

ՓԻԶԻԿԱ · ՖԻԶԻԿԱ · PHYSICS



ИЗВЕСТИЯ
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК АРМЕНИИ

ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ
ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ

PROCEEDINGS
OF NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF ARMENIA

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

ԽՍՀՄԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒԵՔԻՍ

Վ. Մ. Հարությունյան, գլխավոր խմբագիր
Ա. Վ. Պապոյան, գլխավոր խմբագրի տեղակալ
Կ. Մ. Ղամբարյան, պատասխանատու քարտուղար
Ա. Ա. Հախումյան
Է. Մ. Ղազարյան
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.

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗОТОПА ^{67}Cu

Г.О. ОГАНЕСЯН*, А.В. СТЕПАНЯН, Э.Р. САРБЯН, Л.А. АМИРАКЯН

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

*e-mail: hov_gohar@ysu.am

(Поступила в редакцию 16 декабря 2019 г.)

Исследованы ядерные реакции на изотопах цинка, ведущие к образованию медицинского тераностического изотопа ^{67}Cu . Проведены расчеты с использованием кода Talys 1.9. Результаты сравнены с опубликованными экспериментальными данными. Сравнение расчетных и экспериментальных данных показало удовлетворительное соответствие в случае протон-ядерных реакций. В случае фотоядерных реакций наблюдаются значительные расхождения на максимумах функций возбуждения. Расчетные данные в случае (γ, n) реакций не отражают ширины и структуры функций возбуждения.

1. Введение

Радиоизотопы играют важную роль во многих областях, от медицинских применений до национальной безопасности и фундаментальных исследований. Сегодня радионуклидные методы исследования и лечения широко применяются в различных областях научной и практической медицины – в онкологии, кардиологии, гепатологии, урологии и нефрологии, пульмонологии, эндокринологии, травматологии, неврологии и нейрохирургии, педиатрии, аллергологии, гематологии, клинической иммунологии и др. [1]. Неудивительно, что технологии производства радиоизотопов постоянно развиваются. Изотопы входят в состав радиофармацевтических препаратов (РФП), которые вводятся в организм человека. Важной задачей является получение таких РФП, которые дадут ожидаемый результат при малых дозах и мало навредят организму человека. С этой целью ученые исследуют новые радиоизотопы и методы их получения.

Радиоизотопы для ядерной медицины и соответствующие РФП на их основе с точки зрения области их применения классифицируют как диагностические и терапевтические. Лучевая терапия основывается на разрушительном воздействии радиации для уничтожения нежелательных клеток и тканей в биологической системе и используется, в частности, для борьбы с раком. С терапевтической точки зрения представляют интерес β -излучающие нуклиды с соответствующей энергией и периодом полураспада, такие как ^{186}Re и ^{188}Re ^{131}I ,

^{32}P , ^{90}Sr , ^{90}Y [2]. В диагностических целях используются гамма-излучатели ($^{99\text{m}}\text{Tc}$, ^{111}In , ^{123}I), либо позитрон-излучатели (^{18}F , ^{11}C , ^{68}Ga) [3].

Изотоп ^{67}Cu имеет радиологические характеристики, благодаря которым интерес к нему в последнее время возрос. ^{67}Cu излучает β -частицы со средней энергией 141 кэВ, а также является интенсивным гамма-излучателем ($E_\gamma = 91.266$ кэВ, 7%; 93.311 кэВ, 16.1%; 184.577 кэВ, 48.7%). Диапазон пробега β -частиц ^{67}Cu в ткани имеет тот же порядок, что и диаметр клетки [4], в то время как период его полураспада ($T_{1/2} = 2.576$ дней) обеспечивает умеренную дозу и длительный терапевтический эффект [5]. Испускаемое радионуклидом гамма-излучение можно использовать для диагностической визуализации и дозиметрических расчетов [6]. ^{67}Cu и дочерний стабильный ^{67}Zn не токсичны для организма, более того, и медь, и цинк являются необходимыми для организма микроэлементами [7]. Биологический и радиологический периоды полураспада ^{67}Cu одного порядка [8]. Кроме того, комплексообразующая химия меди хорошо изучена, что необходимо для изготовления РФП [9]. Таким образом, характеристики ^{67}Cu позволяют использовать его в качестве тераностического изотопа (для лечения и визуализации одновременно).

2. Способы производства ^{67}Cu

Терапевтические количества ^{67}Cu (примерно 100 милликюри) могут быть получены с помощью различных реакций: $^{68}\text{Zn}(p,2p)^{67}\text{Cu}$, $^{70}\text{Zn}(p,\alpha)^{67}\text{Cu}$, $^{67}\text{Zn}(n,p)^{67}\text{Cu}$, $^{68}\text{Zn}(\gamma,p)^{67}\text{Cu}$.

Порог реакции $^{68}\text{Zn}(p,2p)\text{Cu}^{67}$ достаточно высок (10.12 МэВ), максимальное сечение (~ 12 мб) достигается при энергии протонов ~ 40 МэВ [3]. Следовательно, этот метод не пригоден для производства на медицинских циклотронах с небольшими энергиями. Другим недостатком метода является наличие нежелательных радиоактивных примесей, таких как изотоп ^{67}Ga , с периодом полураспада $T_{1/2} = 3.26$ дн и более коротко-живущий изотоп ^{64}Cu ($T_{1/2} = 12.7$ ч). При использовании мишени натурального состава обнаруживаются также изотопы никеля, кобальта, марганца и хрома, которые усложняют схему разделения [10].

Для получения ^{67}Cu в реакции $^{70}\text{Zn}(p,\alpha)$ необходимы протонные пучки с низкой энергией (≤ 20 МэВ) и, следовательно, производство ^{67}Cu возможно на медицинских циклотронных установках. Максимальное сечение (~ 14.8 мб) достигается при энергии протонов 16.7 МэВ [11]. Нежелательными радиоактивными примесями в этом случае являются ^{67}Ga ($T_{1/2} = 3.26$ дн) и ^{65}Zn ($T_{1/2} = 244$ дн). Низкое процентное содержание в натуральном составе изотопа ^{70}Zn (0.6%) предполагает увеличение стоимости продукта.

Производство ^{67}Cu в ядерном реакторе не носит крупномасштабный характер не только из-за проблем с радиоактивными отходами, но и по причине

присутствия нежелательных побочных примесей и низкой производительности. Реакция $^{67}\text{Zn}(n,p)^{67}\text{Cu}$ имеет сечение в миллибарновом диапазоне [12], хотя фактическое значение конечной активности продукта зависит от спектра нейтронов и мощности реактора. Содержание ^{67}Zn в природном цинке 4.11%. Если в качестве мишени используется природный цинк, то в реакции $^{64}\text{Zn}(n,p)^{64}\text{Cu}$ образуется неприемлемо высокое количество ^{64}Cu [12].

Другим методом получения ^{67}Cu является использование электронных ускорителей, с помощью которых генерируется высокоэнергетического тормозное γ -излучение. При максимальной энергии тормозных фотонов 30–60 МэВ и использовании мишени из природного цинка помимо целевого изотопа ^{67}Cu образуются изотопы ^{63}Zn ($T_{1/2} = 38.47$ мин) и ^{65}Zn ($T_{1/2} = 244.26$ дн), результатом распада которых являются стабильные изотопы меди. Другой побочной реакцией в мишени является $^{66}\text{Zn}(\gamma, d)$, ведущая к образованию ^{64}Cu ($T_{1/2} = 12.7$ ч). Для достижения желаемой радиохимической чистоты необходимо выдержать образец приблизительно два дня, что приводит к потере ^{67}Cu примерно на 40% [13]. Использование обогащенной мишени значительно уменьшает количество радиопримесей. Фотоядерное производство ^{67}Cu при использовании обогащенной мишени ^{68}Zn (18.57% в природном составе) можно рассматривать как наиболее целесообразный из всех доступных способов производства.

Для сравнения различных ускорительных методов получения изотопа ^{67}Cu нами проделаны расчеты с использованием расчетного кода TALYS 1.9.

3. Описание кода TALYS 1.9

TALYS 1.9 – это программный пакет для расчета различных параметров ядерных реакций. Он был создан в 1998-ом году и включает в себя несколько моделей ядерных реакций, таких как оптическая, прямых реакций, предравновесная, составного ядра, множественной эмиссии частиц, деления и т.д. [14]. Набор моделей объединен в единую кодовую систему, позволяющую делать расчеты для различных ядерных реакций. Моделирование ядерных реакций возможно для легких частиц, таких как нейтроны, фотоны, протоны, дейтроны и α -частицы в диапазоне энергий от 1 кэВ до 200 МэВ. При расчетах Talys генерирует ядерные данные для всех открытых каналов реакций. Talys может быть полезен при исследовании ядерных и термоядерных реакторов, производстве медицинских препаратов, лучевой терапии и др. Благодаря реализации нескольких ядерных моделей при помощи Talys 1.9 возможно проводить расчеты в широком энергетическом и массовом ($12 < A < 339$) диапазоне, анализировать полные и частичные сечения и энергетические спектры, различные модели деления позволяют прогнозирование поперечных сечений и выходов фрагментов и продуктов деления, рассчитывать выходы медицинских изотопов в зависимости от энергии ускорителя и тока пучка.

4. Обсуждение результатов

С использованием кода Talys 1.9 нами проделаны расчеты для протон- и фото-ядерных реакций на обогащенных мишенях цинка. Результаты сравнены со всеми доступными экспериментальными данными.

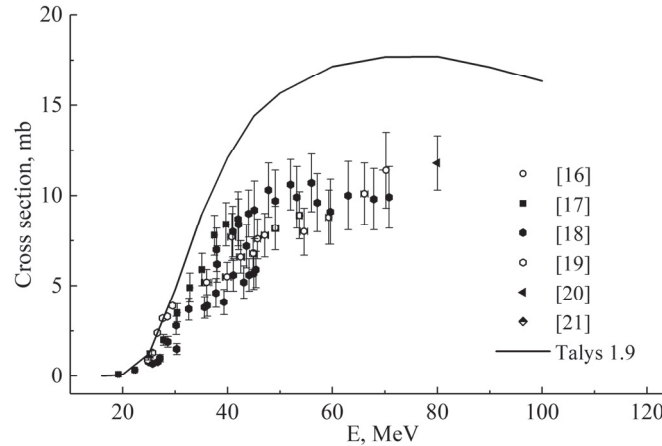


Рис.1. Функция возбуждения реакции $^{68}\text{Zn}(p,2p)^{67}\text{Cu}$. Точки – экспериментальные данные, линия получена с использованием кода Talys 1.9.

На рис.1 приведена функция возбуждения реакции $^{68}\text{Zn}(p, 2p)\text{Cu}^{67}$. Точками обозначены экспериментальные данные, взятые из базы данных EXFOR [15], линия – расчеты, полученные с использованием кода Talys 1.9. Как видно из рисунка, расчетные данные качественно совпадают с экспериментальными, но сильно переоценивают их (различие на максимуме распределения до 40%).

На рис.2 приведены рассчитанные по коду Talys 1.9 функции возбуждения реакций, ведущих к образованию радиоактивных примесей в мишени ^{68}Zn .

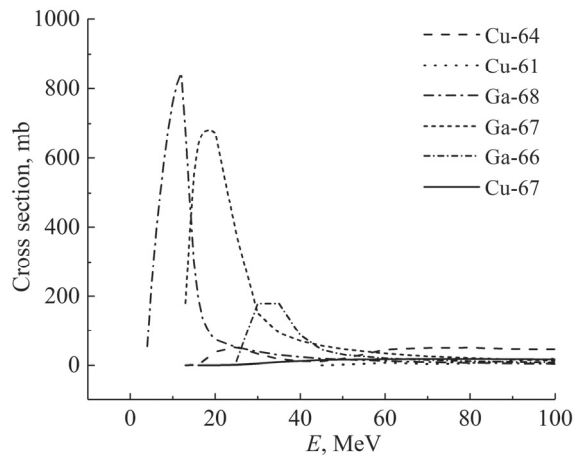


Рис.2. Полученные с использованием кода Talys 1.9 функции возбуждения реакций $^{68}\text{Zn}(p, 2p)^{67}\text{Cu}$, $^{68}\text{Zn}(p, 2pn)^{66}\text{Cu}$, $^{68}\text{Zn}(p, 2p2n)^{64}\text{Cu}$, $^{68}\text{Zn}(p, 2p6n)^{61}\text{Cu}$, $^{68}\text{Zn}(p, n)^{68}\text{Ga}$, $^{68}\text{Zn}(p, 2n)^{67}\text{Ga}$, $^{68}\text{Zn}(p, 3n)^{66}\text{Ga}$.

Исходя из рисунков 1 и 2 можно заключить, что для производства ^{67}Cu в реакции $^{68}\text{Zn}(p, 2p)$ энергия налетающего протона должна быть высокой ($E_p > 80$ МэВ). Однако, при таких энергиях сечение образования изотопа ^{64}Cu намного превосходит сечение реакции $^{68}\text{Zn}(p, 2p)^{67}\text{Cu}$ (в 3.6 раз при энергии 100 МэВ), что не позволяет обеспечить необходимую изотопическую чистоту продукта.

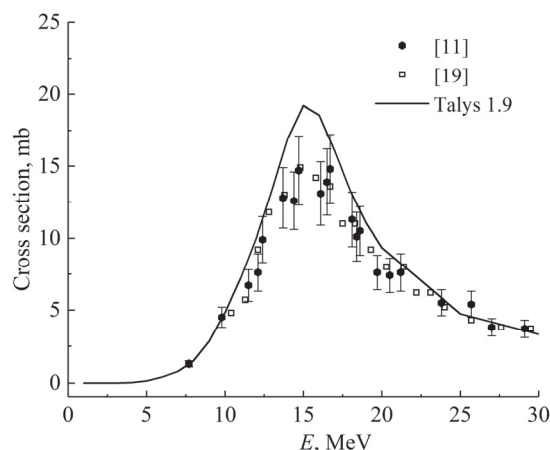


Рис.3. Функции возбуждения реакции $^{70}\text{Zn}(p, \alpha)^{67}\text{Cu}$. Точки – экспериментальные данные, линия получена с использованием кода Talys 1.9.

Экспериментальные и полученные с использованием кода Talys1.9 функции возбуждения реакции $^{70}\text{Zn}(p, \alpha)^{67}\text{Cu}$ приведены на рис.3. В этом случае экспериментальные и расчетные ширины и формы распределений хорошо совпадают, максимальные сечения (18–19 мб) достигаются при энергиях 15–16 МэВ, расхождение на максимуме 12–25%. Рассчитанные функции возбуждения для других возможных в мишени реакций, показывают, что сечения

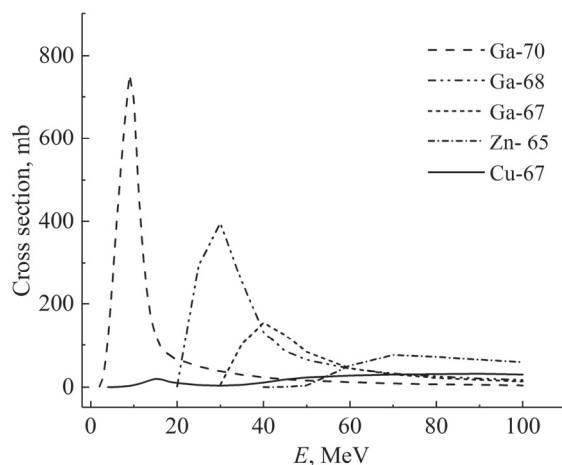


Рис.4. Функции возбуждения реакций $^{70}\text{Zn}(p, \alpha)^{67}\text{Cu}$, $^{70}\text{Zn}(p, n)^{70}\text{Ga}$, $^{70}\text{Zn}(p, 3n)^{68}\text{Ga}$, $^{70}\text{Zn}(p, 4n)^{67}\text{Ga}$, $^{70}\text{Zn}(p, p2n)^{68}\text{Ga}$. Точки – экспериментальные данные, линия получена с использованием кода Talys 1.9.

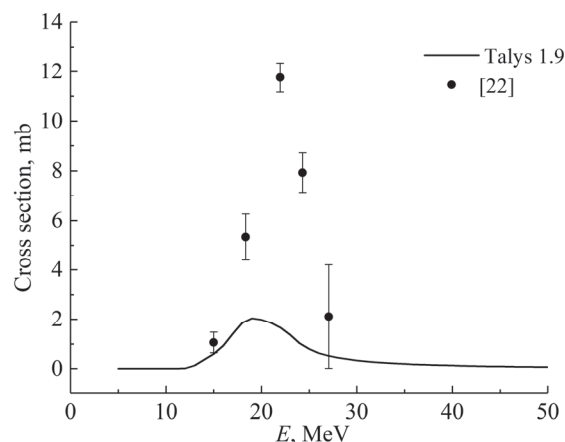


Рис.5. Функции возбуждения реакции $^{68}\text{Zn}(\gamma, p)^{67}\text{Cu}$. Точки – экспериментальные данные, линия получена с использованием кода Talys 1.9.

образования радиоактивных изотопов $^{68,70}\text{Ga}$ ($T_{1/2}(^{68}\text{Ga}) = 67.63$ мин, $T_{1/2}(^{70}\text{Ga}) = 21.14$ мин) превосходят сечение целевого изотопа на два порядка (рис.4). Пороги реакций, приводящих к образованию долгоживущих изотопов ^{67}Ga ($T_{1/2} = 3.26$ дн) и ^{65}Zn ($T_{1/2} = 244$ дн) равны 28.1 и 44.6 МэВ, соответственно. Небольшой выход целевого изотопа и дорогая мишень делают этот способ получения ^{67}Cu не эффективным для коммерческого производства.

Рассмотрим фото-ядерные реакции, ведущие к образованию ^{67}Cu . На рис. 5 приведена функция возбуждения реакции $^{68}\text{Zn}(\gamma, p)^{67}\text{Cu}$. В этом случае экспериментальные и расчетные данные сильно расходятся, на максимуме распределения различаются в 6 раз. Поскольку данные по этой реакции малочисленны,

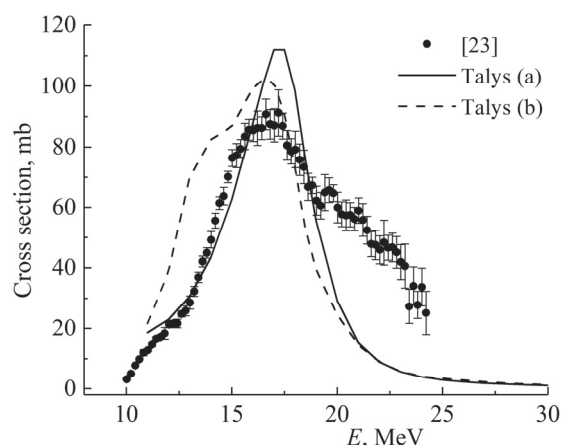


Рис.6. Функции возбуждения реакции $^{68}\text{Zn}(\gamma, n)^{67}\text{Zn}$. Точки – экспериментальные данные, линия – Talys1.9 модель (a) Лоренциан Бринга-Алекса (Brink-Alex Lorentzian), пунктирная линия – Talys 1.9 модель (b) BCS таблицы Хартри-Фока (Hartree-Fock BCS tables).

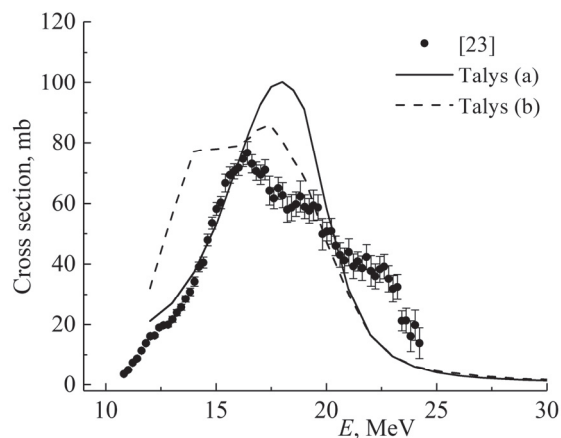


Рис.7. Функции возбуждения реакции $^{66}\text{Zn}(\gamma, n)^{65}\text{Zn}$. Точки – экспериментальные данные, линия получена с использованием кода Talys 1.9 модель (a), пунктирная линия получена с использованием кода Talys1.9 модель (b).

а различие в экспериментальных и расчетных данных большое, мы проанализировали все возможные фотоядерные реакции на различных изотопах цинка, относительно которых имеются экспериментальные данные.

На рисунках 6–8 приведены функции возбуждения для (γ, n) реакций на мишенях ^{64}Zn , ^{66}Zn , ^{68}Zn . На рис.9 та же зависимость для $^{64}\text{Zn}(\gamma, np)$ реакции. Как видно из рисунков, в случае (γ, n) реакций в функциях возбуждения наблюдается выраженная структура фотопоглощения в области гигантского дипольного резонанса (ГДР). Talys1.9 дает возможность делать расчеты с использованием различных силовых функций [14]. Нами проделаны расчеты с использованием двух моделей силовых функций (рис.6–8): (a) Лоренциан Бринга-Алекса (Brink-Alex

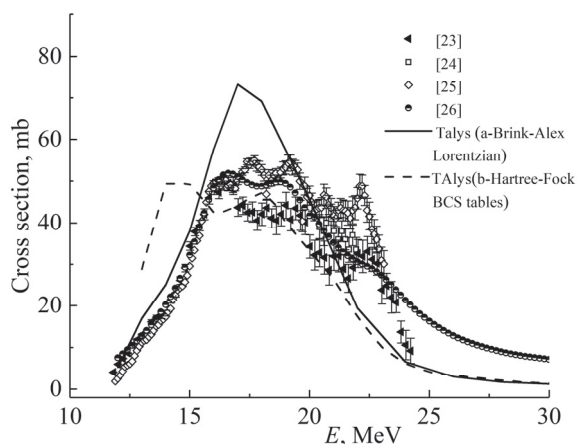


Рис.8. Функции возбуждения реакции $^{64}\text{Zn}(\gamma, n)^{63}\text{Zn}$. Точки – экспериментальные данные, линия получена с использованием кода Talys 1.9 модель (a), пунктирная линия – Talys 1.9 модель (b).

Lorentzian) и (b) BCS таблицы Хартри-Фока (Hartree-Fock BCS tables). Как видно из рисунков, в случае (γ, n) реакций рассчитанные с использованием модели (a) функции распределения узкие и не отражают структуру гигантского дипольного резонанса, на максимуме распределения расчетные данные переоценивают экспериментальные на 20–30%. Рассчитанные с использованием модели (b) функции распределения шире и имеют определенную структуру, однако, соответствие с экспериментальными данными также не удовлетворительное.

В случае реакции $^{64}\text{Zn}(\gamma, np)^{62}\text{Cu}$ (рис.9) экспериментальные и расчетные данные качественно совпадают, но расчетная кривая как бы сдвинута вниз (на максимуме распределения сдвиг на 20–22%). При энергиях $E > 35$ МэВ в экспериментальных значениях наблюдается рост сечений, связанный со вкладом прямых процессов, который модельные расчеты недооценивают.

