

**ՓԻԶԻԿԱ · ՖԻԶԻԿԱ · PHYSICS**



**ИЗВЕСТИЯ  
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК АРМЕНИИ**

**ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ  
ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ**

**PROCEEDINGS  
OF NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF ARMENIA**

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ    ИЗВЕСТИЯ  
ՖԻԶԻԿԱ    ФИЗИКА

ՀԱՏՈՐ    ТОМ

**55**

№ 1

ՀՀ ԳԱԱ "ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆ" ՀԴՏԱՆԴԱՎՈՒԹՅՈՒՆ

ИЗДАТЕЛЬСТВО "ГИТУТИОН" НАН РА

ԵՂԵՎԱՆ

ЕРЕВАН

2020

Журнал издается с 1966 г.  
Выходит 4 раза в год  
на русском и английском языках

**РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ**

**В. М. Арутюнян**, главный редактор  
**А. В. Папоян**, зам главного редактора  
**К. М. Гамбарян**, ответственный секретарь  
**А. А. Ахумян**  
**Э. М. Казарян**  
**Р. Б. Костанян**  
**А. О. Меликян**  
**Д. Г. Саркисян**  
**Э. Г. Шароян**

**ԽՐԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒԵՐԻՍ**

**Վ. Մ. Հարությունյան**, գլխավոր խմբագիր  
**Ա. Վ. Պապոյան**, գլխավոր խմբագրի տեղակալ  
**Կ. Մ. Դամբարյան**, պատասխանատու քարտուղար  
**Ա. Ա. Հախումյան**  
**Է. Մ. Դազարյան**  
**Ռ. Բ. Կոստանյան**  
**Ա. Ն. Մելիքյան**  
**Դ. Հ. Սարգսյան**  
**Է. Գ. Շարոյան**

**EDITORIAL BOARD**

**V. M. Aroutiounian**, editor-in-chief  
**A. V. Papoyan**, associate editor  
**K. M. Gambaryan**, executive secretary  
**A. A. Nakhumyan**  
**E. M. Kazaryan**  
**R. B. Kostanyan**  
**A. O. Melikyan**  
**D. H. Sarkisyan**  
**E. G. Sharoyan**

Адрес редакции: Республика Армения, 0019  
Ереван, пр. Маршала Баграмяна, 24-г.

Խմբագրության հասցեն՝ Հայաստանի Հանրապետություն,  
0019, Երևան, Մարշալ Բաղրամյան պող., 24-գ:

Editorial address: 24-g, Marshal Baghramyan Ave.,  
Yerevan, 0019, Republic of Armenia.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ АЛЬФА ЧАСТИЦ В ФОТОЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЯХ ПРИ ЭНЕРГИИ ФОТОНОВ 21 И 40 МЭВ

А.Р. БАЛАБЕКЯН<sup>1\*</sup>, Н.А. ДЕМЕХИНА<sup>2</sup>, Э. МЕЛЯН<sup>1</sup>, С. ФАЛТАДЖАНЫАН<sup>1</sup>,  
А. АЛЕКСАНИЯН<sup>2</sup>, С. АМИРХАНИЯН<sup>2</sup>, Г. ГУЛКАНИЯН<sup>2</sup>,  
Т. КОТАНДЖЯН<sup>2</sup>, А.С. АКОПЯН<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

<sup>2</sup>Национальная научная лаборатория им. А.И. Алиханяна, Ереван, Армения

\*e-mail: balabekyan@ysu.am

(Поступила в редакцию 30 июня 2019 г.)

Исследовалось образование альфа частиц в фотоядерных реакциях на мишенях  $^{65}\text{Cu}$ ,  $^{115}\text{In}$ ,  $^{92}\text{Mo}$  и  $^{207}\text{Pb}$  на пучке ускоренных электронов с энергиями 21 и 40 МэВ. Эксперименты проводились на линейном электронном ускорителе ННЛА (Ереванский Физический институт). Результаты измерений представляют зависимость выходов исследуемых реакций от массового числа ядер и энергии фотонов. Полученные данные позволяют предположить изменение механизма фотообразования альфа частиц с ростом энергии падающих фотонов и массы мишени.

### 1. Введение

Эмиссия различного типа частиц (включая легкие ядра) в ядерных реакциях позволяет получить информацию о вероятности образования этих частиц в возбужденной ядерной материи. Фотоядерные процессы, характеризующиеся электромагнитным взаимодействием, не нарушающим внутриядерного поля, дают возможность более детально исследовать вероятность формирования нуклонных корреляций в ядре.

В области низких энергий за последние 50 лет было проведено достаточно детальное исследование процесса фотопоглощения, которое носит характер коллективного дипольного возбуждения ядра. Максимум сечения этого процесса (гигантский дипольный резонанс – ГДР) приходится на область энергий ~19 МэВ для легких ядер и сдвигается к более низким энергиям ~15 МэВ в тяжелых мишенях. Девозбуждение этих ядер рассматривается обычно в рамках статистического испарения, сопровождающегося вылетом нуклонов и легких ядер с характерными угловым и энергетическим распределениями. При энергиях выше ГДР до порога мезообразования характер первичного взаимодействия и

поглощения фотонов меняется. В отличие от области ГДР, где фотоны взаимодействуют с ядром как с целым объектом, с увеличением энергии  $\geq 30$  МэВ длина волны падающих фотонов оказывается одного порядка с размерами нуклонных ассоциаций в ядре. Этот факт в значительной степени определяет механизм первичного взаимодействия и возбуждения ядра. В этом энергетическом диапазоне обычно рассматривается вероятность поглощения на двухнуклонных ассоциациях, представляющих виртуальные квазидейтроны. Нуклонная пара  $n$ - $p$  оказывается более предпочтительной в силу наличия дипольного момента. Теоретическое представление об основных характеристиках процесса фотопоглощения при этих энергиях получено в рамках квазидейтронной модели Левинджера [1,2], которая основана на двух положениях:

- гамма кванты главным образом поглощаются  $NN$ -парами в ядре (двухчастичный механизм поглощения)
- сечение фотоядерных реакций можно выразить через сечение фоторасщепления свободного дейтрона.

В рамках этой модели дипольное возбуждение передается не всему ядру в целом, а отдельным пространственно скоррелированным нейтрон-протонным парам [2]. При этом возбуждается один протон и один нейтрон, так что образуется двухчастичное–двухдырочное входное состояние. Квазидейтронный механизм взаимодействия приводит к образованию двух нуклонов, которые могут участвовать в эмиссии альфа частицы на предравновесной стадии и на других ступенях девозбуждения ядра [3]. Первичное возбуждение может сопровождаться испусканием нуклонов, кластеров, фотоделением или переходом в более сложные конфигурационные состояния. В ранее опубликованных данных по эмиссии альфа частиц в реакциях  $(e, \alpha)$  и  $(p, \alpha)$  анализ угловых и энергетических распределений альфа частиц проводился [4-9] в предположении предравновесного испускания в рамках гибридной модели, где альфа частица рассматривалась как экситон. Вероятность корреляции нуклонов с формированием альфа частицы в ядре учитывалась в расчетах [4] путем введения свободного параметра. Полученные результаты позволили авторам предположить, что образование нуклонных корреляций не зависит от сорта, энергии падающих частиц и проявляется в исследуемой области энергий возбуждения (40–70 МэВ) как свойство ядерной материи. Основной вклад предравновесного канала был получен для тяжелых ядер с массовыми числами больше 60 а.е., для которых смещение максимума ГДР в сторону более низких энергий затрудняет эмиссию низкоэнергетичных альфа частиц [7,8]. Основной набор экспериментальных данных в ранних работах, включая энергетические и угловые распределения, получен путем прямого измерения вылетевших альфа частиц. При этом остается неопределенность, связанная с возможным каналом дополнительного вылета нуклонов. Использование

активационной методики и измерение выходов остаточных ядер дает возможность точно определить изменение нуклонного состава ядра мишени. В настоящей работе измерялись выходы ( $\gamma$ ,  $\alpha$ ) реакций на мишенях  $^{65}\text{Cu}$ ,  $^{92}\text{Mo}$ ,  $^{115}\text{In}$ , и  $^{207}\text{Pb}$  при энергиях падающих фотонов 21 и 40 МэВ, с целью определения вкладов различных механизмов образования альфа частиц в исследуемой области массовых чисел.

## 2. Методика эксперимента

Эксперимент был проведен на Линейном электронном ускорителе Национальной Лаборатории им. А.Алиханяна (Ереванский Физический Институт) при максимальных энергиях тормозных фотонов 21 и 40 МэВ. Для получения фотонного пучка использовался вольфрамовый (W) конвертор толщиной 500  $\mu\text{m}$  и алюминиевая пластина толщиной 2 см для поглощения электронов. Мишени из металлических фольг облучались на фотонном пучке. Облучения стопок мишеней продолжались в течение 3 часов при энергии 21 МэВ с разбросом по энергии около 3% и 1 часа при энергии 40 МэВ с разбросом по энергии менее 2%. Интенсивность электронного пучка при 21 МэВ была 0.75  $\mu\text{A}$ , а при 40 МэВ – 0.8  $\mu\text{A}$ . Физические характеристики мишеней приведены в Табл.1. При выделении канала взаимодействия по активности продуктов реакции необходим учет конкурирующих процессов на других изотопах мишеней, а также вкладов других каналов взаимодействия с ростом энергии падающих частиц. В таких случаях решающую роль играют пороги реакций, а также спектрометрические характеристики образующихся продуктов. В Табл.2 приведены характеристики остаточных ядер в реакциях, образующихся в процессе облучения.

Табл. 1.

Мишени	Толщина, мкм	Вес, мгр	Диаметр, мм
$^{\text{nat}}\text{Cu}$	50	129.6	20
$^{\text{nat}}\text{Mo}$	470	1510.8	20
$^{\text{nat}}\text{In}$	1320	3353.4	20
$^{\text{nat}}\text{Pb}$	210	525.45	20

Выходы фотоядерных реакций  $Y(E_\gamma, E_{\text{max}})$ , измеренные с использованием в качестве источника фотонов тормозного излучения электронов, представляют свертку сечения реакции  $\sigma(E_\gamma)$  с непрерывным спектром фотонов  $W(E_\gamma, E_{\gamma\text{max}})$ :

$$Y(E_\gamma, E_{\gamma\text{max}}) = \int_{E_{\text{пор}}}^{E_{\text{max}}} \sigma(E_\gamma) W(E_\gamma, E_{\gamma\text{max}}) dE_\gamma, \quad (1)$$

Табл. 2.

Мишень	Продукт	Тип реакции	$Q+V$ , МэВ	$E_{GR}$ , МэВ	$T_{1/2}$	Энергия гамма перехода кэВ(%)
$^{65}\text{Cu}$	$^{61}\text{Co}$	$(\gamma, \alpha)$	6.79+8.42	19.9	1.65 h	908 (3.5)
	$^{61}\text{Co}$	$(\gamma, 2p2n)$	35.1+8.54			
$^{63}\text{Cu}$	$^{61}\text{Cu}$	$(\gamma, 4n)$	37.56	19.74	3.33 h	
	$^{61}\text{Cu}$	$(\gamma, 2n)$	19.74			
	$^{61}\text{Co}$	$(\gamma, 2p)$	17.26+12.47			
$^{92}\text{Mo}$	$^{88}\text{Zr}$	$(\gamma, \alpha)$	5.6+15.91	17.7	83.4 d	392.82 (97.24)
	$^{88}\text{Zr}$	$(\gamma, 2p2n)$	34+12.07			
$^{115}\text{In}$	$^{111}\text{Ag}$	$(\gamma, \alpha)$	3.74+17.64	16	7.54 d	342.13 (7)
	$^{111}\text{Ag}$	$(\gamma, 2p2n)$	32.05+14.13			
	$^{111}\text{Ag}$	$(\gamma, n \ ^3\text{He})$	24.32+14.13			
$^{207}\text{Pb}$	$^{203}\text{Hg}$	$(\gamma, \alpha)$	0+20.65	12.8	46.6 d	279.19 (81)
	$^{203}\text{Hg}$	$(\gamma, 2p2n)$	27.9+20.89			

где  $E_{\text{пор}}$ -пороговая энергия реакции,  $E_{\gamma\text{max}}$  – максимальная энергия в спектре. Для описания спектра испускаемых фотонов могут быть использованы известные формулы [10]. В настоящей работе для описания интенсивности фотонного пучка применялась методика расчета эквивалентных фотонов в прямоугольном приближении тормозного спектра. Для определения количества эквивалентных фотонов, участвующих в реакции, использовались мониторные реакции, выходы которых известны в литературе. В исследуемой области энергий в качестве мониторных реакций использовались:  $^{27}\text{Al}(\gamma, 2pn)^{24}\text{Na}$  и  $^{65}\text{Cu}(\gamma, n)^{64}\text{Cu}$  процессы. Мониторирование проводилось по экспериментальным данным [11, 12]. Выходы реакции  $^{65}\text{Cu}(\gamma, n)^{64}\text{Cu}$  принимались равными 55 мбн и 43 мбн, соответственно, при 40 МэВ и 21 МэВ [12]. Для 21 МэВ мониторинг проводился только по выходу реакции  $^{65}\text{Cu}(\gamma, n)^{64}\text{Cu}$ , так как для реакции  $^{27}\text{Al}(\gamma, 2pn)^{24}\text{Na}$  энергетический порог выше, чем максимальная энергия фотонов. Рассчитанное число фотонов при 21 МэВ  $N_{\gamma} = (4.8 \pm 0.5)10^{11}$  экв.квантов/сек и при 40 МэВ  $N_{\gamma} = (1.8 \pm 0.2)10^{12}$  экв.квантов/сек, соответственно. Гамма спектры радиоактивных остаточных ядер, образованных в  $(\gamma, \alpha)$  реакциях, периодически измерялись в течение нескольких месяцев с учетом периодов полураспада.

Для измерения наведенной активности использовались высокочувствительные  $\text{HrGe}$  – детекторы. Контроль энергетической калибровки и эффективности регистрации детекторов проводился систематически с использованием радиоактивных стандартных источников:  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{60}\text{Co}$  и  $^{226}\text{Ra}$ . Идентификация образованных в мишенях радиоактивных остатков проводилась по периодам полураспадов, характерным  $\gamma$ -линиям и интенсивностям гамма переходов [13].

Основная проблема выделения канала взаимодействия с испусканием альфа частицы состоит в малой вероятности ( $\gamma, \alpha$ ) процесса. Согласно данным Карамяна [14,15], отношение сечений реакций  $(\gamma, \alpha)/(\gamma, n)$  при  $E_{\gamma \max} = 23$  МэВ в исследуемой области массовых чисел мишеней составляет порядка  $\sim 10^{-3} - 10^{-4}$  (т.е. сечение реакции  $(\gamma, \alpha) \sim \mu\text{b}$ ). В настоящем эксперименте задача выделения малых сечений была решена благодаря проведению измерений гамма-излучения продуктов реакций в условиях низкофоновой лаборатории, расположенной в соляной шахте на глубине  $\sim 250$  м и специальной защиты детектора. Снижение общего фона практически на три порядка позволило измерить сечения  $(\gamma, \alpha)$  реакций для среднетяжелых и тяжелых мишеней. Выходы реакций рассчитывались с использованием известной формулы активационного анализа [16,17]:

$$Y = \frac{S\lambda}{N_n N_\gamma \varepsilon k \eta (1 - e^{-\lambda t_1}) e^{-\lambda t_2} (1 - e^{-\lambda t_3})}, \quad (2)$$

где  $\lambda$  постоянная радиоактивного распада 1/сек;  $S$  площадь фотопика полного поглощения данной энергии;  $N_n$  число ядер мишени на  $1/\text{см}^2$ ;  $N_\gamma$  количество эквивалентных гамма квантов 1/сек;  $t_1$  время облучения;  $t_2$  время с конца облучения до начала измерения;  $t_3$  время измерения;  $k$  коэффициент поглощения  $\gamma$  квантов в мишени;  $\eta$  интенсивность  $\gamma$  переходов;  $\varepsilon$  эффективность регистрации  $\gamma$  квантов в детекторе. Сложность выделения нужного канала реакции состоит в необходимости учета радиоактивного фона, образованного от распада изобар, образующихся в мишени ввиду ее натурального изотопного состава, а также от различных реакций.

### 3. Результаты и обсуждение

Энергетические и угловые распределения вылетающих альфа частиц в электрон-ядерных реакциях исследовались при энергиях до 100 МэВ в широкой массовой области [5–10]. Анализ спектров альфа частиц, вылетающих в широком диапазоне углов, проводился с учетом вкладов статистического испарения в области образования составного ядра и предравновесной эмиссии при девозбуждении. В качестве первичного взаимодействия в области энергии электронов выше 30 МэВ рассматривалась квазидейтронная модель фотопоглощения. Сравнение расчетов с экспериментальными данными показало, что для мишеней в массовой области до 60 а.е. основной выход альфа частиц характеризуется низкими энергиями и изотропным распределением, что хорошо подтверждалось статистической моделью испарения при девозбуждении ГДР. С ростом энергии падающих электронов сечение поглощения в области ГДР убывает и альфа частицы более высоких энергий, вылетающие в передние углы, в основном, рассматривались в

рамках предравновесного процесса с использованием экситонной модели и с учетом вероятности образования альфа кластеров в ядре. Авторы [5,8] отмечали, что предравновесная модель проявляется четко в реакциях на тяжелых мишенях, где вклад ГДР уменьшается за счет сдвига максимума фотонного поглощения в область более низких энергий и роста Кулоновского барьера. Статистический характер зависимости выходов реакций, сопровождающихся эмиссией  $\alpha$ -частиц при максимальной энергии падающих фотонов  $\sim 23$  МэВ, от массового числа мишеней отмечали авторы [18], где использовалась активационная методика для выделения продуктов реакций. Однако оценки, полученные в рамках статистической модели, для аналогичных данных в [19] указывают на превышение экспериментальных выходов над теоретическими расчетами в области тяжелых ядер. При обработке экспериментальных данных по выходам  $^{61}\text{Co}$  из медной мишени натурального состава необходимо учесть вклад от реакции  $^{63}\text{Cu}(\gamma, 2n)^{61}\text{Cu}$  ( $^{63}\text{Cu}$  составляет 69% в  $^{\text{nat}}\text{Cu}$ ). Энергии некоторых гамма-переходов совпадают с переходами в  $^{61}\text{Co}$  при распаде на  $^{61}\text{Ni}$ . Учет периодов полураспада этих изотопов позволил разделить выходы этих продуктов. Результаты полученных оценок сравнивались с данными [20,21] в табл.3. В работе [20] вместе с выходами реакций электрорасщепления  $^{65}\text{Cu}$  и  $^{63}\text{Cu}$  измерялись выходы фотоядерных реакций при помещении танталового конвертора в электронный пучок. Авторы приводят выходы от электроядерных реакций и сумму выходов от реакций с фотонами и электронами. Нормировка выходов проводится по числу электронов с определенной энергией, превышающей порог реакций. Из приведенных кривых в работе [20] видно, что выход от фотоядерных реакций в несколько раз превышает выход реакций под действием электронов. Определенный вклад от электронов возможен и в наших измерениях. Отношение выходов  $^{61}\text{Co}/^{61}\text{Cu}$  при энергии 30 МэВ определялось исходя из данных, приведенных на рисунках работы [20] с учетом погрешностей, и приведено в табл.3. Используя активационную методику авторы [18,21] измеряли фотообразование альфа частиц в мишени  $^{65}\text{Cu}$  при энергии электронов до 25 МэВ. В указанной области энергий в анализе спектрометрических

Табл. 3.

Отношение выходов	21 МэВ	30 МэВ	40 МэВ
$Y(^{61}\text{Co})/Y(^{64}\text{Cu})$	$(2.8 \pm 0.3)10^{-3}$	$(3.6 \pm 0.54)10^{-3}$	$(4 \pm 0.3)10^{-3}$
$Y(^{61}\text{Co})/Y(^{61}\text{Cu})$		$(9.7 \pm 1.5)10^{-2}$	
$Y(^{61}\text{Co})/Y(^{61}\text{Cu})$		$\sim 1.5 \cdot 10^{-1}$ *	
$(^{61}\text{Co}+^{61}\text{Cu})/^{64}\text{Cu}$	$\sim 1.1 \cdot 10^{-2}$	$\sim 4.2 \cdot 10^{-2}$	

\* данные взяты из работы [20]

данных при расчете выхода  $^{61}\text{Co}$  авторы не рассматривали вклад  $^{61}\text{Cu}$ . В связи с этим можно предположить, что расчет сечения не точен, учитывая также, что метод минимизации, использованный для определения сечений, допускает возможность больших отклонений в зависимости от точности измерений, величины шага, интерпретации тормозного спектра. В настоящем эксперименте было учтено образование изотопа  $^{61}\text{Cu}$  при энергии электронов 21 МэВ. В Таблице 3 приведены отношение суммарных значений выходов  $^{61}\text{Cu}$  и  $^{61}\text{Co}$  к  $^{64}\text{Cu}$ .

Табл. 4. Выходы ( $\gamma$ ,  $\alpha$ ) реакций при энергии  $\gamma$  квантов 21 МэВ

Мишень	Ядро–продукт	$Y$ , мбн/экв.кв. (эсп.)	$Y$ , мбн/экв.кв. (TALYS 1.4)
$^{65}\text{Cu}$	$^{61}\text{Co}$	$0.12 \pm 0.03$	0.201
$^{65}\text{Cu}$	$^{64}\text{Cu}$	$43 \pm 5$	51.88
$^{92}\text{Mo}$	$^{88}\text{Zr}$	$0.28 \pm 0.03$	0.262
$^{115}\text{In}$	$^{111}\text{Ag}$	$0.0072 \pm 0.0003$	0.0096
$^{207}\text{Pb}$	$^{203}\text{Hg}$	$0.001 \pm 0.0001$	–

Выходы ( $\gamma$ ,  $\alpha$ ) реакций, измеренные в настоящей работе, приведены в Табл.4,5 и на рисунке 1. Полученные данные при энергии электронов 21 МэВ указывают на убывание выхода альфа частиц с ростом массового числа ядер мишеней, что согласуется с заключением авторов [19] относительно вклада ГДР в рассматриваемый процесс. С ростом энергии фотонов отношение выходов альфа частиц при энергиях 40 МэВ и 21 МэВ для тяжелой мишени  $^{207}\text{Pb}$  оказалось существенно больше ( $\sim 10$ ), чем для более легких ядер ( $\sim 2-3$  раза).

Табл. 5. Выходы ( $\gamma$ ,  $\alpha$ ) реакций при энергии  $\gamma$  квантов 40 МэВ

Мишень	Ядро–продукт	$Y$ , мбн/экв.кв. (эсп.)	$Y$ , мбн/экв.кв. (TALYS 1.4)
$^{65}\text{Cu}$	$^{61}\text{Co}$	$0.22 \pm 0.09$	0.446
$^{65}\text{Cu}$	$^{64}\text{Cu}$	$55 \pm 6$	58.201
$^{92}\text{Mo}$	$^{88}\text{Zr}$	$0.63 \pm 0.04$	0.444
$^{115}\text{In}$	$^{111}\text{Ag}$	$0.029 \pm 0.005$	0.032
$^{207}\text{Pb}$	$^{203}\text{Hg}$	$0.016 \pm 0.003$	–

В области энергий  $\sim 40$  МэВ процесс квазидейтронного поглощения становится доминирующим, и относительное увеличение выхода альфа-частиц в тяжелых ядрах можно объяснить изменением механизма реакции. Аналогичную зависимость отмечали авторы [2,5], предполагая двуступенчатый характер реакции. Первая стадия – квазидейтронное поглощение в области фотонных энергий

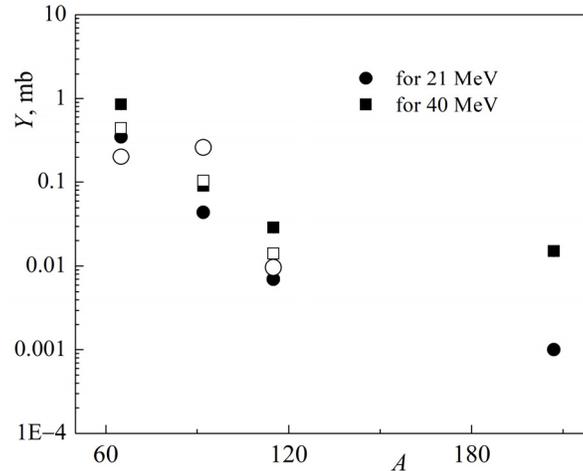


Рис.1. Зависимость выходов от массового числа мишеней. Темные и светлые кружочки – экспериментальные точки и расчеты по программе TALYS, соответственно, при энергии фотонов 21 МэВ. Темные и светлые квадраты – экспериментальные точки и расчеты по программе TALYS, соответственно, при энергии фотонов 40 МэВ.

20–50 МэВ, сечение которого носит объемный характер ( $\sim A$ ). Вторая – процесс вылета альфа частиц, в основном, поверхностного характера ( $\sim A^{2/3}$ ) в указанной области энергий. В целом, сечение может меняться в области квазидейтронного поглощения как  $\sim A^{5/3}$ .

Для сравнения полученных результатов с теоретическими расчетами был использован пакет программ TALYS 1.4, представляющий статистический процесс испарения в сочетании с предравновесной экситонной моделью для эмиссии нуклонов и легких частиц в широкой массовой области ядер и энергий налетающих частиц. Рассчитанные сечения трансформировались в выходы путем взвешивания по тормозному спектру. Тормозной спектр  $\gamma$  квантов был рассчитан по программе GEANT-4.

Полученные расчетные значения выходов приведены в последнем столбце таблицы 2 и 3. Как видно из таблицы, теоретические расчеты удовлетворительно согласуются с экспериментальными результатами в массовой области мишеней  $\leq 100$  а.е. Для  $^{207}\text{Pb}$  оказалось невозможно рассчитать сечение ( $\gamma$ ,  $\alpha$ ) реакции в рамках использованного пакета программ.

#### 4. Заключение

В результате измерения выходов остаточных продуктов активационной методикой получены данные по образованию альфа кластеров в реакциях фоторождения в области энергий фотонов 21–40 МэВ. Выходы альфа частиц растут в

среднетяжелых ядрах (Cu-In), в среднем в  $\sim 2-3$  раза и почти на порядок в мишени из  $^{207}\text{Pb}$ . Учитывая возможный вклад ГДР в исследуемой области энергий, увеличение выхода альфа частиц в тяжелом ядре можно объяснить предравновесной эмиссией кластеров. Такое предположение согласуется с ранее полученными результатами при анализе энергетических и угловых характеристик вылетающих альфа частиц в реакциях, инициированных электронами и фотонами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **J.S. Levinger**. Phys. Lett., **B82**, 181 (1979); **J.S. Levinger**. Phys.Rev., **84**, 43 (1951).
2. **M.B. Chadwick, P. Oblozinsky, P.E. Hodgson**. Phys. Rev. C, **44**, 814 (1991).
3. **J.R. Wu, C.C. Chang**. Phys.Rev. C, **16**, 1812 (1977); **C. Beck**. Journal of Physics: Conference Series, **569**, 01202-1 (2014).
4. **A. Chevarier, N. Chivarier, A. Demeyer, et al**. Phys.Rev. C, **11**, 886 (1975).
5. **A.G. Flowers, D. Branford, J.C. McGeorge, et al**. Phys.Rev.Lett., **43**, 323 (1979).
6. **W.R. Dodge, R.G. Leicht, E. Hayward, E. Wolynee**. Phys.Rev. C, **24**, 1952 (1981).
7. **W.R. Dodge, E. Hayward, M.N. Martins, et al**. Phys.Rev. C, **32**, 781 (1985).
8. **A.G. Flowers, P.J. Thorley, L. Anthony, et al**. Nucl.Phys., **A429**, 64 (1984).
9. **T. Tamae, T. Urano, M. Hirooka, et al**. Phys.Rev. C, **21**, 1758 (1980).
10. **L.I. Shiff**, Phys.Rev., **83**, 252 (1951); **С.С. Бельшев, Л.З. Джилавян, Б.С. Ишханов и др.** Известия РАН, Серия Физическая, **78**, 1420 (2014).
11. **V.Di. Napoli, et al**. J. Inorg. Nuclear Chem., **40**, 1619 (1978); **V.Di. Napoli, et al.**, J. Inorg. Nuclear Chem., **38**, 1 (1976).
12. **K. Masumoto, T. Kato, N. Suzuki**, Nuclear Instrument and Methods, **157**, 567 (1978).
13. **S.Y.F. Chu, L.P. Ekstrom, R.B. Firestone**. <http://nucldata.nuclear.lu.se/toi/> The Lund/LBNL Nuclear Data Search Version 2.0, 1999.
14. **S.A. Karamian**, Preprint JINR E15-2013-93, Dubna, Russia, 2013.
15. **S.A. Karamian**, Preprint JINR E15-2012-84, Dubna, Russia, 2012.
16. **А.А. Аракелян, А.Р. Балабекян и др.** Ядерная Физика, **35**, 518 (1982).
17. **A.R. Balabekyan, S.V. Gaginyan, J.R. Drnoyan**. J. Contemp. Phys. (Armenian Ac. Sci.), **51**, 211 (2016).
18. **А.Д. Антонов, Н.П. Балабанов, Ю.П. Гангрский и др.** Препринт ОИЯИ П15-89-318, Дубна, 1989.
19. **Н.П. Балабанов, Х.Г. Христов, Ю.П. Гангрский и др.**, Workshop on application of microtron, 99 (1992).
20. **M.N. Martins, E. Wolyneec, M.C.A. Campos**. Phys.Rev. C, **26** 1936 (1982).
21. **Yu.P. Gangrskij, Khr.G. Khristov, F.G. Kondev et al.**, Acta Physica Polnica, **B21**, 1041 (1990).

ՖՈՏՈՄԻՋՈՒԿԱՅԻՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ ՖՈՏՈՆՆԵՐԻ 21 ԵՎ 40 ՄԷՎ  
ԷՆԵՐԳԻԱՆԵՐԻ ԴԵՊՔՈՒՄ ԱԼՖԱ ՄԱՍՆԻԿՆԵՐԻ ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ  
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա.Ռ. ԲԱԼԱԲԵԿՅԱՆ, Ն.Ա. ԴԵՄՅՈՒԽԻՆԱ, Է. ՄԵԼՅԱՆ, Ս. ՖԱԼԹԱՋԱՆՅԱՆ,  
Ա. ԱԼԵՔՍԱՆՅԱՆ, Ս.ԱՄԻՐԽԱՆՅԱՆ, Հ. ԳՈՒԼՔԱՆՅԱՆ,  
Տ. ՔՈԹԱՆՋՅԱՆ, Ա. Ս.ՀԱԿՈԲՅԱՆ

Ֆոտոմիջուկային ռեակցիաներում ուսումնասիրվել է  $^{65}\text{Cu}$ ,  $^{115}\text{In}$ ,  $^{92}\text{Mo}$  և  $^{207}\text{Pb}$  թիրախներում ալֆա մասնիկների առաջացումը արագացված էլեկտրոնների 21 և 40 ՄԷՎ էներգիաների դեպքում: Գիտափորձերը կատարվել են ԱԱԳԼ-ի (Երևանի ֆիզիկայի ինստիտուտ) գծային էլեկտրոնային արագացուցչի վրա: Ստացված արդյունքները ցույց են տալիս ուսումնասիրվող ռեակցիաների էլքերի կախվածություն միջուկների զանգվածային թվերից և ֆոտոնների էներգիայից: Ստացված տվյալներից կարելի է եզրակացնել, որ ալֆա մասնիկների ֆոտոծնման մեխանիզմը կախված է թիրախների զանգվածներից և ֆոտոնների էներգիայից:

STUDY OF FORMATION OF ALPHA PARTICLES IN PHOTO-NUCLEAR  
REACTIONS AT THE ENERGY OF PHOTONS 21 AND 40 MEV

A.R. BALABEKYAN, N.A. DEMEKHINA, E. MELYAN, S. FALTAJANYAN,  
A. ALEKSANYAN, S. AMIRKHANYAN, H. GULKANYAN,  
T. KOTANJYAN, A.S. HAKOBYAN

The formation of alpha particles in photonuclear reactions on  $^{65}\text{Cu}$ ,  $^{115}\text{In}$ ,  $^{92}\text{Mo}$  and  $^{207}\text{Pb}$  targets on a beam of accelerated electrons with energies of 21 and 40 MeV was studied. Experiments were carried out on a linear electron accelerator NLA (Yerevan Physics Institute). The measurement results represent the dependence of the yields of the studied reactions on the mass number of nuclei and the photon energy. The obtained data suggest a change in the mechanism of photo-formation of alpha particles with an increase in the energy of the incident photons and the target mass.

## **ИЗУЧЕНИЕ ЯДЕРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ФОТОННЫХ И ПРОТОННЫХ ПУЧКАХ В ННЛА**

И. КЕРОБЯН, Г. МАРУКЯН\*

Национальная научная лаборатория им. А.И. Алиханяна, Ереван, Армения

\*e-mail: maruk@mail.yerphi.am

(Поступила в редакцию 29 августа 2019 г.)

Несмотря на наличие большого числа экспериментальных данных относительно протон-ядерных и фото-ядерных реакций в области низких энергий, новые экспериментальные измерения по-прежнему необходимы для получения представления о некоторых еще нерешенных проблемах в области ядерной физики. В частности, большой интерес представляют вопросы нуклеосинтеза звезд, изучение резонансных состояний легких ядер, основные механизмы реакций  $(p, n)$ ,  $(p, \alpha)$  и  $(\gamma, p)$ ,  $(\gamma, n)$ . С этой целью обсуждается возможность эксплуатации существующего линейного ускорителя электронов и циклотрона С18/18, который недавно запущен в ННЛА (Ереванский Физический Институт). Представлены также вопросы модернизации существующего электронного ускорителя и приобретения новой современной машины для изучения вышеупомянутых проблем ядерной физики.

### **1. Введение**

Наши знания о структуре ядра в основном были получены при изучении энергии возбуждения и спиновых переменных ядер в процессах рассеяния различных типов частиц в ядерной материи. Исследования в экспериментах с неподвижной мишенью при релятивистских энергиях были проведены для выявления природы кварк-глюонной структуры адронов в ядерной среде. С другой стороны, исследования при низких энергиях с электронными, фотонными, протонными и нейтронными пучками позволяют исследовать структуру и динамику ядер. Научно-технический прогресс сегодня немислим без развития ускорительной технологии. Действительно, значительные достижения науки были зафиксированы с помощью ускорителей заряженных частиц и, в частности, ускорителей электронов.

Основной экспериментальной базой Ереванского Физического Института (ЕрФИ) являются действующий линейный ускоритель электронов ЛУЭ-75, а также циклотрон С18/18, который недавно сдан в эксплуатацию. Коммерческий

циклотрон ИВА С18/18, предназначенный обеспечить пучки для общепринятого метода производства  $^{18}\text{F}$  и других радиоизотопов для позитронно-эмиссионной томографии (ПЭТ), оснащен специально разработанным внешним пучкопроводом длиной 2 м, заканчивающимся в отдельном специальном экспериментальном зале. Предлагается использовать внешний выведенный пучок для проведения исследований в области протон-индуцированных реакций, для получения вторичных нейтронных пучков, а также для разработки новых детекторов и т.д. Вместе с этим рассматривается вопрос о приобретении современного ускорителя электронов. В последние два-три десятилетия появился новый класс ускорителей электронов с рециркуляцией, электронные орбиты которых отличны от формы окружности. Первым ускорителем такого типа был родотрон, названный так из-за электронной орбиты в форме цветка розы. Родотроны удобны для промышленного применения, где требуется высокая мощность и/или высокая доза облучения. Кроме того, подходящая энергия и большой ток электронного пучка позволяют использовать их и в исследовательских целях.

Для промышленного применения представляют интерес также линейные ускорители электронов высокой мощности. Эти ускорители представляют собой импульсные линейные высокочастотные машины, предназначенные для широкого использования в различных технологических процессах. Они предназначены для длительной непрерывной и круглосуточной работы в стандартных промышленных условиях.

## **2. Линейный ускоритель ЛУЭ-75 и программа на электронных машинах**

До 2005 года линейный ускоритель электронов ЛУЭ-75 служил инжектором для синхротрона АРУС, Ереван, Армения. После остановки синхротрона АРУС в 2008 году ЛУЭ-75 функционировал в отделе экспериментальной физики в ЕрФИ в качестве экспериментальной базы, используемой для решения актуальных вопросов ядерной физики низких энергий [1]. В последние годы для повышения надежности работы линейного ускорителя он был реконструирован и адаптирован к новым требованиям. Благодаря специальной установке параллельного вывода пучка и магнитной оптики, расположенных в синхротронном зале, стало возможно с помощью ускорителя электронов выполнять различные эксперименты по исследованию электро- и фото-ядерных явлений и электронного излучения в монокристаллах, по изучению возможности получения радиоизотопов  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  и  $^{123}\text{I}$  для медицинских диагностических целей и т. д. Вид ускоряющих секций ЛУЭ-75 показан на Рис.1.

В 2015–2018 гг. совместно с ОИЯИ (Дубна, Россия) линейный ускоритель был запущен по специально разработанному малоинтенсивному режиму



Рис.1. Ускоряющие секции линейного ускорителя ЛУЭ-75.

(10–20  $e^-$ /сек, 10–50 МэВ) [2] для калибровки кристаллов CsI, предназначенных для эксперимента Mu2e (Muon-to-Electron Conversion Experiment, FNAL, США). Измерения проводились в области энергии 15–50 МэВ с шагом 5 МэВ с использованием матрицы (3×3) из 9 кристаллов CsI (Рис.2), завершая результаты, полученные Mu2e в коллаборации с группой BTF (Frascati, Италия) в области энергии 80–120 МэВ [3]. В этих калибровочных экспериментах максимальная энергия пучка не превышала 50 МэВ, так как были включены только две из трех ускоряющих секций ЛУЭ-75.

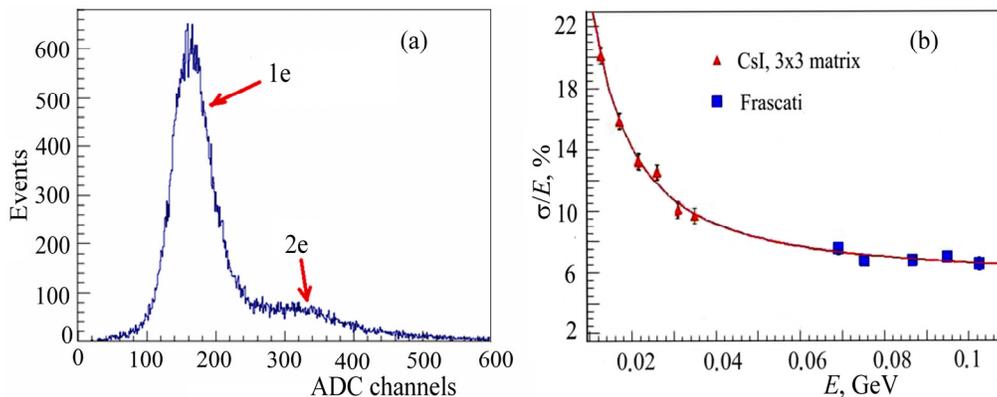


Рис.2. Гистограмма распределения числа событий в каналах ADC [2] (a); энергетическое разрешение (3×3) матрицы из 9 кристаллов CsI [3] (b).

Недавно в Отделении Экспериментальной Физики были выполнены следующие работы, связанные с комплексом, созданным на основе линейного ускорителя ЛУЭ-75:

- после модернизации, в частности, после запуска третьей ускоряющей секции ЛУЭ-75, был получен стабилизированный электронный пучок с энергией до 75 МэВ при среднем токе 0.5 мкА;
- пучок с энергией 75 МэВ был успешно сдвинут в конец магнитной оптики для параллельного переноса.

Наряду с этим велись работы по обеспечению теплового режима магнитов параллельного переноса. Для этого были подготовлены новые дополнительные катушки, установка которых обеспечивала безопасные и более продолжительные сеансы выведения пучка.

Электронные пучки с энергией 50–75 МэВ комплекса линейного ускорителя ЛУЭ-75 [4] позволят группе ОИЯИ проводить измерения для калибровки матрицы кристаллов CsI в энергетической области ниже 80 МэВ. Увеличение энергии установки линейного ускорителя ЛУЭ-75 до 75 МэВ создает условия для совместных исследований ОИЯИ (Дубна) – Национальной Научной Лаборатории им. А. Алиханяна (ННЛА) (ЕрФИ, Ереван) в диапазоне энергий 50–75 МэВ. Кроме того, это даст возможность проводить исследования фотоядерных процессов в высокопороговых реакциях, включенных в планы исследований Отделения Экспериментальной Физики Фонда ННЛА и Ереванского Государственного Университета. Наличие таких пучков предоставит большие возможности для изучения фундаментальных и прикладных проблем ядерной физики низких энергий.

Продолжаются исследования функций возбуждения ядер тормозным излучением электронов от ЛУЭ-75 с использованием метода активации. Этот метод является традиционным для изучения ядерных реакций в ННЛА. Также рассматривается возможность производства изотопов на ЛУЭ-75, в частности, фоторождения терапевтического изотопа рения-186. Традиционно он производится на нейтронных пучках реакторов с использованием мишени из природного рения. Для этого нейтроны должны находиться в эпитепимально-тепмальной области энергии, где сечение захвата нейтронов достаточно велико. Исследуется альтернативный метод производства рения-186 в энергетической области гигантского резонанса с помощью тормозного пучка электронов ускорителя ЛУЭ-75. На Рис. 3 показаны сечение фоторождения рения-186 в основном состоянии, рассчитанное по ядерному коду TALYS 1.9 [5], и спектр тормозного излучения

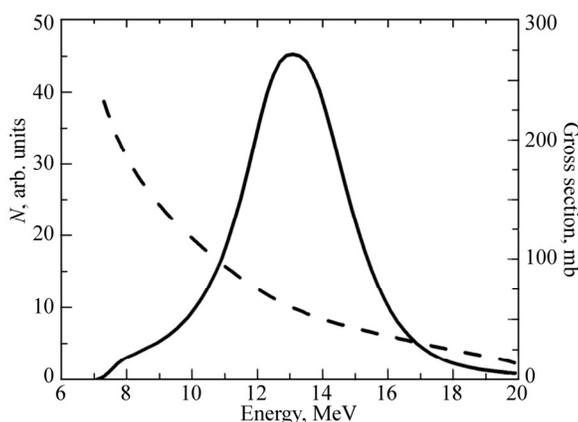


Рис.3. Поперечное сечение получения  $^{186g}\text{Re}$ , вычисленное кодом TALYS 1.9 [4] (сплошная кривая) и гамма-спектр, вычисленный кодом PENELOPE [5] (штриховая кривая).

электронов при энергии 40 МэВ, вычисленный кодом PENELOPE [6].

Отметим, что экспериментальные исследования  $\gamma$ -индуцированных реакций представляют интерес также для астрофизических явлений, где  $\gamma$ -индуцированные реакции являются доминирующими, и для изучения реакций радиационного захвата, где прямые исследования затруднены с технической точки зрения.

### **3. Программа изучения ядерных реакций при низких энергиях на циклотроне C18/18**

Циклотрон Cyclone C18/18 Twins (дуплет) [7], обладающий всеми основными характеристиками семейства Cyclone C18, был спроектирован специально для размещения двух новых протонных ионных источников. Благодаря двойной системе ионных источников значительно увеличивается их время жизни, сокращается количество вмешательств по техническому обслуживанию и значительно снижается облучение персонала.

На циклотроне сконструирован специальный пучкопровод для выведенного пучка протонов, предназначенный для экспериментальных исследований в области ядерной физики низких энергий. На Рис.4 показан общий вид циклотрона с выведенным пучкопроводом.

В Таблице приведены технические характеристики циклотрона C18/18.

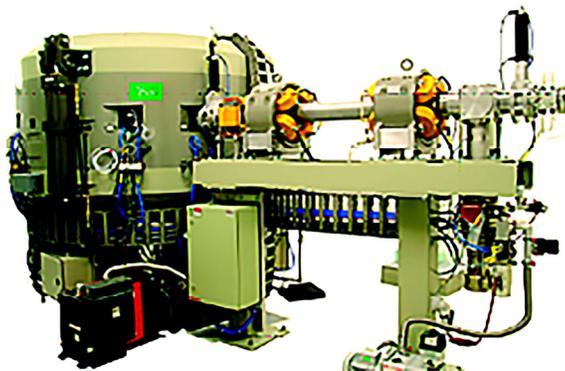


Рис.4. Общий вид циклотрона C18/18.

#### **3.1. Изучение протон-индуцированных реакций**

Исследования ядерной физики низких энергий связаны с пониманием структуры и стабильности ядер, а также реакций их образования в космосе. В последнее время было разработано много экспериментальных методов для получения и регистрации нейтронов и заряженных частиц в широкой области

Энергия	18 МэВ протон
Ток пучка протонов	Высокий ток (НС): 150 мкА Стандартный ток (ST): 100 мкА
Плоскость ускорения	Горизонтальная
Ускоренные ионы	H <sup>-</sup>
Выведенные ионы	H <sup>+</sup>
Вывод (порты для мишеней)	8 независимых
Система стриппера	8 каруселей по 2 на каждый (резервирование)
Режим двойного пучка	Стандартный

энергий, а также для измерения поперечных сечений различных реакций, вызванных частицами. Данные по сечениям протон-индуцированных ядерных реакций очень важны для производства медицинских радиоизотопов с использованием циклотронов. Оценка ядерных данных обычно проводится на основе экспериментальных измерений и теоретических модельных расчетов. Практически и экономически невозможно измерить необходимые сечения для всех изотопов периодической таблицы для широкого диапазона энергий. Модели ядерных реакций часто необходимы для получения оценок сечений реакций, вызванных частицами, особенно если экспериментальные данные отсутствуют или невозможно измерить сечения в силу технических трудностей. Следовательно, теоретические расчеты ядерной реакции с использованием различных моделей играют важную роль в оценке ядерных данных.

Кроме того, новые экспериментальные данные необходимы для разработки более точных ядерно-теоретических моделей расчета для объяснения механизмов ядерных реакций и свойств возбужденных состояний в различных энергетических диапазонах. В литературе существует значительное количество экспериментальных данных относительно протон-индуцированных реакций в области энергий от их порога до 18 МэВ. Однако изучение информации о функциях возбуждения и выходах реакций показало, что:

- опубликованные сечения имеют относительно большие ошибки, функции возбуждения не были измерены достаточно подробно (смотри, например, работу [8]);
- измеренные сечения, представленные различными группами, часто демонстрируют недопустимые отклонения как по значениям сечений, так и по их энергиям;
- экспериментально измеренные и/или теоретически рассчитанные интегральные выходы для толстых мишеней имеют существенные различия.

Более того, для некоторых элементов экспериментальные данные вовсе

отсутствуют, например, для Tl. Отсутствие экспериментальных данных в первую очередь затрудняет разработку теоретических моделей, а также делает невозможным оценку их предсказательной силы. Этот пробел в экспериментальных данных может быть, по крайней мере частично, заполнен с использованием пучка протонов, предоставленного циклотроном C18/18.

Помимо исследовательской программы, предлагается разработать производство изотопов для диагностики и терапии на выведенном пучке циклотрона C18/18. Наряду с пробным получением терапевтического изотопа рения-186 на тормозном пучке линейного ускорителя электронов ЛУЭ-75 планируется разработать технологию производства этого изотопа в форме без носителя NCA (No-Carrier-Added) на протонном пучке циклотрона C18/18 [9].

### 3.2. Изучение нейтрон-индуцированных ядерных реакций

Протонный пучок от циклотрона C18/18 может быть использован также в качестве источника нейтронов. Обычно быстрые нейтроны с энергией несколько десятков МэВ образуются в результате ядерных реакций  ${}^7\text{Li}(p,n){}^7\text{Be}$  и  ${}^9\text{Be}(p,n){}^9\text{B}$ . Температура плавления бериллия ( $1287^\circ\text{C}$ ) значительно выше, чем температура плавления лития ( $180.54^\circ\text{C}$ ), что в значительной мере осложняет использование подходящей системы охлаждения. Поэтому в качестве источника нейтронов была выбрана мишень  ${}^9\text{Be}$ .

Выходы нейтронов и сопровождающих их фотонов были исследованы с помощью кода GEANT4 [10]. На основании этих расчетов была разработана система BSA (Beam Shaping Assembly). Была выбрана конечная конфигурация BSA, состоящая из листа висмута Bi толщиной 5 см для увеличения выхода нейтронов за счет (n, 2n) реакций, в качестве замедлителей использовались железо Fe толщиной 50 см, алюминий Al толщиной 10 см и графит толщиной 5 см, а в качестве отражателя использовался свинец Pb (Рис.5). Эта система уменьшает энергию нейтронов от максимальной энергии 13 МэВ до 1 МэВ. При такой конфигурации BSA при токе протона 100 мкА нейтронный поток оценивается в  $1.4 \times 10^7$  н/сек·см<sup>2</sup> [11].

Полученный поток нейтронов может быть использован для измерения сечений нейтрон-индуцированных реакций. Планируется проведение исследований тех реакций, для которых поперечное сечение измерено с относительно высокими ошибками или они отсутствуют в областях энергии, представляющих интерес. Для нейтрон-индуцированных реакций в качестве мишеней рассматриваются  ${}^{\text{nat}}\text{Ca}$ ,  ${}^{\text{nat}}\text{Zr}$ ,  ${}^{75}\text{As}$  и  ${}^{65}\text{Cu}$ . Эти ядра представляют интерес не только с точки зрения фундаментальных исследований, но и для прикладных и биологических задач.

Возможность получения тепловых/эпитептермальных нейтронных пучков

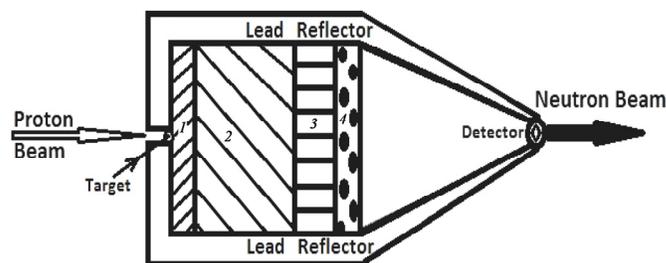


Рис.5. Конструкция BSA: мишень 2.5 мм Be, 5 см Bi (1), замедлитель 50 см Fe (2), 10 см Al (3) и 5 см графит (4), свинцовый отражатель и детектор.

для BNCT с использованием выведенного пучка протонов из циклотрона C18/18 изучается на основе моделирования GEANT4 [10]. Дизайн и оптимальные характеристики BSA для нейтронного потока от толстой мишени  $^9\text{Be}$  были изучены с помощью кода GEANT4 [10]. Изучение показано, что в случае, когда BSA состоит из размножителя нейтронов Mo толщиной 20 см, 45 см Fe и 45 см парафиновой борной кислоты, энергетическое распределение нейтронов удовлетворяет вышеуказанным требованиям. В результате моделирования GEANT4 [10] зарегистрированный поток нейтронов составляет около  $0.968 \times 10^9$  н/сек·см<sup>2</sup>, а большая часть нейтронов находится в диапазоне низких энергий до 200 кэВ. Экспериментально эти результаты должны быть подтверждены в ННЛА на циклотроне C18/18. Протонный пучок циклотрона C18/18 с такой конструкцией BSA обеспечит процесс термализации нейтронов, что позволит использовать нейтронный пучок для BNCT.

#### 4. Будущая модернизация существующих машин и новые ускорители

Производство изотопов с использованием гамма-нейтронных реакций, а также BNCT требует интенсивных пучков эпитептермальных нейтронов. Ускорители электронов можно рассматривать как основной источник нейтронов с определенными характеристиками, такими как высокая интенсивность, небольшие размеры пучка и низкая стоимость. Ускоритель родотрон, разработанный в последние годы в ИВА, Бельгия с энергией электронного пучка 10 МэВ и током 10 мА [12], можно рассматривать как один из таких ускорителей. Родотроны были изначально созданы и предназначены для использования в промышленности для стерилизации медицинского оборудования, облучения пищевых продуктов для пастеризации и многих других применений.

Протонный пучок циклотрона C18/18 с энергией 18 МэВ и различными токами можно рассматривать как еще один источник вторичных нейтронов. На рис.6 представлено сравнение выходов нейтронов из родотрона TT200 для

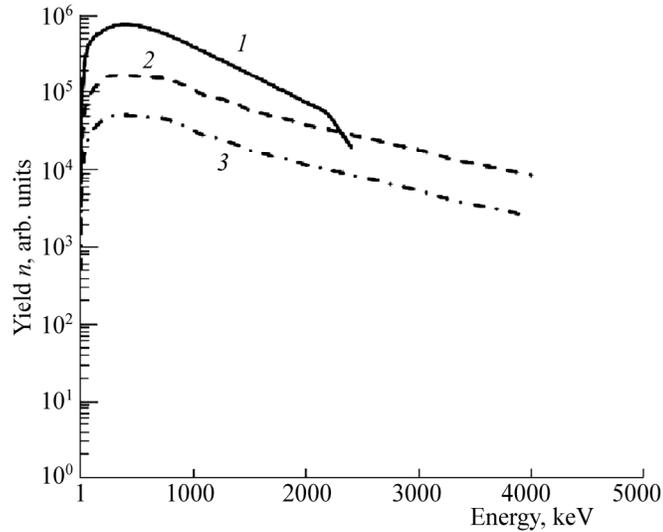


Рис.6. Сравнение нейтронных потоков, генерированных электронами на мишени Та от родотрона ТТ200 (1) и протонами от циклотрона С18 при токе 100 мкА (2) и 30 мкА (3).

номинального тока 10 мА и из циклотрона С18/18 для двух значений токов – рабочего тока 30 мкА и максимального тока 100 мкА. Расчеты проводились при использовании кода ядерных реакций TALYS 1.9 [5] в режиме «по умолчанию».

Из рис.6 следует, что для получения термальных нейтронов предпочтительнее использовать электронные пучки высокой интенсивности. В качестве альтернативы родотрону рассматривается линейный ускоритель электронов с энергией пучка 5–10 МэВ и мощностью пучка 50 кВт. Такие мощные линейные ускорители для промышленного применения (ILU) были разработаны различными компаниями и научными центрами, а также в Институте ядерной физики им. Г.И. Будкера, Новосибирск, Россия [13]. Ускорители ILU работают в различных технологических процессах при радиационной обработке полимерных трубок и пленок, полимерных трубок для горячего водоснабжения, проводов, кабелей, стерилизации одноразовых медицинских изделий и дезактивации лекарственного сырья.

## 5. Заключение

Обсуждены научные программы на линейном электронном ускорителе ЛУЭ-75 и циклотроне С18/18 в ННЛА, направленные на извлечение большого объема новых экспериментальных данных о взаимодействиях протонов и фотонов с ядрами. Эти данные полезны для лучшего понимания структуры ядра и процессов, происходящих в ядерной среде, а также для тестирования и

совершенствования различных теоретических моделей, описывающих ядерные реакции при низкой энергии. Наряду с этим рассмотрена возможность получения вторичных нейтронных пучков с использованием выведенных протонных пучков циклотрона С18/18, а также новых современных ускорителей электронов, которые планируется приобрести для проведения широкомасштабных экспериментальных и прикладных исследований. Дано сравнение нейтронных потоков, которые могут быть получены с помощью электронного и протонного пучков.

