе теории сверхизлучения Дикке) и основные соотношения для энергий покоя бозона Хиггса  $E_{H_0} = 125.03238$  ГэВ и гравитона  $E_G = 12.11753067$  мкэВ из [11, 12]:

$$\begin{aligned} I_m/I(0) &= (a_0 + a_m)(a_0 - a_m + 1); \\ a_0^2 &= a_m^2 + z'_\mu(z'_\mu + 2)/4; \\ a_m^2 &= z'_{A2}; \quad N_{ra} = z'_{A2} + z'_\mu; \\ E_{H_0}/E_G &= v_{H_0}^*/v_{G_0} = N_{HG}; \\ E_G/v_{G_0} &= E_{H_0}/v_{H_0}^* = 2\pi\hbar; \\ E_{H_0}/E_{0A} &= N_{0n}; \quad E_{H_0}/\varepsilon_{0n} = N_{0n}^*; \\ N_{0n}^* &= (1 + n'_{zg})N_{0n}; \\ N_{HG} &= N_{0A}N_{0n} = N_{ra}N_{0A}n_{ra}. \end{aligned} \tag{1}$$

Здесь  $\hbar$  – постоянная Планка;  $z'_{A2} = 1034.109294$  и  $z'_{\mu} = 7.18418108$  – обычное и космологическое красные смещения. На основе  $z'_{A2}$ ,  $z'_{\mu}$  по формулам из (1) находим число реликтовых фотонов  $N_{ra} = 1041.293475$ ; искомое отношение интенсивностей  $I_m/I(0) = 81.06580421$ . Из (1) также следует возможность описания частот активных колебательных мод на основе частот гравитона  $\nu_{G0} = 2.9304515$  ГГц и бозона Хиггса  $\nu_{H0}^* = N_a \nu_{H0}$ , где число Авагадро  $N_a = 6.025438 \cdot 10^{23}$ ,  $\nu_{H0} = 50.182731$  Гц. Из (1) находим основной параметр  $N_{HG} = 1.031830522 \cdot 10^{16}$ , который является функцией от параметров  $N_{ra}$ ,  $N_{0A}$ ,  $N_{0n}$ . Параметры  $N_{0A}$ ,  $N_{0n}$  получены при описании сверхбезызлучательных состояний (из которых интенсивность излучения равна нулю) в рамках моделей  $A_0$ ,  $A_1$  из [11]. В модели  $A_0$  получено значение числа бозонов в равновесном состоянии  $N_{0A} = 3.557716045 \cdot 10^5$  и энергия  $E_{0A} = N_{0A} E_G = 4.3110733$  эВ. В модели  $A_1$  [11] получена функция плотности распределения  $n'_{zg} = 0.114317037$  (где  $n'_{zg} + |n_g| = 1$  для частиц Ферми типа), что позволило определить параметры  $N_{0n} = 2.900261 \cdot 10^{10}$ ,  $N_{0n}^* = 3.2318103 \cdot 10^{10}$ ,  $n_{ra} = 2.78524845 \cdot 10^7$ , энергию  $\epsilon_{0n} = 3.868803$  эВ в выражениях (1). Отметим, что последние формулы в (1) выполняют роль нормировки параметров  $N_{HG}$ ,  $N_{ra}$ ,  $N_{0A}$ ,  $n_{ra}$ . Функция  $n'_{zg}$  позволяет также определить частоты  $\nu'_{zg}$ ,  $\nu_{zg}^*$ ,  $\nu_{D0}$

$$\begin{aligned} \nu'_{zg} &= n'_{zg} \nu_{G0}; \quad \nu_{zg}^* = \nu'_{zg} / \psi_{01}; \\ \psi_{01} &= \epsilon_{01} / E_{H0}; \quad \nu_{G0} = N_{0A} \nu_{D0}. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь  $E_{H0}$  и  $\epsilon_{01} = 126.9414849$  ГэВ – энергии бозона Хиггса, полученные без и с учетом поля Хиггса; параметр  $\psi_{01} = 1.015268884$  из [11]. Значения частот  $\nu'_{zg} = 335.00053$  МГц,  $\nu_{D0} = 8.2368898$  кГц. Расчетное значение  $\nu_{zg}^* = 329.96238$  МГц близко к частоте 330 МГц, на которой доминирует темная материя из наблюдений радиофиламентов [18]. Параметр  $N_{0A}$  и энергия  $E_{0A}$  определяют связь с характерными параметрами  $N_{GE}^*$ ,  $N_{db}$  и энер-

гиями  $E_{GE}^*$ ,  $E_{db}$  активных частиц вблизи черной дыры выражениями

$$\begin{aligned} N_{0A} / N_{db} &= E_{0A} / E_{db} = \psi_{0A}; \\ N_{GE}^* / N_{db} &= E_{GE}^* / E_{db} = \psi_{GE}^*; \\ R_{0a} &= A_G E_{0a} = N_{ra} R_{0a}^*; \quad N_{0A} = \psi_{1A} N_{GE}^*; \\ N_{GE}^* &= M_s / M_E = R_{Gs} / R_{GE}; \\ N_{db} &= n_g n_{ra} r_{gp} / n_{A0} R_{0a}^*; \quad \psi_{1A}^2 = 1 + \Omega_m^*. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь  $M_s$  и  $M_E$ ,  $R_{Gs}$  и  $R_{GE}$  – массы, гравитационные радиусы Шварцшильда Солнца и Земли. Численные значения равны: параметров  $N_{GE}^* = 3.32958 \cdot 10^5$ ,  $N_{db} = 4.3882141 \cdot 10^5$ ,  $\psi_{1A} = 1.068517965$ ,  $\psi_{0A} = 0.810743494$ ,  $\psi_{GE}^* = 0.758755137$ ; энергий  $E_{db} = 5.3174319$  эВ,  $E_{GE}^* = 4.0346288$  эВ; число квантов глюонного поля  $n_g = 8$ , черной дыры  $n_{A0} = 58.04663887$ ; характерный радиус  $r_{gp} = 0.6697484$  фм; энергия покоя  $E_{0a} = 6.3492809$  кэВ, гравитационный радиус Шварцшильда  $R_{0a} = 6100.6187$  фм активной частицы. Длина  $l_{db} = N_{db} R_{0a} = 2.6770821$  мкм активного объекта из этих частиц связана с длинами  $l_{0A} = \psi_{0A} l_{db} = 2.1704269$  мкм и  $l_{GE}^* = \psi_{GE}^* l_{db} = 2.0312498$  мкм активных микрочастиц. Квадраты эффективных зарядов  $e_{db}^2$ ,  $e_{0A}^2$ ,  $(e_{GE}^*)^2$

$$\begin{aligned} e_{db}^2 &= l_{db} E_G = R_{0a} E_{db} = R_{db} E_{0a}; \\ e_{0A}^2 &= \psi_{0A} e_{db}^2; \quad (e_{GE}^*)^2 = \psi_{GE}^* e_{db}^2; \\ e^2 &= r_e E_e; \quad \alpha_{db} = e_{db}^2 / e^2; \quad \alpha_{0A} = e_{0A}^2 / e^2; \\ \alpha_{GE}^* &= (e_{GE}^*)^2 / e^2; \quad z_{bA}^* = \alpha_{0A} + \sin^2(\varphi_{0g}). \end{aligned} \quad (4)$$

Из (4) находим:  $e_{db}^2 = 32.439625$  мкэВ · мкм,  $e_{0A}^2 = 26.300215$  мкэВ · мкм,  $(e_{GE}^*)^2 = 24.613732$  мкэВ · мкм,  $e^2 = 1.4399652$  мкэВ · мкм; параметров  $\alpha_{db} = 0.0225281$ ,  $\alpha_{0A} = 0.0182645$  мкэВ · мкм;  $\sin \varphi_{0g} = 0.0071508$ ,  $z_{bA}^* = 0.0183156$ . Эффективные восприимчивости  $\bar{\chi}_{bA}^*$ ,  $\chi_{bA}^*$ , энергии колебательных мод  $\bar{\Delta}_{bA}^*$ ,  $\Delta_{bA}^*$ , температуры  $\bar{T}_{bA}^*$ ,  $T_{bA}^*$  находим на основе  $z_{bA}^*$  из (4)

$$\begin{aligned} z_{bA}^* &= (1 + (\chi_{bA}^*)^2)^{1/2} - 1 = 1 - (1 - (\bar{\chi}_{bA}^*)^2)^{1/2}; \\ \bar{\Delta}_{bA}^* &= \bar{\chi}_{bA}^* \epsilon_{HG}; \quad \Delta_{bA}^* = \chi_{bA}^* \epsilon_{HG}; \quad \bar{T}_{bA}^* = a_T \bar{\Delta}_{bA}^*; \\ T_{bA}^* &= a_T \Delta_{bA}^*; \\ \sin^2(\varphi_{0g}) &= (n_{A0} - n_g)(E_e + E_{eh}) / E_{0g}; \\ E_{0g} &= n_g E_{H0}. \end{aligned} \quad (5)$$



Здесь энергии покоя глюона  $E_{0g} = 1.000259$  ТэВ, нейтрино  $\epsilon_{HG} = 280.0460475$  мэВ из [12], электрона  $E_e$  и электронной дырки  $E_{eh} = E_e = 0.51099907$  МэВ, угол поляризации излучения  $\varphi_{0g} = 0.409716^\circ$ . Из (5) находим  $\bar{\chi}_{bA}^* = 0.190514473$ ,  $\chi_{bA}^* = 0.19226723$ ;  $\bar{\Delta}_{bA}^* = 53.35283$  мэВ;  $\Delta_{bA}^* = 53.84368$  мэВ;  $\bar{T}_{bA}^* = 309.5946$  К,  $T_{bA}^* = 312.4429$  К. Отметим, что при  $E_{eh} = -E_e$  из (5) следует  $\sin^2(\varphi_{0g}) = 0$ , а из (4) —  $z_{bA}^* = \alpha_{0A}$ , что указывает на возможность аннигиляции пары электрон-дырка с излучением фотонов. Оценки энергий  $E_{0A}$ ,  $E_{db}$ ,  $E_{GE}^*$  и ряда параметров  $\varphi_{0g}$ ,  $\bar{\chi}_{bA}^*$ ,  $\chi_{bA}^*$ ,  $\bar{\Delta}_{bA}^*$ ,  $\Delta_{bA}^*$ ,  $z_{bA}^*$ ,  $\bar{T}_{bA}^*$ ,  $T_{bA}^*$  указывают на возможность использования методов лазерной спектроскопии [14–17] для поиска и исследования этих активных объектов.

### АСИММЕТРИЯ МАТЕРИИ И АНТИМАТЕРИИ. ПОЛЕ ХИГГСА

Наличие поля Хиггса различной природы (глюонной, лептонной, нейтринной, адронной [8], гравитационной и др.) приводит к изменениям энергии покоя бозона Хиггса  $E_{H0}$  в (2); энергий дырок (античастиц)  $E_{eh}$  в (5),  $E_{\mu h}$ ,  $E_{\tau h}$  для  $e$ ,  $\mu$ ,  $\tau$ -лептонов, соответственно; появлению асимметрии материи и антиматерии [7]. Введем энергию  $E_{0L}$  на основе суммарной энергии  $\epsilon_{0L}$  парных лептонов, числа квантов глюонов  $n_g$

$$E_{0L} = n_g \epsilon_{0L}; \quad \epsilon_{0L} = (E_e + E_{eh}) + (E_\mu + E_{\mu h}) + (E_\tau + E_{\tau h}). \quad (6)$$

Здесь  $E_\mu = E_{\mu h} = 105.658389$  МэВ,  $E_\tau = E_{\tau h} = 1777.00$  МэВ — энергии покоя для  $\mu$ ,  $\tau$ -лептонов, соответственно. Из (6) находим энергии  $\epsilon_{0L} = 3.7663388$  ГэВ,  $E_{0L} = 30.1307102$  ГэВ (близкие к данным из [6]).