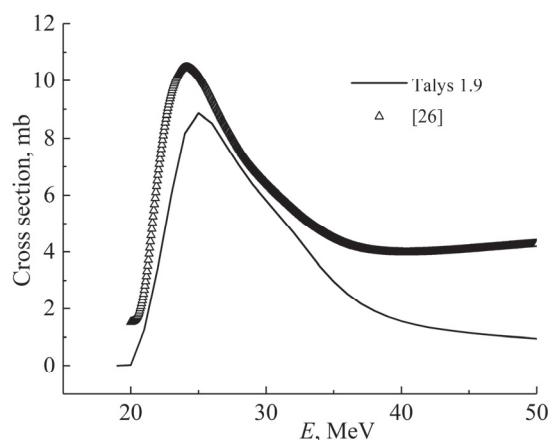


Рис.9. Функции возбуждения реакции $^{64}\text{Zn}(\gamma, np)^{62}\text{Cu}$. Точки – экспериментальные данные, линия получена с использованием кода Talys 1.9.

5. Заключение

С использованием кода TALYS 1.9 проведены расчеты для протон- и фото-ядерных реакций на мишенях цинка. Сравнение с экспериментальными данными показало, что в случае протон-ядерных реакций $^{68}\text{Zn}(p, 2p)^{67}\text{Cu}$ и $^{70}\text{Zn}(p, \alpha)^{67}\text{Cu}$ соответствие расчетных и экспериментальных данных удовлетворительное.

В случае фотоядерных реакций различия расчетных и экспериментальных данных значительные: для всех рассмотренных реакций не совпадают значения максимумов функций возбуждения, в случае (γ, n) реакций не отражается ширина и структура распределения. Расхождения могут быть связаны с неточным модельным представлением энергетических уровней ядер [28], влияния эффектов симметрии и изоспинового расщепления [27, 28].

ЛИТЕРАТУРА

1. **H. Bergmann.** Radioactive Isotopes in Clinical Medicine and Research, New York: Springer-Verlag, 1997; **G.B. Saha.** Fundamentals of Nuclear Pharmacy, New York: Springer-Verlag, 1999.
2. **C.-H. Yeong, M.-H. Cheng, K.-H. Ng.** J. Zhejiang Univ. Sci. B., **15**(10), 845 (2014).
3. Cyclotron Produced Radionuclides: Physical Characteristics and Production Methods, IAEA Tec. Rep. 468, Vienna, 2009.
4. **S.M. Qaim.** Radiochim. Acta, **89**, 297 (2001).
5. **S.J. DeNardo, G.I. DeNardo, D.I. Kukis, S. Shen, I.A. Kroger, D.A. DeNardo, D.S. Goldstein, G.R. Mirick, Q.A. Salako, L.F. Mausner, S.C. Srivastava, C.F. Meares.** J. Nucl. Med., **40**, 302 (1999).
6. **S. Shen, G.I. DeNardo, S.J. DeNardo, Q.A. Salako, G. Morris, D. Banks, A. Yuan, D.A. DeNardo.** J. Nucl. Med., **37**, 146 (1996).
7. **P.J. Blower, J.S. Lewis, J. Zweit.** Nucl. Med. Biol., **23**, 957 (1996).
8. **P.E. Johnson, D.B. Milne, G.I. Lykken.** Am. J. Clin. Nutr., **56**, 917 (1992).
9. **C.J. Anderson, M.A. Green, Y. Fujibayashi.** Handbook of Radiopharmaceuticals. John Wiley & Sons Inc, Hoboken, NJ. Pp. 401-422 (2003).
10. **N.A. Smit, D.L. Bowers, D.A. Ehst.** Appl. Rad. Isot., **70**, 2377 (2012).
11. **S. Kastleiner, H.H. Coenen, S.M. Qaim.** Radiochem. Acta, **84**, 107 (1999).
12. **S. Mirzadeh, L.F. Mausner, S.C. Srivastava.** Radiat. Isot., **37**, 29 (1986).
13. **N. Marceau, T.P.A. Kruck, D.B. McConnell, N. Aspin.** Radiat. Isot., **21**, 667 (1970).
14. **A. Koning, S. Hilaire, and S. Goriely.** TALYS-1.9, User Manual, (2017).
15. <https://www-nds.iaea.org/exfor/exfor.htm>
16. **G. Pupillo, J. Esposito, M. Gambaccini, F. Haddad, N. Michel.** Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, **302**, 911 (2014).
17. **F. Szelecsenyi, T.E. Boothe, S. Takacs, F. Tarkanyi, E. Tavano.** Appl. Rad. Isot., **49**, 1005 (1998).
18. **K. Hilgers, T. Stoll, Y. Skakun, H.H. Coenen, S.M. Qaim.** Appl. Rad. Isot., **59**, 343 (2003).
19. **V.N. Levkovskij.** Act. Cs. By Protons and Alphas, Moscow, 1991.
20. **D.L. Morrison, A.A. Caretto.** Phys. Rev., **127**, 1731 (1962).
21. **D.L. Morrison, A.A. Caretto.** Phys. Rev., **133**, B1165 (1964).
22. **A.El. Sioufi, P. Erdos, P. Stoll.** Helvetica Physica Acta, **30**, 264, (1957).
23. **А.М. Горячев, Г.Н. Залесный.** Изучение сечений фотонейтронных реакций в районе гигантского дипольного резонанса на изотопах цинка, германия, селена и стронция. В кн.: Вопросы теоретической и ядерной физики, изд-во Саратов. ун-та, 1982, вып.8, с.121.
24. **W.E. DelBianco, W.E. Stephens.** Phys. Rev., **26**, 709 (1962).
25. **D.G. Owen, E.G. Muirhead, B.M. Spicer.** Nucl. Phys. A, **122**, 177 (1968).
26. **T.E. Rodrigues, J.D.T. Arruda-Neto, Z. Carvalho, J. Mesa, A. Deppman, V.P. Likhachev, M.N. Martins.** Phys. Rev. C, **68**, 014618 (2003).
27. **А.С. Данагулян, Г.О. Оганесян, Т.М. Бахшиян.** Изв. НАН Армении, Физика, **52**, 419 (2017).
28. **М. Данос, Б.С. Ишханов, Н.П. Юдин, Р.А. Эрамжян.** УФН, **165**, 1345 (1995).

^{67}Cu ԻԶՈՏՈՊԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿՆԵՐԸ

Գ.Հ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Ա.Վ. ՍԹԵՓԱՆՅԱՆ, Է.Ռ. ՍԱՐՅԱՆ, Լ.Ա. ԱՄԻՐԱԷՅԱՆ

Քննարկվել են բժշկական տերանոստիկ ^{67}Cu իզոտոպի առաջացմանը բերող միջուկային ռեակցիաները: Կատարվել են հաշվարկներ Talys1.9 կոդի կիրառմամբ: Արդյունքները համեմատվել են տպագրված փորձարարական տվյալների հետ: Պրոտոն-միջուկային ռեակցիաների դեպքում հաշվարկային և փորձարարական տվյալների համընկնումը կարելի է համարել բավարար: Ֆոտոմիջուկային ռեակցիաների դեպքում նկատվել է զգալի տարբերություն գրգռման ֆունկցիաների առավելագույն արժեքների մեջ: (γ, n) ռեակցիաների համար հաշվարկային տվյալները չեն նկարագրում գրգռման ֆունկցիաների լայնությունը և կառուցվածքը:

METHODS OF PRODUCTION THE ISOTOPE ^{67}Cu

G.H. HOVHANNISYAN, A.V. STEPANYAN, E.R. SARYAN, L.A. AMIRAKYAN

Nuclear reactions on zinc isotopes leading to the formation of the medical teranostic isotope ^{67}Cu have been investigated. Calculations were made using Talys1.9 code. The results are compared with published experimental data. The comparison of calculated and experimental data showed a satisfactory agreement for proton-nuclear reactions. In the case of photonuclear reactions, there are significant differences on the maximums of excitation functions. The calculations does not indicate the width and structure of the excitation functions for (γ, n) reactions.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ОДНОРОДНЫХ ФАЗОВЫХ СТРУКТУР В ОБЪЕМЕ СТЕКЛА N-BK7 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УЛЬТРАКОРОТКИХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ

А.С. ЕРЕМЯН^{1*}, М.Л. САРГСЯН¹, П.К. ГАСПАРЯН²

¹Институт синхротронных исследований КЕНДЛ, Ереван, Армения

²Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

*e-mail: yeremyan@asls.candle.am

(Поступила в редакцию 11 февраля 2020 г.)

Исследуется возможность применения метода прямой лазерной записи для создания однородных фазовых структур больших размеров в объеме боросиликатного стекла N-BK7. Исследована зависимость морфологии и типа модификаций, индуцируемых в объеме стекла субпикосекундными (500 фс) импульсами от энергетической дозы облучения. Показано, что при умеренной фокусировке и энергиях импульса ниже порога эффектов самофокусировки, возможно выбрать режимы записи (скорость сканирования, частота следования импульсов), позволяющие послойным сканированием изготавливать протяженные структуры с сплошной модификацией показателя преломления стекла. При больших пиковых мощностях лазера керровские нелинейности влияют на распространение импульсов и на динамику процессов генерации плазмы и релаксации, а формирующиеся структуры существенно неоднородны с переменным знаком изменения показателя преломления. Для подтверждения применимости подхода изготовлена заглубленная фазовая структура больших размеров, проявляющая довольно однородное изменение показателя преломления по всей обработанной области.

1. Введение

Микрообработка прозрачных веществ с использованием лазеров с ультракороткими импульсами является предметом интенсивных исследований и находит все более широкое применение в качестве метода для изготовления приборов и компонентов оптоэлектроники и интегральной оптики. Одним из наиболее изучаемых и широко применяемых свойств данного метода является возможность прямой прецизионной записи 3D структур в стеклах, кристаллах и полимерах [1–6]. Преимуществом использования ультракоротких (порядка или меньше пикосекунды) импульсов для данного типа записи является возможность достижения экстремально высоких интенсивностей и инициирования процессов нелинейного (многофотонного) поглощения в точно заданных областях внутри вещества. В результате, в областях микро и нанометрических масштабов могут быть

осуществлены режимы воздействия лазерного излучения, приводящие к различного рода структурным или фазовым изменениям и, как следствие, к модификации локальных оптических свойств вещества — от плавного изменения показателя преломления до формирования микропустот или двулучепреломляющих зон [7–9].

Среди указанных выше типов модификаций изменение показателя преломления (ИПП) представляет, пожалуй, наибольший интерес в связи с большим потенциалом практических применений. В частности, возможность индуцирования положительного ИПП рассматривается в качестве прямого и недорогого метода для получения активных и пассивных волноводов в кристаллах и стеклах [2,6,10–14], а также фильтров и множества других пассивных элементов интегральной оптики [1–5].

В качестве прозрачной среды для индицирования ИПП и изготовления приборов на этой основе особый интерес вызывают плавленый кварц и боросиликатное стекло ВК7, ввиду широкого применения последних в оптической и оптоволоконной технике. Обладая схожими оптическими свойствами в видимом диапазоне, эти стекла, вместе с тем, характеризуются значительно отличающимися (приблизительно в 10 раз) коэффициентами теплового расширения. Из-за этого тепломеханическая релаксация при импульсно-лазерной обработке происходит в них по-разному, а результирующие структуры могут иметь различный тип и морфологию при одинаковых условиях облучения образцов. Так, в ряде работ показано [4,5,14], что при умеренной фокусировке и не слишком высоких энергиях импульса релаксация возбуждения в кварцевом стекле может сопровождаться формированием как уплотненных, так и разреженных зон вблизи области распределения плазмы в образце. В то же время, в аналогичных условиях облучения лазерный трек (след) в ВК7, как правило, представляет из себя разреженную область [13,14], что, предположительно, связано с значительно большим значением коэффициента теплового расширения. С практической точки зрения это означает, что получение положительного ИПП и, следовательно, прямая запись волноводной структуры в стекле ВК7 затруднительны.

Характерным недостатком рассматриваемого метода прямой лазерной записи (ПЛЗ) является пространственная неоднородность модифицированной области [3–5]. Это ограничивает применение метода, например, для создания волноводов с малыми потерями или фазовых элементов с плавными пропускными характеристиками. Механизмы, ответственные за пространственную зависимость ИПП (включая указанные выше особенности для кварца и ВК7) до конца не выяснены и до сих пор активно изучаются. Однако, указанную неоднородность области структурирования следует ожидать уже из специфики метода ПЛЗ, состоящей в неравномерности распределения энергии сфокусированного

импульса в области взаимодействия с веществом. Исходя из этого, для контроля над формой и структурой области модификации применяются различные методы, включая управление волнового фронта и изменение пространственной формы лазерного импульса, использование масок или апертур для симметризации зоны взаимодействия и т.п. [4,15–18]. В большинстве, эти меры специфичны, и эффективность их применения зависит от типа решаемой задачи. Особые трудности из-за неоднородности лазерно-индуцированного трека возникают при необходимости записи протяженных (с высоким соотношением продольных и поперечных размеров) структур или фазовых элементов больших размеров.

В данной работе исследуется возможность создания однородных фазовых структур большого размера, вписанных в объем стекла ВК7 путем высокоточного сканирования лазером с фемтосекундной длительностью импульсов. После описания экспериментального метода и использованных подходов, на основе микроскопических исследований индуцированных структур выявляются и обсуждаются режимы обработки, позволяющие получить однородные структуры большой протяженности путем послойного сканирования. Результаты обсуждены с точки зрения их применения в интегральной оптике.

2. Особенности метода ПЛЗ и детали эксперимента

Важной особенностью метода ПЛЗ применительно к стеклам является то, что при использовании импульсов с длительностью пикосекунды и меньше время передачи лазерной энергии электронной подсистеме намного меньше характерных времен релаксации большинства оптических стекол [19,20]. Поэтому, процессы формирования плазмы свободных электронов и переноса энергии обусловлены, в основном, нелинейной фотоионизацией и лавинной ионизацией и слабо зависят от теплопроводных характеристик вещества, которые проявляются на последующих стадиях. Физические механизмы, ответственные за формирование структур усложняются из-за вклада нелинейно-оптических и дисперсионных эффектов в нелинейном распространении ультракоротких импульсов. Несмотря на это, результаты опытов позволяют установить общие закономерности и физически обосновать роль различных технологических параметров в формировании свойств изготавливаемых структур. Так, морфология и тип лазерно-индуцированных следов в веществе зависят от ряда параметров импульсного лазера, включая энергию и длительность импульса, частоту повторения лазера и размер фокусного пятна. Кроме того, время экспозиции образца в наших экспериментах можно варьировать путем изменения скорости перемещения фокальной области в веществе.

Установка лазерной обработки является сочетанием коммерческой станции микрообработки μ FAB от MKS Newport и фемтосекундной лазерной

системы от Amplitude Systemes с регенеративным усилителем чирпированных импульсов на основе Yb:KGW, работающем на длине волны 1030 нм. Структурные изменения в стекле N-BK7 получаются фокусированием лазерного луча внутри образца с толщиной 4 мм, закрепленного на верхнем столике программного управляемого блока. Последний обеспечивает точность позиционирования в 50 нм и перемещение образцов в трех измерениях со скоростью до 5 мм/сек в области $100 \times 100 \times 4$ мм. Траектория столиков и электромеханический затвор управляются синхронно с помощью контроллера XPS-100, который позволяет выбирать режим движения для облучения образца пространственно-селективным образом.

Для фокусировки использовался объектив с числовой апертурой $NA=0.25$ и рабочим расстоянием 10.6 мм. Выбранный объектив обеспечивает оптимальную глубину фокусировки и достаточно большое рабочее расстояние для изготовления структур большой протяженности в исследованной области энергий лазера. Кроме того, умеренная фокусировка позволяет минимизировать влияние сферических aberrаций из-за контраста границы перехода воздух-стекло [21], при этом сохраняя приемлемое разрешение лазерной записи.

Изготовление вписанных структур проводилось в режиме поперечной записи (Рис.1), когда структурирование получается перемещением образца в плоскости, перпендикулярной распространению лазера.

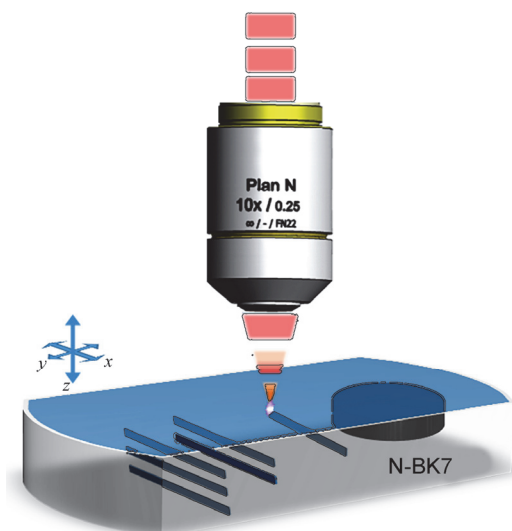


Рис.1. Иллюстрация геометрии поперечной записи.

Изучение режимов обработки для однородного структурирования проводилось в узкой области параметров, представленной в Табл.

Экспериментальные параметры

Параметр	Значение
Длина волны	1030 нм
Энергия импульса	0.8–10 мкДж
Длительность импульса	500 фс
Частота повторения	1 кГц; 5 кГц
Скорость сканирования	200 мкм/с–1000 мкм/с
Глубина фокуса (от поверхности образца)	50 мкм–2000 мкм
Эффективное число импульсов, N_{eff}	3–65

Энергия импульса регулируется с помощью аттенюатора мощности, состоящего из вращающейся полуволновой пластины и тонкопленочного поляризатора. Степень облучения образца (экспозиция) также менялась путем управления скорости трансляции образца при заданной частоте повторения импульсов.

Влияние энергии и скорости сканирования на лазерно-индуцированные треки исследовалось путем записи серии структур простой геометрии (линии, окружности) вблизи полированной грани образца ВК7 (Рис.1), с последующим изучением изображений области взаимодействия, снятых в боковой геометрии на просвечивающем оптическом микроскопе Olympus BX51. Запись структур с перемещением образца в горизонтальной плоскости (например, на расстояние 300 мкм вдоль оси x в данном эксперименте) вместо статического облучения обеспечивает больший контраст модифицированной области на микроскопических изображениях. Кроме того, вариация скорости перемещения образца при записи таких линий позволяет найти оптимальную дозу облучения, соответствующую реальным условиям во время послойного “выращивания” слоев фазового элемента.

Знак и величина (ИПП) определялись двумя способами: а) путем записи и измерения поперечных волноводов (в случае положительного наведенного ИПП волноводные свойства наблюдаются вдоль лазерного трека, а в случае отрицательного – вдоль необработанной области между двумя смежными треками); б) предлагаемым нами же методом, основанным на измерении относительного смещения высоты лазерных треков (т.е. изменения оптической длины пути фокусируемого пучка), полученных в глубине образца после прохождения объемной – с толщиной 1.5 мм и более, фазовой структуры,

изготовленной в данном режиме обработки. Детали метода и результаты будут опубликованы отдельно.¹

3. Результаты и обсуждение

В рамках данной статьи мы будем обсуждать результаты с точки зрения их практического применения для изготовления однородных вписанных структур, оставляя более детальное рассмотрение режимов обработки для последующих публикаций.

Параметром, часто используемым для описания условий облучения в динамическом режиме является энергетическая доза, определяемая как $D = E_p R / AV$ (в единицах мкДж/мкм³), где E_p – энергия импульса, A – площадь фокального пятна, R – частота повторения лазера, а V – скорость сканирования. Эффективное число импульсов, взаимодействующих с единичной площадью, при этом, $N_{\text{eff}} = 2wR/V$, где $2w$ – диаметр сфокусированного пучка, который в наших экспериментах составляет ~2.6 мкм. Уже хорошо установлено [3,4], что при частоте повторения лазера много меньше 1 МГц эффекты, связанные с воздействием череды импульсов на одну и ту же область вещества (т.н. многоимпульсные эффекты, например, накопление тепла при длительной экспозиции) не имеют существенного влияния на механизмы модификации в кварце или боросиликатном стекле. Поэтому, не ожидается значительных морфологических и структурных различий в треках модификации при частотах следования импульсов 1 кГц и 5 кГц при условии, что другие параметры облучения образца, т.е. поток энергии импульса E_p/A и эффективное число импульсов N_{eff} , остаются неизменными в двух случаях. В нашем случае это было подтверждено для ряда выборочных значений N_{eff} , полученных изменением V и R в пределах, приведенных в Табл.

Исходя из вышесказанного, зависимость ИПП от (потока) энергии импульса можно исследовать при фиксированных значениях N_{eff} . Различие частоты повторения R , при этом, приводит лишь к изменению средней мощности излучения, вклад от которой незначительный в модификации стекла, поскольку последняя обусловлена, в основном, нелинейным взаимодействием импульсов с высокой пиковой интенсивностью.

Зависимость индуцированных структур от энергии импульса приведены на Рис.2 для двух значений N_{eff} .

Влияние самофокусировки, плазменной расфокусировки и других нелинейностей на распространение ультракоротких импульсов и морфологию индуцированные треков изучалось в ряде работ [4,13,22]. Критическая мощность, т.е.

¹ См. также сообщения в материалах Int. Workshop «Ultrafast Beams and Applications», 02-05 July, 2020, Yerevan, Armenia. Презентации <http://candle.am/wp-content/uploads/2017/12/M.-Sargsyan.pdf> и http://candle.am/wp-content/uploads/2017/12/A.-Yeremyan_UBA-19_.pdf

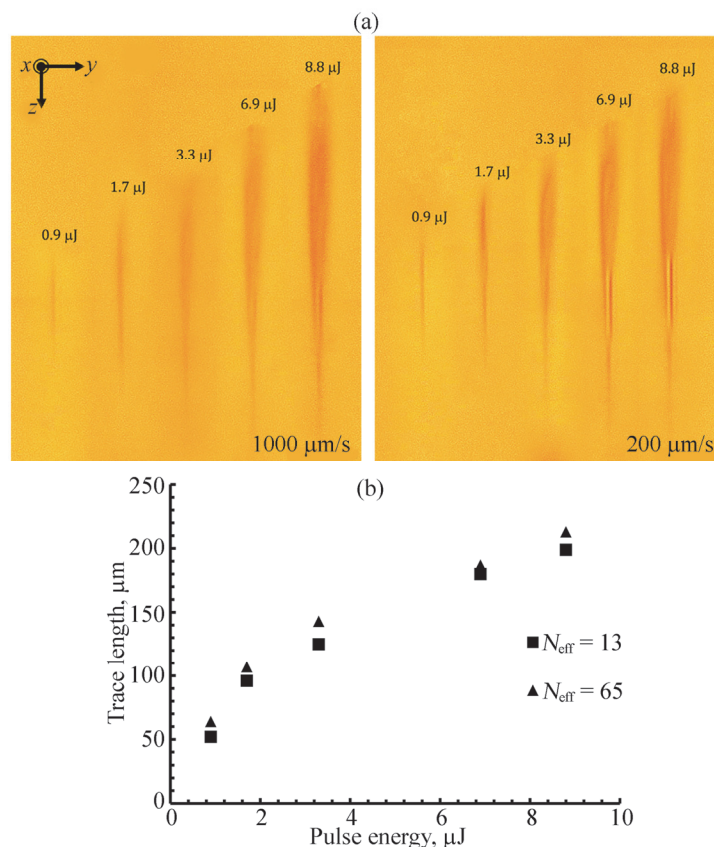


Рис.2. (а) Зависимость формы трека от энергии импульса лазера при частоте повторения лазера 5 кГц и скоростях сканирования 1000 мкм/с ($N_{\text{eff}} = 13$) (слева) и 200 мкм/с ($N_{\text{eff}} = 65$) (справа). (б) Видимая протяженность трека в зависимости от скорости сканирования. Геометрический фокус находится в глубине ~ 530 мкм от поверхности образца. Запись производится перемещением образца вдоль x , перпендикулярно направлению лазера z .