Авторы выражают благодарность сотрудникам группы ускорителя Отделения Экспериментальной Физики ННЛА (ЕрФИ), особенно их руководителю А. Акопяну, обеспечившим электронный пучок для экспериментальных исследований.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **R.H. Avagyan, A.E. Avetisyan, I.A. Kerobyan, et al.** J. Contemp. Phys. (Armenian Ac. Sci.), **47**, 510 (2012).
2. **A. Sirunyan, A. Hakobyan, G. Ayvazyan, A. Babayan, H. Vardanyan, G. Zohrabyan, K. Davtyan, H. Torosyan, A. Papyan.** J. Contemp. Phys. (Armenian Ac. Sci.), **53**, 271 (2018).
3. **A. Artikov et al.** Conference New Trends in High Energy Physics, Budva Montenegro, 24-30 September 2018; <https://indico.jinr.ru/event/410/contributions/3321/>.
4. **A.M. Sirunyan, A.S. Hakobyan, A.Z. Babayan, H.H. Marukyan, et al.** J. Contemp. Phys. (Armenian Ac. Sci.), **54**, 225 (2019).
5. **A. Koning, S. Hilaire, S. Goriely.** TALYS 1.9. A nuclear reaction program, 2017.
6. **F. Salvat.** PENELOPE2014, A Code System for Monte-Carlo Simulation of Electron and Photon Transport, Workshop Barcelona, Spain 29 June-3 July 2015; <http://www.oecd-neo.org/tools/abstract/detail/nea-1525/>.
7. **W. Schmor.** Proceedings of CYCLOTRONS 2010, Lanzhou, China. p. 419, 2010.
8. **E. Persico, M.L. Bonardi, F. Groppi, et al.** Cyclotrons and Their Applications 2007, Eighteenth International Conference, p. 248, 2007.
9. **R.H. Avagyan, R.V. Avetisyan, A.V. Gyurjinyan, V.S. Ivanyan, I.A. Kerobyan.** Armenian Journal of Physics, **11**, 101 (2018).
10. GEANT4: User's Guide for Application Developers, 9 December, 2016. <http://geant4.web.cern.ch/>
11. **R. Avagyan, R. Avetisyan, V. Ivanyan, I. Kerobyan,** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **402**, 247 (2017).
12. **Y. Jongen, M. Abs, F. Genin, A. Nguyen, J.M. Capdevila, D. Defrise,** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **79**, 865 (1993).
13. **V.L. Auslender,** Proceedings of LINAC2002, Gyeongju, Korea, 285 (2002).

ՑԱՄԲ ԷՆԵՐԳԻԱՆԵՐԻ ՊՐՈՏՈՆ- ԵՎ ՖՈՏՈՆ-ՄԻՋՈՒԿԱՅԻՆ  
ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱԱԳԼ-ՈՒՄ

Ի. ՔԵՐՈԲՅԱՆ, Հ. ՄԱՐՈՒԲՅԱՆ

Չնայած պրոտոն-միջուկային և ֆոտոն-միջուկային փոխազդեցությունների վերաբերյալ ցածր էներգիաների տիրույթում գոյություն ունեցող մեծ թվով փորձարարական տվյալների, հարկավոր են նոր փորձարարական չափումներ պատկերացումներ կազմելու միջուկային ֆիզիկայի մի շարք խնդիրների վերաբերյալ: Մասնավորապես, մեծ հետաքրքրություն են ներկայացնում աստղերի նուկլեոսինթեզը, թեթև միջուկների ռեզոնանսային վիճակների ուսումնասիրությունը,  $(p,n)$ ,  $(p,\alpha)$  և  $(\gamma,p)$ ,  $(\gamma,n)$  ռեակցիաների հիմքում ընկած մեխանիզմների հարցերը: Այդ նպատակով քննարկվում է հնարավորությունը այս խնդիրների լուծման համար օգտագործել ԱԱԳԼ-ում (Երևանի Ֆիզիկայի Ինստիտուտ) գոյություն ունեցող էլեկտրոնների գծային արագացուցիչը և վերջերս թողարկված ցիկլոտրոն C18/18-ը: Քննարկվում են նաև գոյություն ունեցող էլեկտրոնային արագացուցչի արդիականացման հարցերը, ինչպես նաև նոր ժամանակակից մեքենայի ձեռք բերումը՝ վերը նշված միջուկային խնդիրների լուծման նպատակով:

A STUDY OF LOW-ENERGY PROTON- AND PHOTON-NUCLEAR  
INTERACTIONS AT AANL

I. KERBYAN, H. MARUKYAN

In spite of a large amount of the existing experimental data in the region of low-energy proton- and photon-nuclear interactions, new experimental measurements are still needed to gain insight into a number of problems in the nuclear physics. Particularly, the stellar nucleosynthesis, the study of the resonance states of light nuclei, the underlying mechanisms of the  $(p,n)$ ,  $(p,\alpha)$  and  $(\gamma,p)$ ,  $(\gamma,n)$  reactions are of great interest. For this purpose, the possibility of exploitation of existing electron linear accelerator and cyclotron C18/18, which was launch out recently at AANL (Yerevan Physics Institute), are discussed. The upgrade of existing electron machine and purchase of a new modern one for study of aforementioned nuclear physics problems are presented as well.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЧЁРНОГО КРЕМНИЯ, ПАССИВИРОВАННОГО ТОНКИМИ ПЛЁНКАМИ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

М.В. КАТКОВ<sup>1,3</sup>, Г.Е. АЙВАЗЯН<sup>2\*</sup>, В.Р. ШАЯПОВ<sup>1</sup>, М.С. ЛЕБЕДЕВ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Национальный политехнический университет Армении, Ереван, Армения

<sup>3</sup>Durban University of Technology, Institute of Systems Science, Durban, South Africa

\*e-mail: agagarm@gmail.com

(Поступила в редакцию 06 сентября 2019 г.)

Методом конечных разностей во временной области (FDTD) исследованы оптические свойства слоев черного кремния (b-Si), пассивированных пленками оксидов различных металлов ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$  и  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ), полученных методом атомно-слоевого осаждения (ALD). Результаты FDTD моделирования свидетельствуют об улучшении антиотражающих свойств структур «b-Si/ALD-пленка» в широком спектральном диапазоне. Показана необходимость выбора оптимальной толщины пленок.

### 1. Введение

Черный кремний (black silicon, b-Si) представляет собой игольчатую поверхность, где иголки выполнены из монокристаллического кремния и имеют высоту 0.3–10 мкм и диаметр 0.05–1.0 мкм [1,2]. Черный кремний является типом пористого кремния, морфология поверхности которого обеспечивает градиентный показатель преломления между поверхностью устройства на основе кремния и воздухом, что приводит к низкой отражательной способности и, соответственно, высокому поглощению видимого света [3–5]. Эти уникальные оптические характеристики, в сочетании с полупроводниковыми свойствами кремния, делают b-Si привлекательным для использования в солнечных элементах [6–11].

Несмотря на то, что с помощью b-Si было получено особенно низкое поверхностное отражение, эффективность солнечных элементов на основе этого материала снижается из-за повышенной скорости рекомбинации носителей в силу большой площади поверхности, что приводит к плохим спектральным характеристикам, особенно на коротких длинах волн. Кроме того, при термообработке солнечных элементов глубина слоя b-Si снижается, и оптические характеристики могут испытывать существенный регресс. Наконец, b-Si имеет тенденцию постепенно окисляться и загрязняться примесями при контакте с

воздухом, что отрицательно влияет на эксплуатационные характеристики солнечных элементов. Эффективным способом преодоления этих проблем является нанесение тонких пассивирующих пленок на поверхность b-Si [12,13].

Помимо обеспечения хорошей пассивации поверхности, нанесение пленки на поверхность b-Si может дополнительно увеличивать антиотражательную способность, что достигается путем выбора материала с подходящим показателем преломления и регулировки толщины пленки.

В литературе рассматривается набор методов для пассивации поверхности b-Si [14], среди которых атомно-слоевое осаждение (Atomic Layer Deposition–ALD) наиболее полно отвечает требованиям пассивации поверхности плоских и текстурированных поверхностей кремниевых солнечных элементов в силу конформности нанесенных пленок, отсутствия в них микроотверстий, а также высокой степени контроля толщины.

Ранее было показано, что высокая эффективность пассивации b-Si может быть достигнута посредством использования ALD-пленок оксида алюминия  $Al_2O_3$  [15–18]. Однако отрицательный заряд, присутствующий в пленках  $Al_2O_3$ , обеспечивает хорошую пассивацию только для поверхностей кремния p-типа [19]. Другие тонкопленочные ALD-материалы практически не были исследованы для пассивации b-Si. Между тем, например, диоксид гафния  $HfO_2$  может служить альтернативой для пассивации поверхности кремния n и p+-типа, так как этот материал имеет положительный связанный заряд на поверхности кремния [20]. Другие возможные пассивирующие материалы, как диоксид титана  $TiO_2$  и оксид скандия  $Sc_2O_3$ , известны своими фотокаталитическими свойствами и могут быть использованы в качестве покрытия, самоочищающегося от органических загрязнителей под действием света, что также полезно при эксплуатации солнечных элементов [21,22].

В данной работе проводится сравнение антиотражающих свойств тонких плёнок  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $HfO_2$  и  $Sc_2O_3$  разной толщины, полученных на основе моделирования методом конечных разностей во временной области (Finite Difference Time Domain – FDTD).

## 2. Экспериментальное исследование морфологии b-Si

Черный кремний – это поверхностная наноструктура со статистически распределенными иглами монокристаллического кремния. Для создания адекватной стохастической модели поверхности b-Si проводились экспериментальные исследования морфологии поверхности этого материала.

Слой b-Si был сформирован на поверхности монокристаллического кремния методом реактивного ионного травления (Reactive Ion Etching - RIE) в газовой смеси гексафторида серы  $SF_6$  и кислорода  $O_2$  в камере плазменного травления (рис.1). Пластины кремния помещались на нижний электрод с водяным охлаждением ( $23^\circ C$ ), подключенный к радиочастотному генератору со

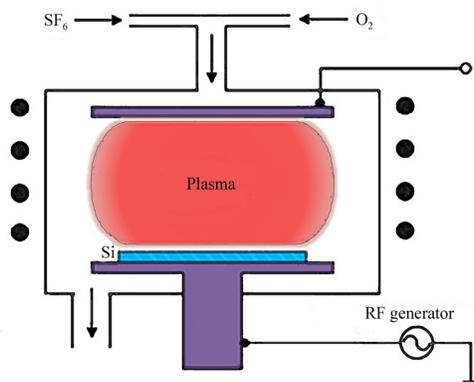


Рис.1. Схематическое изображение RIE камеры.

значением 13.56 МГц. Давление в камере составляло 55 мТорр, а скорости потока газа 75 см<sup>3</sup>/мин и 40 см<sup>3</sup>/мин для SF<sub>6</sub> и O<sub>2</sub>, соответственно. Продолжительность травления составляла 10 мин.

Данные о морфологии b-Si были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) JEOL JSM-6700F при напряжении 5 кВ. Рис.2 показывает вид сверху (а), поперечное сечение (b) и под углом 70° (c) слоя b-Si.

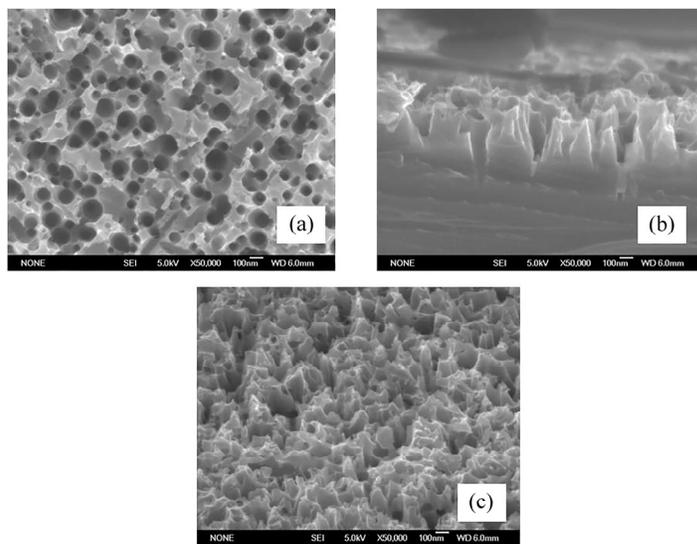


Рис.2. SEM – изображения слоя b-Si: (а) вид сверху, (b) поперечное сечение, (c) под углом 70°.

Полученные микроскопические изображения были использованы для создания стохастической поверхности b-Si на основе модуля Rough Surface (шероховатая поверхность) программы Lumerical FDTD Solutions, которая определяется такими величинами как среднеквадратичная амплитуда (Root Mean Square – RMS), пространственное разрешение ( $\delta$ ) и длина корреляции (LC). Отметим, что RMS определяет среднеквадратичную высоту пиков,  $\delta$  – среднее горизонтальное расстояние между локальным минимумом на поверхности и максимумом рядом

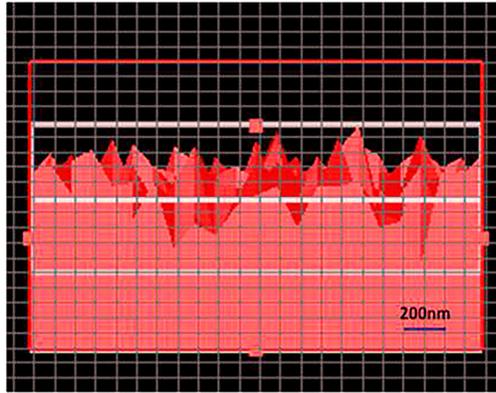


Рис.3. Модель b-Si на основе модуля Rough Surface программы Lumerical FDTD Solutions.

с ним, используемое для описания плотности пиков на поверхности, LC применяется для определения шероховатости поверхности: чем меньше LC, тем сильнее флуктуация поверхности. Параметры RMS и  $\delta$ , используемые в модуле Rough Surface, были извлечены из микрографии образцов и составляли 0.2 и 0.1 мкм, соответственно. Значение длины корреляции в обоих направлениях (LCX и LCY) было выбрано как одна десятая от пространственного разрешения, чтобы гарантировать достаточную шероховатость поверхности [23,24]. На рис.3 представлена модель b-Si на основе модуля Rough Surface программы Lumerical FDTD Solutions.

### 3. Моделирование оптических свойств

Моделирование антиотражающих свойств поверхности b-Si, покрытого плёнками оксидов металлов, было выполнено с помощью программы Lumerical FDTD Solutions на основе метода FDTD. При этом были использованы дисперсионные зависимости показателя преломления  $n(\lambda)$  и коэффициента экстинкции  $k(\lambda)$ , полученные экспериментально методом спектральной эллипсометрии для ALD-плёнок TiO<sub>2</sub> [25], HfO<sub>2</sub> [26] и Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [27]. Данные по Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> взяты из базы Lumerical FDTD Solutions.

Для уменьшения времени расчёта область моделирования была ограничена одной ячейкой с бипериодической границей. Граничные условия были выбраны как периодические по осям, определяющим поверхность (X и Y) и как идеально согласованные (Perfectly Matched Layer) в направлении распространения света (Z). Поскольку псевдопериодичность поля инициируется периодичностью структуры, время моделирования может быть уменьшено, когда область моделирования ограничена одной ячейкой с бипериодической границей. В действительности, b-Si не является периодической структурой, поэтому элементарная ячейка должна быть максимально большой. В нашем случае размеры ячейки в направлениях X и Y существенно превышали максимальную длину волны. Структура освещается в направлении, нормальном к пластине.

#### 4. Результаты и обсуждение

Для проверки выбранной модели отражение, полученное в результате расчётов методом FDTD, сопоставлялось с экспериментальными данными. Измерение оптической отражательной способности поверхности b-Si проводилось спектрофотометром T70 UV-VIS с интегрирующей сферой.

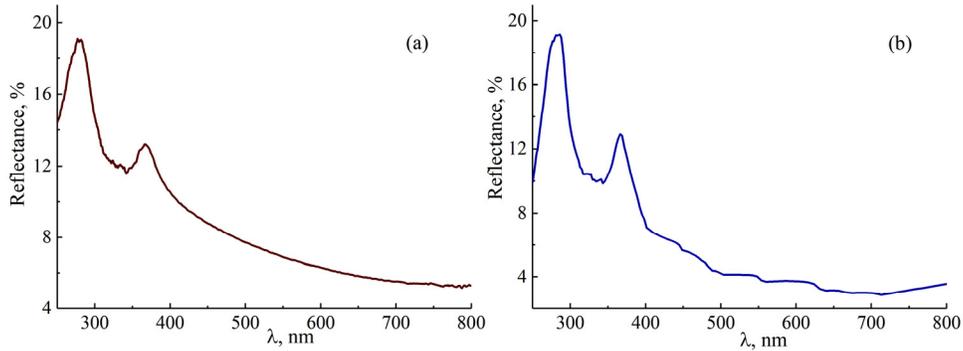


Рис.4. Экспериментальный (a) и моделируемый (b) спектры отражения b-Si.

На рис.4 представлены экспериментальный и моделируемый спектры отражения b-Si в диапазоне длин волн  $\lambda = 250\text{--}800$  нм. Видно, что FDTD расчеты хорошо коррелируют с результатами измерения.

Рис.5 показывает результаты моделирования отражательной способности структуры «b-Si / ALD-пленка» для  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  пленок различной

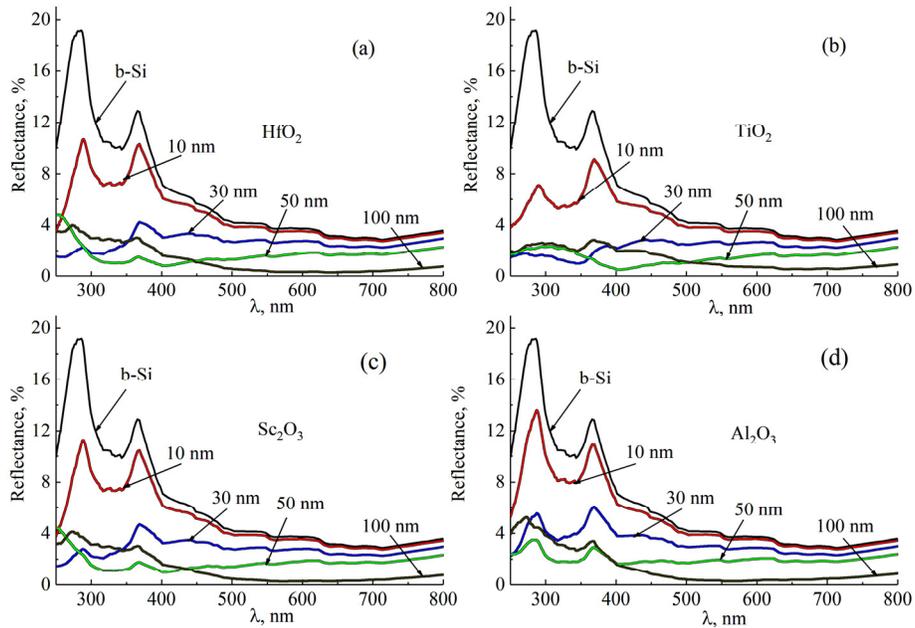


Рис.5. Моделируемые спектры отражения b-Si, покрытого плёнками  $\text{HfO}_2$  (a),  $\text{TiO}_2$  (b),  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  (c) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (d) различной толщины.

толщиной в диапазоне  $d = 10\text{--}100$  нм. Можно видеть, что, независимо от материала пленки, все модельные структуры демонстрируют снижение коэффициента отражения по сравнению с исходным b-Si. При этом влияние материала пленки и его толщины на спектр отражения очень существенно. Более детальное рассмотрение полученных зависимостей позволяет оценить влияние выбранного оксида и его толщины на антиотражательные характеристики b-Si.

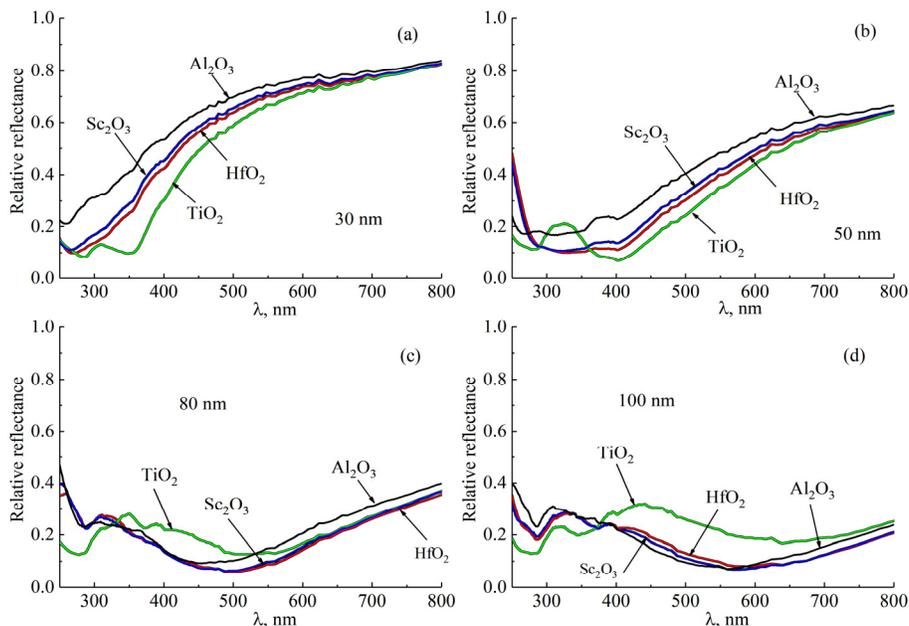


Рис.6. Моделируемые спектры отражения b-Si с плёнками  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  толщиной 30 (a), 50 (b), 80 (c) и 100 нм (d), нормированные относительно отражения исходного b-Si.

На рис.6 показаны спектры отражения b-Si с плёнками  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при толщине плёнок 30, 50, 80 и 100 нм, нормированные относительно отражения исходного b-Si. Видно, что при толщине плёнок 30 нм значительное улучшение антиотражающих характеристик (до 90%) наблюдается в ультрафиолетовом диапазоне, который представляет меньший интерес для солнечной энергетики, в то время как в видимой области оно составляет 20–60%. При толщине плёнок 30 нм лучшие антиотражающие свойства показывает плёнка  $\text{TiO}_2$ . Пленки толщиной 50 нм заметно снижают коэффициент отражения и в видимом диапазоне. При этом пленка  $\text{TiO}_2$  продолжает демонстрировать лучшие антиотражающие характеристики. Дальнейшее увеличение толщины приводит к еще большему снижению расчетного коэффициента отражения модельных структур и, соответственно, улучшению антиотражающих характеристик в видимом диапазоне (>90%). При толщине  $\geq 80$  нм  $\text{TiO}_2$  теряет свои преимущества перед другими оксидами, а различия между ними становятся незначительны.

Следует отметить, что при толщине 100 нм происходит некоторая деградация антиотражающих свойств  $\text{TiO}_2$ .

Кремниевый солнечный элемент работает в диапазоне 400–1100 нм. При длинах волн менее 400–500 нм проявляется сильная поверхностная рекомбинация, а при длинах волн, больших 1100 нм, кремний становится прозрачным. Пленки с малой толщиной (30–50 нм) нельзя назвать хорошим вариантом антиотражающих покрытий, так как в наиболее важной спектральной области (больше 500 нм) коэффициенты отражения сравнительно высоки. С другой стороны, при толщинах пленок 80–100 нм коэффициент отражения в этой спектральной области сравнительно мал и слабо зависит от толщины: с ростом толщины формируется ряд близкорасположенных спектров (рис.5). Это явление хорошо видно на зависимости коэффициента отражения от толщины для длины волны 600 нм, соответствующей максимуму энергии излучения солнца (рис.7).

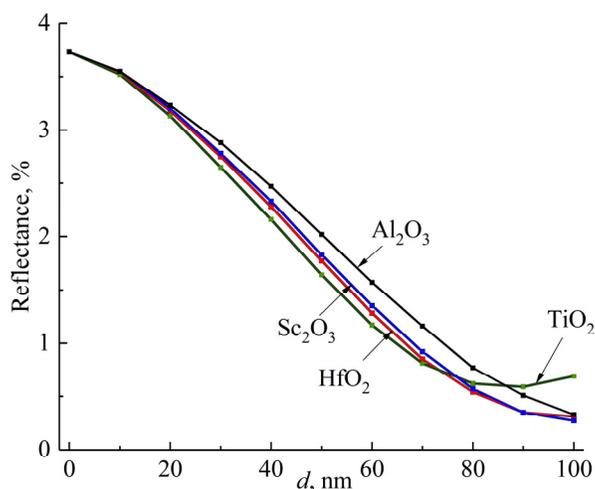


Рис.7. Зависимость коэффициента отражения от толщины пленок  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на длине волны 600 нм.

Наблюдается тесная связь спектров с показателями преломления материалов пленок. В частности, положение интерференционных минимумов примерно подчиняется условию  $2dn = (2m+1)\lambda/2$ , где  $d$  – толщина плёнки,  $n$  – показатель преломления,  $\lambda$  – длина волны и  $m$  – целое число с нуля, как и в случае пленки на планарной поверхности. С этим условием хорошо согласуются результаты моделирования (рис.6). Первый интерференционный минимум смещается в область больших длин волн при увеличении толщины. Он лежит в спектральной области 500–700 нм (соответствующей максимуму излучения солнца) для пленок  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  толщиной выше 60 нм и пленок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  толщиной выше 80 нм.

## 5. Заключение

Методом конечных разностей во временной области (FDTD) смоделированы антиотражающие свойства структур черного кремния (b-Si), пассивированных пленками  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$  и  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , полученных методом атомно-слоевого осаждения (ALD). Характеристики поверхности b-Si были получены на основе экспериментальных данных.

Показано хорошее согласование между результатами моделирования и эксперимента. Данные расчётов показывают, что пленки  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$  и  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  являются хорошей альтернативой пленке  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в качестве пассивирующего материала, способного улучшить антиотражающие свойства b-Si. При оптимальной толщине эти пленки за счет более высокого показателя преломления позволяют достичь желаемого эффекта снижения коэффициента отражения.

Работа выполнена в рамках партнерского соглашения о научном сотрудничестве между Национальным политехническим университетом Армении и Институтом неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук. Авторы благодарят И.В. Юшину и Е.А. Максимовского за данные спектроскопии и микроскопии.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **H.M. Branz, V.E. Yost, S. Ward, B. To, K. Jones, P. Stradins.** Appl. Phys. Lett., **94**, 231121 (2009).
2. **Y-T. Lua, A.R. Barronw.** Phys. Chem. Chem. Phys., **15**, 9862 (2013).
3. **G. Koroteenkov, B.K. Cho.** Crit. Rev. in Solid State Mat. Sci., **35**, 153 (2010).
4. **Z.H. Mkhitaryan, V.M. Aroutiounian,** J. Contemp. Phys. (Armenian Ac. Sci.), **46**, 135 (2011).
5. **G.A. Melikjanyan.** J. Contemp. Phys. (Armenian Ac. Sci.), **47**, 288 (2012).
6. **G.Y. Ayvazyan, R.N. Barseghyan, S.A. Minasyan.** Green Energy and Smart Grids. E3S, **69**, 01008 (2018).
7. **S.A. Boden, D.M. Bagnall.** Prog. Photovolt: Res. Appl., **18**, 195 (2010).
8. **Y. Tang, Z. Chunlan, W. Wenjing, Z. Su.** J. Semiconduct., **33**, 118801 (2012).
9. **S. Koynov, M.S. Brandt, M. Stutzmann.** Appl. Phys. Lett., **88**, 203107 (2006).
10. **M. Otto, M. Algasinger, H. Branz, B. Gesemann, T. Gimpel, K. Fuchs.** Adv. Opt. Mater., **3**, 147 (2015).
11. **S. Koynov, M.S. Brandt, M. Stutzmann.** Phys. Stat. Sol. (RRL), **1**, R53 (2007).
12. **J. Oh, H.-C. Yuan, H.M. Branz.** Nature Nanotechnology, **7**, 743 (2012).
13. **C.-H. Lin, D.Z. Dimitrov, C.-H. Du, C.-W. Lan.** Phys. Stat. Sol. C, **7**, 2778 (2010).
14. **J. Schmidt, R. Peibst, R. Brendel.** Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **187**, 38 (2018).
15. **W.C. Wang, C.W. Lin, H.J. Chen, C.W. Chang, J.J. Huang, M.J. Yang, B. Tjahjono, J.J. Huang, W.C. Hsu, M.J. Chen.** ACS Appl. Mater. Interfaces, **5**, 9752 (2013).
16. **W.C. Wang, M.-C. Tsai, J. Yang, C. Hsu, M.-J. Chen.** ACS Appl. Mater. Interfaces, **7**, 10228 (2015).
17. **E. Calle, P. Ortega, G. Gastrow, I. Martín, H. Savin, R. Alcubilla.** Energy Procedia, **92**,

341 (2016).

18. **G. Gastrow, R. Alcubilla, P. Ortega, M. Yli-Koski, S. Conesa-Boj, A. Morral, H. Savin.** Analysis Solar Energy Mat. and Solar Cells, **142**, 29 (2015).
19. **P. Repo, A. Haarahiltunen, L. Sainiemi, M. Yli-Koski, H. Talvitie, M.C. Schubert, H. Savin.** IEEE J. of Photovoltaics, **3**, 90 (2013).
20. **X.-Y. Zhang, C.-H. Hsu, S.-Y. Lien, S.-Y. Chen, W. Huang, C.-H. Yang, C.-Y. Kung, W.-Z. Zhu, F.-B. Xiong, X.-G. Meng.** Nanoscale Res. Lett., **12**, 324 (2017).
21. **S. Jana, B.C. Mitra, P. Bera, M. Sikdar, A. Mondal.** J. Alloy Compd. **602**, 42 (2014).
22. **H. Oladipo, C. Garlisi, Kh. Al-Ali, E. Azar, G. Palmisano.** J. Environ. Chem. Eng., **7**, 102980 (2019).
23. **S. Ma, S. Liu, Q. Xu, J. Xu, R. Lu, Y. Liu, Z. Zhong,** AIP Advances, **8**, 035010 (2018).
24. **A. Taflove, A. Oskooi, S.G. Johnson.** Advances in FDTD Computational Electrodynamics: Photonics and Nanotechnology, Artech House, 2013.
25. **V.V. Atuchin, M.S. Lebedev, I.V. Korolkov, V.N. Kruchinin, E.A. Maksimovskii, S.V. Trubin.** J. Mater. Sci. Mater. Electron., **30**, 812 (2019).
26. **M.S. Lebedev, V.N. Kruchinin, M.I. Lebedeva, E.V. Spesivtsev.** Thin Solid Films, **642**, 103 (2017).
27. **M.S. Lebedev, V.N. Kruchinin, M.Yu. Afonin, I.V. Korolkov, A.A. Saraev, A.A. Gismatulin, V.A. Gritsenko.** Appl. Surf. Sci., **478**, 690 (2019).

ՄԵՏԱՂԱԿԱՆ ՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ԲԱՐԱԿ ԹԱՂԱՆԹՆԵՐՈՎ ՊԱՍՍԻՎԱՑՎԱԾ ՍԵՎ ՄԻԼԻՑԻՈՒՄԻ ՕՊՏԻԿԱԿԱՆ ՀՍԱԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍՈՂԵԼԱՎՈՐՈՒՄԸ

Մ.Վ. ԿԱՏԿՈՎ, Գ.Ե. ԱՅՎԱԶՅԱՆ, Վ.Ռ. ՇԱՅԱՊՈՎ, Մ.Ս. ԼԵԲԵԴԵՎ

Ժամանակային տիրություն վերջավոր տարբերությունների (FDTD) մեթոդով ուսումնասիրվել են սև սիլիցիումի (b-Si) շերտերի օպտիկական հատկությունները, որոնք պասսիվացված են ատոմաշերտային նստեցման (ALD) մեթոդով ստացված տարբեր մետաղական օքսիդների ( $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $HfO_2$  և  $Sc_2O_3$ ) թաղանթներով: FDTD մոդելավորման արդյունքները վկայում են սպեկտրային լայն տիրություն b-Si/ALD թաղանթ-կառուցվածքների հակամանրադարձնող հատկությունների լավացումը: Ցույց է տրվել թաղանթի օպտիմալ հաստության ընտրության անհրաժեշտությունը:

#### MODELING OF THE OPTICAL PROPERTIES OF BLACK SILICON PASSIVATED BY THIN FILMS OF METAL OXIDES

M.V. KATKOV, G.Y. AYVAZIAN, V.R. SHAYAPOV, M.S. LEBEDEV

Using the Finite Difference Time Domain (FDTD) method, we studied the optical properties of black silicon (b-Si) layers passivated with various metal oxides ( $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $HfO_2$ , and  $Sc_2O_3$ ) films, obtained by atomic layer deposition (ALD) method. The results of FDTD modeling indicate an improvement in the antireflection properties of b-Si/ALD film structures in the wide spectral range. The necessity of choosing the optimal film thickness is shown.

## ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ДИОПСИДА, ПОЛУЧЕННОГО МИКРОВОЛНОВЫМ МЕТОДОМ

А.А. САРГСЯН<sup>1</sup>, В.В. БАГРАМЯН<sup>1\*</sup>, Н.Б. КНЯЗЯН<sup>1</sup>, В.В. АРУТЮНЯН<sup>2</sup>,  
Н.Е. ГРИГОРЯН<sup>2</sup>, Э.М. АЛЕКСАНИЯН<sup>2</sup>, А.О. БАДАЛЯН<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. М. Манвеляна,  
НАН Армении, Ереван, Армения

<sup>2</sup>Национальная научная лаборатория им. А.И. Алиханяна, Ереван, Армения

\*e-mail: v\_bagramyan@mail.ru

(Поступила в редакцию 05 сентября 2019 г.)

Разработан гидротермально-микроволновый метод синтеза диопсида. Изучены изменения физико-химических характеристик под воздействием радиаций, имитирующих условия космоса, и влияния УФ и ВУФ излучения Солнца на оптические свойства диопсида. Микроволновый метод обеспечивает получение кристаллического диопсида  $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$  при более низких температурах (850°C) по сравнению с традиционными способами. Синтезированный диопсид имеет высокое диффузное отражение, радиационно-стойкий и может применяться в качестве пигмента для терморегулирующих покрытий.

### 1. Введение

В настоящей работе представлены исследования по разработке гидротермально-микроволнового (ГТМВ) метода синтеза чистых силикатов кальция, магния и их двойной соли – диопсида ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ). Силикаты элементов второй группы имеют разнообразное применение – от строительства до точных технологий. Они широко распространены в виде различных минералов, однако в специальных целях часто требуются в чистом виде (без примесей). Пигменты и керамика на основе диопсида имеют широкое применение благодаря его ценным свойствам. Они могут использоваться в качестве добавки для снижения усадки и повышения прочности и термостойкости керамических масс. Стеклокерамика на основе диопсида является потенциальным кандидатом для применения в инженерии костной ткани в качестве материалов для дентальных и костных имплантатов. Перспективным является использование диопсида в качестве пигментов терморегулирующих покрытий для летательных и космических аппаратов благодаря их радиационной стойкости и высокой отражательной способности в видимом спектре солнечного излучения.

Существенная особенность структуры диопсида заключается в последо-

вательном соединении между собой тетраэдров  $\text{SiO}_4$ , образующих непрерывные цепочки  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ . Это сочленение происходит в боковом направлении за счет катионов (Ca, Mg и др.), располагающихся в разных положениях в октаэдрах относительно друг друга. Такая структура диопсида позволяет предположить возможность процесса изоморфного замещения катионов (Ca, Mg и др.) в составе диопсида различными элементами (V, Co, Ni, Cr, Fe и др.) [1–3] для улучшения его физико-химических характеристик. Основные способы получения керамики и керамических пигментов из диопсида следующие: прокаливание при высоких температурах смеси из природного сырья (тальк, волластонит, трепел, кварц и т.д.); совместное сплавление солей или гидроксидов соответствующих металлов с последующим прокаливанием смеси, а также золь-гель методы [1–7].

Актуальной задачей является разработка новых перспективных способов получения диопсидовых термостойких радиационностойких материалов для применения в космическом материаловедении.

Со временем интерес к химическим реакциям, протекающих в условиях микроволнового нагрева, все возрастает [8–17]. Микроволновая обработка, сочетаемая с гидротермальной, является эффективным способом получения неорганических материалов благодаря равномерному и быстрому нагреву, контролю за временем процесса, а также условиям высокой чистоты процесса. Микроволновый синтез диопсида методом соосаждения из водных растворов силиката натрия и водорастворимых солей кальция и магния экономичен и прост в осуществлении.

Цель данной работы – разработка нового ГТМВ способа получения диопсидовых термостойких и радиационно-стойких материалов из принципиально нового сырья, а именно, из кремнеземсодержащих горных пород Армении: перлитов, диатомитов, кварцитов и др.

## 2. Экспериментальная часть

ГТМВ методом получены силикаты кальция, магния и их двойной силикатной соли –  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ . Синтез силикатов осуществляли в тефлоновых автоклавах в мультимодовой микроволновой печи марки МС-6 фирмы «ВОЛТА». Условия синтеза: частота микроволн 2.45 ГГц (энергия –  $10^{-5}$  эВ), температура реакционной среды 220–240°C, давление 27–33 атм, время 120–180 мин. Количество исходных растворов брались с таким расчетом, чтобы обеспечить заданный состав конечного продукта. Синтез осуществляли взаимодействием 0.5 М растворов азотнокислого кальция/магния с силикатом натрия, поддерживая рН среды в диапазоне 6.8–7.0. Для синтеза двойной соли кальций магний силиката (диопсида) использовали раствор смеси солей кальция и магния, полученным кислотным разложением доломита или магнезита и известняка, и раствор

$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ . Растворы силиката натрия получались разработанным нами ГТМВ методом из кремнеземсодержащих горных пород [10–13].

После выдержки определенное время в условиях микроволнового облучения образованный осадок силикатов отделяли фильтрованием на воронке Бюхнера и тщательно отмывали от ионов  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{Na}^+$  горячей водой, после чего высушивали до влажности 8–10% в микроволновой печи марки CE1073AR фирмы «Samsung». После сушки проводили термообработку полученного соединения в электрической печи марки LHT 08/17 фирмы «Nabertherm». Проведены физико-химические исследования полученных силикатов  $\text{CaSiO}_3$ ,  $\text{MgSiO}_3$  и  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_5$ . Определены изменения физико-химических свойств образцов после их облучения быстрыми электронами. Облучение образцов проводили с использованием линейного ускорителя электронов ELU-5 в режиме низкого давления ( $10^{-5}$ – $10^{-6}$  Па) и температуры (90 К) с энергией 3 МэВ и дозой  $10^{16}$  эл/см<sup>2</sup>.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили порошковым методом на дифрактометре URD 63 (излучение  $\text{CuK}\alpha$ ), а дифференциально-термический и термогравиметрический анализ до температуры 1500°C – на дериватографе фирмы «MOM». Коэффициенты диффузного отражения облученных и необлученных образцов определены с помощью спектрофотометров ФМШ-56М и SPECORD-M-40-UV VIS. Люминесцентные свойства образцов были изучены на экспериментальной установке LUMEN. Спектроскопические характеристики (возбуждение люминесценции и люминесцентные свойства) образцов исследованы в широкой области спектра. Эксперименты выполнены при температурах 300 К при возбуждении фотонами в ультрафиолетовой и видимой областях спектра. В качестве источника света использовалась ксеноновая лампа ДКсЭЛ 1000-5 сверхвысокого давления. Для ксеноновой лампы специально был изготовлен светосильный осветитель с оптическими линзами из кварцевого стекла марки КУ. Мощность спектра излучения ксеноновой лампы в области 240–360 нм составляет 1000 кВт. Исследуемые образцы помещались в рабочую камеру на медный кристаллодержатель продувного азотного криостата, обеспечивающего высокий вакуум не хуже  $2\times 10^{-6}$  Тор, что гарантировало чистоту поверхности при низкотемпературных экспериментах. Система регистрации позволяла проводить измерения спектров люминесценции в различных спектральных точках при селективном фотовозбуждении до 3.5 эВ, а также спектры люминесценции в диапазоне от 1.2 до 3.5 эВ.

### 3. Результаты и их обсуждение

Согласно данным физико-химических анализа синтезированные вещества представляет собой силикаты состава  $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot m\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2\cdot m\text{H}_2\text{O}$  и

двойную соль – гидросиликат кальция-магния  $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ . Они представляют собой белые аморфные мелкодисперсные вещества. Термообработанные образцы  $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$  имеют кристаллическую структуру диопсида.

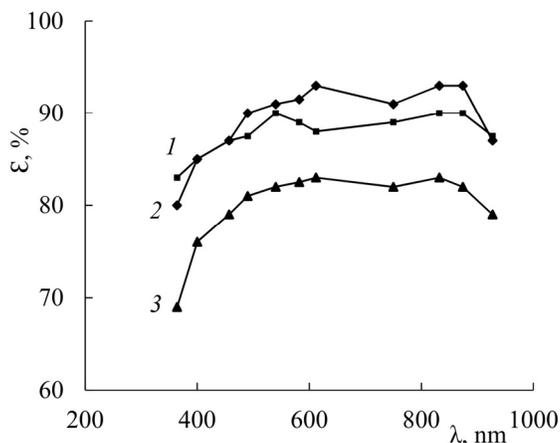


Рис.1. Спектры диффузного отражения ( $\epsilon$ ) образцов  $\text{MgSiO}_3$  (микроволновый синтез  $240^\circ\text{C}$ , 1,5 час): 1 – до облучения, 2 – термообработка при  $850^\circ\text{C}$ , до облучения, 3 – термообработка при  $850^\circ\text{C}$ , после облучения электронами с энергией 3 МэВ.

Температура образования диопсида установлена термографическим анализом, в интервале температур от  $20$  до  $1500^\circ\text{C}$ . Наличие экзотермического эффекта в интервале температур  $840$ – $870^\circ\text{C}$  с максимумом при  $850^\circ\text{C}$  обусловлен образованием диопсида. Образование диопсидовой структуры подтверждается методом рентгенофазового анализа образцов  $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ , выдержанных при  $850^\circ\text{C}$  в течение 2 часов [17]. После термообработки при  $850^\circ\text{C}$  диопсид является основной кристаллической фазой. Образование диопсида происходит при более

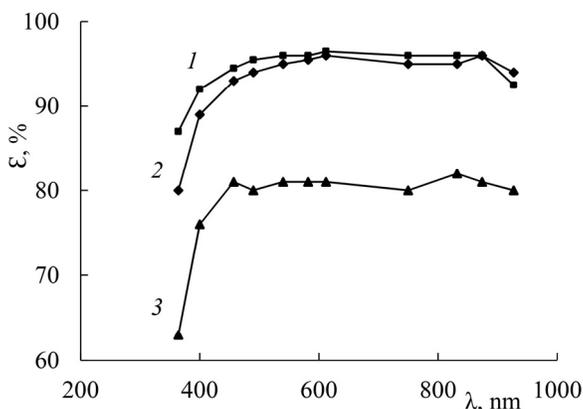


Рис.2. Спектры диффузного отражения ( $\epsilon$ ) образцов  $\text{CaSiO}_3$  (микроволновый синтез  $240^\circ\text{C}$ , 1,5 час): 1 – до облучения, 2 – термообработка при  $850^\circ\text{C}$ , до облучения, 3 – термообработка при  $850^\circ\text{C}$ , после облучения электронами с энергией 3 МэВ.

низкой температуре (понижение температуры образования диопсида составляет 200–300°C) и в 2–3 раза быстрее по сравнению с традиционными твердофазными методами синтеза. Таким образом, диопсид получается уже при 850°C. Гидротермально микроволновый синтез дает лучшие результаты по сравнению с традиционными методами. Это обусловлено одновременным образованием активных центров во всем объеме реакционной смеси вследствие равномерного, безградиентного нагрева реакционного объема микроволновым излучением и, по всей вероятности, локальным повышением давления в микропорах образующегося продукта. Измерены спектры диффузного отражения полученных образцов до и после радиации. Результаты показаны на рис.1–3.

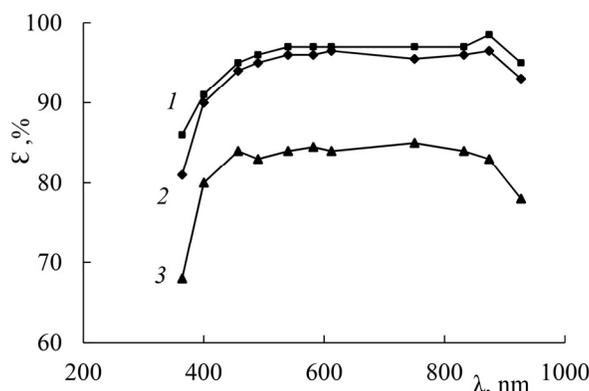


Рис.3. Спектры диффузного отражения ( $\epsilon$ ) образцов  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  (микроволновый синтез, 240°C, 1.5 час): 1 – до облучения, 2 – термообработка при 850°C, до облучения, 3 – термообработка при 850°C, после облучения электронами с энергией 3 МэВ.

Видно, что диффузное отражение диопсида в обоих случаях выше, чем индивидуальных силикатов кальция и магния. Снижение диффузного отражения после радиации, равной 15–летней дозе облучения в космосе, составляет 10–15% процентов, что находится в пределах допустимой нормы (20%).

Результаты исследования спектров фотолюминесценции (ФЛ) силикатов при возбуждении люминесценции лазерным излучением с длиной волны 405 нм образцов силикатов кальция, магния и диопсида до и после радиации представлены на рис.4–7. Из полученных результатов следует, что интенсивность люминесценции диопсида выше в видимой области спектра, однако после воздействия радиации интенсивность люминесценции диопсида и силиката кальция ослабевает, а силиката магния усиливается.

Изменения интенсивности в спектрах ФЛ (максимумы при 2.4, 2.6 и 2.75 эВ) в облученных образцах можно объяснить образованием дефектов и центров поглощения в структуре образцов. Механизмы дефектообразования при облучении электронами силикатов, модифицированных термообработкой или

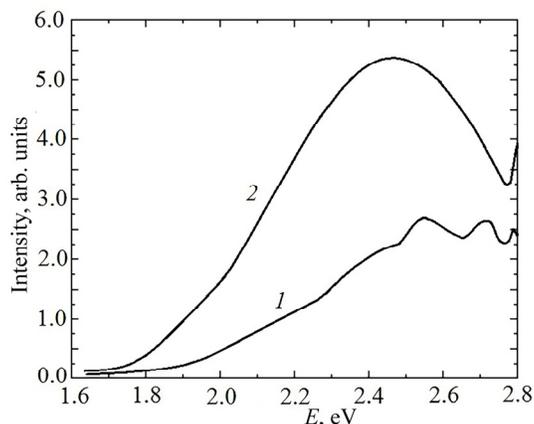


Рис.4. Спектры фотолюминесценции  $\text{MgSiO}_3$  (микроволновый синтез  $240^\circ\text{C}$ , 1.5 час). Возбуждение монохроматическим лазерным излучением с длиной волны 405 нм, при температуре 300 К: 1 – необлученный образец, 2 – облученный электронами 3 МэВ дозой  $10^{16}$  эл/см<sup>2</sup>.

заряженными частицами могут быть следующими: воздействие электронов приводит к образованию междоузельных ионов магния, кальция, кислорода и их вакансий в различном зарядовом состоянии по двум механизмам – прямое смещение при упругом взаимодействии; смещение при ионизации и искажение электрического поля кристаллической решетки. Ионы магния или кальция в различном зарядовом состоянии могут накапливаться в поверхностном слое, а ионы кислорода после взаимодействия и нейтрализации частично выходят в вакуум. Образуются вакансии магния или кальция и кислорода. Многочисленные выбитые атомы в ходе этих процессов производят каскад атомных столкновений, и в

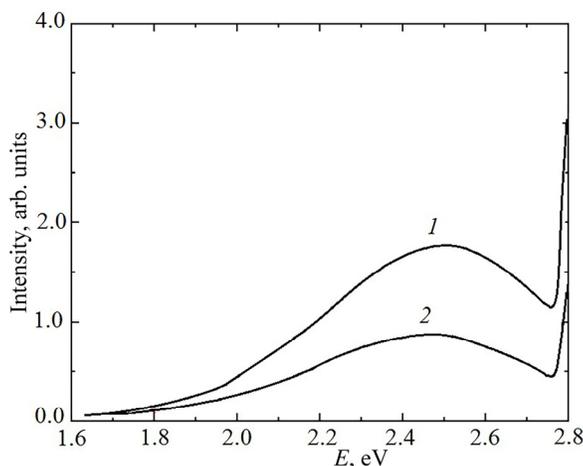


Рис.5. Спектры фотолюминесценции  $\text{CaSiO}_3$  (микроволновый синтез  $240^\circ\text{C}$ , 1.5 час). Возбуждение монохроматическим лазерным излучением с длиной волны 405 нм, при температуре 300 К: 1 – необлученный образец, 2 – облученный электронами 3 МэВ дозой  $10^{16}$  эл/см<sup>2</sup>.

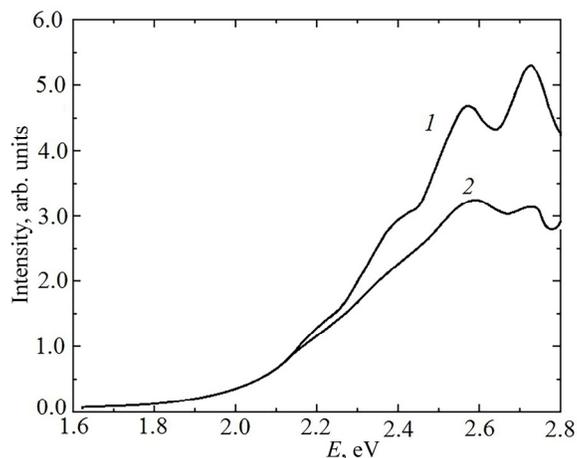


Рис.6. Спектры фотолуминесценции  $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$  (микроволновый синтез  $240^\circ\text{C}$ , 1.5 час). Возбуждение монохроматическим лазерным излучением с длиной волны 405 нм, при температуре 300 К: 1 – необлученный образец, 2 – облученный электронами 3 МэВ дозой  $10^{16}$  эл/см<sup>2</sup>.

результате создаётся неравновесное и неоднородное распределение точечных дефектов: в центре преобладают вакансии, на периферии – междоузельные атомы [18–20]. Образовавшиеся дефекты стекают на поверхность, где рекомбинируются, не образуя дополнительных центров поглощения. Высокая эффективность процесса определяется большой удельной поверхностью и энергией, при которой значительная часть столкновений имеет место в этом поверхностном слое.

В случае облучения электронами с энергией 3 МэВ процессы упругого

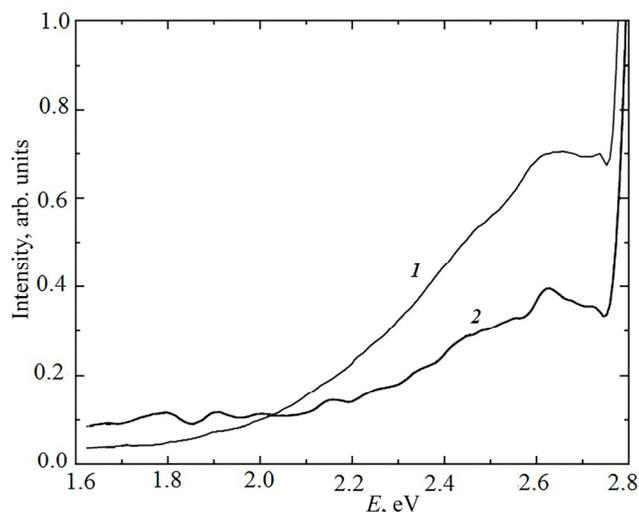


Рис.7. Спектры фотолуминесценции  $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$  (микроволновый синтез  $240^\circ\text{C}$ , 1.5 час, термообработка при  $850^\circ\text{C}$ ). Возбуждение монохроматическим лазерным излучением с длиной волны 405 нм, при температуре 300К: 1 – необлученный образец, 2 – облученный электронами 3 МэВ дозой  $10^{16}$  эл/см<sup>2</sup>.

столкновения электронов с ядрами не характерны для столь низких значений энергии, поэтому потери энергии определяются образованием электронно-дырочных пар. Имеет место и ионизационный механизм образования дефектов при котором многократная ионизация атомов приводит к смещению ионов из своих центров равновесия. Ситуация меняется, если кристаллическая решетка искажена в результате термообработки или радиационного воздействия, или в ней присутствуют изначально заряженные центры, снижающие симметрию окружения. В этом случае увеличивается время взаимодействия ионизированных атомов, что существенно повышает вероятность образования дефектов.

Спектры ФЛ различных силикатных образцов показывают, что при воздействии лазерным излучением с длиной волны 405 нм наблюдается относительно высокая люминесценция в спектральном диапазоне 1.8–2.7 эВ. Видно, что максимумы полос ФЛ смещаются в результате перераспределения дефектных центров излучения, образующихся при термообработке и облучении (см. рис.6,7). Наблюдаемые в спектрах ФЛ исследуемых образцах полосы на 2.5 и 2.7 эВ, характерные для люминесценции многих силикатов, обычно связывают с излучением дефектных центров  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , обусловленных локальными искажениями кремний-кислородных тетраэдров.

Полосы ФЛ, наблюдаемые при максимумах 2.1, 2.4, 2.5, 2.6 и 2.7 эВ в необлученных и облученных электронами образцах могут быть главным образом вызваны с возникновением собственных дефектов: вакансий катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  и кислорода, соответственно. Максимумы в области 1.8–2.65 эВ после облучения обусловлены промежуточной стадией формирования экситонно-дефектных комплексов или короткоживущих дефектов в виде вакансий  $V_{\text{Mg}}^-(V_{\text{Ca}}^-)$  и междоузельных ионов  $\text{Mg}^+(\text{Ca}^+)$ , образующихся при разрыве связи, как оптические переходы в  $V^-$  центре. Полученные результаты можно объяснить смещением уровня Ферми, в результате которого может изменяться зарядовое состояние центров и характер их участия в процессе люминесценции. Таким образом, люминесценция в изученных силикатах в случае возбуждения оптически активных центров фотонами включает стадию формирования многокомпонентных дефектных комплексов, которые эффективно возбуждаются в области видимого излучения.