Далее вводим функции плотности распределения типа Бозе  $f_{gA}$  (основное состояние),  $f'_{gA}$  (возбужденное состояние) на основе числа квантов черных дыр ( $n_{A0}$ ), глюонов ( $n_g$ ). На основе  $E_{H0}$  находим энергии  $E_{gA}$ ,  $E'_{gA}$

$$\begin{aligned} f'_{gA} - f_{gA} &= 1; \quad f_{gA} = n_g / (n_{A0} - n_g); \\ f'_{gA} &= n_{A0} / (n_{A0} - n_g); \\ E_{gA} &= E_{H0} f_{gA} / 2; \quad E'_{gA} = E_{H0} f'_{gA} / 2; \\ E'_{gA} - E_{gA} &= E_{H0} / 2. \end{aligned} \quad (7)$$

Из (7) находим  $f_{gA} = 0.159850895$ ,  $E_{gA} = 9.9932689$  ГэВ,  $E'_{gA} = 72.509459$  ГэВ. Выражения для энергий покоя лептонов принимают вид

$$\begin{aligned} E_e &= E_{gA} \sin^2(\varphi_{eg}); \quad E_\mu = E_{gA} \sin^2(\varphi_{\mu g}); \\ E_\tau &= E_{gA} \sin^2(\varphi_{\tau g}). \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь углы  $\varphi_{eg} = \varphi_{0g}$ ,  $\varphi_{\mu g} = 5.901863^\circ$ ,  $\varphi_{\tau g} = 24.941123^\circ$ . Для описания взаимодействия  $\mu$  и  $e$ -лептонов находим энергии  $E'_\mu$ ,  $E_\mu^*$  из выражений

$$\begin{aligned} E'_\mu &= E_{gA} \sin^2(\varphi_{\mu g} + \varphi_{eg}) = (E_\mu^2 + 4\Delta_\mu^2)^{1/2}; \\ 2\Delta_\mu &= n_{A0} E_{ex}; \quad E_{ex} = E_e + E'_h; \\ E_\mu^* &= E_{gA} \sin^2(\varphi_{\mu g} - \varphi_{eg}) = (E_\mu^2 - 4(\Delta_\mu^*)^2)^{1/2}; \\ 2\Delta_\mu^* &= n_{A0} E_{ex}^*; \quad E_{ex}^* = E_e + E_h^*; \\ E_e / E_{ex} &= 0.5 + \sin(\varphi_{ex}); \\ E'_h / E_{ex} &= 0.5 - \sin(\varphi_{ex}); \\ E_e / E_{ex}^* &= 0.5 + \sin(\varphi_{ex}^*). \end{aligned} \quad (9)$$

Для варианта I (сумма углов) значения параметров равны:  $\varphi_{\mu g} + \varphi_{eg} = 6.311579^\circ$ ,

$E'_\mu = 120.77607$  МэВ,  $E'_\mu - E_\mu = 15.1176843$  МэВ, энергетическая щель  $\Delta_\mu = 29.253909$  МэВ, энергия  $E_{ex} = 1.007945$  МэВ, энергия дырки  $E'_h = 0.4969459$  МэВ,  $\sin(\varphi_{ex}) = 0.0069712$ , характерный угол  $\varphi_{ex} = 0.399424^\circ$ . Для варианта II (разность углов) значения параметров равны:  $\varphi_{\mu g} - \varphi_{eg} = 5.492147^\circ$ ,  $E_\mu^* = 91.541092$  МэВ, энергетическая щель  $\Delta_\mu^* = 26.38145$  МэВ, энергия  $E_{ex}^* = 0.9089743$  МэВ, энергия дырки  $E_h^* = 0.3979752$  МэВ,  $\sin(\varphi_{ex}^*) = 0.062171$ , угол  $\varphi_{ex}^* = 3.564441^\circ$ ,  $E'_h / E_{ex}^* = 0.5 - \sin(\varphi_{ex}^*)$ . Разности  $(\varphi_{eg} - \varphi_{ex})/2 = 18.526''$ ,  $(\varphi_{eg} - \varphi_{ex})/4$  характерны для угловых ширин корональных дыр на Солнце [5].

Из (9) находим выражения, удобные для анализа асимметрии отдельных вкладов от  $E_e$ ,  $E_\mu$ , различных углов, в энергии  $E'_\mu$ ,  $E_\mu^*$  следующего вида

$$\begin{aligned} (E'_\mu + E_\mu^*)/2 &= E_e \cos^2(\varphi_{\mu g}) + E_\mu \cos^2(\varphi_{eg}); \\ E'_\mu - E_\mu^* &= E_{gA} \sin(2\varphi_{\mu g}) \sin(2\varphi_{eg}). \end{aligned} \quad (10)$$

На основе энергии  $E_{0L}$  из (6) находим характерные энергии  $\varepsilon_{dL}$ ,  $\varepsilon_{d0}$ ,  $\varepsilon'_{dz}$  и энергии бозона Хиггса  $E_{Hd}$ ,  $E'_{Hd}$ ,  $E_{Hg}$ ,  $E'_{Hg}$ ,  $E_{HL}$ ,  $E'_{HL}$ ,

$$\begin{aligned} E_{0L} &= n_g \varepsilon_{0L} = n_G \varepsilon_{dL}; \quad \varepsilon_{d0} = n_{A0} \varepsilon_{dL}; \\ \varepsilon'_{dz} &= z'_\mu (z'_\mu + 1) \varepsilon_{dL}; \quad \varepsilon'_{dz} = \varepsilon_{d0} + 2\varepsilon_{0L}; \\ E_{Hd}^2 &= E_{H0}^2 + \varepsilon_{dL}^2; \quad (E'_{Hd})^2 = E_{H0}^2 - \varepsilon_{dL}^2; \\ E_{Hg}^2 &= E_{H0}^2 + E_{gA}^2; \quad (E'_{Hg})^2 = E_{H0}^2 - E_{gA}^2; \\ E_{HL}^2 &= E_{H0}^2 + \varepsilon_{0L}^2; \quad (E'_{HL})^2 = E_{H0}^2 - \varepsilon_{0L}^2. \end{aligned} \quad (11)$$

Характерные энергии  $\varepsilon_{dL} = 10.04357$  ГэВ (близка к энергии для темной материи из [18]),  $\varepsilon_{d0} = 582.99548$  ГэВ,  $\varepsilon'_{dz} = 590.52816$  ГэВ. Энергии  $\varepsilon_{dL}$ ,  $E_{gA}$ ,  $\varepsilon_{0L}$  описывают различную природу поля Хиггса.

Наличие поля Хиггса приводит к появлению активных частиц с энергиями  $E_{Hd} = 125.43512$  ГэВ,  $E'_{Hd} = 124.62834$  ГэВ,  $E_{Hg} = 125.43110$  ГэВ,  $E'_{Hg} = 124.63238$  ГэВ,  $E_{HL} = 125.08909$  ГэВ (соответствует пику для процесса распада бозона Хиггса из [6]),  $E'_{HL} = 124.97564$  ГэВ. Разности энергий  $\delta E_{Hg} = E_{Hd} - E_{Hg} = 4.0176$  МэВ,  $\delta E'_{Hg} = E'_{Hg} - E'_{Hd} = 4.04343$  МэВ описывают ширину линии в энергетическом спектре для бозона Хиггса [6]. Для описания других механизмов, определяющих ширину линии, рассмотрим классический распад нейтрона на пару протон–электрон и антинейтрино (на основе  $n_{ra}$  из (1))

$$\begin{aligned} E_n &= (E_p + E_e) + n_{ra} \varepsilon_{\nu n}; \\ \varepsilon_{\nu n} &= (\varepsilon_{HG}^2 + \Delta_{\nu n}^2)^{1/2}; \\ \Delta_{\nu n}^2 &= z_{\nu n} (z_{\nu n} + 2) \varepsilon_{HG}^2; \quad n_{\nu n}^2 = \Omega_{\tau L}^*; \\ \Omega_{\tau L} E_{W0} &= \Omega_{\tau L}^* E_{Z0}; \\ \varepsilon_{\nu n} &= \varepsilon_{HG} + z_{\nu n} \varepsilon_{HG} = \Psi_{\nu n} \varepsilon_{HG}; \\ \Psi_{\nu n} &= 1 + z_{\nu n}; \quad \varepsilon_{h\nu} = 0.5 n_{\nu n} \varepsilon_{HG}. \end{aligned} \quad (12)$$

Здесь энергии покоя нейтрино  $\varepsilon_{HG} = 280.0460475$  мэВ из [12], нейтрона  $E_n = 946.7027435$  МэВ, протона  $E_p = 938.2723226$  МэВ. Лептонное квантовое число  $\Omega_{\tau L} = 0.002402187$  связано с квантовым числом  $\Omega_{\tau L}^* = 0.002116741$  через энергии покоя  $E_{W0} = 80.35235464$  ГэВ и  $E_{Z0} = 91.188$  ГэВ для  $W0$  и  $Z0$  бозонов, соответственно. Из (12) находим энергию антинейтрино  $\varepsilon_{\nu n} = 284.33448$  мэВ, энергетическую щель

$\Delta_{\nu n} = 49.196651$  мэВ, параметры нейтринного поля  $z_{\nu n} = 0.015313329$ ,  $\Psi_{\nu n} = 1.015313329$ , параметр  $n_{\nu n} = 0.046008054$ , энергию  $\varepsilon_{h\nu} = 6.4421868$  мэВ. Из (12) следует, что энергия антинейтрино  $\varepsilon_{\nu n}$  зависит от состояния нейтринного поля  $z_{\nu n}$ , а энергия  $\varepsilon_{h\nu}$  – от параметра  $n_{\nu n}$ . С другой стороны, параметры  $z_{\nu n}$ ,  $n_{\nu n}$  определяют барионные плотности Вселенной  $\Omega_{b1}$  (основное состояние материи),  $\Omega_{b2}$  (дырочное состояние материи) выражениями

$$\begin{aligned} \Omega_{b1} &= (0.5 - z_{\nu n}) n_{\nu n}; \\ \Omega_{b2} &= (0.5 + z_{\nu n}) n_{\nu n}; \quad \Omega_{b1} + \Omega_{b2} = n_{\nu n}. \end{aligned} \quad (13)$$

Численные значения равны:  $\Omega_{b1} = 0.022299491$ ,  $\Omega_{b2} = 0.023708563$ . При этом  $\Omega_{b1} < \Omega_{b2}$ , что подтверждает наличие двух состояний барионной материи из-за наличия антинейтринного поля Хиггса  $z_{\nu n}$ . С другой стороны, в рамках нашей анизотропной модели (с учетом поляризации реликтового излучения) основной параметр  $n_{\nu n}$  можно независимо определить из выражений

$$\begin{aligned} n_{\nu n} &= |\chi_{ef}| \sin(\varphi_{0g}) + \Psi_{rc} + 2\Omega_{0G}; \\ \Omega_{b1} &= 0.5 n_{\nu n} - 2n_{\tau L} \sin(\varphi_{0g}); \quad n_{\tau L}^2 = \Omega_{\tau L}. \end{aligned} \quad (14)$$