пиковая мощность при которой может наблюдаться самозахват лазерного пучка [23] для стекла ВК7 составляет 3.4–3.6 МВт согласно разным сообщениям (см. [24] и ссылки в ней). Для пучка с гауссовским профилем и длительностью 500 фс, использованном в нашем случае это соответствует энергии импульса $E_{cr} \sim 1.8$ –1.9 мкДж. Эффекты самофокусировки могут наблюдаться выше этого значения.

Показанные на Рис.2а треки соответствуют энергиям как выше, так и ниже критической. Из сравнения изображений видно, что зависимость типа и морфологии треков от энергии имеет особенности при разных скоростях сканирования, что более выражено проявляется при энергиях, близких к критической $E_{cr} = 1.9$ мкДж порога самофокусировки. Так, при облучении с $N_{\text{eff}} = 13$ и энергиях импульса меньше E_{cr} треки имеют форму эллипсоида с оттянутым концом,

типично наблюдаемую при не слишком сильной фокусировке и умеренных энергиях импульса [11,13]. Характерным для данных структур является почти однородная (в пределах разрешения микроскопа) модификация с сохранением типа (знака) ИПП по всей протяженности трека. При энергиях выше E_{cr} наблюдаются структурные нерегулярности, состоящие в деформации формы трека и/или появлении областей с разным знаком ИПП. На микроскопических изображениях это соответствует темным (отрицательное ИПП) и светлым (положительное ИПП) участкам трека. Сложная структура треков при больших пиковых мощностях, как уже отмечалось, обусловлена радикальным изменением формы и динамики распределения энергетического сгустка вследствие включения и сочетания механизмов самофокусировки, каналирования и плазменной дефокусировки.

Ход зависимости от энергии при более длительной экспозиции ($N_{eff} = 65$) аналогичен с той разницей, что структурные отклонения начинаются уже при энергиях импульса ~ 1.7 мкДж, т.е. меньшей, чем критическая энергия (Рис.2а). Такое эффективное «уменьшение» критической энергии с увеличением N_{eff} можно качественно объяснить, если учитывать, что при облучении последовательностью импульсов каждый очередной импульс взаимодействует с областью вещества с уже модифицированным (в рассматриваемом случае – с уменьшенным) показателем преломления. При заданной пиковой мощности наведенная нелинейность больше для более разреженной среды (с меньшим линейным показателем преломления). Соответственно, порог самофокусировки эффективно уменьшается для более поздних импульсов, вклад от которых становится доминирующим в структурировании области взаимодействия с веществом. Сделанное предположение верно до тех пор, пока частота следования импульсов невелика, т.е. время отставания импульсов больше времени тепломеханической релаксации стекла.

Описанным выше механизмом увеличения наведенной нелинейности может объясняться также зависимость протяженности треков от N_{eff} (скорости записи), показанная на Рис.2b. В частности, при малых энергиях импульсов эффективное увеличение наведенной нелинейности при больших N_{eff} приводит к расширению области за перетяжкой фокуса, где преодолевается порог модификации вещества за счет интенсивного многофотонного поглощения. Решающую роль в удлинении структуры с ИПП, при этом, играют также сферические аберрации, неизбежные при большой глубине записи.

Следует отметить, однако, что приведенная картина энергетической зависимости индуцированных треков слишком упрощенная, и для ее подтверждения требуются более детальные исследования.

Полученные выше зависимости от энергетической дозы использовались нами для создания фазовых структур больших размеров методом послойной

записи. Для этого сначала производилась серия структур внутри образца на различных расстояниях от поверхности согласно схеме, иллюстрированной на Рис.3а: при фиксированных условиях записи серия структур записывалась путем трансляции геометрического фокуса вдоль направления лазера (z) с дискретным шагом (Δz). Это позволяет изучить зависимость морфологии лазерного трека от глубины записи, а также найти оптимальное перекрытие следов для послойного изготовления протяженных однородных структур.

Результаты, соответствующие некоторым значениям энергии импульса и скорости записи показаны на Рис.3б (ср. с Рис.2а). Важно заметить, что,

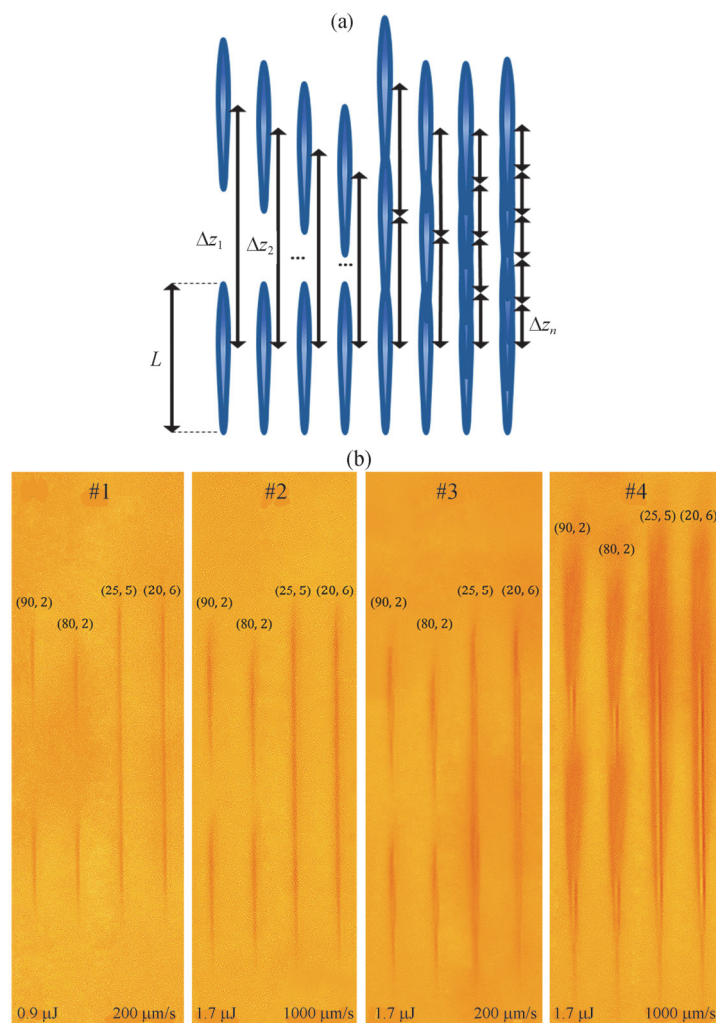


Рис.3. (а) Схема трансляции для получения серии структур (см. основной текст для описания); (б) серии треков, полученных на различной глубине при частоте повторения лазера 5 кГц и разных параметрах записи; пары чисел на рисунке (Δz , N) указывают шаг трансляции (Δz) и количество проходов (N) в соответствующей серии.

благодаря малым линейным потерям в образце и умеренной фокусировке (выбору объектива с средней числовой апертурой), форма и протяженность одиночных треков практически не зависят от глубины записи. В результате, подходящим выбором шага трансляции Δz геометрического фокуса можно получить однородные по типу и сплошности протяженные структуры при энергиях, ниже критической (при достаточно малых энергетических дозах, группы треков #1 и #2 на Рис.3b).

Интересная особенность наблюдается при послойной записи импульсами с большой пиковой мощностью (группы #3 и #4, Рис.3b). Как уже отмечалось, полученные в закритических режимах структуры характеризуются появлением зон с положительным и отрицательным ИПП, при этом, «хвостовая» часть трека представляет разреженную область с уширенным поперечным сечением (см. Рис.2а и Рис.3b). Как видно из Рис.3b #4, при послойной записи с достаточно малым шагом трансляции данный участок «стирается» и «перезаписывается» высокоэнергетической частью фокального пятна последующих импульсов, приводя к формированию области с ИПП переменного знака. Аналогичное явление ранее наблюдалось в кварцевом стекле, а также в ВК7 при продольной геометрии записи, т.е. при непрерывном сканировании вдоль направления лазера [13], с использованием большей частоты следования импульсов (100 кГц) и меньшей длительности импульса (120 фс). Хотя авторы [13] объясняют данное наблюдение вкладом аккумуляционных эффектов и фазовым переходом через точку размягчения стекла, наблюдение нами того же эффекта при гораздо меньшей частоте следования, а также ожидаемое доминирование теплового расширения в механизмах релаксации в ВК7 оставляют вопрос открытым и требующим дальнейшего изучения.

Структуры с модулированным знаком ИПП типа показанных на Рис.3b #4 представляют практический интерес с точки зрения создания вписанных вертикальных волноводов, хотя потери в таких волноводах ожидаются слишком большими из-за значительной неоднородности сечения.

С другой стороны, режимы обработки с малыми дозами облучения могут быть использованы для создания объемных фазовых структур с однородным ИПП. В частности, в режимах, соответствующих Рис.3b #2 нами была записана структура в форме параллелепипеда с большими размерами. Набор толщины структуры в поперечных направлениях производился повторением записи протяженной однородной структуры #2 Рис.3b вдоль оси y (см. Рис.1 и Рис.2). Для достижения необходимого перекрытия между соседними слоями мы воспользовались имеющейся экспериментальной возможностью сверхпрецизионного позиционирования образца, позволяющего сверхточное (с точностью 50 нм) перемещение образца с шагом меньшим, чем радиус фокального пятна.

Вертикальное и боковое изображения приграничных параллелепипеду участков (Рис.4) показывают высокую (в пределах разрешения микроскопа) однородность модифицированной области.

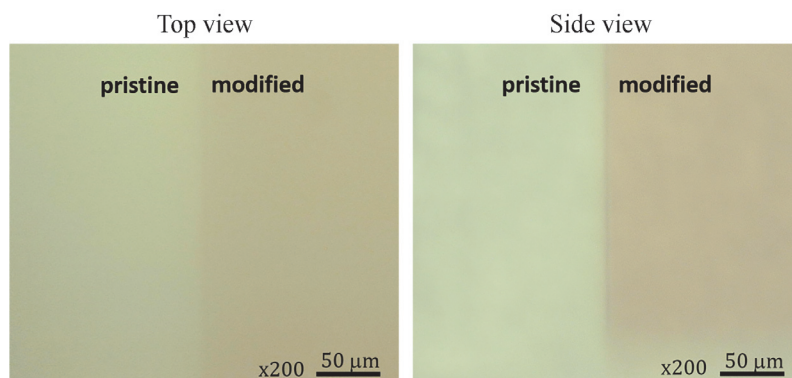


Рис.4. Вертикальное (слева) и боковое (справа) изображения приграничной области параллелепипеда с объемом $600 \times 600 \times 1600 \text{ мкм}^3$, вписанного внутри образца ВК7 с толщиной 4 мм.

Недостатком описанного метода получения больших фазовых структур является относительно большое время изготовления, обусловленное необходимостью записи большого количества слоев. Одним из прямых способов ускорения процесса, поэтому, было бы использование объектива с меньшей числовой апертурой, позволяющего получить более длинные треки с одного прохода лазера, как это продемонстрировано в [25]. Однако, для преодоления порога модификации в таком случае требуются весьма большие энергии импульса, что, в свою очередь, приводит к описанному выше включению керровских нелинейностей уже вблизи порога модификации, и процесс записи становится менее детерминистичным. Кроме того, слабая фокусировка приводит к уменьшению разрешения, что может иметь критическое значение в тех интегрально-оптических применениях, где нужно сочетание больших фазовых объемов с тонкими особенностями структуры. С учетом последнего обстоятельства, описанный в настоящей работе подход имеет определенные преимущества.

4. Заключение

В данной работе продемонстрирована возможность создания однородных фазовых структур большого размера, вписанных в объем стекла N-BK7 путем высокоточного сканирования лазером с фемтосекундной длительностью импульсов. На основе микроскопических исследований показано, что, при малых энергетических дозах облучения модификация вещества приводит к сплошному (отрицательному) изменению показателя преломления, в то время, как при

больших пиковых мощностях и/или длительной экспозиции лазерно-индуцируемые треки имеют неоднородную форму с переменным знаком изменения показателя преломления. Обсуждена роль различных параметров в формировании структур, установлены режимы микрообработки, позволяющие получить протяженные однородные структуры путем послойной записи, поперечным сканированием сфокусированного лазерного луча. Обсуждены перспективы интегрально-оптических применений результатов, а состоятельность предложенного подхода продемонстрирована изготовлением заглубленной, однородной фазовой структуры больших размеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. **F. Sima, et al.** *Nanophotonics*, **7(3)**, 613 (2018).
2. **J. J. Choi and C. Schwarz.** *Int. J. Appl. Glass Sci.*, **11**, 480 (2020).
3. **R. Osellame, G. Cerullo, R. Ramponi.** *Femtosecond laser micromachining: photonic and microfluidic devices in transparent materials (Topics in Applied Physics)*, Springer, 2012.
4. **A. Vainos.** *Laser growth and processing of photonic devices*, Woodhead Publishing Ltd., 2012.
5. **R.R. Gattas, E. Mazur.** *Nat. Photon.*, **2**, 219, (2008).
6. **G.Y. Chen, et al.** *Sci. Rep.*, **8**, 1 (2018).
7. **M.K. Bhuyan, et al.** *Optica*, **4**, 951 (2017).
8. **A. Cerkauskaite, et al.** *Opt. Express*, **25(7)**, 8011 (2017).
9. **C. Hnatovsky, et al.** *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 014104 (2005).
10. **V. Garzillo, et al.** *J. Appl. Phys.*, **120**, 013102 (2016).
11. **K. Mishchik, et al.** *Opt. Mat. Express*, **3**, 67 (2013).
12. **T. Allsop et al.** *Appl. Opt.*, **49**, 1938 (2010).
13. **A. Mermillod-Blondin, et al.** *Phys. Rev. B*, **77**, 104205 (2008).
14. **V.R. Bhardwaj, et al.** *J. Appl. Phys.*, **97**, 083102 (2005).
15. **J. Lapointe, R. Kashyap.** *Sci. Rep.*, **7**, article num. 499 (2017).
16. **M. Duocastella, C.B. Arnold.** *Laser Photon. Rev.*, **6**, 607 (2012).
17. **G. Račiukaitis, et al.** *J. Laser Micro/Nanoengineering*, **6(1)**, 37 (2011).
18. **M. Ams, et al.** *Opt. Express*, **13(15)**, 5676 (2005).
19. **C. Mauchair, et al.** *High Power Laser Science and Engineering*, **4**, e46 (2016).
20. **J. Bonse, et al.** *Applied Physics A*, **124**, article num. 60 (2018).
21. **A. Marcinkevičius, et al.** *Appl. Phys. A*, **76**, 257 (2003).
22. **K. Yamada, et al.** *Opt. Lett.*, **26(1)**, 19 (2001).
23. **J.H. Marburger.** *Prog. Quant. Electron.*, **4**, 35 (1975).
24. **M.J. Weber.** *Handbook of optical materials*, CRC press, 2003.
25. **M. Kamata, M. Obara.** *Appl. Phys. A*, **78**, 85 (2004).

N-BK7 ԱՊԱԿՈՒ ԾԱՎԱԼՈՒՄ ՀԱՄԱՍԵՌ ՓՈՒԼԱՅԻՆ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔՆԵՐԻ
ՊԱՏՏԱՍՏՈՒՄԸ ԳԵՐԿԱՐՃ ԼԱԶԵՐԱՅԻՆ ԻՄՊՈՒԼՍՆԵՐԻ ՕԳՏԱԳՈՐԾՄԱՄԲ

Ա.Ս. ԵՐԵՄՅԱՆ, Մ.Լ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Պ. Կ. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ

Հետազոտվում է N-BK7 բորոսիլիկատային ապակու ծավալում մեծ չափսերով համասեռ փուլային կառուցվածքների ստեղծման նպատակով լազերային ուղղակի գրանցման մեթոդի կիրառման հնարավորությունը: Ուսումնասիրված է սուբպիկոսեկոնային (500 ֆվ) իմպուլսների ազդեցությամբ ապակու ներսում մակածված վերափոխությունների մորֆոլոգիայի և տիպի կախվածությունը ճառագայթահարման էներգիական չափաբաժնից: Ցույց է տրված, որ չափավոր ֆոկուսավորման և իմպուլսի՝ ինքնաֆոկուսացման երևույթների շեմը չգերազանցող էներգիաների դեպքում հնարավոր է ընտրել գրանցման ռեժիմներ (սկանավորման արագություն, իմպուլսների հերթագայման հաճախություն), որոնք թույլ են տալիս շերտա-շերտ սկանավորման եղանակով պատրաստել ապակու բեկման ցուցչի հոծ ձևափոխմամբ տարածական կառուցվածքներ: Լազերի մեծ պիկային հզորությունների դեպքում Կեռի տիպի ոչ գծայնություններն ազդում են իմպուլսի տարածման և պլազմայի զենեքեցման ու ռելաքսացիայի գործընթացների դինամիկայի վրա, իսկ ձևավորվող կառուցվածքներն էապես անհամասեռ են՝ բեկման ցուցչի փոփոխության փոփոխական նշանով: Մոտեցման կիրառելիությունը հաստատելու նպատակով պատրաստվել է մեծ չափսեր ունեցող ընկղմված փուլային կառուցվածք, որը մշակման ամբողջ տիրույթում ցուցաբերում է բեկման ցուցչի բավականին համասեռ փոփոխություն:

FABRICATION OF UNIFORM PHASE STRUCTURES IN THE BULK
OF AN N-BK7 GLASS USING ULTRASHORT LASER PULSES

A.S. YEREMYAN, M.L. SARGSYAN, P.K. GASPARYAN

We study the possibility of application of direct laser writing technique for fabrication of large-size uniform phase structures in the bulk of a borosilicate glass N-BK7. The morphology and the type of modifications induced by sub-picosecond (500 fs) pulses is studied depending on the energy dose of irradiation. We show that, with moderate focusing and at pulse energies below the threshold of self-focusing effects, it is possible to choose writing regimes (scanning speed, pulse repetition rate) which allow the fabrication of extended structures with flat modification of the glass refractive index in layer-by-layer scanning mode. At higher peak intensities of the laser, Kerr nonlinearities affect the pulse propagation and the dynamics of the relaxation processes, and the resulting structures are essentially inhomogeneous with alternating sign of refractive index change. In order to validate the approach, a buried phase structure with large dimensions was fabricated showing a rather uniform refractive index change over the entire processed range.

ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ И ДИФРАКЦИОННЫЕ ОСОБЕННОСТИ ОПТИЧЕСКИХ СРЕД, ОБЛАДАЮЩИХ ОДНОВРЕМЕННО СВОЙСТВАМИ ПРАВЫХ И ЛЕВЫХ ВЕЩЕСТВ

А.Р. МКРТЧЯН^{1,3,4}, О.С. ЕРИЦЯН¹, А.А. ЛАЛАЯН^{2*},
Ш.К. ЕРИЦЯН², Р.С. АКОПЯН², Ж.Б. ХАЧАТРЯН¹

¹Институт прикладных проблем физики НАН Армении, Ереван, Армения

²Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

³Национальный исследовательский томский политехнический
университет, Томск, Россия

⁴Белгородский государственный национальный университет, Белгород, Россия

*e-mail: alalayan@ysu.am

(Поступила в редакцию 5 июня 2019 г.)

Рассмотрено распространение электромагнитной волны в оптически однородных анизотропных средах и в периодически неоднородных средах со спиральной структурой при одновременном присутствии положительных и отрицательных компонент как у тензора диэлектрической проницаемости ϵ_{ij} , так и у тензора магнитной проницаемостей μ_{ij} . Показано, что такие среды, в зависимости от поляризации, проявляют свойства как правых веществ, так и левых. Показано, что среда со спиральной периодической структурой может обладать свойством полного дифракционного отражения волны любой поляризации. Выявлено, что в случае присутствия компонент разных знаков у ϵ_{ij} и μ_{ij} в спиральной среде формируются две области дифракционного отражения, соответствующие двум волнам с круговой поляризацией с взаимно противоположными обходами круга поляризации.

1. Введение

До второй половины прошлого века в оптике исследовались среды, у которых компоненты тензоров диэлектрической проницаемости ϵ_{ij} и магнитной проницаемости μ_{ij} положительны. Присутствие отрицательной компоненты у упомянутых тензоров воспринимается, на первый взгляд, как признак невозможности распространения волн без сильного затухания, что, по-видимому, связано с тем, что в простейшем случае изотропной немагнитной среды с отрицательной диэлектрической проницаемостью ($\mu_{ij} = \delta_{ij} > 0, \epsilon_{ij} = \epsilon \cdot \delta_{ij} < 0$) распространение волн невозможно из-за того, что в такой ситуации волновой вектор оказывается мнимым.

В работе [1] впервые была рассмотрена оптически изотропная среда с

$\varepsilon_{ij} = \varepsilon \cdot \delta_{ij}$, $\varepsilon < 0$ и $\mu_{ij} = \mu \delta_{ij}$, $\mu < 0$ и было показано, что распространение волн без затухания возможно, так как волновой вектор оказывается действительным ввиду действительности показателя преломления $n = \pm\sqrt{\varepsilon\mu}$. Такие среды были названы левыми ввиду того, что векторы $\mathbf{E}, \mathbf{H}, \mathbf{S}$ (где $\mathbf{S}$ – вектор Пойнтинга) составляют не обычную (правую) тройку векторов, как в обычных средах, а левую. В настоящее время наблюдается большой интерес к таким средам [2–5].

В работе [6] показана возможность распространения волн без затухания в немагнитной однородной анизотропной среде, в которой тензор ε_{ij} обладает компонентами разных знаков, установлен ряд особенностей оптических свойств таких сред. Насколько нам известно, на неординарные оптические свойства таких сред впервые было обращено внимание в [7]. Результаты систематических исследований сред с разными знаками компонент ε_{ij} изложены в [8,9].

Отметим также экспериментальную работу по определению у тензора ε_{ij} компонент с разными знаками [10] и работу [11] по экспериментальному подтверждению некоторых выводов теории, изложенной в [8].