#### 4. Заключение

На основе физико-химических исследований установлено, что микроволновый метод синтеза  $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$  из растворов солей исходных компонентов экономичен и перспективен. Кристаллизация диопсида завершается при температурах на 200–300°C ниже по сравнению с традиционными способами. Микроволновый метод обеспечивает получение мелкодисперсного и гомогенного

кристаллического порошка  $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$  при более низких температурах и коротких временах синтеза. Синтезированный диопсид имеет более высокий коэффициент интегрального отражения, чем силикаты кальция и магния или их механическая смесь, является радиационно-стойким и может применяться в качестве пигмента для терморегулирующих покрытий. ГТМВ синтез диопсида более экономичен благодаря коротким временам синтеза и низким энергетическим затратам.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Г.Н. Масленникова, И.В. Пиш.** Керамические пигменты, Москва, ООО РИФ «Стройматериалы», 2009.
2. **М.Б. Седельникова.** Техника и технология силикатов, **18**, 13 (2011).
3. **М.Б. Седельникова, Н.В. Лисеенко, В.М. Погребенков.** Известия ТПУ, Химия, **318**, 31 (2011).
4. **К.-R. Pyon, К.-S. Han, В.-H. Lee.** J. Ceramic Processing Research, **12**, 279 (2011).
5. **J. Alarcon.** J. Eur. Ceram. Soc., **20**, 251(2000).
6. **C. Valentin, M.C. Munoz, J. Alarcon.** J. Sol-Gel Sci. Tech., **15**, 221 (2000).
7. **G. Del Nero, G. Cappelletti, S. Ardizzone, P. Fermo, S. Gilardoni.** J. European Ceramic Society, **24**, 3603(2004).
8. **С.С. Берданосов.** Соросовский образовательный журнал, **7**, 127 (2001).
9. **Д.Л. Рахманкулов, И.Х. Бикбулатов, Н.С. Улаев, С.Ю. Шавшукова.** Микроволновое излучение и интенсификация химических процессов. Москва, Химия, 2003.
10. **V.V. Bagramyan, A.A. Sargsyan, C. Ponzoni, R. Rosa, C. Leonelli.** Theoretical Foundations of Chemical Engineering, **49**, 731 (2015).
11. **В.В. Баграмян, А.А. Саркисян, А.М. Меликсетян, А.А. Казарян, К. Леонелли.** Химический журнал Армении, **66**, 49 (2013).
12. **В.В. Баграмян.** Материалы III Международной конференции по химии и химической технологии, Ереван, 320 (2013).
13. **В.В. Баграмян, А.А. Саркисян, К. Понзони, Р. Роса, К. Леонели.** Журнал Химическая Технология., **10**, 585 (2014).
14. **V.V. Baghranyan, A.A. Sargsyan, A.S. Sargsyan, N.B. Knyayan, V.V. Harutyunyan, E.M. Aleksanyan, N.E. Grigoryan, V.S. Baghdasaryan.** Armenian Journal of Physics, **10**, 56 (2017).
15. **В.В. Баграмян.** Материалы III Международной конференции по химии и химической технологии, 323 (2013).
16. **В.В. Баграмян, Р.В. Арутюнян, А.А. Саргсян, А.М. Меликсетян, А.А. Казарян, Г.Х. Петросян, К. Леонелли.** Химический журнал Армении, **66**, 578 (2013).
17. **V.V. Harutyunyan, E.M. Aleksanyan, E.A. Nakhverdyan, N.E. Grigoryan, V.S. Baghdasaryan, A.A. Sahakyan, V.B. Gavalyan, S.B. Sghomonyan, T.S. Harutyunyan, V.V. Baghranyan, A.A. Sargsyan,** Armenian Journal of Physics, **9**, 201 (2016).

18. **М.М. Михайлов.** Неорганические материалы, **24**, 415 (1988).
19. **М.М. Михайлов.** Прогнозирование оптической деградации терморегулирующих покрытий космических аппаратов. Новосибирск, Наука, 1999.
20. **М.М. Михайлов.** Фотостойкость терморегулирующих покрытий космических аппаратов. Томск, Изд-во Том. Ун-та, 2007.

ՄԻԿՐՈՍԱԼԻՔՍԻՆ ՄԵԹՈՂՈՎ ՍՏՍՅՎԱԾ ԴԻՈՊՍԻԴԻ ՕՊՏԻԿԱԿԱՆ  
ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԵՎ ՌԱԴԻԱՑԻՈՆ ԿԱՅՈՒՆՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա.Ա. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Վ.Վ. ԲԱԴՐԱՄՅԱՆ, Ն.Բ. ԿՆՅԱԶՅԱՆ, Վ.Վ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ,  
Ն.Ե. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Է.Մ. ԱԼԵՔՍԱՆՅԱՆ, Ա.Հ. ԲԱԴԱԼՅԱՆ

Մշակվել է դիոպսիդի հիդրոթերմալ- միկրոալիքային սինթեզի եղանակ: Ուսումնասիրվել են նրա ֆիզիկաքիմիական հատկությունների փոփոխությունները տիեզերական պայմաններին նույնական ռադիացիայի հետևանքով և Արեգակի ՈւՄ և ՎՈՄ ճառագայթման ազդեցությունը նրա օպտիկական հատկությունների վրա: Միկրոալիքային մեթոդն ապահովում է բյուրեղային դիոպսիդի՝  $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$  ստացումն ավելի ցածր ջերմաստիճաններում ( $850^\circ\text{C}$ ) ավանդական մեթոդների հետ համեմատած: Մինթեզված դիոպսիդն ունի ավելի մեծ դիֆուզիոն անդրադարձում, ճառագայթակայուն է և կարող է օգտագործվել որպես պիգմենտ ջերմակարգավորիչ ծածկույթներում:

OPTICAL PROPERTIES AND RADIATION RESISTANCE  
OF DIOPSIDE OBTAINED BY MICROWAVE METHOD

A.A. SARGSYAN, V.V. BAGHRAMYAN, N.B. KNYAZYAN, V.V. HARUTYUNYAN,  
N.E. GRIGORYAN, A.M. ALIKSANYAN, A.O. BADALYAN

Hydrothermal Microwave method for the synthesis of diopside was developed. Physicochemical properties are determined, changes in these characteristics due to radiation, which simulate space conditions, are studied. The influence of the UV and VUV radiation of the Sun on its optical properties are studied. The microwave method provides crystalline  $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ -diopside at lower temperatures ( $850^\circ\text{C}$ ) compared to traditional methods. The synthesized diopside has a high diffusion reflection, it is radiation-resistant and can be used as a pigment for temperature-regulating coatings.

## ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ОПТИКА АНИЗОТРОПНОЙ СРЕДЫ С ПРОСТРАНСТВЕННО-МОДУЛИРОВАННОЙ ГИРОТРОПИЕЙ

Л.С. АСЛАНЯН, А.О. ОВАКИМЯН\*

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

\* e-mail: harutyun.hovakimyan@ysu.am

(Поступила в редакцию 2 сентября 2019 г.)

Рассмотрена задача распространения поляризованного света в оптически однородной анизотропной среде с пространственно-модулированной гиротропией. Анализ проведен с помощью численного решения системы связанных уравнений, полученных в приближении геометрической оптики. Для наглядности результаты численного анализа представлены также на сфере Пуанкаре. Показан резонансный характер зависимости амплитуды биений поляризации в зависимости от пространственной частоты модуляции гиротропии.

### 1. Введение

Метод геометрической оптики до сих пор остается одним из самых широко применяемых в волновых задачах. Как известно, он применим при рассмотрении самых разнообразных оптических задач и охватывает многие вопросы взаимодействия света с веществом как в области линейной, так и в нелинейной оптике, в том числе при исследовании и явления распространения в квазиоднородных средах, когда параметры светового пучка плавно меняются и задача сводится к выявлению характера этих изменений в зависимости от свойств среды [1–3].

К сожалению, аналитическое решение такой системы связанных уравнений во многих случаях связано с определенными трудностями даже в случае применения приближенных методов. Однако, аналогия между квантовой механикой и оптикой в ряде случаев позволяет обойти эти трудности. Ярким примером применения такой аналогии является исследование взаимодействия резонансного оптического излучения с двухуровневыми атомами [4].

Аналогичная ситуация сложилась и в задачах по анализу распространения поляризованного света в средах с неоднородностью анизотропии, гиротропии или поглощения. Большое количество работ было посвящено методике анализа этих задач (см. [5–8] и ссылки там). Суть оптико-механической аналогии применительно к этим задачам сводится к тому, что собственные поляризации среды

выступают в роли двух энергетических уровней, а матрица диэлектрической проницаемости-в роли оператора Гамильтона [5,9]. Соответственно, система уравнений, описывающая распространение поляризованного света в среде, превращается в аналог уравнения Шредингера. Особенность в том, что если в двухуровневом атоме переходы совершаются из-за взаимодействия атома со световым полем, здесь обмен энергией между собственными поляризациями обеспечивается за счет неоднородности самой среды. В результате такая аналогия позволяет использовать хорошо развитые методы из теории взаимодействия квазирезонансного излучения с атомом или теории магнитного резонанса [4,9].

Следует отметить, что в последние годы двухуровневые задачи вновь привлекли внимание исследователей в связи с обнаружением новых классов интегрируемых моделей [11–13]. Тем самым становится важным и поиск аналогов исследованных моделей в поляризационной оптике. В частности, в [14-16] рассмотрена возможность создания широкополосного преобразователя циркулярно поляризованного света в линейно поляризованный, в том числе и в присутствии внешнего магнитного поля (обобщенный эффект Фарадея), а также в случае гиротропной среды с модулированной анизотропией (оптический аналог магнитного резонанса). В [17] исследовано адиабатическое вращение и ахроматическое преобразование поляризации света в неоднородно анизотропных средах. Рассмотрение проведено на основе аналогии уравнений, описывающих пространственную динамику поляризации света в неоднородной анизотропной среде, и уравнения Шредингера, описывающего когерентное лазерное возбуждение трехуровневого атома. Рассмотрены также широкополосные преобразователи поляризации в средах с неоднородным линейным и циркулярным дихроизмом. В [18,19] обсуждается возможность создания широкополосного ротатора поляризации на основе композитных материалов.

Для наиболее эффективного управления параметрами света можно использовать явление пространственного резонанса по аналогии с магнитным резонансом [10]. Как известно, слабое магнитное поле способно оказать существенное воздействие на спин, находящийся в сильном магнитном поле, если это слабое поле непостоянно, а осциллирует на частоте близкой к ларморовой прецессии спина. Как было качественно показано в [20], поляризационное преобразование в анизотропной среде с пространственно-модулированной гиротропией также может быть существенной, если пространственная частота модуляции близка к частоте поляризационных биений света в анизотропной среде. В рамках оптико-механической аналогии [9], впервые аналитически решена задача распространения поляризованного света (как линейного, так и циркулярного) в среде с неоднородностью диэлектрической проницаемости и гиротропии. Показано, что в пространственной динамике поляризации света наблюдается «резонанс»

нансная» зависимость, т.е. влияние неоднородности максимальна, когда пространственные изменения неоднородности анизотропии и гиротропии характеризуются одинаковыми функциональными зависимостями.

Целью настоящей работы является аналитическое решение задачи распространения линейно поляризованного света в одноосной анизотропной среде с гармонически модулированной гиротропией в приближении геометрической оптики. Интерес к такого рода задачам объясняется и с точки зрения получения информации о самой среде обсуждения возможности создания эффективных управляемых поляризационных элементов оптоэлектроники. Поэтому исследование особенностей распространения световой волны в средах с естественной или наведенной пространственной неоднородностью (в частности, анизотропии, гиротропии или поглощения) представляет интерес в различных областях физики.

Заметим также, что некоторые публикации свидетельствуют о повышении интереса к поляризационным задачам в фотонных кристаллах, в оптических волокнах с произвольным вращением оптической оси и к созданию на их основе поляризационных преобразователей [21,22].

## 2. Метод связанных уравнений

Пусть плоская монохроматическая волна падает нормально на оптически одноосную среду, ориентированную вдоль осей выбранной лабораторной системы координат. Ось  $z$  совпадает с направлением распространения волны, а  $x, y$  – выбраны сонаправленно главным осям одноосной анизотропной среды (для конкретности примем, что  $\varepsilon_x > \varepsilon_y$ ). Материальное уравнение такой среды представим в виде [23]

$$D_i = \varepsilon_{ij}(z)E_j(z) + \gamma_{iz}(z)\frac{\partial E_j(z)}{\partial z}. \quad (1)$$

Здесь учтено, что  $\partial/\partial x = \partial/\partial y = 0$ . В общем случае от пространственной координаты  $z$  могут зависеть и анизотропные свойства –  $\varepsilon_{ij}(z)$  и гиротропия –  $\gamma_{iz}(z)$ . Однако, в отличие от [9], здесь допустим, что среда обладает постоянной линейной анизотропией  $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_i \delta_{ij}$ , где  $\delta_{ij}$  символ Кронекера, а тензор  $\gamma_{ijk}(z)$  характеризующий гиротропию представим в виде

$$\gamma_{ijk}(z) = \frac{c}{\omega} g(z) e_{ijk}. \quad (2)$$

Здесь  $e_{ijk}$  – единичный антисимметричный тензор, а  $g(z)$  – пространственно-модулированная величина вектора гирации.

В случае нормального падения на такую среду одну из составляющих поля можно исключить с помощью уравнения  $\text{div} \mathbf{D} = 0$  и представить двумерное

волновое уравнение в следующем виде [9,15]:

$$\frac{d^2 \mathbf{E}(z)}{dz^2} + \frac{\omega^2}{c^2} \left\{ \varepsilon_{ij}(z) E_j(z) + \gamma_{ijz}(z) \frac{\partial E_j(z)}{\partial z} \right\} = 0, \quad (3)$$

$$i, j = x, y.$$

В данной работе поглощением пренебрегаем, магнитную проницаемость считаем равной единице. Если пространственная модуляция гиротропии слабая, то амплитуда плоской монохроматической волны изменится на малую величину при прохождении волной расстояния порядка длины волны, т.е. амплитуда волны будет медленно меняющейся функцией координаты  $z$ . Чтобы разделить быстрые и медленные изменения поля решение (3) следует искать в следующем виде [5,24,25]

$$\mathbf{E}(z) = \mathbf{A}(z) \exp\{i\phi(z)\}. \quad (4)$$

В (4)  $\mathbf{A}(z)$  медленно меняющаяся комплексная амплитуда, а фазовый множитель  $\phi(z)$  в условиях данной задачи представляется в виде

$$\phi(z) = \frac{\omega}{c} \int \sqrt{\frac{\varepsilon_x + \varepsilon_y}{2}} dz = \frac{\omega}{c} n_0 z, \quad (4a)$$

где  $n_0 = \sqrt{(\varepsilon_x + \varepsilon_y)/2}$  – средний показатель преломления. Подставив искомый вид решения (4) в уравнение (3) и учитывая медленность изменения  $\mathbf{A}(z)$  (то есть пренебрегая малыми величинами  $d^2 \mathbf{A}(z)/dz^2$  и  $\gamma_{ijz}(z) dA_j(z)/dz$ ), получим следующее векторное уравнение:

$$\frac{d\mathbf{A}(z)}{dz} = i\hat{H}(z)\mathbf{A}(z), \quad (5)$$

где для сокращения записи введено следующее обозначение

$$H_{ij}(z) = \frac{1}{2\phi'} \left\{ \left[ \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_i - \left( \frac{d\phi}{dz} \right)^2 \right] \delta_{ij} + \frac{\omega}{c} g(z) e_{ijz} \frac{d\phi}{dz} \right\}. \quad (5a)$$

Таким образом система уравнений, описывающих распространение поляризованного света в среде, превращается в аналог уравнения Шредингера [9], причем оператор  $\hat{H}(z)$  является аналогом оператора Гамильтона и описывает свойства среды. После несложных преобразований систему (5) можно представить в более удобной форме

$$\frac{d\mathbf{A}(z)}{dz} = i\frac{\omega}{c} \hat{V}(z) \mathbf{A}(z). \quad (6)$$

Здесь введено следующее обозначение

$$\widehat{V}(z) = \frac{\varepsilon_a}{4n_0} \widehat{\sigma}_1 - \frac{g(z)}{2} \widehat{\sigma}_3,$$

где  $\varepsilon_a = \varepsilon_x - \varepsilon_y$  – постоянная величина анизотропии, а  $\widehat{\sigma}_i$  матрицы Паули (явный вид этих матриц приведем в конце этого раздела).

Аналитическое решение системы (6) в присутствии гармонической модуляции гирации  $g(z) = g_0 \cos(\Omega_g z)$ , где  $g_0$  – амплитудное значение вектора гирации, а  $\Omega_g$  – пространственная частота модуляции, является достаточно сложной задачей. Для выяснения физической картины проведем численный анализ полученных уравнений. Запишем систему (6) в явном виде

$$\left. \begin{aligned} \frac{dA_x(z)}{dz} &= i\omega_a A_x(z) - \omega_g \cos(\Omega_g z) A_y(z) \\ \frac{dA_y(z)}{dz} &= \omega_g \cos(\Omega_g z) A_x(z) - i\omega_a A_y(z) \end{aligned} \right\}. \quad (7)$$

Здесь введены следующие обозначения

$$\omega_g = \frac{\pi}{\lambda} g_0, \quad \omega_a = \frac{\pi \varepsilon_a}{2\lambda n_0}. \quad (7a)$$

Систему (7) надо дополнить также граничными условиями. Для конкретности примем, что на среду падает линейно поляризованная волна с азимутальным углом  $\beta$ . Тогда граничные условия запишутся в виде

$$A_1(z=0) = \cos \beta, \quad A_2(z=0) = \sin \beta. \quad (7b)$$

Для наглядности, результаты затем будут представлены также на сфере Пуанкаре. В связи с этим определим также параметры Стокса с помощью соотношений [26]

$$\mathbf{S}(z) = \mathbf{E}^+(z) \widehat{\sigma} \mathbf{E}(z), \quad (8)$$

а матрицы Паули  $\widehat{\sigma}_i$  имеют следующий вид

$$\widehat{\sigma}_0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \widehat{\sigma}_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \widehat{\sigma}_2 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \widehat{\sigma}_3 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}. \quad (8a)$$

Заметим, из-за (7b) вектор Стокса нормирован на единицу. Его принято называть псевдоспином поляризации. В обсуждениях мы тоже будем придерживаться этой терминологии.

Система связанных уравнений (7) полностью описывает распространение поляризованной волны в анизотропной среде с неоднородной гиротропией, а (8) позволяет наглядно представить поведение вектора псевдоспина на сфере Пуанкаре. Следует особо подчеркнуть, что система (7) намного удобнее для

численного анализа, чем исходная система (3) связанных волновых уравнений. Учитывая также, что геометрическая оптика применима для достаточно широкого круга задач, можно утверждать, что система (7) вполне пригодна для анализа поставленной задачи.

### 3. Численный анализ и обсуждение

Проведем численный анализ системы (7). Параметры счета соответствуют характерным значениям для гирации и анизотропии.

На рис. 1a,b представлено поведение вектора Стокса на сфере Пуанкаре. Как видно из Рис.1a, ларморовской прецессии спина в магнитном поле соответствует вращение вектора псевдоспина по поверхности конуса (или биения поляризационного состояния света распространяющегося через однородную двупреломляющую среду).

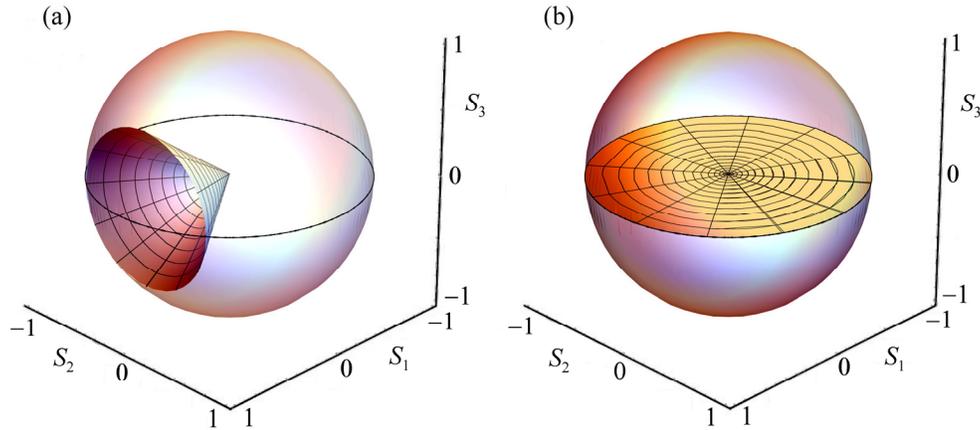


Рис.1. Поведение вектора псевдоспина на сфере Пуанкаре. Параметры счета: азимутальный угол  $\beta = \pi/10$ ,  $n_0 = 1.56$ ,  $\lambda = 0.434$  мкм,  $\epsilon_a = 0.01$ ,  $g_0 = 0.001$ . (a) поведение вектора псевдоспина на сфере Пуанкаре в случае отсутствия гиротропии ( $g_0 = 0$ )-вращение вокруг оси  $S_1$ , (b) поведение вектора псевдоспина на сфере Пуанкаре в случае отсутствия анизотропии ( $\epsilon_a = 0$ )-вращение в экваториальной плоскости.

В случае, когда среда является чисто гиротропной, вектор псевдоспина в случае линейно-поляризованной входящей волны, как известно (см. например [9]) вращается в экваториальной плоскости (см. рис.1b).

Теперь остановимся на более общем случае, когда в среде одновременно присутствуют и однородная анизотропия и гармонически модулированная гиротропия. На Рис.2 приведено поведение вектора псевдоспина на сфере Пуанкаре в случае, когда в среде отсутствует модуляция гиротропии. Как видно, в этом случае вектор псевдоспина также вращается по поверхности конуса, однако ось

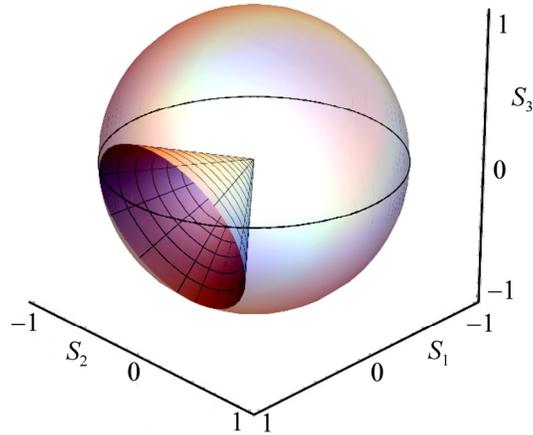


Рис.2. Поведение вектора псевдоспина на сфере Пуанкаре в случае одновременного присутствия однородной гиротропии и анизотропии. Параметры счета те же, что и на Рис.1.

вращения в этом случае повернута. Такое поведение также аналогично ларморовской прецессии спина в магнитном поле. В случае, когда гиротропия является гармонично модулированной, поведение вектора псевдоспина существенно усложняется.

В качестве демонстрации на рис.3 представлены зависимости  $I_y(z) = |A_y|^2$  (зависимость  $I_x(z) = |A_x|^2$  имеет такой же вид и не приводится) при различных значениях пространственной частоты модуляции:

- (a)  $\Omega_g = 0.030 \text{ мкм}^{-1}$ ,
- (b)  $\Omega_g = 0.0465 \text{ мкм}^{-1}$ ,
- (c)  $\Omega_g = 0.055 \text{ мкм}^{-1}$ .

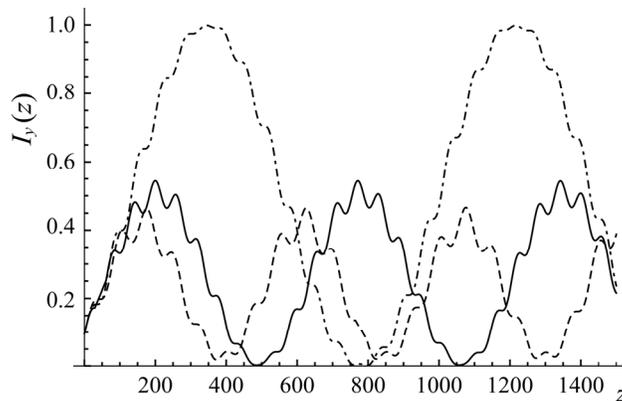


Рис.3. Результаты численного моделирования системы (12). Значения параметров следующие:  $\epsilon_a = 0.01$ ;  $n_0 = 1.56$ ,  $\lambda = 0.434 \text{ мкм}$ ,  $g_0 = 0.001$ . Штриховая кривая –  $\Omega_g = 0.03 \text{ мкм}^{-1}$ , пунктирная кривая –  $\Omega_g = 0.0465 \text{ мкм}^{-1}$ , сплошная кривая –  $\Omega_g = 0.055 \text{ мкм}^{-1}$ .

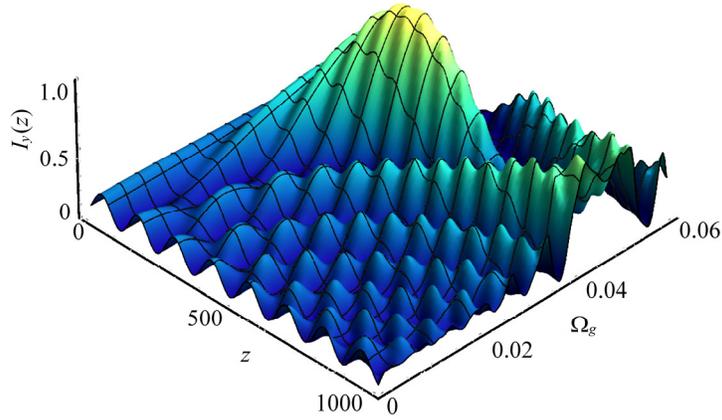


Рис.4. Резонансная зависимость  $I_y(z, \Omega_g)$  составляющей.

Как видно из рисунка, в случае пространственной гармонической модуляции влияние малой гиротропии резонансно увеличивается (пунктирная кривая). Резонансно увеличивается также пространственный период поляризационных биений. Более наглядно резонансный характер пространственной динамики от частоты модуляции  $\Omega_g$  представлен на рис.4, где показана трехмерная зависимость  $I_x(z, \Omega_g)$ . Заметим, что сечение плоскостью перпендикулярной оси  $\Omega_g$  соответствуют различным зависимостям рис.3. Для сравнения на рис.5 представлено также поведение вектора Стокса на сфере Пуанкаре в соответствующих случаях. Сравнение этих рисунков демонстрирует существенное влияние модуляции и роль пространственного резонанса. В случае, когда среда обладает постоянной анизотропией и гиротропией ось вращения вектора псевдоспина поворачивается, а амплитуда биений уменьшается (сравни рис.1а и рис.5а). При той же самой гиротропии пространственная модуляция усиливает ее влияние на амплитуду и пространственную частоту биений. При этом влияние носит резонансный характер модуляция максимальна, когда пространственные частоты модуляции и

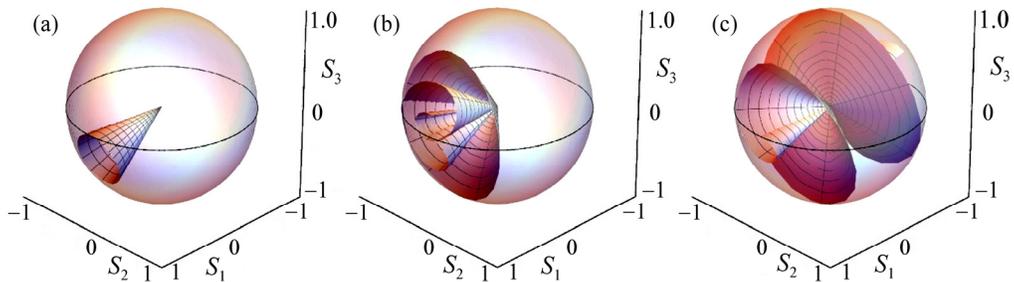


Рис.5. Поведение поляризации на сфере Пуанкаре (результаты численного моделирования). Значения параметров те же, что и на рис.3; (а)  $\Omega_g = 0$ , (b)  $\Omega_g = 0.03 \text{ мкм}^{-1}$ , (с)  $\Omega_g = 0.0465 \text{ мкм}^{-1}$ .

поляризационных биений совпадают. Как видно из рис.5b, вдали от резонанса вектор псевдоспина вращается по сложной конической поверхности с самопересечениями (толщина образца во всех случаях составляет  $\sim 500$  мкм). При увеличении толщины угловой растров конуса не увеличивается, однако растет число самопересечений и картина существенно усложняется. Соответственно на рис.5с представлена аналогичная зависимость в случае точного резонанса. Как видно, в случае точного резонанса вращение вектора псевдоспина охватывает всю поверхность сферы Пуанкаре.

#### 4. Заключение

Таким образом, в настоящей работе проведен анализ пространственной динамики поляризации света в анизотропной среде с гармонически модулированной гиротропией. Показана, что в присутствии модуляции существенно меняется характер поведения поляризации в анизотропной среде. В частности, наблюдается резонансное увеличение амплитуды прецессии и пространственного периода осцилляций, а также резонансно увеличивается пространственный период осцилляций (см. рис.3,4). Это означает, что при использовании явления пространственного резонанса можно управлять состоянием поляризации света при небольших толщинах образца, или небольших значениях внешних управляющих параметров.

Подчеркнем, что применение приближенного метода геометрической оптики существенно упрощает численный анализ, а представление поведения псевдоспина на сфере Пуанкаре способствует более наглядной интерпретации результатов. Наглядность рассмотрения известных задач позволяет сделать вывод, что в рамках этого подхода могут быть исследованы особенности поляризационного преобразования света и в других оптически неоднородных линейных и нелинейных средах.

Как известно (см., например, [4]), двухуровневые задачи в световом поле удается аналитически решить после перехода к уравнениям Блоха и применения приближения вращающейся волны. Следует ожидать, что аналогичный подход можно применять и в данном случае, что, по-видимому, позволит аналитически решить задачу.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. P. Berczynski, Yu.A. Kravtsov, A.P. Sukhorukov. *Physica D*, **239**, 241 (2010).
2. K. Kim, D.-H. Lee, H. Lim. *Europhys. Lett.*, **69**(2), 207 (2005).
3. Yu.A. Kravtsov, O.N. Naida, A.A. Fukui. *Geometrical optics of weakly anisotropic media*. Gordon & Breach, London, N.Y., 1997.
4. Л. Аллен, Дж. Эберли. *Оптический резонанс и двухуровневые атомы*. М., Мир, 1978.

5. **H. Kubo, R. Nagata.** JOSA, **73**(12), 1719 (1985).
6. **S.E. Segre.** J. Phys., **36**, 2806 (2003).
7. **Yu.A. Kravtsov, B. Bieg.** Central European Journal of Physics, **6**(3), 563 (2008).
8. **A.A. Rangelov, U. Gaubatz, N.V. Vitanov.** Opt. Commun., **283**, 3891 (2010).
9. **A.L. Aslanyan, L.S. Aslanyan, S.K. Nazaryan.** J. Contemp. Phys. (Armenian Ac. Sci.), **47**, 23 (2012).
10. **Ч. Сликтер.** Основы теории магнитного резонанса, М., Мир, 1981.
11. **G. Saget, A.M. Ishkhanyan, C. Leroy, T.A. Ishkhanyan.** J. Contemp. Phys. (Armenian Ac. Sci.), **52**, 324 (2017).
12. **B.W. Shore.** Acta Physica Slovaca, **58**(3), 243 (2008).
13. **C. Cohen-Tannoudji.** Atoms in electromagnetic fields. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2004.
14. **М.Я. Даршт, Б.Я. Зельдович, Н.Д. Кундикова.** Опт. и спектр., **82**, 660 (1997).
15. **A.L. Aslanyan, L.S. Aslanyan, S.K. Nazaryan.** Proceedings of SPIE, **8414**, 841411 (2012).
16. **H. Kuratsuji, Sh. Kakigi.** Phys. Rev. Lett., **80**, 18881891 (1998).
17. **A.A. Rangelov, U. Gaubatz, N.V. Vitanov.** Opt. Commun., **283** 3891 (2010).
18. **A.A. Rangelova, E. Kyoseva.** Broadband composite polarization rotator. Optics Commun., **338**, 574 (2015).
19. **K. Hannam, D.A. Powell, I.V. Shadrivov, Y.S. Kivshar.** Physical Review B, **89**, 125105 (2014).
20. **В.С. Запасский, Г.Г. Козлов.** УФН, **169**(8), 909 (1999).
21. **V.R. Tuz, M.Yu. Vidil, S.L. Prosvirin.** J. Opt., **12**, 095102 (2010).
22. **R. Botet, H. Kuratsuji.** Physical Review E, **83**, 036602 (2011).
23. **Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц.** Электродинамика сплошных сред. М.: Физматлит, 2005.
24. **A.L. Aslanyan, L.S. Aslanyan, Yu.S. Chilingaryan.** Optics and Spectroscopy, **116**(3), 483 (2014).
25. **A.L. Aslanyan, L.S. Aslanyan, R.B. Alaverdyan, G.S. Gevorgyan, S.Ts. Nersisyan.** J. Contemp. Phys. (Armenian Ac. Sci.), **50**, 137 (2015).
26. **Э. О'Нейл.** Введение в статистическую оптику, М., Мир, 1966.

## GEOMETRICAL OPTICS OF AN ANISOTROPIC MEDIA WITH SPACE MODULATED GYROTRROPY

L.S ASLANYAN, H.H. HOVAKIMYAN

The problem of the propagation of polarized light in an optically homogeneous anisotropic medium with spatially modulated gyrotropy is considered. The analysis was carried out using a numerical solution of a system of related equations obtained in the approximation of geometric optics. For clarity, the results of numerical analysis are also presented on the Poincare sphere. The resonance character of the dependence of the amplitude of polarization beats as a function of the spatial frequency of gyrotropy modulation is shown.

## ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА ВОЛЬТАМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТРУКТУРЫ Ag/GaZnO/FTO

Н.Р. АГАМАЛЯН<sup>1,2</sup>, А.К. ПАПИКЯН<sup>2</sup>, Р.К. ОВСЕПЯН<sup>1,2</sup>,  
С.И. ПЕТРОСЯН<sup>1,2</sup>, Г.Р. БАДАЛЯН<sup>1</sup>, И.А. ГАМБАРЯН<sup>1</sup>,  
Е.А. КАФАДАРЯН<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

<sup>2</sup>Российско–Армянский университет, Ереван, Армения

\*e-mail: ekafadaryan@gmail.com

(Поступила в редакцию 30 августа 2019 г.)

С помощью метода электронно-лучевого напыления получены проводящие пленки легированного галлием (1.6 ат%) оксида цинка (GZO). В качестве верхнего и нижнего электродов использовали соответственно серебро (Ag) и стеклянные подложки, покрытые оксидом олова, легированного фтором (FTO). Пленки отжигали при 350°C на воздухе в течение 1 часа. Вольтамперные характеристики (ВАХ) Ag/GZO/FTO структуры выявили линейное поведение. Отжиг всей структуры Ag/GZO/FTO при тех же условиях приводит к изменению ВАХ от омического поведения к диодному с барьером Шоттки. С помощью теории термоэлектронной эмиссии, методов Чонга и Норда проанализированы ВАХ прямого смещения и определены коэффициент идеальности, высота барьера Шоттки и последовательное сопротивление.

### 1. Введение

Прозрачные проводящие пленки оксида цинка (ZnO) используются для получения плоскопанельных дисплеев, электрохромных окон, электрооптических устройств, светодиодов, газовых датчиков и солнечных элементов благодаря легкости формирования наноструктур [1, 2], радиационной стойкости [3, 4], большой энергии связи (60 мэВ) экситона [5], биосовместимости, нетоксичности и дешевизны. Для получения пленок ZnO *n*-типа с низким удельным сопротивлением в качестве легирующей примеси используются элементы III группы, такие как Al, Ga и In [6, 7], среди которых Ga является менее реакционноспособным и более устойчивым к окислению. Пленки ZnO, легированные галлием (GZO), изучаются как экспериментально, так и теоретически [8–10], и низкое удельное сопротивление пленок GZO объясняется оптимальным сочетанием концентрации свободных носителей и подвижности [8, 9]. Во многих случаях свойства устройств на основе ZnO зависят от межграничных процессов, связанных с

формированием контакта [10]. Реализация высококачественных омических контактов и барьеров Шоттки зависит от морфологии поверхности пленки, поверхностного загрязнения, поверхностных состояний [11, 12] и поверхностных зарядов [13–15]. Механизм протекания тока в омических контактах к ZnO подробно не изучался, но на основании того, что сопротивление контакта к сильно легированным пленкам *n*-ZnO обычно не зависит от температуры, предполагается туннельный механизм проводимости [16]. В случае контактов с барьером Шоттки механизм проводимости в основном объясняется эмиссией Шоттки, полевой эмиссией с ловушек, туннелированием Фаулера–Нордгейма и за счёт теплового возбуждения носителей заряда с ловушечных уровней [17]. Параметры барьера Шоттки, такие как коэффициент идеальности, высота барьера, последовательное сопротивление, хорошо исследованы на наноструктурах и пленках ZnO, в частности, Ag/ZnO/FTO, Au/*n*-ZnO/*n*-Si/AuSb и наностержнях ZnO [11–21]. Однако условия формирования контактов к пленкам GZO и исследование их вольтамперных характеристик (ВАХ) изучены недостаточно. Целью настоящей работы является получение гетероструктур на основе GZO и исследование ВАХ структур Ag/GZO/FTO, подвергнутых температурному отжигу.

## 2. Методика эксперимента

Пленки ZnO легированные 1.6 ат% Ga (GZO) наносили методом электронно-лучевого напыления на прозрачные стеклянные подложки, покрытые оксидом олова, легированного 20% фтором (FTO), служащим в качестве нижнего электрода, сопротивление которого составляло 16  $\Omega/\square$ . Метод электронно-лучевого напыления обеспечивает получение пленок с дефицитом кислорода, поэтому они подвергались дополнительному отжигу на воздухе для насыщения их кислородом, что приводит к уменьшению кислородных вакансий и, как следствие, к уменьшению донорных центров. В результате получают полупроводниковые пленки, содержащие два типа донорных центров, первый тип обусловлен примесью Ga, второй – кислородной вакансией и междуузельным атомом цинка. Пленки отжигали при 350°C в течение 1 часа на воздухе, что привело к уменьшению концентрации донорных центров, обусловленных вакансиями кислорода, и улучшило качество кристаллов. Серебряные (Ag) электроды толщиной 100 нм и площадью 0.342 мм<sup>2</sup> наносились на пленки GZO при комнатной температуре путем термического испарения. Затем готовая структура Ag/GZO/FTO трижды последовательно отжигалась при 350°C на воздухе в течение 1 часа. ВАХ (*I–V*) неотожженной, однократно, двукратно и трехкратно отожженной Ag/GZO/FTO структуры измерялись при комнатной температуре с использованием генератора (Agilent 33500B) и цифровых мультиметров (UNI-T T61C). Морфологию поверхности и элементный состав образцов исследовали

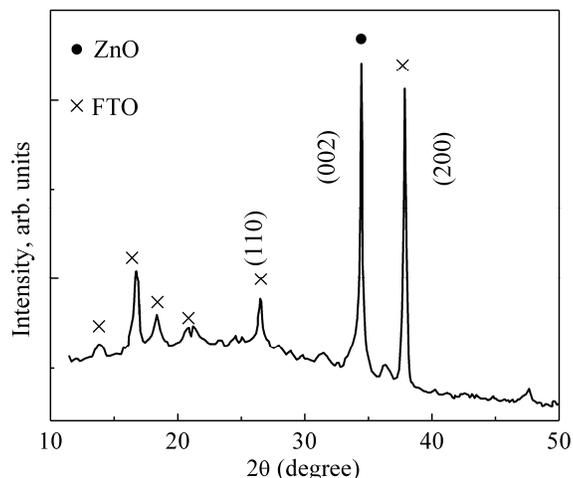


Рис.1. Дифрактограмма трехкратно отожженной структуры GZO/FTO/стекло.

сканирующим электронным микроскопом (СЭМ) VEGA TS-5130MM с системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 300 (ЭДС). Рентгеновские дифрактограммы снимались в геометрии Брэгга-Брентано на установке Дрон-4 с излучением  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). Толщина пленки (540 нм) измерена с помощью метода оптической интерференции, СЭМ и профилометром Ambios XP-1 (рис.1).

### 3. Результаты и обсуждение

Согласно данным рентгеновского дифракционного анализа, в спектрах пленок, подвергнутых отжигу, имеется практически один пик при  $2\theta = 34.46^\circ$ , полная ширина на уровне половинной амплитуды (FWHM) пика равна 0.34 нм. Это свидетельствует о том, что после отжига получены ориентированные текстурированные пленки GZO со структурой гексагонального вюрцита (пространственная группа  $P63mc$ ) и кристаллографической осью  $[001]$ , перпендикулярной плоскости подложки без других дифракционных пиков, соответствующих  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$  и  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ .

На рис.2 показаны ВАХ структуры Ag/GZO/FTO при приложении прямого ( $V > 0$ ) и обратного ( $V < 0$ ) напряжения. Как видно из рис.2, ВАХ Ag/GZO/FTO до (кривая 1) и после (кривые 2, 3 и 4) отжигов заметно отличаются.  $I-V$  зависимость до отжига имеет обычный линейный характер, т.е. омическое поведение. После первого отжига всей структуры контакт становится диодным (кривая 2, рис. 2), наблюдается экспоненциальная зависимость прямой ветви ВАХ и выпрямление обратного тока. Последующие второй (кривая 3, рис. 2) и третий (кривая 4, рис.2) отжики повышают выпрямляющий эффект. Из ВАХ

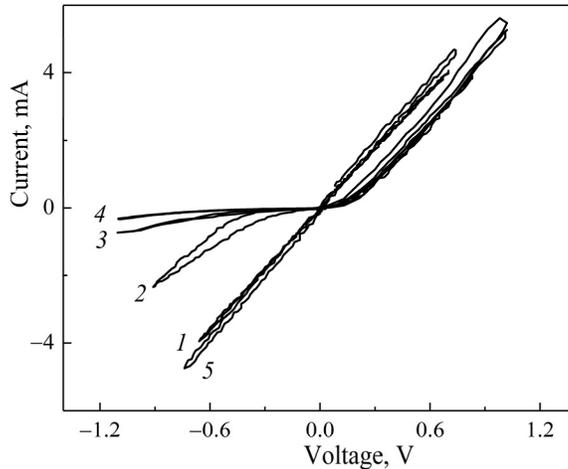


Рис.2. ВАХ структуры Ag/GZO/FTO (1 – до отжига, 2, 3 и 4 – после однократного, двукратного и трехкратного отжига всей структуры, 5 – ВАХ со свеженанесенным Ag – контактом к трехкратно отожженной пленке GZO).

видно, что после отжига прямой ток практически остается без изменения, меняется лишь обратный ток, что связано с увеличением высоты барьера. После 3-его отжига, при напряжениях  $\pm 0.5$  В прямой ток превышает обратный более чем в 50 раз. После 4-ого отжига ВАХ практически не меняется. Важно отметить, что ВАХ структуры Ag/GZO/FTO со свеженанесенными Ag-контактами к однократно, двукратно и трехкратно отожженной пленке GZO демонстрирует четко выраженную линейную зависимость (кривая 5, рис.2). Можно сделать вывод, что наблюдаемое выпрямление на ВАХ обусловлено контактом Ag/GZO. Если предположить, что термоэлектронная эмиссия (ТЭ) является преобладающим механизмом переноса носителей заряда в структурах с барьером Шоттки, общая форма тока может быть выражена как [17]

$$I = I_0 \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{qV}{kT}\right)\right], \quad (1)$$

где  $V$  – приложенное напряжение,  $n$  – коэффициент идеальности,  $I_0$  – ток насыщения, который можно представить в виде

$$I_0 = AA^*T^2 \exp\left(\frac{q\phi_b}{kT}\right), \quad (2)$$

$q$  – заряд электрона,  $A^*$  – эффективная постоянная Ричардсона, равная  $32 \text{ A/cm}^2\text{K}^2$  для  $n$ -типа ZnO [19],  $I_0 = 5.6 \times 10^{-6} \text{ A}$ ,  $A$  – эффективная площадь контакта,  $T$  – температура,  $k$  – постоянная Больцмана,  $\phi_b$  – высота барьера Шоттки при нулевом смещении. Для  $V > 3kT/q$ , коэффициент идеальности  $n$ , можно определить из наклона линейной зависимости  $\ln(I) - V$  при прямом смещении по следующей формуле:

$$n = \frac{q}{kT} \frac{dV}{d \ln(I)}. \quad (3)$$

Высота барьера  $\phi_b$  описывается зависимостью

$$q\phi_b = kT \ln \left( \frac{AA^*T^2}{I_0} \right), \quad (4)$$

где величина  $\phi_b$ , вычисленная по формуле (4)б равна 0.55 eV. Коэффициент идеальности  $n = 1.4$ , полученный из уравнения (3) для экспоненциальной области  $0.3 > V > 3kT/q$ , начинает расти ( $n \gg 1$ ) в области напряжений выше 0.3 В. Высокое значение  $n$  указывает на то, что наблюдаемый ток по величине меньше ожидаемого термоэмиссионного тока, что может быть обусловлено падением напряжения на последовательном сопротивлении  $R_s$ , имеющемся в диодной структуре. Рассмотрим более реалистичную модель с использованием функций Чонга [14], включающих последовательное сопротивление  $R_s$ , которое представляет собой сумму сопротивлений подложки, пленки GZO и контактов. Функции Чонга можно записать следующим образом:

$$\frac{dV}{d \ln(I)} = n \frac{kT}{q} + R_s I, \quad (5)$$

$$H(I) = V - \left( \frac{nkT}{q} \right) \ln \left( \frac{I}{AA^*T^2} \right), \quad (6)$$

$$H(I) = n\phi_b + IR_s. \quad (7)$$

На рис.3 построены зависимости  $dV/d \ln(I)$  и  $H(I)$ . Проведя аппроксимацию зависимости  $dV/d \ln(I)$  прямой, получим  $n = 1.38$  ( $nkT/q$  соответствует точке

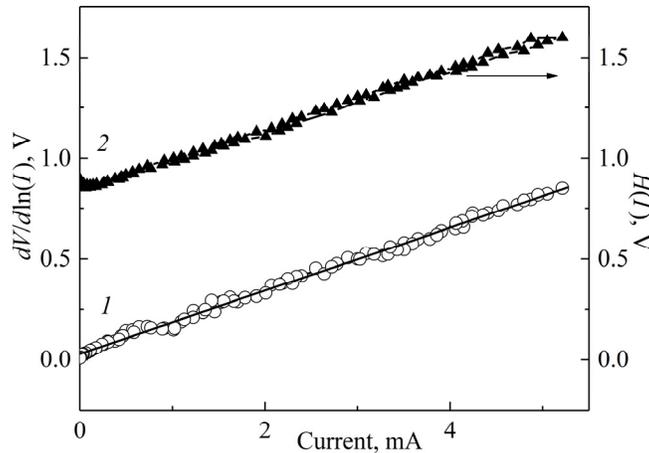


Рис.3. Зависимость  $dV/d \ln(I)$  для определения коэффициента идеальности и последовательного сопротивления (1), функция  $H(I)$  для определения высоты барьера (2).

пересечения с осью ординат) и  $R_S = 152 \Omega$  (угол наклона прямой). Высоту барьера  $\phi_b = 0.564$  эВ определили из зависимости  $H(I)$  на рис.3. Коэффициент идеальности и высота барьера, полученные методом Чонга, согласуются с результатами ТЭ. Преимуществом метода Чонга является определение последовательного сопротивления, которое дает дополнительные сведения о структуре Ag/GZO/FTO наряду с высотой барьера и коэффициентом идеальности. Для оценки последовательного сопротивления и высоты барьера используется также метод Норде [15], который разработан для случая, когда влияние последовательного сопротивления на ВАХ вносит значительную ошибку в определении высоты барьера более простыми методами [15]. Для определения  $R_S$  и  $\phi_b$  строится функция  $F(V)$  в виде

$$F(V) = \frac{V}{\gamma} - \frac{kT}{q} \ln \left( \frac{I(V)}{AA^*T^2} \right), \quad (8)$$

где  $\gamma$  произвольный параметр  $\gamma > n$ , который выбирается как целое число, равное 2 для Ag/GZO диода [18,19]. Зависимость  $F(V)$  трехкратно отоженной структуры представлена на рис.4. Если влияние последовательного сопротивления велико во всем диапазоне напряжений, то используется поиск минимума функции  $F(V)$ , который достигается при некоторых значениях напряжения и тока. Высота барьера определяется выражением:

$$\phi_b = F(V_0) + \frac{V_0}{\gamma} - \frac{kT}{q}, \quad (9)$$

где  $F(V_0)$  – минимальная точка функции  $F(V)$ ,  $V_0$  – соответствующее напряжение.

В этом случае значение последовательного сопротивления диода Ag/GZO/FTO может быть рассчитано по следующему соотношению:

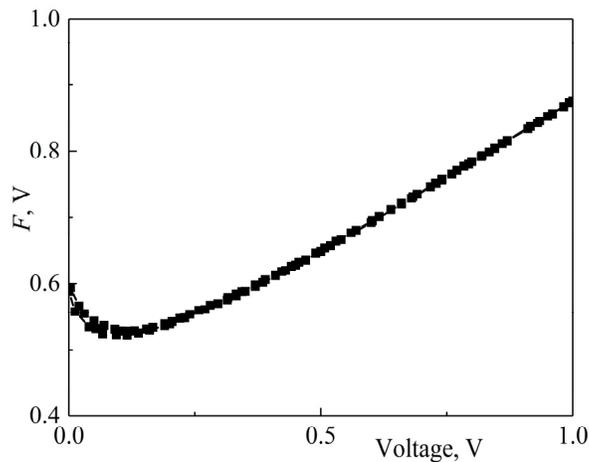


Рис.4. Зависимость функции Норде  $F$  от напряжения  $V$ .

$$R_s = \frac{kT(\gamma - n)}{qI}. \quad (10)$$

Из формул (9) и (10) получены соответственно  $\phi_b = 0.542$  эВ and  $R_s = 209$   $\Omega$ . Параметры барьера Шоттки, рассчитанные разными методами при комнатной температуре, представлены в таблице. Причина разброса высоты барьера связана со сложностью определения границ протяженности логарифмического участка ВАХ.

Коэффициент идеальности ( $n$ ), высота барьера Шоттки ( $\phi_b$ ) и последовательное сопротивление ( $R_s$ ), рассчитанные разными методами

Метод расчета	$n$	$\phi_b$ , эВ	$R_s$ , $\Omega$
ТЭ	1.4 ( $0.3 > V > 3kT/q$ )	0.55	
Чонг	1.38	0.564	152
Норде		0.542	209

Механизм проводимости Ag/GZO/FTO структуры можно определить посредством линейной аппроксимации  $I$ - $V$  характеристики, используя механизмы проводимости Фаулера–Нордгейма ( $I/V^2 \sim \exp(-1/V)$ ), Пула–Френкеля ( $I/V \sim \exp(V^{1/2})$ ), Шоттки эмиссии ( $I \sim \exp(V^{1/2})$ ) и ТОПЗ, т.е. токов, ограниченных пространственным зарядом ( $I \sim V^n$ ,  $n$  – наклон линии) [17]. Результат линейной аппроксимации положительной ветви ВАХ на рис.5 объясняется инжекцией электронов из катода и механизмом ТОПЗ. При низких приложенных напряжениях ( $V < 0.03$  В) ВАХ следует закону Ома ( $n = 1$ ), из которого следует, что плотность тепловых свободных носителей заряда больше инжектированных. Когда приложенное напряжение превышает 0.07 В, ток увеличивается из-за инжекции

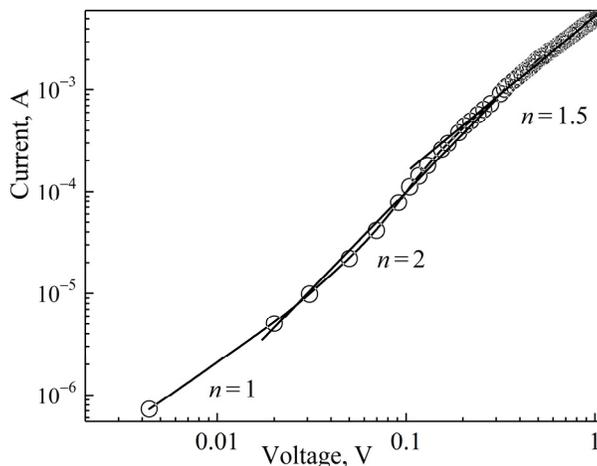


Рис.5. Прямая ветвь ВАХ ( $\log I$ - $\log V$ ) структуры Ag/GZO/FTO в логарифмическом масштабе.

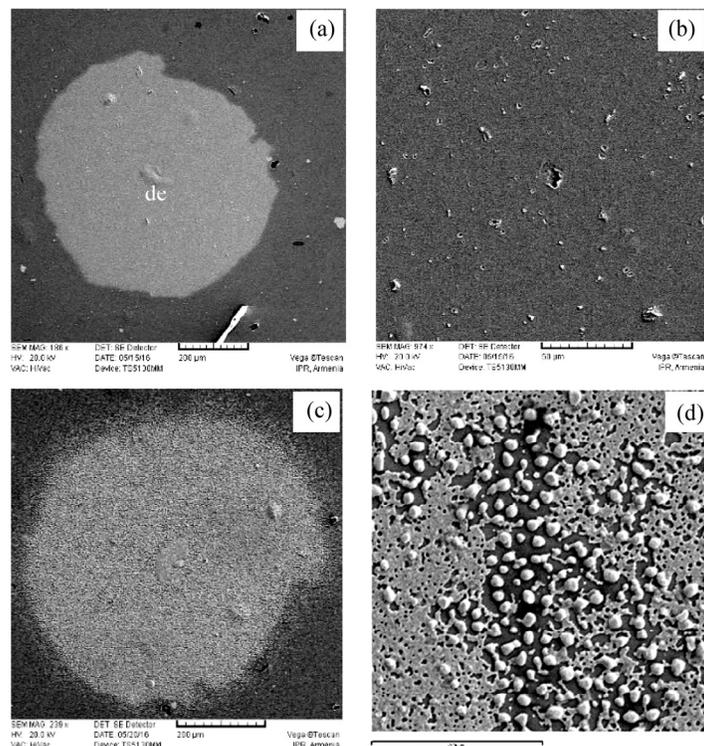


Рис.6. Микрофотографии неотожженного (а, b) и трижды отожженного (с, d) Ag электрода при 350°C в течение 1 часа на воздухе.

носителей заряда из контакта по закону Чайлда ( $I \sim V^2$ ), когда соотношение между концентрациями свободных и захваченных неглубокими ловушками носителей заряда почти не зависит от приложенного напряжения [22]. При более высоких напряжениях ( $> 0.34$  В) превалирует омическая проводимость ( $n = 1.5$ ).

На рис.6 представлены микрофотографии Ag-электрода до и после отжига. Как видно из рис.6а,в поверхность неотожженного Ag-электрода гладкая и плотная, тогда как отжиг приводит к образованию микропор (рис.6с,д). Механизм перехода ВАХ от омического поведения к барьеру Шоттки в Ag/GZO/FTO полностью не выяснен и требует дальнейшего изучения. Существуют по меньшей мере две причины повышения высоты барьера с увеличением числа отжигов. Первая причина – это влияние сил электрического изображения на форму и высоту потенциального барьера [23, 24]. Вторая причина – это наличие между металлом и полупроводником промежуточного диэлектрического слоя, приводящее к падению напряжения. Можно предположить, что на границе раздела Ag/GZO под действием нагрева образуются Ag–O или Ag–Ga–Zn связи [25, 26], приводящие к возникновению межграничного слоя, обедненного электронами, что равноценно увеличению омического сопротивления контакта.