Здесь  $|\chi_{ef}| = 0.2504252$ ,  $\Psi_{rc} = 0.04420725$ ,  $\Omega_{0G} = 4.99501 \cdot 10^{-6}$  из [12]. Значения  $\Omega_{b1}$  из (14) и (13) совпадают и согласуются с барионной плотностью Вселенной 0.0223 из экспериментальных данных [9]. В данной работе, в качестве примера, рассмотрим возможность описания энергий  $E_{TQ}$ ,  $E'_{TQ}$  тетракварка, адрона, соответственно, по формулам

$$\begin{aligned} E_{TQ} &= 2E_c + 2\bar{E}_c; \quad \bar{E}_c = E_c + E_{\alpha S} + \Delta_\mu^* = \\ &= E_c + \xi_{gS} E_{0g} + \Delta_\mu^* = E_{\alpha u} + \Delta_\mu^*; \\ E_{TQ} - E'_{TQ} &= 2(E_\mu + E'_\mu); \\ E_{T1} &= E_{TQ} - 2E'_\mu - \Delta_\mu; \\ E_{T2} &= E_{TQ} - 2E_\mu^* + \Delta_\mu^*; \quad E_{\alpha u} / E_{H0} = S_{12u}; \\ E_{\alpha S} &= S_{012} E_{H0} = \xi_{gS} E_{0g}; \\ \xi_{gS} &= S_{012} / n_g; \quad E_{\alpha u} - E_{\alpha S} = E_c. \end{aligned} \quad (15)$$

Здесь параметры  $S_{12u} = 0.013690291$ ,  $S_{012} = 0.005451282$ ,  $\xi_{gS} = 0.00068141$ ; энергия покоя  $E_c = 1.0301429$  ГэВ с-кварка; энергии  $E_{\alpha S} = 0.6815868$  ГэВ,  $E_{\alpha u} = 1.7117297$  ГэВ, энергия мюонной пары  $E_\mu + E'_\mu = 226.43446$  МэВ. Из (15) находим энергию с-антикварка  $\bar{E}_c = 1.7381111$  ГэВ.

Энергии  $E_{T1} = 6628.8755$  МэВ,  $E_{T2} = 6742.9808$  МэВ пределяют особенности типа локальных максимума, минимума на экспериментальной зависимости числа событий от состояния тетракварка [8]. Энергии тетракварка  $E_{TQ} = 6899.6816$  МэВ соответствует основной узкий пик, энергии адрона  $E'_{TQ} = 6446.8126$  МэВ соответствует уширенный пик.

### СВЕРХМАССИВНЫЕ ЧЕРНЫЕ ДЫРЫ

На основе энергий  $\epsilon_{0n}$  из (1),  $E_{db}$  из (3) по формулам

$$E_{H0} = N_{0n}^* \epsilon_{0n}; \quad E_{GE}^* = \Psi_{GE}^* E_{db}; \quad (16)$$

$$\epsilon_{0n}/E_{db} = 0.5 + \Omega_{cl}^*$$

находим характерный параметр  $\Omega_{cl}^* = 0.2275699$ , который допускает интерпретацию как плотности холодной темной материи вблизи черной дыры.

Далее вводим функции плотности распределения в основном  $f_{ra}$  и возбужденном  $f'_{ra}$  состояниях для реликтовых фотонов

$$f'_{ra} - f_{ra} = 1; \quad f'_{ra} = \langle \hat{c}_{ra}^+ \hat{c}_{ra} \rangle = N_{ra}/(N_{ra} - z'_{\mu}); \quad (17)$$

$$f_{ra} = \langle \hat{c}_{ra}^+ \hat{c}_{ra} \rangle = z'_{\mu}/(N_{ra} - z'_{\mu}),$$

где  $\hat{c}_{ra}^+, \hat{c}_{ra}$  — операторы рождения, уничтожения реликтовых фотонов;  $\langle \dots \rangle$  — символ операции усреднения. На основе (17), (1) находим

$f_{ra} = 0.006947216$ . Массы  $M_{0B}$ ,  $M_{b0}$ ,  $M'_{b0}$  черных дыр оценим по формулам

$$M_{0B} = f'_{ra} M_{b0}; \quad M_{b0}/M_S = n_g(1 + n'_{zg})n_{ra}/n_{A0}; \quad (18)$$

$$M'_{b0} = M_{0B} - M_{b0} = f_{ra} M_{b0}.$$

Наша оценка массы  $M_{0B}/M_S = 4.30717 \cdot 10^6$  практически совпадает с массой центрального тела  $4.31 \cdot 10^6$  сверхмассивной черной дыры в центре галактики Млечный Путь. Значение  $2M'_{b0}/M_S = 0.05943 \cdot 10^6$  определяет ошибку  $0.06 \cdot 10^6$ , связанную с погрешностью измерения параметров орбиты звезды S2, вращающейся вокруг центрального тела [3, 4]. Для фрактальной Вселенной характерно распределение масс черных дыр, кото-

рые обнаружены в центре различных галактик. Вблизи верхней границы масс для  $I_m$  из (1) запишем

$$I_m = I_1^* + I_2^*; \quad I_1^* = n'_{zg} I_m = u_{1J}^2 I_m \sin^2(\theta_W^*);$$

$$I_2^* = n_{zg} I_m = (u_{1J}^2 + v_{1J}^2 \cos^2(\theta_W^*)) I_m;$$

$$v_{1J}^2 = k_{1J}^2 = 0.5(1 - I(0)/I_m); \quad (19)$$

$$u_{1J}^2 = (k'_{1J})^2 = 0.5(1 + I(0)/I_m);$$

$$u_{1J}^2 + v_{1J}^2 = 1; \quad I_1^*/I_m = k_{1J}^2 \text{sn}^2(u_{1W}; k_{1J}) = n'_{zg};$$

$$I_2^*/I_m = \text{dn}^2(u_{1W}; k_{1J}) = n_{zg}.$$

Здесь  $k_{1J}$ ,  $k'_{1J}$  и  $u_{1W}$  — модули и эффективное смещение для эллиптических функций  $\text{sn}(u_{1W}; k_{1J})$ ,  $\text{cn}(u_{1W}; k_{1J})$ ,  $\text{dn}(u_{1W}; k_{1J})$ ; угол  $\theta_W^*$  выполняет роль эффективного угла Кабибо для сверхмассивных черных дыр; параметры  $u_{1J}$ ,  $v_{1J}$  зависят от начальной и максимальной интенсивности излучения и являются аналогами параметров преобразования Н.Н. Боголюбова в теории сверхпроводимости. Численные значения равны:  $k_{1J}^2 = 0.4938322$ ,  $(k'_{1J})^2 = 0.5061678$ ,  $\sin^2(\theta_W^*) = 0.2314897$ , функции плотности распределения интенсивностей  $f_{J1} = I_1^*/I_2^* = 0.1290722$ ,  $f'_{J1} = I_m/I_2^* = 1.1290722$ . Выражения (19) позволяют выполнить оценку масс черных дыр  $M'_{J1}$ ,  $M_{J1}$  вблизи верхней границы масс по формулам

$$M'_{J1} - M_{J1} = M_{J0}; \quad M'_{J1} = f'_{J1} M_{J0}; \quad (20)$$

$$M_{J1} = f_{J1} M_{J0}; \quad f'_{J1} - f_{J1} = 1.$$

Значение  $M_{J1}/M_S = 1.96422 \cdot 10^{11}$  находится вблизи экспериментального  $1.96 \cdot 10^{11} M_S$  для сверхмассивной черной дыры SDSS J140821.67+025733.2.

На основе функции плотности распределения  $f'_{J1}$  из (20), числа квантов  $\bar{n}_{0v} = 0.05434$  находим радиус  $r_{JB}$  центрального тела по формулам

$$N_{G0} r_{JB} = \delta'_{JB} + l_{AB}; \quad \delta'_{JB} = \bar{\delta}_{AB} f'_{J1}; \quad l_{AB} = \bar{\delta}_{AB} \sin(\theta_{0v});$$

$$N_{G0} = N_a/N_{HG}; \quad N_{G0} E_{H0} = N_a E_G; \quad (21)$$

$$\sin(\theta_{0v}) = \bar{n}_{0v}(1 - \bar{n}_{0v}) = \bar{n}_{0v} - \bar{\Omega}_{0v}.$$

Значения параметров равны:  $N_{G0} = 5.83956 \cdot 10^7$ ,  $\theta_{0v} = 2.94555^\circ$ ,  $\sin(\theta_{0v}) = 0.05139$ ,  $l_{AB} = 5.07659 \cdot 10^5 L_{c0}$ ,  $\delta'_{JB} = 11.1543 \cdot 10^6 L_{c0}$ ,  $\bar{\delta}_{AB} = 9.87915 \cdot 10^6 L_{c0}$ ,  $r_{JB} = 0.19971 L_{c0}$ ,  $L_{c0} = 0.306598$  пк. Оценки расстояния  $R_0$  от Солнца до сверхмассивной черной

дыры в центре нашей галактики Млечный путь и погрешности  $\delta R_0$  находим по формулам [13]

$$\begin{aligned} R_0 &= \bar{\delta}_{AB}/n_{R0}; \quad \delta R_0 = \bar{\delta}_{AB}/N_{R0}; \quad \bar{\delta}_{AB} = (1 + \delta_Q)\delta_{AB}; \\ \delta_{AB} &= \bar{R}_{AB} - R_{AB}; \quad N_{R0} = n_g(N_{ra} + 0.5I_m/I(0)); \\ n_{R0} &= Q_{H2}(N_{ra} + n_{A0} - n_g - \bar{\xi}_{0J}). \end{aligned} \quad (22)$$

Численные значения параметров равны:  $N_{R0} = 8654.61$ ,  $n_{R0} = 363.5796$ ,  $\delta_{AB} = 9.87915 \cdot 10^6 L_{c0}$ ,  $R_{AB} = 45.7231 \cdot 10^9 L_{c0}$ ,  $\bar{R}_{AB} = 45.7330 \cdot 10^9 L_{c0}$ . На основе (22) находим оценки расстояния  $R_0 = 8.33085$  кпк и погрешности  $\delta R_0 = 0.34998$  кпк. Полуоси  $x_{0S}$ ,  $y_{0S}$  эллиптической орбиты звезды S2

$$\begin{aligned} y_{0S} &= r_{JB}/\bar{n}_{AB} \left(1 + \Omega_m^*\right); \\ x_{0S}^2/y_{0S}^2 &= S_{lu}^2 \sin(\varphi_{0g})/S_{2u}^2. \end{aligned} \quad (23)$$

Здесь показатель преломления среды из частиц материи  $\bar{n}_{AB} = 11.062529$ , плотность материи вблизи сверхмассивных черных дыр  $\Omega_m^* = 0.1417306$  близка к значению 0.141, полученному обсерваторией Planck на основе новой постоянной Хаббла  $H_0^*$  по затуханию  $\gamma$ -лучей на межгалактическом фоне. Параметры  $S_{lu}$ ,  $S_{2u}$  приведены в [12]. Значения полуосей  $y_{0S} = 999.924$  au,  $x_{0S} = 119.580$  au. Оценки параметров  $R_0$ ,  $\delta R_0$ ,  $r_{JB}$ ,  $x_{0S}$ ,  $y_{0S}$  согласуются с данными из [3, 4] для расстояния 8.33 кпк от Солнца до сверхмассивной черной дыры в центре галактики Млечный путь, погрешности 0.35 кпк, радиуса центрального тела  $0.2L_{c0}$ , для полуосей 120 au, 1000 au эллиптической орбиты звезды S2, вращающейся вокруг центрального тела, соответственно.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для описания масс черных дыр, их связей с параметрами бозона Хиггса предложены модели на основе функций плотностей распределения числа квантов для реликтовых фотонов и интенсивности излучения. Показано, что наличие поля Хиггса различной природы приводит к изменениям энергии покоя бозона Хиггса и энергий дырок (античастиц) для парных лептонов; появлению активных микрообъектов с различными энергиями и размерами; появлению асимметрии материи и антиматерии. Предложены модели для классического распада нейтрона на пару протон-электрон и антинейтрино с ненулевой массой покоя, для описания тетракварков, барионной плотности Вселенной, которая зависит от состояний антинейтрино. Оценки параметров согласуются с