В [12,13,14] рассмотрены периодически неоднородные спиральные структуры при отрицательности всех компонент ε_{ij} и μ_{ij} и было выявлено изменение знака круговой поляризации волны, испытывающей дифракционное отражение – при изменении знака компонент ε_{ij} и μ_{ij} на обратный. Отметим, что теория распространения в спиральных структурах при положительных значениях материальных констант была развита во второй половине прошлого столетия [15,16]. На фоне сказанного несомненный интерес вызывает рассмотрение оптических свойств сред, у которых оба тензора ε_{ij} и μ_{ij} имеют как положительные, так и отрицательные компоненты.

Настоящая работа посвящена дальнейшему исследованию оптических свойств таких сред.

В параграфе 2 рассмотрено распространение электромагнитной волны в однородной анизотропной среде с тензорами ε_{ij} и μ_{ij} , которые оба имеют как положительные, так и отрицательные компоненты. Показано, что в случае распространения волн вдоль одного из главных направлений коммутирующих тензоров ε_{ij} и μ_{ij} такая среда является правой для одной из двух плоских поляризаций и левой – для другой плоской поляризации.

В параграфе 3 показано, что это свойство – проявление двоякой правизны, сохраняется при присутствии магнитооптической активности, приводящей к преобразованию плоских поляризаций в эллиптические.

В параграфе 4 рассмотрены среды со спиральной периодической структурой. Наиболее распространенными представителями таких сред являются холестерические жидкие кристаллы (ХЖК). Одной из характерных особенностей таких сред является поляризационно-селективное дифракционное отражение

падающей на нее волны с правой (левой) круговой поляризацией при правой (левой) закрученности среды. Как отмечено выше, недавние исследования оптических свойств магнитных сред, обладающих спиральной структурой, показали, что при отрицательности всех компонент тензоров ε_{ij} и μ_{ij} знак круговой поляризации, при которой имеет место дифракционное отражение, меняется [12,13]. В настоящей работе рассмотрена ситуация, когда у обоих тензоров ε_{ij} и μ_{ij} имеются как положительные так и отрицательные компоненты. Показано, что в такой среде в зависимости от частоты падающей волны дифракционное отражение происходит для падающей волны как правой, так и левой круговой поляризации. Таким образом спиральная среда проявляет себя как правозакрученная на одной частоте и левозакрученная – на другой.

Нами также будет продемонстрирована ситуация отсутствия поляризационной селективности у среды со спиральной структурой; при этом имеет место полное отражение волны любой поляризации.

2. Анизотропные однородные негиротропные среды, сочетающие свойства правых и левых веществ

Рассмотрим распространение плоской монохроматической волны

$$\mathbf{E}(z,t) = \mathbf{E} \exp i(k_z z - \omega t) \quad (1)$$

вдоль оси z в среде с тензорами ε_{ij} и μ_{ij} , имеющими вид:

$$\varepsilon_{ij} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix}, \quad \mu_{ij} = \begin{pmatrix} \mu_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \mu_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \mu_{zz} \end{pmatrix}. \quad (2)$$

Для волновых векторов получаем:

$$k_{1z}^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_{xx} \mu_{yy}, \quad k_{2z}^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_{yy} \mu_{xx}. \quad (3)$$

В волне с индексом «1» электрическое поле имеет x -компоненту, магнитное – y -компоненту, а в волне с индексом «2» электрическое поле имеет y -компоненту, магнитное – x -компоненту. z -компоненты векторов Пойнтинга равны:

$$S_{1z} = \frac{c}{4\pi} E_{1x} H_{1y}, \quad S_{2z} = -\frac{c}{4\pi} E_{2y} H_{2x}. \quad (4)$$

Выражая H_{1y} через E_{1x} , а H_{2x} – через E_{2y} с использованием уравнения

$$\left[\mathbf{k} \mathbf{E} \right] = \frac{\omega}{c} \hat{\mu} \mathbf{H}, \quad (5)$$

будем иметь

$$k_{1z}E_{1x} = \frac{\omega}{c}\mu_{yy}H_{1y}, \quad k_{2z}E_{2y} = \frac{\omega}{c}\mu_{xx}H_{1x}. \quad (6)$$

Из (4) и (6) получаем:

$$S_{1z} = \frac{c}{4\pi}k_{1z}\frac{1}{\frac{\omega}{c}\mu_{yy}}E_{1x}^2, \quad S_{2z} = \frac{c}{4\pi}k_{2z}\frac{1}{\frac{\omega}{c}\mu_{xx}}E_{2y}^2. \quad (7)$$

Пусть

$$\varepsilon_{xx}, \mu_{yy} < 0, \quad \varepsilon_{yy}, \mu_{xx} > 0. \quad (8)$$

Для волн, распространяющихся в положительном направлении оси z , из (3) будем иметь следующие действительные выражения для k_{1z} и k_{2z} , равные:

$$k_{1z} = \frac{\omega}{c}\sqrt{\varepsilon_{xx}\mu_{yy}}, \quad k_{2z} = \frac{\omega}{c}\sqrt{\varepsilon_{yy}\mu_{xx}}, \quad (9)$$

а для z – компонент векторов Пойнтинга получаем:

$$S_{1z} = \frac{c}{4\pi}\frac{\sqrt{\varepsilon_{xx}\mu_{yy}}}{\mu_{yy}}E_{1x}^2, \quad S_{2z} = \frac{c}{4\pi}\frac{\sqrt{\varepsilon_{yy}\mu_{xx}}}{\mu_{xx}}E_{2y}^2. \quad (10)$$

Согласно (8), (9), (10), имеем

$$k_{1z} > 0, S_{1z} < 0, \quad k_{2z} > 0, S_{2z} > 0, \quad (11)$$

то есть, в волне с индексом 1 ($\varepsilon_{xx} < 0, \mu_{yy} < 0$) векторы $\mathbf{k}$ и $\mathbf{S}$ антипараллельны, а в волне с индексом 2 ($\varepsilon_{xx} > 0, \mu_{yy} > 0$) они однонаправлены. Другими словами, для волны с одной поляризацией (а именно $\mathbf{E} = \mathbf{E}(E_x, 0, 0)$) среда – левая, а для другой поляризации ($\mathbf{E} = \mathbf{E}(0, E_y, 0)$) – правая:

$$\mathbf{S}_1 \uparrow \downarrow \mathbf{k}_1, \quad \mathbf{S}_2 \uparrow \uparrow \mathbf{k}_2. \quad (11a)$$

3. Магнитоактивные среды

Рассмотрим вопрос о проявлении анизотропной однородной средой оптических свойств как правых, так и левых веществ, предполагая присутствие внешнего постоянного однородного магнитного поля, направленного вдоль оси z (одной из главных направлений коммутирующих тензоров ε_{ij} и μ_{ij}), превращающего плоские поляризации в анизотропной среде в эллиптические. Будем исходить из материальных уравнений

$$\mathbf{D} = \hat{\varepsilon} \mathbf{E} + i \left[\mathbf{g} \mathbf{E} \right], \quad \mathbf{g} = \mathbf{g}(0, 0, g_z), \quad \mathbf{B} = \hat{\mu} \mathbf{H}, \quad (12)$$

считая магнитную проницаемость отличной от δ_{ij} . Компоненты волнового уравнения будут иметь вид:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_{xx} \mu_{yy} - k_z^2 \right) E_x - i \frac{\omega^2}{c^2} \mu_{yy} g_z E_y &= 0, \\ i \frac{\omega^2}{c^2} \mu_{xx} g_z E_x + \left(\frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_{yy} \mu_{xx} - k_z^2 \right) E_y &= 0. \end{aligned} \quad (13)$$

Ограничиваясь членами первого порядка малых величин $\frac{\mu_{xx}}{\epsilon_{xx}} \frac{g_z^2}{\epsilon_{xx} \mu_{yy} - \epsilon_{yy} \mu_{xx}}$ и $\frac{\mu_{yy}}{\epsilon_{yy}} \frac{g_z^2}{\epsilon_{xx} \mu_{yy} - \epsilon_{yy} \mu_{xx}}$, т.е. считая круговое преломление, индуцируемое внешним магнитным полем, малым по сравнению с линейным преломлением, из (13) получаем:

$$\begin{aligned} k_{1z} &= \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_{xx} \mu_{yy}} \cdot \left(1 + \frac{\mu_{xx}}{\epsilon_{xx}} \frac{g_z^2}{\epsilon_{xx} \mu_{yy} - \epsilon_{yy} \mu_{xx}} \right), \\ k_{2z} &= \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_{yy} \mu_{xx}} \cdot \left(1 + \frac{\mu_{yy}}{\epsilon_{yy}} \frac{g_z^2}{\epsilon_{xx} \mu_{yy} - \epsilon_{yy} \mu_{xx}} \right). \end{aligned} \quad (14)$$

При $g_z = 0$ k_{1z} из (14) совпадает с решением первого, а k_{2z} – второго из уравнений (13). Подставив выражение k_{1z} в первое из уравнений (13), а k_{2z} – во второе, приходим к следующим соотношениям, определяющим поляризацию волн:

$$\begin{aligned} E_{1y} &= i \frac{2\mu_{xx} g_z}{\epsilon_{xx} \mu_{yy} - \epsilon_{yy} \mu_{xx}} E_{1x}, \\ E_{2x} &= i \frac{2\mu_{yy} g_z}{\epsilon_{xx} \mu_{yy} - \epsilon_{yy} \mu_{xx}} E_{2y}. \end{aligned} \quad (15)$$

Для z – компонент векторов Пойнтинга имеем:

$$\begin{aligned} S_{1z} &= \frac{c}{4\pi} (E_{1x} H_{1y} - E_{1y} H_{1x}), \\ S_{2z} &= \frac{c}{4\pi} (E_{2x} H_{2y} - E_{2y} H_{2x}). \end{aligned} \quad (16)$$

Пользуясь соотношениями (15) и уравнением $[\mathbf{k} \mathbf{E}] = \frac{\omega}{c} \hat{\mu} \mathbf{H}$, выразим S_{1z} и S_{2z} через ту компоненту электрического поля в данной волне, которая имеется в отсутствие магнитооптической активности (это – E_{1x} в волне с z – компонентой волнового вектора k_{1z} и E_{2y} – в волне с z – компонентой волнового вектора k_{1z}). Получаем:

$$\begin{aligned}
S_{1z} &= \frac{c}{4\pi\mu_{yy}} \left[1 - \frac{(\mu_{xx}g_z)^2}{(\epsilon_{xx}\mu_{yy} - \epsilon_{yy}\mu_{xx})^2} \frac{\mu_{yy}}{\mu_{xx}} \right] \sqrt{\epsilon_{xx}\mu_{yy}} \\
&\quad \times \left(1 + \frac{\mu_{xx}}{\epsilon_{xx}} \frac{g_z^2}{(\epsilon_{xx}\mu_{yy} - \epsilon_{yy}\mu_{xx})^2} \right) E_{1x}^2, \\
S_{2z} &= \frac{c}{4\pi\mu_{xx}} \left[1 - \frac{(\mu_{xx}g_z)^2}{(\epsilon_{xx}\mu_{yy} - \epsilon_{yy}\mu_{xx})^2} \frac{\mu_{xx}}{\mu_{yy}} \right] \sqrt{\epsilon_{yy}\mu_{xx}} \\
&\quad \times \left(1 - \frac{\mu_{yy}}{\epsilon_{yy}} \frac{g_z^2}{(\epsilon_{xx}\mu_{yy} - \epsilon_{yy}\mu_{xx})^2} \right) E_{1y}^2.
\end{aligned} \tag{17}$$

При получении (17) считалось, что выражения, стоящие у единицы, малы по сравнению с 1. Вторые члены в квадратных скобках в каждом из соотношений (17) обусловлены появлением новых компонент поля, т.е., превращением плоских поляризаций в эллиптические, а вторые члены в круглых скобках обусловлены влиянием магнитооптической активности на показатель преломления. Первопричиной обоих эффектов является, конечно, внешнее магнитное поле.

Согласно (17), свойство среды, указанное в (11а), остается также при изменениях поляризации под влиянием магнитного поля, так как, согласно (14) и (17), опять имеем $\mathbf{S} \uparrow \uparrow \mathbf{k}$ для одной из волн и $\mathbf{S} \uparrow \downarrow \mathbf{k}$ – для другой.

4. Среда со спиральной структурой

Как было указано во Введении, в [12,13] рассматривалось дифракционное отражение в средах с надмолекулярной спиральной структурой (какими являются холестерические жидкие кристаллы), у которых все компоненты тензоров ϵ_{ij} и μ_{ij} в плоскости, перпендикулярной оси закручивания, отрицательны. Такие среды проявляют оптические свойства левых веществ, что заключается в следующем: дифракционное отражение в среде с закрученностью по правой (левой) спирали испытывает падающая на границу среды волна, поляризованная по левому (правому) кругу. Ниже мы рассмотрим среды, у которых оба тензора – ϵ_{ij} и μ_{ij} , имеют как положительные так и отрицательные компоненты. Вспомним, что в хорошо известных спиральных средах – холестерических жидких кристаллах, правизна круговой поляризации падающей волны, испытывающей дифракционное отражение, совпадает с правизной той спирали, по которой среда закручена, т.е., в среде, закрученной по правой (левой) спирали, испытывает дифракционное отражение падающая волна с правой (левой) круговой поляризацией.

Следуя подходу Озеена [17], примененному к немагнитным средам, перейдем в волновом уравнении к компонентам полей, отнесенным к осям x и y ,

делящим пополам углы между главным направлениям тензора ε_{ij} и главным направлениям тензора μ_{ij} , лежащими в плоскостях, перпендикулярных оси спираальности (ось z) при любом z (рис.).

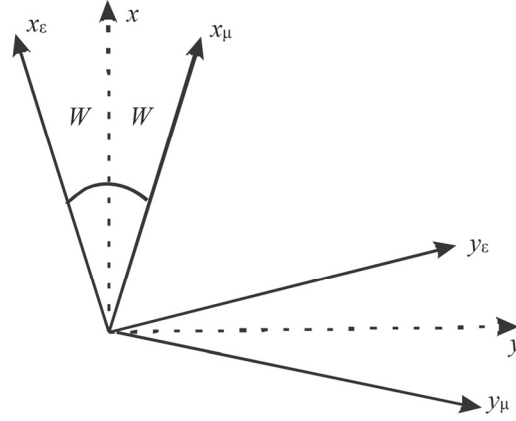


Рис. К обобщению подхода Озеена преобразования системы координат: $x_\varepsilon, y_\varepsilon$ – главные направления тензора ε_{ij} , а x_μ, y_μ – главные направления тензора μ_{ij} . Все направления, указанные на рисунке, лежат в плоскости, перпендикулярной к направлению, вокруг которого среда закручена.

Для такой среды дисперсионное уравнение принимает вид [8]:

$$K^4 - PK^2 - Q = 0, \quad (18)$$

где

$$\begin{aligned} Q = & -a^4 + \frac{\omega^2}{c^2} a^2 [(\varepsilon_1 \mu_1 + \varepsilon_2 \mu_2)(\sin^4 W + \cos^4 W) + 2(\varepsilon_1 \mu_2 + \varepsilon_2 \mu_1) \sin^2 W \cos^2 W] \\ & - \frac{\omega^4}{c^4} \varepsilon_1 \varepsilon_2 \mu_1 \mu_2, \\ P = & 2a^2 + \frac{\omega^2}{c^2} a^2 [(\varepsilon_1 \mu_1 + \varepsilon_2 \mu_2) \sin^2 2W + (\varepsilon_1 \mu_2 + \varepsilon_2 \mu_1) \cos^2 2W]. \end{aligned} \quad (19)$$

Здесь ε_1 и ε_2 – главные значения тензора диэлектрической проницаемости в плоскостях, перпендикулярных к оси закрученности среды, μ_1 и μ_2 – то же, но для тензора магнитной проницаемости, $2W$ – угол, на который повернута пара главных направлений тензора ε_{ij} , лежащих в плоскости $z = \text{const}$, от пары главных направлений тензора μ_{ij} , лежащих в той же плоскости. С изменением z обе пары поворачиваются на один и тот же угол $a\Delta z$ вокруг оси z (где $a = 2\pi/\sigma$, σ – шаг спирали, по которой закручена среда).

Дифракционное отражение имеет место на частотах, на которых $K = 2\pi/\lambda' = 0$ [15], где λ' – пространственный период поля в системе x, y ,

поворачивающейся вместе с главными направлениями тензоров ε_{ij} и μ_{ij} в плоскости, перпендикулярных к оси закрученности среды: дифракционное отражение происходит, когда пространственный период поля в лабораторной системе совпадает с периодом спиральной структуры. При совпадении этих периодов период поля в поворачивающейся вместе со структурой системе x, y будет бесконечен [17, 8]:

$$K=0. \quad (20)$$

Подставив в (18) $K=0$, будем иметь $Q=0$, и пользуясь выражением Q из (11), для частот дифракционного отражения получаем:

$$\frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_{xx} \mu_{xx}} = a, \quad \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_{yy} \mu_{yy}} = a. \quad (21)$$

Если $\varepsilon_{xx}, \mu_{xx}, \varepsilon_{yy}, \mu_{yy}$ – положительны, то, как известно, знак спиральности закрученной среды совпадает со знаком той круговой поляризации, при которой имеет место дифракционное отражение [8]. Если же все ε_{ij} и μ_{xx} – отрицательны, то дифракционное отражение имеет место на тех же частотах, но при противоположном знаке круговой поляризации падающей волны [12,13]. Следовательно, при $\varepsilon_{yy}, \mu_{xx} > 0, \varepsilon_{xx}, \mu_{yy} < 0$ дифракционное отражение на частоте ω_1 , определяемое соотношениями (21), будет иметь место при правой (левой) круговой поляризации в правозакрученной среде, а на частоте ω_2 – при обратной круговой поляризации.

Таким образом, правозакрученная (левозакрученная) среда будет дифракционно отражать волну с правой (левой) круговой поляризацией на одной частоте $ac/\sqrt{\varepsilon_{xx}\mu_{xx}}$, а волну с левой (правой) круговой поляризацией на другой частоте $ac/\sqrt{\varepsilon_{yy}\mu_{yy}}$, т.е. среда, в зависимости от частоты, может рассматриваться как правой, так и левой.

Заметим, что корни (21) уравнения (18) соответствуют случаю, когда $W=0$. В общем случае $W \neq 0$ эти корни будут зависеть от W , т.е., будет иметь место зависимость ширины и положения области дифракционного отражения от W .

Возможна ситуация совпадения корней уравнения (18) – что означает совпадение двух частот, на одной из которых дифракционное отражение испытывает волна с правой круговой поляризацией, на другой – левой. Такое совпадение будет означать, что среда дифракционно отражает волну с произвольной поляризацией, так как волну с произвольной поляризацией можно разложить на суперпозицию волн с левой и правой круговой поляризацией.

5. Заключение

Одна и та же среда, у которой тензоры ε_{ij} и μ_{ij} имеют как положительные так и отрицательные компоненты, в зависимости от поляризации и частоты, может проявляться и как правое вещество, и как левое. Такое неординарное оптическое свойство продемонстрировано на примере анизотропных однородных сред в отсутствии и присутствии гиротропии и периодически неоднородных сред со спиральной структурой. Подобная среда, имеющая спиральную структуру, может дифракционно отражать волну с произвольной поляризацией. Ширина области дифракционного отражения зависит не только от ε_{ij} , μ_{ij} и шага спирали, но и от угла между главными направлениями тензора ε_{ij} , с одной стороны и тензора μ_{ij} , с другой стороны.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Государственного комитета по науке МОН РА в рамках проекта № 18Т-1С395.

ЛИТЕРАТУРА

1. **В.Г. Веселаго.** УФН, **87**, 517 (1967).
2. **J.B. Pendry, A.J. Holden, W.J. Stewart, et al.** Phys.Rev. Lett., **76**, 4773 (1996).
3. **J.B. Pendry, D.R. Smith.** Physics Today, **57**, 37 (2004).
4. **S. Dai, Q. Ma, M. Liu, T. Andersen, et al.** Nat. Nanotechnol., **10**(8), 682 (2015).
5. **C. Rizza, A. Di Falco, M. Scalora, and A. Ciattoni.** Phys. Rev. Lett., **115**, 057401 (2015).
6. **O.S. Eritsyanyan.** Kristallografiya, **11**, 461 (1978).
7. **J.F. Nye.** Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices, Oxford University Press, 1957.
8. **О.С.Ерицянь.** Оптика гиротропных сред и холестерических жидких кристаллов. Ереван, «Айастан», 1988.
9. **T. Dumelow.** Solid State Physics, **67**, 103, (2016).
10. **V.V. Bryksin, D.N. Mirlin, I.I. Reshina.** Fiz.Tverd. Tela, **15**, 1118 (1973).
11. **O.S. Eritsyanyan, A.A. Lalayan, O.M. Arakelyan, A.A. Papoyan, R.B. Kostanyan.** Crystallogr. Rep., **55**(6), 938 (2010).
12. **A. Lakhtakia.** Adv. matter., **14**,6, 447, (2008).
13. **О.С. Ерицянь, О.М. Аракелян.** Изв. НАН Армении, Физика, **39**, 301, (2004).
14. **А.Р. Мкртчян, О.С. Ерицянь.** Материалы международной школы имени Г.А. Аскаряна, Мегри, с. 51, (2017).
15. **В.А. Беляков, А.С. Сонин.** Оптика холестерических жидких кристаллов. М., Наука, 1982.
16. **V.A. Belyakov.** Diffraction Optics of complex-Structure Periodic Media, New York, Springer, 1992.
17. **W. Oseen.** Trans. Farad. Soc., **29**, 883 (1933).