#### 4. Заключение

Создана структура Ag/GZO/FTO, ВАХ которой имеет линейное омическое поведение. Отжиг структуры при 350°C на воздухе в течение 1 часа приводит к изменению поведения ВАХ от линейного к диодному. С помощью теории термоэлектронной эмиссии, методов Чонга и Норде определены высота барьера, коэффициент идеальности и последовательное сопротивление Ag/GZO/FTO, которые хорошо согласуются между собой. Показано, что основной механизм проводимости структуры является ТОПЗ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РАУ за счет средств субсидий Министерства Образования и Науки Российской Федерации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **D.C. Look.** *Mat. Sci. Eng. B*, **80**, 383 (2001).
2. **A. Bedia, F.Z. Bedia, B.S. Benyoucef, S. Hamzaoui.** *Physics. Procedia*, **55**, 53 (2014).
3. **F. Tuomisto, K. Saarinen, D.C. Look, G.C. Farlow.** *Phys. Rev. B*, **72**, 085206 (2005).
4. **N. Aghamalyan, R. Hovsepian, I. Gambaryan, Y. Kafadaryan, S. Petrosyan, G. Badalyan, A. Shirinyan.** *J. Contemp. Phys. (Armenian Ac. Sci.)*, **45**, 33 (2010).
5. **L.J. Brillson, Y. Lu.** *J. Appl. Phys.*, **109**, 121301 (2011).
6. **R.-H. Horng, K.-C. Shen, C.-Y. Yin, C.-Y. Huang, D.-S. Wu.** *Opt. Express*, **21**, 14452 (2013).
7. **A.R. Babar, P.R. Deshamukh, R.J. Deokate, D. Haranath, C.H. Bhosale, K.Y. Rajpure.** *J. Phys. D Appl. Phys.*, **41**, 135404 (2008).
8. **V. Bhosle, J.T. Prater, F. Yang, D. Burk, S.R. Forrest, J. Narayan.** *J. Appl. Phys.*, **102**, 023501 (2007).
9. **Р.К. Овсепян, Н.Р. Агамалян, Е.А. Кафадарян, Г.Г. Мнацаканян, А.А. Аракелян, С.И. Петросян, Г.Р. Бадалян.** *Известия НАН Армении, Физика*, **53**, 477 (2018).
10. **B. Singh, S. Ghosh.** *J. Electron. Mater.*, **44**, 2663 (2015).
11. **J.K. Sheu, K.W. Shu, M.L. Lee, C.J. Tun, G.C. Chi.** *J. Electrochem. Soc.*, **154**, H521 (2007).
12. **J. Werner, K. Ploog, H.J. Queiser.** *Phys. Rev. Lett.*, **57**, 1080 (1986).
13. **J.T. Lue.** *Solid-State Electron.*, **23**, 263 (1980).
14. **S.K. Cheung, N.W. Cheung.** *Appl. Phys. Lett.*, **49**, 85 (1986).
15. **H. Norde.** *J. Appl. Phys.*, **50**, 5052 (1979).
16. **Т.В. Бланк, Ю.А. Гольдберг.** *Физика и техника полупроводников*, **41**, 1281 (2007).
17. **S.M. Sze, K.K. Ng.** *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley-Interscience, 3 edition, 2006.
18. **J.Y. Werner.** *Appl. Phys. A*, **47**, 291 (1988).
19. **S. Aydogan, K. Cinar, H. Asil, C. Coskun, A. Türüt.** *J. Alloys Compd.*, **476**, 913 (2009).
20. **X. Zhang, F. Hai, T. Zhang, C. Jia, X. Sun, L. Ding, W. Zhang.** *Microelectron. Eng.*, **93**, 5 (2012).
21. **I. Hussain, M.Y. Soomro, N. Bano, O. Nur, M. Willander.** *J. Appl. Phys.*, **113**, 234509 (2013).

22. **M.A. Lampert.** Phys. Rev., **103**, 1648 (1956).
23. **P. Chattopadhyay, A. Banerjee.** Int. J. Electron., **99**, 1051 (2012).
24. **Y. Jiao, A. Hellman, Y. Fang, S. Gao, M. Käll.** Sci. Rep., **5**, 11374 (2015).
25. **V. Cosovic, D. Minic, D. Manasijevic, M. Premovic, I. Dervisevic, D. Zivkovic.** J. Alloys Compd., **632**, 783 (2015).
26. **D.K. Schroder.** Semiconductor Material and Device Characterization, John Wiley & Sons, Inc., 2006.

**ՇԻԿԱՄՇԱԿՄԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ Ag/GaZnO/FTO ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ՎՈԼՏ–ԱՄՊԵՐԱՑԻՆ ԲՆՈՒԹԱԳՐԻ ՎՐԱ**

Ն.Ր. ԱՂԱՄԱԼՅԱՆ, Ա.Կ. ՊԱՊԻԿՅԱՆ, Ր.Կ. ՀՈՎՍԵՊՅԱՆ, Ս.Ի. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ,  
Գ.Ր. ԲԱԴԱԼՅԱՆ, Ի.Ա. ԳԱՄԲԱՐՅԱՆ, Ե.Ա. ԿԱԳԱԴԱՐՅԱՆ

Էլեկտրոնային ճառագայթային գոլորշիացման մեթոդի օգնությամբ ստացվել են լեզիրված ցինկի օքսիդի գալիումով լեզիրված (1.6 ատ%, GZO) հաղորդիչ թաղանթներ: Որպես վերին և ստորին էլեկտրոդներ օգտագործվում են համապատասխանաբար արծաթե և ապակյա տակդիր, որոնք պատված են ֆտորով լեզիրված անագի օքսիդով (FTO): Թաղանթները շիկամշակվել են 350°C ջերմաստիճանում՝ օդի մթնոլորտում 1 ժամվա ընթացքում. Ag/GZO/FTO կառուցվածքի վոլտ-ամպերային բնութագիրը (ՎԱԲ) ցուցաբերում են գծային կախվածություն. Ամբողջ Ag/GZO/FTO կառուցվածքի շիկամշակումը նույն պայմաններում հանգեցնում է ՎԱԲ վարքագծի փոփոխությանը Օհմայինից դիոդայինի Շոտկի արգելքով: Թերմոէլեկտրոնային արտանետումների տեսության միջոցով Չոնգի և Նորդի մեթոդներով վերլուծվել են ՎԱԲ ուղղակի շեղումը և որոշվել են իդեալականության գործակիցը, Շոտկի արգելքի բարձրությունը և հաջորդական դիմադրությունը:

**EFFECT OF ANNEALING ON THE CURRENT–VOLTAGE CHARACTERISTICS OF THE Ag/GaZnO/FTO STRUCTURE**

N.R. AGHAMALYAN, A.K. PAPIKYAN, R.K. HOVSEPYAN, S.I. PETROSYAN,  
G.R. BADALYAN, I.A. GAMBARYAN, Y.A. KAFADARYAN

Using the method of electron beam evaporation, conductive films of gallium doped (1.6 at%) zinc oxide (GZO) were obtained. As the upper and lower electrodes, silver and glass substrates coated with tin oxide doped with fluorine (FTO) were used, respectively. The films were annealed at 350°C in air for 1 hour. The current–voltage ( $I-V$ ) characteristics of the Ag/GZO/FTO structure revealed linear behavior. Annealing the entire structure of Ag/GZO/FTO under the same conditions leads to a change in the behavior of the  $I-V$  characteristic from ohmic to diode with a Schottky barrier. Using the theory of thermionic emission, the methods of Cheung and Norde, the  $I-V$  characteristics of forward bias are analyzed and the values of ideality factor, Schottky barrier height, and series resistance are determined.

## **БЕСКОНТАКТНОЕ ДАЛЬНЕПОЛЕВОЕ НЕДЕСТРУКТИВНОЕ СКАНИРОВАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ СТРУКТУР И СРЕД РАДИОЧАСТОТНЫМ «МАГНИТНО-ПОЛЕВЫМ» SFCO ЗОНДОМ – НОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ВИЗУАЛИЗАЦИИ**

А.С. ХАЧУНЦ<sup>1\*</sup>, С.Г. ГЕВОРГЯН<sup>2</sup>, Г.С. ГЕВОРГЯН<sup>2</sup>, С.А. ХАЧУНЦ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физиологии им. Л.А. Орбели НАН Армении, Ереван, Армения

<sup>2</sup>Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

\*e-mail: aleks.khach@gmail.com

(Поступила в редакцию 8 августа 2019 г.)

Обсуждается возможность применения нового класса SFCO-сенсоров (радиочастотных «магнитно-полевых» зондов) для бесконтактного дальнеполевого неdestructивного сканирования различных структур и сред. Показана перспективность их использования как для выявления структурных дефектов сканируемых объектов, так и для изучения тканей и сред организма «in vivo».

### **1. Введение**

В конце 90-х годов в Армении была создана новая высокочувствительная измерительная методика, в которой в качестве чувствительного элемента (сенсора) используется маломощный автогенератор на однослойной плоской катушке (ПК) [1]. Она легла в основу решения актуальных задач экспериментальной физики. В частности, созданные на базе этого метода низкотемпературные измерители уже продемонстрировали свои уникальные возможности как при выявлении и изучении слабовыраженных особенностей физических свойств высокотемпературных сверхпроводников [2–7], так и для повышения разрешения детекторов элементарных частиц и ионизирующих излучений [1]. Эта методика быстро переросла в оригинальную технологическую платформу, названную впоследствии SFCO технологией (a Single-layer Flat-Coil-Oscillator technology), которая способствовала повышению чувствительности детектирующей техники в сейсмологии, геофизике [8–10], а также разработке диагностической техники в физиологии, биофизике и медико-биологических исследованиях [11–13].

Все созданные до сих пор разновидности SFCO-сенсоров можно разделить на два основных класса. Первый класс – прецизионные сенсоры с колебательной системой, включающие несколько типов: позиционный сенсор (датчик положения, скорости, ускорения), вибрационный сенсор (виброфон, сейсмичес-

кий сенсор), акустический сенсор (микрофон, гидрофон) и прецизионный датчик дифференциального давления. Перспективность использования вибрационных и вибро-акустических SFCO-сенсоров при изучении сигналов биологических объектов была обсуждена нами ранее [11–12]. Второй класс – сенсоры без колебательной системы, представленные на данный момент тремя типами: безынерционный (из-за малой массы) термодатчик с высоким разрешением ( $\sim 1$  мкК), нановаттный измеритель добротности/поглощения (Q-meter) и радиочастотный «магнитно-полевой» (РЧ–МП) зонд [7,14].

Физические принципы работы SFCO-сенсоров основаны на изменении частоты и/или амплитуды измерительного генератора, запускаемого мало мощным обращённым туннельным диодом (ТД). В сенсорах с колебательной системой сдвиг частоты обусловлен деформацией силовых линий РЧ измерительного поля ( $F \sim 10\text{--}50$  МГц) у поверхности приёмной катушки измерительного генератора в ответ на приближение или удаление металлической (например, медной) пластины колебательной системы [8–13] (см., например, Рис.1 в [12]) за счёт токов Фуко (Eddy currents), наводимых этим же полем в пластине. Для сенсоров второй группы механизмы изменения частоты и/или амплитуды измерительного генератора другие. SFCO-термосенсор обеспечивает почти линейный сдвиг частоты генератора из-за прогрева/охлаждения самой приёмной плоской катушки,

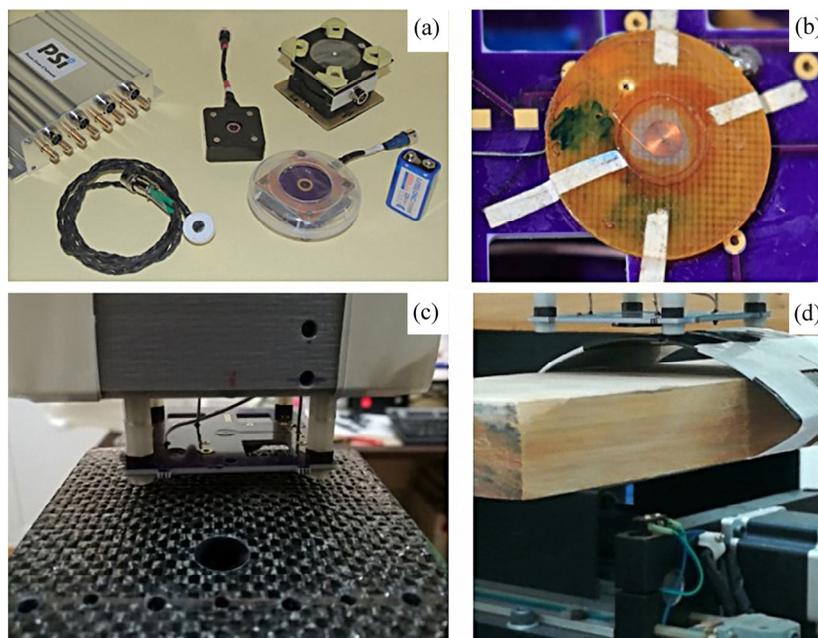


Рис.1. Радиочастотные «магнитно-полевые» SFCO-зонды (a, b) – чувствительный элемент дальнеполевых неdestructивных бесконтактных систем сканирования различных структур и сред (c, d). Различные конструкции «магнитно-полевых» SFCO-зондов и четырёхканальная измерительная электроника (a).

выступающей в роли прецизионного терморезистора в цепи колебательного контура. В случае «магнитно-полевого» зонда механизмы изменения частоты и амплитуды измерительного генератора могут быть разными. В диэлектрической среде одним из наиболее вероятных механизмов следует считать поглощение средой энергии поля измерительной катушки из-за «навязанной» переориентации дипольных структур изучаемой среды РЧ полем автогенератора, другим – перенос свободных зарядов в изучаемой структуре или среде, и наконец дополнительными факторами, приводящими к изменению частоты и/или амплитуды измерительного автогенератора могут быть также и механизмы, изложенные выше для сенсоров первого класса.

Уже показана возможность реализации нового типа микроскопов на базе МП SFCO-зонда в дополнение к (а в ряде случаев и взамен) туннельным и атомно-силовым микроскопам [7, 14]. Причём, в отличие от последних, SFCO-микроскоп имеет нетвердотельный зонд дальнего поля, что обеспечивает ряд преимуществ при сканировании поверхности образцов. Следует отметить, что в таких микроскопах мощность РЧ поля у поверхности изучаемого объекта крайне мала и может составлять (в зависимости от задачи и настройки) от 1 нВт до 10 мкВт при диаметре ПК ~8 мм [5]. В то же время показано высокое пространственное разрешение МП зонда (~1 мкм) при сканировании гребёнки, состоящей из тонких металлических проволок [7, 14]. На данный момент диаметр изученных катушек SFCO-сенсоров охватывает диапазон от 1 мм до 1 м. Соответствующая настройка генератора позволяет «вынести» наиболее чувствительную «иглообразную» зону РЧ магнитного поля МП зонда на расстояние 20–25 см от поверхности катушки уже при диаметре приёмной катушки ~8 мм. Это весьма заманчиво в плане использования SFCO-зондов в исследованиях биологических объектов и сред в связи с возможностью невозмущающего (ввиду крайне малой энергии поля) дистантного (бесконтактного) изучения [13, 14].

Целью работы является изучение возможности использования РЧ–МП зондов для бесконтактного дальнеполевого неdestructивного сканирования различных структур и сред (Рис.1).

## 2. Условия и методы исследований

Сканирование объектов исследований осуществлялось радиочастотным «магнитно-полевым» SFCO-зондом с приёмной плоской катушкой (ПК) размером ~3 мм, закрепленным на устойчивой треноге, позволяющей подстраивать положение сенсора в трёх координатах для обеспечения параллельности плоскостей приёмной катушки и поверхности сканируемого объекта, а также выставлять требуемую дистанцию ( $h$ ) между сканируемым объектом и сенсором. Расстояние  $h$  от плоскости катушки МП зонда до поверхности сканируемого

объекта составляло 3–7 мм (в зависимости от размеров объекта сканирования). Сканируемый объект фиксировался на двухкоординатном столике, приводимом в движение двумя шаговыми двигателями, управляемыми программно (с помощью программного обеспечения Mach3). Фактически, собранная установка сканирования обеспечивала перемещение объекта сканирования по осям «X», «Y», в то время как сканирующая детекторная «головка» – МП SFCO-зонд – неподвижно фиксировалась по оси «Z» на требуемой высоте от поверхности изучаемого объекта. Скорость перемещения объекта относительно сканирующего зонда по треку сканирования составляла 2, 3 или 5 мм/сек (в зависимости от размеров объекта сканирования), что с учётом частоты дискретизации (1000 Гц) обеспечивало разрешение 500, ~333 и 200 измерений в одном миллиметре соответственно. Последовательные треки сканирования программно сдвигались на 0.2 мм либо 0.3 мм, формируя разрешение сканируемой структуры/объекта по поперечной оси 5 или 3.3 измерений в 1 мм. Сигналы от МП-зонда подавались на специальный быстродействующий восьмиканальный частотомер SFFM-8 – для счёта и обработки поступающей информации. Измеренные данные поступали в персональный компьютер и регистрировались разработанным фирмой PSI в среде LabView (National Instruments, USA) виртуальным прибором (программой). Частотомер регистрировал частоту измерительного генератора (ИГ) со скоростью 1000 измерений в секунду, т.е. динамические процессы в результате наших измерений оценивались с временным шагом в 1 мсек. Точность считывания частоты составляла  $\pm 2\text{--}3$  Гц, что существенно ниже уровня собственных шумов ИГ ( $\pm 100$  Гц). Дополнительная обработка измеренных данных производилась с помощью программ Diadem (National Instruments) и MatLab (MathWorks Inc., USA). Цифровая обработка данных проводилась как методами цифровой фильтрации сигналов и Фурье-преобразования [15], так и с помощью эмпирической модовой декомпозиции (Empiric Mode Decomposition – EMD) для разложения сигнала на собственные модовые функции [16–17]. Из полученных треков сканирования после цифровой обработки сигналов формировались двумерные матрицы карт сканируемых образцов. Значение каждого элемента матрицы должно отражать величину абсорбции энергии электромагнитного поля SFCO-зонда в соответствующей координате сканируемой зоны.

### 3. Результаты и их обсуждение

Для тестирования «магнитно-полевого» зонда в качестве сканирующего устройства был использован образец из композитного материала (Рис.2), широко используемого в качестве конструкционного материала в космических станциях и спутниках ввиду его уникальных свойств: высокой прочности и малой массы. Образец толщиной ~17 мм отличается сложной структурой – между двумя

слоями композитного пластика (толщиной ~1 мм и ~4 мм) расположен толстый слой плотно компонованной гофрированной алюминиевой фольги (толщиной ~12 мм, Рис.2с).

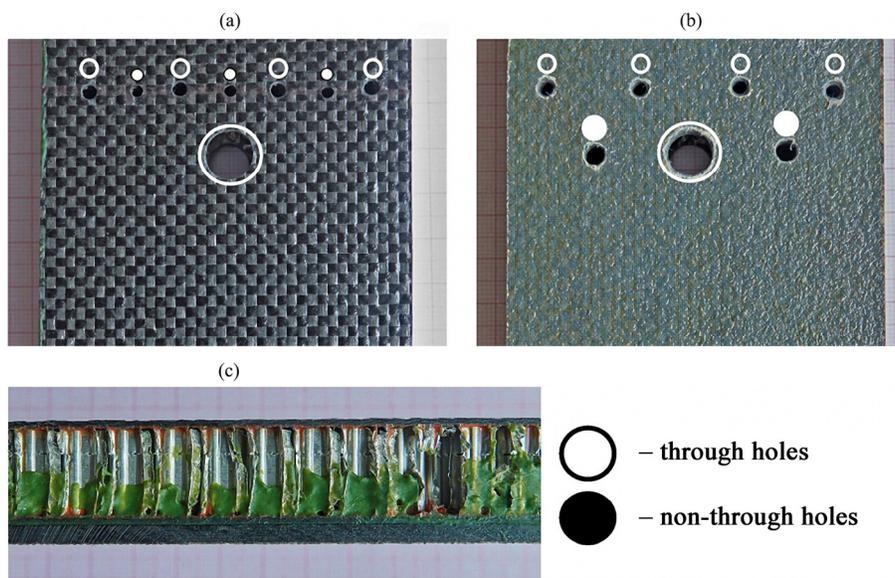


Рис.2. Образец из композитного материала, подготовленный к сканированию SFCO МП-зондом. Лицевая, обращённая к сканирующему сенсору (а), обратная (б) и боковая (с) поверхности объекта, имеющего сложную структуру. На рисунках а и б представлена лишь область сканирования объекта. Кольцевые метки указывают на места сквозных отверстий, круговые метки – места несквозных отверстий. Остальные пояснения в тексте.

Для получения надёжных результатов до сканирования тест-образец был специально подготовлен к проведению сканирования. Для этого в зоне сканирования образца было просверлено сквозное отверстие (Рис.2а,б) диаметром  $d = 10$  мм. Кроме этого, в зоне сканирования были просверлены в ряд четыре сквозных (Рис.2а) отверстия ( $d = 3$  мм), перемежающихся тремя несквозными ( $d = 2.5$  мм, глубина – 13 мм) до нижнего композитного слоя (Рис.2с), дополнительно, по бокам большого сквозного отверстия ещё два несквозных отверстия (Рис.2б) с обратной стороны тест-объекта ( $d = 4$  мм, глубина – 16 мм) до верхнего композитного слоя (Рис.2с). Таким образом, просверленные отверстия разного диаметра и типа представляли собой контролируемые искусственные дефекты в структуре объекта, которые предстояло детектировать в процессе сканирования радиочастотным «магнитно-полевым» SFCO-зондом.

Прежде чем перейти к полученным данным отметим, что измерительные приборы на основе SFCO технологии, как правило, состоят из 2-х автогенераторов на ТД, один из которых является измерительным (у поверхности плоской

катушки которого располагают изучаемый объект), а другой – опорным [3–4]. Такой дизайн сенсора позволяет избегать приборных эффектов, упростить электронику и повысить точность измерений. Исходя из сказанного понятно, что сканирование образцов будет приводить к изменению значения разности частот опорного (reference) и измерительного (measuring) генераторов, а именно  $\Delta F = F_{\text{ref}} - F_{\text{meas}}$ . При этом, параметры опорного генератора остаются неизменными при измерениях.

В случае использованного тест-образца прогнозировался комплексный характер регистрируемой динамики разностной частоты МП-зонда, сочетающий одновременно как механизм поглощения энергии РЧ электромагнитного поля зонда, так и механизм экранирования этого же поля токами Фуко, наводимыми самим тестирующим РЧ полем зонда в среднем слое толщиной 12 мм, представляющем гофрированную плотно упакованную металлическую фольгу (Рис.2с).

ЭКСПЕРИМЕНТ 1 (Рис.3). В предшествующей публикации [13] показана возможность регистрации SFCO МП-зондом диэлектрических, магнитных и проводящих (экранирующих) свойств биологических тканей и сред, обоснована перспективность применения этих зондов для биомедицинских исследований. Опираясь на эти результаты, нами, прежде всего, предпринята попытка сканирования биологических тканей и сред. В силу ограничений технического характера наиболее удобным участком организма для сканирования явились концевые и средние фаланги II–IV пальцев руки (Рис.3а) одного из авторов этой статьи. Результаты сканирования после цифровой обработки сигналов представлены на рисунках 3б,с. Для наглядности на Рис.3д карта сканирования наложена на схематическое анатомическое изображение костных структур II–IV пальцев, соответствующих области сканирования. Прохождение МП-зонда над костными структурами пальцев сопровождается максимальным поглощением энергии электромагнитного поля зонда, и, наоборот, при сканировании межпальцевых зон, в которых толщина слоя сканирования мягких тканей мала даже при тесном прилегании пальцев друг к другу, прослеживается низкий уровень поглощения энергии измерительного зонда (Рис.3б,с). Эти результаты позволяют утверждать, что сканирование SFCO МП-зондом представляет собой новый метод визуализации биологических сред и структур, основанный на оценке их диэлектрических, магнитных и проводящих характеристик в каждой точке сканирования в силу изменений разностной частоты  $\Delta F$  осциллятора сканера, обусловленной конкретным уровнем поглощения энергии МП-зонда.

ЭКСПЕРИМЕНТ 2 (Рис.4). Сканирование образца, имеющего сложную структуру (Рис.4д), также подтверждает высокое пространственное разрешение используемого метода зондирования. Поскольку при поперечном сканировании зона сканирования была больше ширины объекта, с обеих сторон объекта были

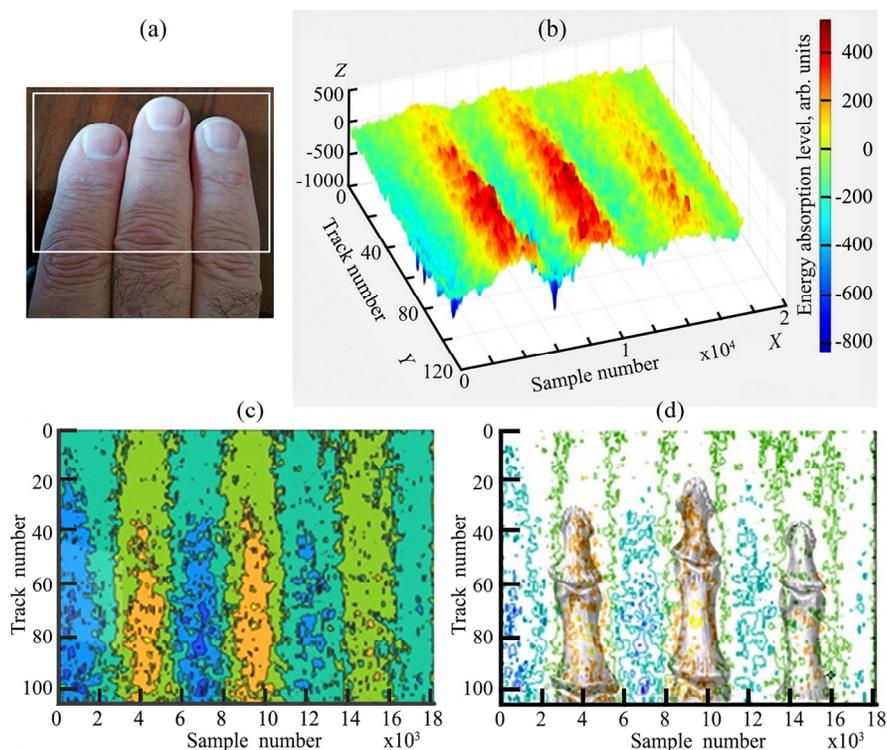


Рис.3. Динамика абсорбции (поглощения) энергии РЧ электромагнитного поля измерительного SFCO МП-зонда при сканировании концевых фаланг II–IV пальцев руки: (а) – участок сканирования очерчен белой рамкой, (b) – трёхмерное отображение динамики поглощения энергии поля, (с, d) – контурное отображение динамики поглощения энергии поля. По оси «X» – номера «сэмплов» оценки динамики абсорбции энергии, по оси «Y» – номера последовательных треков сканирования. Вертикальная полоса справа отображает уровни абсорбции энергии измерительного поля в условных единицах. Для наглядности на рисунке (d) карта сканирования наложена на схематическое анатомическое изображение костных структур II–IV пальцев, соответствующих области сканирования.

участки сканирования менее плотной среды («воздуха»), которые соответствуют меньшим уровням поглощения энергии поля. «Наезд»/выход «иглообразной» чувствительной зоны сканера на тест-объект сопровождается резким увеличением/уменьшением уровня абсорбции энергии поля и, соответственно, формирует боковые стенки «колодца» на изображении исходных сигналов сканирования (Рис.4а).

Прохождение чувствительной зоны сканера по поверхности тест-объекта формирует «дно колодца» (Рис.4а). На этом фоне чётко прослеживаются структурные особенности сканируемого участка тестируемого образца. Визуализируются как большое сквозное отверстие диаметром 10 мм, так и 4 сквозных

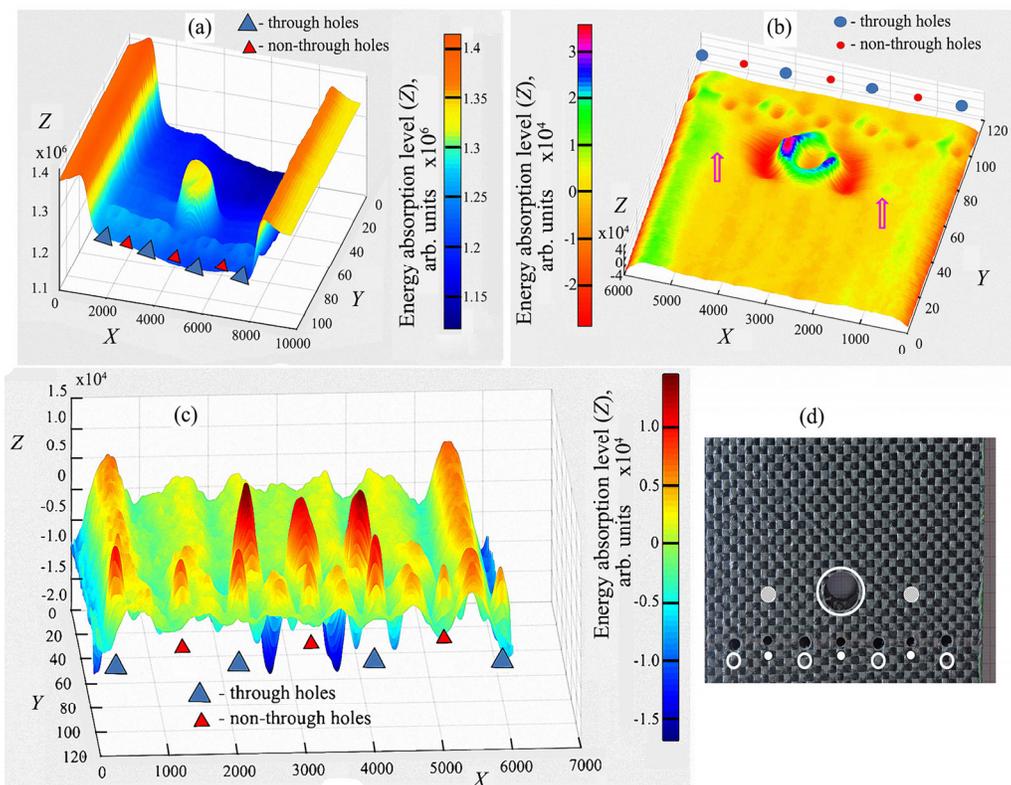


Рис.4 Карты величин степени поглощения (абсорбции) энергии электромагнитного поля измерительного SFCO-зонда (а, б, с) при сканировании образца сложной структуры (d). Кольцевые метки указывают на места сквозных отверстий, круговые метки – места несквозных отверстий. Вертикальные полосы на (а, б, с) отображают уровни абсорбции энергии измерительного поля в условных единицах. Пояснения в тексте.

отверстия диаметром 3мм и расположенные между ними несквозные отверстия диаметром 2.5 мм (Рис.4а). Как видно из рисунка, степень поглощения энергии поля различна для разных отверстий. Она минимальна для большого сквозного отверстия диаметром 10 мм, много больше для 4-х сквозных отверстий диаметром 3 мм (большие треугольные метки) и максимальна для 3-х несквозных отверстий диаметром 2.5 мм (маленькие метки), но меньше уровня поглощения энергии поля в интактных (необработанных) участках тест-объекта (Рис.4а), соответствующих «дну колодца». Из этих данных следует, что и диаметр отверстий, и наличие определенных неоднородностей в сканируемой структуре тест-объекта (в случае сканирования трёх несквозных отверстий диаметром 2.5 мм имеется четырёхмиллиметровый слой композитного пластика на дне отверстий) существенно влияют на уровень поглощения энергии РЧ поля зонда. Применение более комплексной цифровой обработки сигналов позволяет дополнительно

зафиксировать расположение 2-х несквозных отверстий диаметром 4 мм по сторонам от большого отверстия, просверленных с обратной стороны образца до верхнего композитного слоя (отмечено стрелками, Рис.4б). Более того, цифровая обработка полученных сигналов позволяет наглядно продемонстрировать разные величины поглощения энергии РЧ измерительного магнитного поля зонда для сквозных и несквозных отверстий (большие и малые треугольные метки на Рис.4с). Значение поглощения энергии поля для четвёртого сквозного отверстия занижено за счёт наложения на нисходящий фронт сигнала сканирования (Рис.4с). Полученные результаты указывают на возможность использования радиочастотных SFCO «магнитно-полевых» зондов как основы неdestructивного сканера для изучения структурных особенностей различных сред, образцов и дефектоскопии.

Эмпирическая модовая декомпозиция позволяет выделить из детектируемого сигнала наиболее информативные компоненты. На Рис.5а приведены внутренние модовые функции (ВМФ), полученные в результате эмпирической модовой декомпозиции 3-х треков сканирования образца со сложной структурой. Следует отметить устойчивый характер паттерна кривых ВМФ треков сканирования. Как видно из представленных кривых, наиболее информативными являются ВМФ9–ВМФ11 (Imf 9–11). На Рис.5бI приведены ВМФ 9-11 множественных треков сканирования узкой области объекта сложной структуры, соответствующей семи просверленным в ряд отверстиям. В правом столбце кривых ВМФ11, начиная с 55-ого трека ( $T_{55}$ ), прослеживается формирование топки отверстий, которое уже на треках сканирования  $T_{62}$ ,  $T_{63}$  чётко сформировано. Приведенные на рисунке 5б вертикальные прямые соответствуют негативным пикам кривых ВМФ11 для треков  $T_{62}$ ,  $T_{63}$ . Изображение самой области сканирования объекта под кривыми (Рис.5бII) демонстрирует устойчивую корреляцию пиков кривых ВМФ11 с топкой сканируемых отверстий. Для приведенного узкого участка сканирования объекта сложной структуры по кривым ВМФ 9–11 получены соответствующие им частотные пределы (Рис.5б): 1–5 Гц для ВМФ 9, 0.5–2.5 Гц для ВМФ 10 и 0.25–1.25 Гц для ВМФ 11.

Суммирование кривых как ВМФ 10–11, так и ВМФ 9–11 обеспечивает требуемую цифровую фильтрацию регистрируемого сигнала и, как результат адекватной фильтрации, точное описание расположения сканируемых отверстий (Рис.6). На рисунках 6аII и 6бII можно заметить, что расположение просверленных отверстий не строго линейно. Имеются отверстия, расположенные как выше (3, 7), так и ниже (1) условной линии, соединяющей центры большей части отверстий (2, 4, 5, 6). Контурные карты сканирования этого участка (Рис.6аIII,бIII) также повторяют особенности такого расположения отверстий (замкнутые контуры на картах сканов, расположенные под линиями разметки на Рис.6аIII).

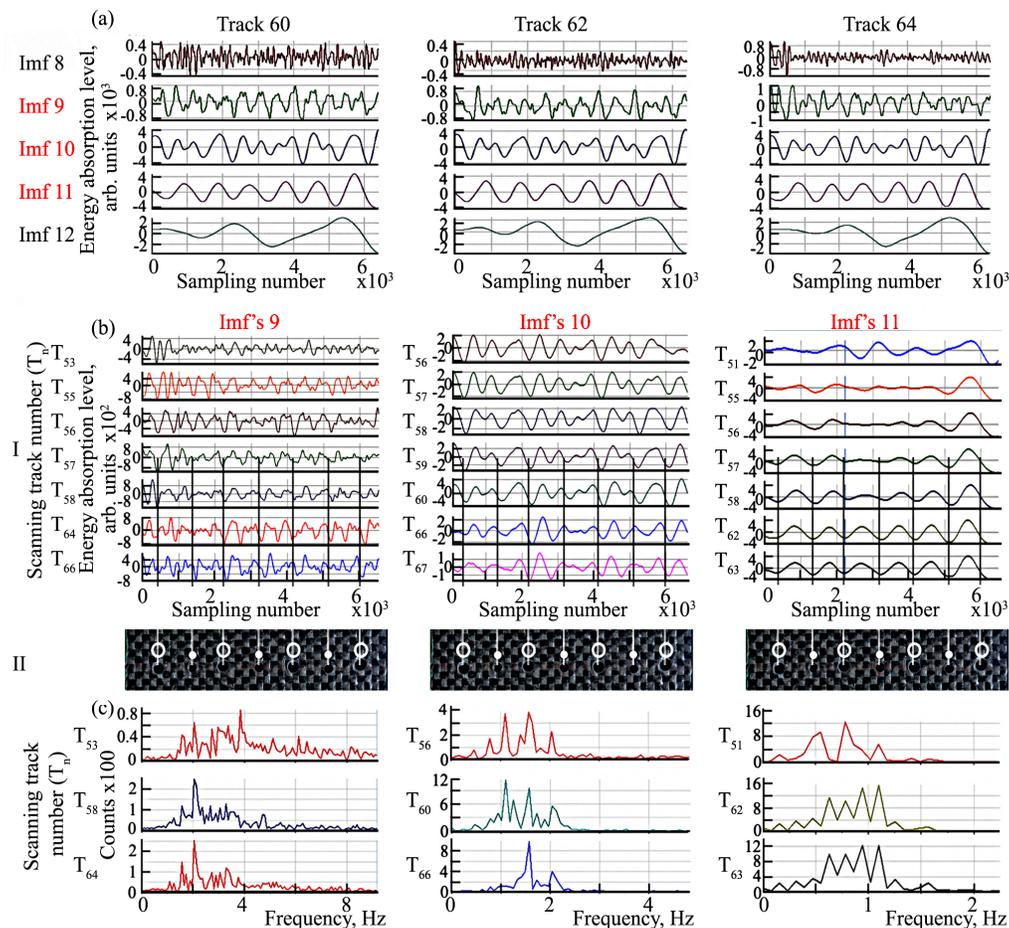


Рис.5 Внутренние модовые функции (Imf) величин степени поглощения (абсорбции) энергии электромагнитного поля измерительного SFCO МП-зонда для трёх треков сканирования (а) области семи отверстий тест-образца, полученные в результате эмпирической модовой декомпозиции (EMD). Наиболее информативные Imf9-11 семи треков сканирования (bI) и соответствующая им область сканирования тест-образца сложной структуры (bII). Частотные характеристики Imf9 – Imf11 для трёх треков сканирования (c). Вертикальные линии на bI и bII соответствуют негативным пикам Imf11 и чётко коррелируют с топикой отверстий. Наиболее выраженная мощность прослеживается на спектральных кривых Imf 11 (c). На bI справа прослеживается формирование топки отверстий на кривых Imf11, начиная с 55-ого трека (T<sub>55</sub>), которое на треках сканирования T<sub>62</sub>, T<sub>63</sub> чётко сформировано. Пояснения в тексте.

ЭКСПЕРИМЕНТ 3 (Рис.7). С целью сравнительного изучения эффектов экранирования и поглощения было проведено сканирование области большого сквозного отверстия в 3-х разных условиях: 1) сканирование этой области (зоны) без каких-либо модификаций (Рис.7bII), 2) сканирование зоны большого сквозного отверстия, закрытого металлическим винтом (Рис.7aII), введённым в

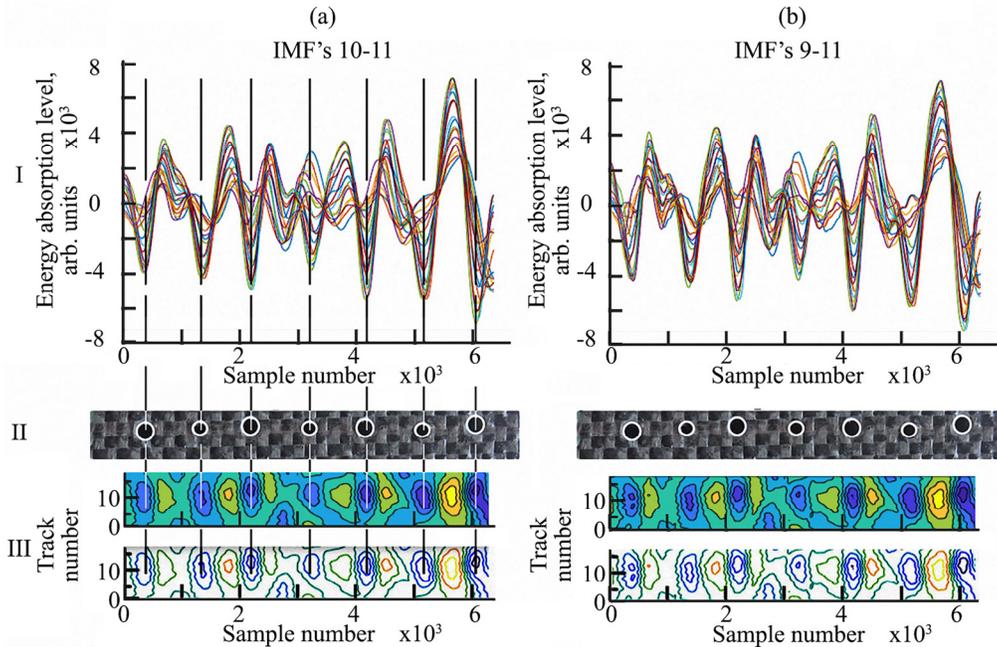


Рис.6. Результат суммирования Imf10-11 (aI) и Imf9-11 (bI) и контурные карты сканирования (aIII, bIII) области семи отверстий (aII, bII) в тест-объекте. Замкнутые контуры на картах сканов (aIII, bIII) четко повторяют топикку отверстий (aII, bII). Остальные пояснения в тексте.

отверстие (относительная оценка экранирующего эффекта), 3) сканирование этой зоны, прикрытой органической пластиковой пластиной толщиной 2 мм (Рис.7сII), напечатанной на 3D принтере филаментом растительного происхождения. Оценивали максимальный перепад (уход частоты измерительного автогенератора) вследствие экранировки РЧ поля приёмной катушки (МП-зонда) объектом исследования, или же уход частоты из-за изменения добротности катушки [5] вследствие поглощения объектом энергии РЧ поля катушки в ходе прохождения МП-зонда (катушки) через большое отверстие при сканировании.

Как видно на Рис.7bI, перепад уровня поглощения энергии приёмной катушки (МП-зонда) при сканировании «открытого» сквозного отверстия (Рис.7bII) составил 50100 условных единиц (УЕ) (Рис.7bIII). В случае, когда отверстие закрыто металлическим винтом (Рис.7aII), перепад составил 40000 УЕ (Рис.7aI, aIII). Столь малая разница (~10100 УЕ) между результатами этих 2-х экспериментов (разность перепадов уровней поглощения энергии) связана вероятно с тем, что плотность токов Фуко, наводимых в металлическом винте за счёт поглощения энергии поля зонда, начиная с некоторой величины, оказывается достаточной для эффективной экранировки («выталкивания») этого же поля, что предотвращает дальнейший уход частоты измерителя, поскольку

эффект экранировки на частоту автогенератора противоположен эффекту поглощения [5]. При сканировании той же области, прикрытой пластиковой пластиной толщиной 2 мм (Рис.7сII), перепад энергии (уход частоты генератора) вследствие избыточного поглощения пластиной энергии электромагнитного поля измерительного автогенератора SFCO МП-зонда оказался равным 14000 уе (Рис.7сI, сIII). Полученные результаты указывают на то, что диэлектрические характеристики структур и сред в конкретном случае оказывают относительно большее воздействие на энергию поля измерительного зонда, однако, это не даёт возможности обобщения данного утверждения, так как площади поверхностей винта и пластиковой пластины неодинаковы. Большая поверхность пластиковой пластины может рассматриваться как один из существенных факторов большего поглощения энергии электромагнитного поля. Тем не менее, можно утверждать,

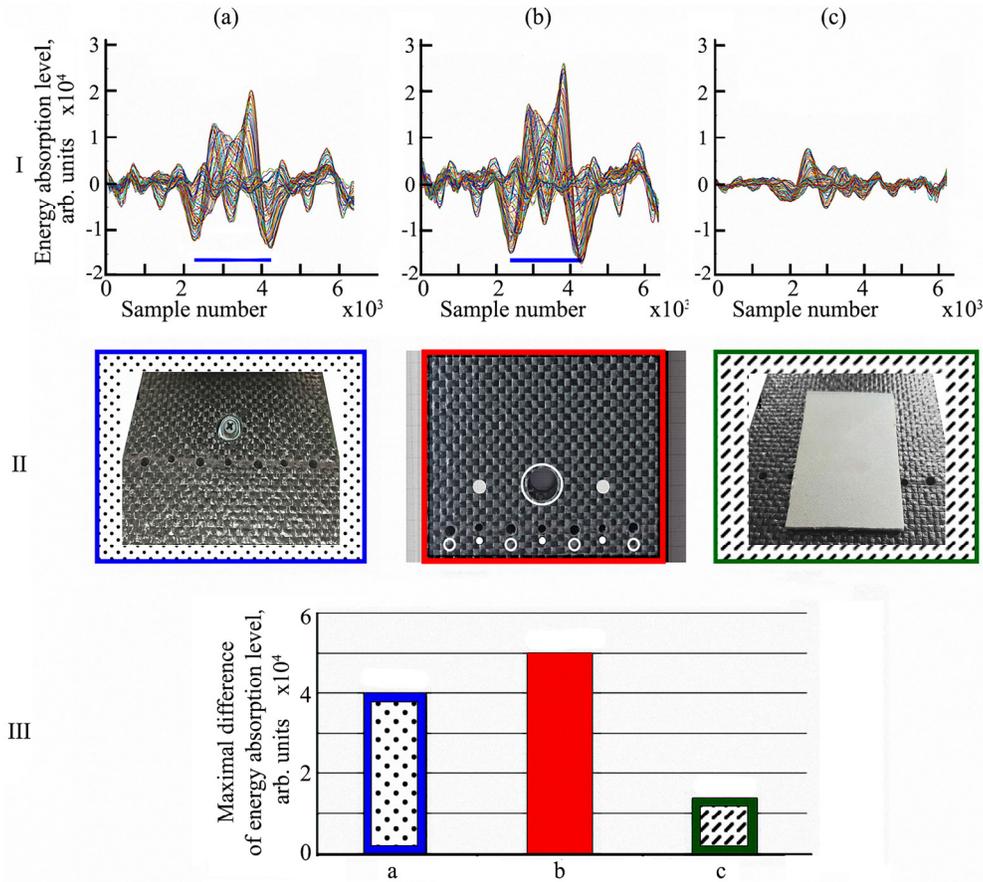


Рис.7. Зависимость величины перепада поглощенной энергии электромагнитного поля измерительного автогенератора SFCO МП-зонда (III) при сканировании области большого сквозного отверстия объекта сложной структуры, закрытого введенным в отверстие винтом (aI-II), открытого (bI-II) и прикрытого пластиковой пластиной толщиной 2 мм (сI-II). Отрезки прямых под кривыми на aI и bI соответствуют диаметру большого сквозного отверстия (10 мм). Пояснения в тексте.

что в диэлектрической среде поглощение энергии имеет непрерывный характер, поскольку до тех пор, пока остаточная энергия поля SFCO-зонда достаточна для переориентации диполей, всё большее количество диполей диэлектрика вовлекается в этот процесс, поглощая новые и новые порции энергии. Поскольку в этом эксперименте скорость сканирования по треку составляла 5 мм/сек, при частоте дискретизации 1000 Гц, каждый миллиметр трека сканирования обеспечивал 200 измерений, то есть, пространственное разрешение по направлению трека сканирования составляло 5 мкм. Диаметр большого сквозного отверстия объекта сложной структуры равен 10 мм, который при использованных в этом эксперименте скорости сканирования и частоты оценивания должен проявляться на кривых длиной в 2000 измерений (сэмплов). Действительно, на треках сканирования наблюдаются два наиболее выраженных пика перепадов величины поглощения энергии поля как в случае открытого большого отверстия (Рис.7bI), так и закрытого введенным в отверстие винтом (Рис.7aI). Причём расстояние между пиками (отрезки прямых под кривыми сканирования на графиках Рис.7aI,bI) составляет 10 мм (2000 измерений x 5 мкм). Такие параметры измерения позволяют утверждать что сканирование SFCO «магнитно-полевым» зондом способно прецизионно описывать размеры участков неоднородности.

#### 4. Заключение

Новый тип SFCO-сенсора на базе маломощного, стабильного автогенератора с плоской однослойной приёмной катушкой (РЧ «магнитно-полевой» зонд), использован в качестве высокочувствительного сенсора для сканирования различных структур и сред, включая биологические структуры и среды. Продемонстрированы уникальные возможности нового метода визуализации: высокое пространственное разрешение, практическое отсутствие частотных ограничений чувствительности, возможность неинвазивной дистантной регистрации изменения параметров среды, недеструктивный характер сканирования. Показано, что на измеряемые параметры зонда влияют как эффекты поглощения энергии измерительного электромагнитного поля (характерного для диэлектрических структур и сред), так и эффекты экранирования этого же поля в присутствии структур со свойствами проводника. Фактически, РЧ «магнитно-полевые» SFCO-зонды позволяют отслеживать динамику изменений как диэлектрических, так и магнитных (втягивающих) и проводящих (вытесняющих, экранирующих измерительное поле) свойств изучаемой среды. Беспрепятственное проникновение измерительного магнитного поля таких зондов в ткани и среды организма и крайне малый уровень мощности поля обуславливают перспективность применения усовершенствованных модификаций этого типа SFCO-сенсоров в качестве

чувствительного элемента будущих мобильных портативных неdestructивных систем визуализации и дефектоскопии.

Авторы выражают благодарность руководству фирмы PSI (Precision Sensors & Instruments, LLC., Армения – [www.psi.am](http://www.psi.am)) в связи с безвозмездным предоставлением РЧ «магнитно-полевых» зондов, а также блока счёта и обработки информации с соответствующим программным обеспечением для проведения представленных в настоящей работе экспериментов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. S.G. Gevorgyan, A.A. Movsisyan, G.D. Movsesyan, V.A. Shindyan, H.G. Shirinyan. *Modern Physics Letters B*, **11**, 1123 (1997).
2. S.G. Gevorgyan, T. Kiss, A.A. Movsisyan, H.G. Shirinyan, Y. Hanayama, H. Katsube, T. Ohyama, M. Takeo, T. Matsushita, K. Funaki. *Review of Scientific Instruments*, **71**, 1488 (2000).
3. S.G. Gevorgyan, T. Kiss, T. Ohyama, A.A. Movsisyan, H.G. Shirinyan, V.S. Gevorgyan, T. Matsushita, M. Takeo, K. Funaki. *Physica C*, **366**, 6 (2001).
4. S.G. Gevorgyan, T. Kiss, T. Ohyama, M. Inoue, A.A. Movsisyan, H.G. Shirinyan, V.S. Gevorgyan, T. Matsushita, M. Takeo. *Superconductor Science & Technology*, **14**, 1009, (2001).
5. S.G. Gevorgyan, T. Kiss, H.G. Shirinyan, A.A. Movsisyan, T. Ohyama, M. Inoue, T. Matsushita, M. Takeo. *Physica C*, **363**, 113 (2001).
6. S.G. Gevorgyan, T. Kiss, M. Inoue, A.A. Movsisyan, H.G. Shirinyan, T. Harayama, T. Matsushita, T. Nishizaki, N. Kobayashi, M. Takeo. *Physica C*, **378**, 531 (2002).
7. S.G. Gevorgyan, H.G. Shirinyan, V.S. Gevorgyan, S.T. Muradyan, G.S. Gevorgyan, B.K. Kurghinyan, A.A. Polyanskii. *J. Physics: Conference Series*, **350**, 012026 (2012).
8. S.G. Gevorgyan, V.S. Gevorgyan, H.G. Shirinyan, G.H. Karapetyan, A.G. Sarkisyan. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, **17**, 629 (2007).
9. S. Gevorgyan, V. Gevorgyan, G. Karapetyan. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research A*, **589**, 487 (2008).
10. S.G. Gevorgyan. *Earthquake Research & Analysis – Statistical Studies, Observations & Planning*, InTech, Rijeka, Croatia, 275 (2012).
11. A.S. Khachunts, S.G. Gevorgyan, S.T. Muradyan, V.S. Gevorgyan. *Third Jubilee Inter. Conf. on Neuroscience and Biological Psychiatry*, Yerevan, Gitutyun, 22, (2013).
12. A.S. Khachunts, S.G. Gevorgyan, I.G. Tadevosyan, E.G. Kostanyan, S.T. Muradyan, V.S. Gevorgyan, N.E. Tadevosyan, S.A. Khachunts. *J. Contemp. Phys. (Armenian Ac. Sci.)*, **52**, 286 (2017).
13. A.S. Khachunts, S.G. Gevorgyan, N.E. Tadevosyan, A.A. Tumanyan, E.G. Kostanyan, I.G. Tadevosyan, B.K. Kurghinyan, S.A. Khachunts, V.S. Gevorgyan. *J. Contemp. Phys. (Armenian Ac. Sci.)*, **54**, 386 (2019).
14. S.G. Gevorgyan, M.G. Azaryan. *Proc. of the Fifth International Conference on Semiconductor Micro- & Nano-Electronics*, Aghveran, Armenia, 82 (2005).
15. R.M. Rangayyan. *Biomedical Signal Analysis*. Hoboken, Wiley-IEEE Press, 2015.

16. Hilbert–Huang Transform and Its Applications. N.E. Huang, S.S.P. Shen (Eds.), Singapore, World Scientific Publishing, 16 (2014).
17. **M.E. Torres, M.A. Colominas, G. Schlotthauer, P. Flandrin.** Proc. IEEE Inter. Conf. on Acoustics, Speech and Signal Processing, Prague, 4144 (2011).

ՌԱԴԻՈՆԱԸԱԽԱԿԱՆԱՅԻՆ «ՄԱԳՆԻՍԱ-ԴԱՇՏԱՅԻՆ» SFCO ԶՈՆԴԻ ՄԻՋՈՑՈՎ  
ՏԱՐԲԵՐ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔՆԵՐԻ ՈՒ ՄԻՋԱՎԱՅՐԵՐԻ ԱՆՀՊՈՒՄ, ՀԵՌԱՀԱՐ,  
ՉՔԱՅՔԱՅՈՂ ՏԵՄԱԾՐՈՒՄ. ՏԵՄԱՆԵԼԻԱՑՄԱՆ ՆՈՐ ՏԵԽՆՈԼՈԳԻԱ

Ա.Ա. ԽԱՉՈՒՆՅ, Ս.Գ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Գ.Ս. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ս.Ա. ԽԱՉՈՒՆՅ

Քննարկվում է նոր դասի SFCO տվիչների (ռադիոհաճախականային «մագնիսա-դաշտային» զոնդերի) միջոցով տարբեր կառուցվածքների և միջավայրերի անհայտ, հեռահար, չքայքայող տեսածրաման հնարավորությունը: Ցույց է տրված դրանց կիրառման հեռանկարն ինչպես տեսածրվող առարկաների կառուցվածքային արատների բացահայտման, այնպես էլ օրգանիզմի հյուսվածքների և միջավայրի «in vivo» ուսումնասիրման համար:

NON-CONTACT, FAR-FIELD, NON-DESTRUCTIVE SCANNING OF VARIOUS  
STRUCTURES AND MEDIA BY RADIO-FREQUENCY ‘MAGNETIC FIELD’  
SFCO-PROBE – NEW TYPE OF VISUALIZATION TECHNOLOGY

A.S. KHACHUNTS, S.G. GEVORGYAN, G.S. GEVORGYAN, S.A. KHACHUNTS

The possibility of the use of a new class of SFCO sensors (radiofrequency ‘magnetic-field’ probes) for non-contact, far-field, nondestructive scanning of various structures and media is discussed. The perspective of their use both for detection of structural defects of the scanned objects and ‘in-vivo’ investigation of organism tissues and medium is demonstrated.