экспериментальными данными. Полученные результаты могут быть использованы при исследовании структуры адронов в физике высоких энергий на основе бозона Хиггса и поля Хиггса, в космологии и физике элементарных частиц.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Abbott B.P., Abbott R., Abbott T.D. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2016. V. 116. Art. No. 061102.
2. *Abbott B.P., Abbott R., Abbott T.D. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2017. V. 119. Art. No. 161101.
3. *Eckart A., Genzel R.* // Nature. 1996. V. 383. P. 415.
4. *Ghez A.M., Salim S., Weinberg N.N. et al.* // arXiv: 0808.2870v1. 2008.
5. *Williams T., Walsh R.W., Winebarger A.R. et al.* // Astrophys. J. 2020. V. 892. Art. No. 134.
6. *The ATLAS Collaboration* // CERN. ATLAS-CONF-2021-002, 2021.
7. *Dove J., Kerns B., McClellan R.E. et al.* // Nature. 2021. V. 590. P. 561.
8. *Liupan An* // CERN-LHC Seminar, 2020.
9. *Mossa V., Stöckel K., Cavanna F. et al.* // Nature. 2020. V. 587. P. 210.
10. *Абрамов В.С.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 1. С. 138; *Abramov V.S.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 3. P. 364.
11. *Абрамов В.С.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 3. С. 371; *Abramov V.S.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 3. P. 284.
12. *Абрамов В.С.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 12. С. 1767; *Abramov V.S.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 12. P. 1505.
13. *Абрамов В.С.* // Вестн. Донецк. ун-та. Сер. А. 2021. № 3–4. С. 18.
14. *Самарцев В.В., Никифоров В.Г.* Фемтосекундная лазерная спектроскопия. М.: Тривант, 2017.
15. *Samartsev V.V., Shegeda A.M., Shkalikov A.V. et al.* // Laser Phys. Lett. 2007. V. 4. No. 7. P. 534.
16. *Магарян К.А., Михайлов М.А., Каримуллин К.Р. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2014. Т. 78. № 12. С. 1629; *Magaryan K.A., Mikhailov M.A., Vasilieva I.A. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2014. V. 78. No. 12. P. 1336.
17. *Магарян К.А., Каримуллин К.Р., Васильева И.А., Наумов А.В.* // Опт. и спектроск. 2019. Т. 126. № 1. С. 50; *Magaryan K.A., Karimullin K.R., Vasilieva I.A., Naumov A.V.* // Opt. Spectrosc. 2019. V. 126. No. 1. P. 41.
18. *Hooper D.* // arXiv:1201.1303v1[astro-ph.CO]. 2012.

## **Active objects, asymmetry of matter, black holes, and Higgs boson in fractal systems**

**V. S. Abramov\***

*Galkin Institute of Physics and Technology, Donetsk, 83114 Ukraine*

*\*e-mail: vsabramov2018@gmail.com*

The relationships between the main parameters of the Higgs boson and Higgs field with the parameters of active model objects, supermassive black holes are established. Active objects (relict photons and matter particles) are part of the solar and interstellar winds and cosmic rays. The description of the central region of a supermassive black hole is made in terms of Bose condensate from black holes. The nature of the Higgs field and the asymmetry of matter for active particles are discussed.

УДК 535.37

## ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ЛЮМИНОФОРА $Y_2O_3-Eu$

© 2022 г. С. В. Зайцев\*

Федеральное государственное бюджетное учреждение  
“Институт физики твердого тела Российской академии наук”, Черноголовка, Россия

\*E-mail: szaitsev@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 14.02.2022 г.

После доработки 28.02.2022 г.

Принята к публикации 23.03.2022 г.

Исследована спонтанная люминесценция ионов  $Eu^{3+}$  в наночастицах  $Y_2O_3:Eu$  (5 ат. %), полученных низкотемпературным термолизом из аморфного прекурсора. В зависимости от методики синтеза, полученные наночастицы обладают различной морфологией и структурой, что существенно влияет на основные спектрально-кинетические характеристики легирующих ионов европия, такие как время свечения электронного перехода, дающего линии в красной области спектра, его интенсивность и максимум линии полосы переноса заряда.

DOI: 10.31857/S0367676522070304

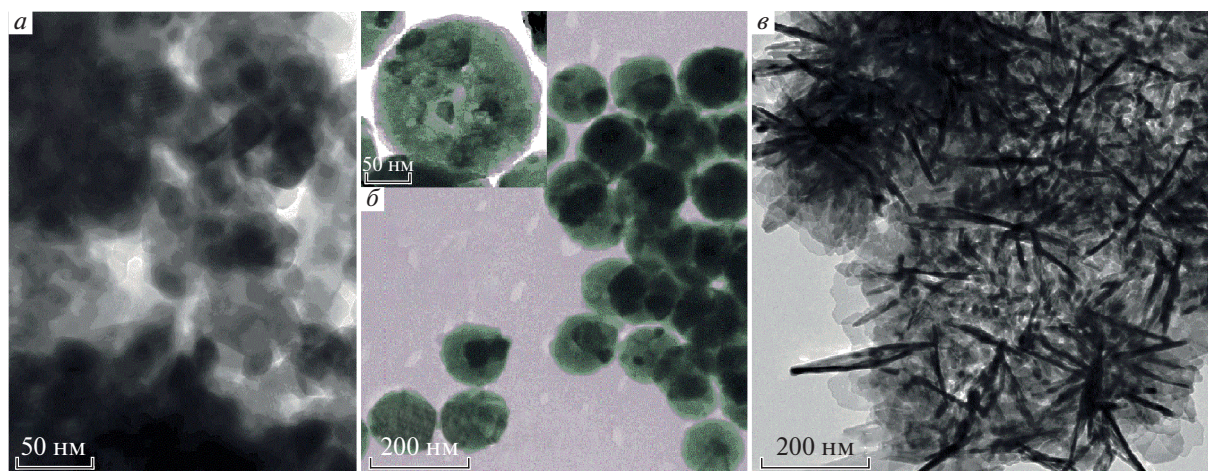
### ВВЕДЕНИЕ

Вопрос о влиянии формы и структуры наноразмерных тел размером порядка длины волны света или меньше на оптические явления выходит на первый план с развитием технологий [1, 2]. В наноматериалах происходит существенная модификация оптических свойств, например, изменяются времена спонтанной люминесценции атомов  $Eu$  в наносферах  $Lu_2O_3:Eu$  [3] или снижается порог лазерной генерации в нанокompозитах  $Y_2O_3-ZnO$  сферической формы [4]. В последние годы активно развиваются исследования наносфер на основе различных соединений редкоземельных металлов, в том числе простых оксидов  $Re_2O_3$  [5–7]. Редкоземельные оксиды привлекательны, поскольку проявляют превосходную физическую и химическую стабильность и набор различных физико-химических свойств: высокие значения относительной диэлектрической проницаемости (10–20) и величины поля пробоя диэлектрика ( $>1$  МВ/см) [8]. Оксиды  $(Y, Lu, Gd)_2O_3$  с большой величиной ширины запрещенной зоны  $E_g = 5–6$  эВ имеют огромный потенциал для различных применений в современной электронике и оптоэлектронике, на их основе получены эффективные фосфоры для разных спектральных областей [9]. Что важно для практических применений, наносферы редкоземельных оксидов с малой дисперсией диаметров ( $<15\%$ ) могут быть получены простым методом низкотемпературного термолиза из аморфного прекурсора с последующим термическим отжигом [3, 4, 7]. Изучено влия-

ние морфологии и внутренней структуры на основные люминесцентные свойства в различных наночастицах – агломерированных нанопорошках, наносферах и ультратонких нанопластинах  $Y_2O_3-Eu$  (5 ат. %), полученных разными вариантами метода низкотемпературного термолиза.

### УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Были исследованы три различных вида наночастиц состава  $Y_2O_3:Eu(5\%)$ : нанокристаллы (образец № 1), наносферы диаметром  $d \approx 130$  нм (образец № 2) и нанопластины (образец № 3). Монодисперсные сферические частицы были получены гомогенным осаждением карбамидом  $((NH_2)_2CO$ , ос. ч.) аморфного полупродукта с его последующим низкотемпературным термолизом [3, 7]. В качестве исходных реагентов использовали оксид иттрия ( $Y_2O_3$ , 99.999%) и оксид европия ( $Eu_2O_3$ , 99.999%), которые растворяли в азотной кислоте рассчитанной концентрации для получения растворов  $Y(NO_3)_3$  и  $Eu(NO_3)_3$ . Для синтеза сферических частиц растворы  $Y(NO_3)_3$  и  $Eu(NO_3)_3$  вводили по каплям в водный раствор карбамида  $(NH_2)_2CO$ . После чего смесь нагревали до температуры  $T = 90^\circ C$  в течение 2 ч при постоянном перемешивании. Полученный аморфный полупродукт выделяли трехкратным центрифугированием из бидистиллированной воды и однократным – из этилового спирта, после чего высушивали на воздухе при  $T = 50^\circ C$ . Полученный порошок отжигали при температуре  $T = 900^\circ C$  на воздухе в течение



**Рис. 1.** HRTEM изображение наночастиц  $Y_2O_3:Eu(5\%)$ : нанокристаллов (образец № 1) (а), наносфер диаметром  $d \approx 130$  нм (образец № 2) (б) и нанопластин (образец № 3) (в). На вставке на рис. 1б показано увеличенное изображение отдельной наносферы.