ԱՋ ԵՎ ՁԱԽ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ՀԱՄԱՏԵՂՈՂ
ՕՊՏԻԿԱԿԱՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐԵՐԻ ԲԵՎԵՌԱՑՈՒՄԱՅԻՆ ԵՎ
ԴԻՖՐԱԿՑԻՈՆ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա.Ռ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ, Հ.Ս. ԵՐԻՑՅԱՆ, Ա.Ա. ԼԱԼԱՅԱՆ,
Շ.Կ. ԵՐԻՑՅԱՆ, Ռ.Ս. ՀԱԿՈԲՅԱՆ, Ժ.Բ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Քննարկված է էլեկտրամագնիսական ալիքի տարածումը օպտիկապես համասեռ անիզոտրոպ միջավայրում և պարբերական անհամասեռ պարուրային միջավայրում, երբ դիէլեկտրական և մագնիսական թափանցելիության երկու տենզորն էլ ունեն և՛ դրական, և՛ բացասական կոմպոնենտներ: Ցույց է տրված, որ այդպիսի միջավայրերը, ալիքի բևեռացումից կախված, դրսևորում են և՛ աջ, և՛ ձախ միջավայրերի հատկություններ: Ցույց է տրված, որ պարբերական պարուրային կառուցվածքով միջավայրը կարող է օժտված լինել ցանկացած բևեռացումով ալիքը լրիվ դիֆրակցիոն անրադարձման ենթարկելու հատկությամբ: Ցույց է տրված, որ ε_{ij} և μ_{ij} տենզորների տարբեր նշաններով կոմպոնենտների առկայության դեպքում պարուրային միջավայրում կազմավորվում է դիֆրակցիոն անրադարձման երկու տիպ, որոնցից մեկը համապատասխանում է աջ շրջանային բևեռացումով ալիքին, մյուսը՝ ձախ բևեռացումով ալիքին:

POLARIZATION AND DIFFRACTION PECULIARITIES
OF OPTICAL MEDIA POSSESING SIMULTANEOUSLY THE
PROPERTIES OF RIGHT AND LEFT SUBSTANCES

A.R. MKRTCHYAN, H.S. ERITSYAN, A.A. LALAYAN,
SH. K. ERITSYAN, R.S. HAKOBYAN, ZH. B. KHACHATRYAN

The propagation of an electromagnetic wave in optically homogeneous anisotropic media, and in periodically inhomogeneous media with a spiral structure is considered with the simultaneous presence of positive and negative components both in the permittivity tensor and in the magnetic permeability tensor. It is shown that such media, depending on polarization, exhibit properties of both right-handed and left-handed substances. It is shown that a medium with a spiral periodic structure may have the property of full diffraction reflection of a wave of any polarization. It is revealed, that in the spiral medium in the case of the presence of different signs components of ε_{ij} and μ_{ij} , two regions of diffraction reflection are formed, corresponding to two waves with circular polarization with mutually opposite circles of polarization.

ИССЛЕДОВАНИЕ СЕНСОРА ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ ПАРОВ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

М.С. АЛЕКСАНИЯН*, А.Г. САЮНЦ, А.А. ЗАКАРЯН,
В.М. АРУТЮНЯН, В.М. АРАКЕЛЯН, Г.Э. ШАХНАЗАРЯН

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

*e-mail: maleksanyan@ysu.am

(Поступила в редакцию 10 марта 2020 г.)

Исследована чувствительность газового сенсора на основе легированного металлоксида $\text{SnO}_2\text{:Co}$ для обнаружения в окружающей среде паров перекиси водорода, используя вольт-амперные, частотно-емкостные и переходные характеристики. Измерения указанных характеристик были проведены при комнатной температуре под действием ультрафиолетового освещения и без него. Показано, что воздействие ультрафиолетовых лучей на активную поверхность сенсора повышает газочувствительность сенсора. Исследования характеристик показали также, что при воздействии ультрафиолетовых лучей уже при комнатной температуре сопротивление сенсора после прекращения действия паров перекиси водорода почти полностью восстанавливается.

1. Введение

Широко используемое в разных областях промышленности и медицины простое соединение водорода и кислорода H_2O_2 , называемое перекисью водорода, - бесцветная, без запаха, со слегка «металлическим» вкусом жидкость. Перекись водорода кристаллизуется при -0.43°C (склонна к переохлаждению), кипит (разлагаясь) при 150.2°C , ее плотность равна 1470 кг/м^3 . Она растворяется в неограниченных количествах в воде, образуя кристаллогидрат $\text{H}_2\text{O}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Перекись водорода хороший растворитель, который в обычных условиях разлагается очень медленно. При наличии тяжелых металлов (Cu, Mn, Fe, Pt и т. д.), их соединений и ферментов разложение перекиси водорода ускоряется, а присутствие фосфорной кислоты и ее солей предотвращает разложение H_2O_2 . Так как степень окисления кислорода в H_2O_2 равна 1, она может быть и окислителем (что наиболее типично), и восстановителем. В природе H_2O_2 образуется в результате окислительных процессов, протекающих с участием кислорода, в частности, в клетках растений и животных. Промышленность производит в основном концентрированную перекись водорода (90–98%), а продается пергидроль – 30%-ный

раствор H_2O_2 [1–3]. Перекись водорода используется как «чистое вещество»: не загрязняющий окружающую среду окислитель, исходное вещество для получения пероксидных соединений, инициатор полимеризации, окислительная составляющая ракетного топлива, а также отбеливатель шелка, шерсти, меха и других материалов. Перекись водорода не токсична, но концентрированные растворы H_2O_2 могут вызвать ожоги кожи, дыхательных путей и слизистой оболочки. В медицине используется 3%-ный раствор перекиси водорода как дезинфицирующее, стерилизирующее и дезодорирующее средство, для промывания и полоскания при воспалении полости рта, ангине, гинекологических заболеваниях. Растворы и мази, содержащие H_2O_2 , используются в качестве отбеливателей в косметике [4–6].

В современном технологическом мире точное измерение концентрации растворов и паров перекиси водорода является актуальной проблемой. В последние десятилетия особо востребованы устройства для обнаружения в окружающей среде паров H_2O_2 и точного измерения их небольших концентраций. Имеющиеся в настоящее время сенсоры для обнаружения паров перекиси водорода, как правило, дорогие, не способны обнаруживать их малые концентрации ($< 100 \text{ ppm}$), не имеют временной стабильности параметров и потребляют довольно много энергии [7,8]. Среди различного типа сенсоров для обнаружения паров H_2O_2 наиболее перспективными являются полупроводниковые газовые сенсоры, характеризующиеся низкой стоимостью, высокой чувствительностью, селективностью, временной стабильностью, простой технологией изготовления и т.д. Несмотря на все это, остается ряд вопросов, требующих сегодня тщательного исследования и решения. Основные проблемы здесь связаны с условиями эксплуатации и стабильностью сенсора. Проблема заключается в том, что для возникновения и поддержания на поверхности полупроводника электрохимических реакций в процессе работы сенсора требуется нагрев рабочего тела. Высокая температура обеспечивает необходимую величину плотности заряда на поверхности полупроводника. При высоких температурах процессы происходят быстрее, активируются адсорбированные на поверхности кислородные центры, что приводит к увеличению реакционной способности между кислородом и молекулами воздействующего газа [9].

Обычно термоактивируемые металлооксидные газовые сенсоры проявляют чувствительность в диапазоне температур $175\text{--}500^\circ\text{C}$ [10]. Однако, необходимость нагрева рабочего тела приводит к возникновению ряда трудностей при использовании полупроводниковых металлооксидных газовых сенсоров [11, 12]. Такие высокие рабочие температуры ограничивают возможность использования сенсора для обнаружения горючих газов, а также не целесообразны с точки зрения большого энергопотребления и сохранения стабильности параметров металлооксидных пленок. Несмотря на то, что уменьшение размеров сенсора позволяет

в значительной мере управлять его рабочей температурой, в то же время это сопровождается увеличением времени изготовления сенсора, что также является серьезной проблемой. В настоящее время почти все, имеющиеся на рынке, а также исследуемые и разрабатываемые на лабораторном уровне сенсоры работают при высоких температурах и потребляют относительно большую электроэнергию [13].

Рабочая температура резистивных сенсоров может быть снижена путем изменения структуры газочувствительной пленки (размеров зерен и пор металлоксида и т. д.), типа материала, размеров и типа каталитических частиц, а также геометрической формы и размеров сенсора. Структурные изменения позволяют снизить рабочую температуру сенсора, не доводя ее, однако, до комнатной температуры. С этой точки зрения наиболее предпочтительным путем уменьшения рабочей температуры является освещение активной поверхности сенсора ультрафиолетовым (УФ) излучением. Под действием УФ лучей в полупроводнике генерируются электронно-дырочные пары, вследствие чего высокое сопротивление металлоксидной пленки уменьшается, достигая измеримого диапазона, и, с другой стороны, УФ лучи стимулируют протекающие на поверхности полупроводника химические реакции полупроводник-газ. Таким путем становится возможной регистрация низких концентраций паров перекиси водорода даже при комнатной температуре. Освещение активной поверхности сенсора УФ излучением осуществляется с помощью современных портативных светодиодных систем с низким энергопотреблением [14–18].

В данной работе представлены результаты исследований влияния воздействия ультрафиолетовых лучей на вольт-амперные, частотно-емкостные и переходные характеристики сенсоров на основе полупроводникового $\text{SnO}_2\text{:Co}$ для обнаружения в окружающей среде паров перекиси водорода при комнатной температуре.

2. Методика эксперимента

Технология изготовления резистивного сенсора для обнаружения паров перекиси водорода, чувствительным элементом которого является металлоксидный легированный полупроводник $\text{SnO}_2 + 2 \text{ ат.}\% \text{ Co}$, подробно описана в наших предыдущих работах [19, 20]. Заметим, что газочувствительная пленка металлоксида $\text{SnO}_2\text{:Co}$ была осаждена методом высокочастотного магнетронного распыления на подложку, в качестве которой использовалась мультисенсорная платформа (Multi-Sensor-Platform, TESLA BLATNÁ). Эта платформа состоит из оксидно-алюминиевой подложки с платиновыми гребенчатыми омическими контактами, окруженными нагревателем (Pt1000). По краям активной поверхности платформы расположен также платиновый датчик температуры. Нагреватель и

датчик температуры покрыты стеклянным изолирующим слоем. На активную поверхность подложки на платиновые контакты были осаждены металлооксидная газочувствительная пленка и каталитические частицы. Изготовленный сенсор представлен на рис. 1.

Резистивные характеристики полупроводниковой пленки были исследо-

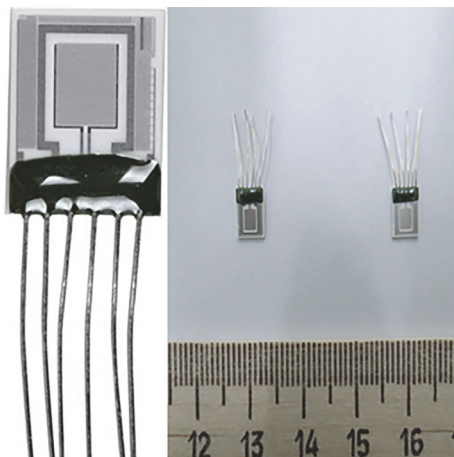


Рис.1. Изображение $\text{SnO}_2\text{:Co}$ резистивного сенсора.

ваны с помощью специальной системы для измерения характеристик газового сенсора, описанной в [21]. В этой системе с измерительной камерой герметично соединены управляющий потоком воздействующего газа электромагнитный клапан и электрический датчик давления MPX5010DP фирмы «Motorola». Управление клапаном осуществляется через один из цифровых выходов платы для сбора и обработки данных (DAQ). Электрические соединения образца и нагревателя, а также вывод электрического сигнала от испытуемого образца обеспечиваются с помощью герметичного разъема. Сигналы поступают на плату DAQ через клавишную плату PCLD-8115. Программное обеспечение для управления написано в среде Borland Delphi 6.0. Прием и обработка всех исследуемых сигналов осуществляются с помощью этой программы. Программа управления позволяет изменять состав, температуру и давление газовой среды, а также температуру поверхности исследуемых образцов. Таким образом, программное обеспечение измерительной системы [22] позволяет регистрировать как происходящие в результате высокоскоростных (менее секунды) процессов изменения сопротивления сенсора, так и долгосрочные изменения сопротивления сенсора, обусловленные деградацией параметров в процессе длительной эксплуатации.

В измерительной камере на расстоянии 1 см от сенсора располагается испускающий ультрафиолетовое излучение светодиод (LED – RC35E6-UIE-AR), который может интенсивно освещать поверхность образца УФ лучами с длиной волны 365 нм.

Вольт-амперные и емкостно-частотные (C-F) характеристики изготовленного сенсора были измерены с помощью системы Keithley 4200-SCS (Semiconductor Characterization System). Прикладываемое к образцу при исследовании вольт-амперных характеристик напряжение изменялось в пределах от -1 В до 1 В. При измерении (C-F) характеристик к исследуемому образцу прикладывалось переменное напряжение с амплитудой 100 мВ, частота варьировалась в пределах от 100 кГц до 10 МГц.

Вольт-амперные, C-F и переходные характеристики изготовленного сенсора были измерены при комнатной температуре без воздействия и под действием УФ лучей в чистом воздухе и при наличии в окружающей среде разных концентраций паров перекиси водорода. По результатам измерений C-F характеристик чувствительность сенсора рассчитывалась как отношение емкостей на наименьшей из измеряемых частот при отсутствии и при наличии в окружающей среде перекиси водорода ($C_{\text{воздух}}/C_{\text{газ}}$). Общепринято чувствительность сенсора определять по результатам измерений переходных характеристик как отношение сопротивления сенсора при наличии в воздухе воздействующего газа к его сопротивлению в чистом воздухе ($R_{\text{газ}}/R_{\text{воздух}}$).

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Чувствительность изготовленного нами полупроводникового $\text{SnO}_2:\text{Co}$ сенсора к парам перекиси водорода (H_2O_2) была исследована, используя три метода: измерение вольт-амперных, C-F и переходных (резистивных) характеристик. Указанные характеристики были измерены при комнатной температуре без и под воздействием ультрафиолетовых (УФ) лучей.

Вначале были измерены вольт-амперные характеристики $\text{SnO}_2:\text{Co}$ сенсора в области напряжений от -1 В до 1 В в чистом воздухе и при концентрации 100 ppm паров H_2O_2 без УФ освещения. Измерения показали отсутствие чувствительности исследуемого сенсора к парам H_2O_2 (концентрация 100 ppm) при комнатной температуре при отсутствии облучения УФ лучами. Далее были проведены измерения вольт-амперной характеристики $\text{SnO}_2:\text{Co}$ сенсора при комнатной температуре в чистом воздухе при воздействии УФ излучения с интенсивностью 2 МВт/см². Как следует из рис.2, вольт-амперная характеристика изготовленного сенсора при воздействии УФ лучей сохраняет линейность, однако значения проходящих токов больше. Это связано с тем, что под воздействием УФ лучей в полупроводнике генерируются свободные носители, сопротивление пленки уменьшается, и, соответственно, при одном и том же напряжении ток, протекающий через пленку при воздействии УФ освещения,

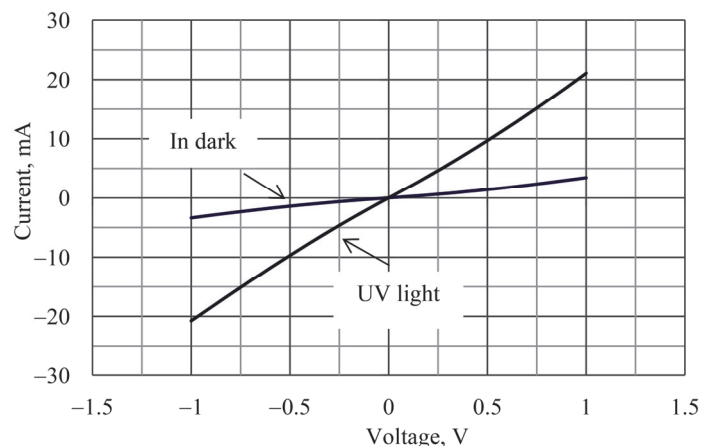


Рис.2. Вольт-амперные характеристики $\text{SnO}_2\text{:Co}$ сенсора в чистом воздухе без и при воздействии УФ освещения.

больше, чем ток, проходящий без УФ освещения [23].

Высокая рабочая температура резистивных сенсоров обусловлена, главным образом, высокими энергиями активации протекающих на поверхности полупроводника химических реакций полупроводник–газ. Обычно при комнатной температуре при отсутствии УФ освещения на поверхности полупроводника имеет место физическая адсорбция, а не хемосорбция. В этом случае обмен электронами между молекулами газа и полупроводника не происходит. При более высоких температурах ($>100^\circ\text{C}$), когда энергия системы достаточна для активации химических реакций, имеет место хемосорбция, которая сопровождается обменом электронами. В таком случае наличие в воздухе действующего газа приводит к изменению проводимости металлоксидной пленки. Лучшим путем активирования химических реакций при комнатной температуре является освещение активной поверхности сенсора УФ лучами, которые не только генерируют в полупроводнике электронно-дырочные пары (что увеличивает проводимость полупроводника), но и в значительной степени способствуют более быстрому и эффективному протеканию химических реакций. Таким образом можно ожидать, что в результате воздействия УФ лучей уже при комнатной температуре полупроводниковый сенсор проявит чувствительность к действующему газу [24–27]. Это предположение подтверждают результаты измерений вольт-амперных характеристик изготовленного $\text{SnO}_2\text{:Co}$ сенсора при воздействии УФ излучения. Исследуемый сенсор обнаруживает чувствительность к парам перекиси водорода под воздействием УФ лучей при комнатной температуре. Рассчитанная по результатам этих исследований как отношение электрических токов ($I_{\text{воздух}}/I_{\text{газ}}$), проходящих при наибольшем напряжении через сенсор при отсутствии и при наличии в воздухе паров перекиси водорода, чувствительность

SnO₂:Co сенсора к парам H₂O₂ с концентрацией 100 ppm под воздействием УФ лучей составляет 1.28.

Второй метод исследования чувствительности изготовленного SnO₂:Co газового сенсора основывается на измерении С- ω характеристик. На рис.3 представлены результаты этих измерений, проведенных без УФ освещения сенсора в чистом воздухе и при наличии паров H₂O₂ с концентрацией 100 ppm. При изменении частоты прикладываемого переменного напряжения в диапазоне от 100 кГц до 10 МГц высокочастотная емкость сенсора изменяется в пределах от 11 пФ до 43 пФ. Такой ход С- ω характеристик можно объяснить в рамках модели эквивалентных цепей Госвами [28]. Согласно этой модели, система моделируется эквивалентной схемой, состоящей из параллельно соединенных не зависящей от частоты емкости (C') и дискретного температурного резистивного элемента (R), которые последовательно соединены с небольшим сопротивлением. В соответствии с этой моделью измеряемая последовательная емкость сенсора (C) определяется по формуле $C = C' + 1/\omega^2 R^2 C'$. Из представленной на рис.3 зависимости видно, что с увеличением частоты переменного напряжения емкость сенсора уменьшается, а на наиболее высоких частотах она снова начинает расти. В низкочастотном диапазоне емкость C' в действительности постоянная величина, и общая емкость C при увеличении ω уменьшается из-за второго члена формулы. Наблюдаемое на более высоких частотах некоторое увеличение общей емкости (C) связано, вероятно, с тем, что в этой области емкость C' не остается частотно не зависимой, а, в свою очередь, начинает с увеличением частоты расти быстрее, чем C падает по закону $1/\omega^2$.

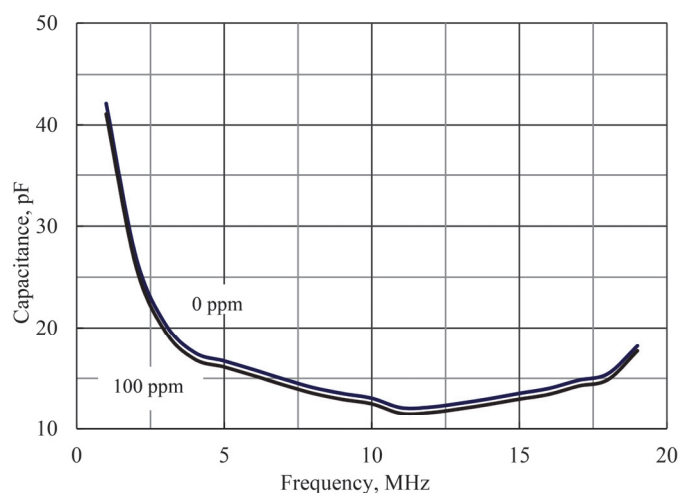


Рис.3. Частотно-емкостные характеристики SnO₂:Co сенсора при отсутствии (0 ppm) и при наличии (100 ppm) в воздухе паров H₂O₂ без УФ освещения.

Как видно из рис. 3, метод исследования С- F характеристик без освещения УФ лучами практически не позволяет обнаружить чувствительность изготовленного $\text{SnO}_2\text{:Co}$ сенсора к парам перекиси водорода при комнатной температуре.

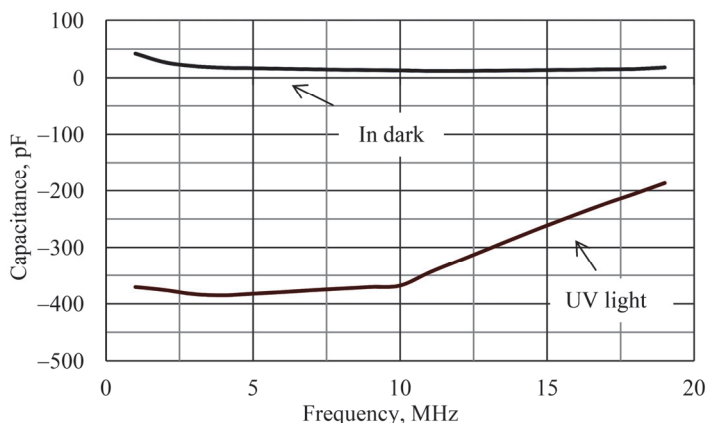


Рис.4. С- F характеристики $\text{SnO}_2\text{:Co}$ сенсора в чистом воздухе без и при воздействии УФ освещения.

Были измерены частотно-емкостные характеристики $\text{SnO}_2\text{:Co}$ сенсора при комнатной температуре под воздействием УФ излучения с интенсивностью 2 МВт/см^2 при отсутствии и при наличии (100 ppm) в воздухе паров H_2O_2 . Как видно из представленных на рис.4 результатов, при воздействии УФ излучения характеристика смещается в сторону отрицательных значений емкости. Как уже отмечалось, воздействие УФ лучей в значительной степени влияет на протекающие на поверхности полупроводника кинетические процессы, которые модулируют высокочастотную емкость газочувствительной пленки [29–31].

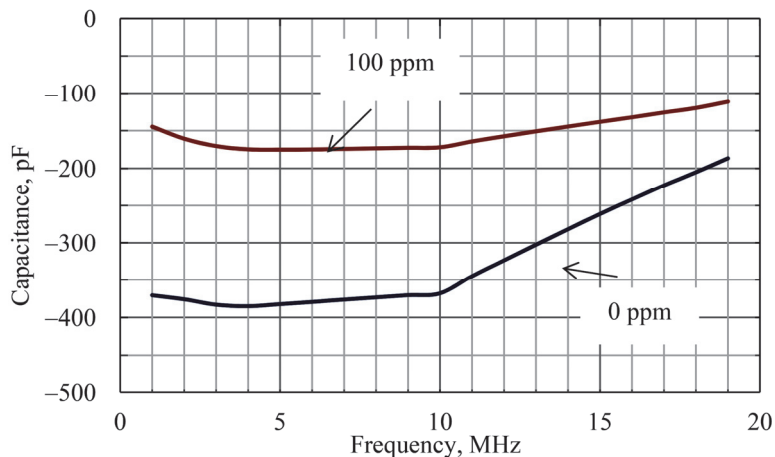


Рис.5. Частотно-емкостные характеристики $\text{SnO}_2\text{:Co}$ сенсора при отсутствии (0 ppm) и при наличии (100 ppm) в воздухе паров H_2O_2 под действием УФ освещения.