## **МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОННОГО ТРАНСПОРТА В КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ МАТРИЦЫ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛА С НАНОЧАСТИЦАМИ ГРАФИТА**

В.А. КУЗНЕЦОВ<sup>1,2,3\*</sup>, А.Н. ЛАВРОВ<sup>1</sup>, Б.Ч. ХОЛХОЕВ<sup>4</sup>, В.Г. МАКОТЧЕНКО<sup>1</sup>,  
Е.Н. ТКАЧЕВ<sup>1</sup>, В.Ф. БУРДУКОВСКИЙ<sup>4</sup>, А.И. РОМАНЕНКО<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>3</sup>Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

<sup>4</sup>Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ, Россия

\*e-mail: vitalii.a.kuznetsov@gmail.com

(Поступила в редакцию 18 сентября 2019 г.)

В работе приводятся результаты экспериментального исследования электронного транспорта в композиционных образцах на основе диэлектрической матрицы полибензимидазола с наночастицами графита в качестве проводящей фазы. На основании качественного анализа температурных зависимостей электросопротивления образцов с различной концентрацией частиц наполнителя установлено, что электронный транспорт главным образом осуществляется туннелированием между частицами проводящей фазы, при этом при низких температурах имеет место прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка.

### **1. Введение**

Интерес к исследованию электронных транспортных свойств композиционных материалов обусловлен в значительной мере тем, что понимание механизмов электронного транспорта в них может дать дополнительную информацию о морфологии и структуре таких материалов. Для создания электропроводящих композиционных материалов на основе полимерных диэлектрических матриц в последнее время хорошо зарекомендовали себя в качестве проводящих включений углеродные наноструктурированные материалы, такие как углеродные нанотрубки, графен, высокорасщепленные графиты, аморфный графит. В однофазных системах, состоящих из таких материалов, механизм электронного транспорта может иметь различный характер – от баллистического транспорта и обычной металлической проводимости до флуктуационно-индуцированного туннелирования, прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка и других механизмов [1]. В поликристаллических образцах и прессованных порошках наблюдается дополнительный вклад в электросопротивление материала от

контактного сопротивления, обусловленного возникающими между гранулами потенциальными барьерами. Параметры таких межгранульных контактов могут изменяться в процессе технологической обработки образцов, например, их отжига [2]. На поведение систем, состоящих из углеродных наночастиц, оказывает влияние наличие в них беспорядка [3, 4], причем увеличение степени беспорядка может приводить к изменению механизма проводимости. Так, в работе [5] продемонстрирован переход от механизма флуктуационно-индуцированной туннельной проводимости к туннельной прыжковой проводимости при изменении условий обработки образцов массивов одностенных углеродных нанотрубок. При включении диэлектрических прослоек между гранулами, например, в случае композитов, следует ожидать еще более существенные изменения электронных транспортных свойств. Следует отметить, что строгое описание наблюдаемых в эксперименте тех или иных механизмов электронного транспорта является возможным лишь в том случае, если объектом исследования является либо сплошная однородная среда, либо многофазная система с точно заданными пространственными характеристиками. В случае же реальных композиционных материалов применение соотношений, описывающих механизмы проводимости в сплошной однородной среде, к экспериментальным данным возможно лишь на качественном уровне, позволяя получить лишь качественное представление о механизме электронного транспорта.

Целью данной работы является изучение электронного транспорта в композитах на основе матрицы полибензимидазола с двумя различными наполнителями – графитовыми нанопластинами (ГНП) и малослойным графеном (МСГ), и получение информации об устройстве этих композитов как в плане реальной микроструктуры, так и в плане электронных свойств. С этой целью были проведены измерения и анализ температурных зависимостей сопротивления как композиционных образцов с различными концентрациями ГНП и МСГ, так и компонентов, использованных для получения композитов, по отдельности.

## 2. Образцы и методика измерения

В качестве матрицы был использован представитель полибензимидазолов – поли-2,2'-п-оксидифенилен-5,5'-бисдибензимидазолксид (ОПБИ). В качестве частиц проводящей фазы использовались ГНП и МСГ. По существу, данные наполнители являются наночастицами графита различной толщины – для МСГ характерная толщина частиц составляла порядка 3–4 нм, для ГНП – порядка 10 нм. Композиционные образцы были получены из дисперсий (здесь и далее под дисперсиями понимаются коллоидные системы) частиц наполнителей в 2-% растворе ОПБИ. Были исследованы серии образцов с концентрациями частиц наполнителей от 17 до 45% (масс.) для ГНП и от 0.25 до 2.00% (масс.) для МСГ.

Подробности синтеза ОПБИ, частиц ГНП и МСГ, а также композитов на их основе можно найти в работах [6–8]. Экспериментальные образцы представляли собой вырезанные из пленок композитов полоски размерами порядка  $1 \times 7 \text{ мм}^2$ , толщина образцов композитов была порядка 50 мкм. Температурные зависимости сопротивления композитов были измерены наряду с зависимостями для объемного образца МСГ, полученного прессованием пухообразного порошка МСГ в таблетку толщиной 0.12 мм при давлении порядка 0.5 ГПа. Электрические контакты к образцам выполнялись серебряной пастой Dotite D500. Измерение сопротивления осуществлялось с помощью четырехконтактного метода с использованием источника питания в режиме стабилизации напряжения.

### 3. Результаты и обсуждение

Температурные зависимости электросопротивления исследованных композитов и объемного образца МСГ, нормированные на значения при комнатной температуре, приведены на Рис. 1а. Объемный образец МСГ демонстрирует поведение сопротивления характерное для полуметаллического графита и различных углеродных структур [1, 9] (Рис. 1б). На вставке к Рис. 1б видно, что полученная зависимость спрямляется ниже 30 К в полулогарифмических координатах, что характерно для квантовых поправок к проводимости в углеродных структурах [10, 11]. Таким образом, частицы МСГ, которые использовались для создания композитов, по характеру электронного транспорта относятся к

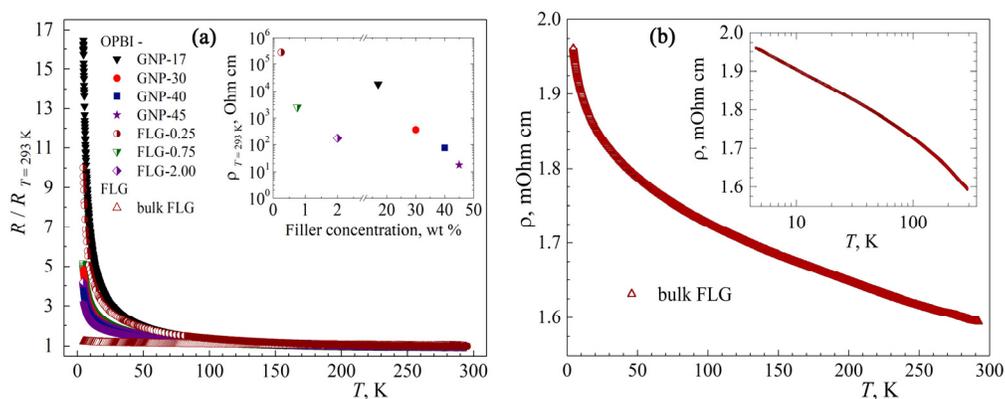


Рис.1. (а) Температурные зависимости электросопротивления, нормированного на значения при  $T = 293 \text{ К}$ , для композитов ОПБИ-МСГ-А (ОПБИ-FLG) и ОПБИ-ГНП-Б (ОПБИ-GNP) и объемного прессованного образца МСГ (FLG), где А и Б – массовые концентрации соответственно МСГ и ГНП, выраженные в %. На вставке приведены значения удельных сопротивлений композитов при комнатной температуре. (б) Температурная зависимость удельного сопротивления объемного образца МСГ; на вставке приведена эта же зависимость в полулогарифмическом масштабе.

полуметаллам. Для всех композиционных образцов электросопротивление растёт при понижении температуры сильнее, чем у чистого МСГ, однако видно, что этот рост в исследованном диапазоне температур, 4.2–295 К, все же относительно невелик (Рис. 1а). При этом, значения удельных сопротивлений композитов при комнатной температуре изменяются в зависимости от концентрации проводящей фазы более, чем на 3 порядка (вставка к Рис. 1а), и на 5–8 порядков превышают сопротивление объемного образца МСГ. Данное поведение весьма необычно: при очень большом удельном сопротивлении, которое может превышать  $10^5$  Ом×см при комнатной температуре, исследованные композиты сохраняют слабую температурную зависимость  $\rho(T)$ .

Исследуемые композиты представляют собой неупорядоченные частицы МСГ или ГНП, разделенные диэлектрическими прослойками полимера. В пользу этого говорит несколько факторов. Первое – это устойчивость дисперсий в течение длительного времени (месяц и более), что возможно только если частицы окружены раствором полимера. Соответственно, при высушивании полимер должен оставаться в промежутках между частицами. Второе – это отсутствие перколяции по проводящей фазе – удельные сопротивления композитов и образца МСГ отличаются более чем на 5–8 порядков, что невозможно объяснить без учета дополнительного вклада сопротивления диэлектрических прослоек. Более того, сопротивление композитов плавно меняется с концентрацией проводящей фазы, что исключает описание в терминах перколяционного перехода. В системах, где проводящие частицы разделены диэлектрическими прослойками, электронный транспорт может осуществляться надбарьерным прохождением носителей (имеются в виду потенциальные барьеры, образованные диэлектрическими прослойками) или туннелированием. Из зависимостей, приведенных на Рис. 2, можно заключить, что при любой температуре значения эффективной энергии активации  $\Delta_{\text{eff}} \approx d(\ln R)/d(1/T)$  меньше соответствующей температуры. Это означает, что если бы проводимость определялась только надбарьерным прохождением носителей, то за счет выполнения при любой температуре  $T > \Delta_{\text{eff}}$  термическая активация позволяла бы носителям заряда свободно преодолевать потенциальные барьеры. В таком случае сопротивление композитов ограничивалось бы сопротивлением частиц наполнителя и топологией перколяционной сетки, что не соответствует наблюдаемому поведению. Таким образом, можно заключить, что электронный транспорт осуществляется главным образом туннелированием между полуметаллическими частицами проводящей фазы через диэлектрические полимерные прослойки.

Увеличение сопротивления композитов при понижении температуры можно объяснить с точки зрения прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка. Поскольку частицы МСГ и ГНП являются наноразмерными частицами

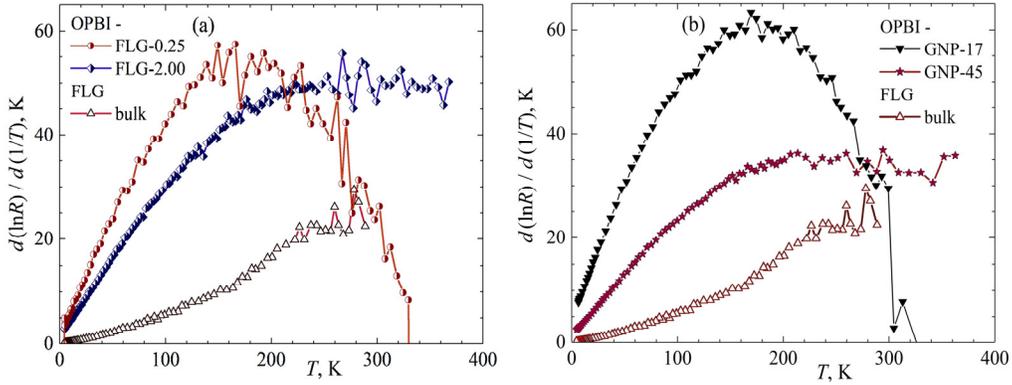


Рис.2. Температурная зависимость величины производной  $d(\ln R)/d(1/T)$  для экспериментальных данных, приведенных на Рис.1а для образцов композитов с минимальными и максимальными концентрациями проводящей фазы: (а) ОПБИ-МСГ (ОПБИ-FLG) и (б) ОПБИ-ГНП (ОПБИ-GNP). Для сравнения приведена зависимость, полученная для объемного образца МСГ (FLG).

полуметаллического графита, для которого характерна достаточно малая плотность состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$  (менее  $5 \times 10^{20} \text{ (эВ} \cdot \text{см}^3)^{-1}$  [10–14]), то следует ожидать, что спектр разрешенных состояний в таких частицах будет дискретным. Так, для частицы диаметром 200 нм и толщиной 4 нм расстояние между разрешенными состояниями при  $N(E_F) \sim 5 \times 10^{20} \text{ (эВ} \cdot \text{см}^3)^{-1}$  будет порядка 0.2 К. Вышеприведенная оценка для отдельной частицы дает при понижении

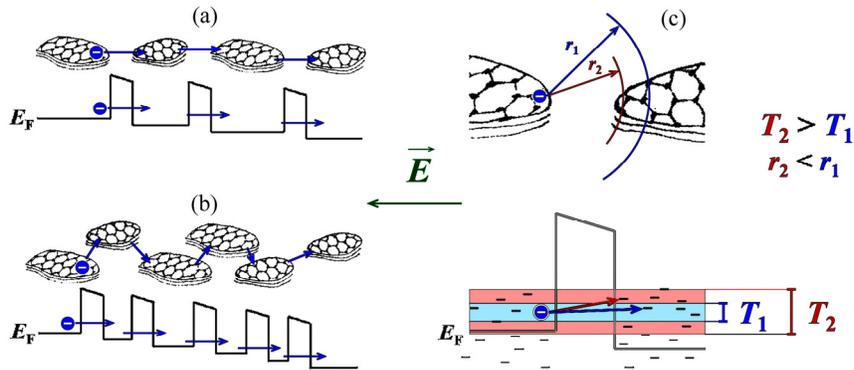


Рис.3. Иллюстрация прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка для композитов ОПБИ-МСГ и ОПБИ-ГНП: (а) и (б) – варианты образования цепочек проводящих частиц, разделенных полимерными прослойками, (с) – туннельный барьер. При достаточно высоких температурах носители заряда туннелируют на расстояние толщины диэлектрической полимерной прослойки. При понижении температуры имеет место прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка; длина прыжков увеличивается при понижении температуры.

температуры от 300 до 4.2 К уменьшение количества состояний на единицу  $k_B T$  ( $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура) от  $\sim 10^3$  до  $\sim 10$ . При значении энергии Ферми в графите порядка сотых эВ [11, 14–16] и заведомого наличия в частицах ГНП и МСГ дефектов, следует ожидать локализации носителей заряда. Соответственно, электронный транспорт будет осуществляться прыжками между различными по энергии локализованными состояниями, причем при понижении температуры будет уменьшаться количество доступных по энергии состояний в системе. Схематически такой механизм электронного транспорта в области туннельного контакта, образованного двумя частицами наполнителя, разделенными диэлектрической прослойкой, показан на Рис. 3. Фактически, данный механизм является прыжковой проводимостью с переменной длиной прыжка.

Из Рис. 4а следует, что для всех композитов ниже 15 К наблюдается зависимость сопротивления, близкая к  $R \propto \exp[T^{-1/2}]$ , которая может быть описана, например, в рамках теории Эфроса-Шкловского [17], предсказывающей зависимость:

$$\rho = \rho_0 \cdot \exp[T_{ES}/T]^{1/2}, \quad (1)$$

где  $\rho_0$  имеет слабую зависимость от температуры,  $T_{ES} = C_{ES}\alpha^{-3}/k_B N(E_F)$ ,  $C_{ES} = (2.8/4\pi)$ ,  $\alpha$  – длина, на которой амплитуда волновой функции спадает в  $e$  раз,  $k_B$  – постоянная Больцмана.

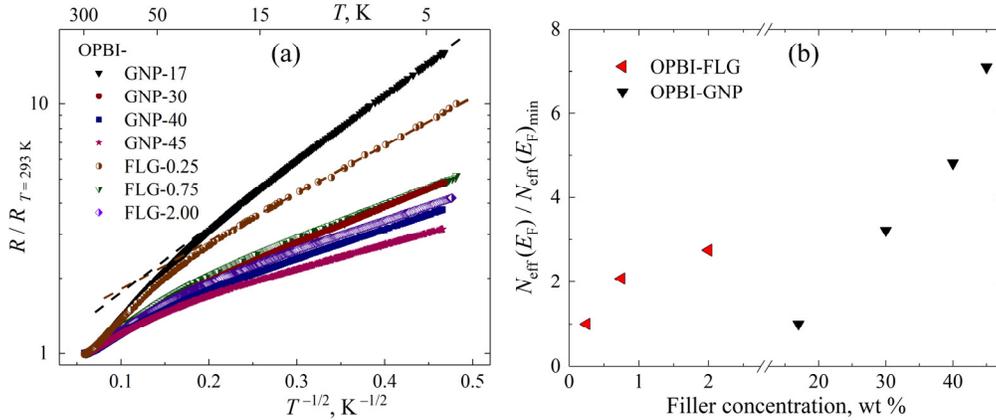


Рис.4. (а) Температурные зависимости электросопротивления, нормированного на значение при  $T = 293$  К, композитов ОПБИ-МСГ (ОПБИ-FLG) и ОПБИ-ГНП (ОПБИ-GNP) в координатах прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка. Пунктирные прямые иллюстрируют линейные зависимости в области низких температур. (б) Зависимость эффективной плотности состояний на уровне Ферми  $N_{\text{eff}}(E_F)$ , нормированной на  $N_{\text{eff}}(E_F)_{\text{min}}$  для образцов с меньшей концентрацией МСГ и ГНП в композитах –  $N_{\text{eff}}(E_F)_{\text{min}}$ , от концентрации проводящей фазы в композитах. Значения  $N_{\text{eff}}(E_F)$  оценивались из выражения (1) по углу наклона зависимостей на Рис. 4а (прямые линии ниже  $T = 15$  К).

Для качественного описания экспериментальных данных были оценены изменения значений эффективной плотности состояний на уровне Ферми  $N_{\text{eff}}(E_F)$  при увеличении концентрации проводящей фазы (Рис. 4b). Здесь стоит отметить, что на Рис. 3с приведено схематическое изображение туннельного контакта, и электронный транспорт наиболее вероятно осуществляется в области туннельных контактов, представляющих собой частицы, находящиеся друг над другом с некоторой площадью перекрытия (Рис. 3b), а не только друг против друга, как это показано на Рис. 3а и Рис. 3с. Наблюдаемое увеличение  $N_{\text{eff}}(E_F)$ , таким образом, может быть объяснено увеличением площади перекрытия частиц в области туннельных контактов при увеличении концентрации проводящей фазы, что приводит к увеличению количества доступных для туннелирования состояний.

#### 4. Заключение

Изучены температурные зависимости электросопротивления композитов на основе полибензимидазола с наночастицами графита в качестве частиц проводящей фазы. На основе качественного анализа полученных экспериментальных данных показано, что электронный транспорт в композитах осуществляется главным образом туннелированием между частицами наполнителя через диэлектрические прослойки. Информация об установленном механизме электронного транспорта в исследуемых композитах может быть востребована для дальнейшего поиска практических применений данных материалов, а также с точки зрения интерпретации наблюдаемых эффектов изменения сопротивления композитов под действием внешних факторов, таких как температура, механические напряжения, влажность воздуха и др.

Работа выполнена в рамках государственных заданий ИНХ СО РАН в области фундаментальных научных исследований (исследование электрофизических свойств новых функциональных материалов) и БИП СО РАН (получение функциональных полимерных композитов), при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Новосибирской области в рамках научного проекта № 19-42-543018 (получение малослойного графена и композитов на основе полибензимидазола, измерение их электрофизических характеристик).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **A.B. Kaiser, V. Skakalova.** Chem. Soc. Rev, **40**, 3786 (2011).
2. **S. Ravi, A.B. Kaiser, C.W. Bumby.** Chemical Physics Letters, **496**, 80 (2010).
3. **M. Shiraishi, M. Ata.** Synthetic Metals, **128**, 235 (2002).
4. **T.M. Barnes, J.L. Blackburn, J. van de Lagemaat, T.J. Coutts, M.J. Heben.** ACS NANO, **2**, 1968 (2008).

5. **V. Skakalova, A.B. Kaiser, U. Dettlaff, K. Arstila, A.V. Krashennnikov, J. Keinonen, S. Roth.** *Physica Status Solidi B*, **245**, 2280 (2008).
6. **B.Ch. Kholkhoev, E.N. Gorenskaya, S.A. Bal'zhinov, I.A. Farion, G.N. Batorova, A.V. Nomoev, P.S. Timashev, B.R. Radnaev, R.K. Chailakhyan, V.E. Fedorov, V.F. Burdukovskii.** *Russian Journal of Applied Chemistry*, **89**, 780 (2016).
7. **V.G. Makotchenko, E.D. Grayfer, A.S. Nazarov, S.-J. Kim, V.E. Fedorov.** *Carbon*, **49**, 3233 (2011).
8. **V.A. Kuznetsov, B.Ch. Kholkhoev, V.G. Makotchenko, A.N. Lavrov, Ye.N. Gorenskaya, A.S. Berdinsky, V.F. Burdukovskii, A.I. Romanenko, V.Ye. Fedorov.** *Nanoindustry*, **12**, 48 (2019).
9. **E.N. Tkachev, T.I. Buryakov, V.L. Kuznetsov, S.I. Moseenkov, I.N. Mazov, S.I. Popkov, K.A. Shaikhutdinov.** *J. Exp. Theor. Phys.*, **116**, 860 (2013).
10. **H. Gerischer, R. McIntyre, D. Scherson, W. Storck.** *Journal of Physical Chemistry*, **91**, 1930 (1987).
11. **J.W. McClure.** *Physical Review*, **108**, 612 (1957).
12. **R. Ahuja, S. Auluck, O. Eriksson, B. Johansson.** *Journal of Physics-Condensed Matter*, **9**, 9845 (1997).
13. **J.R. Dahn, J.N. Reimers, A.K. Sleight, T. Tiedje.** *Physical Rev. B*, **45**, 3773 (1992).
14. **R.C. Tatar, S. Rabii.** *Physical Review B*, **25**, 4126 (1982).
15. **J.W. McClure.** *IBM Journal of Research and Development*, **8**, 255 (1964).
16. **E.J. Mele, J.J. Ritsko.** *Physical Review Letters*, **43**, 68 (1979).
17. **B.I. Shklovskii, A.L. Efros.** *Electronic Properties of Doped Semiconductors.* Berlin, Heidelberg. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1984.

ELECTRON TRANSPORT MECHANISM IN COMPOSITES BASED ON  
POLYBENZIMIDAZOLE MATRIX WITH GRAPHITE NANOPARTICLES

V.A. KUZNETSOV, A.N. LAVROV, B.CH. KHOLKHOEV, V.G. MAKOTCHENKO,  
E.N. TKACHEV, V.F. BURDUKOVSKII, A.I. ROMANENKO

In this paper we present an experimental study of the electron transport in composite samples based on an insulating matrix of polybenzimidazole with graphite nanoparticles as conducting filler. Based on a qualitative analysis of the temperature dependences of electrical resistance obtained for the samples with different filler concentrations, it was established that the electron transport occurred by tunneling between conducting filler particles, with the variable-range hopping conduction taking place at low temperatures.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ ГЕНЕРАЦИИ УДАРНОЙ ЗВУКОВОЙ ВОЛНЫ В ГАЗОГЕНЕРАТОРНЫХ СТАНЦИЯХ

А.Ж. ХАЧАТРЯН<sup>1</sup>, В.Н. АГАБЕКЯН<sup>2</sup>, А.С. АКОПЯН<sup>2\*</sup>, Д.О. МОСОЯН<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный Политехнический Университет Армении, Ереван, Армения

<sup>2</sup>Институт прикладных проблем физики НАН Армении, Ереван, Армения

\*e-mail: aleksandr.akopjan@rambler.ru

(Поступила в редакцию 28 августа 2019 г.)

Проведено исследование физических процессов, протекающих при генерации ударной звуковой волны, осуществляемой на выходе сопла газогенераторной станции при выбросе в атмосферу со сверхзвуковой скоростью газовой смеси, образовавшейся в камере при сгорании газа. Осуществлено исследование спектральных характеристик возбужденной ударной звуковой волны и проведены соответствующие расчеты их зависимостей от высоты распространения волны. Рассчитаны зависимости интенсивностей полученных звуковых волн от частоты. Определены уровни интенсивностей воздействия звуковых волн на облака в зависимости от высоты их расположения. Полученные значения поверхностных плотностей энергии возбужденных звуковых волн на высотах 500 м, 750 м и 1000 м равны, соответственно, 0.258 Дж/м<sup>2</sup>, 0.115 Дж/м<sup>2</sup>, 0.064 Дж/м<sup>2</sup>, из чего следует, что воздействия данных волн на градоопасные облака могут быть ощутимыми лишь на высотах порядка 500 м.

### 1. Введение

Борьба с градовыми явлениями, наносящими большой ущерб сельскому хозяйству, флоре и фауне, имеет серьезное экономическое значение для многих регионов мира. Для разрешения этой проблемы необходимо решить задачу воздействия на градоопасные облака для регулирования их естественного хода развития [1,2]. Особенность воздействия на облака заключается в том, что приходится иметь дело с большими объемами в несколько десятков кубических километров. Через границы облаков происходит интенсивный обмен массой и энергией с окружающей средой. Энергетика процессов образования градоопасных облаков столь велика, что прямое энергетическое воздействие на них практически невозможно [1], поэтому методы предотвращения градовых явлений должны быть основаны на поиске и использовании динамических методов воздействия на механизмы формирования облаков с тем, чтобы изменить

протекание физических процессов в направлении разрушения облака, небольшим активным физическим, химическим или механическим воздействием, используя энергию неустойчивости атмосферы. Научной основой технологий воздействия на облака является изменение естественного хода процессов в градообразуемых очагах облаков путем реализации их фазовой и коллоидальной неустойчивости [3], для чего необходимо найти такое звено в цепи развития облака, воздействие на которое предотвратило бы формирование градовых образований и не привело бы к изменению экологической ситуации на соответствующей территории.

Апробировано множество различных подходов к воздействию на градоопасные облака, различающихся между собой моделями описания облаков, способами их распознавания, физическими принципами воздействия и способами и техническими средствами реализации активного воздействия на них. В зависимости от регионов и местных условий применяются различные методы борьбы с градовыми явлениями: авиационный, артиллерийский, ракетный и наземно-генераторный [4, 5].

В последнее время в различных странах мира для борьбы с градовыми явлениями получили наибольшее применение газогенераторные станции (ГГС) [6–9] использующие для воздействия на градоопасные облака генерированные ГГС ударные звуковые волны. Однако, до настоящего времени еще не осуществлена оценка степени воздействия звуковых волн на облака. В связи с этим, количественная оценка воздействия сгенерированной ГГС звуковой волны на градоопасные облака является актуальной задачей для оценки эффективности применения ГГС.

## **2. Определение и расчет характеристик звуковой волны создаваемой ГГС**

Принцип действия ГГС заключается в возбуждении ими ударной звуковой волны (УЗВ), воздействующей на очаги градообразований в облаках [6, 7]. УЗВ возбуждается при выходе в атмосферу со сверхзвуковой скоростью из сопла ГГС газовой смеси, образуемой при сгорании в камере газов. При выходе из сопла поток газа сжимая встречный воздух образует область сжатого воздуха, движущуюся вертикально вверх и возбуждающей при своем продвижении УЗВ. При распространении УЗВ происходит механическое возвратно-поступательное движение молекул, сопровождаемое процессом сжатия и расширения воздуха, приводящее к коагуляции паров воды в облаках и соответствующему ускорению осадкообразования в областях будущих градообразований развивающихся градоопасных облаков [10].

Для разгона потока сгоревших газов до сверхзвуковой скорости в ГГС используется сопло Лавала, представляющее собой трубу с конической поверх-

ностью переменного сечения, состоящую из сужающейся и выходной расширяющейся частей. В сужающейся части скорость потока газов увеличивается от начального значения до скорости звука в горловине. В расширяющейся же части наблюдается дальнейшее увеличение скорости потока [11].

Если энергию, выделяемую при сгорании газа в камере ГГС взять равной  $2 \times 10^6$  Дж [12], то часть ее, преобразуемая в кинетическую энергию выходящего из сопла газа, равна  $1.4 \times 10^6$  Дж., если КПД сопла Лавалья  $\sim 70\%$ . На основании выражения  $E_{\text{kin}} = mV^2/2$ , учитывая, что  $m = 0.65$  кг [12] получим скорость выхода газов в атмосферу  $V = 2000$  м/с.

Подсчитаем значение высоты  $h$ , на которой ударная волна преобразуется в звуковую, т.е. на которой скорость передвижения УЗВ спадет до скорости звука. Рассмотрим энергетическое уравнение, описывающее движение потока газа, выходящего из сопла ГГС, предполагая, что он распространяется только в вертикальном направлении. Пренебрегая потерями, можно считать, что энергия выходящего из сопла газа  $E$  расходуется на поднятие объема воздуха, ограниченного телесным углом сопла, на высоту  $h$  для преодоления сил упругости, возникающих при сжатии встречного на пути потока газа воздуха и сообщения ему определенной скорости движения  $V$ . На основании закона сохранения энергии можно записать:

$$E = \frac{m(h)V^2}{2} + m(h)gh + P_0 h^3 \Delta\Omega, \quad (1)$$

где  $m(h)$  – значение массы воздуха данного объема на высоте  $h$ ,  $P_0$  – давление внутри перемещаемого слоя воздуха. Беря значения  $V = 350$  м/с,  $E = 1.4 \cdot 10^6$  Дж,  $P_0 = 130$  атм [13],  $\Delta\Omega = 1/36$  стереорадиан и рассчитав  $m(h)$  по формуле  $m(h) = \rho \Delta\Omega h^3 / 3$ , получим значение высоты равное 7.5 м. На данной высоте рассчитанные значения составляющих уравнения (1) следующие - энергии затрачиваемой на сжатие воздуха,  $0.238 \times 10^6$  Дж. (17 % энергии сгорания), - энергии, расходуемой на поднятие вверх воздуха,  $0.14 \times 10^5$  Дж. (1% энергии сгорания), и внутренней энергии поднимаемого объема воздуха  $1.148 \times 10^6$  Дж. (82% энергии сгорания).

Как известно, динамика систем с изменяющейся массой описывается на основании уравнения Мещерского [13], имеющего следующий вид для нашего случая:

$$\frac{d}{dt}[m(t)v(t)] = -m(t)g - P_0 h^2(t) \Delta\Omega, \quad (2)$$

где

$$m(t) = \rho \frac{\Delta\Omega}{3} h^3(t).$$

Дополняя его законом сохранения массы

$$\frac{dm(t)}{dt} = \frac{\rho \Delta \Omega}{3} \left[ \int_0^t v(\tau) d\tau \right]^3, \quad (3)$$

получим полную систему дифференциальных уравнений, определяющих временные зависимости массы  $m(t)$  и скорости  $u(t)$  движения слоя сжатого воздуха. Решая численными методами уравнения (2) и (3) получим для времени, в течении которого скорость ударной волны падает до звуковой, значение  $\tau = 6 \times 10^{-3}$  с. Для слоя сжатого воздуха в данном промежутке времени получаем соответствующие значения для массы воздуха  $m(t) = 3.75$  кг и толщины слоя 0.08 м.

Основываясь на законах газовой динамики [11, 13] и пренебрегая действием силы тяжести на массу поднимаемого воздуха, рассмотрим движение элементарного объёма слоя воздуха толщиной  $dh$ , плотностью  $\rho(h, t)$  и скоростью  $v(h, t)$  в момент времени движения  $t$ . Для этого случая можно записать следующие уравнения:

- закона сохранения массы

$$h^2 \frac{\partial \rho(h, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial t} [\rho(h, t) v(h, t) h^2] = 0, \quad (4)$$

- закона сохранения импульса

$$h^2 \frac{\partial v(h, t) \rho(h, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial h} [h^2 (p(h, t) + \rho(h, t) v^2(h, t))] = 0, \quad (5)$$

- закона сохранения энергии

$$h^2 \frac{\partial}{\partial t} \left[ \rho(h, t) e(h, t) + \frac{\rho(h, t) v^2(h, t)}{2} \right] + \frac{\partial}{\partial h} \left[ h^2 \left( \rho(h, t) \left( e(h, t) + \frac{v^2(h, t)}{2} \right) + p(h, t) v(h, t) \right) \right] = 0, \quad (6)$$

где  $e(h, t)$  – внутренняя энергия данного элемента.

Общее решение дифференциальных уравнений (4)–(6) будет иметь вид

$$P = \frac{A_1}{h} f_1(h - vt) + \frac{A_2}{h} f_2(h + vt), \quad (7)$$

где  $f_1, f_2$  – произвольные функции, а  $A_1, A_2$  – произвольные постоянные.

Предполагая, что процесс деформации (сжатия и расширения) воздуха носит адиабатический характер, можно записать уравнение, описывающее движение звуковой волны, в виде

$$\frac{\partial^2 P}{\partial t^2} - v^2 \left( \frac{\partial^2 P}{\partial h^2} + \frac{2}{h} \frac{\partial P}{\partial h} \right) = 0, \quad (8)$$

где величина  $P = (P_0 - p_{\text{atm}})$  – избыточное давление ( $p_{\text{atm}}$  – атмосферное давление на уровне моря), а  $v$  – скорость звука, равная 350 м/с. Замена переменной  $P$  в (8) на переменную  $P \cdot h$ , преобразует данное уравнение в волновое уравнение Даламбера:

$$\frac{\partial^2 \psi(h, t)}{\partial t^2} - v^2 \frac{\partial^2 \psi(h, t)}{\partial h^2} = 0. \quad (9)$$

Ограничиваясь рассмотрением только расходящихся волн и представив функцию  $\Psi(h, t)$  в виде  $\Psi(h, t) = P(h, t)h$ , уравнение второго порядка (9) можно привести к уравнению

$$\frac{\partial \psi(h, t)}{\partial t} - v \frac{\partial \psi(h, t)}{\partial h} = 0. \quad (10)$$

Данное волновое уравнение может быть решено на основе начального условия  $\Psi(h, 0) = \Psi_0(h)$ , которое для исследуемой задачи можно представить в виде

$$\begin{aligned} \psi_0(h) &= p_{\text{atm}} h, & \text{при } h < 7.5 \text{ м и } h > (7.5 + 0.08) \text{ м} \\ \psi_0(h) &= 130 p_{\text{atm}} h, & \text{при } 7.5 \text{ м} < h < (7.5 + 0.08) \text{ м.} \end{aligned}$$

Легко увидеть, что решением (10) является функция начального условия  $\Psi_0(h)$ , с заменой переменной  $h$  на  $(h - vt)$ , т.е.

$$\psi(h, t) = \psi_0(h - vt). \quad (11)$$

Поэтому в зависимости от высоты давление в сжатом слое воздуха убывает по гиперболическому закону при неизменной толщине слоя. Данное утверждение означает, что на всех высотах время существования звуковой волны  $\Delta t = 0.08 \text{ м} / 350 \text{ м/с}$  имеет постоянное значение равное  $2.3 \times 10^{-4} \text{ с}$ .

На основании (10), избыточное давление  $P$  в сжатом слое воздуха в момент достижения его высоты  $h$  можно представить в виде

$$P = \frac{\bar{P}}{h}, \quad (12)$$

где  $\bar{p} = 130 p_{\text{atm}}$ ,  $\bar{h} = 7.5 \text{ м}$ .

Исходя из (10) и с учетом начального условия, давление звуковой волны можно представить в виде Фурье интеграла для гармонических сферических волн

$$P(h, t) = \frac{2\bar{P} \cdot \bar{h}}{\pi h} \int_0^\infty \frac{\sin[\omega \Delta t / 2]}{\omega} \cos[\omega(t - h / v)] d\omega. \quad (13)$$

Здесь подынтегральная функция  $\sin[\omega \Delta t / 2] / \omega$  определяет собой спектр звуковой волны,  $\omega = 2\pi f$  – круговая частота колебания. На основании (13) распределение плотностей давления волн по частотам можно представить в виде

$$P_{\omega} = \frac{2\bar{P} \cdot \bar{h}}{\pi h} \cdot \frac{\sin[\omega\Delta t / 2]}{\omega}, \quad (14)$$

где выражение  $P_{\omega}d\omega$  представляет собой величину давления, создаваемого волнами в диапазоне частот  $d\omega$ . На рис.1 приводится рассчитанная согласно (14) зависимость  $P_{\omega}$  от частоты для различных значений высот  $h$  (500 м, 750 м, 1000 м). Согласно рис.1, значение давления УЗВ по абсолютной величине в зависимости от частоты волн вначале уменьшается. При частотах же выше 10000 Гц оно быстро затухает стремясь к нулю.

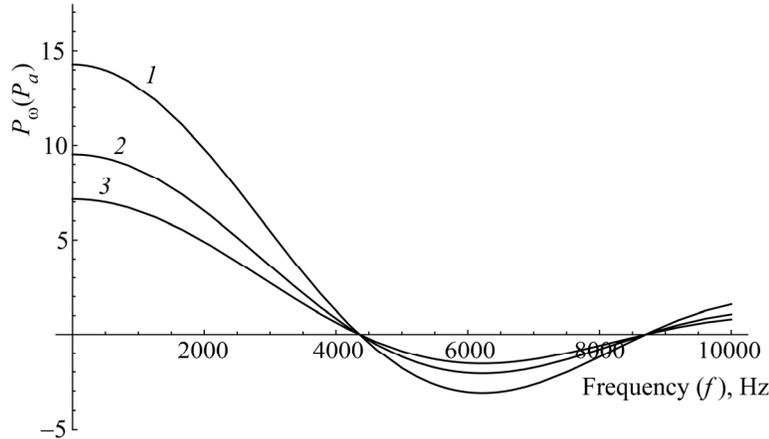


Рис.1. Спектральная зависимость давления УЗВ (1 –  $h = 500$  м, 2 –  $h = 750$  м, 3 –  $h = 1000$  м).

Как видно из рис.1, в различных областях частотного спектра давление УЗВ может принимать как положительные, так и отрицательные значения, т.е. звуковые волны в определенном частотном диапазоне сжимают, а в другом разжимают воздух.

Для гармонической звуковой волны значение интенсивности от частоты определяется, как

$$I_{\omega}(h) = \frac{P_{\omega}^2}{\rho v}. \quad (15)$$

На основании (14) и (15) нами были рассчитаны зависимости интенсивностей звуковой волны по частоте (рис.2) на разных высотах (500 м, 750 м, 1000 м). Как видно из рис.2, основная часть интенсивности звуковой волны сосредоточена в диапазоне до 2000 Гц.

Для оценки уровня интенсивности УЗВ воспользуемся формулой

$$L = 10 \cdot \lg(I / I_0), \quad (16)$$

где  $I_0 = 10^{-12}$  Вт/м<sup>2</sup> – уровень интенсивности звукового порога слышимости на частоте 1000 Гц.

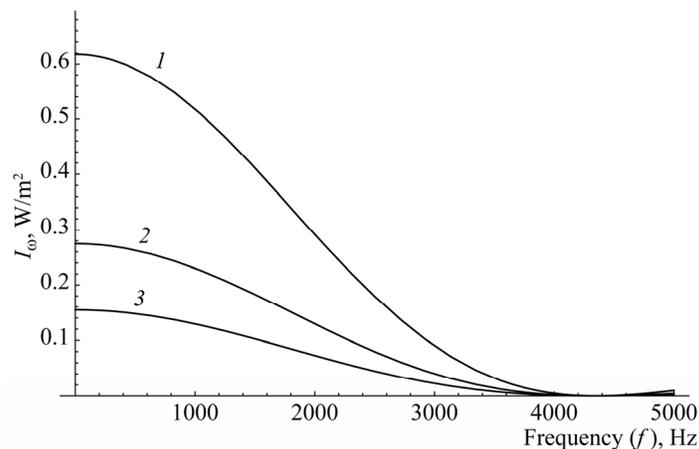


Рис.2. Зависимость интенсивностей УЗВ от частоты (1 –  $h=500$  м, 2 –  $h=750$  м, 3 –  $h=1000$  м).

Для рассматриваемых значений высот (500 м, 750 м, 1000 м) рассчитанные зависимости величины  $L$  от частоты приведены на рис.3.

Общую (интегральную) интенсивность УЗВ можно определить, как

$$I(h) = \int_0^{\omega} I_{\omega}(h) d\omega. \quad (17)$$

На основании (14) и (15) легко получить зависимость интенсивности УЗВ от высоты как

$$I(h) = 2.8 \cdot 10^8 / h^2. \quad (18)$$

Согласно (18), значения интенсивностей УЗВ спадают по высоте и равны  $I(500 \text{ м}) = 1120 \text{ Вт/м}^2$ ,  $I(750 \text{ м}) = 500 \text{ Вт/м}^2$ ,  $I(1000 \text{ м}) = 280 \text{ Вт/м}^2$ .

Учитывая, что продолжительность звуковой волны равна  $2.3 \times 10^{-4}$  с,

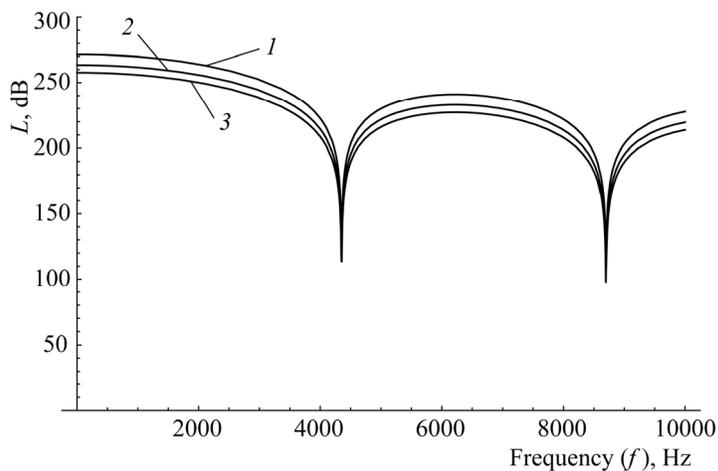


Рис.3. Зависимость уровня интенсивностей УЗВ от частоты (1 –  $h=500$  м, 2 –  $h=750$  м, 3 –  $h=1000$  м).

можно определить количество энергии, переносимое УЗВ на квадратный метр, как  $\Delta E(h) = I(h)\Delta t$ :  $\Delta E(500 \text{ м}) = 0.258 \text{ Дж/м}^2$ ,  $\Delta E(750 \text{ м}) = 0.115 \text{ Дж/м}^2$ ,  $\Delta E(1000 \text{ м}) = 0.064 \text{ Дж/м}^2$ .

### 3. Заключение

Звуковые волны, возбуждаемые газогенераторными станциями, могут влиять на физические процессы в градоопасных облаках находящихся на расстояниях 500 м, 750 м и 1000 м от поверхности земли. Полученные значения поверхностных плотностей энергии данных волн равны  $0.258 \text{ Дж/м}^2$ ,  $0.115 \text{ Дж/м}^2$ ,  $0.064 \text{ Дж/м}^2$ , что соответственно вполне достаточно для возбуждения физических процессов в них, поскольку, как показано в [10, 17], воздействие акустических полей с интенсивностью звука в  $17 \text{ Вт/м}^2$  и более при непрерывном воздействии в течении 6 сек. активизирует коагалиционные процессы, при которых наблюдается тенденция к сдвигу максимума микроструктуры капель в облаках в сторону формирования больших капель, приводящих к формированию дождевых условий.

Для подтверждения полученных в работе результатов необходимо проведение соответствующих экспериментов по измерению интенсивностей УЗВ сгенерированных ГГС на разных высотах и последующим сравнением их с расчетными данными.

**КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ:** Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

**ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ:** А.Ж. Хачатрян проводил теоретические расчеты. В.Н. Агабекян и А.С. Акопян участвовали в написании текста статьи. Д.О. Мосоян участвовал в оформлении статьи.

### ЛИТЕРАТУРА

1. **А.М. Боровиков, И.И. Гайворонский и др.** Физика облаков. Ленинград. Гидрометеиздат, 1961, 456 с.
2. **А. Деннис.** Изменение погоды засевом облаков. Москва. Мир. 1983, 272 с.
3. **Л.Г. Качурин.** Физические основы воздействия на атмосферные процессы. Экспериментальная физика атмосферы. Л., Гидрометеиздат. 1990, 462 с.
4. **А.М. Абшаев, М.Т. Абшаев, М.В. Барекова, А.М. Малкарова.** Руководство по организации и проведению противоградовых работ. Нальчик. Печатный двор, 2014, 500 с.
5. **Г.К. Сулаквелидзе.** Ливневые осадки и град. Л., Гидрометеиздат. 1967, 412 с.
6. **А.А. Варданян, Г.А. Галечян, В.Г. Перепелкин, И.П. Чунчужов.** Журнал технической физики, **81**(10), 144 (2011).
7. **С.Р. Овсепян.** Противоградовая станция. Евразийский патент N 016788. Int.Cl.A01G 15/00, 2012.

8. **U.Dr. Hermes, R. Sanchez.** Analisis sobre el ruido generado por las explosiones de los canones antigranizo. Instituto de Astronomia y Meteorologia Universidad de Guadalajara MEXICO. 2006.
9. **F.S. Escobar, MA.E. Escobar.** Ruiz. Sistema de proteccion contra granizo. GEO Servicios Argentina. 2002.
10. **Т.В. Тулайкова, А.В. Мищенко, С.Р. Амирова.** Акустические дожди. М. Физматкнига, 2010, 142с.
11. **А.И. Никифоров.** Термодинамика и теплопередача: Учебное пособие. Часть II. Основы газовой динамики ГТД. Университет ГА СПб. 2014, 158с.
12. **А.Ж. Хачатрян, Г.Г. Суренян, А.В. Хосцян, В.Н. Агабекян, А.С. Акопян, Д.О. Мосоян.** Вестник науки и образования. Часть 1. **57(3),7** (2019).
13. **Я.Б. Зельдович.** Теория ударных волн и введение в газодинамику. М. Мир, 1966, 688с.
14. **Г.К. Сулаквелидзе, Н.Ш. Бибилашвили, В.Ф. Лапчева.** Образование осадков и воздействие на градовые процессы. Л. Гидрометеиздат. 1965, 203с.
15. **Х.М Калов, Р.Х. Калов.** Физические основы, методы и средства активных воздействий на грозо-градовые облака и туманы. Нальчик, 2010, 297с.
16. **Б.Д. Мейсон.** Физика облаков. Л. Гимиз. 1961, 544с.
17. **M.P. Foster, J.C. Paflam.** J. Geophysics Research. **93**, N D1,747(1988).

INVESTIGATIONS OF PHYSICAL PROCESSES GOING DURING THE  
GENERATION OF A SHOCK SOUND WAVE  
IN GAS-GENERATOR STATIONS

A.Zh. KHACHATRIAN, V.N. AGABEKYAN, A.S. HAKOBYAN, D.O. MOSOYAN

A study was made of the physical processes occurring during the generation of a shock wave carried out at the outlet of a nozzle of a gas-generator station, when emitted into the atmosphere, at a supersonic velocity of the gas mixture formed in the chamber during gas combustion. Investigations of the spectral characteristics of an excited shock sound wave was made as well as the corresponding calculations of its height of wave propagation dependences were carried out. The dependences of the intensities of obtained sound waves on the frequency were calculated. The intensity levels of the action of sound waves on the clouds were determined depending on the height of their location. The obtained values of the surface energy densities of the excited sound waves at heights of 500 m, 750 m and 1000 m are 0.258 J/m<sup>2</sup>, 0.115 J/m<sup>2</sup>, 0.064 J/m<sup>2</sup> respectively. In results, effects of these waves on hail clouds can be noticeable only at altitudes of the order of 500 m.

## РЕНТГЕНОВСКИЙ ДИНАМИЧЕСКИЙ ДИФРАКЦИОННЫЙ АНАЛОГ ЭФФЕКТА ТАЛЬБОТА В СЛУЧАЕ ПАДАЮЩЕЙ ВОЛНЫ С КОНЕЧНЫМ ФРОНТОМ

М.К. БАЛЯН

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

e-mail: mbalyan@ysu.am

(Поступила в редакцию 1 апреля 2019 г.)

Исследован рентгеновский динамический дифракционный эффект Тальбота в идеальных кристаллах. Эффект проанализирован для случая падающей волны с конечным фронтом. Выявлены особенности эффекта, найдены выражения для глубины Тальбота и для точной глубины Тальбота. Результаты сравнены с полученными ранее результатами в дифрагированном пучке в случае бесконечного фронта падающей волны.

### 1. Введение

Экспериментальные и теоретические исследования эффекта Тальбота в свободном пространстве проводились в оптике [1–8] и в рентгеновской оптике [9–13].

Эффект Тальбота, как известно, заключается в том (см., например, [5–7]), что при некотором одномерном периодическом распределении  $T(x) = T(x + D)$  с периодом  $D$  амплитуды монохроматической волны вдоль оси  $Ox$ , лежащей наперед заданной плоскости, при последующем распространении волны в перпендикулярном к плоскости направлении в свободном пространстве, значение амплитуды периодически повторяется на кратному расстоянию Тальбота  $z_T$  расстояниях  $z = lz_T$  ( $l = 1, 2, \dots$ ), где  $z_T$  дается выражением [7]

$$z_T = 2D^2/\lambda. \quad (1)$$

Здесь  $\lambda$  – длина волны излучения. Выражение (1) справедливо при условии  $D \gg \lambda$ . Когда период становится порядка длины волны, пользуются точным выражением, данным Рэлеем [2]

$$z_T = \lambda / \left(1 - \sqrt{1 - \lambda^2/D^2}\right). \quad (2)$$

Следует также сказать, что на расстояниях  $z = (2l + 1)z_T / 2$  ( $l = 0, 1, 2, \dots$ ) получается первоначальное распределение амплитуды, смещенное на  $D/2$  вдоль оси  $Ox$ . Этот же эффект имеет место для рентгеновских волн, распространяющихся в

свободном пространстве [9–13].

Однако в работе [14] показано, что аналог эффекта Тальбота имеет место внутри совершенного кристалла при двухволновой брэгговской динамической дифракции рентгеновских волн. В упомянутой работе эффект был исследован для случая падающей волны с бесконечным фронтом.

В данной работе, в продолжение работы [14], эффект Тальбота исследуется в дифрагированном пучке в случае падающей волны с конечным фронтом. Полученные результаты сравниваются с результатами проведенных ранее исследований динамического дифракционного эффекта Тальбота в случае падающей волны с бесконечным фронтом.

## 2. Основные формулы

Схема дифракции показана на рис.1. Рентгеновский пучок с волновым вектором  $\mathbf{K}_0^i$  и единичной амплитудой, проходя через объект с периодическим комплексным амплитудным коэффициентом пропускания  $T(x) = T(x + D)$ , падает на входную поверхность совершенного кристалла под углом  $\theta^i$  по отношению к атомным отражающим плоскостям RP, перпендикулярным к входной поверхности кристалла. Этот угол близок к углу Брэгга  $\theta$  для вектора дифракции  $\mathbf{h}$ , и в кристалле возникают прошедшая и дифрагированная волны. Ось Ox выбранной системы координат антипараллельна вектору дифракции  $\mathbf{h}$  для данного отражения. Ось Oz перпендикулярна к входной поверхности, а ось Oy перпендикулярна к плоскости дифракции xz.

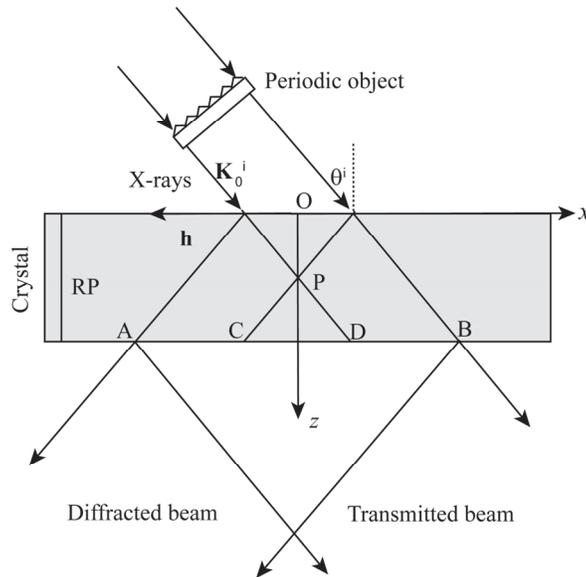


Рис.1. Схема рентгеновского динамического дифракционного эффекта Тальбота. На пути падающего пучка находится объект с периодическим комплексным амплитудным коэффициентом пропускания.