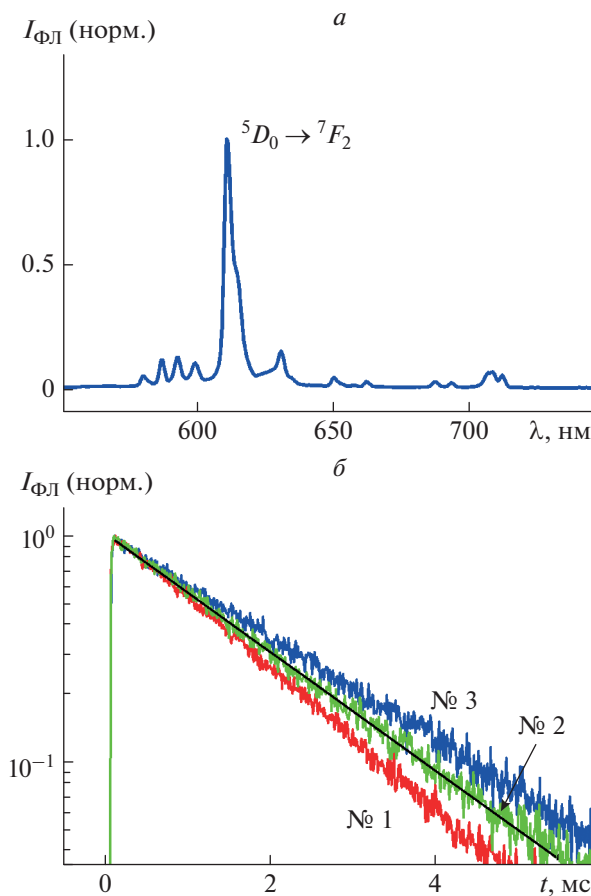
ние 2 ч для кристаллизации продукта. Вместо карбамида  $(NH_2)_2CO$  использовались карбонат аммония  $(NH_4HCO_3)$  и гидроксид аммония  $(NH_3 \cdot H_2O)$  для осаждения аморфных прекурсоров нанокристаллов (образец № 1) и нанопластин (образец № 3), соответственно. Их далее отжигали при температуре  $T = 900^\circ C$  на воздухе в течение 2 ч для кристаллизации продукта, аналогично наносферам. Содержание европия составляло  $\approx 5$  ат. % во всех образцах, что отвечает максимальной интенсивности люминесценции, согласно нашим предыдущим исследованиям [7]. Исследования морфологии и структуры наночастиц  $Y_2O_3:Eu^{+3}$  проводили с использованием широкого набора электронно-микроскопических методов на электронном микроскопе Titan 80-300, включая просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения (HRTEM), режим одновременного сканирования и просвечивания (HAADF STEM) и энерго-дисперсионный анализ (EDX). Фазовый состав исследовали методом рентгенофазового анализа (метод порошка) на дифрактометре “Siemens D-500 X-ray” (излучение  $CuK_{\alpha}$ , графитовый монохроматор) в геометрии Брэгга–Брентано. Удельную поверхность порошков определяли методом низкотемпературной адсорбции поверхностью порошков. Пористость сфер определяли на основании данных по удельной поверхности, которую измеряли методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) [10].

Оптические свойства образцов исследовали при комнатной температуре  $T = 300$  К или в проточном гелиевом криостате с регулируемой температурой. Резонансное импульсное возбуждение фотолюминесценции (ФЛ) при 300 К осуществлялось лазером на красителе LM 5400 (длина волны  $\lambda \approx 533$  нм, длительность импульса

$\sim 10$  нс, частота импульсов 15 Гц, энергия в импульсе  $\sim 5$  мДж), накачиваемого импульсным эксимерным лазером. Отметим, что  $\lambda \approx 533$  нм соответствует электронному переходу  ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$  иона  $Eu^{+3}$  [9]. Лазерное излучение фокусировалось на засыпанный в кварцевую кювету порошок, плотность лазерного возбуждения  $P_{exc}$  на поверхности образца варьировалась в широком диапазоне вплоть до  $100$  МВт/см<sup>2</sup>. При низких температурах (8–160 К) образцы исследовались в проточном гелиевом криостате с регулируемой температурой, импульсное возбуждение при этом осуществлялось твердотельным св-лазером ( $\lambda = 532.0$  нм), лазерный луч модулировался вращающимся механическим прерывателем (длина импульса  $\sim 0.4$  мс, частота  $\sim 30$  Гц). Спектры ФЛ записывались на спектрометре, оснащённом CCD и фотоумножителем ФЭУ-79 с регистрирующим временным интегратором BOXCAR Stanford SR 250, что позволяло получать как интегрированные по времени спектры ФЛ, так и записывать импульсы свечения. Спектры возбуждения люминесценции регистрировались на установке, состоящей из лампы накаливания ДКСШ-150 (источник света), двух монохроматоров МДР-4 и МДР-6 (спектральный диапазон 200–1000 нм). Регистрация свечения осуществлялась фотоумножителем ФЭУ-106.

#### ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены изображения просвечивающей электронной микроскопии наночастиц  $Y_2O_3:Eu(5\%)$ , полученных методом низкотемпературного термолиза: нанокристаллов (образец № 1), наносфер диаметром  $d \approx 130$  нм



**Рис. 2.** Спектр ФЛ наносфер  $Y_2O_3:Eu(5\%)$  со средним диаметром  $d = 130$  нм (образец № 2) при  $T = 300$  К (а). Импульсы свечения для линии  $\lambda \approx 611$  нм (переход  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ) в нанокристаллах (образец № 1), наносферах диаметром  $d = 130$  нм (образец № 2) и нанопластинках (образец № 3) при резонансном возбуждении импульсным лазером на красителе ( $\lambda_L \approx 533$  нм) и плотности импульсного возбуждения  $P_{exc} = 100$  кВт/см<sup>2</sup> (б). Прямая линия – пример моноэкспоненциальной подгонки для наносфер (образец № 2) со временем свечения  $\tau = 1.67$  мс.

(образец № 2) и нанопластин (образец № 3). Детальные электронно-микроскопические исследования структуры нанокристаллов и наносфер показали, что в этих образцах наночастицы имеют блочную (поликристаллическую) организацию и состоят из кристаллитов различной кристаллографической ориентации в интервале размеров 10–50 нм (рис. 1а и 1б). Очень интересный пример наночастиц показан на рис. 1в. Этот образец № 3 представляет собой агломерат очень тонких пластин толщиной  $\Delta \approx 4.1$ – $4.2$  нм, т.е.  $\sim 4$  постоянных решетки  $Y_2O_3$ . Пластины имеют квазидвумерную, часто неправильную форму с характерным размером в плоскости пластины 150–250 нм (рис. 1в), поэтому в дальнейшем будут

называться нанопластинами. Подробный анализ внутренней структуры сфер показал, что помимо поликристаллической организации, сферические частицы являются пористыми с размерами пор в мезодиапазоне ( $\sim 2$ – $50$  нм) [10]. Пористость частиц обусловлена особенностями метода их получения и является следствием выделения газообразных продуктов ( $H_2O$ ,  $CO_2$  и др.) в процессе термолита аморфного полупродукта. Следствием открытой пористости является превышение экспериментальных значений удельной поверхности нанопорошков (данные метода БЭТ) из сфер  $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$  по сравнению с расчетными для идеальных безпористых сфер. Рентгеноструктурный анализ всех образцов нанокристаллов (порошков, наносфер и нанопластин)  $Y_2O_3:Eu(5\%)$  показал лишь кубическую модификацию оксида иттрия (группа  $Ia3$ ,  $a = 10.605$  Å, JCPDS No. 89-5592). Линейная зависимость параметра решетки  $a$  от концентрации  $x$  атомов европия Eu свидетельствует об однородном замещении им атомов Y и образовании твердого раствора  $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$ . Конечная ширина дифракционных пиков для всех образцов также свидетельствует также о малости размеров кристаллитов. Размер кристаллитов  $L_{OKP}$  принимался равным области когерентного рассеяния (ОКР), которую рассчитывали по уравнению Селякова–Шеррера. Размер кристаллитов, оцененный из ширины наиболее интенсивного дифракционного пика  $hkl = 222$ , составляет  $L_{OKP} \approx 32$  нм для нанокристаллов (образец № 1),  $L_{OKP} \approx 43$  нм для наносфер (образец № 2) и  $L_{OKP} = 25$  нм для нанопластин (образец № 3).

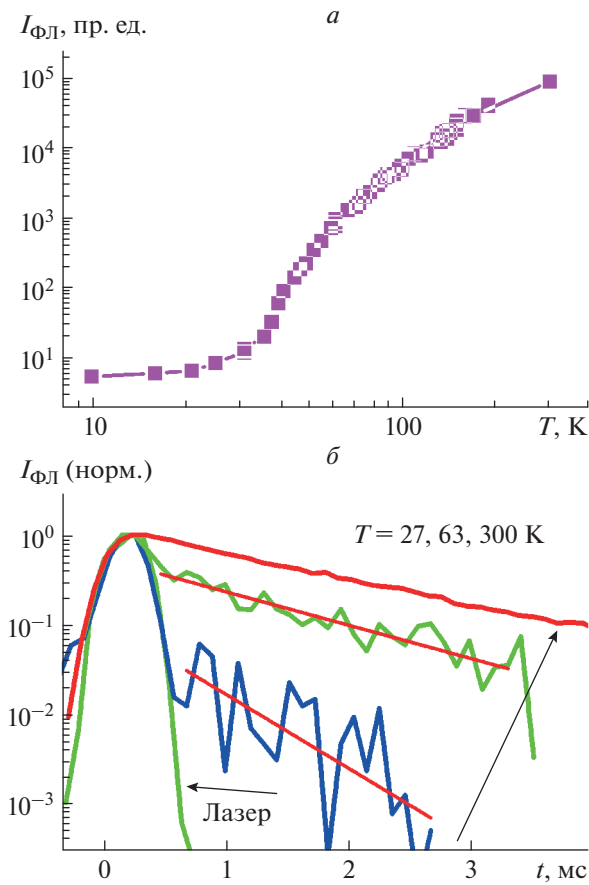
На рис. 2а показан спектр ФЛ для образца № 2 (наносферы диаметром  $\sim 130$  нм) при комнатной температуре  $T = 300$  К и при малой плотности импульсного возбуждения  $P_{exc} \sim 10$  кВт/см<sup>2</sup>. Спектры других образцов (нанокристаллов и нанопластин), полученных используемым методом низкотемпературного термолита аморфного полупродукта, практически идентичны. Используемое резонансное возбуждение при  $\lambda \approx 533$  нм соответствует электронному переходу  ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$  иона  $Eu^{+3}$  [9]. Из возбужденного состояния  ${}^5D_1$  ион  $Eu^{+3}$  быстро безызлучательно релаксирует в более низкое возбужденное состояние  ${}^5D_0$ , которое имеет время жизни порядка миллисекунды и дает целый ряд красных полос свечения при переходе электронов на нижние состояния  ${}^7F_j$  ( $j = 0$ – $4$ ). Каждый из уровней  ${}^7F_j$  расщеплен кристаллическим полем, что приводит к тонкой структуре полос ФЛ (рис. 2а). Видно, что доминирующая в спектре люминесценции основная линия 611 нм (переход  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ) для ионов  $Eu^{3+}$  в позиции с симметрией  $C_2$  имеет красное плечо  $\sim 613$  нм, отвечающее центрам в более редко встречающейся позиции иона  $Eu^{3+}$  с симметрией  $S_6$  [9]. Характерной особенностью



стью свечения исследуемых наносфер является малая полуширина (1–2 нм) красных линий европия (переходы  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ ,  $j = 0-4$ ), что свидетельствует об отсутствии значительного неоднородного уширения, обусловленного кристаллическими дефектами материала наносфер. Отметим, что интенсивность ФЛ в нанокристаллах (образец № 1) в 2–3 раза выше, чем в наносферах (образец № 2), а в нанопластинках (образец № 3) наоборот, в 4–5 раз ниже, чем в наносферах, при одинаковых условиях возбуждения. Такую разницу можно объяснить различием в эффективности фотовозбуждения люминесценции в наночастицах разной геометрической формы. Действительно, сложная структура связанных фотонных состояний внутри наносфер существенным образом видоизменяет плотность фотонных состояний, что ослабляет вероятность вхождения возбуждающего лазерного излучения в наносферу [11]. В нанопластинках можно предположить сильное отражение света лазера, ослабляющее эффективность возбуждения люминофора с такой специфической морфологией, что требует отдельного рассмотрения и моделирования. Таким образом, геометрическая форма наночастиц люминофора имеет существенное влияние на его люминесцентную эффективность, определяемую как абсолютная интенсивность ФЛ люминофора при одинаковых условиях возбуждения. В то же время температурные зависимости интенсивности и кинетики ФЛ во всех образцах подобны (см. ниже), что свидетельствует о сравнимой плотности различных дефектов и других безызлучательных каналов, приводящих к температурному гашению свечения редкоземельных ионов. Отметим, что во всем исследуемом диапазоне плотности мощности резонансного возбуждения импульсным лазером ( $\lambda_L \approx 533$  нм) соотношение интенсивностей линий не изменяется, также не изменяется полуширина максимума линии 611 нм ( $\sim 1.5$  нм). В случае стимулированной люминесценции в нанокристаллах  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  наблюдалось спектральное сужение линии излучения [12]. Также во всех образцах зависимость интегральной по спектру интенсивности ФЛ линий 611–613 нм от плотности возбуждения  $P_{exc}$  остается линейной во всем диапазоне  $P_{exc}$ , тогда как в случае возникновения стимулированной люминесценции эта зависимость становится сверхлинейной [12]. В совокупности эти два обстоятельства свидетельствуют об отсутствии процессов стимулированной люминесценции во всех исследованных образцах  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  (5%) при используемых условиях резонансного фотовозбуждения.