Чувствительность изготовленного $\text{SnO}_2:\text{Co}$ сенсора к парам перекиси водорода при комнатной температуре при воздействии УФ освещения была определена на основе представленных на рис.5 результатов исследования С- Γ характеристик. Рассчитанная как отношение емкостей на наименьшей из измеряемых частот при отсутствии и при наличии в окружающей среде перекиси водорода ($C_{\text{воздух}}/C_{\text{газ}}$) чувствительность $\text{SnO}_2:\text{Co}$ сенсора к парам H_2O_2 с концентрацией 100 ppm при комнатной температуре под воздействием УФ лучей равна 2.34.

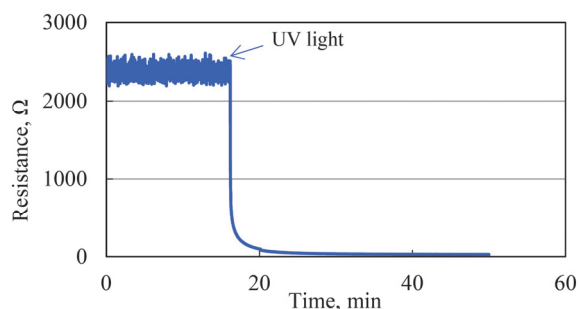


Рис.6. Изменение сопротивления $\text{SnO}_2:\text{Co}$ сенсора под действием УФ освещения в чистом воздухе при комнатной температуре.

Было исследовано влияние УФ излучения на переходные характеристики $\text{SnO}_2:\text{Co}$ сенсора. На рис.6 представлено изменение сопротивления $\text{SnO}_2:\text{Co}$ пленки при воздействии УФ лучей с интенсивностью 2 МВт/см^2 в чистом воздухе при комнатной температуре. Как видно из представленных на рис. 6 результатов, сопротивление сенсора уменьшалось примерно в 85 раз при воздействии УФ лучей. Под действием УФ излучения в полупроводнике интенсивно генерируются электронно-дырочные пары, что приводит к резкому уменьшению сопротивления пленки.

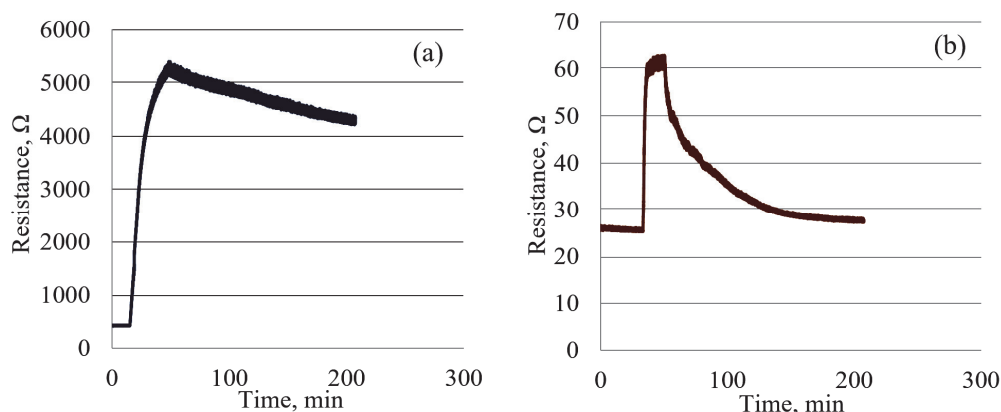


Рис.7. Переходные характеристики $\text{SnO}_2:\text{Co}$ сенсора при наличии в воздухе 100 ppm паров H_2O_2 без (а) и под действием (б) УФ освещения при комнатной температуре.

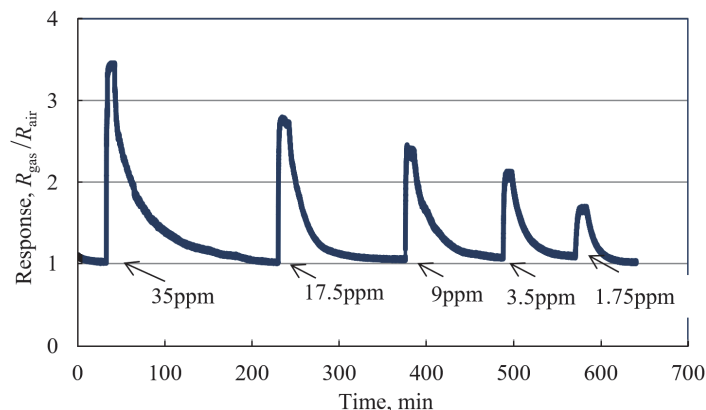


Рис.8. Чувствительность $\text{SnO}_2\text{:Co}$ сенсора при воздействии различных концентраций паров H_2O_2 под действием УФ освещения при комнатной температуре.

Методом измерения переходных характеристик были проведены исследования чувствительности $\text{SnO}_2\text{:Co}$ сенсора к парам H_2O_2 с концентрацией 100 ppm без и под воздействием УФ излучения при комнатной температуре (рис.7). И в том, и в другом случаях сенсор обнаруживает достаточную чувствительность к парам перекиси водорода: сопротивление сенсора заметно увеличивается (в 13 и 2.8 раза, соответственно без и под действием УФ лучей). Однако, как видно из представленных на рис.7а переходных характеристик, при отсутствии УФ освещения сопротивление сенсора практически не восстанавливается после прекращения действия воздействующего газа. Поэтому, несмотря на высокую чувствительность изготовленный $\text{SnO}_2\text{:Co}$ сенсор без воздействия УФ излучения практически может работать только в одноразовом режиме, так как для многократной работы его необходимо каждый раз восстанавливать (например, используя дополнительное импульсное нагревание). Воздействие УФ лучами делает исследуемый сенсор пригодным для практического многократного применения уже при комнатной температуре.

Методом измерения переходных характеристик была исследована чувствительность $\text{SnO}_2\text{:Co}$ сенсора к различным концентрациям паров H_2O_2 под воздействием УФ лучей при комнатной температуре (рис.8). Как видно, сенсор обнаруживает чувствительность даже к чрезвычайно малым концентрациям паров H_2O_2 . Сопротивление $\text{SnO}_2\text{:Co}$ сенсора изменяется примерно в 1.6 раза, когда в измерительной камере концентрация паров H_2O_2 равна 1.75 ppm. Эти исследования показали также, что время отклика сенсора порядка секунд, а время восстановления сенсора больше времени отклика (составляет порядка минут), что связано с замедленной десорбцией молекул газа с поверхности полупроводника при низких температурах.

Была исследована также зависимость чувствительности $\text{SnO}_2\text{:Co}$ сенсора от концентрации паров H_2O_2 под действием УФ лучей при комнатной

температуре. Как видно из представленных на рис. 9 результатов, эта зависимость практически линейная, что позволяет использовать изготовленный сенсор не только для обнаружения паров перекиси водорода в окружающей среде, но и для измерения их концентрации.

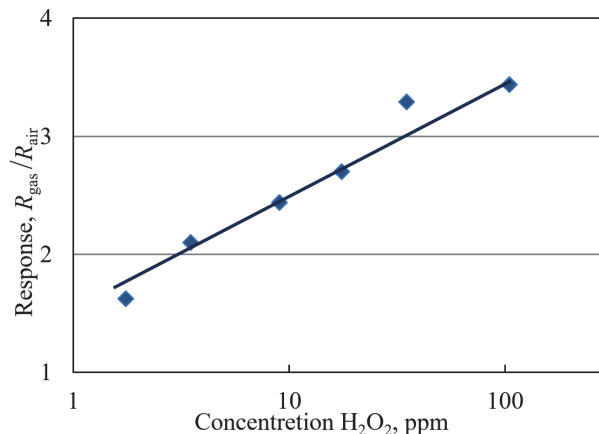


Рис.9. Зависимость чувствительности $SnO_2:Co$ сенсора от концентрации паров H_2O_2 под действием УФ освещения при комнатной температуре.

4. Заключение

Чувствительность газового сенсора, изготовленного на основе полупроводниковой легированной металлоксидной $SnO_2:Co$ пленки, была исследована тремя методами: измерением резистивных, С- F и переходных зависимостей. Исследование этих характеристик проводилось при комнатной температуре как в чистом воздухе, так и при наличии разных концентраций паров перекиси водорода под действием ультрафиолетового освещения и без него. Установлено, что воздействие ультрафиолетовых лучей приводит к повышению чувствительности $SnO_2:Co$ сенсора к парам перекиси водорода при комнатной температуре. Наиболее предпочтительным из указанных является резистивный метод измерения чувствительности. Показано, что изготовленный $SnO_2:Co$ сенсор под действием ультрафиолетовых лучей при комнатной температуре обнаруживает достаточную высокую чувствительность к парам перекиси водорода с довольно низкой концентрацией: сопротивление сенсора при воздействии 1.75 ppm паров перекиси водорода увеличивается в ~1.6 раза. Воздействие ультрафиолетовых лучей приводит также к тому, что сопротивление сенсора после удаления воздействующего газа почти полностью восстанавливается даже при комнатной температуре.

Работа выполнена в рамках программы 19YR-2K002 (Молодые ученые 2019-2021) тематического финансирования Научного комитета Министерства образования, науки, культуры и спорта Республики Армения.

ЛИТЕРАТУРА

1. **J.D. Stull, T.A. Nicholson, D.E. Davis, S. Namdari.** Journal of Shoulder and Elbow Surgery, **29**, 212 (2020).
2. **V. Aroutiounian, V. Arakelyan, M. Aleksanyan, G. Shahnazaryan, P. Kacer, P. Picha, J. Kovarik, J. Pekarek, B. Joost.** J. Sensors Sens. Syst., **7**, 281 (2018).
3. **L.J. Thenard.** Ann. Chim. Phys., **8**, 306 (1818).
4. **B. Halliwell, M.V. Clementb, L.H. Long.** FEBS Letters, **486**, 10 (2000).
5. **J.P.E. Spencer, A. Jenner, O.I. Aruoma, C.E. Cross, R. Wu, B. Halliwell.** Biochem. Biophys. Res. Commun., **224**, 17 (1996).
6. **V.M. Aroutiounian.** J. Nanomedicine and Nanotechnology, **11**, 3 (2020).
7. **B.P. Garreff, M. Guo, N. Tokranova, N.C. Cady, J. Castracane, I.A. Levitsky.** Sensors and Actuators B, **276**, 466 (2018).
8. **I. Simon, N. Barsan, M. Bauer, U. Weimar.** Sensors and Actuators B, **73**, 1 (2001).
9. **V.M. Aroutiounian.** Medical Science in Armenia, **60**, 3 (2020).
10. **D. Kohl.** J. Phys. D: Appl. Phys., **34**, R125 (2001).
11. **V. Brinzari, G. Korotcenkov, V. Golovanov.** Thin Solid Films, **391**, 167 (2001).
12. **S. Capone, P. Siciliano, F. Quaranta, R. Rella, M. Epifani, L. Vasanelli.** Sensors and Actuators B, **77**, 503 (2001).
13. **V.M. Aroutiounian.** Sensors & Transducers, **223**, 9 (2018).
14. **Z.Wanga, X. Penga, C. Huang, X.Chen, W. Daia.** Applied Catalysis B: Environmental, **219**, 379 (2017).
15. **R. Dhahria, M. Hjiria, L.El. Mira, A. Bonavitab, D. Iannazzo, S.G. Leonardi, G. Neri.** Applied Surface Science, **355**, 1321 (2015).
16. **Y. Mun, S. Park, S. An, C. Lee, H.W. Kim.** Ceramics International, **39**, 8615 (2013).
17. **N.D. Chinh, C. Kim, D. Kim.** Journal of Alloys and Compounds, **778**, 247 (2019).
18. **G. Kumar, L. Xuejin, Y. Du, Y. Geng, X. Hong.** Journal of Alloys and Compounds, **798**, 467 (2019).
19. **V.M. Aroutiounian, V.M. Arakelyan, M.S. Aleksanyan, G.E. Shahnazaryan, A.G. Sayunts, B. Joost.** Sensors & Transducers, **229**, 24 (2019).
20. **V. Aroutiounian, V. Arakelyan, M. Aleksanyan, G. Shahnazaryan, P. Kacer, P. Picha, J. Kovarik, J. Pekarek, B. Joost.** Journal of Sensors and Sensor Systems, **7**, 281 (2018).
21. **Z. Adamyan, A. Sayunts, V. Aroutiounian, E. Khachaturyan, M. Vrnata, P. Fitl, J. Vlcek.** J. Sensors Sens. Syst., **7**, 31 (2018).
22. **А.З. Адамян.** Известия НАН РА и ГИУА, Тех. Науки, **59**, 155 (2006).
23. **E. Espid, A.S. Noce, F. Taghipour.** Journal of Photochemistry & Photobiology A, **95**, 374 (2019).
24. **N. Barsan, M.S. Belberich, W. Gopel, Fresenius.** J. Anal. Chem., **365**, 287 (1999).
25. **M.S. Aleksanyan, V.M. Arakelyan, V.M. Aroutiounian, A.Z. Adamyan, G.E. Shahnazaryan.** J. Contemp. Phys. (Armenian Ac. Sci.), **45**, 291 (2010).
26. **M.S. Aleksanyan, V.M. Arakelyan, V.M. Aroutiounian, G.E. Shahnazaryan.** J Contemp. Phys. (Armenian Ac. Sci.), **46**, 86 (2011).
27. **D. Kohl.** Sensors and Actuators, **18**, 71 (1989).

28. **M. Singh, A. Mahajan, R. K. Bedi, D.K. Aswal.** Electronic Materials Letters, **9**, 101 (2013).
29. **A. Thakre, S.S. Kushvaha, M.S.Kumarab, A. Kumar.** RSC Advances, **8**, 32794 (2018).
30. **F. Ebadi, N. Taghavinia, R. Mohammadpour, A. Hagfeldt, W. Tress.** Nat. Commun., **10**, 1574 (2019).
31. **R.E. Rachmanita, S. Boonkirdram, S. Thawankaew, W. Chao-Moo, A. Vora-Ud, M.S. Muntini, T. Seetawan.** SNRU Journal of Science and Technology, **11**, 55 (2019).

ԶՐԱԾՆԻ ՊԵՐՕՔՍԻԴԻ ԳՈԼՈՐՇԻՆԵՐ ՀԱՅՏՆԱԲԵՐՈՂ ՍԵՆՍՈՐԻ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՈՒԼՏՐԱՄԱՆՈՒՇԱԿԱԳՈՒՅՆ
ՃԱՌԱԳԱՅԹՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՄԲ

Մ.Ս. ԱԼԵՔՍԱՆՅԱՆ, Ա.Գ. ՍԱՅՈՒՆՏ, Հ.Ա. ԶԱԲԱՐՅԱՆ,
Վ.Մ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Վ.Մ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ, Գ.Է. ՇԱՀՆԱԶԱՐՅԱՆ

Շրջակա միջավայրում ջրածնի պերօքսիդի գոլորշիներ հայտնաբերող՝ $\text{SnO}_2\text{:Co}$ լեգիրացված մետաղօքսիդի հիման վրա պատրաստված գազային սենսորի զգայունությունը հետազոտվել է վոլտամպերային, ունակահաճախային և ռեզիստիվ եղանակներով: Այս բնութագրերի չափումներն իրականացվել են սենյակային ջերմաստիճանում ուլտրամանուշակագույն ճառագայթների ազդեցությամբ և առանց դրանց: Ցույց է տրվել, որ ուլտրամանուշակագույն ճառագայթների ազդեցությունը սենսորի ակտիվ մակերևույթի վրա մեծացնում է սենսորի գազազգայունությունը: Ռեզիստիվ բնութագրերի ուսումնասիրությունները ցույց են տվել նաև, որ ուլտրամանուշակագույն ճառագայթների ազդեցության դեպքում սենսորի դիմադրությունը ջրածնի պերօքսիդի գոլորշիների ազդեցության վերացումից հետո գրեթե ամբողջությամբ վերականգնվում է նույնիսկ սենյակային ջերմաստիճանում:

STUDY OF THE HYDROGEN PEROXIDE VAPORS SENSOR
UNDER THE INFLUENCE OF UV RADIATION

M.S. ALEKSANYAN, A.G. SAYUNTS, H.A. ZAKARYAN,
V.M. AROUTIOUNIAN, V.M. ARAKELYAN, G.E. SHAHNAZARYAN

The sensitivity of a gas sensor made of doped $\text{SnO}_2\text{:Co}$ metal oxide for detection of hydrogen peroxide vapours in the environment has been studied using current-voltage, capacity-frequency and transient characteristics. The measurements of these characteristics were carried out at the room temperature under the influence of UV radiation and without it. It is shown that the influence of UV radiation on the active surface of the sensor improves the gas sensitivity of the sensor. Studies of the resistive characteristics of the sensor have also shown that even at the room temperature the effect of UV radiation leads to the almost complete recovery of the sensor resistance after the termination of the influence of hydrogen peroxide vapours.

ДАТЧИКИ АЦЕТОНА ИЗ ДВУОКИСИ ОЛОВА

В.М. АРУТЮНЯН*

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

*e-mail: kisahar@ysu.am

(Поступила в редакцию 19 апреля 2020 г.)

В обзоре обсуждены результаты исследований металлоокисных химических сенсоров для обнаружения ацетона, изготовленного из двуокиси олова SnO_2 . Существует несколько возможностей и технологий для изготовления таких датчиков. Чистые (без примесей) SnO_2 и окиси других металлов имеют низкую чувствительность (отклик) к газам при достаточно высокой рабочей (операционной) температуре их предварительного прогрева. Легирование двуокиси олова некоторыми металлами или углеродными нанотрубками является способом улучшения чувствительности таких металлоксидных сенсоров и снижения их рабочей температуры. Другим способом является получение наносенсоров на базе окислов металлов с меньшими размерами их зерен.

1. Введение

В течение трех десятилетий полупроводниковые металлоокисные газовые датчики тщательно исследуются из-за их свойств. Такие приборы могут обратимо преобразовывать продукты химических реакций на поверхности сенсоров в изменения величины их электрического сопротивления. Поверхностная проводимость регулируется адсорбцией и десорбцией молекул газа на поверхности материалов.

Ацетон является органическим соединением с формулой $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$. Ацетон является широко используемым реагентом в промышленности и лабораториях. Обратим внимание, что это – бесцветная, летучая, легко воспламеняющаяся жидкость, являющаяся самым простым кетоном. Структурная формула ацетона приведена на рис.1.

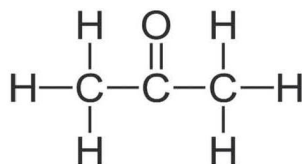


Рис.1.

Ацетон является важным летучим органическим соединением (ЛОС), которое в условиях окружающей среды имеет высокое давление пара. Ацетон используется для растворения пластиков, очистки парафина и обезживания тканей в фармацевтике. Ацетон очень вреден для здоровья человека. Поэтому в целях безопасности необходимо обязательно следить за его концентрацией в окружающей среде и на рабочем месте. Ацетон присутствует в организме человека и выдыхаемом им газе. Он может воздействовать на организм человека и повредить нервную систему при остром отравлении [1, 2]. При низких значениях концентрации газа влияние ацетона не так велико, но при его высокой концентрации это может привести к коме или даже смерти. Вдыхание ацетона может вызвать головную боль, аллергию, усталость и даже сыграть роль наркоза, что может быть вредным для нервной системы. Использование выдыхаемого человеком газообразного ацетона для диагностики (выявления) диабета и мониторинга состояния здоровья, а также лечения больных диабетом очень важно. Такой тип выявления диабета имеет большие перспективы, поскольку он не инвазивен. Выдыхаемый ацетон может быть использован для быстрой, недорогой и без риска навредить диагностики диабета.

Концентрация ацетона в дыхании здоровых людей колеблется от 0.3 до 0.9 ppm, а в выдыхаемом воздухе у пациентов с диабетом превышает 1.8 ppm. Обратим внимание, что сенсор (датчик) резистивного типа, созданный на основе диоксида олова SnO_2 , может быть использован для анализа выдыхаемого человеком газа из-за превосходной реакции SnO_2 с ЛОС. Процессы изготовления таких сенсоров – несложны, имеется возможность их миниатюризации. Возможности использования полупроводниковых металлооксидных датчиков для обнаружения различных газов находятся в центре внимания многих исследователей. Обратим внимание, что чувствительность, то есть изменение измеренного сигнала (напряжение, ток и т. д.) на единицу аналита избирательна для каждого из них. Эта чувствительность (отклик), способность сенсора обеспечивать воспроизводимые результаты во времени (стабильность), времена отклика и восстановления, рабочая (операционная) температура (температура предварительного нагрева подложки) являются основными параметрами всех типов химических сенсоров. Обширные исследования с целью улучшить вышеперечисленные параметры таких датчиков и открыть возможности для их работы при комнатной температуре проводятся уже в течение трех десятилетий [3–5]. Очень перспективно использование таких газочувствительных металлооксидных материалов как SnO_2 , ZnO , TiO_2 , In_2O_3 , Ga_2O_3 и Fe_2O_3 . Тонкая пленка из чистого (без примесей) SnO_2 и других оксидов металлов без какого-либо катализатора демонстрирует плохую чувствительность к газам и требует их предварительного нагрева при довольно высокой температуре (до 350–400°C). Следовательно, для обнаружения такими

сенсорами газа необходима довольно большая потребляемая электроэнергия.

Среди оксидов полупроводниковых металлов, используемых для реализации газовых сенсоров, диоксиду олова SnO_2 уделяется в течение многих лет значительное внимание. SnO_2 с шириной запрещенной зоны 3.6 эВ является важным функциональным материалом, применяемым для создания солнечных элементов, катализа, оптически прозрачных электродов и, в частности, в газовых сенсорных устройствах из-за его уникальных оптических, каталитических и электрических свойств. Он используется сейчас для обнаружения таких токсичных химических веществ как CH_4 , H_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, бензин, CO , C_2H_2 , H_2O_2 , NO_2 , NO , NH_3 и H_2S .

Ниже мы обсудим различные версии сенсоров из диоксида олова для детектирования ацетона.

Легирование является одним из способов повышения чувствительности металлооксидных сенсоров. Их чувствительность может быть значительно улучшена путем легирования объема полупроводника Co , Au , Pd , Pt и т. д. во время сенсibilизации материала или диспергирования их на поверхности оксида. Датчики с нановолокнами SnO_2 продемонстрировали улучшенные сенсорные свойства к ацетону – высокую селективность и быстрые отклик и время восстановления. Сенсоры на основе нановолокон из чистого SnO_2 имеют близкие характеристики по чувствительности к ацетону и этанолу, но сенсоры с нановолокнами SnO_2 , легированного Co , имели более чем в пять раз большую чувствительность к этанолу. Эти результаты свидетельствуют о том, что легирование Co предпочтительно для создания селективных чувствительных к ацетону сенсоров [6].