Нахождение амплитуды дифрагированной волны проведем для случая падающей волны с плоскопараллельным конечным фронтом в пределах от  $-a$  до  $a$ . Разложим в ряд Фурье амплитудный коэффициент пропускания

$$T(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} A_n \exp\left(2\pi i n \frac{x}{D}\right), \quad (3)$$

$$A_n = \frac{1}{D} \int_{-D/2}^{D/2} T(x) \exp\left(-2\pi i n \frac{x}{D}\right) dx, \quad (4)$$

и используем функцию Грина динамической задачи дифракции [15–17]. Таким способом для амплитуды  $\sigma$ -поляризованной дифрагированной волны получим

$$E_h(x, z) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} A_n \int_{\max(x-z \tan \theta, -a)}^{\min(x+z \tan \theta, a)} G(x-x', z) \exp\left(2\pi i n \frac{x'}{D}\right) \exp(ikx' \cos \theta \Delta \theta) dx', \quad (5)$$

где функция Грина

$$G(x, z) = \frac{ik\chi_h}{4 \sin \theta} \exp\left(ik \frac{\chi_0 z}{2 \cos \theta}\right) J_0\left(\frac{\pi \cot \theta}{\Lambda} \sqrt{z^2 \tan^2 \theta - x^2}\right) H(z \tan \theta - |x|), \quad (6)$$

а  $\chi_0 = \chi_{0r} + i\chi_{0i}$ ,  $\chi_h = \chi_{hr} + i\chi_{hi}$  и  $\chi_{\bar{h}} = \chi_{\bar{h}r} + i\chi_{\bar{h}i}$  – Фурье коэффициенты поляризуемости кристалла для векторов дифракции  $0$ ,  $\mathbf{h}$  и  $\bar{\mathbf{h}}$  соответственно (индексы «г» и «i» относятся к действительной и мнимой частям поляризуемости кристалла, соответственно),  $\Delta \theta = \theta^i - \theta$  – отклонение от точного условия Брэгга,  $\Lambda = \lambda \cos \theta / \sqrt{\chi_h \chi_{\bar{h}}}$  ( $\Lambda_r = \text{Re } \Lambda$  есть экстинкционная длина),  $k = 2\pi / \lambda$ ,  $J_0$  – функция Бесселя нулевого порядка,  $H$  – ступенчатая функция Хевисайда. До точки пересечения характеристик в точке P (рис. 1), внутри треугольной области, реализуется плосковолновое решение

$$E_h(x, z) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} A_n \int_{x-z \tan \theta}^{x+z \tan \theta} G(x-x', z) \exp\left(2\pi i n \frac{x'}{D}\right) \exp(ikx' \cos \theta \Delta \theta) dx', \quad (7)$$

которое было проанализировано в работе [14]. Ниже точки пересечения P, внутри треугольника с основанием CD, решение, согласно (5), будет

$$E_h(x, z) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} A_n \int_{-a}^a G(x-x', z) \exp\left(2\pi i n \frac{x'}{D}\right) \exp(ikx' \cos \theta \Delta \theta) dx' = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} A_n E_{hn}. \quad (8)$$

### 3. Поведение дифрагированного поля в области ограниченного пучка

Нашей целью будет исследование эффекта в дифрагированном пучке в областях AC, CD и DB. Дифрагированное поле в этих областях дается решением (5). В частности, в треугольной области с основанием CD ниже точки P (см. рис. 1) решение дается выражением (8). В рассматриваемых областях интеграл можно вычислить численно. Для приближенного, аналитического рассмотрения

вопроса, рассмотрим глубины  $z \gg \Lambda_r$  и точки наблюдения, где  $|x - x'| < z \tan \theta$ . Дальнейший приближенный анализ проведем для области CD. Такой же анализ применим в областях AC и DB в участках, примыкающих к точкам C и D. В силу условия  $z \gg \Lambda_r$  имеем  $\pi c \tan \theta \left| \sqrt{z^2 \tan^2 \theta - (x - x')^2} / \Lambda \right| \gg 1$ , и можно пользоваться асимптотическим выражением для функции Бесселя [18]

$$J_0(\xi) \approx \sqrt{\frac{2}{\pi \xi}} \cos\left(\xi - \frac{\pi}{4}\right). \quad (9)$$

После этих приближений для области CD находим

$$E_{hn} = \frac{ik\chi_h A_n}{4 \sin \theta} \exp\left(ik \frac{\chi_0 z}{2 \cos \theta}\right) \sqrt{\frac{2\Lambda}{\pi^2 \cot \theta}} \int_{-a}^a \frac{1}{[z^2 \tan^2 \theta - (x - x')^2]^{1/4}} \times \cos\left(\frac{\pi \cot \theta \sqrt{z^2 \tan^2 \theta - (x - x')^2}}{\Lambda} - \frac{\pi}{4}\right) \exp\left(2\pi i n \frac{x'}{D}\right) \exp(ikx' \cos \theta \Delta \theta) dx'. \quad (10)$$

Используя формулу  $\cos \xi = [\exp(i\xi) + \exp(-i\xi)] / 2$ , и с точки зрения эффекта исследовав важный случай  $\Delta \theta = 0$ , (10) можно представить в виде

$$E_{hn} = \tilde{E}_{hn+} + \tilde{E}_{hn-}, \quad (11)$$

где

$$\begin{aligned} \tilde{E}_{hn+} &= \frac{A_n}{2} \sqrt{\frac{\chi_h}{\chi_{\bar{h}}}} \exp\left(ik \frac{\chi_0 z}{2 \cos \theta}\right) \frac{e^{i \frac{\pi z}{\Lambda_r} \Omega_{nr}} e^{\frac{\pi z}{\Lambda_r} \frac{\Lambda_i}{\Omega_{nr}}}}{\Omega_{nr}} \exp\left(2\pi i n \frac{x}{D}\right), \\ \tilde{E}_{hn-} &= -\frac{A_n}{2} \sqrt{\frac{\chi_h}{\chi_{\bar{h}}}} \exp\left(ik \frac{\chi_0 z}{2 \cos \theta}\right) \frac{e^{-i \frac{\pi z}{\Lambda} \Omega_{nr}} e^{-\frac{\pi z}{\Lambda_r} \frac{\Lambda_i}{\Omega_{nr}}}}{\Omega_{nr}} \exp\left(2\pi i n \frac{x}{D}\right), \end{aligned} \quad (12)$$

$p_{nr} = 2n\Lambda_r \tan \theta / D$  и  $\Omega_{nr} = \sqrt{1 + p_{nr}^2}$ . Интегралы в (10) содержат быстро осциллирующие экспоненты, и приближенные значения интегралов получены методом стационарной фазы [19]. Подставляя (11) в (8), имеем

$$E_h = i \sqrt{\frac{\chi_h}{\chi_{\bar{h}}}} \exp\left(ik \frac{\chi_0 z}{2 \cos \theta}\right) \sum_{n=-N}^N (E_{hn+} + E_{hn-}) A_n \exp\left(2\pi i n \frac{x}{D}\right), \quad (13)$$

где

$$E_{hn+} = \frac{1}{2} \frac{e^{i \frac{\pi z}{\Lambda_r} \Omega_{nr}} e^{\frac{\pi z}{\Lambda_r} \frac{\Lambda_i}{\Omega_{nr}}}}{\Omega_{nr}}, \quad E_{hn-} = -\frac{1}{2} \frac{e^{-i \frac{\pi z}{\Lambda_r} \Omega_{nr}} e^{-\frac{\pi z}{\Lambda_r} \frac{\Lambda_i}{\Omega_{nr}}}}{\Omega_{nr}}. \quad (14)$$

В (13) сумма простирается от некоторого минимального номера до некоторого максимального  $N$ . Это связано с тем, что полученная формула приближенная и верна только для таких гармоник, стационарные точки которых лежат внутри интервала интегрирования. Гармоники, стационарные точки которых лежат вне

интервала интегрирования, дают ничтожный вклад в сумму и ими можно пренебречь. В остальном формула (13) такая же, как и полученная в плосковолновой, вышележащей от точки  $P$ , треугольной области. Поведение поля в этой области подробно исследовалось в работе [14]. Таким образом, представление поля ниже точки  $P$ , в треугольной области  $z \tan \theta > a$ , до некоторой глубины приблизительно имеет такой же вид, как в плосковолновой области.

#### 4. Эффект Тальбота в области ограниченного пучка

Проведем анализ эффекта Тальбота по формуле (13) в области ниже точки  $P$  (рис. 1). Во первых, заметим, что амплитуда (13) дифрагированной волны в рамках сделанных приближений оказалась периодической от координаты  $x$  функцией с тем же периодом  $D$ , что и начальное распределение  $T(x)$ . Вопрос в том, в какой мере и на каких глубинах эта периодическая функция совпадет с начальным распределением  $T(x)$ . В обычной оптике такие расстояния можно найти. Но в случае брэгговской дифракции, если отвлечься от множителей перед суммой в (13), нахождение таких глубин требует дополнительного рассмотрения. Коэффициенты Фурье  $A_n$  первоначального распределения заменяются на  $A_n(E_{hn+} + E_{hn-})$ , где первое слагаемое соответствует одной ветви дисперсионной поверхности, а второе – другой. Если для некоторой глубины,  $E_{hn+} + E_{hn-}$  примет одно и то же значение независимо от номера  $n$ , то эту величину можно вынести из-под знака суммы и таким образом получить начальное распределение с точностью коэффициента отражения. Но согласно (14), множители  $e^{\pm i\pi z(\Lambda_i/\Lambda_r)/(\Lambda_r\Omega_{nr})} / \Omega_{nr}$ , не являясь периодическими функциями  $z$ , не могут повторять одно и то же значение независимо от  $n$  ни на какой глубине. Что же касается множителей  $\exp(\pm i\pi z\Omega_{nr} / \Lambda_r)$ , то такая возможность есть, так как они являются периодическими функциями  $z$ . Следуя методу Рэлея [2], рассмотрим гармоники до  $|n|=1$  включительно, считая, что ряд Фурье быстро сходится. Тогда, если на некоторой глубине  $z_{Td}^{cr}$  разность фаз между нулевой и первыми гармониками будет  $2\pi$ , т.е.

$$\pi \frac{z_{Td}^{cr}}{\Lambda_r} \sqrt{1 + 4 \left( \frac{\Lambda_r \tan \theta}{D} \right)^2} - \pi \frac{z_{Td}^{cr}}{\Lambda_r} = 2\pi, \quad (15)$$

то для гармоник с номерами  $-1, 0$  и  $1$  эти экспоненты примут одно и то же значение независимо от номера, и их можно будет вынести из-под знака суммы. Из-за этого, максимумы и минимумы первоначальной периодической функции останутся на своих местах, так как между гармониками нет дополнительной фазовой разности, но из-за неосциллирующих множителей, зависящих от номера гармоники, первоначальное распределение будет повторяться приближенно. Из (15) нетрудно найти

$$z_{\text{Td}}^{\text{cr}} = \frac{2\Lambda_r}{\sqrt{1 + 4\left(\frac{\Lambda_r \tan \theta}{D}\right)^2} - 1}. \quad (16)$$

Эта глубина Тальбота аналог расстоянию (2) обычной (небрэгговской) оптики. Если же

$$2\Lambda_r \tan \theta < D, \quad (17)$$

то из (16), обозначая приближенное значение глубины Тальбота через  $z_{\text{Td}}$ , получаем

$$z_{\text{Td}} = z_{\text{Td}}^{\text{cr}} \approx \frac{D^2}{\Lambda_r \tan^2 \theta}. \quad (18)$$

Глубина (18) – аналог расстояния Тальбота (1), известное из обычной оптики [7].

Если для глубин  $z = lz_{\text{Td}}$  ( $l = 2, 3, \dots$ ) выполнены условия применения метода стационарной фазы, то и на этих глубинах повторяется первоначальное распределение (то же верно и для глубин  $z = lz_{\text{Td}}^{\text{cr}}$  ( $l = 2, 3, \dots$ )). Если для глубин  $z = (2l + 1)z_{\text{Td}} / 2$  ( $l = 0, 1, 2, \dots$ ) выполнены условия применения метода стационарной фазы, то на таких глубинах начальное распределение повторяется со смещением  $D/2$  вдоль оси  $Ox$ .

Следует еще сказать, что так как для  $\pi$ -поляризации  $\Lambda_{\pi} = \Lambda_r / \cos 2\theta$ , то глубина Тальбота в случае брэгговской дифракции, в противовес обычной оптике, зависит от поляризации.

Эти результаты совпадают с результатами, полученными в работе [14] в треугольной области выше точки  $P$  (плосковолновая область).

## 5. Примеры динамического дифракционного эффекта Тальбота в ограниченном пучке

Для иллюстрации выше полученных результатов, в качестве примера, рассмотрим отражение Si(220) для излучения  $\text{MoK}\alpha$  ( $\lambda = 0.71 \text{ \AA}$ ,  $\theta = 10.63^\circ$ ),  $\sigma$ -поляризация. Для кремния  $\chi_{0r} = -3.162 \cdot 10^{-6}$ ,  $\chi_{0i} = 0.165 \cdot 10^{-7}$ ,  $\chi_{hr} = \chi_{\bar{h}r} = -1.901 \cdot 10^{-6}$ ,  $\chi_{hi} = \chi_{\bar{h}i} = 0.159 \cdot 10^{-7}$  [15]. Соответственно имеем,  $\Lambda_r = 36.6 \text{ мкм}$  и  $\Lambda_r \tan \theta = 6.9 \text{ мкм}$ . Отклонение от точного условия Брэгга  $\Delta\theta = 0$ . В качестве периодического объекта возьмем объект с ограниченным Фурье спектром – косинусоидальную решетку. В этом случае

$$T(x) = \frac{1 + \cos(2\pi x/D)}{2}, \quad (19)$$

$A_0 = 0.5$ ,  $A_{\pm 1} = 0.25$  и  $A_n = 0$  для  $|n| > 1$ .

Выберем период объекта и размер пучка таким образом, чтобы удовлетворять условиям применения метода стационарной фазы на глубине  $z = z_{\text{Td}}$ .

Оценки показывают, что можно выбрать  $D = 4\Lambda_r \tan \theta \approx 28$  мкм. В этом случае  $z_{Td} \approx 609$  мкм,  $z_{Td}^{ct} = 643$  мкм. Размер пучка выберем  $a = 100$  мкм, что составляет примерно  $3.5D$ . Согласно оценкам, условие применения метода стационарной фазы соблюдается в области размером примерно  $3D$  около точки  $x = 0$ . На рис.2а, по всей ширине области дифракции АВ (рис.1) показано распределение интенсивности  $|E_h(x, z_{Td})|^2$  дифрагированного пучка на глубине  $z_{Td}$ , а на рис.2б оно сравнивается с первоначальным распределением интенсивности  $T^2(x)$ . Распределение интенсивности получено численным интегрированием, используя точное выражение для амплитуды (8). Видно, что, как и предсказывалось аналитическим рассмотрением, в области размером  $3D$  около точки  $x = 0$  начальное распределение восстанавливается с учетом коэффициентов отражения и поглощения.

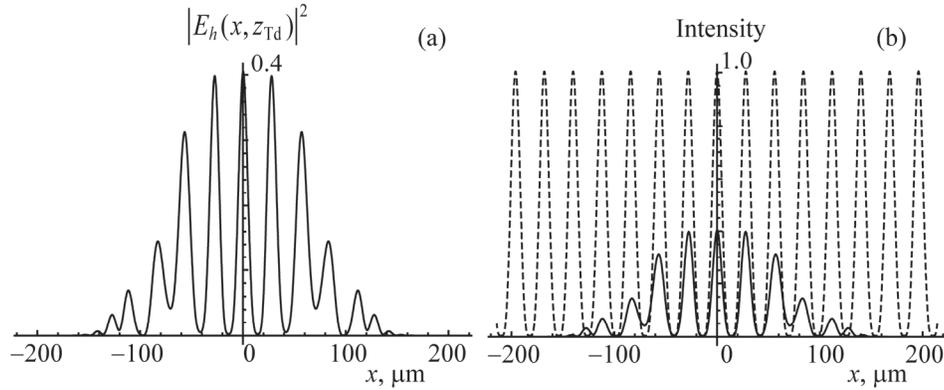


Рис.2. Динамический дифракционный эффект Тальбота. Период объекта  $D = 28$  мкм. (а) Распределение интенсивности  $|E_h(x, z_{Td})|^2$ , численный расчет по точной формуле (8). (б) Сравнение начального распределения  $T^2(x)$  (пунктир) с  $|E_h(x, z_{Td})|^2$  (сплошная кривая).

В качестве второго примера рассмотрим распределение интенсивности на глубине  $3z_{Td} / 2 = 913$  мкм. Опять же, исходя из условий применимости метода стационарной фазы, в этом случае выбираем  $D = 4\Lambda_r \tan \theta \approx 28$  мкм,  $a = 5.5D = 154$  мкм. Оценки показывают, что размер области применения метода стационарной фазы составит примерно  $5D$  около точки  $x = 0$ .

На рис.3а, по всей ширине области дифракции АВ (рис.1), показано распределение интенсивности  $|E_h(x, z_{Td})|^2$  дифрагированного пучка на глубине  $3z_{Td} / 2$ , а на рис.3б оно сравнивается с первоначальным распределением интенсивности  $T^2(x)$ . Распределение интенсивности получено на основе численного интегрирования точного выражения для амплитуды (8). Видно, что, как и предсказывалось аналитическим рассмотрением, в области размером  $5D$  около точки  $x = 0$  начальное распределение восстанавливается со смещением на  $D/2$  с учетом коэффициентов отражения и поглощения.

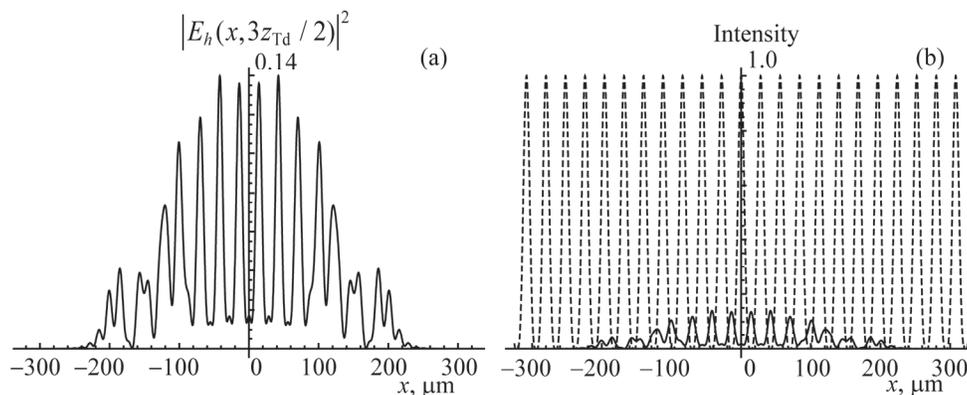


Рис.3. Динамический дифракционный эффект Тальбота. Период объекта  $D = 28$  кмк. (а) Распределение интенсивности  $|E_h(x, 3z_{Td}/2)|^2$ , численный расчет по точной формуле (8). (б) Сравнение начального распределения  $T^2(x)$  (пунктир) с  $|E_h(x, 3z_{Td}/2)|^2$  (сплошная кривая).

## 6. Заключение

Проведен анализ рентгеновского динамического дифракционного эффекта Тальбота в дифрагированном пучке в случае падающей плоскопараллельной монохроматической волны с конечным размером фронта. Найдены выражения для глубины Тальбота и точной глубины Тальбота. Эти выражения совпадают с соответствующими выражениями случая бесконечного фронта падающей волны. В отличие от эффекта Тальбота в свободном пространстве, глубина Тальбота зависит от поляризации падающего излучения. Кроме того, за счет многократных отражений от отражающих атомных плоскостей внутри кристалла, динамически-дифракционное расстояние Тальбота в  $10^5 \div 10^6$  раз меньше, чем для эффекта Тальбота в свободном пространстве для той же длины волны излучения, что очень важно с точки зрения эксперимента и прикладных задач.

Показано, что для наблюдения эффекта Тальбота необходимо соблюдать некоторые требования, которые детально анализируются. На глубинах, кратные глубины Тальбота, начальное распределение повторяется с учетом коэффициента отражения и поглощения, а на глубинах нечетно кратных половины глубины Тальбота, первоначальное распределение повторяется со смещением на половины периода периодического объекта. Сравнив результаты эффекта Тальбота в области, где играет роль конечность фронта падающей волны со случаем эффекта Тальбота в области, где не играет роли конечность фронта падающей волны, можно сказать, что условия получения эффекта с учетом конечности фронта значительно жесткие. Кроме того, в этой области в краях картины первоначальное распределение значительно теряет контрастность из-за конечности

фронта волны и плохого выполнения условий применения метода стационарной фазы. Таким образом, эксперименты лучше проводить в области, где конечность фронта волны не играет роли.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **H.F. Talbot**. *Phil. Mag.*, **9**, 401 (1836).
2. **Lord Rayleigh**, *Phil. Mag.*, **11**, 196 (1881).
3. **R.F. Edgar**. *Optica Acta*, **16**, 281 (1969).
4. **G.P. Guigay**. *Optica Acta*, **18**, 677 (1971).
5. **M.V. Berry, S. Klein**. *Journal of Modern Optics*, **43**, 2139 (1996).
6. **M.V. Berry, E. Bodenschatz**. *Journal of Modern Optics*, **46**, 349 (1999).
7. **W. Case, M. Tomandl, S. Deachapunya, M. Arndt**. *Optics Express*, **17**, 20966 (2009).
8. **M. Kim, T. Scharf, C. Menzel, C. Rockstuhl, H. Herzig**. *Optics Express*, **21**, 1287 (2013).
9. **P. Cloetens, J.P. Guigay, S. De Martino, J. Baruchel, M. Schlenker**. *Optics Letters*, **22**, 1059 (1997).
10. **A. Momose, K. Shinya, K. Ichiro, H. Yoshitaka, T. Kengo, S. Yoshio**. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, L866 (2003).
11. **A. Momose, Y. Wataru, M. Hirohide, T. Yoshihiro**. *Optics Express*, **17**, 12540 (2009).
12. **V.G. Kohn**. *Journal of Surface Investigation*, **10**, 698 (2016).
13. **V.G. Kohn**. *J. Synchrotron Rad.*, **25**, 425 (2018).
14. **M.K. Balyan**. *Journal of Optics*, **21**, (2019) <https://doi.org/10.1088/2040-8986/ab1409>.
15. **A. Authier**. *Dynamical theory of X-ray diffraction*, Oxford, Oxford University Press, 2001.
16. **З.Г. Пинскер**. *Рентгеновская кристаллооптика*, Москва, Наука, 1982.
17. **И.Ш. Слободетский, Ф.Н. Чуховский**. *Кристаллография*, **15**, 1101 (1970).
18. **M. Abramowitz, I.A. Stegun**. *Handbook of mathematical functions*, Washington, National bureau of standards, 1964.
19. **Ю. Сидоров, М. Федорюк, М. Шабунин**. *Лекции по теории функций комплексного переменного*, Москва, Наука, 1989.

#### X-RAY DYNAMICAL DIFFRACTION TALBOT EFFECT IN THE CASE OF THE INCIDENT WAVE WITH RESTRICTED WAVE FRONT

M.K. BALYAN

X-ray dynamical diffraction Talbot effect is investigated in perfect crystals. The effect is investigated for an incident wave with a restricted wave front. The peculiarities of the effect are revealed, the expressions for the Talbot distance and for the exact Talbot distance are obtained. The results are compared with the results, obtained for the case of a wave with the infinite wave front, in the diffracted beam, previously.

## ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПЕРЕХОДОВ МЕТАЛЛ– ДНК–МЕТАЛЛ ДЛЯ СЕКВЕНИРОВАНИЯ ДНК

Л.Ф. ГАСПАРЯН<sup>1,2</sup>, И.А. МАЗО<sup>3</sup>, В.В. СИМОНЯН<sup>2</sup>, Ф.В. ГАСПАРЯН<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

<sup>2</sup>DNA-HIVE LLC 15313 Diamond Cove Terrace, Rockville, MD 20850, U.S.A.

<sup>3</sup>Argentys Informatics, LLC, 12 South Summit Avenue, Gaithersburg, MD 20877, USA

\*e-mail: fgaspar@ysu.am

(Поступила в редакцию 14 мая 2019 г.)

Рассмотрен процесс секвенирования ДНК в твердотельных нанопорах. Проведено теоретическое моделирование ионного, термоионного и туннельных токов для нанопор с золотыми электродами, находящихся в водном растворе. Показано, что как ионный, так и термоионный токи на несколько порядков слабее, чем прямой туннельный ток, который достигает нескольких сотен нА. Различия между значениями прямых туннельных токов для четырех нуклеотидов ДНК, а также для пар нуклеотидов GC и TA, являются значительными, что позволяет легко идентифицировать каждый нуклеотид ДНК. Анализируется также поведение дифференциальной квантовой проводимости соответствующих молекулярных переходов. Построены гистограммы для туннельных токов и проводимостей для четырех нуклеотидов ДНК и пар нуклеотидов GC и TA.

### 1. Введение

Со времени открытия структуры двойной спирали дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК) [1] исследования в области ДНК сенсоров значительно расширились. Биосенсоры, особенно ДНК-биосенсоры, используются для изучения явлений, связанных с ДНК. Процесс секвенирования ДНК представляет собой точное определение количества и распределения нуклеотидов (А-аденин, Т-тимин, С-цитозин и G-гуанин) в молекулах ДНК. Улучшение скорости секвенирования ДНК оказывает сильное влияние на комплексные исследования генома. Геномная информация имеет множество применений: безопасность (идентификация ДНК, обнаружение патогенов), страхование (индивидуальная политика, оценка риска), биотехнология (микробиологическая инженерия, ГМО, животноводство, сельское хозяйство), здравоохранение (диагностика, профилактика заболеваний, генная терапия, вакцины), защита и эволюционная биология. Эволюция платформ секвенирования ДНК первого, второго, третьего и четвертого поколений и вопросы их применения подробно описаны в [2–6].

Известны следующие методы секвенирования ДНК: базовое секвениро-

вание ДНК (метод Сангера – обрыв цепи [7]; метод Максама-Гилберта – химическое обрывание [8]); Передовой метод секвенирования методом дробовика [9]; Секвенирование следующего поколения (метод секвенирования ‘Illumina’ [10]; метод пиросеквенирования [11]); Секвенирование твердотельными (и биологическими) нанопорами [12].

В соответствии с различными типами сигналов методы обнаружения ДНК бывают электрического обнаружения и оптического считывания. Методы электрического обнаружения для секвенирования ДНК на основе нанопор следующие: метод на основе блокады ионного тока [7,13,14]; метод на основе туннельного тока [15–17]; метод, основанный на изменении емкости [18,19]; метод, основанный на изменении электрического потенциала [20,21].

В дальнейшем наше внимание будет сосредоточено на последнем твердотельном методе секвенирования твердотельными нанопорами на основе туннельного тока.

Толщина твердотельной нанопоры ограничивает разрешение измерений тока, проходящего через пору. Разрешение может быть улучшено за счет обнаружения ДНК оснований (нуклеотидов) в поперечном направлении и, в частности, путем измерения тока туннелирования электронов через молекулу ДНК с использованием электродов, которые разделены небольшим зазором. Эта идея была впервые предложена в 2005 году [22,23]. Развивались различные механизмы обнаружения с использованием поперечных электродов. Нанозлектроды из золота толщиной менее 2 нм, изготовленные методом механически управляемых разрывных переходов (МСВJ), впервые использовались для обнаружения отдельных нуклеотидов в дистиллированной воде [24]. Показано, что транспорт электронов происходит путем туннелирования через нуклеотиды, когда отдельные основания ДНК захватываются концами нанопор. Регистрировались характерные импульсы тока. Авторы обнаружили значительные различия между проводимостями нуклеотидов ДНК. Это открыло путь к дифференциации отдельных нуклеотидов с изменением тока порядка 10 пА. В [25,26] сообщалось о секвенировании нескольких олигомеров ДНК и микро-РНК (рибонуклеиновые кислоты) методом туннельных токов. Для считывания нуклеотидов в [27] применяется слоистый туннельный переход. В [28,29] методом МСВJ исследованы профили проводимость-время ДНК/РНК-олигомеров. Основываясь на разнице в профилях проводимости и времени, авторы определили последовательность базовых типов в олигонуклеотиде. В [29] была разработана новая nanoархитектура для контроля скорости перемещения отдельных молекул ДНК с помощью электроосмотического потока. В предлагаемом устройстве электрофоретические эффекты притягивают отрицательно заряженные молекулы ДНК вниз через нанопоры. Когда нуклеотидные молекулы проходят между нанозлектродами, туннельный ток через молекулы увеличивается по сравнению с током в случае

отсутствия молекулы.

Для исследования электронных свойств отдельных нуклеотидов и цепей ДНК для электродов используются такие материалы, как Au [24], Pt [30] и углерод [31].

Анализируя литературу, можно отметить, что экспериментальные данные подтверждают осуществимость метода обнаружения ДНК молекулы на основе туннельного тока. Для реального применения метода туннельного тока необходимо преодолеть следующие проблемы: молекула ДНК должна быть специально расположена и ориентирована; скорость перемещения молекулы ДНК должна быть достаточно медленной; необходимы более экономичные и эффективные методы изготовления нанопор. В целом, необходимы корректные теоретические и экспериментальные исследования, включающие факторы, которые влияют на туннельный ток и методы контроля.

В данной статье представлены результаты теоретического моделирования механизма переноса электронов в молекулярных переходах металл–нуклеотид ДНК–металл. Проанализированы все случаи ДНК четырех оснований (А, Т, С и G) и двух пар оснований GC и TA. Представлен анализ термоионного и туннельного токов и дифференциальной квантовой проводимости соответствующих молекулярных переходов. Расчеты проводятся с целью создания теоретической платформы для идентификации каждого ДНК-нуклеотида и базовых групп и секвенирования ДНК молекул.

## 2. Ионный, термоионный и туннельные токи

Напомним, что секвенирование ДНК проводится в водном растворе (электrolите), содержащей молекулы ДНК. В отличие от других известных методов, ниже в роли информационного сигнала рассматривается туннельный ток. Основная идея предложенного метода секвенирования заключается в предположении, что изменение в величинах туннельных токов молекулярных переходов сильно коррелируется с химической природой, архитектурой и ориентацией нуклеотида, находящегося в нанопоре. Туннелирование имеет значительные преимущества перед тока миионной блокады. Заметим, что в режиме работы ИВС размеры (диаметр) нанопор уменьшаются из-за связывания некоторых ионов ( $H^+$ ,  $OH^-$  и других) со свободными связями электродного материала (в нашем случае золота) и осаждения нейтральных атомов на поверхности электрода. Поры будут сужаться. Изменение (флуктуация) диаметра пор может играть существенную роль в формировании токовых шумов. Тогда следующие молекулы ДНК не имеют возможности пройти через поры. Для режима туннельного тока такая проблема отсутствует. Следовательно, постоянное значение размеров пор при туннельном механизме токопрохождения может привести к снижению уровня шума и

увеличению отношения сигнал/шум.

Импульсное напряжение смещения, приложенное к металлическим электродам нанопоры, находящейся в измерительной ячейке, индуцирует импульсный туннельный ток через пору. Частота приложенного напряжения

$$f = [2\pi(t_r + d_0 / v)]^{-1},$$

где  $t_r$  – время прохождения нуклеотида через пору,  $d_0$  – расстояние между нуклеотидами в ДНК,  $v$  – скорость вертикального движения ДНК молекулы.

Движущиеся к поре заряженные молекулы ДНК под электрофоретической силой будут входить в пору и поочередности каждый нуклеотид будет формировать молекулярный переход с электродами. В зависимости от типа нуклеотида туннельный ток будет разным. Величина тока и очередность его колебаний предоставит соответствующую информацию о последовательности нуклеотидов в молекуле ДНК, т.е о ее архитектуре. Сигналы туннельных токов специфичны из-за различных химических и электронных структур четырех различных оснований ДНК. Проходящие через пору нуклеотиды модулируют потенциальный барьер между двумя электродами, что приводит к туннельному току.

Механизм тунnelирования очень чувствителен к ориентации атомов и их

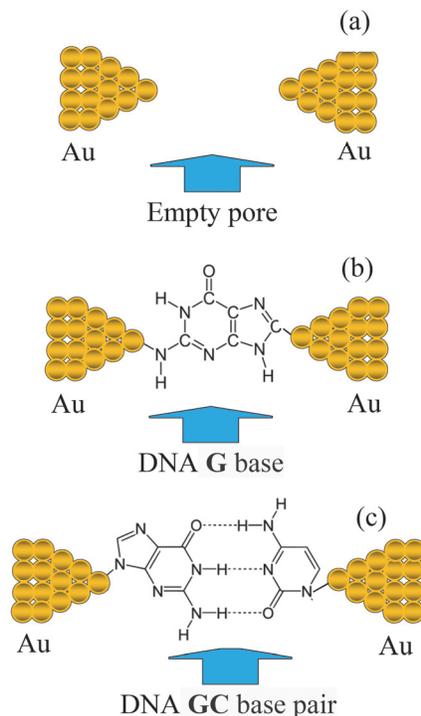


Рис.1. Пустая пора (a), молекулярные переходы Au–G ДНК–Au (b) и Au–GC ДНК–Au (c).

орбит. Можно сделать так, чтобы отдельные молекулы перемещались между электродами достаточно медленно, чтобы каждый нуклеотид проводил достаточно времени.

Ниже представлены результаты теоретического анализа ионного, термоионного и туннельных токов, проходящих через наноразмерные золотые электроды, изготовленные методом МСВЖ. Для иллюстрации на рис.1 показаны пустые поры (a) и занятые поры: молекулярные переходы Au – G ДНК – Au (b) и Au – GCДНК – Au (c). На рис.2 приведена схема энергетической зонной диаграммы перехода Au – нуклеотид – Au.

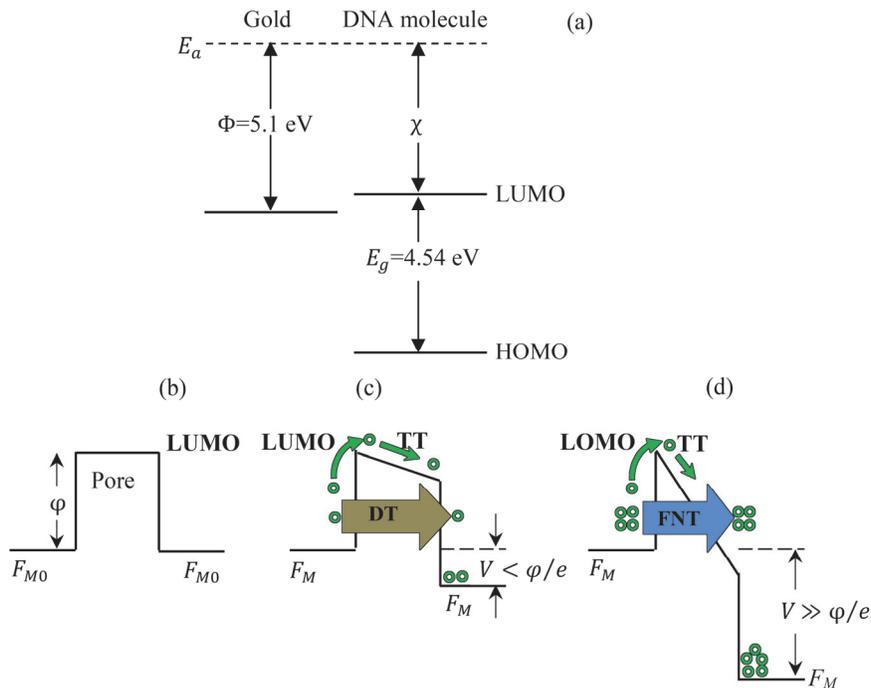


Рис.2. Энергетическая зонная диаграмма перехода Au–ДНК–Au: (a) Энергетические уровни вакуума, золота и ДНК, (b) Пора пуста, приложенное напряжение отсутствует ( $V = 0$ ); (c) Пора занята нуклеотидом, приложено низкое напряжение ( $V < \phi/e$ ); (d) Между электродами приложено сильное напряжение ( $V \gg \phi/e$ ). На рисунках  $E_a$  – энергетический уровень вакуума,  $\chi$  – энергия сродства ДНК к электрону,  $\Phi$  – работа выхода золота,  $\phi$  – высота энергетического барьера между золотом и ДНК,  $E_g$  – запрещенная энергетическая зона ДНК.  $F_{M0}$  и  $F_M$  – равновесный и неравновесный уровни Ферми металлических (золотых) электродов. Аббревиатуры означают: LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) – низшая незанятая молекулярная орбиталь, HOMO (high occupied molecular orbital) – высоко занятая молекулярная орбиталь, DT – прямое туннелирование, FNT – Фаулер-Нордхайм туннелирование, ТТ – термоионный транспорт. Кружками обозначены электроны.

## 2.1. Ионный ток электролита

Когда ДНК находится далеко от уровня электродов и поры пусты, при приложении напряжения к электродам в цепи металлических электродов протекает слабый ионный ток электролита  $I_i$ . С хорошим приближением можно предположить, что распределение ионов в электролите равномерно. Тогда ионный ток будет иметь дрейфовую природу и равен:

$$I_i = q\mu_i n_i A \frac{V}{d} = q\mu_i \frac{N_i}{\Omega} A \frac{V}{d} = \frac{q\mu_i N_i V}{d^2}. \quad (1)$$

Здесь  $\mu_i$  – подвижность ионов в электролите (в чистой воде, когда присутствует электрическое поле, подвижность протона составляет  $3.6 \times 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/Вс [32,33]),  $V$  – приложенное к электродам напряжение,  $A \approx \pi r^2$  – площадь поперечного сечения потока ионов в электролите между электродами,  $2r = d$  – диаметр нанопроволочного электрода (это может быть максимальная величина поперечных размеров нуклеотидов А, Т, С и G,  $h_{\max} = h_{\text{Cytosine}} = 0.583$  нм [6,34]),  $n_i$  – концентрация ионов,  $N_i$  – число ионов,  $\Omega = \pi r^2 d$  – объем межэлектродной среды (в поре). Известно, что

$$pH = -\lg[H^+],$$

где  $[H^+]$  обозначает концентрацию ионов  $H^+$ , измеренную в молях на литр (также известную как молярность). Следовательно

$$n_i = [H^+] \times N_A = 6.02 \times 10^{20-pH} \text{ см}^{-3},$$

где  $N_A = 6.02 \times 10^{23}$  моль<sup>-1</sup> – число Авогадро. Используя выражение (1), подставляя  $q = e = 1.6 \times 10^{-19}$  Кл,  $\mu_i = 3.6 \times 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/Вс [32,33],  $pH \approx 6$ ,  $n_i = 6.02 \times 10^{14}$  см<sup>-3</sup>,  $A \approx 2 \times 10^{-18}$  м<sup>2</sup> и  $r = 1$  нм, получим:

$$I_i = q\mu_i n_i A \frac{V}{d} = 1.1 \times 10^{-20} \times \frac{V}{d} \text{ А}, \quad (2)$$

где  $d$  измеряется в см,  $V$  – в вольтах. Для случая  $V = 1$  В,  $d = 1$  нм, имеем  $I_i = 0.11$  пА. Этот ток очень слабый и может быть проигнорирован в дальнейшем. Измеренные значения тока ионной блокады для различных случаев составляли несколько десятков пА (см., например, [35–37]).

## 2.2. Термоионный ток

В модели последовательного туннелирования молекула рассматривается как квантовая точка с дискретными энергетическими уровнями НОМО и LUMO, слабо связанными с обоими электродами через туннельные переходы (рис.2). Молекула последовательно заряжается и разряжается. На обоих концах

молекулы имеются туннельные барьеры. Адсорбированные на золотых электродах атомы азота и углерода (имеющиеся в нуклеотидах), вносят вклад в НОМО и ЛУМО.

Теория термоионной эмиссии предполагает, что электроны с энергией, превышающей высоту барьера  $\phi$ , преодолеют барьер при условии, что они движутся к барьеру. Фактическая форма барьера при этом игнорируется. Плотность термоионного тока  $J_{th}$  можно выразить как [38]:

$$J_{th} = \frac{4\pi 2mk^2 T^2}{h^3} \times \exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right) \left[ \exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right]. \quad (3)$$

Здесь  $h$  – постоянная Планка,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура и  $m$  – масса свободного электрона. Этот ток зависит от высоты барьера  $\phi$  и не зависит от размера поры (значит и находящейся в нем молекулы). Это весьма слабый фоновый ток, а не информационный сигнал.

### 2.3. Туннельный ток

Для системы металл – изолятор – металл хорошо известна формула Симонса для туннельного тока [39]. Поскольку молекула имеет гораздо более высокое электрическое сопротивление, чем металл, мы можем использовать формулу Симонса для нашего случая. Предполагая, что поправочный коэффициент  $\beta = 1$  [40] для полной плотности туннельного тока, имеем:

$$J = \frac{e}{4\pi^2 \hbar d^2} \left\{ \phi \exp\left(-\frac{2d\sqrt{2m\phi}}{\hbar}\right) - (\phi + eV) \exp\left[-\frac{2d\sqrt{2m(\phi + eV)}}{\hbar}\right] \right\}, \quad (4)$$

где  $\hbar = h/2\pi$ ,  $d$  – ширина барьера (в нашем случае это длина зазора между электродами или длины ДНК нуклеотидов, создающих молекулярные переходы).

При низком уровне приложенного напряжения, когда  $eV < \phi$ , выражение (4) упрощается. Получим выражение для тока прямого туннельного  $J_{DT}$

$$J_{DT} = \frac{e^2 V \sqrt{2m\phi}}{4\pi^2 \hbar^2 d} \times \exp\left(-\frac{2d\sqrt{2m\phi}}{\hbar}\right). \quad (5)$$

В режиме эмиссии высокого напряженного поля, когда  $eV \gg \phi$ , выражение (4) преобразуется в формулу Фаулера – Нордхайма

$$J_{FN} = \frac{e^3 V^2}{8\pi^2 \hbar d^2 \phi} \times \left\{ \exp\left(-\frac{2d\phi\sqrt{2m\phi}}{eV\hbar}\right) - \left(1 + \frac{2eV}{\phi}\right) \times \exp\left(-\frac{2d\phi\sqrt{2m\phi}}{eV\hbar} \times \sqrt{1 + \frac{2eV}{\phi}}\right) \right\}. \quad (6)$$

Здесь  $J_{FN}$  – плотность туннельного тока Фаулера – Нордхайма.

Высота барьера Шоттки перехода Au–ДНК оценивается в 0.56 эВ, значение работы выхода Au  $\Phi = 5.10$  эВ [40] (рис.2а). Согласно данным [41], величина потенциального барьера между ДНК и золотом, рассчитанная из вольт-амперной характеристики Шеттки барьера, составляет 0.878 эВ.

Для использования выражения Фаулера – Нордхайма применим напряжение

$$V \gg \frac{\Phi}{e} = 0.56 \text{ (или } 0.878) \text{ В.}$$

В этом случае напряженность электрического поля в поре диаметром ~2 нм достигнет  $(3\div 5)\times 10^6$  В/см и более. Такие поля опасны с точки зрения разрушения конструкции молекулы, поэтому необходимо использовать сравнительно низкие поля, соответствующие режиму прямого туннелирования.

Заметим также, что туннельный ток очень чувствителен к расстоянию между электродами и ориентациями нуклеотидов и экспоненциально зависит от расстояния между нуклеотидами и электродами [23].

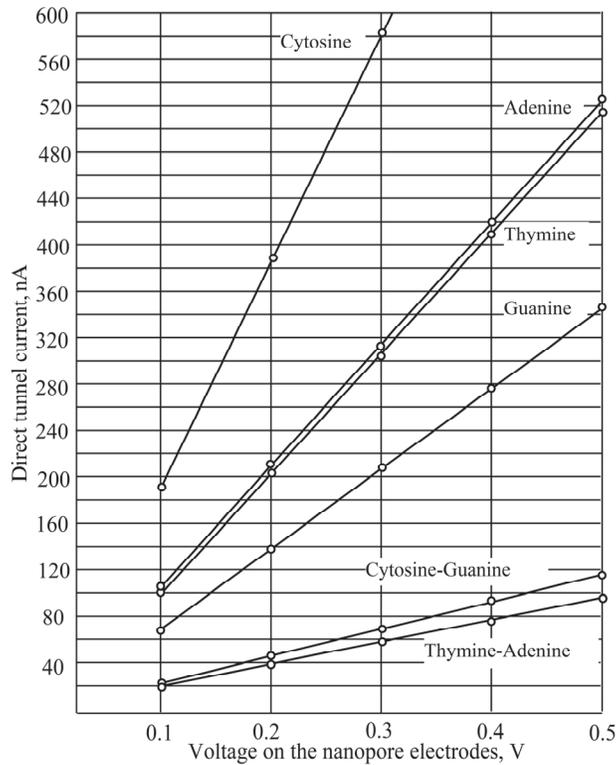


Рис.3. Рассчитанные по формуле (5) Зависимости прямых туннельных токов нуклеотидов аденина, цитозина, гуанина, тимина и блоков цитозин-гуанин, тимин-аденин от напряжения, приложенного к электродам нанопоры.  $T = 300$  К, потенциальный барьер Au–ДНК  $\phi = 0.56$  эВ [40].

Проанализируем режим слабого поля, используя выражение для прямого туннельного тока (5). На рис.3 показаны рассчитанные согласно (5) зависимости прямых туннельных токов нуклеотидов ДНК аденина, цитозина, гуанина, тимина и блоков цитозин-гуанин, тимин-аденин от напряжения, приложенного к электродам нанопоры. Численные расчеты (5) проведены при  $T = 300$  К,  $\phi = 0.56$  эВ [40], для площади захвата электродов  $\sim 2 \times 10^{-18}$  м<sup>2</sup>, а вместо  $d$  использованы длины нуклеотидов [6,34]: аденина ( $l_A = 0.651$  нм), цитозина ( $l_C = 0.449$  нм), тимина ( $l_T = 0.656$  нм), гуанина ( $l_G = 0.784$  нм), блоков CG ( $l_{CG} = 1.328$  нм) и AT ( $l_{AT} = 1.402$  нм).

Схематическое распределение потенциалов, приложенных к металлическим электродам и гистограммы ионного, туннельных токов и квантовой проводимости представлено на рис.4.

Поскольку туннельный ток обратно пропорционален длине молекулы (ширине потенциального барьера  $d$ ), идентификация базиса ДНК может быть выполнена точно по значению туннельного тока. Заметим, что порядок соответствующих токов, представленных на рис.4, является случайным.

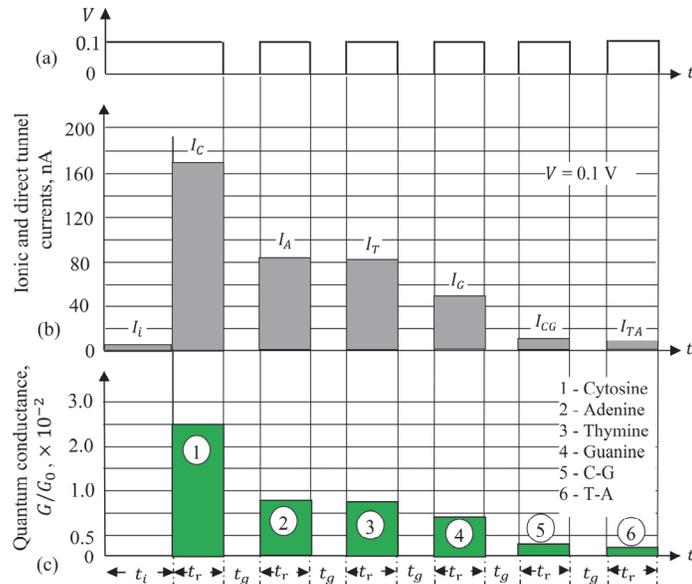


Рис.4. Схематическое распределение потенциалов, приложенных к металлическим электродам (а), гистограммы ионного и туннельных токов (б) и гистограммы квантовой проводимости (с). Здесь  $t_i$  – время прохождения ионного тока,  $t_r$  – время прохождения нуклеозидов,  $t_g$  – время прохождения межнуклеотидного зазора,  $I_i$  – остаточный ионный ток,  $I_C$ ,  $I_A$ ,  $I_T$ ,  $I_G$ ,  $I_{CG}$  и  $I_{TA}$  – туннельные токи, соответствующие прохождению цитозина, аденина, тимина, гуанина и блоков цитозин-гуанин и тимин-аденин. Термоионный ток, рассчитанный по формуле (3) очень низкий и не показан. На рис.4с через  $G$  и  $G_0 = 2e^2/h$  обозначены дифференциальная проводимость и квант проводимости, соответственно.

Обратим внимание на то, что туннельный ток зависит от относительной ориентации нуклеотида по отношению к электродам, поскольку каждой ориентации соответствует определенная высота энергетического барьера между электродами.

Как видно из рис.4, значения электропроводностей (токов) нуклеотидов значительно различаются, что открывает эффективный способ дифференциации и идентификации отдельных нуклеотидов. Сравнивая экспериментальные данные с расчетными значениями для токов, мы можем определить также порядок распределения нуклеотидов в ДНК. Последовательность туннельных токов является результатом теоретических расчетов и однозначно связана с размерами нуклеотидов ( $I_G > I_T > I_A > I_C$ ) [34]).

Сопоставляя полученные нами результаты с результатами, представленными в [42], можно отметить, что в [42] скорость измерения туннельных токов ограничена частотой 250 кГц, а как показано нами в [34], частота импульсов, подаваемых на металлические электроды, может быть ниже кГц. Скорость перемещения молекулы ДНК должна быть достаточно медленной ( $< 0.1$  мс/нуклеотид), чтобы удовлетворить требования приборов считывания тока с высокой пропускной способностью и минимизировать неизбежно возникающий шум.

На рис.5 приведена картина экспериментально полученных в [28] кривых туннельных токов. Видно, что  $I_G > I_A > I_C > I_T$ . В [28, 29] отмечается, что отдельные молекулы ДНК имели следующий порядок: тимин < цитозин < аденин < гуанин. В нашем случае порядок отличается  $I_C > I_A > I_T > I_G$  (см. рис.3 и 4). Эта разница, вероятно, обусловлена различием между размерами нуклеотидов.

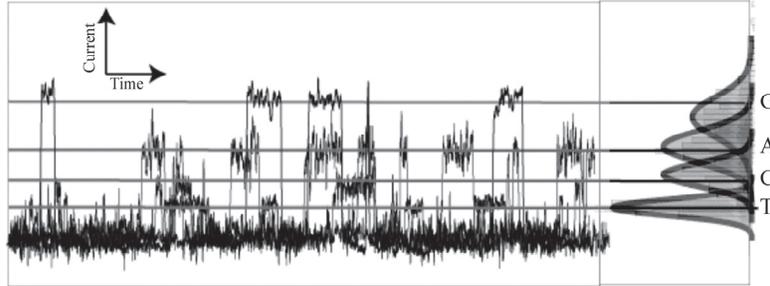


Рис.5. Экспериментальная картина туннельного тока одной ДНК молекулы с использованием МСВJ [28].

### 3. Дифференциальная проводимость

Из формулы (5) для дифференциальной проводимости имеем

$$G = \frac{\partial I_{DT}}{\partial V} = A \frac{\partial J_{DT}}{\partial V} = \frac{e^2 A \sqrt{2m\phi}}{4\pi^2 \hbar^2 d} \times \exp\left(-\frac{2d\sqrt{2m\phi}}{\hbar}\right). \quad (7)$$

Ее можно выразить с помощью кванта проводимости  $G_0$  следующим образом:

$$\frac{G}{G_0} = \frac{A\sqrt{2m\phi}}{2\hbar d} \times \exp\left(-\frac{2d\sqrt{2m\phi}}{\hbar}\right),$$

где  $G_0 = 2e^2/h = 7.748 \times 10^{-5}$  См.

Рассчитанные значения дифференциальной проводимости для прямого туннелирования и различных случаев нуклеотидов ДНК представлены на рис.4с.

Приложением напряжения к молекуле ДНК, находящейся в электрохимическом зазоре, авторы [43] переключают окислительно-восстановительную группу между окисленным и восстановленным состояниями, что приводит к обратимому переключению проводимости ДНК между двумя дискретными уровнями. Расчеты показывают, что переключение происходит из-за изменения выравнивания уровня энергии окислительно-восстановительных состояний относительно уровня Ферми электродов. Исследования молекулярных соединений Au–AqDNA–Au и Au–uDNA–Au в [43] показывают, что значения дифференциальной проводимости равны  $(4.0 \pm 0.2) \times 10^{-4} G_0$  и  $(14 \pm 1) \times 10^{-4} G_0$ , соответственно («Aq» означает антрахинон, а «uDNA» означает ДНК без остатка антрахинона). Эти значения меньше, чем наши результаты на 1.5–2 порядок. Это может быть связано с химическим составом и конструкцией исследуемых молекул.

#### 4. Заключение

Рассмотрен процесс секвенирования ДНК в твердотельных нанопорах. Теоретически моделирован ионный, термоионный и туннельные токи для нанопор с золотыми электродами находящимися в электролите. Показано, что ионная и термоионная составляющие тока обычно на несколько порядков меньше, чем прямой туннельный ток (сотые нА). Сравнительно высокие значения прямых туннельных токов по сравнению с ионным током электролита дают возможность более точно измерять информационный сигнал. Заметим, что из-за относительно высоких значений туннельного тока они не очень чувствительны к любым флуктуациям, особенно колебаниям, происходящим в электролите. Это означает, что уровень электронного шума будет низким. Различия между значениями прямых туннельных токов для четырех нуклеотидов ДНК, а также для пар оснований GC и TA значительны, что позволяет легко идентифицировать каждый нуклеотид. Анализируется также дифференциальная квантовая проводимость соответствующих молекулярных переходов. Поведение проводимости соответствует литературным данным. Построены гистограммы для туннельных токов и проводимостей.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **J.D. Watson, F.H.C. Crick.** *Nature*, **171**, 737 (1953).
2. **A. Fanget.** Towards Tunneling Electrodes for Nanopore-based DNA Sequencing. Thèse No 5700. Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse, 2013.
3. **S. Raza, A. Ameen.** *Int. Journal of Advances in Sci. Research.*, **3**, 90 (2017).
4. **S. Pillai, V. Gopalan, A.K.-Y. Lam.** *Crit. Rev. Oncol. Hematol.*, **116**, 58 (2017).
5. **W.J. Ansorge.** *Next Generat. Sequenc. & Applic.*, **S1**, 005 (2016).
6. **L. Gasparyan, I. Mazo, V. Simonyan, F. Gasparyan.** *Open Journal of Biophysics*, **9**, 169 (2019).
7. **F. Sanger, S. Nicklen, A.R. Coulson.** *Proc. of the Nat. Acad. of Sci. of the U.S.A.*, **74**(12), 5463 (1977).
8. **A.M. Maxam, W. Gilbert.** *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **74**(2), 560 (1977).
9. **S. Anderson.** *Nucleic Acids Research*, **9**(13), 3015 (1981).
10. **B. Canard, R.S. Sarfati.** *Gene*, **148**(1), 1 (1994).
11. **P. Nyren, B. Petersson, M. Uhlen.** *Analytical Biochemistry*, **208**(1), 171 (1993).
12. **S. Hultman, E. Hornes, M. Uhlén.** *Nucleic Acids Res.*, **17**(13), 4937 (1989).
13. **K. Chen, M. Juhasz, F. Gularek, et al.** *Nano Lett.*, **17**(9), 5199 (2017).
14. **S. Howorka, S. Cheley, H. Bayley.** *Nature Biotechnology*, **19**(7), 636 (2001).
15. **J. He, L. Lin, P. Zhang, S. Lindsay.** *Nano Lett.*, **7**(12), 3854 (2007).
16. **M. Zwolak, M. Di Ventra.** *Reviews of Modern Physics*, **80**(1), 141 (2008).
17. **M. Xu, R.G. Endres, Y. Arakawa.** *Small*, **3**(9), 1539 (2007).
18. **M.E. Gracheva, A.L. Xiong, A. Aksimentiev, et al.** *Nanotechnology*, **17** (3), 622 (2006).
19. **M.E. Gracheva, A. Aksimentiev, J.-P. Leburton.** *Nanotechnology*, **17**, 3160 (2006).
20. **M.J. Milgrew, D.R.S. Cumming.** *IEEE Trans. Electron Devices*, **55**, 1074 (2008).
21. **Y. Maruyama, S. Terao, K. Sawada.** *Bios. Bioelectron.*, **24**, 3108 (2009).
22. **J.W. Lee, T. Thundat.** DNA and RNA sequencing by nanoscale reading through programmable electrophoresis and nanoelectrode-gated tunneling and dielectric detection. US patent 6,905,586 (2005).
23. **M. Zwolak, M. Di Ventra.** *Nano Lett.*, **5**, 421 (2005).
24. **M. Tsutsui, M. Taniguchi, et al.** *Nature Nanotechnology*, **5**(4), 286 (2010).
25. **T. Ohshiro, K. Matsubara, M. Tsutsui, M. Furuhashi, et al.** *Sci. Rep.*, **2**, 501 (2012).
26. **M.D. Ventra.** *Nanotechnology*, **24**, 342501 (2013).
27. **P. Pang, B.A. Ashcroft, W. Song, P. Zhang, et al.** *ArsNano*, **30**, 1 (2014).
28. **T. Ohshiro, M. Tsutsui, K. Matsubara, M. Furuhashi, M. Taniguchi, T. Kawai.** 16th Int. Conf. on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences. October 28 – November 1, 2012, Okinawa, Japan, pp.204-206.
29. **M. Taniguchi.** 18th Int. Conf. on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences, October 26-30, 2014, San Antonio, Texas, USA, pp.199-204.
30. **A.P. Ivanov, E. Instuli, C.M. McGilvery et al.** *Nano Letters*, **11**(1), 279 (2011).
31. **P.S. Spinney, S.D. Collins, et al.** *Nanotechnology*, **23**(13), Article ID 135501 (2012).
32. *The Physics and Physical Chemistry of Water.* vol. 1, **F. Franks** (ed.), Springer, Boston, MA. 1972nd Edition, 2012.
33. **M.J. Ryding, P.U. Andersson, A.S. Zatula, E. Uggerud.** *European J. of Mass Spectrometry*, **18**(2), 215 (2012).
34. **L. Gasparyan, I. Mazo, F. Gasparyan, V. Simonyan.** *Open Journal of Biophysics*, **9**, 239 (2019).