При изучении кинетики люминесценции ионов европия  $\text{Eu}^{3+}$  удобнее всего исследовать электронный переход  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , дающий красное свечение с наиболее интенсивной линией ФЛ  $\sim 611$  нм. На

рис. 2б показаны нормированные кривые свечения для линии 611 нм при  $T = 300$  К. Видно, что после прихода лазерного импульса происходит быстрое нарастание интенсивности ФЛ до максимума (в пределах временного разрешения  $\sim 20$  мкс), после чего импульсы свечения спонтанной люминесценции моноэкспоненциально спадают с единым временем свечения  $\tau$ . Что интересно, наблюдается значительная разница времен затухания свечения в исследованных наночастицах: наименьшее  $\tau = 1.39$  мс демонстрируют нанопорошки (образец № 1), затем время возрастает до  $\tau = 1.67$  мс в наносферах (образец № 2) и наиболее значительный рост до  $\tau = 1.91$  мс происходит в образце № 3 (нанопластинки). Стандартная ошибка определения  $\tau$  при этом составляет 0.01 мс, что значительно меньше наблюдаемой разницы времен у разных образцов. Используемое резонансное фотовозбуждение при  $\lambda = 532.0$  нм соответствует электронному переходу  ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$  иона  $\text{Eu}^{3+}$  [9], поэтому падение интенсивности ФЛ при низких температурах (рис. 3а) связаны со спецификой резонансного фотовозбуждения с термически заселенного уровня  ${}^7F_1$ . После возбуждения ион  $\text{Eu}^{3+}$  из состояния  ${}^5D_1$  быстро безызлучательно релаксирует в более низкое возбужденное состояние  ${}^5D_0$ , которое имеет время жизни порядка миллисекунды и дает целый ряд красных полос свечения при переходе электронов на нижние состояния  ${}^7F_j$  ( $j = 0-4$ ). Изучение температурного поведения кинетики ФЛ показало, что во всех образцах при  $T < 100$  К интенсивность ФЛ в красной области сильно падает (рис. 3а), а импульс свечения для линии 611 нм укорачивается и становится сравним с импульсом лазера при гелиевых температурах (рис. 3б). При азотных температурах  $T \sim 50-100$  К в импульсе возникает длинная компонента, которая становится доминирующей выше 100 К. С ростом температуры время свечения  $\tau(T)$ , определенное из экспоненциальной подгонки длинной компоненты, также растет и достигает значения  $\tau(300$  К) при  $T > 170$  К, что условно показано стрелкой на рис. 3б. Например,  $\tau(27$  К) = 0.53 мс, а  $\tau(63$  К) = 1.17 мс для наносфер (образец №2). Отметим, что при низких температурах из-за существенного уменьшения интенсивности ФЛ стандартная ошибка определения  $\tau$  возрастает до  $\sim 25\%$  ( $\sim 0.2$  мс). Таким образом, при  $T < 80$  К доминирует безызлучательный канал, связанный с гашением свечения редкоземельных ионов на различных дефектах. Кроме того, значение  $\tau$  также зависит от плотности импульсного фотовозбуждения  $P_{exc}$ , монотонно возрастающая с ростом  $P_{exc}$  согласно нашим предыдущим исследованиям [7, 13]. Рост  $\tau$  с ростом  $P_{exc}$  свидетельствует о постепенном насыщении безызлучательного канала сброса возбуждения для ионов  $\text{Eu}^{3+}$ , при этом полное насыщение не достигается



**Рис. 3.** Температурная зависимость интенсивности ФЛ для линии 611 нм в нанопластинках (образец № 3) (а). Нормированные кривые свечения линии 611 нм для наносфер  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}(5\%)$  диаметром  $d = 130$  нм (образец № 2) при  $T = 27, 63$  и  $300$  К (снизу вверх по стрелке) (б). Красные прямые линии – результаты одноэкспоненциальной подгонки. Фотовозбуждение твердотельным св-лазером ( $\lambda = 532.0$  нм) с вращающимся механическим прерывателем (частота  $\sim 30$  Гц).

даже при максимальных  $P_{\text{exc}}$ . При  $T \sim 300$  К увеличение  $\tau$  составляет  $\sim 0.2$  мс при изменении  $P_{\text{exc}}$  на три порядка величины [7, 13], что меньше наблюдаемой разницы времен в разных образцах при фиксированной  $P_{\text{exc}}$ . Отметим, что в случае развития процессов стимулированной люминесценции ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в нанокристаллах  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  распад интенсивности ФЛ на начальном этапе после лазерного импульса, наоборот, ускорялся ( $\tau$  уменьшался), а сам импульс свечения все более отклонялся от моноэкспоненциального с ростом  $P_{\text{exc}}$  [12]. Поскольку коэффициенты преломления  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$  близки, то причиной такой существенной разницы люминесцентных свойств Eu может быть разница условий их фотовозбуждения, в первую очередь вероятности возбуждения иона  $\text{Eu}^{3+}$  ультрафиолетовым лазером на азоте (длина

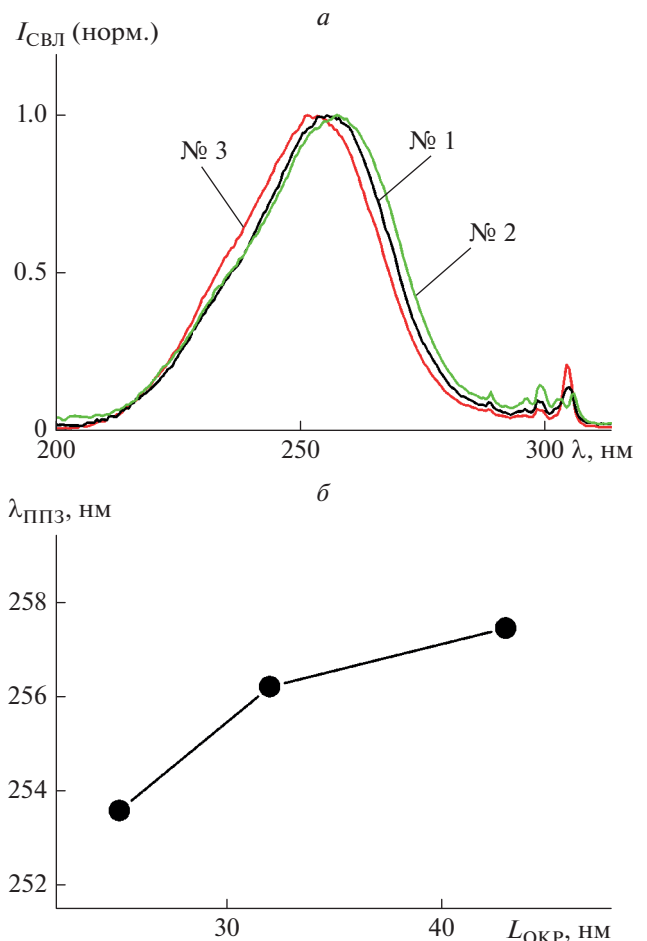
волны 337 нм) в работе [12]. Поэтому используемые в данной работе большие значения  $P_{\text{exc}}$  резонансного фотовозбуждения ( $\sim 533$  нм) вплоть до  $100$  МВт/см<sup>2</sup> могут быть недостаточно эффективными для перехода от режима спонтанной в режим стимулированной люминесценции.

Переходя к обсуждению наблюдаемого в эксперименте изменения  $\tau$  в разных образцах, необходимо отметить, что время затухания спонтанной люминесценции  $\tau$  определяется взаимодействием атомного диполя с флуктуациями электромагнитного поля в местоположении атома [14] и поэтому не является его чисто внутренним свойством. Кубическая зависимость плотности фотонных состояний от показателя преломления  $n$  материала в бесконечной среде приводит к изменению вероятности спонтанной люминесценции прямо пропорционально  $n : 1/\tau \sim n$ . Эффекты модификации локального поля окружающей атом средой приводят к более сложным зависимостям  $\tau$  от  $n$ , при этом на сегодняшний день имеется несколько конкурирующих подходов, каждый из которых имеет свои экспериментальные подтверждения (см. работы [14, 15] и ссылки там). Попытка применить полностью микроскопический подход предпринята в работе [14], где учитывалось как индивидуальное, так и коллективное поведение излучателей, а также наличие среды. Важно отметить, что в случае изначально неоднородных наноматериалов также необходимо ввести усредненный эффективный показатель преломления  $n_{\text{eff}}$ , что требует корректного пространственного усреднения микроскопических полей и является нетривиальной задачей [16, 17]. Рассмотрение модели эффективной среды в длинноволновом пределе показало, что такое усреднение предполагает размер отдельных нанозерен начиная от  $\sim 1-2$  нм для сохранения индивидуальных характеристик материала, но меньше длины волны света ( $\sim 0.1-0.2 \lambda$ ) [17]. Дело в том, что в реальных твердых средах флуктуации локального показателя преломления и связанного с ним локального поля на нанометровой шкале могут приводить к существенным флуктуациям времени жизни примесных центров, причем не только в неупорядоченных полимерах, но и в упорядоченных молекулярных поликристаллах [18]. В экспериментальной работе [19] было показано, что для активной области в виде пленки усреднение начинается при толщинах пленки начиная с  $\sim \lambda/4$ . Характерный размеры как сросшихся кристаллитов (10–50 нм), из которых состоят исследуемые наночастицы, так и мезопор ( $\sim 2-50$  нм) заведомо удовлетворяют этим критериям. Поскольку качественно близкое кристаллическое состояние материала матрицы  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  во всех образцах обуславливает схожесть их спектров люминесценции и возбуждения, мы предполагаем также если не