Было также обнаружено, что уменьшение размера частиц и пористость материала могут привести к повышению чувствительности сенсора. Оксиды металлов с мелкими зернами (наностержни, нанотрубки, нанопроволоки и т. д.) обеспечивают более высокую чувствительность изготовленных из них сенсоров. Средний размер зерна в [7] был уменьшен до нескольких нанометров. Порошки оксида олова обеспечивают лучшие характеристики сенсора. Микроструктура играет решающую роль и чувствительность датчика может быть значительно увеличена при использовании материалов с очень маленьким размером зерна [7].

Датчики из оксидов металлов, легированных углеродными нанотрубками (УНТ), имеют более высокую чувствительность и лучшую стабильность сенсора [8]. Свойства полупроводниковых металлооксидных сенсоров ацетона приведены ниже. Вначале мы проинформируем о результатах исследований датчиков, изготовленных из легированного примесями диоксида олова, а затем датчиков с меньшими (нано) размерами. После этого рассмотрим датчики из диоксида олова, активированные углеродными нанотрубками (УНТ).

2. Легированный примесями датчик SnO_2 для обнаружения ацетона

Сенсоры ацетона из SnO_2 могут быть легированы различными примесями. Серия нанокompозитных пленок из диоксида олова, легированных Co_3O_4 , была получена в [9] путем шлифования, трафаретной печати и спекания. Композитные пленки показали хороший отклик на ацетон при 300°C . При этой температуре максимальная чувствительность сенсора ацетона (при его концентрации 1000 ppm в воздухе) составляла 235, что примерно в 5 раз больше, чем у нелегированного датчика из чистого SnO_2 . Селективность по отношению к ацетону по сравнению с H_2 и CO также повышается путем добавления Co_3O_4 к SnO_2 . Хотя Co_3O_4 имеет p-тип проводимости, а SnO_2 – n-типа, небольшая молярная скорость Co_3O_4 не меняет его p-тип. Измерения показывают реакцию n-типа на восстановительные газы (электрическое сопротивление уменьшается при воздействии восстановительного газа) в воздухе. Чувствительность к газу имеет вулканоподобную зависимость от рабочей температуры, достигая максимума при 300°C в каждом случае. Добавление Co_3O_4 не приводит к смещению корреляций между реакцией газа и температурой в сторону более низкой температуры. Это отличается от датчиков SnO_2 , легированных Ag_2O и PdO , которые обеспечивали лучший сдвиг рабочей температуры в сторону более низких температур [10,11]. Еще раз отметим, что реакция 5% мол. Co в SnO_2 на спирт и ацетон намного больше, чем реакция чистого SnO_2 , что доказывает очень заметный стимулирующий эффект легирования Co_3O_4 . Чувствительность сенсора из чистого Co_3O_4 на несколько газов (1000 ppm) при 300°C довольно мала по сравнению с реакцией сенсора из легированного SnO_2 . Но отклик датчика ухудшается при добавлении избыточного Co_3O_4 . Возможно, слишком большое количество реакционноспособных участков затрудняет редукцию молекул газа во внутреннюю часть толстой пленки.

Чувствительные к парам ацетона характеристики легированных кобальтом тонких пленок SnO_2 описаны в [12]. Структурные и микроструктурные исследования датчика SnO_2 , легированного PbO , для обнаружения метанола, пропанола и ацетона были проведены в [13]. Толстые пленки нелегированного цинком, церием и цинка с легированными церием нанопорошками SnO_2 были испытаны в [14] для определения характеристик газа при различных температурах и концентрациях паров сжиженного нефтяного газа, этанола, аммиака и ацетона. Чувствительность, селективность, оптимальная рабочая температура, время отклика и время восстановления были исследованы для цинка, церия, цинка с легированной церием и нелегированной SnO_2 . Газовые датчики на основе оксида олова в форме шелковицы, легированного оксидом самария, для высокоселективного детектирования и определения содержания ацетона ниже ppm были исследованы в [15].

3. Наносенсоры

Мы обсудили в [7] размерные эффекты в сенсорах. Их применения важны для современной микроэлектроники и измерительной техники. На сегодняшний день известны следующие наносенсоры: нулевого размера (0D); одномерные (1D) наностержни и нанопроволоки (NWs); двумерные (2D) наноллисты и пленки; трехмерные (3D) пористые наноструктуры; трехмерные (3D) наноструктуры, функционализированные (декорированные) нанотрубками. Известно, что электроны в одномерных наноматериалах ограничены в 2D, но могут делокализоваться по оси. Независимо от размера наноматериала, поверхность наноматериала является гомогенной в обедненной электронами области внутри наноматериала на расстоянии, известном как длина Дебая. Например, когда летучее органическое соединение контактирует с образцом, нейтрализация кислорода и последующее высвобождение электронов обеспечивает большое изменение величины электрического сопротивления. Этот механизм хорошо понятен для газовых датчиков, изготовленных из многих наноматериалов. Введение различных легирующих примесей для улучшения кинетики реакции и восстановления позволяет подготовить устройство с большей селективностью по отношению к определенному газу. Технологи имеют возможность реализовывать наностержни, нанопроволоки, нанопленки и нанопленки с наночастицами, а также формировать наноразмерные множественные p-n гетеропереходы между двумя наноматериалами на его границе раздела. Мы сосредоточимся на представлении здесь новой информации о наносенсорах, изготовленных из различных газовых сенсоров на основе SnO_2 с различной морфологией, таких как наноленты [18,19], многоярусные полые микросферы [20], другие структуры [21–23] и т. д. Для улучшения чувствительности и селективности по отношению к ацетону, а также для снижения рабочей температуры хеморезистора на основе SnO_2 , она, как обычно, легируется благородными металлами, такими как Au [24], Pt [25], Ag [26], а также восстановленным оксидом графена [27–29].

Ли и др. [17] просинтезировали гидротермальным методом 3D-сенситизированные золотом полые микросферы SnO_2 . Каталитический эффект Au и сильное обеднение электронов на поверхности полых микросфер SnO_2 были ответственны за улучшение чувствительности к ацетону. Янг и др. предложили использовать полистирольный (PS) коллоидный и биоинспирированный белок (апоферритин) для получения как мезо/макропор, так и тонкостенных нанотрубок (NT) SnO_2 , загруженных катализатором [25]. Композитные нановолокна Co- SnO_2 были синтезированы в [6] методом электроспиннинга. Газовые датчики были изготовлены путем спиннинга этих нановолокон на плоские керамические подложки, которые имели сигнальные электроды и нагреватели на их верхней и нижней поверхностях. Чувствительность была равна 33, если датчики подвергались воздействию ацетона при нагреве рабочего тела сенсора 330°C.

Путем сочетания метода электроформовки и процедуры прокаливания был разработан гетероструктурный сенсор ацетона с пористыми структурами на основе полых наноструктур SnO_2 , легированного NiO . [30]. Превосходные характеристики датчика предлагаемого датчика были связаны с его полостью сердцевинной и легированием никелем. Фактически наличие гетеропереходов, которые образуются в результате сочетания NiO p-типа и SnO_2 n-типа, увеличивает сопротивление сенсора и сенсорные реакции на пары ацетона. Повышенную чувствительность к ацетону можно объяснить образованием гетеропереходов между зернами NiO p-типа и SnO_2 n-типа. Газовый датчик на основе нановолокон NiO-SnO_2 имеет максимальный газовый отклик при рабочей температуре 275°C , в то время как сенсор на основе NiO демонстрирует лучшие характеристики при 325°C . NiO-SnO_2 демонстрирует лучшую селективность на ацетон, чем NiO . Поэтому такой NiO-SnO_2 сенсор можно использовать для селективного обнаружения ацетона. Кроме того, измеряется долговременная стабильность NiO и NiO-SnO_2 . Оба датчика демонстрируют хорошую стабильность к 20 ppm ацетона в течение 60 дней [31].

Высокочувствительный сенсор ацетона на основе легированных европием SnO_2 -нановолокон реализован в [31]. Рабочая температура для таких датчиков равна 280°C . Наносенсоры SnO_2 , легированные иттрием, были разработаны в [32, 33].

Нанокристаллические порошки SnO_2 , в которых диаметр наночастиц SnO_2 составлял от 5.7 до 14.3 нм, были получены в [32]. Толстые пленки были изготовлены на основе таких наночастиц. Зависимости чувствительности от рабочей температуры в диапазоне $140\text{--}260^\circ\text{C}$ при 0.5 ppm паров ацетона показаны на рисунке 2.

SnO_2 можно использовать в качестве чувствительного материала для

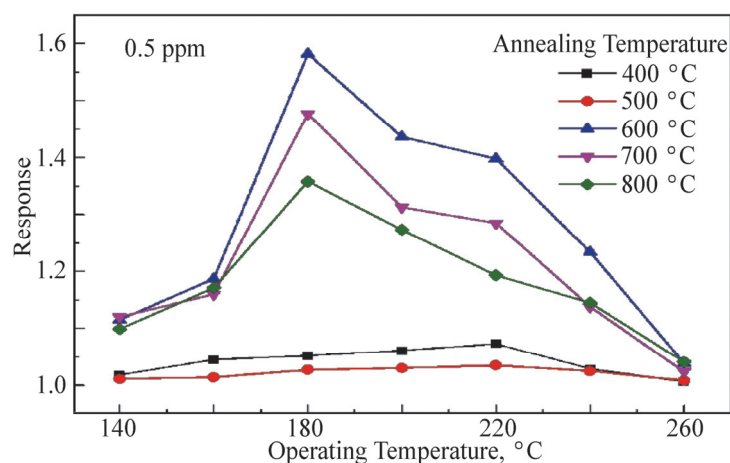


Рис.2. Характеристики отклика толстых пленок SnO_2 в зависимости от рабочей температуры.

обнаружения ацетона при низких концентрациях. Отклики всех образцов SnO_2 первоначально увеличиваются и достигают наибольшего значения, а затем уменьшаются с увеличением рабочей температуры. Такое поведение можно объяснить с помощью кинетики адсорбции и десорбции газа на поверхности SnO_2 . Количество химически адсорбированных газовых частиц на поверхности постепенно увеличивается с увеличением рабочей температуры, пока скорость десорбции не станет равной скорости адсорбции. Максимальное количество хемосорбированных частиц достигается при рабочей температуре сенсора с наибольшим газовым откликом. Если температура будет дополнительно повышена выше этой температуры, баланс перейдет к десорбции, поскольку хемосорбция является экзотермической реакцией. Затем количество адсорбированного газа уменьшается, что приводит к снижению газового отклика. Чувствительность образцов SnO_2 , отожженных при 400°C и 500°C , достигает максимального значения при 220°C . Их соответствующие отклики были 1.073 и 1, отклик достигает максимального значения при 180°C , а соответствующие значения составляют 1.582, 1.477 и 1.358, соответственно. Следовательно, 600°C – это оптимальная температура отжига, а 180°C – оптимальная рабочая температура. Величина оптимальной (рабочей) температура SnO_2 смещается к ее более низкому оптимальному значению при отжиге при 600, 700 и 800°C . Снижение оптимальной рабочей температуры SnO_2 может быть вызвано большей удельной площадью поверхности, которая увеличивает концентрацию хемосорбированного кислорода. По сравнению с другими, отожженными при более высокой температуре, образец SnO_2 , отожженный при 600°C , демонстрирует наивысший отклик к ацетону. Это может быть связано с меньшим размером частиц образца SnO_2 , отожженного при 600°C . При 180°C отклики при концентрации ацетона 0.5 ppm составляют 1.582, 1.477 и 1.273 для сенсоров SnO_2 , отожженных при 600°C , 700°C и 800°C . В дальнейшем в основном проводилось изучение характеристик газочувствительных сенсоров SnO_2 , отожженных при 600°C .

Отклик сенсора SnO_2 , отожженного при температуре 600°C , на различные концентрации ацетона в зависимости от рабочей температуры показана на рис.3.

Здесь T_A – температура отжига. Можем убедиться, что чувствительность непрерывно увеличивается с увеличением концентрации ацетона. Это связано с увеличением покрытия поверхности мембраны молекулами ацетона при более высоких концентрациях, что способствует последующей реакции между ацетоном и кислородом воздуха на поверхности мембраны, что приводит к быстрой химической реакции и, следовательно, к увеличению отклику. При оптимальной рабочей температуре (ТО) 180°C чувствительность SnO_2 сенсора составляла 3.333, 3.936, 5.043 и 7.274 для концентрации газообразного ацетона 1, 3, 5 и 10 ppm, соответственно.

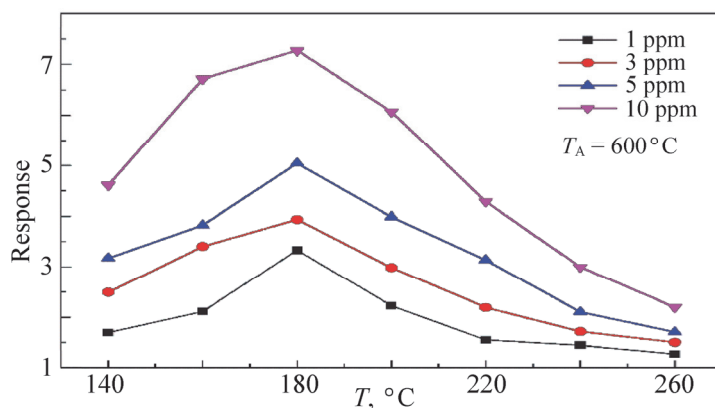


Рис.3. Зависимость чувствительности сенсоров на наночастицах SnO_2 от рабочей температуры для концентраций ацетона 1, 3, 5, и 10 ppm, соответственно.

При оптимальной рабочей температуре 180°C зависимость между чувствительностью толстой пленки и концентрацией паров ацетона показана на рисунке 4. Наносенсор SnO_2 чувствителен к низким концентрациям ацетона.

При оптимальной рабочей температуре 180°C практически линейная зависимость чувствительности толстой пленки SnO_2 от концентрацией паров ацетона показана на рисунке 4.

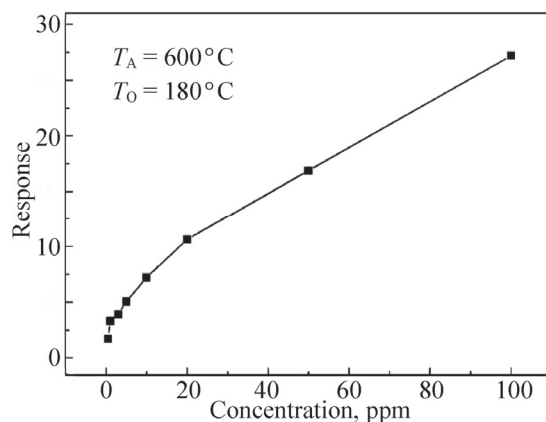


Рис.4. Зависимость отклика от концентрации ацетона для порошков SnO_2 при рабочей температуре 180°C .

Наносенсор SnO_2 чувствителен к низким концентрациям ацетона. Отклик толстой пленки SnO_2 на различные газы с концентрацией 1 ppm при 180°C показан на рис.5.

Для обнаружения ацетона Чой и соавт. [29] использовали нановолокна SnO_2 , функционализированные восстановленным оксидом графена (RGO). Заметное количество ацетона было достигнуто путем увеличения легирования RGO до 5 мас.% и повышения рабочей температуры до 350°C . Прогнозируемый

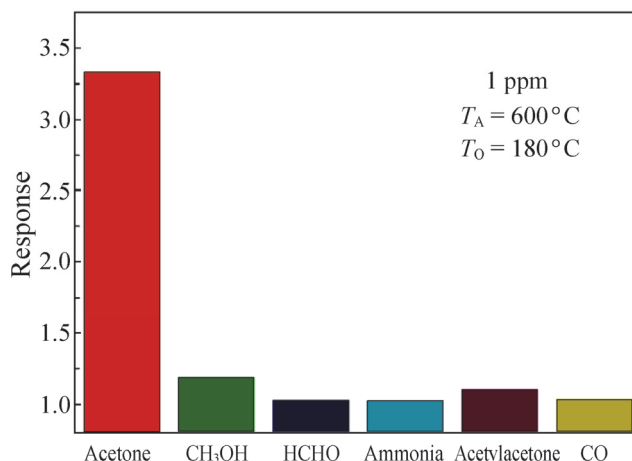


Рис.5. Отклик толстой пленки SnO_2 на различные газы с концентрацией 1 ppm при 180°C .

предел обнаружения ацетона для этих датчиков составляет всего 100 ppm. при легировании 5 мас.%. Вероятно, RGO образует непрерывные пути для перколяции частиц заряда, которые контролируют электрический транспорт в нановолокне. Высокоселективные характеристики при обнаружении ацетона, видимо, обусловлены комбинированным синергетическим эффектом пористой нанотрубчатой морфологии и равномерным распределением нанокатализаторов Pt/PtO_x на тонкостенных NT SnO_2 , которые могут обеспечивать как химическую, так и электронную сенсibilизацию. Кроме того, в [29] были разработаны сенсоры с тремя различными чувствительными слоями (NT Pt-RGO SnO_2 , NT Pt- SnO_2 и NT PS- SnO_2).

Тонкие NT SnO_2 были успешно исследованы для анализа дыхания людей при диабете [34–38].

4. Ацетоновые сенсоры из нанокompозитов SnO_2 -MWCNT

В Ереванском государственном университете показано [39], что функционализация толсто пленочных структур SnO_2 многослойными углеродными нанотрубками (MWCNT) с катализатором Ru приводит к значительному увеличению сигнала отклика на пары метанола, этанола и изобутана. Сообщено о чувствительных к ЛОС различных рутинированных нанокompозитных структур MWCNT/ SnO_2 в виде толстых пленок. Структуры были получены методами гидротермального синтеза и золь-гель, а также их сочетанием. Выбор соответствующих условий обработки и режимов функционализации SnO_2 углеродными нанотрубками (УНТ), а также модификации поверхности толстых пленок катализатором Ru был реализован в работе [39] для получения заметной чувствительности к таким газам как этанол, метанол, ацетон и толуол. Результаты измерений

Табл.1. Отклик исследованных MWCNT/SnO₂ образцов на 1000 ppm различных газов при рабочей температуре 200°C

Обозначения образцов	Параметры изготовления	$R_B/R_{мет}$	$R_B/R_{эт}$
KCS1-3	Гидротермический синтез, 1:4	22	14
KCS2-2	Гидротермический синтез, 1:8	1500	500
EKCS3-2	Гибридный метод, 1:24	1000	750
ECS7-2	Золь-гель, 1:50	1000	2000
ZCS-66	Гидротермический синтез, 1:66	700	600
ZCS-200	Гидротермический синтез, 1:200	384	400

и обозначениями образцов с соответствующими методами синтеза сведены в таблицу 1 и гистограмму (рис.2).

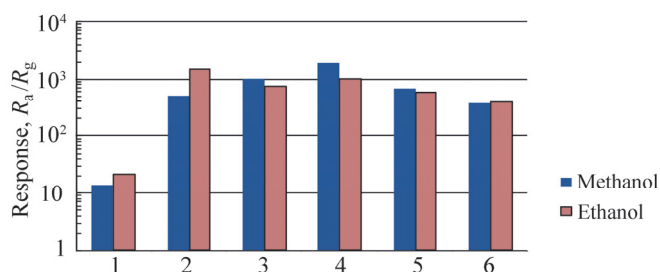


Рис. 6. Отклик сенсоров на 1000 ppm паров метанола и этанола при рабочей температуре 200°C.

Было проведено тестирование всех образцов при различных рабочих температурах для сравнения откликов на различные ЛОС. Результаты этих исследований, выполненные для набора образцов серии ECS7-2, просуммированы на рис.7. Была выбрана сравнительно высокая концентрация 1000 ppm.

Селективность по отношению к другим ЛОС и высокие значения

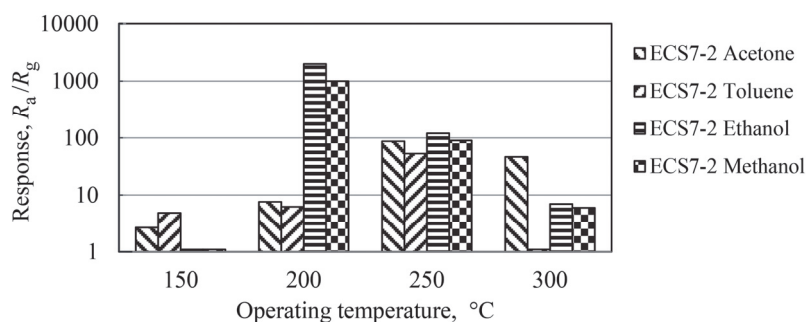


Рис.7. Сравнение чувствительности образца серии ECS7-2 к различным ЛОС с концентрацией 1000 ppm от рабочей температуры.

чувствительности регистрируются при воздействии паров метанола и этанола при рабочей температуре 200°C. Селективность при рабочей температуре 250°C отсутствует, хотя при этом нами были проведены испытания всех образцов при различных рабочих температурах для сравнения чувствительности на различные рассматриваемые ЛОС. Результаты этих исследований, выполненных для набора образцов серии ECS7-2, просуммированы на рис.7. Что касается набора образцов ЕКС3-2, изготовленных с применением гибридной технологии, следует отметить, что наибольший отклик на пары ацетона и толуола у этих датчиков появляется при 200°C, но селективность при этом низкая. Селективный ответ на пары толуола наблюдался при 150°C (рис.8). Таким образом, образцы серий КС1-3 и ЕКС3-2, функционирующие при относительно низкой рабочей температуре (150°C), можно использовать в качестве датчиков толуола и паров ацетона, соответственно.

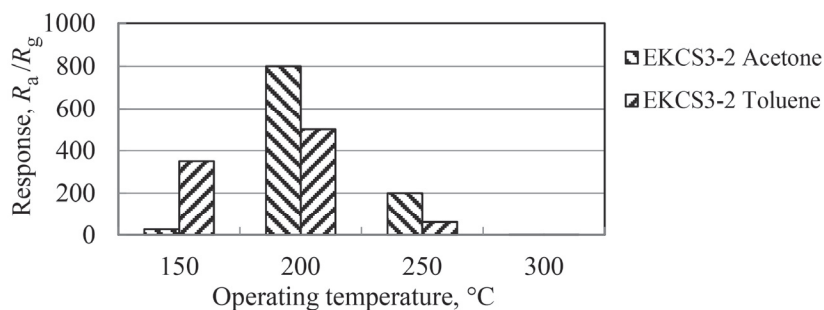


Рис.8. Отклик образцов ЕКС3-2 на 500 ppm паров ацетона и толуола в зависимости от рабочей температуры.

Довольно селективный отклик на пары ацетона набором образцов ZCS1-200 зарегистрирован при всех рабочих температурах в диапазоне 150–300°C. Результаты тестовых измерений приведены на рис.9.

Результаты измерений чувствительности всех исследованных образцов при различной рабочей температуре собраны в Таблице 2.