35. **J. Clarke, H.-C. Wu, L. Jayasinghe, A. Patel, S. Reid, H. Bayley.** *Nat. Nanotechnol.*, **4**(4), 265 (2009).
36. **A. Meller, D. Branton.** *Electrophoresis*, **23**(16), 2583 (2002).
37. **T.Z. Butler, J.H. Gundlach, M. Troll.** *Biophys J.*, **93**(9), 3229 (2007).
38. **M.S. Sze.** *The Physics of Semiconductor Devices.* New York, Wiley, 1981.
39. **J.G. Simmons.** *J. Appl. Phys.*, **34**, 1793 (1963).
40. **M. Yoon, S.-W. Min, S.R. Dugasani, Y.U. Lee, M.S. Oh, et al.** *Small*, **3**(48), 1703006 (2017).
41. **N.M. Khatir, S.M. Banihashemian, V. Periasamy, et al.** *Sensors*, **12**, 3578 (2012).
42. **D. Branton, D.W. Deamer, A. Marziali, et al.** *Nature Biotechnology*, **26**(10), 1146 (2008).
43. **L. Xiang, J.L. Palma, Y. Li, V. Mujica, M.A. Ratner, N. Tao.** *Nature Communications*, **8**, 14471 (2017).

ՄԵՏԱՂ–ԴՆԹ–ՄԵՏԱՂ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ԱՆՑՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ  
ԴՆԹ-Ի ՀԱԶՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՈՐՈՇՄԱՆ ՀԱՄԱՐ

Լ.Ֆ. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ, Ի.Ա. ՄԱԶՈ, Վ.Վ. ՍԻՄՈՆՅԱՆ, Ֆ.Վ. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ

Քննարկվել է պինդմարմնային նանոճեղքերով կատարվող ԴՆԹ-ի հաջորդականության որոշման գործընթացը: Մոդելավորվել են իոնային, ջերմաիոնային և թունելային հոսանքները կենսահեղուկներում տեղակայված ոսկու էլեկտրոդներով նանոճեղքերի համար: Ցույց է տրվել, որ ինչպես իոնային, այնպես էլ ջերմաիոնային հոսանքները մի քանի կարգով թույլ են, քան ուղղակի թունելային հոսանքը, որը հասնում է մի քանի հարյուր նԱ. Ուղիղ թունելային հոսանքների արժեքների տարբերությունները ԴՆԹ-ի չորս նուկլեոտիդների, ինչպես նաև GC և TA գույգ նուկլեոտիդների համար զգալի են, ինչը հեշտացնում է յուրաքանչյուր նուկլեոտիդի նույնականացումը: Վերլուծվել է նաև համապատասխան մոլեկուլային անցումների դիֆերենցիալ քվանտային հաղորդականության վարքագիծը: Կառուցվել են ԴՆԹ-ի չորս նուկլեոտիդների, GC և TA խմբերի թունելային հոսանքների և հաղորդականության հիստոգրամները:

STUDY OF MOLECULAR JUNCTIONS METAL–DNA–METAL  
FOR DNA SEQUENCING

L.F. GASPARYAN, I.A. MAZO, V.V. SIMONYAN, F.V. GASPARYAN

The process of DNA sequencing in solid-state nanopores is considered. Theoretical modeling of ionic, thermionic, and tunnel currents for nanopores with gold electrodes located in bio-liquids has been carried out. It is shown that both ionic and thermionic currents are several orders of magnitude weaker than the direct tunneling current, which reaches several hundred nA. The differences between the values of direct tunnel currents for four DNA nucleotides, as well as for GC and TA nucleotide pairs are significant, which makes it easy to identify each DNA nucleotide. The behavior of the differential quantum conductance of the corresponding molecular junctions is also analyzed. Histograms for tunnel currents and conductance for four DNA nucleotides and GC and TA nucleotides are plotted.

## **ПРОВОДИМОСТЬ МОНОСЛОЯ КОМПЛЕКСОВ ДНК – КВАНТОВАЯ ТОЧКА В ПРИСУТСТВИИ ИНТЕРКАЛИРУЮЩИХ ЗАРЯЖЕННЫХ ЛИГАНДОВ**

А.Е. МАМАСАХЛИСОВ<sup>1</sup>, Э.М. КАЗАРЯН<sup>1</sup>, Ш.А. ТОНОЯН<sup>2</sup>,  
В.Ф. МОРОЗОВ<sup>2</sup>, Е.Ш. МАМАСАХЛИСОВ<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Российско–Армянский университет, Ереван, Армения

<sup>2</sup>Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

\*e-mail: y.mamasakhlisov@ysu.am

(Поступила в редакцию 5-го сентября 2019 г.)

Вычислено сопротивление монослоя комплексов двунитиевых ДНК с квантовыми точками. Показано, что при неконкурентной гибридизации ДНК и при наличии в растворе моновалентных положительно заряженных лигандов имеет место понижение сопротивления по – сравнению с таковым для незаряженных лигандов. Показано, что заряженные лиганды усиливают чувствительности ДНК-чипов по - сравнению с незаряженными.

### **1. Введение**

Быстрое, специфическое обнаружение последовательностей нуклеиновых кислот имеет большое практическое значение благодаря возможному применению в различных областях для обнаружения патогенов и диагностики генетических заболеваний [1,2]. Среди различных методов обнаружения фотоэлектрохимические методы по-прежнему привлекают значительный интерес в силу их чувствительности, простоты и дешевизны [3,4]. При этом, квантовые точки (КТ) с их уникальными флуоресцентными и фотоэлектрохимическими свойствами являются фотоактивными материалами, крайне перспективными для разработки сенсоров нуклеиновых кислот (далее, ДНК-чипов)

Одним из важных направлений разработки ДНК-чипов является повышение их чувствительности за счет усиления электрического сигнала и стабильности целевого зонда гибридизации. Эффективность ДНК-чипов, в частности, зависит от точности предсказания экспериментальных параметров, отвечающих за термостабильность дуплексов нуклеиновых кислот и время формирования дуплексов ДНК [3]. Некоторые из факторов влияют на термодинамику гибридизации, в частности, поверхностная плотность одноцепочечных ДНК (длина 25–49 нуклеотидов), иммобилизованных на поверхности, и наличие конкурирующей гибридизации. Лучшее понимание физико-химических процессов, лежащих в

основе гибридизации ДНК и РНК на поверхности электрического преобразователя, имеет важное значение для улучшения эффективности ДНК-чипов и их изготовления [1–4].

Повышение чувствительности ДНК-датчиков может быть достигнуто с помощью электрохимически активных соединений с более высоким сродством к двухцепочечной ДНК, чем к одноцепочечной. Этот вид соединений может существенно повысить стабильность двухцепочечных участков и в то же время амплитуду генерируемого сигнала, что, в свою очередь, повысит чувствительность ДНК-датчика. Такими лигандами являются, например, интеркаляторы, молекулы с плоской гетероциклической структурой, которые помещаются между азотистыми основаниями и меняют локальную структуру двухцепочечной ДНК [5–8]. Помимо стабилизации дуплексной формы ДНК, интеркалирующие лиганды влияют на проводимость чувствительного слоя ДНК-чипа.

Подобный подход к повышению чувствительности ДНК-чипа был реализован при разработке новой архитектуры двухцепочечных ДНК, иммобилизованных на подложках электродов, сшитых с наночастицами CdS и структурно контролируемой генерацией фототока при облучении этих массивов светом [9]. Связывание лигандов – интеркаляторов  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  с двойной спиралью ДНК обеспечивает маршруты туннелирования для электронов зоны проводимости и, таким образом, приводит к усилению фототока. На рис.1 представлена сборка ДНК сшитых с наночастицами CdS на Au-электроде. Проводимость ДНК в такой системе регулируется включением окислительно-восстановительных интеркаляторов в двухцепочечную ДНК (дцДНК) [10].

Термодинамика и кинетика гибридизации как в объеме [11, 12], так и на поверхности [4, 13–19] была тщательно изучена в последние годы. Спектр рассматриваемых проблем включает в себя, например, кинетику гибридизации на поверхности [13, 15], влияние солей на гибридизацию ДНК в объеме [12], изомеры гибридизации на поверхности [4] и т. д. В то же время взаимодействия

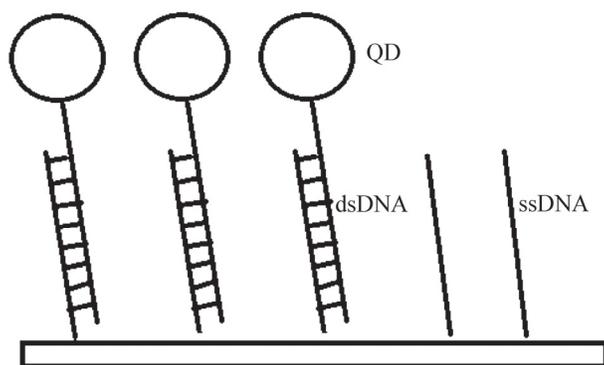


Рис.1. Схематическое изображение комплексов дцДНК – КТ и оцДНК – зондов, иммобилизованных на поверхности электрода.

ДНК–лиганд также были рассмотрены в большом количестве работ, посвященных интеркаляции [5–8] и связыванию лигандов в малой бороздке [20, 21], их кросс-докинг [22] и т.д. Однако, насколько нам известно, влияние взаимодействий ДНК–лиганд на электропроводность комплексов ДНК с квантовыми точками (КТ) ранее теоретически не рассматривалось. В контексте развития ДНК-биосенсоров, теоретический анализ влияния интеркаляции лигандов на электрохимические свойства комплексов ДНК с наночастицами является необходимым.

Настоящая работа посвящена изучению проводимости монослоя ДНК с привитыми КТ с учетом неконкурентной гибридизации ДНК на поверхности в присутствии положительно заряженных лигандов, которые связываются с нативными участками ДНК. Хотя при практическом использовании ДНК-чипы погружаются в целевой раствор на относительно короткий промежуток, где кинетика гибридизации играет важную роль. Понимание равновесных свойств также необходимо для сравнительной оценки важности кинетических и термодинамических факторов для производительности ДНК-чипов.

## **2. Адсорбция оцДНК с привитыми КТ на поверхность электрода**

### **2.1. Гибридизация меченой оцДНК на поверхности электрода и возникновение фототока при облучении**

Для распознавания комплементарных ДНК мишеней на поверхности электрода ДНК – чипа создается чувствительная поверхность с иммобилизованными на ней ДНК – зондами, [23]. В качестве мишеней (или зондов) используется оцДНК с привитыми к ним КТ (например, CdS), используемых в качестве меток. В процессе гибридизации комплементарных оцДНК образуется монослой, состоящий, например из комплексов дцДНК – КТ и оцДНК – зондов (см. Рис.1). При взаимодействии электро – магнитного излучения с монослоем имеет место фотовозбуждение КТ, с последующим возникновением свободных носителей заряда (пара электрон – дырочной пары) и, как следствие, фототока в монослое, на основании измерения которого определяется концентрация ДНК – мишени в растворе. Для улучшения чувствительности используются окислительно – восстановительные лиганд – интеркаляторы, связывающиеся с дцДНК [4, 5], такие как  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  [5], доксорубин, метиленовый синий [4, 5] и т.д. При этом, результирующий фототок может быть обратимо переключен между катодным и анодным направлениями путем контроля окислительно-восстановительного состояния интеркалированных частиц в дцДНК. В частности, предполагается [5], что связывание  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  с дцДНК создает пути туннелирования для электронов проводимости и тем самым усиливает фототок (см. Рис.2).

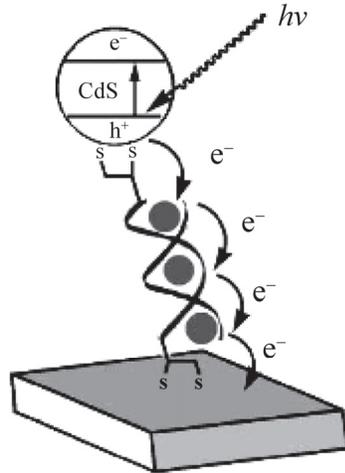


Рис.2. Перенос заряда от КТ к поверхности электрода в присутствии интеркаляторов.

С нашей точки зрения перенос заряда между интеркалированными лигандами за счет туннелирования представляется сомнительным, поскольку существующие данные скорее свидетельствуют о том, что перенос заряда через ДНК лучше всего может быть описан как механизм множественных, частично когерентных перескоков между делокализованными участками, содержащими основания с плотным стэкингом [10, 24]. Эти области оснований с  $\pi$ -стэкингом между основаниями возникают за счет конформационных изменений в основаниях. Когерентный суперобмен может возникать вдоль областей с  $\pi$ -стэкингом, содержащих в среднем около трех пар оснований. Т.о., перенос заряда в ДНК можно рассматривать как перескоки между смежными областями с  $\pi$ -стэкингом.

## 2.2. Сопротивление чувствительного слоя

Чувствительный слой ДНК-чипа образован одно- и двухцепочечными ДНК, иммобилизованными на поверхности электрода. При этом, оцДНК обладает намного большим сопротивлением ( $R_{ss}$ ), чем дцДНК ( $R_{ds}$ ):  $R_{ss} \gg R_{ds}$ . Предполагается, что дцДНК содержат некоторое количество интеркалирующих лигандов, усиливающих фототок в чувствительном слое ДНК-чипа. Доля оцДНК, гибридизованных с ДНК-мишенями и количество лигандов, связанных с дцДНК на поверхности были оценены в работах [25] для неконкурентной гибридизации как

$$\frac{x(1-r)^N}{1-x} = c_l K_l \exp[-\Gamma(1+x-zrx)] \quad (1)$$

$$\frac{r}{1-r} = c_l K_l \exp\left[\frac{\Gamma}{N}(1+x-zrx)\right],$$

где введены следующие обозначения:  $x$  – доля гибризованных оцДНК – мишеней на поверхности электрода;  $r$  – степень заполнения дцДНК лигандом–интеркалятором;  $N$  – число пар оснований в дцДНК на поверхности;  $z$  – заряд лиганда;  $c_t$  и  $c_l$  – концентрации оцДНК-мишеней и лигандов в растворе, соответственно;  $K_t$  и  $K_l$  – константы связывания оцДНК-мишеней и лигандов в растворе, соответственно;  $\Gamma = 8\pi N\sigma_0 l_B r_D^2 / H$  и  $\sigma_0 = NN_0 / A$ , где  $N_0$  – общее число оцДНК-зондов на поверхности,  $A$  – площадь поверхности электрода,  $l_B$  – длина Бьоррума,  $r_D$  – радиус экранирования Дебая,  $H$  – толщина поверхностного слоя. Зависимость доли  $x$  от концентрации оцДНК-мишеней в растворе называется изотермой гибридизации и представлена на Рис.3.

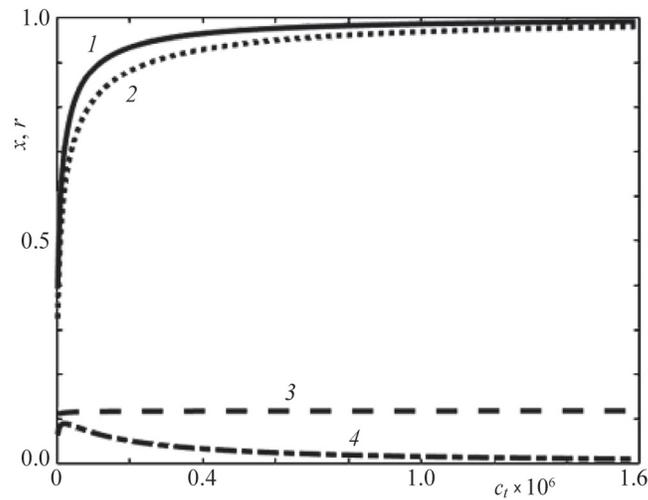


Рис.3. Изотермы гибридизации для моновалентного положительного заряженного лиганда (1), для незаряженных лигандов (2), степень заполнения гибридов зонд-мишень для моновалентных лигандов (3), сдвиг изотермы гибридизации от случая незаряженного лиганда к заряженному (4). Кривые получены для следующих значений параметров:  $l_B \approx 7 \text{ \AA}$ ,  $r_D \approx 3 \text{ \AA}$ ,  $N = 16$ ,  $K_t = 10^9 \text{ M}^{-1}$ .

Сопротивление монослоя дцДНК, показанного на Рис.1, соответствует параллельному подключению  $xN_0$  сопротивлений  $R_{ds}$ . Следовательно, общее сопротивление монослоя оценивается как

$$R = R_{ds} / (xN_0). \quad (2)$$

Согласно результатам, полученным в [24], сопротивление ДНК как правило увеличивается линейно с длиной, что характерно для механизма некогерентных перескоков. Однако для последовательностей ДНК со стэкингом GC – пар, на линейную зависимость длины накладывается периодическое колебание, указывающее на частичную когерентность транспорта. Здесь мы для простоты

будем предполагать малое содержание GC – пар, или же высокую GC – специфичность интеркаляторов и оценивать сопротивление субцепи из  $n$  пар оснований между двумя ближайшими интеркаляторами как [24]

$$R(n) = \frac{2}{e^2 \rho(E_F) k_l} \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) + \frac{n-1}{e^2 \rho(E_F) k} \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (3)$$

где  $\rho(E_F)$  – плотность состояний на уровне Ферми,  $k_l$  – скорость переноса заряда от лиганда к соседней паре оснований,  $k$  – скорость переноса заряда между соседними парами оснований и  $E_a$  – энергия активации. Если  $r$  – степень заполнения дцДНК лигандом–интеркалятором, то среднее число лигандов в дуплексной ДНК оценивается как  $m = Nr$ , а средняя длина цепи дцДНК между соседними интеркалированными лигандами как  $n = 1/r$ . Тогда сопротивления одного комплекса дцДНК–КТ можно оценить как

$$R_{ds} = \frac{\exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right)}{e^2 \rho(E_F)} \left[ \frac{2Nr+1}{k_l} + \frac{1}{k_{QD}} + \frac{N(1-r)+1/r-1}{k} \right]. \quad (4)$$

Поскольку, общее число комплексов дцДНК–КТ оценивается как  $N_{pt} = xN_0$ , то общее сопротивление монослоя будет равно

$$R = R_{ds} / (xN_0). \quad (5)$$

Зависимость общего сопротивления монослоя от приведенной концентрации оцДНК – мишеней в растворе приведена на Рис.4.

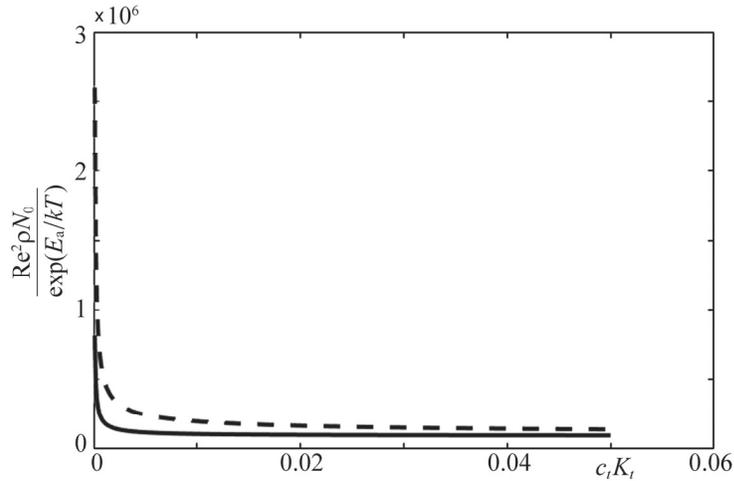


Рис.4. Зависимость сопротивления монослоя дцДНК – КТ от приведенной концентрации оцДНК – мишеней в растворе. Сплошной линией представлено сопротивление в присутствии моновалентных положительно заряженных лигандов, пунктирной – лигандов без заряда. Кривые получены для следующих значений параметров:  $l_B \approx 7 \text{ \AA}$ ,  $r_D \approx 3 \text{ \AA}$ ,  $N = 16$ ,  $K_i = 10^9 \text{ M}^{-1}$

### 3. Результаты

#### 3.1. Изотермы адсорбции и гибридизации при наличии моновалентных лигандов

Численное решение системы уравнений (16) для моновалентных лигандов,  $z = 1$  дает изотермы гибридизации и адсорбции, приведенные на Рис.2. Изотермы гибридизации для незаряженных лигандов были получены в работе [25], где было показано, что изотерма гибридизации для незаряженных лигандов имеет вид

$$\frac{x}{1-x} = c_l \tilde{K}_l e^{-\Gamma(1+x)}, \quad (6)$$

где  $\tilde{K}_l = K_l e^{-N \ln(1-r^*)}$  и  $r^* = (c_l K_l) / (c_l K_l + 1)$  – равновесная степень адсорбции. Изотерма гибридизации для незаряженных лигандов также приведена на Рис.2, откуда видно, что степень адсорбции заряженных лигандов слабо зависит от концентрации ДНК-мишеней в растворе. В то же время наличие заряда заметно усиливает гибридизацию мишень – зонд на поверхности сенсора при малых концентрациях мишеней  $c_l$ . Эффект, возможно, обусловлен частичной нейтрализацией заряда поверхностного слоя.

#### 3.2. Влияние моновалентных интеркалирующих лигандов на сопротивление чувствительного слоя оц-ДНК – чипа

Сопротивление монослоя комплексов дцДНК–КТ в присутствии заряженных и электронейтральных интеркалирующих лигандов представлено на Рис.4. В частности, показано, что заряд лиганда приводит к понижению общего сопротивления чувствительного слоя ДНК-чипа, что, в свою очередь, усиливает интенсивность фототока при заданной степени гибридизации оцДНК-зондов, иммобилизованных на поверхности. При этом, сопротивление чувствительного слоя ДНК-чипа существенно зависит от концентрации оцДНК-мишеней в растворе, что позволяет использовать измерение фототока для оценки их концентрации.

### 4. Заключение

Исследованы термодинамические свойства поверхности ДНК-чипа с привитыми к ней оцДНК-зондами, взаимодействующие с оцДНК-мишенями и лигандами в растворе. Для случаев неконкурентной гибридизации ДНК на поверхности рассчитана зависимость сопротивления чувствительного слоя ДНК – чипа в зависимости от концентрации оцДНК-мишеней в растворе. Показано, что сопротивление существенно зависит как от концентрации оцДНК-мишеней в растворе, так и от заряда лигандов – интеркаляторов, взаимодействующих

щих с дуплексной ДНК. Проведенный анализ показывает, что связывание с заряженными интеркалирующими лигандами приводит к увеличению чувствительности ДНК-чипов по сравнению с таковой для электронейтральных лигандов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **D. Ivnitski, I. Abdel-Hamid, P. Atanasov, E. Wilkins.** *Biosensors and Bioelectronics*, **14**, 599 (1999).
2. **J. Labuda, A.M.O. Brett, G. Evtugyn, M. Fojta, M. Mascini, M. Ozsoz, I. Palchetti, E. Paleček, J. Wang.** *Pure Appl. Chem.* **82**, 1161 (2010).
3. **J.H. Watterson, P.A.E. Piunno, U.J. Krull.** *Anal.Chem. Acta*, **457**, 29 (2002).
4. **A. Halperin, A. Buhot, E.B. Zhulina.** *J. Phys.: Condens. Matter.*, **18**, S463 (2006).
5. **G. Ananyan, A. Avetisyan, L. Aloyan, Y. Dalyan.** *Biophys. Chem.*, **156**, 96 (2011).
6. **P.O. Vardevanyan, A.P. Antonyan, M.A. Parsadanyan, M.A. Shahinyan.** *J. Biomol. Struct. Dyn.*, DOI: 10.1080/07391102.2019.1630006 (2019).
7. **A.A. Ghazaryan, Y.B. Dalyan, S.G. Haroutiunian, A. Tikhomirova, T.V. Chalikian.** *J. Amer. Chem. Soc.*, **128**, 1914 (2006).
8. **R.F. Pasternack, J.I. Goldsmith, S. Szep, E.J. Gibbs.** *Biophys.J.*, **75**, 1024 (1998).
9. **I. Willner, F. Patolsky, J. Wasserman.** *Angew Chem. Int. Ed.*, **40**, 1861 (2001).
10. **M.A. O'Neill, J.K. Barton.** *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 11471 (2004).
11. **D.M. Hinckley, G.S. Freeman, J.K. Whitmer, J.J. de Pablo.** *J. Chem. Phys.*, **139**, 144903 (2013).
12. **D.M. Hinckley, J.P. Lequieu, J.J. de Pablo.** *J. Chem. Phys.*, **141**, 035102 (2014).
13. **A.W. Peterson, R.J. Heaton, R.M. Georgiadis.** *Nucl. Acids Res.*, **29**, 5163 (2001).
14. **A. Halperin, A. Buhot, E.B. Zhulina.** *Biophys. J.*, **86**, 718 (2004).
15. **M.F. Hagan, A.K. Chakraborty.** *J.Chem. Phys.*, **120**, 4958 (2004).
16. **M.M.A. Seckar, W. Bloch, P.M.S. John.** *Nucleic Acids Res.*, **33**, 366 (2005).
17. **N.V. Sorokin, V.R. Chechetkin, S.V. Pan'kov, O.G. Somova, M.A. Livshits, M.Y. Donnikov, A.Y. Turygin, V.E. Barsky, A.S. Zasedatelev.** *J. Biomol. Struct. Dyn.*, **24**, 57 (2006).
18. **D. Irving, P. Gong, R. Levicky.** *J. Phys. Chem. B*, **114**, 7631 (2010).
19. **T.J. Schmitt, T.A. Knotts IV.** *J. Chem. Phys.*, **134**, 205105 (2011).
20. **S.M. Nelson, L.R. Ferguson, W.A. Denny.** *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, **623**, 24 (2007).
21. **V.V. Kostjukov, A.A.H. Santiago, F.R. Rodriguez, S.R. Castilla, J.A. Parkinson, M.P. Evstigneev.** *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 5588 (2012).
22. **C.G. Ricci, P.A. Netz.** *J. Chem. Inf. Model.*, **49**, 1925 (2009).
23. **D. Ba, I.H. Boyaci.** *Anal. Bioanal. Chem.*, **400**, 703 (2011).
24. **L. Xiang, J.L. Palma, C. Bruot, V. Mujica, M.A. Ratner, N. Tao.** *Nature Chem.*, **7**(3), 221 (2015).
25. **Sh.A. Tonoyan, A.A. Hakobyan, A.K. Andreassian, V.F. Morozov, Y.Sh. Mamasakhlisov.** *J. Contemp. Phys. (Armenian Ac. Sci.)*, **53**, 179 (2018).

ԴՆԹ – ՔՎԱՆՏԱՅԻՆ ԿԵՏ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԻ ՄՈՆՈՇԵՐՏԻ  
ԿՈՆԴՈՒԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԻՋՆՈՐԴԱՎՈՐՎԱԾ ԼԻՑՔԱՎՈՐՎԱԾ  
ԼԻԳԱՆԴՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Ա.Ե. ՄԱՄԱՍԱԽԼԻՍՈՎ, Է.Մ. ԿԱԶԱՐՅԱՆ, Շ.Ա. ՏՈՆՈՅԱՆ,  
Վ.Ֆ. ՄՈՐՈԶՈՎ, Ե.Շ. ՄԱՄԱՍԱԽԼԻՍՈՎ

Հաշվարկվել է երկկողմանի ԴՆԹ-ի համալիրների քվանտային կետերով համալիրների միաձուլման դիմադրությունը: Ցույց է տրվել, որ ԴՆԹ-ի ոչ մրցակցային հիբրիդացումով և լուծույթում մոնոկալենտ դրականորեն լիցքավորված լիգանների առկայության դեպքում, դիմադրության նվազում է առաջանում, համեմատած դրա հետ, չլրացված լիգանների համար: Ցույց է տրվել, որ լիցքավորված լիգաները ուժեղացնում են ԴՆԹ չիպերի զգայունությունը՝ համեմատած լիցքավորվածների հետ:

THE CONDUCTIVITY OF THE MONOLAYER OF DNA – QUANTUM DOT  
COMPLEXES IN THE PRESENCE OF INTERCALATING CHARGED LIGANDS

A.Y. MAMASAKHLISOV, E.M. KAZARYAN, S.A. TONoyAN,  
V.F. MOROZOV, Y.S. MAMASAKHLISOV

The resistance of a monolayer of complexes of double-stranded DNA with quantum dots was calculated. It was shown that with non-competitive DNA hybridization and in the presence of monovalent positively charged ligands in the solution, a decrease in resistance occurs compared to that for uncharged ligands. It has been shown that charged ligands enhance the sensitivity of DNA chips compared to uncharged ones.

## ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО ПОЛИНУКЛЕОТИДА POLY(rA)-POLY(rU) С ЛИГАНДАМИ-ИНТЕРКАЛЯТОРАМИ

П.О. ВАРДЕВАНЯН\*, А.П. АНТОНЯН, М.А. ПАРСАДАНЯН

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

\*e-mail: p.vardevanyan@ysu.am

(Поступила в редакцию 5-го сентября 2019 г.)

Проведено плавление poly(rA)-poly(rU) и его комплексов с интеркаляторами МС и БЭ при ионных силах раствора 0.02, 0.04 и 0.1 М. Выявлено, что этот полинуклеотид имеет нестабильную дц-структуру при ионной силе 0.02 М, которая сдвигается в сторону более стабильной формы при комплексообразовании с указанными лигандами. Увеличение ионной силы раствора также приводит к стабилизации дц-структуры этого полинуклеотида, вследствие чего взаимодействие МС и БЭ с этим полинуклеотидом становится более предпочтительным и термодинамически более выгодным. Выявлено, что при ионной силе раствора 0.1 М poly(rA)-poly(rU) принимает такую структуру, которая становится менее доступной для интеркаляции обоих лигандов. В случае МС основным становится связывание полуинтеркаляционным способом, в то время как в случае БЭ все, присущие этому лиганду способы связывания проявляются. Также выявлено, что в случае БЭ значения  $\Delta H$  и  $\Delta S$  возрастают, в то время как в случае МС,  $\Delta H$  и  $\Delta S$  вначале возрастают, затем уменьшаются при увеличении ионной силы раствора.

### 1. Введение

Взаимодействие лигандов-интеркаляторов с нуклеиновыми кислотами (НК) в настоящее время представляет большой интерес, как в силу биологической активности, проявляемой ими при связывании с ДНК и РНК [1,2], так и в силу их широкой применимости при создании ДНК-сенсоров [3].

Несмотря на высокую биологическую активность, широкое применение некоторых ДНК-интеркаляторов (в том числе, метиленового синего, бромистого этидия (рис.1)) в качестве противоопухолевых и антибактериальных агентов ограничивается их высокой токсичностью [1–3]. Важность исследований по взаимодействию интеркаляторов с НК состоит также в том, что они могут быть получены с пищей, или синтезироваться клетками организма. Взаимодействуя с НК, эти вещества могут проявлять ингибирующую активность по отношению к лекарственным препаратам, природным и синтетическим мутагенам [4,5]. С

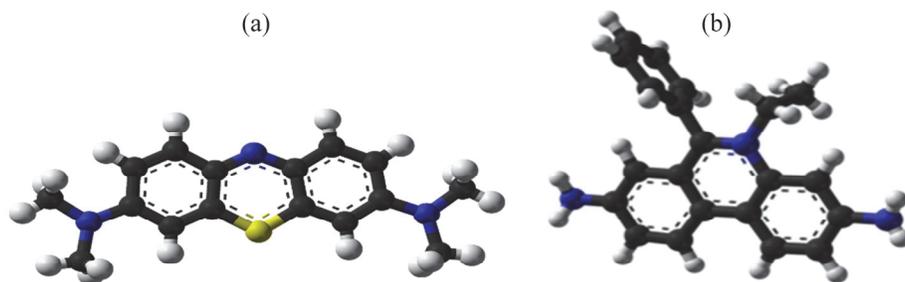


Рис.1. Химическая структура метиленового синего и бромистого этидия.

другой стороны, применение таких активных соединений может снизить токсичность ароматических лигандов при клиническом применении. Основными молекулярными механизмами изменения токсичности при совместном применении различных веществ являются гетероассоциация лигандов (интерцепторный механизм) и конкуренция за места связывания с НК (протекторный механизм) [4,5]. Среди интеркаляторов в последние годы широкое применение приобретают тиониновые соединения, в числе которых – метиленовый синий (МС).

Тионины имеют гетероароматическую молекулу и являются аналогом акридиновых соединений, принадлежащих к фенотиозиновым лекарствам. Эти вещества применяются как полупроводники, сенсibilизаторы энергии, пробы для исследования различных сред, включающих мицеллы, полимерные матрицы, при подготовке функционирования наноматериалов или для высокой квантовой эффективности фотоэлектрических клеток [6-13]. Эти вещества широко применяются и в биоаналитических методах, в основе которых лежит молекулярное распознавание между ними и макромолекулами. В большинстве из биоаналитических методов используются нуклеиновые кислоты (НК), синтетические и природные олигонуклеотиды [14].

Эти методы направлены на решение медицинских или биотехнологических проблем, связанных с различными заболеваниями или генетической диагностикой [15–20]. Особое место среди биоаналитических методов занимают биосенсорные технологии, которые позволяют установить последовательность нуклеиновых кислот, являющихся мишенями для различных микроорганизмов или вирусов [15–20]. Для увеличения чувствительности сенсоров часто применяются лиганды-интеркаляторы, механизмы взаимодействия которых с ДНК или РНК должны быть известными. Кроме этого, важным является также выяснение условий среды, что позволит с наибольшей точностью и эффективностью проводить соответствующие анализы. С этой точки зрения, одним из важных факторов среды является ионная сила раствора, которая зачастую обуславливает структурное состояние макромолекул в растворе, а также межмолекулярное взаимодействие НК с лигандами. Учитывая

это, целью настоящей работы явилось термодинамическое исследование взаимодействия интеркаляторов МС и БЭ с синтетическим полинуклеотидом poly(rA)-poly(rU) при различных ионных силах раствора.

## 2. Материалы и методы исследований

В работе были использованы: синтетический полинуклеотид poly(rA)-poly(rU) МС («Sigma» США, ультрачистые), бромистый этидий – БЭ, «Serva» (Германия), ЭДТА (этилендиаминтетраацетат), NaCl, трехзамещенный Натритрат (химически чистые). Все препараты использовались без дополнительной очистки. Концентрации препаратов были определены спектрофотометрически, с использованием следующих коэффициентов экстинкции: poly(rA)-poly(rU) –  $\epsilon_{260}=7140 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ; МС –  $\epsilon_{668}=76000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ; БЭ –  $\epsilon_{480}=5800 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Исследования проводились при ионных силах раствора  $\mu=0.02$ ; 0.04 и 0.1 М, содержащих только одновалентные катионы  $\text{Na}^+$ .

УФ-плавление комплексов poly(rA)-poly(rU) с МС и БЭ проводилось на спектрофотометре UV/VIS PVE Unicam-SP8-100 (Англия), нагрев термостатируемых ячеек осуществлялся с помощью программного устройства SP 876 Series 2. Спектроскопические измерения осуществлялись в герметически закрытых кварцевых кюветах объемом 3 мл, длиной оптического пути 1 см.

УФ-плавление проводилось, как описано в [21]. Плавление poly(rA)-poly(rU) и его комплексов с лигандами проводилось при длине волны максимального поглощения полинуклеотида – 260 нм. Концентрационное соотношение  $r = \text{лиганд/РНК}$  варьировалось в интервале  $0 \leq r \leq 0.33$  (на нуклеотид). При плавлении скорость нагрева составляла 0.5 град/мин., регистрация осуществлялась автоматически через каждые 60 сек. Данные выводились на монитор ПК в среде программирования LabView. Данные значения температуры и поглощений образцов преобразованы и сохранены с помощью программного обеспечения Microsoft Excel, Office 13. Все расчеты экспериментальных данных и кривые поглощения получены в Excel. Из кривых плавления комплексов poly(rA)-poly(rU)-лиганд определены значения параметров плавления, а также изменения температуры плавления  $\delta T_m$  и ширины интервала перехода  $\delta \Delta T$ . Кривые зависимости  $\delta T_m$  и  $\delta \Delta T$  от  $r$  построены в программе Excel.

## 3. Результаты и обсуждение

Одним из важных свойств ДНК и РНК является их способность проявить структурное многообразие, что представляет определенный интерес с точки зрения понимания их биологической роли. При функционировании ДНК обычно

находится в двухцепочечном (дц-) состоянии, однако может переходить в одноцепочечное (оц-) или, редко, в четырехцепочечное (квадруплексное) состояние. РНК может принимать более разнообразные формы. Например, синтетический гомополинуклеотид poly(rA)-poly(rU) является моделью дц-РНК, однако может принимать и трехцепочечную структуру, когда вследствие расхождения poly(rA) и poly(rU), последний связывается с дуплексом. При этом, poly(rA) при нейтральных рН остается в оц-состоянии, а при низких значениях рН самоассоциирует с образованием дц-структуры [22,23]. Тем не менее, при стандартных условиях (комнатной температуре, физиологическом растворе и в присутствии только одновалентных катионов) основной является двухцепочечная форма [22,23].

Учитывая это, нами проведено плавление poly(rA)-poly(rU) и его комплексов с МС при ионных силах раствора 0.02; 0.04 и 0.1 М, в присутствии только одновалентных катионов Na<sup>+</sup>, и получены кривые плавления (кривые не приводятся). Из кривых плавления определены значения параметров плавления – величины температуры плавления  $T_m$  и ширины интервала перехода  $\Delta T$ , а также  $\delta(1/T_m)$  и  $\delta(\Delta T/T_m^2)$ , и построены их зависимости от  $r = [\text{лиганд}]/[\text{фосфат}]$ . Для сравнения приведены аналогичные кривые, полученные для комплексов этого полинуклеотида с БЭ (б). Необходимо отметить, что среди многочисленных ароматических соединений, непосредственно связывающихся с НК, БЭ относится к классическим интеркаляторам (рис.1). В ряде исследований показано, что этот лиганд, в зависимости от концентрации и условий среды, взаимодействует с ДНК несколькими способами, а величина константы связывания изменяется в интервале  $10^4 \div 10^7 \text{ M}^{-1}$  [24-30]. Многочисленные работы, относящиеся к отдельному или совместному с другими лигандами связыванию БЭ с ДНК во многом обусловлены тем, что этот лиганд является удобной меткой (зондом) для модельных исследований [24–30]. С точки зрения биологической активности БЭ проявляет некоторые антибактериальные свойства и считается сильным мутагеном [24–30]. На этом основании, теоретические и экспериментальные данные, полученные для комплексов БЭ с ДНК, могут служить базисом для исследования особенностей взаимодействия различных биологически активных веществ с ней. С этой точки зрения, выявление соответствий или несоответствий теоретических и экспериментальных данных может быть важным для понимания механизмов связывания малых молекул с НК.

Данные по плавлению выявили, что poly(rA)-poly(rU) имеет нестабильную структуру в дц-состоянии при ионной силе раствора 0.02 М, по сравнению с ДНК или poly(dA)-poly(dT) (что свойственно также РНК), однако, при более высоких ионных силах наблюдается стабилизация дц-структуры. С другой стороны, poly(rA)-poly(rU), по сравнению с его дезоксианалогом, имеет более широкий температурный интервал плавления, что обычно свойственно НК с

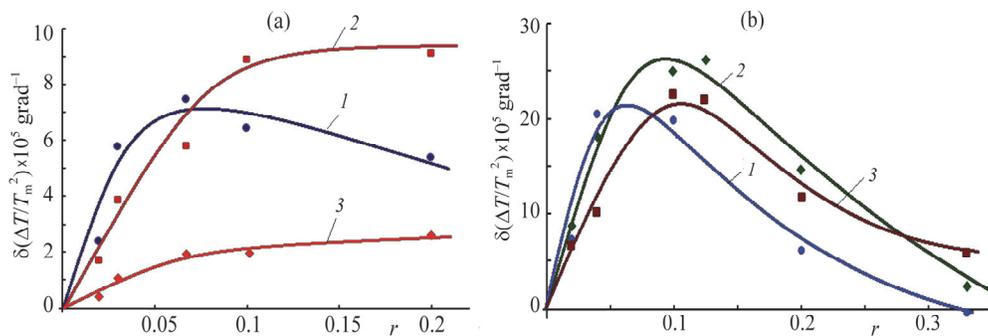


Рис.2. Кривые зависимости  $\delta(\Delta T/T_m^2)$  от  $r$ , полученные для комплексов poly(rA)-poly(rU)-МС (а) и poly(rA)-poly(rU)-БЭ (б) при ионных силах 0.02 (1), 0.04 (2) и 0.1 М (3).

квазислучайной последовательностью нуклеотидов и обусловлено гетерогенностью стекинг взаимодействий между парами оснований (см. [21]).

На рис.2а приведены кривые зависимости  $\delta(\Delta T/T_m^2)$  от  $r$ , полученные для комплексов poly(rA)-poly(rU)-МС при указанных ионных силах раствора ( $\delta(\Delta T/T_m^2) = (\Delta T/T_m^2) - (\Delta_0 T/T_0^2)$ ,  $T_0$  и  $T_m$  – температуры плавления,  $\Delta_0 T$  и  $\Delta T$  – ширины интервала плавления poly(rA)-poly(rU) и комплексов этого полинуклеотида с лигандами). Из приведенного рисунка видно, что при ионных силах 0.04 и 0.1 М кривые зависимости  $\delta(\Delta T/T_m^2)$  комплексов poly(rA)-poly(rU)-МС возрастают при  $0 < r \leq 0.1$  и достигают насыщения при значениях  $r > 0.1$ , при ионной силе 0.02 М обнаруживается некоторое уменьшение  $\delta(\Delta T/T_m^2)$  при значениях  $r > 0.1$ . В случае же БЭ кривые зависимости  $\delta(\Delta T/T_m^2)$  от  $r$  колоколообразные, что является следствием связывания этого лиганда с poly(rA)-poly(rU) более чем двумя способами [21,24]. Из рис.2 также видно, что величина  $\delta(\Delta T/T_m^2)$  от  $r$  (кривая 2) в случае обоих лигандов при ионной силе раствора 0.04 М больше, чем при ионных силах 0.02 и 0.1 М (кривые 1 и 3). Этот факт указывает на то, что увеличение ионной силы раствора от 0.02 до 0.04 М приводит к уширению ширины интервала плавления комплексов лигандов с poly(rA)-poly(rU). При дальнейшем увеличении этого фактора  $\Delta T$  уменьшается. Полученные данные указывают на то, что poly(rA)-poly(rU) в отсутствие лигандов находится в стабильном дц-состоянии при условии  $\mu > 0.02$  М. Комплексообразование полинуклеотида с лигандом приводит к сдвигу равновесия структуры в сторону стабильной дц-формы. При этом, несмотря на то, что наибольшее влияние МС или БЭ на стабилизацию дц-структуры полинуклеотида выявляется при ионной силе 0.02 М, тем не менее, эти лиганды предпочтительнее связываются с дц-poly(rA)-poly(rU) при ионной силе 0.04 М. С последующим увеличением ионной силы раствора ширина интервала плавления комплексов при соответствующих значениях  $r$  уменьшается, что находится в соответствии с аналогичными

данными, полученными для комплексов БЭ-дц-ДНК (см. [24]).

Полученные данные также указывают на то, что МС, в противоположность БЭ, с дц-poly(rA)-poly(rU) связывается одним или, по крайней мере, двумя способами. Несмотря на то, что МС и БЭ являются интеркалирующими соединениями, тем не менее с ДНК могут связываться также электростатически (в растворе эти лиганды находятся в катионной форме) [25]. На основании этого мы заключаем, что и МС, и БЭ, наряду с интеркаляционным, с дц-poly(rA)-poly(rU) взаимодействуют также электростатически. Полученные для комплексов poly(rA)-poly(rU)-МС кривые зависимости  $\delta(\Delta T/T_m^2)$  от  $r$  являются результатом проявления двух, а для комплексов poly(rA)-poly(rU)-БЭ – более, чем двух способов связывания.

На рис.3 приведены кривые зависимости  $\delta(1/T_m)$  от  $r$  poly(rA)-poly(rU) с МС (а) и БЭ (б) ( $\delta(1/T_m) = (1/T_0) - (1/T_m)$ ). Из приведенного рисунка видно, что изменение  $T_m$  существенно зависит от ионной силы раствора. В частности, в случае МС, при ионной силе раствора 0/1 М  $\delta(1/T_m) \approx 0$  во всем интервале изменения  $r$  ( $0 < r \leq 0.2$ ), в то время как при низких ионных силах  $\delta(1/T_m)$  существенно увеличивается. В случае БЭ возрастание  $T_m$  в зависимости от увеличения концентрации более значительно (рис.3б) и проявляется при указанных трех ионных силах, несмотря на то, что этот параметр также зависит от ионной силы раствора. Этот факт указывает на то, что стабилизирующее влияние и МС, и БЭ на дц-структуру poly(rA)-poly(rU) монотонно уменьшается с увеличением ионной силы раствора.

Разработанная в работе [24] теоретическая модель, на основании изменений параметров плавления комплексов ДНК с лигандами позволяет проводить термодинамический анализ системы и определить изменение энтальпии ( $\Delta H$ ) и энтропии ( $\Delta S$ ) перехода спираль-клубок. С помощью этой модели были рассчитаны значения  $\Delta H$  и  $\Delta S$  для комплексов ДНК с БЭ. В интервале изменения ионной силы раствора  $0.02 \leq \mu \leq 0.10$  получено, что  $\Delta H \approx 9 \div 10$  ккал/моль, а  $\Delta S \approx 29 \div 30$  кал/моль·К (см. [24]). Аналогичные расчеты с

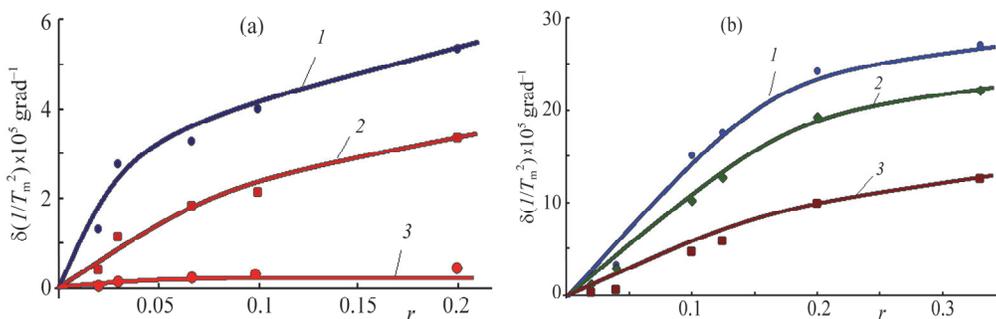


Рис.3. Кривые зависимости  $\delta(1/T_m)$  от  $r$ , полученные для комплексов poly(rA)-poly(rU)-МС (а) и poly(rA)-poly(rU)-БЭ (б) при ионных силах 0.02 (1), 0.04 (2) и 0.1 М (3).

помощью указанной модели проведены при взаимодействии МС и БЭ с poly(rA)-poly(rU) и получены значения изменений  $\Delta H$  и  $\Delta S$ , которые приведены в таблице. Из табличных данных выявляется, что в случае взаимодействия МС с poly(rA)-poly(rU)  $\Delta H$  и  $\Delta S$  возрастают при изменении ионной силы раствора от 0.02 М до 0.04 М, затем, с увеличением концентрации соли  $\Delta H$  и  $\Delta S$  уменьшаются, в то время как в случае БЭ наблюдается возрастание величин этих параметров при увеличении ионной силы. Тем не менее, в случае комплексов БЭ с poly(rA)-poly(rU), при ионных силах раствора 0.02 и 0.04 М, как  $\Delta H$ , так и  $\Delta S$  имеют низкие по сравнению с ДНК значения, в то время как при ионной силе раствора 0.1 М значения  $\Delta H$  и  $\Delta S$ , наоборот, имеют большее значение для комплексов БЭ с poly(rA)-poly(rU), чем с ДНК.

Термодинамические параметры перехода спираль-клубок комплексов poly(rA)-poly(rU) с МС и БЭ при различных ионных силах раствора

Лиганд	$\mu$ , М	$T_m$ , К	$\Delta H$ , ккал/моль	$\Delta S$ , кал/моль·К
МС	0.02	308	3.5	11
	0.04	313	14.1	45
	0.10	322	8.7	27
БЭ	0.02	308	5.5	18
	0.04	313	6.5	21
	0.10	322	13.2	41

Более неожиданными являются данные для комплексов МС с poly(rA)-poly(rU), поскольку в случае взаимодействия этого лиганда с ДНК получено, что в интервале изменения ионной силы  $0.02 \leq \mu \leq 0.10$  –  $\Delta H \approx 7 \div 8$  ккал/моль,  $\Delta S \approx 25 \div 26$  кал/моль·К.

Тем не менее, полученные результаты для комплексов обоих лигандов с poly(rA)-poly(rU) отражают тот факт, что этот полинуклеотид имеет нестабильную дц-структуру при ионной силе 0.02 М, которая сдвигается в сторону более стабильной формы при комплексообразовании с указанными лигандами. Увеличение ионной силы раствора приводит к установлению стабильной дц-структуры этого полунуклеотида. В этих условиях взаимодействие как БЭ, так и МС с этим полинуклеотидом становится более предпочтительным и термодинамически более выгодным, поскольку оба лиганда, при низких концентрациях, связываются, в основном, интеркаляционным механизмом. Однако, при ионной силе раствора 0.1 М poly(rA)-poly(rU) принимает такую структуру, которая становится менее

доступной для интеркаляции обоих лигандов. В этих условиях МС в основном связывается полуинтеркаляционным способом, как и в случае ДНК, в то время как БЭ связывается как интеркаляционным, так и другими способами (см. [19,25]).

Этот факт подтверждается тем, что в случае БЭ значения  $\Delta H$  и  $\Delta S$  возрастают, в то время как в случае МС,  $\Delta H$  и  $\Delta S$  возрастают, затем уменьшаются. При этом, как видно из табличных данных, при ионной силе раствора 0.1 М значения  $\Delta H$  и  $\Delta S$ , рассчитанные для комплексов МС-poly(rA)-poly(rU), практически совпадают со значениями этих параметров, полученных при связывании этого лиганда с ДНК, основным способом связывания с которой для этого лиганда является полуинтеркаляция [25]. В случае же БЭ, на величину изменений энтальпии и энтропии влияют как различные способы связывания этого лиганда, так и ионная сила раствора, как это выявлено для перехода спираль-клубок комплексов БЭ с ДНК [24].

#### 4. Заключение

Полученные данные выявляют, что poly(rA)-poly(rU) имеет относительно нестабильную структуру при ионных силах  $\mu \leq 0.04$  М, что обуславливает сродство различных лигандов с этим полинуклеотидом. В частности, лиганды-интеркаляторы, связывающиеся с дц-ДНК с высоким сродством, также могут связываться и с poly(rA)-poly(rU), однако их взаимодействие зависит от структурного состояния этого полинуклеотида и более предпочтительнее в условиях, при которых poly(rA)-poly(rU) не только находится в дц-состоянии, но и доступна для их интеркаляции. Этот факт особенно выражен для МС, который, являясь интеркалятором, тем не менее, не всегда связывается с НК этим способом [25]. Полученные данные выявляют, что этот лиганд может полностью интеркалировать в ДНК или РНК в том случае, когда их спираль, что имеет место при низких ионных силах, раскручена. Этот факт позволяет нам заключить, что МС может стать хорошим маркером в геносенсорных технологиях, поскольку изменением ионной силы раствора можно модулировать особенности связывания этого лиганда с НК.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Государственного комитета по науке МОНКС РА в рамках научного проекта № 18Т-1F030.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **R. Palchaudhuri, P.J. Hergenrother.** Current Option in Biotechnology, **18**, 497 (2007).
2. **R. Martinez, L. Chacon-Garcia.** Current Medicinal Chemistry, **12**, 127 (2005).
3. **R. Aim, F. Patolsky, F. Katz, I. Willner.** Ang. Chem. Int., **44**, 4554 (2005).

4. **А.А. Мосунов, М.П. Евстигнеев.** Вестник СевНТУ, Серия: Физика биологических систем и молекул, **113**, 99 (2011).
5. **В.П. Евстигнеев, А.С. Бучельников, Д.С. Лохова.** Вестник СевНТУ, **113**, 3 (2010).
6. **H. Yang, R. Yuan, Y. Chai, Y. Zhou.** Colloids Surface B: Biointerfaces, **82**, 463 (2011).
7. **R. Yu, L. Wang, Q. Xie, S. Yao.** Electroanalysis, **22**, 2856 (2010).
8. **A. Mondal, R. Basu, S. Das, P. Nandy.** J. Photochem. Photobiol. A Chem., **211**, 143 (2011).
9. **T.C. Chang, Y.P. Yang, K.H. Huang, C.C. Chang, C. Hechst.** Opt. Spectrosc., **98**, 716 (2005).
10. **P. Paul, M. Hossain, S.G. Kumar.** Biophys. Chem., **148**, 93 (2010).
11. **P. Paul, S.G. Kumar.** J. Hazzard mater, **184**, 620 (2010).
12. **Y. Xu, L. Yang, X. Ye, P. He, Y. Fang.** Electroanalysis, **18**, 873 (2006).
13. **P. Paul, S.G. Kumar.** J. Fluoresc., **22**, 71 (2012).
14. **H.K. Lee, M. Lee, H.W. Rah, N. Lee, Y.H. Cho, J.B. Jeang, H.N. Jung, W.S. Yang, G.H. Ryu.** Curr. Appl. Phys., **5**, 433 (2005).
15. **E. Domany.** Comp. Phys. Commun., **169**, 183 (2005).
16. **T.C. Mockler, S. Chan, A. Sundaresan, H. Chen, S.E. Jacobsen, J.R. Ecker.** Genomics, **85**, 1 (2005).
17. **T.M.-H. Lee, I.-M. Hsing.** Anal. Chim. Acta, **556**, 26 (2006).
18. **G.L. Cote, R.M. Lec, M.V. Pishko.** IEEE Sensors J., **3**, 251 (2003).
19. **B. Zimmermann, C. Hahnefeld, F.W. Herberg.** Targets, **1**, 66 (2002).
20. **A. Erdem, M. Ozsoz.** Electroanalysis, **14**, 965 (2002).
21. **P.O. Vardevanyan, A.P. Antonyan, M.A. Parsadanyan, M.A. Shahinyan.** Journal of Biomolecular Structure and Dynamics, (2019). DOI: 10.1080/07391102.2019.1630006.
22. **B.I. Kankia.** Nucl. Acids Res., **31**, 5101 (2003).
23. **V. Andrushchenko, Yu. Blagoi, J.H. van de Sande, H. Wieser.** J. of Biomol. Struct. & Dyn., **19**, 889 (2002).
24. **A.T. Karapetian, N.M. Mehrabian, A.P. Terzikian, P.O. Vardevanian, A.P. Antonyan, O.F. Borisova, M.D. Frank-Kamenetski.** J. of Biomol. Struct. and Dyn., **14**, 275 (1996).
25. **P.O. Vardevanyan, A.P. Antonyan, M.A. Parsadanyan, M.A. Torosyan, A.T. Karapetian.** J. of Biomol. Struct. and Dyn., **34**, 1377 (2016).
26. **M. Hayashi, Y. Harada.** Nucleic Acids Research, **35**, 1 (2007).
27. **G. Zhang, X. Hu, P. Fu.** Journal of Photochemistry and Photobiology, B: Biology, **108**, 53 (2012).
28. **M.N. Dehkordi, A.-Kh. Bordbara, P. Lincoln, V. Mirkhani.** Spectrochimica Acta (Part A), **90**, 50 (2012).
29. **J. Piosik, K. Wasielewski, A. Woziwodzka, W. Sledz, A. Gwizdek-Wisniewska.** Cent. Eur. J. Biol., **5**, 59 (2010).
30. **Ie. Iermak, A. Woziwodzka, A. Gwizdek-Wisniewska, J. Piosik.** General Assembly and Scientific Symposium, XXXth URSI, 1 (2011).