идентичное, то качественно и количественно одинаковое проявление эффектов локального поля в изучаемых наночастицах. Для понимания наблюдаемой разницы  $\tau$  в разных образцах, в первую очередь необходимо принять во внимание изменение усредненного (эффективного) показателя преломления каждого образца  $n_{eff}$  в сравнении с показателем преломления  $n$  объемного кристалла  $Y_2O_3:Eu$ . Влияние безызлучательного канала рекомбинации мы исключаем на основании очень слабой зависимости  $\tau$  от плотности импульсного фотовозбуждения  $P_{exc}$ , а также температурного поведения кинетики, как это обсуждалось выше. В случае изначально неоднородных наноматериалов необходимо ввести эффективный показатель преломления  $n_{eff}$ , что является нетривиальной задачей [16, 17]. В простейшем приближении для двухкомпонентной системы, состоящей из собственно люминесцентного материала с показателем преломления  $n_{bulk}$ , находящегося в окружающей его среде (в нашем случае вакуум или воздух) с показателем преломления  $n_{med} \approx 1$ , за  $n_{eff}$  принимают арифметически усредненный вклад каждой из компонент пропорционально ее удельному объему [20, 21]:

$$n_{eff} = \nu n_{bulk} + (1 - \nu)n_{med}, \quad (1)$$

где  $\nu$  – фактор заполнения наночастицами объема образца. В работах [20, 21] было показано, что исследование зависимости  $\tau$  от  $n_{med}$  и условий синтеза позволяет определить фактор заполнения нанокерамики на основе формулы (1). Более того, управляемое изменение  $\nu$  в наностержнях  $Gd_2O_3:Eu$  также позволило изменять время спонтанной люминесценции  $\tau$  от 1.4 мс в случае плотных агломератов ( $\nu \rightarrow 1$ ) до 2.1 мс в очень разреженном случае ( $\nu \ll 1$ ) [22]. В нашем случае фактор заполнения среды максимален ( $\nu \rightarrow 1$ ) для образца № 1 (агломерированного порошка нанокристаллов), что наглядно видно при сравнении образцов на рис. 1. Именно этот образец демонстрирует наименьшее время  $\tau = 1.39$  мс, очень близкое к  $\tau = 1.4$  мс в плотных агломератах наностержней  $Gd_2O_3:Eu$  в работе [22]. Минимальное же значение  $\nu$  ( $\nu \ll 1$ ) очевидным образом будет у хаотично разбросанных ультратонких (~4 нм) нанопластинок в образце № 3 (рис. 1б). Ионы  $Eu^{3+}$  в таких нанопластинках расположены вблизи к границе с воздухом (~1–2 постоянных решетки  $a \approx 1.06 \text{ \AA}$ ), а сами нанопластинки агломерируются, образуя множественные полости, в силу чего естественно ожидать  $\nu \ll 1$ . Как результат, для нанопластинок найденное значение  $\tau = 1.91$  мс ближе всего ко времени спонтанной люминесценции  $\tau \sim 2.1$  мс в разреженном случае [22]. Что касается наносфер (образец № 2), они представляют промежуточный по фактору заполнения случай, что также естественным образом отразилось на про-



**Рис. 4.** Нормированные спектры возбуждения люминесценции (СВЛ), измеренные в спектральной позиции детектора  $\lambda \approx 611$  нм (переход  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ) в нанокристаллах (образец № 1), наносферах диаметром  $d = 130$  нм (образец № 2) и нанопластинках (образец № 3) при  $T = 300$  К (а). Зависимость максимума  $\lambda_{ППЗ}$  полосы переноса заряда (~250 нм) от размера кристаллитов  $L_{ОКР}$  (см. текст) (б).

межуточном значении  $\tau = 1.67$  мс. Таким образом, морфология наночастиц существенно влияет на структуру и плотность компоновки агломератов, что, в свою очередь, влияет на фактор заполнения наночастицами объема образца  $\nu$ . В конечном итоге эффективный показатель преломления образца  $n_{eff}$  может сильно отличаться от объемного показателя преломления люминесцентного материала  $n_{bulk}$ , что приводит к изменению времени спонтанной люминесценции  $\tau$  примесных редкоземельных ионов.

На рис. 4а приведены спектры возбуждения ФЛ в исследуемых образцах, измеренные в спектральной позиции детектора  $\lambda \approx 611$  нм (переход  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ). Видно, что доминирующая в спектре возбуждения линия с максимумом ~250 нм испытывает фиолетовый сдвиг при уменьшении размера кристаллитов  $L_{ОКР}$ , оцениваемого как размер

области когерентного рассеяния при рентгеноструктурном анализе. Характерной особенностью широкозонного оксида  $Y_2O_3:Eu$ , содержащего примесные ионы  $Eu^{+3}$ , является электронный переход из валентной зоны, образованной  $2p$  орбиталями кислорода  $O^{2-}$ , на нижайшую незаполненную  $4f$  орбиталь иона  $Eu^{+3}$  [9]. В спектрах возбуждения люминесценции этому переходу соответствует широкая полоса переноса заряда (ППЗ) с максимумом при  $\lambda_{ППЗ} \sim 250$  нм (см. рис. 4). Начиная с 1990-х годов и до настоящего времени, несмотря на активные исследования композиций  $Y_2O_3:Eu$ , остается открытым вопрос о поведении ППЗ в наноструктурированном  $Y_2O_3:Eu$  [23]. Более чем в половине работ экспериментальные данные показывают сдвиг ППЗ в красную область спектра по сравнению с объемным  $Y_2O_3:Eu$ , в то время как в другой части работ в нанокристаллах наблюдался фиолетовый сдвиг ППЗ (см. [23] и ссылки там). В обеих группах работ имеются прямые *ab initio* теоретические расчеты, или ссылки на расчеты, обосновывающие такое поведение. Можно предположить, что в зависимости от применяемой технологии получения наноматериалов возможны и реализуются ситуации, подпадающие под различные теоретические схемы. Отдельного исследования требует вопрос о влиянии различных поверхностных дефектов и их природе. В целом, такое поведение ППЗ в нанокристаллах свидетельствует о сложном характере и неоднозначности перестройки зонной схемы в этом классе материалов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние морфологии и структуры на люминесцентные свойства наночастиц  $Y_2O_3:Eu$  (~5 ат. %), полученных методом низкотемпературного термолиза из аморфного прекурсора. Установлено существенное влияние геометрических параметров, таких как форма и размер наночастиц, на абсолютную спектральную интенсивность и время свечения электронного перехода ионов  $Eu^{3+}$  в красной области спектра. Установлен фиолетовый сдвиг полосы переноса заряда при уменьшении размера кристаллитов. Наблюдаемые изменения времени спонтанной люминесценции находятся в согласии с теоретическими представлениями о необходимости введения эффективного (усредненного) показателя преломления  $n_{eff}$  вместо объемного для описания спонтанной люминесценции в агломератах нанокристаллов и других неоднородных материалах. Полученные результаты интересны с практической точки зрения как демонстрация возможности управления структурой наноматериалов и временем спонтанной люминесценции легирующих редкоземельных ионов.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания ИФТТ РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chew H. // Phys. Rev. A. 1988. V. 38. P. 3410.
2. Климов В.В. // УФН. 2003. Т. 173. № 9. С. 1008; Klimov V.V. // Phys. Usp. 2003. V. 46. P. 979.
3. Грузинцев А.Н., Емельченко Г.А., Ермолаева Ю.В. и др. // ФТТ. 2011. Т. 53. № 9. С. 1795; Gruzintsev A.N., Emel'chenko G.A., Yermolayeva Yu.V. et al. // Phys. Solid State. 2011. V. 53. No. 9. P. 1895.
4. Грузинцев А.Н., Емельченко Г.А., Дулина Н.А. и др. // ФТП. 2012. Т. 46. С. 1094; Gruzintsev A.N., Emelchenko G.A., Dulina N. A. et al. // Semiconductors. 2012. V. 46. P. 1072.
5. Xiaozhen Ren, Peng Zhang, Yu Han et al. // Mater. Res. Bull. 2015. V. 72. P. 280.
6. Qi Zhu, Mei Xiong, Ji-Guang Li. et al. // RSC Adv. 2015. V. 5. No. 45. Art. No. 36122.
7. Zaitsev S.V., Yermolayeva Yu.V., Gruzintsev A.N. et al. // Mater. Res. Exp. 2014. V. 1. Art. No. 015004.
8. Liu G., Chen X. Handbook on the physics and chemistry of rare earths optical spectroscopy. N. Holland, 2007. V. 37. P. 132.
9. Vetrone F., Boyer J.C., Capobianco J.A. // Encycl. Nanosci. Nanotechnol. 2004. V. 10. P. 725.
10. Bezukrovnyi O.S., Matveevskaya N.A., Yanovsky V.V., Tolmachev A.V. // Ceram. Int. 2016. V. 42. P. 843.
11. Грузинцев А.Н. // Опт. и спектроск. 2014. Т. 117. № 5. С. 50; Gruzintsev A.N. // Opt. Spectrosc. 2014. V. 117. P. 741.
12. Грузинцев А.Н., Емельченко Г.А., Ермолаева Ю.В. и др. // ФТТ. 2011. Т. 53. № 6. С. 1198; Gruzintsev A.N., Emel'chenko G.A., Yermolayeva Yu.V. et al. // Phys. Solid State. 2011. V. 53. P. 1263.
13. Зайцев С.В., Ермолаева Ю.В., Матвеевская Н.А. и др. // Опт. и спектроск. 2017. Т. 122. № 6. С. 945; Zaitsev S.V., Ermolaeva Yu.V., Matveevskaya N.A. et al. // Opt. Spectrosc. 2017. V. 122. No. 6. P. 906.
14. Кузнецов Д.В., Перих Вл.К., Гладуш М.Г. // ЖЭТФ. 2011. Т. 140. С. 742; Kuznetsov D.V., Roerich V.I., Gladush M.G. // J. Exp. Theor. Phys. 2011. V. 113. P. 647.
15. Dolgaleva K., Boyd R.W. // Adv. Opt. Photon. 2012. V. 4. P. 1.
16. Aspnes D.E. // Phys. Rev. Lett. 1982. V. 48. P. 1629.
17. Головань Л.А., Тимошенко В.Ю., Кашкаров П.К. // УФН. 2007. Т. 177. С. 619; Golovan L.A., Timoshenko V.Yu., Kashkarov P.K. // Phys. Usp. 2007. V. 50. P. 595.
18. Anikushina T.A., Gladush M.G., Gorshchev A.A., Naumov A.V. // Faraday Discuss. 2015. V. 184. P. 263.
19. LeBihan V., Pillonnet A., Amans D. et al. // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. Art. No. 113405.
20. Meltzer R.S., Feofilov S.P., Tissue B., Yuan H.B. // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. Art. No. 14012.
21. Whiffen R. K., Antić Ž., Milićević B. et al. // Ceram. Int. 2014. V. 40. Art. No. 8853.
22. Debasu M.L., Ananias D., Macedo Andreia G. et al. // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. Art. No. 15297.
23. Wu L., Wen J., Qin Y. et al. // J. Rare Earths. 2011. V. 29. No. 11. P. 1009.

**Luminescence properties of nanostructured  $Y_2O_3$ –Eu phosphor****S. V. Zaitsev\****Institute of Solid State Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia**\*e-mail: szaitsev@issp.ac.ru*

Spontaneous luminescence of the Eu ions is studied in the nanoparticles  $Y_2O_3$ :Eu (5 at %), obtained by a low temperature thermolysis from the amorphous precursor. Depending on the details of the synthesis procedure, nanoparticles have different morphology and structure which strongly affect on their spectral and kinetics properties such as luminescence decay time, intensity, and maximum of the charge transfer band.

## ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ ПУБЛИКАЦИЙ В ЖУРНАЛЕ “ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ”

Журнал “Известия Российской академии наук. Серия физическая” издается под руководством Отделения физических наук РАН. Учредителем журнала является Российская академия наук.

Издание содержит полнотекстовые статьи по наиболее актуальным разделам современного естествознания: физика и астрономия, физика твердого тела, нанофотоника, нелинейная оптика, рентгеновская оптика, оптическая спектроскопия, ядерная физика, космические лучи, физика Солнца, физические приложения в науках о жизни и другие.