ԻՆՏԵՐԿԱԼՅԱՏՈՐՆԵՐԻ ՀԵՏ POLY(rA)-POLY(rU) ՄԻՆԹԵՏԻԿ  
ՊՈԼԻՆՈՒԿԼԵՆՏԻԴԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ԹԵՐՄՈՂԻՆԱՍԻԿԱՆ

Պ.Հ. ՎԱՐԴԵՎԱՆՅԱՆ, Ա.Պ. ԱՆՏՈՆՅԱՆ, Մ.Ա. ՓԱՐՍԱԴԱՆՅԱՆ

Իրականացվել է poly(rA)-poly(rU)-ի և ինտերկալյատորներ ՄԿ-ի ու ԷԲ-ի հետ նրա կոմպլեքսների հալում լուծույթի 0.02, 0.04 և 0.1 Մ իոնական ուժերի պայմաններում: Ցույց է տրվել, որ այս պոլինուկլեոտիդն ունի ոչ կայուն եշ-կառուցվածք 0.02 Մ իոնական ուժի դեպքում, և ձեռք է բերում ավելի կայուն կառուցվածք նշված լիգանդների հետ կոմպլեքսագոյացման դեպքում: Լուծույթի իոնական ուժի աճը նաև հանգեցնում է այս պոլինուկլեոտիդի եշ-կառուցվածքի կայունացմանը, ինչի արդյունքում ՄԿ-ի և ԷԲ-ի փոխազդեցությունը այս պոլինուկլեոտիդի հետ դառնում է ավելի նախընտրելի ու թերմոդինամիկորեն ավելի ձեռնասու: Ցույց է տրվել, որ լուծույթի 0.1 Մ իոնական ուժի դեպքում poly(rA)-poly(rU)-ն ընդունում է այնպիսի կառուցվածք, որ ավելի քիչ է հասանելի դառնում երկու լիգանդների ինտերկալյացիայի համար և ՄԿ-ի դեպքում հիմնականը դառնում է կիսաինտերկալյացիայի եղանակով կապումը, այն դեպքում, երբ ԷԲ-ի փոխազդեցության ժամանակ այս լիգանդին բնորոշ կապման բոլոր ձևերը ի հայտ են գալիս: Նաև ցույց է տրվել, որ ԷԲ-ի դեպքում  $\Delta H$ -ի և  $\Delta S$ -ի արժեքներն աճում են, ՄԿ-ի դեպքում՝ դրանք աճում են, ապա նվազում լուծույթի իոնական ուժի աճի դեպքում:

THERMODYNAMICS OF THE INTERACTION OF SYNTHETIC  
POLYNUCLEOTIDE POLY(rA)-POLY(rU) WITH INTERCALATORS

P.O. VARDEVANYAN, A.P. ANTONYAN, M.A. PARSADANYAN

The melting of poly(rA)-poly(rU) and its complexes with the intercalators – methylene blue (MB) and ethidium bromide (EtBr) has been carried out at the ionic strength of the solution 0.02, 0.04 and 0.1 M. This polynucleotide was revealed to have non-stable double-stranded structure at the ionic strength 0.02 M and it becomes more stable at the complex-formation with the mentioned ligands. The increase of the solution ionic strength also results in stabilization of double-stranded structure of the polynucleotide, in consequence of which the interaction of MB and EtBr with poly(rA)-poly(rU) becomes more preferable and thermodynamically more beneficial. It was shown that at the ionic strength 0.1 M poly(rA)-poly(rU) takes a structure that is more available to the intercalation of both ligands. In the case of MB the main binding mode becomes semi-intercalation, while in the case of EtBr all intrinsic binding modes are displayed. It was also shown that in the case of EtBr the values of  $\Delta H$  and  $\Delta S$  increase, while in the case of MB those values increase, then decrease at the enhancement of the ionic strength of the solution.

## **EIS БИОСЕНСОР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИЗКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МОЛЕКУЛ ДНК**

Л.Ф. ГАСПАРЯН<sup>1,2</sup>, И.А. МАЗО<sup>3</sup>, В.В. СИМОНЯН<sup>2</sup>, Ф.В. ГАСПАРЯН<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

<sup>2</sup>DNA-HIVE LLC 15313 Diamond Cove Terrace, Rockville, MD 20850, U.S.A.

<sup>3</sup>Argentis LLC, Gaithersburg MD 20877, U.S.A.

\*e-mail: fgaspar@ysu.am

(Поступила в редакцию 10 сентября 2019 г.)

Представлены результаты моделирования биосенсора со структурой электролит-изолятор-полупроводник (EIS), изготовленного на кремниевой нанопроволоке для обнаружения ДНК молекул с низкой концентрацией. Построена эквивалентная электрическая схема для структуры EIS. В расчетах учитывается эффект распределения заряда в обедненном слое полупроводника. Исследованы и проанализированы поведение и зависимость общей емкости EIS сенсора и ее емкостной чувствительности от концентрации ДНК молекул в водном растворе. Показано, что емкость EIS сенсора очень чувствительна к присутствию молекул ДНК. Чувствительность имеет сравнительно высокое значение при низкой концентрации молекул ДНК. Увеличение концентрации ДНК приводит к снижению общей емкости EIS. Показано, что путем измерения изменений емкости EIS сенсора можно обнаружить и определить количество заряженных молекул ДНК в водном растворе. Чувствительность увеличивается с ростом напряжения на затворе. Показано, что для EIS биосенсора порог чувствительности может быть очень низким, а отношение сигнал/шум может достигать высоких значений.

### **1. Введение**

В последние годы были достигнуты большие успехи и предложены типы архитектур для новых подходов к биомолекулярному зондированию с использованием наноразмерных структур в качестве платформы для зондирования. Помимо других методов, секвенирование ДНК может быть осуществлено также методом изменения емкости с использованием ионно-чувствительных полевых транзисторов (ISFET) и биохимических сенсоров на основе электролит-изолятор-полупроводник (EIS) [1–8].

В настоящее время интенсивно изучаются наноразмерные электронные устройства для считывания и секвенирования ДНК, в которых используются интересные и уникальные эффекты на квантовом уровне [9,10]. Авторы [11] использовали MOS (металл-окисел-полупроводник) конденсаторы, состоящие из

тонкопленочных транзисторов Au/SiO<sub>2</sub>/Si и поли-Si с золотым металлическим затвором в качестве биосенсора ISFET для электрического обнаружения ДНК-гибридизации без меток. Когда ДНК-зонд связывается со своей комплементарной ДНК имеют место изменения электрического потенциала в двойном слое электролита, что приводит к сдвигу характеристик емкость-напряжение. Сверхчувствительный EIS pH-сенсор с большой емкостной чувствительностью к pH, близкой к Нернст-пределу, и хорошей надежностью продемонстрирован в [12]. В качестве чувствительной мембраны использовалось двухслойное покрытие Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>. Чувствительность составляет 60.2 мВ/pH. Как показано в [12], значительно увеличенная площадь поверхности нанопроволоки и высокая диэлектрическая проницаемость Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, как и ожидалось, повышают емкость и чувствительность EIS pH-сенсора.

Чувствительные мембраны из MgO в pH-чувствительных EIS-структурах были изготовлены на Si-подложке и исследованы в [13]. Статические, динамические характеристики и pH-чувствительность био-полевых сенсоров, изготовленных на наноразмерном Si, подробно изучены нами в [14–16]. В [16] pH-чувствительность биохимических сенсоров была введена как  $\Delta I_{ds} / \Delta \text{pH}$ , где  $\Delta I_{ds}$  и  $\Delta \text{pH}$  – элементарные изменения тока истока-стока и pH. Исследованы вольт-амперные характеристики, низкочастотные шумы, pH чувствительность и отношение сигнал/шум (SNR) для двухзатворных Si – биосенсоров. Показано, что ток исток-сток и чувствительность существенно зависят от значения pH и растут с ростом напряжения на электроде сравнения (RE), что дает возможность измерять очень низкие концентрации протонов в электролите. Показано, что SNR для биохимического сенсора на основе Si нанопроволоки (NW) имеет высокое значение, достигая 10<sup>5</sup>. В [14,15] показано, что в наноразмерных Si биосенсорах pH-чувствительность увеличивается с увеличением длины канала тока и приближается к предельному значению 59,5 мВ/pH (предел Нернста), что указывает на то, что устройства с большей площадью больше подходят для измерения pH. Чувствительность к pH увеличивается также с увеличением напряжения на заднем затворе. Плотность заряда, его распределение и значение емкости в NW можно контролировать небольшими изменениями напряжений на затворе. pH-чувствительность для голых и функционализированных биосенсоров pSi-SiO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> была протестирована в буферных растворах с pH 3–11 [17]. EIS сенсоры с голым затвор-изолятором Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> показали чувствительность к pH около 56–57 мВ/pH. Заметим, что механизмы секвенирования сенсоров на основе EIS могут фактически использоваться только для обнаружения нуклеиновых кислот.

EIS сенсор является самым базовым из всех устройств ISFET. Это емкостное полевое устройство, которое отслеживает химические изменения, такие как pH [1] или колебания заряда окисла [18,19] путем измерения емкости. Когда

нитки ДНК связываются с поверхностью затвора EIS, происходят изменения в поверхностном потенциале полупроводника из-за отрицательного заряда ДНК, тем самым обеспечивая превосходные характеристики в восприятии ДНК [20]. В результате емкость обедненного слоя полупроводника изменится.

Ниже приведены результаты теоретического моделирования EIS биосенсора, выполненного на Si NW для обнаружения заряженных молекул ДНК. Построена эквивалентная электрическая схема для структуры EIS. Учитывается влияние распределения заряда в обедненном полупроводниковом слое. Исследовано зависимость общей емкости EIS биосенсора и его емкостной чувствительности от концентрации молекул ДНК в водном растворе.

## 2. Эквивалентная электрическая схема EIS и общая емкость

EIS сенсор функционирует как конденсатор типа металл-окисел-полупроводник, но вместо металлического контакта для подачи напряжения используются раствор электролита и электрод сравнения. Электролит оказывает непосредственное влияние на изолятор (обычно окисел), поэтому любые изменения в содержании водного раствора могут влиять на поверхностный потенциал окисла и модулировать реакцию устройства. Электрохимические сенсоры взаимодействуют с интересующим аналитом (в нашем случае ДНК), создавая электрический сигнал, пропорциональный концентрации аналита. Типичный электрохимический сенсор состоит из чувствительного электрода (рабочего электрода) и электрода сравнения, разделенных электролитом.

На рис. 1 представлена схематическая картина исследуемого EIS биосенсора и используемая система координат, а также электрическая эквивалентная схема. Эквивалентная схема состоит из полупроводника, изолятора и электролита с соответствующими сопротивлениями и емкостями. Молекулы ДНК представлены как параллельные сопротивления. В этой схеме  $R_s$  – сопротивление полупроводника,  $R_s = R_{sb} + R_{sd}$ ,  $R_{sb}$  и  $R_{sd}$  – сопротивления объемной области и обедненного слоя полупроводника, соответственно;  $R_{ox}$ ,  $R_{DNA}$  и  $R_{RE}$  – объемное сопротивление изолятора, сопротивления ДНК и электрода сравнения, соответственно;  $R_D$  – сопротивление двойного слоя,  $R_b$  – сопротивление объемного электролита. Сопротивление электролита может быть аппроксимировано как  $R_b \approx K^{-1} \sqrt{\pi/(wl)}$ , где  $K$  – проводимость электролита,  $w$  и  $l$  – ширина и длина затвора изолятора [21]. В эквивалентной схеме  $C_d$ ,  $C_{ox}$  и  $C_D$  представляют собой емкости слоя истощения полупроводника, изолятора и двойного слоя электролита, соответственно,  $t_s$ ,  $t_d$  и  $t_{ox}$  – толщины полупроводника со слоем обеднения, отдельного слоя обеднения и слоя окисла, соответственно.

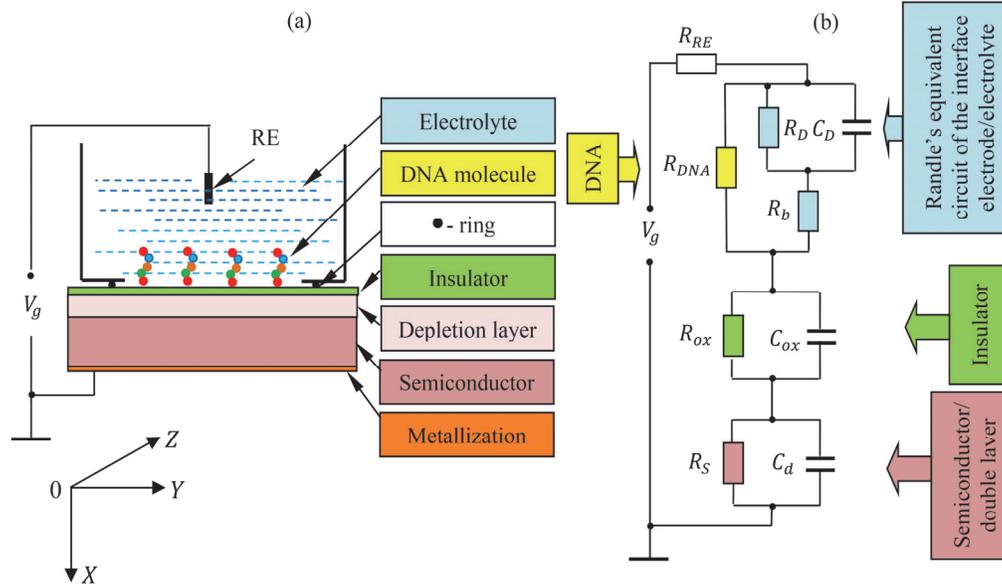


Рис.1. Схематическое изображение EIS биосенсора, используемая система координат (a) и электрическая эквивалентная схема (b). Показаны эквивалентные схемы для полупроводника, изолятора и системы электрод/электролит [23].

Для полной емкости структуры EIS  $C_{EIS}$  имеем:

$$C_{EIS} = \frac{C_D C_{ox} C_d}{C_D C_{ox} + C_D C_d + C_d C_{ox}}. \quad (1)$$

Заметим, что двойной слой подобен диэлектрическому слою в обычном конденсаторе.

Если растворителем электролита является вода, то влияние высокой напряженности поля создает диэлектрическую проницаемость равной  $\epsilon$  (вместо 80 без приложенного электрического поля) и модель Гельмгольца предсказывает дифференциал значения емкости около  $C_D \approx 18 \text{ мкФ/см}^2$  [22]. Как будет показано ниже, это довольно большая емкость, которая позволяет сделать следующее приближение:

$$C_{ox} C_d < C_D (C_d + C_{ox}). \quad (2)$$

Таким образом

$$C_{EIS} \approx \frac{C_{ox}}{1 + \frac{C_{ox}}{C_d}} = \frac{Q'_{ox}/V_{ox}}{1 + \frac{Q'_{ox} V_d}{Q_d V_{ox}}}. \quad (3)$$

Здесь

$$Q'_{ox} = q N_t^+ (1 - \delta), \quad \delta \equiv \frac{N_{DNA}}{N_t^+}, \quad (4)$$

$Q'_{ox}$  – заряд на единицу площади (плотность заряда) на границе раздела окисел-электролит,  $N_t^+$  – концентрация ловушек протонного акцептора на поверхности окисла в единицах  $\text{см}^{-2}$ ,  $N_{DNA}$  – поверхностная концентрация ДНК в растворе вблизи окисла на расстоянии длины Дебая (см. также [24]).

Обычно

$$\left( \frac{Q'_{ox} V_d}{V_{ox} Q_d} \right)^2 < 1. \quad (5)$$

Выражение  $C_{EIS}$  можно упростить и представить в виде

$$C_{EIS} \approx \frac{Q'_{ox}}{V_{ox}} \left( 1 - \frac{Q'_{ox} V_d}{V_{ox} Q_d} \right)$$

или же

$$C_{EIS} = \frac{qN_t^+ (1-\delta)}{V_{ox}} \left[ 1 - \frac{qN_t^+ (1-\delta) V_d}{Q_d V_{ox}} \right]. \quad (6)$$

Здесь  $V_{ox}$  и  $V_d$  – падения напряжения на окисном и обедненном слоях, соответственно, а  $Q_d$  – заряд области обеднения на единицу площади. Фактически он равен заряду поверхности токового канала  $Q_{ch}$  [24]. Используя результаты, полученные в [24] (уравнения (5), (6), (9), (16), (19) и (20)), для заряда области обеднения полупроводника на единицу площади (равной  $Q_{ch}$ ) окончательно имеем (см. Приложение):

$$Q_d = Q_{ch} = qn_0 t_d \left[ 1 + \frac{t_s}{t_d} G(1 - e^{-t_d/t_s}) \right]. \quad (7)$$

Здесь

$$t_s = \frac{L_D}{1 + n_0/p_0}, \quad L_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_{Si} \Phi_T}{qp_0}},$$

$n_0$  и  $p_0$  – концентрация электронов и дырок в обедненном слое,  $L_D$  – длина экранирования Дебая,

$$G \equiv \frac{1}{B} + \ln B + \ln \left[ \ln \left( 1 + \frac{1}{2} \exp \left( \frac{V_g}{\Phi_T} \right) \right) \right], \quad B \equiv \frac{\Phi_T \epsilon_0 \epsilon_{ox} N_A}{qt_d^2 n_i^2}, \quad \Phi_T = \frac{k_B T}{q},$$

$\epsilon_0$ ,  $\epsilon_{ox}$  – диэлектрическая проницаемости вакуума и  $\text{SiO}_2$ , соответственно,  $V_g$  – напряжение затвора,  $N_A$  – концентрация акцепторов в подложке p-Si,  $n_i$  – собственная концентрация носителей в кремнии,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура. Используя выражение (7), мы учитываем влияние особенностей распределения заряда в обедненном слое.

Возвращаясь к анализу выражения для  $C_{EIS}$  (уравнение (6)), выразим  $V_{ox}$  и  $V_d$  через ток  $I_g$ , текущий в структуре. Имеем

$$I_g = V_g / R,$$

где  $R$  – полное сопротивление структуры EIS (рис. 1b) и

$$R = R_s + R_i + \frac{R_{DNA}(R_b + R_d)}{R_b + R_d + R_{DNA}}. \quad (8)$$

Для  $V_{ox}$  и  $V_d$  имеем:

$$V_{ox} = I_g R_{ox} = I_g \frac{t_{ox}}{\sigma_{ox} A}, \quad V_d = I_g R_d = I_g \frac{t_d}{\sigma_d A}.$$

Следовательно

$$C_{EIS} = \frac{qN_i^+(1-\delta)\sigma_{ox}A}{I_g t_{ox}} \left[ 1 - \frac{N_i^+(1-\delta)}{n_0 t_d \left[ 1 + \frac{t_s}{t_d} G(1 - e^{-t_d/t_s}) \right]} \frac{\sigma_{ox} t_d}{\sigma_d t_{ox}} \right] \Phi / \text{см}^2, \quad (9)$$

где  $A = wl$  – площадь обедненного слоя полупроводника в плоскости  $YZ$  (рис. 1).

Численные расчеты проведены для случая EIS биосенсора, выполненного на кремниевой нанопроволоке (полупроводник) и  $\text{SiO}_2$  (изолятор).

Ясно, что ток  $I_g$  в целом будет определяться величиной  $R_i$  и может быть представлен как

$$I_g \approx V_g \times \sigma_{ox}.$$

Емкостная чувствительность EIS биосенсора к молекулам ДНК  $S_{EIS}$  может быть представлена элементарным изменением емкости  $\Delta C_{EIS}$  с соответствующим изменением концентрации молекул ДНК в растворе  $\Delta N_{DNA}$  (или  $\Delta \delta$ ):

$$S_{EIS} = \frac{\Delta C_{EIS}}{\Delta \delta}. \quad (10)$$

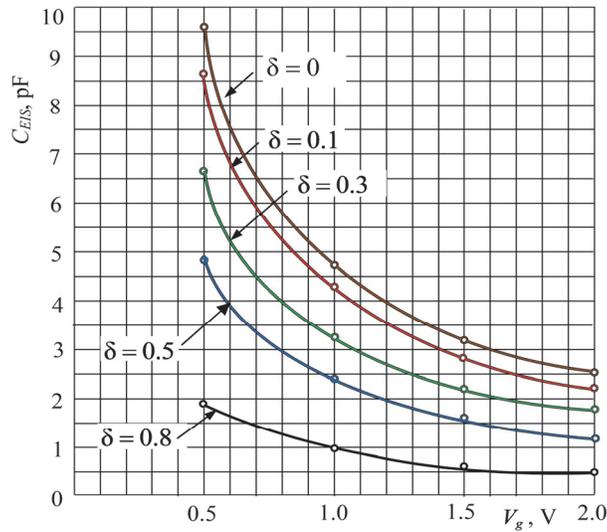


Рис.2. Зависимость емкости EIS от напряжения на затворе.

### 3. Численные оценки и выводы

Измерения электропроводности постоянного и переменного тока  $\text{SiO}_2$  термически выращенного кремния р- (легированного бором) и n- (легированного фосфором) типов в интервале температур 25–1100°C, показывают, что общая проводимость постоянного (dc) тока  $\sigma_{ox}$  варьируется от  $10^{-9}$  до  $10^{-16} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  в интервале температур 25–960°C [25]. Для численной оценки используем также следующие параметры ([24]):  $\mu_n = 1350 \text{ см}^2/\text{Вс}$ ,  $n_0 \approx 10^{-15} \text{ см}^{-3}$ ,  $N_i^+ \approx 10^{11} \text{ см}^{-2}$ ,  $l = 2 \times 10^{-5} \text{ см}$ ,  $t_{ox} = 10^{-6} \text{ см}$ ,  $t_d = 2 \times 10^{-6} \text{ см}$ ,  $A = 3 \times 10^{-10} \text{ см}^2$ . Для  $\sigma_d$  имеем.  $\sigma_d = q\mu_n n_0 = 0.216 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ .

Зависимости  $C_{EIS}(V_g, \delta)$  и  $S_{EIS}(V_g, \delta)$  представлены соответственно на рис. 2,3 и рис.4,5.

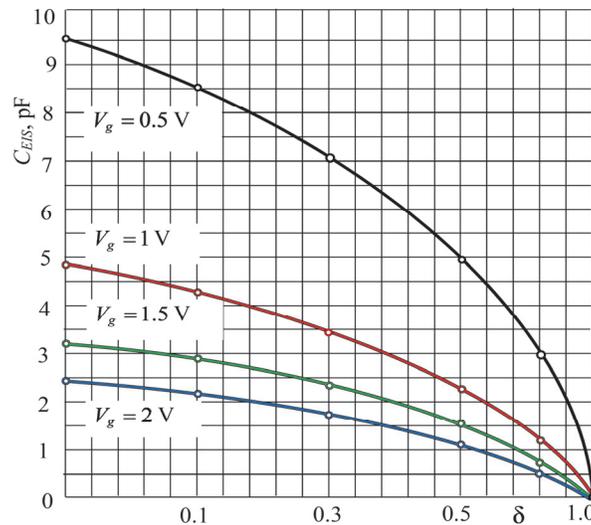


Рис.3. Зависимость емкости EIS от концентрации молекул ДНК в растворе.

В таблице 1 приведены значения  $C_{EIS}$  и  $S_{EIS}$ , рассчитанные по формулам (9) и (10) для разных напряжений затвора и разных концентраций молекул ДНК.

Как видно из рис.2 и 3, полная емкость EIS биосенсора очень чувств-

$C_{EIS}$ , пФ/см <sup>2</sup>				
	$V_g = 0.5 \text{ В}$	$V_g = 1.0 \text{ В}$	$V_g = 1.5 \text{ В}$	$V_g = 2.0 \text{ В}$
$\delta = 0$	9.6	4.8	3.2	2.4
$\delta = 0.1$	8.64	4.32	2.88	2.16
$\delta = 0.3$	6.72	3.36	2.24	1.68
$\delta = 0.5$	4.8	2.4	1.6	1.2
$\delta = 0.8$	1.92	0.96	0.64	0.48
$\delta = 1.0$	0	0	0	0

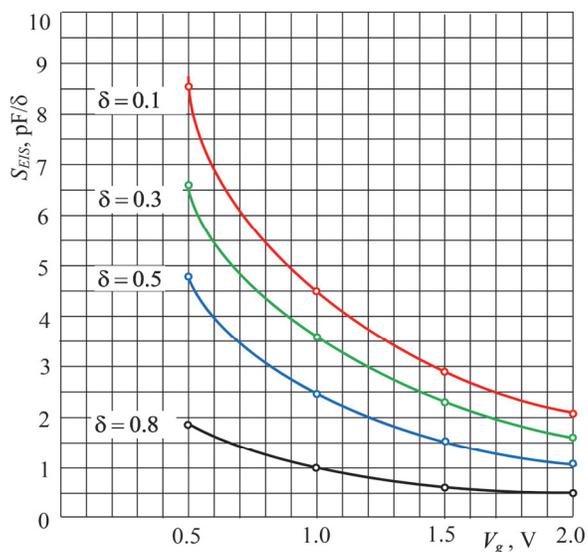


Рис.4. Зависимость чувствительности EIS от напряжения затвора.

вительна к присутствию молекул ДНК в водном растворе. Увеличение концентрации молекул ДНК (или  $\delta$ ) вплоть до полной компенсации свободных электронных «ловушек»  $\text{OH}_2^+$  на границе раздела окисел-электролит ( $\delta \rightarrow 1$ ) приводит к уменьшению положительного заряда окисла (рис.6) и, следовательно, уменьшению емкости. Следовательно, измеряя изменения емкости EIS, можно обнаружить и определить количество заряженных молекул ДНК в водном растворе. Для  $0.1 \leq \delta \leq 0.8$  емкостная чувствительность увеличивается с ростом напряжения на затворе. Емкостная чувствительность выше при низкой

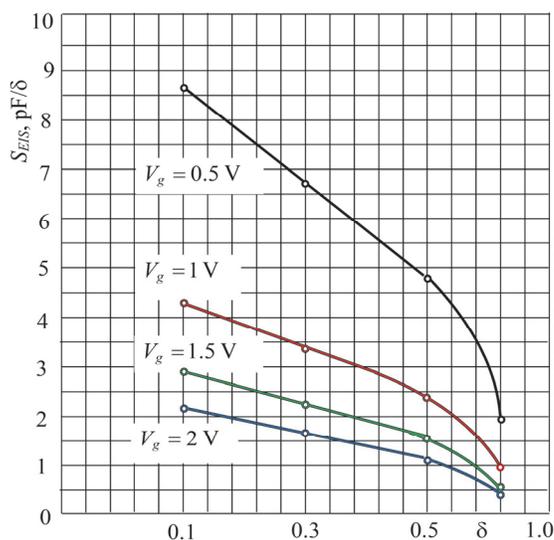


Рис.5. Зависимость емкостной чувствительности EIS от концентрации молекул ДНК в электролите.

концентрации молекул ДНК. Это можно объяснить следующим образом: при низкой концентрации молекул ДНК они могут очень легко захвачены на акцепторы протонов  $\text{OH}_2^+$  (см. рис.6). С увеличением концентрации молекул ДНК процесс их захвата становится все более трудным, а чувствительность уменьшается (рис.2). Эффект «насыщения» чувствительности возникает, когда  $\delta = 1$ . При более высокой концентрации молекул ДНК ( $\delta \geq 1$ ) структура EIS перестает обнаруживать молекулы ДНК. В отличие от ISFET биосенсора, измерение зависимости  $C_{EIS}(\delta)$  позволяет обнаружить очень низкую концентрацию молекул ДНК. Как и ожидалось,  $C_{EIS}$  уменьшается с увеличением напряжения на затворе.

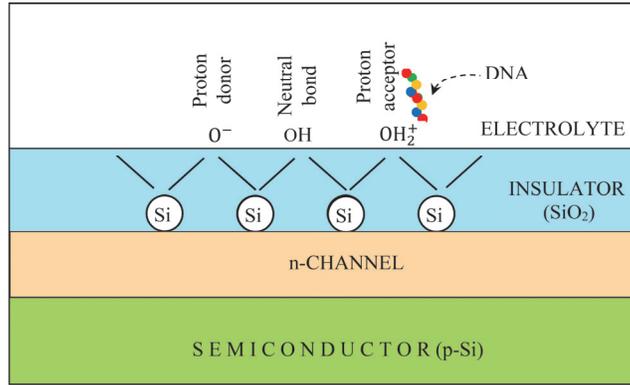


Рис.6. Связи на границе раздела  $\text{SiO}_2$ -водный раствор и процесс связывания отрицательно заряженной ДНК молекулы на свободной связи  $\text{OH}_2^+$ .

Заметим, что при  $\delta = 0.1$  и  $N_t^+ \approx 10^{11} \text{ см}^{-2}$  для поверхностной концентрации ДНК получим  $N_{DNA} = 10^{10} \text{ см}^{-2}$ . Это означает, что при выбранной площади поверхности окисного слоя  $A = 3 \times 10^{-10} \text{ см}^2$  на реальной поверхности  $\text{SiO}_2$  есть только 3 молекулы ДНК. Кроме того, в зависимости от напряжения на затворе емкостная чувствительность может достигать высоких значений. Поэтому можно утверждать, что порог чувствительности биосенсора EIS очень низок. Косвенно это означает, что отношение сигнал/шум велико. По этому свойству EIS биосенсор значительно превосходит ISFET биосенсор.

### Приложение

Из уравнений (5), (6), (9), (16), (19) и (20) работы [24] для  $Q_{ch}$  имеем:

$$\begin{aligned}
 Q_{ch} &= \int_0^{t_d} qn(x, V_g) dx = \int_0^{t_d} qn_s(V_g) \times f(x, V_g) dx = \int_0^{t_d} q2n_s \ln \left[ 1 + \frac{1}{2} \exp \left( \frac{V_g}{\eta\phi_T} \right) \right] \times f(x, V_g) dx = \\
 &= \frac{2}{t_d} qn_{s,t} \ln \left[ 1 + \frac{1}{2} \exp \left( \frac{V_g}{\eta\phi_T} \right) \right] \int_0^{t_d} f(x, V_g) dx,
 \end{aligned}$$

$$Q_{ch} = 2qn_{s,t} \ln \left[ 1 + \frac{1}{2} \exp \left( \frac{V_g}{\eta\phi_T} \right) \right] \times \frac{n_0}{n_s} t_d \left[ 1 + \frac{l_s}{t_d} G(1 - e^{-t_d/l_s}) \right],$$

$$Q_{ch} = 2qn_{s,t} t_d \ln \left[ 1 + \frac{1}{2} \exp \left( \frac{V_g}{\eta\phi_T} \right) \right] \times \frac{n_0}{2n_{s,t} \ln \left[ 1 + \frac{1}{2} \exp \left( \frac{V_g}{\eta\phi_T} \right) \right]} \left[ 1 + \frac{l_s}{t_d} A(1 - e^{-t_d/l_s}) \right].$$

Окончательно

$$Q_{ch} = qt_d n_0 \left[ 1 + \frac{l_s}{t_d} G(1 - e^{-t_d/l_s}) \right].$$

**КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ:** Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов. (эл. почты авторов: liluvsim@gmail.com; mazo@argentys.com; vahansim@gmail.com).

**ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ:** Все авторы участвовали в постановке задачи и обсуждении результатов., И. Мазо и Ф. Гаспарян провели литературный обзор. Л. Гаспарян, Ф. Гаспарян и В. Симонян провели расчеты и участвовали в написании текста статьи.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. M. Schöning. *Sensors*, **5**, 126 (2005).
2. M. Schöning, A. Poghossian. *Electroanalysis.*, **18**, 1893 (2006).
3. C.-S. Lee, S.K. Kim, M. Kim. *Sensors (Basel).*, **9**(9), 7111 (2009).
4. D. Pijanowska, W. Torbicz. *Bull. Pol. Acad. Sci. Tech. Sci.*, **53**(3), 251 (2005).
5. J. Kimura, N. Ito, T. Kuriyama, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 1744 (1989).
6. P. Bergveld. *IEEE Trans. Biomed. Eng.*, **17**, 70 (1970).
7. B. Veigas, E. Fortunato, P.V. Baptista. *Sensors*, **15**, 10380 (2015).
8. L. Gasparyan, I. Mazo, V. Simonyan, F. Gasparyan. *Open Journal of Biophysics*, **9**, 169 (2019).
9. S. Pud, F. Gasparyan, M. Petrychuk, J. Li, A. Offenhäusser, S.A. Vitusevich. *J. of Appl. Phys.*, **115**, 233705 (2014).
10. F. Gasparyan, H. Khondkaryan, A. Arakelyan, I. Zadorozhnyi, S Vitusevich. *J. of Appl. Phys.*, **120**(6), 064902 (2016).
11. P. Estrela, A. Stewart, F. Yan, P. Migliorato. *Electrochim. Acta.*, **50**, 4995 (2005).
12. J.Y. Oh, H.-J. Jang, W.-J. Cho, M.S. Islam. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **171–172**, 238 (2012).
13. C.-H. Kao, C.L. Chang, W.M. Su, et al. *Scientific Reports* **7**, Article number: 7185 (2017).
14. F. Gasparyan, I. Zadorozhnyi, H. Khondkaryan, A. Arakelyan, S. Vitusevich. *Nanoscale Research Letters.*, **13**(1), 87 (2018).
15. F. Gasparyan, I. Zadorozhnyi, H. Khondkaryan, A. Arakelyan, S. Vitusevich. *Proc. 11<sup>th</sup> Int. Conf. Semicond. Micro- & Nanoelectron.*, June 23-25, 2017, Yerevan, Armenia.

2017, pp. 95-98.

16. **F.V. Gasparyan, H.D. Khondkaryan.** Proc. of 10<sup>th</sup> Int. Conf. on Semicond. Micro- & Nanoelectronics. 11-13 September, 2015. Yerevan, Armenia, 2015, pp. 68-71.
17. **F.V. Gasparyan.** Chapter 11: Noise Reduction in (Bio-) Chemical Sensors Functionalized with Carbon Nanotube Multilayers. Advanced Sensors for Safety and Security, NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics, A. Vaseashta and S. Khudaverdyan (eds.), Springer ScienceCBusiness Media Dordrecht 2013, pp. 139-150.
18. **F. Gasparyan, S.A. Vitusevich, A. Ofdenhauser, M.J. Schoning.** Mod. Phys. Lett. B (MPLB), **25**(11), 831 (2011).
19. **F.V. Gasparyan, V.M. Aroutiounian.** Advances in Nano Research, **3**(1), 49 (2015).
20. **M. Nrutya.** Electrochemical capacitance measurements to study molecular surface interactions. (2012). A Thesis presented to the Graduate School of Clemson University. All Theses, 1397. South Carolina, USA.
21. **M.J. Deen, M.W. Shinwari, J.S. Ranuarez, D. Landheer.** J. Appl. Phys., **100**, 074703 (2006).
22. **S. Srinivasan.** Fuel Cells, From Fundamentals to Applications, Springer eBooks, 2006.
23. **J.E.B. Randles.** Discussions of the Faraday Society, **1**, 11 (1947).
24. **L. Gasparyan, I. Mazo, V. Simonyan, F. Gasparyan.** Open Journal of Biophysics, **9**, 293 (2019).
25. **J.K. Srivastava, M. Prasad, J.B. Wagner Jr.** J. Electrochem. Soc., **132**(4), 955 (1985).

#### EIS BIOSENSOR FOR DETECTION OF LOW CONCENTRATION OF DNA MOLECULES

L.F. GASPARYAN, I.A. MAZO, V.V. SIMONYAN, F.V. GASPARYAN

The results of a theoretical simulation of an electrolyte-insulator-semiconductor (EIS) biosensor made on silicon nanowire for low concentration DNA detection are presented. It is constructed equivalent electrical scheme for EIS structure. In calculations it is carry out effect concerning charge distribution in semiconductor depletion layer. The behavior and dependency of the total capacitance for EIS sensor and its capacitive sensitivity vs. DNA concentration in aqueous solution are investigated and analyzed. It is show that capacitance of an EIS sensor is very sensitive to presence of DNA molecules and sensitivity has comparatively high value at the low concentration of DNA molecules. Increasing of DNA concentration leads to decrease of EIS total capacity. It is show that one can detect and determine number of charged DNA molecules in aqueous solution by the measuring of EIS capacity changes. Capacitive sensitivity increases with growth of the gate voltage. It is shown that for the EIS biosensor threshold of sensitivity can be very low and the signal-to-noise ratio can reach high values.

## К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

В журнале печатаются оригинальные статьи и краткие сообщения авторов по всем разделам современной физики на русском языке. Редакция просит авторов при направлении статей придерживаться следующих правил.

1. Статьи, поступающие в редакцию, должны иметь направление от учреждения, в котором выполнена работа, а также акт экспертизы. Название учреждения приводится перед текстом статьи после фамилий авторов.

2. После названия учреждения следует привести адрес электронной почты автора-корреспондента.

3. Работы необходимо представлять в двух экземплярах, отпечатанных на принтере через 2 интервала. При наборе статьи следует использовать редактор MS Word, размер шрифта 11 pt.

4. Тексту каждой статьи предшествует индекс УДК, проставленный в левом верхнем углу. Непосредственно перед текстом статьи помещается краткая аннотация. К работам, представленным на русском языке, должны быть приложены аннотации на армянском и английском языках.

5. Следует ограничиваться минимальным количеством рисунков и фотографий.

6. Формулы следует набирать программой MathType. Тем не менее, входящие в текстовые строки простые математические выражения, как например  $x = a + b$ ;  $a_1$ ;  $x^2$ ;  $\sin\theta$ , предпочтительно набирать и форматировать средствами текстового редактора, без использования MathType.

7. В тексте статьи и на рисунках латинские символы следует приводить курсивом, а греческие – прямо. Векторы обозначаются жирным шрифтом, прямо, без стрелок. В индексах символов необходимо использовать английские обозначения.

8. Цитируемая литература должна даваться общим списком в конце статьи. В тексте ссылка приводится в прямых скобках в порядке упоминания в статье. В списке литературы необходимо указать: для книг – инициалы и фамилии авторов, название книги, место издания, издательство и год издания; для периодических изданий – инициалы и фамилии авторов, название журнала, том, первую страницу и год издания. В списке литературы обязательно должны присутствовать ссылки на статьи последних 5–10 лет.

9. Статья должна быть подписана всеми авторами, необходимо также приложить точный адрес, фамилию, имя, отчество автора, его телефон и адрес учреждения, где выполнена работа.

10. Редакция посылает автору одну корректуру. Корректурa с подписью и датой ее подписания должна быть выслана в редакцию в течение суток с момента ее получения.

11. Автор передает редакции журнала “Известия НАН Армении, Физика” исключительное право на воспроизведение и распространения статьи в периодической печати, а также на ее перевод на английский язык для переиздания в журнале “Journal of Contemporary Physics” (Armenian Academy of Sciences).

12. Статья должна содержать также разделы “конфликт интересов” и “Информация о вкладе авторов”.

Статьи, в которых не соблюдены указанные правила, к рассмотрению приниматься не будут.

Адрес редакции «Известия НАН Армении, Физика»: Республика Армения, 0019, Ереван, пр. Маршала Баграмяна, 24г. Тел.56-80-67.

Веб-страница журнала: <http://jcp.sci.am/>

## ТРЕБОВАНИЯ К РИСУНКАМ

Электронную версию статьи необходимо представлять в формате MS Word в виде окончательной статьи.

1. Все требования к размерам, перечисленные ниже, относятся к рисункам, приведенным к тому размеру, который они будут иметь в журнале.

2. Осевые линии, засечки, условные обозначения выполняются линиями толщиной 0.5 pt. Высота засечек 0.12 см, в логарифмических шкалах промежуточные засечки 0.08 см. Основные линии 0.8 pt, в случае «залипания» минимальная толщина линии 0.3 pt.

3. Шрифт Times New Roman, Symbol, size 10pt. Числа на осях всегда size 10 pt. На рисунках в случае необходимости минимальный размер 6 pt.

4. Графики должны быть черно-белыми (без полутонов), разрешение 600 dpi.

5. В дробях ставится точки (например, 0.2, 0.5, 10.5).

6. Обозначение частей фото в левом нижнем углу – на белой «заплатке», шкала (масштаб) – в нижнем правом углу – то же на белой «заплатке», шрифт на фото аналогично иллюстрациям.

7. Надписи не должны соприкасаться ни с какими частями рисунка. Рисунки (фотографии) должны иметь размеры, соответствующие их информативности. Размеры стандартных обозначений (простые кружки, квадраты, треугольники и т.д.) не должны превышать 2 мм. Если кривые обозначаются цифрами, то цифры пишутся около кривой *курсивом*, size 10.

8. Должно быть строго соблюдено единообразие размера и оформления всех рисунков в статье. Графики рекомендуется представить в формате “orj” (программа Origin) или “eps”.

9. Разрядка осей допускается, только если это не снижает читаемости рисунка. Засечки на осях графика должны быть направлены внутрь, а цифры на осях должны быть с внешней стороны рисунка. Если на оси графика нанесены цифры, то стрелку на конце оси рисовать не нужно; если ось без цифр, то стрелка нужна.

10. Обозначение переменных на осях, если оно помещается в одном ряду с цифрами, должны быть выровнено по нижнему краю, если нет – то может быть расположено как по центру, так и по правому краю под цифрами, но единообразно по статье.

11. Обозначение частей рисунков – прямо, в скобках, сверху рисунка в центре или справа, единообразно по статье: (a), (b).

12. Отрицательные цифры следует давать со знаком «-» («минус», «minus sign», а не «-», «тире» или «dash» или другими схожими знаками). Знак минуса данного шрифта всегда соответствует по размерам очертанию знаку «плюс» +.

13. Символы переменных величин, обозначенные буквами латинского алфавита, пишутся *курсивом*, греческого прямо, размерности физических величин и их произведения – без точки (например,  $T_n$ ,  $\beta$ ,  $1.5 \times 10^2$ , Ohm cm).

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

<b>Ա.Ռ. Բալաբեկյան, Ն.Ա. Դեմոխինա, Է. Մելյան, Ս. Ֆալթաջանյան, Ա. Ալեքսանյան, Ս.Ամիրխանյան, Հ. Գուլբանյան, Տ. Քոթանջյան, Ա. Ս.Հակոբյան.</b> Տոտոմիջուկային ռեակցիաներում ֆոտոնների 21 և 40 ՄԷՎ էներգիաների դեպքում ալֆա մասնիկների առաջացման ուսումնասիրությունը .....	3
<b>Ի. Քերոբյան, Հ. Մարուքյան.</b> Ցածր էներգիաների պրոտոն- և ֆոտոն-միջուկային փոխազդեցությունների ուսումնասիրությունը ԱՄԳԼ-ում .....	13
<b>Մ.Վ. Կատկով, Գ.Ե. Այվազյան, Վ.Ռ. Շայսայով, Մ.Ս. Լեբեդև.</b> Մետաղական օքսիդների բարակ թաղանթներով պասսիվացված սև սիլիցիումի օպտիկական հատկությունների մոդելավորումը.....	24
<b>Ա.Ա. Սարգսյան, Վ.Վ. Բաղդասյան, Ն.Բ. Կնյազյան, Վ.Վ. Հարությունյան, Ն.Ե. Գրիգորյան, Է.Մ.Ալեքսանյան, Ա.Հ.Բաղասյան.</b> Միկրոալիքային մեթոդով ստացված դիոպսիդի օպտիկական հատկությունները և ռադիացիոն կայունությունը .....	33
<b>Լ.Ս. Ասլանյան, Հ.Հ. Հովակիմյան.</b> Տարածական մոդուլված գիրոտրոպությամբ անիզոտրոպ միջավայրի երկրաչափական օպտիկան.....	43
<b>Ն.Ը. Աղամալյան, Ա.Կ. Պապիկյան, Ռ.Կ. Հովսեփյան, Ս.Ի. Պետրոսյան, Գ.Ը. Բաղասյան, Ի.Ա. Գամբարյան, Ե.Ա. Կաֆադարյան.</b> Շիկամշակման ազդեցությունը Ag/GaZnO/FTO կառուցվածքի վոլտ-ամպերային բնութագրի վրա .....	53
<b>Ա.Ս. Խաչունց, Ս.Գ. Գևորգյան, Գ.Ս. Գևորգյան, Ս.Ա. Խաչունց.</b> Ռադիոհաճախակալային «մագնիսա-դաշտային» SFCO զոնդի միջոցով տարբեր կառուցվածքների ու միջավայրերի անհպում, հեռահար, չքայքայող տեսածրում. տեսանելիացման նոր տեխնոլոգիա.....	63
<b>Վ.Ա. Կուզնեցով, Ա.Ն. Լավրով, Բ.Զ. Խոլխոս, Վ.Ի. Մակոտչենկո, Ե.Ն. Տկաչև, Վ.Ֆ. Բուրդուկովսկի, Ա.Ի.Ռոմանենկո.</b> Էլեկտրոնային տեղափոխման մեխանիզմը գրաֆիտի նանոմասնիկներով պոլիբենզիմիդազոլի մատրիցի հիմքով կոմպոզիտներում .....	78
<b>Ա.Ժ. Խաչատրյան, Վ.Ն.Աղաբեկյան, Ա.Ս.Հակոբյան, Դ.Հ.Մոսոյան.</b> Չայնային հարվածային ալիքների առաջացման ֆիզիկական երևույթների ուսումնասիրությունը գազազենեքատրային կայաններում.....	86
<b>Մ.Կ. Բայյան.</b> Ռենտգենյան դինամիկական դիֆրակտային Տալբոտի երևույթի նմանակը վերջավոր ճակատով ընկնող ալիքի դեպքում.....	95
<b>Լ.Ֆ. Գասպարյան, Ի.Ա. Մազո, Վ.Վ. Միմոնյան, Ֆ.Վ. Գասպարյան.</b> Մետաղ-ԴՆԹ-մետաղ մոլեկուլային անցման ուսումնասիրություն ԴՆԹ-ի հաջորդականության որոշման համար.....	104
<b>Ա.Ե. Մամասախլիսով, Է.Մ. Կազարյան, Շ.Ա. Տոնոյան, Վ.Ֆ. Մորոզով, Ե.Շ. Մամասախլիսով.</b> ԴՆԹ – քվանտային կետ կոմպլեքսների մոնոշերտի կոնդուկտիվությունը միջնորդավորված լիցքավորված լիզանդների ներկայությամբ..	117
<b>Պ.Հ. Վարդևանյան, Ա.Պ. Անտոնյան, Մ.Ա. Փարսադանյան.</b> Ինտերկալյատորների հետ poly(rA)-poly(rU) սինթետիկ պոլիմուկլեոտիդի փոխազդեցության թերմոդինամիկան .....	126
<b>Լ.Ֆ. Գասպարյան, Ի.Ա. Մազո, Վ.Վ. Միմոնյան, Ֆ.Վ. Գասպարյան.</b> Կենսաքիմիական EIS սենսոր ԴՆԹ մոլեկուլների ցածր կոնցենտրացիայի հայտնաբերման համար..	136

## CONTENTS

<b>A.R. Balabekyan, N.A. Demekhina, E. Melyan, S. Faltajanyan, A. Aleksanyan, S. Amirkhanyan, H. Gulkanyan, T. Kotanjyan, A.S. Hakobyan.</b> Study of Formation of Alpha Particles in Photo-Nuclear Reactions at the Energy of Photons 21 and 40 MeV.....	3
<b>I. Kerobyan, H. Marukyan.</b> A Study of Low-Energy Proton- and Photon-Nuclear Interactions at AANL.....	13
<b>M.V. Katkov, G.Y. Ayvazyan, V.R. Shayapov, M.S. Lebedev.</b> Modeling of the Optical Properties of Black Silicon Passivated by Thin Films of Metal Oxides.....	24
<b>A.A. Sargsyan, V.V. Baghramyan, N.B. Knyazyan, V.V. Harutyunyan, N.E. Grigoryan, A.M. Aliksanyan, A.O. Badalyan.</b> Optical Properties and Radiation Resistance of Diopside Obtained by Microwave Method .....	33
<b>L.S. Aslanyan, H.H. Hovakimyan.</b> Geometrical Optics of an Anisotropic Media with Space Modulated Gyrotropy .....	43
<b>N.R. Aghamalyan, A.K. Papikyan, R.K. Hovsepyan, S.I. Petrosyan, G.R. Badalyan, I.A. Gambaryan, Y.A. Kafadaryan.</b> Effect of Annealing on the Current–Voltage Characteristics of the Ag/GaZnO/FTO Structure.....	53
<b>A.S. Khachunts, S.G. Gevorgyan, G.S. Gevorgyan, S.A. Khachunts.</b> Non-Contact, Far-Field, Non-Destructive Scanning of Various Structures and Media by Radio-Frequency ‘Magnetic Field’ SFCO-Probe – New Type of Visualization Technology .....	63
<b>V.A. Kuznetsov, A.N. Lavrov, B.Ch. Kholkhoev, V.G. Makotchenko, E.N. Tkachev, V.F. Burdukovskii, A.I. Romanenko.</b> Electron Transport Mechanism in Composites Based on Polybenzimidazole Matrix with Graphite Nanoparticles .....	78
<b>A.Zh. Khachatryan, V.N. Agabekyan, A.S. Hakobyan, D.O. Mosoyan.</b> Investigations of Physical Processes Going During the Generation of a Shock Sound Wave in Gas-Generator Stations.....	86
<b>M.K. Balyan.</b> X-Ray Dynamical Diffraction Talbot Effect in the Case of the Incident Wave with Restricted Wave Front .....	95
<b>L.F. Gasparyan, I.A. Mazo, V.V. Simonyan, F.V. Gasparyan.</b> Study of Molecular Junctions Metal–DNA–Metal for DNA Sequencing.....	104
<b>A.Y. Mamasakhlisov, E.M. Kazaryan, S.A. Tonoyan, V.F. Morozov, Y.S. Mamasakhlisov.</b> The Conductivity of the Monolayer of DNA – Quantum Dot Complexes in the Presence of Intercalating Charged Ligands .....	117
<b>P.O. Vardevanyan, A.P. Antonyan, M.A. Parsadanyan.</b> Thermodynamics of the Interaction of Synthetic Polynucleotide Poly(rA)-Poly(rU) with Intercalators.....	126
<b>L.F. Gasparyan, I.A. Mazo, V.V. Simonyan, F.V. Gasparyan.</b> EIS Biosensor for Detection of Low Concentration of DNA Molecules .....	136

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>А.Р. Балабекян, Н.А. Демехина, Э. Мелян, С. Фалтаджанян, А. Алексанян, С. Амирханян, Г. Гулканян, Т. Котанджян, А.С. Акопян.</b> Исследование образования альфа частиц в фотоядерных реакциях при энергии фотонов 21 и 40 МэВ.....	3
<b>И. Керобян, Г. Марукян.</b> Изучение ядерных взаимодействий на низкоэнергетических фотонных и протонных пучках в ННЛА.....	13
<b>М.В. Катков, Г.Е. Айвазян, В.Р. Шаяпов, М.С. Лебедев.</b> Моделирование оптических свойств чёрного кремния, пассивированного тонкими плёнками оксидов металлов.....	24
<b>А.А. Саргсян, В.В. Баграмян, Н.Б. Князян, В.В. Арутюнян, Н.Е. Григорян, Э.М. Алексанян, А.О. Бадалян.</b> Оптические свойства и радиационная стойкость диоксида, полученного микроволновым методом.....	33
<b>Л.С. Асланян, А.О. Овакимян.</b> Геометрическая оптика анизотропной среды с пространственно-модулированной гиротропией.....	43
<b>Н.Р. Агамалян, А.К. Папикян, Р.К. Овсепян, С.И. Петросян, Г.Р. Бадалян, И.А. Гамбарян, Е.А. Кафадарян.</b> Влияние отжига на вольтамперные характеристики структуры Ag/GaN/FTO.....	53
<b>А.С. Хачунц, С.Г. Геворгян, Г.С. Геворгян, С.А. Хачунц.</b> Бесконтактное дальнеполевое неdestructивное сканирование различных структур и сред радиочастотным «магнитно-полевым» SFCO зондом – новая технология визуализации.....	63
<b>В.А. Кузнецов, А.Н. Лавров, Б.Ч. Холхоев, В.Г. Макотченко, Е.Н. Ткачев, В.Ф. Бурдуковский, А.И. Романенко.</b> Механизм электронного транспорта в композитах на основе матрицы полибензимидазола с наночастицами графита.....	78
<b>А.Ж. Хачатрян, В.Н. Агабекян, А.С. Акопян, Д.О. Мосоян.</b> Исследование физических процессов, протекающих при генерации ударной звуковой волны в газогенераторных станциях.....	86
<b>М.К. Балян.</b> Рентгеновский динамический дифракционный аналог эффекта Тальбота в случае падающей волны с конечным фронтом.....	95
<b>Л.Ф. Гаспарян, И.А. Мазо, В.В. Симонян, Ф.В. Гаспарян.</b> Исследование молекулярных переходов металл–ДНК–металл для секвенирования ДНК....	104
<b>А.Е. Мамасахлисов, Э.М. Казарян, Ш.А. Тоноян, В.Ф. Морозов, Е.Ш. Мамасахлисов.</b> Проводимость монослоя комплексов ДНК – квантовая точка в присутствии интеркалирующих заряженных лигандов.....	117
<b>П.О. Вардеванян, А.П. Антонян, М.А. Парсаданян.</b> Термодинамика взаимодействия синтетического полинуклеотида poly(rA)-poly(rU) с лигандами-интеркаляторами.....	126
<b>Л.Ф. Гаспарян, И.А. Мазо, В.В. Симонян, Ф.В. Гаспарян.</b> EIS биосенсор для определения низкой концентрации молекул ДНК.....	136

Заказ № 1000

Тираж 150. Цена договорная.

Подписано к печати 03.03.2020. Печ. л. 9.5.

Типография НАН РА. Ереван, пр. Маршала Баграмяна, 24.