Основная цель журнала — предоставление авторам возможности опубликовать и обсудить результаты актуальных фундаментальных и прикладных научных исследований, представленных на конференциях, симпозиумах и научных школах, организованных Российской академией наук, которые признаны мировым научным сообществом и междисциплинарными экспертами. К опубликованию принимаются полнотекстовые статьи, подготовленные по материалам лучших докладов, рекомендованных программными комитетами конференций, которые интересны широкому кругу читателей. Статьи, содержащие новые, нигде ранее не опубликованные результаты, проходят научное рецензирование как минимум двумя независимыми рецензентами и публикуются в специальных тематических выпусках журнала. Журнал открыт для публикации наиболее авторитетных и передовых результатов исследований в области фундаментальной и прикладной физики, полученных в России и странах ближнего зарубежья, а также от авторов со всего мира.

Материалы для опубликования представляют: а) бюро отделения физических наук; б) оргкомитеты совещаний или конференций; в) научные советы РАН. Непосредственно от авторов редакция журнала никаких материалов не принимает.

К представляемым в редакцию материалам предъявляются следующие требования.

1. Статьи и рисунки к ним присылаются в одном экземпляре. Текст статьи, подписи к рисункам, список литературы должны быть четко напечатаны 14 кеглем через два интервала прямым светлым (обычным, не жирным) шрифтом. Выделять отдельные части текста подчеркиванием, полужирным шрифтом или курсивом не рекомендуется. Поля должны быть по 2 см с каждой стороны. Страницы рукописи нумеруются сквоз-

ной нумерацией. Функция переноса слов в документе должна быть отключена.

2. Оформление титульной страницы. В начале статьи в левом верхнем углу ставится индекс УДК (курсив). Далее на первой странице идут данные в такой последовательности: полное название статьи прописными буквами крупным полужирным шрифтом, с новой строки: копирайт и год, инициалы и фамилии авторов полужирным шрифтом, с новой строки: названия организаций, где выполнена работа (в обязательном порядке указываются полные, включая правовую форму, наименования всех организаций, например, “Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт спектроскопии Российской академии наук”), город, страна. Инициалы и фамилии иностранных авторов необходимо указывать в русской транскрипции, также как и название, город и страну для зарубежной организации. С новой строки необходимо указать E-mail, по которому будет отправлена корректура. Корреспондирующий автор, чей e-mail указан в статье, отмечается звездочкой. Сам e-mail отмечается звездочкой спереди.

3. Во всех статьях при опубликовании указываются три даты: дата поступления статьи в редакцию, дата поступления материала после доработки, дата принятия к публикации (дата сдачи номера в печать редакцией).

4. С новой строки пишется краткая (на 5–6 строк) аннотация. В аннотации не допускаются сокращения, ссылки на литературу и благодарности. Далее после двух пустых строк идет текст самой статьи (см. файл с шаблоном оформления на сайте <http://www.izv-fiz.ru>). Сведения о финансовой поддержке работы могут быть указаны только в заключении работы. После текста статьи в этом же файле на отдельной странице дается “Список литературы”. Далее в этом же файле на отдельной странице следуют подписи к рисункам. Рисунки размещаются в этом же файле на отдельных страницах после подписей и таблиц. Размер рисунков должен соответствовать одному из журнальных форматов (в одну колонку, на ширину полосы — на две колонки, на всю полосу с разворотом). Окончательный размер рисунков определяется редакцией. Если в статье есть таблицы, их надо разместить вместе с подписями на отдельных страницах в этом же файле. Кроме того, на отдельной странице в этом же файле нужно дать на англий-

ском языке фамилии и инициалы всех авторов, название статьи, аннотацию, названия организаций, где проведена работа, и их адреса (указать почтовый индекс, город и страну), а также e-mail корреспондирующего автора. Далее указываются три даты и аннотация к статье, которая должна полностью соответствовать русской версии.

Состав файлов публикации в электронном виде: полный текст статьи в формате word (содержание текстового файла – см. выше), рисунки в одном из форматов \*gif, \*tiff, \*jpeg или \*eps (на каждый рисунок свой файл), файл со сведениями об авторах (включая точные координаты авторов – почтовый адрес, телефон, e-mail), сканы заполненных и подписанных лицензионного и авторского договоров в формате pdf.

**Примечание.** Статьи без УДК, аннотаций и точных координат авторов не принимаются.

5. Используемые в статьях термины, единицы измерения и условные обозначения должны быть общепринятыми. Сокращения слов, имен и названий не допускаются, за исключением принятых сокращений единиц измерения, физических, химических, технических и математических величин. Термины и аббревиатуры по возможности должны быть на русском языке. Аббревиатуры и сокращения, которые не являются общепринятыми, должны быть расшифрованы при первом упоминании. Единицы измерения даются в русской транскрипции, стоящие в знаменателе единицы измерения даются в отрицательной степени (например,  $E = 195 \text{ кэВ}$ ;  $v = 100 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ ). Если в состав единиц измерения входят длинные слова, то допускается их написание через косую черту (например, МэВ/нуклон или пиксел/деление).

При наборе обозначений физических величин и формул необходимо придерживаться следующих правил (это же касается и подписей к рисункам). Размер шрифта в формулах должен совпадать с размером шрифта в тексте. **Латинские буквенные обозначения физических величин (в том числе и векторных), а также латинские подписи и сокращения в индексах набираются светлым курсивом.** Нельзя использовать для их набора сходные по написанию буквы из русского регистра. Обозначения функций (exp, ln, sin, Re, det, constant и т.п.), химических элементов, **все греческие буквы**, цифры (в том числе в формулах и индексах), аббревиатуры и термины, а также латинские буквы, обозначающие частицы и легчайшие ядра: p, n, d, t и т.п., **набираются светлым прямым шрифтом. Векторные величины обозначаются стрелочкой сверху ( $\vec{a}$ )**, а не жирным шрифтом. В формулах нужно разяснить каждый знак (при первом упоминании – обязательно). Расстояние между строчками формул должно быть не менее 1 см (т.е. через 2 интервала). Индексы и показатели степени должны быть расположены четко ниже или выше строки,

русские индексы набираются прямым шрифтом, латинские – курсивом. Нумерация формул дается справа в круглых скобках: (3), ссылки на литературу – в квадратных: [3].

6. Рисунки не должны быть размещены в тексте, а представляются на отдельных страницах после текста (и отдельными файлами в электронном виде). Рисунки должны быть выполнены с хорошим разрешением в масштабе, позволяющем четко различить надписи, обозначения и символы точек. Закрывать рисунок в рамку не нужно. Переменные по осям желательно обозначать не длинной надписью, а символами, объясняя их значение в тексте или в подписи к рисунку. Не рекомендуется загромождать рисунок ненужными деталями: врезки необходимо по возможности убрать, большинство надписей выносятся в подпись к рисунку, а на рисунке заменяется цифрами (курсив). Надписи и единицы измерения должны быть на русском языке. Если рисунок состоит из нескольких частей, каждая из них обозначается русскими курсивными буквами *a*, *b*, *v* и т.д. Под каждым рисунком должен быть проставлен номер.

**Внимание!** Допускается включение в статью цветных рисунков. Цветные рисунки будут представлены только в электронной версии статьи (on-line), для размещения в печатной версии цветные рисунки будут конвертироваться в формат “в шкале серого цвета”. Авторы, направляющие для опубликования цветные рисунки, должны самостоятельно удостовериться в корректности и информативности рисунков с учетом конвертации. На этапе корректуры любое изменение рисунков по сравнению с авторским вариантом возможно только за отдельную плату, размер которой определяется в каждом случае индивидуально по согласованию с издателем.

7. Ссылки на литературу (источники цитирования) приводятся в конце статьи в порядке их упоминания в тексте. Иностранные фамилии даются в тексте в русской транскрипции, а в ссылке – в транскрипции издания. Установлен следующий порядок оформления ссылок.

Для периодических изданий должны быть указаны фамилии и инициалы авторов (курсивом), далее “//”, название журнала, год, том, номер, страница. Если авторов более трех, необходимо **указав первых трех авторов** добавить “и др.” (для ссылки на иностранные издания – “et al.”). Например: 1. *Ladd T.D., Jelezko F., Laflamme R. et al. // Nature. 2010. V. 464. No. 7285. P. 45.* Если авторов четыре, то указываются все.

**При ссылках на все российские журналы, имеющие переводную версию, необходимо в обязательном порядке указывать в одной ссылке обе версии статьи.** Например: 2. *Никифоров В.Г., Лобков В.С., Самарцев В.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 8. С. 1108; Nikiforov V.G., Lobkov V.S., Samart-*

sev V.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. No. 8. P. 1004.

Нумерация страниц, а в некоторых случаях и номер выпуска, в окончательных версиях опубликованных статей могут отличаться от тех, что были указаны в корректуре. Просьба сверять выходные данные статей и правильно их цитировать. Содержания опубликованных номеров размещены на сайте Научной электронной библиотеки (ссылки на статьи, опубликованные в нашем журнале, доступны в разделе “Содержания” на сайте: <http://izv-fiz.ru/contents/>).

**Следует обратить внимание**, что в иностранных журналах нередко указываются не порядковые страницы, а номера статей (Art. No.). Ссылки на такие статьи необходимо оформлять следующим образом: 3. *Nemoto K., Munro W.J.* // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. No. 5. Art. No. 250502.

Для книг указываются авторы, название книги, том, город, издательство, год издания, страница (с. 42), либо количество страниц (169 с.). Например: 4. *Мандель Л., Вольф Э.* Оптическая когерентность и квантовая оптика. М.: Физматлит, 2000, 896 с. Для авторефератов и диссертаций — название, ученая степень (например, Дисс. ... канд. физ.-мат. наук), место защиты (институт, город), автор и год. Для препринтов — название, номер, место издания, год. Для материалов, размещенных в Интернете, — полная электронная ссылка. Далее приведены некоторые примеры оформления ссылок. Материалы конференций: *Gopalswamy N., Akiyama S., Yashiro S. et al.* // Proc. 14th IIES (Alexandria, 2015). P. 1. Статьи в ArXiv: *Omodei N., Pesce-Rollins M., Longo F. et al.* // arXiv: 1803.07654. 2018. Патенты: *Баранова Е.Р., Злоказов В.Б., Кобелев Л.Я. и др.* Резистивный материал. Пат. РФ № 1779192, кл. H01C7/00. 1996. Ссылки на неопубликованные материалы не допускаются. Также не допускается использование нескольких ссылок под одним общим номером (независимо от состава авторов и на-

именования издания). Все библиографические данные должны быть тщательно выверены.

8. К тексту статьи должны быть приложены следующие документы:

— сопроводительное письмо из организации, в которой выполнена работа;

— экспертное заключение о возможности опубликования в открытой печати, выданное организацией;

— рецензия на статью, выданная оргкомитетом конференции. Редакция направляет представленные материалы на дополнительное рецензирование;

— лицензионный договор с редакцией журнала “Известия РАН. Серия физическая” в одном экземпляре (актуальный текст договора размещен на сайте <http://www.izv-fiz.ru/>);

— договор о передаче авторского права для опубликования переводной версии статьи (актуальный текст договора размещен на сайте <http://www.izv-fiz.ru/>).

Редакция не ставит в известность авторов об изменениях и сокращениях рукописи, имеющих редакционный характер и не затрагивающих содержание статьи. Рукописи авторам не возвращаются. Для проверки статьи издательство высылает на адрес корреспондирующего автора корректуру, после проверки которой необходимо в указанные сроки выслать файл с исправлениями и сообщить в ответном письме свои краткие замечания. Авторам необходимо самостоятельно убедиться в правильности указанного для связи электронного адреса и настроить почтовую программу таким образом, чтобы своевременно получить письмо с корректурой. На этапе корректуры редакция не имеет возможности вносить большие авторские правки в статью. После корректуры и до выхода номера в свет могут быть исправлены лишь небольшие опечатки.