Наибольший и довольно селективный отклик на пары ацетона ($R_a/R_g =$

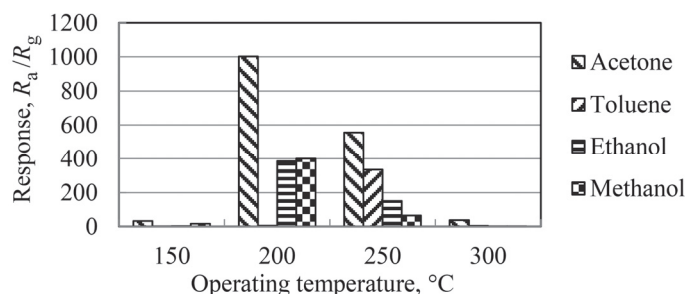


Рис.9. Измерения отклика (чувствительности) при различной рабочей температуре.

Табл.2. Отклик всех исследованных образцов на пары ацетона и толуола в зависимости от рабочей температуры

°C	Чувствительность, R_a/R_g							
	ECS7-2		KCS1-3		EKCS3-2		ZCS1-200	
	Ацетон	Толуол	Ацетон	Толуол	Ацетон	Толуол	Ацетон	Толуол
150	2.67	4.88	146.3	2	26.59	350	32.3	1
200	7.62	6.25	251.9	40.21	800	500	1002.34	5
250	86.93	52.96	360.4	84.198	200	60	555.6	334.6
300	46.5	1	2.21	1	1	1	37.5	4.34

1002) при их концентрации 1000 ppm имелся у образцов с массовым соотношением компонентов 1:200. Наибольший отклик на пары ацетона ($R_b/R_r = 555, 62$) был зафиксирован для набора образцов ZCS1-200 с массовым отношением компонентов 1:200 при концентрации паров ацетона 1000 ppm и рабочей температуре 250°C. Селективная чувствительность сенсоров ацетона с массовым соотношением компонентов 1:50 наблюдалась только при рабочей температуре 300°C. В качестве примера, Зависимость отклика датчика ZCS1200 на концентрации паров ацетона при 150°C представлена на рис.10. Обратим внимание на то, что отклик газа линейно возрастает с концентрацией паров ацетона в его широком диапазоне. Это открывает возможности легко реализовать детектор/измеритель концентрации ацетона в воздухе или дыхательном газе человека.

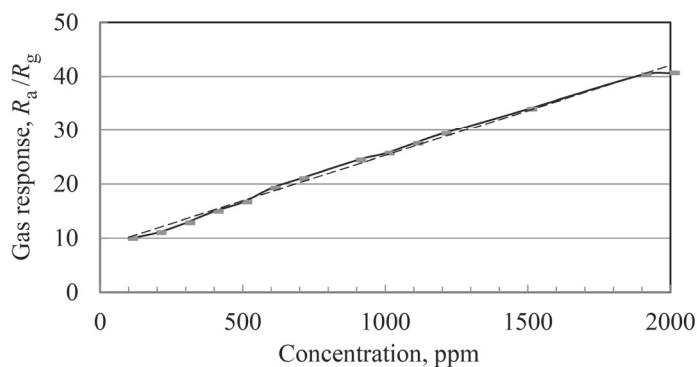


Рис.10. Зависимость реакции датчика EKCS3-2 от концентрации паров ацетона.

Очевидно, что легирование металоксида УНТ приводит к улучшению чувствительности и снижению температуры предварительного нагрева рабочего тела сенсора. Отметим, что в таких функционализированных нанокompозитах имеют место несколько сложных явлений. Сегодня невозможно представить полную картину, но мы должны принять во внимание следующее: многостенные УНТ (МСУНТ) имеют развитую поверхность и наноразмерную структуру,

которая обнажает множество частей поверхности, с которыми могут реагировать газы. Обнаружение различных газов может быть обеспечено при низких температурах предварительного нагрева рабочего тела датчика. Электропроводность УНТ значительно выше по сравнению с электропроводностью оксидов металлов. Следовательно, легирование УНТ снижает сопротивление чувствительных металлоксидных материалов и открывают возможность более интенсивного прохождения носителей заряда от одного омического контакта к другому. Поскольку пленка металлоксида в основном является полупроводником n-типа, а МСУНТ имеют полупроводниковые характеристики p-типа, в таких многослойных пленках образуется множество обедненных слоев. Отметим, что каждый раз одна обедненная область расположена на поверхности окиси металла, а другая - на границе раздела между наночастицей окиси металла и МСУНТ. Образование наноканалов и гетеропереходов приводит к повышенной чувствительности к газу таких газовых сенсоров из-за уменьшения работы выхода (высоты барьера) и увеличения проводимости чувствительного слоя. Это приводит к улучшению характеристик газового датчика при низких рабочих температурах [40, 41].

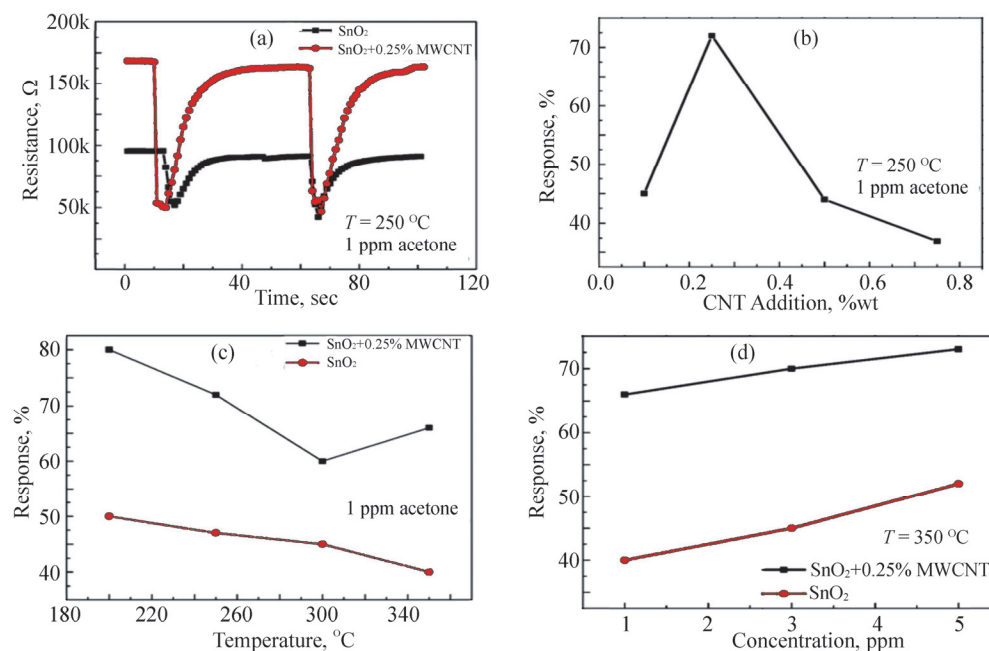


Рис.11. (а) Чувствительность сенсоров ацетона из SnO_2 и $\text{SnO}_2 - 0.25\% \text{ МСУНТ}$ при концентрации газа 1 ppm при 250°C . (б) Реакция датчика SnO_2 концентрации ацетона 1 ppm для различным легировании УНТ при 250°C . (в) чувствительность нанокompозитных сенсоров ацетона из SnO_2 и $\text{SnO}_2 - 0.25\% \text{ МСУНТ}$ при концентрации газа 1 ppm при различных температурах. (д) Отклик SnO_2 и $\text{SnO}_2 - 0.25\% \text{ МСУНТ}$ датчиков при различных концентрациях газа при 350°C .

Предложенные механизмы требуют дальнейших экспериментальных и теоретических исследований.

Массовое отношение МСУНТ к SnO_2 варьировалось в [42] от 0.0–0.75% для синтеза порошков различных составов. Отклик сенсора на 1 ppm ацетона при 250°C показан на рис.11а. Видно, что сопротивление очень резко уменьшается после воздействия ацетона на металлоксид.

Легирование МСУНТ значительно улучшает чувствительность SnO_2 . Исследование чувствительности было проведено для различных концентраций МСУНТ (см. рис. 11b). Следует отметить, что наибольшая чувствительность была достигнута для SnO_2 , легированного 0.25% МСУНТ. Чрезмерное большее добавление МСУНТ в композит резко снижает сопротивление датчика, приводит к уменьшению чувствительности сенсоров. Шарма и др. также наблюдали сходное поведение для NO_2 [43]. Отклик на пары ацетона увеличивался до 72% после легирования 0.25% МСУНТ (рис. 11c). Сенсор SnO_2 – 0.25% МСУНТ имел намного лучшую чувствительность при более низкой рабочей температуре. Измеряемый при 350° отклик SnO_2 and SnO_2 –0.25% МСУНТ сенсоров ацетона при его больших концентрациях представлен на рис.11d.

Обратим внимание, что концентрация ацетона в выдыхаемом газе всегда существенно ниже 0.9 ppm для здорового человека, а значение выше 1 ppm уже указывает на наличие высокого уровня сахара в крови. Если концентрация ацетона в выдыхаемом воздухе превышает 5 промилле, то человек, вероятно, диабетик. Он показал, что для прогнозирования диабета сенсором требуется четкое

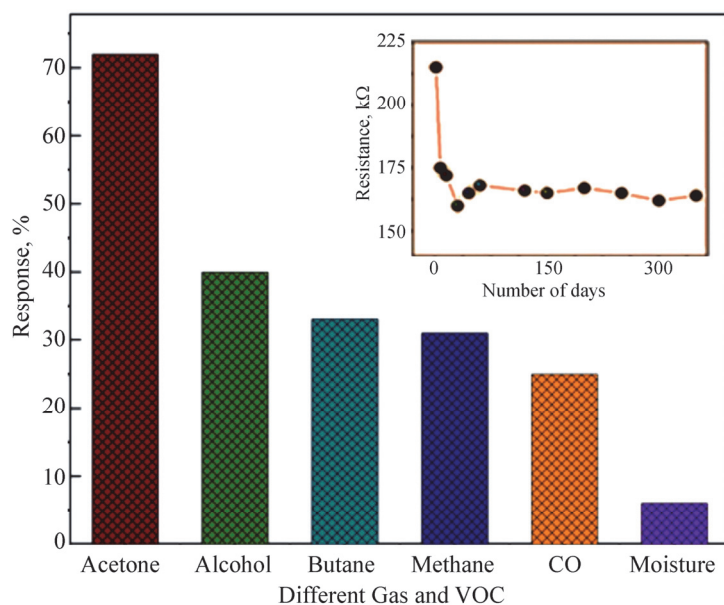


Рис.12. Исследование селективности нанокompозитного датчика SnO –0.25% MWCNT, измеренного при 250°C .

разрешение уровня ацетона. Исследование было повторено много раз. Это указывает на превосходную надежность устройства без какого-либо защитного слоя, поэтому датчик на нанокompозитах может быть очень нужным при разработке анализатора дыхания при диабете.

Чувствительность сенсора была проведена для различных газов и ЛОС при 250°C для проверки перекрестной чувствительности (рис. 12). Сравнительный отклик на 1 ppm спиртов, 5000 ppm метана, 30 ppm угарного газа и насыщенной влаги показан на рис.12. Он четко показывает, что предложенный датчик очень селективен для ацетона. Долговременные исследования стабильности нанокompозитного сенсора $\text{SnO}_2 - 0.25\% \text{ MCSUNT}$ показаны на вставке к рис.7.

Заметим, что о ряде наносенсоров, изготовленных из $\text{SnO}_2\text{-MWCNT}$, доложено также в работах [7, 8, 41–44], а о сенсорах из ZnO/CNT-in [45].

5. Разработка детекторов газов в ЕГУ

Начата интенсивная работа по изготовлению соответствующего нового малогабаритного оборудования с использованием полупроводниковых газовых датчиков. Отметим, что в Ереванском государственном университете (кафедра физики полупроводников и микроэлектроники и научный центр полупроводни-



Рис.13. Датчик утечки водорода [4].

ковых приборов и наноэлектроники) в результате многолетних исследований были разработаны полупроводниковые датчики различных газов [1, 2]. Разработанные в ЕГУ малогабаритные детекторы водорода и спиртов представлены на рис.13–15 [4, 46–49]. В частности, полупроводниковый газовый детектор с использованием Arduino NANO показан на рис.15.

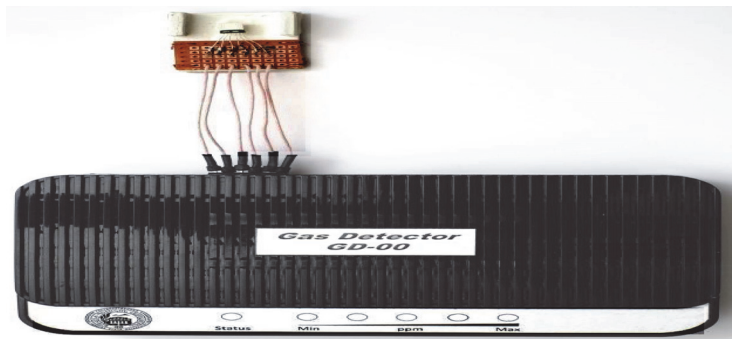


Рис.14. Датчик этанола [46].

Учтена возможность реализации такого детектора с использованием программируемой платы и памяти Arduino Nano. Поэтому можно загрузить программу в процессор Arduino, которая будет управлять всеми этими устройствами в соответствии с заданным алгоритмом. Примечательно, что в качестве сенсора газа могут быть использованы датчики, предложенные как в центре полупроводниковых приборов и нанотехнологий ЕГУ, так и в любых компаниях и центрах. Ранее нами было разработано также устройство, позволяющее измерять одновременно три газа – метан, угарный газ и водород [49]. Сейчас мы работаем над разработкой малогабаритного ацетонового детектора.



Рис.15. Нано-датчик Arduino [47].

6. Заключение

Выполнен обзор собственных и опубликованных в литературе исследований чувствительности (отклика) и рабочей температуры сенсоров ацетона из диоксида олова. Такие металлооксидные датчики можно разделить на следующие группы – легированные различными металлами, наносенсоры малых размеров, изготовленные из низкоразмерного SnO_2 , и наносенсоры, функционализированные углеродными нанотрубками.

Показано, что наибольшее усиление сигнала сенсором вместе с одновременным снижением его рабочей температуры наблюдается для ацетоновых сенсоров из SnO_2 , легированных углеродными нанотрубками.

ЛИТЕРАТУРА

1. **V.M. Aroutiounian.** Reports of NAS Armenia, **119**, 356 (2019).
2. **V.M. Aroutiounian.** J. Nanomedicine and Nanotechnology, **11**, 3 (2020).
3. **R. Jaaniso, O.K. Tan** (Eds.). Semiconductor Gas Sensors, Woodhead Publishing, 2013.
4. **S.E. Lyshevski** (Ed.). Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, CRC Press, 2014.
5. **F.-G. Banika.** Chemical and Biological sensors, Technosphaera Press, 2014.
6. **L. Hu, Y. Li.** Environmental Science and Technology, **56**, 2644 (2011).
7. **V.M. Aroutiounian.** J. Contemp. Phys. (Armenian Ac. Sci.), **54**, 356 (2019).

8. **V.M. Aroutiounian.** Sensors and Transducers, **228**(12), 1 (2018).
9. **M. Zhang, G. Jiang.** Chin. J. Chem. Phys., **20**, 317 (2007).
10. **N. Yamazoe.** Sens. Actuators B, **15**, 7 (1991).
11. **A.R. Phani, S.V. Manorama, V.J. Rao.** Appl. Phys. Lett., **71**, 2358 (1997).
12. **S.B. Patil, P.P. Patil, M.A. More.** Sens. Actuators B, **125**, 126 (2007).
13. **J.K. Srivastava, P. Pandey, V.N. Mishra, R. Dwivedi.** J. Natural Gas Chemistry, **20**, 179 (2011).
14. **L.K. Bagal, J.Y. Patil, K.N. Bagal, I.S. Mullaand, S.S. Suryavanshi.** Materials Research Innovations, **17**(2), 98, (2013).
15. **Y. Zhang.** J. Colloid Interface Sci., **531**, 74 (2018).
16. **N. Alizadeh, H. Jamalabadi, F. Tavoli.** IEEE sensors J., **20**(5), 6240 (2020).
17. **Y. Li, L. Qiao, D. Yan, L. Wang, Y. Zeng, H. Yang.** J. Alloys Compounds, **586**, 399 (2014).
18. **L. Cheng, S.Y. Ma, T.T. Wang, X.B. Li, J. Luo, W.Q. Li, Y.Z. Mao, D.J. Gz.** Mater. Lett., **132**, 338 (2014).
19. **X. Li, Y. Liu, S. Li, J. Huang, Y. Wu, D. Yu.** Nanosci. Res. Lett., **11**, 470 (2016).
20. **T.T. Wang, S.Y. Ma, L. Cheng.** Mater. Lett., **164**, 56 (2016).
21. **H. Yu, S.M. Wang, C.H. Xiao, B.X. Xiao, P. Wang, Z.F. Liet.** Crystal Eng. Commun., **43**, 16 (2015).
22. **Q. Wang, B. Wang, L. Sun, Y. Wang.** Ceram. Int., **42**, 15889 (2016).
23. **L. Cheng, S.Y. Ma, T.T. Wang, J. Luo.** Mater. Lett., **143**, 84 (2015).
24. **Z. Jiang, M. Yin, C. Wang.** Mater. Lett., **194**, 209 (2017).
25. **J.-S. Jang, S.-J. Choi, S.-J. Kim, M. Hakim, I.-D. Kim.** Adv. Funct. Mater., **26**, 4740 (2016).
26. **X. Xu.** Alloys Compounds, **703**, 572 (2017).
27. **S. Singkammo, A. Wisitsoraat, C. Sriprachuabwong, A. Tuantranont, S. Phanichphant, C. Liewhiran.** ACS Appl. Mater. Inter., **7**, 3077 (2015).
28. **D. Zhang, A. Liu, H. Chang, B. Xia.** RSC Adv., **5**, 3016 (2015).
29. **S.-J. Choi, B.-H. Jang, S.-J. Lee, B.K. Min, A. Rothschild, I.-D. Kim.** ACS Appl. Mater. Inter., **6**, 2588 (2014).
30. **J.P. Cheng, B.B. Wang, M.G. Zhao, F. Liu, X.B. Zhang.** Sens. Actuators B, **190**, 78 (2014).
31. **Z. Jiang, R. Zhao, B. Sun, G. Nie, H. Ji, J. Lei, Ce Wang.** Ceram. Int., **42**, 1588 (2016).
32. **Y. Chen, H. Qin, Y. Cao, H. Zhang, J. Hu.** Sensors, **18**, 3425 (2018).
33. **L. Cheng, S.Y. Ma, S.Y. Li, J. Luo, W.Q. Li, F.M. Li, Y.Z. Mao, T.T. Wang, Y.F. Li,** Sens. Actuators B, **200**, 181 (2014).
34. **F. Usman, J.O. Dennis, A. Abdelkreem.** IEEE Access, **7**, 5963 (2019).
35. **T. Lin, X. Lv, Zh. Hu, A. Xu, C. Feng.** Sensors, **19**, 233 (2019).
36. **Y.J. Jeong, W.-T. Koo, J.-S. Jang, D.-H. Kim, M.-H. Kim, I.-D. Kim.** ACS Appl. Mater. Inter., **10**, 2016 (2018).
37. **Y.J. Jeong, W.-T. Koo, J.-S. Jang, D.-H. Kim, H.-J. Cho, I.-D. Kim.** Nanoscale, **10**, 13713 (2018).
38. **W.-T. Koo, J.-S. Jang, S.-J. Choi, H.-J. Cho, I.-D. Kim.** ACS Appl. Mater. Inter., **9**, 18069 (2017).

39. V. Aroutiounian, Z. Adamyan, A. Sayunts, E. Khachaturyan, A. Adamyan, K. Hernadi, Z. Nemeth, P. Berki. Int. J. Emerging Trends in Science and Technology, **1**, 1309 (2014).
40. V.M. Aroutiounian. Sensors and Transducers, **223**(7), 9 (2018).
41. V.M. Aroutiounian. Lith. J. Phys., **55**, 31 (2015).
42. M. Narjinary, P. Rana, A. Sen, M. Pal. Mater. Des., **115**, 158 (2017).
43. A. Sharma, M. Tomar, V. Gupta. J. Mater. Chem., **22**, 23608 (2012).
44. S. Ahmadnia-Feyzabad, A.A. Khodadadi, M. Vesali-Naseh, Y. Mortazavi. Sens. Actuators B, **166-167**, 150 (2012).
45. S. Salehi, E. Nikan, A.A. Khodadadi, Y. Mortazavi. Sens. Actuators B., **205**, 261 (2010).
46. V. Aroutiounian, V. Kirakosyan. Armenian Journal of Physics, **11**, 160, (2018).
47. V.M. Aroutiounian, A. Hovhannisyan. Armenian Journal of Physics, **12**, 283 (2019).
48. V.M. Aroutiounian, A. Hovhannisyan. Nano. Biomed. J., **27**, 20452 (2020).
49. V. Aroutiounian, D. Pokhsranyan, H. Chilingaryan. Armenian Journal of Physics, **3**, 78 (2010).

ԱՅԵՏՈՆԻ ՍԵՆՍՈՐ ԱՆԱԳԻ ԵՐԿՕՔՍԻԴԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ

Վ.Մ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Ընդհարձակ հոդվածում քննարկվում են մետաղական օքսիդի քիմիական սենսորների ուսումնասիրության արդյունքները՝ անագի երկօքսիդի SnO₂-ից պատրաստված ագետոնի հայտնաբերման համար: Նման տվիչների արտադրության համար կան մի շարք հնարավորություններ և տեխնոլոգիաներ: Մաքուր (առանց լեգիրացման) SnO₂-ը և այլ մետաղների օքսիդները ունեն ցածր զգայունություն (պատասխան) գազերի նկատմամբ՝ իրենց նախնական ջեռուցման բավականաչափ բարձր աշխատանքային (գործարկային) ջերմաստիճանում: Որոշ մետաղներով կամ ածխածնային նանո խողովակներով անագի երկօքսիդ լեգիրացումը նման մետաղական օքսիդի ցուցիչների զգայունության բարելավման և դրանց գործարկման ջերմաստիճանը իջեցնելու միջոց է: Մեկ այլ միջոց՝ փոքր չափսերով մետաղական օքսիդների հիման վրա նանոսենսորներ իրականացումն է:

ACETONE SENSOR MADE OF TIN DIOXIDE

V.M. AROUTIOUNIAN

Results of investigations of metal oxide chemical sensors for the detection of acetone made of tin dioxide were discussed in this review paper. There are several possibilities and technologies to manufacture of such sensors. Pure (without impurities) SnO₂ and other metal oxide have low sensitivity to gases at its rather high pre-heating (operation) temperature. Doping of tin dioxide with some metals or carbon nanotubes is one way of improving the sensitivity of such metal oxide sensors. Another way is the preparation of nanosensors.

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ НА НАПРЯЖЕНИЕ ХОЛОСТОГО ХОДА СОЛНЕЧНОГО ЭЛЕМЕНТА НА ОСНОВЕ ОДИНОЧНОЙ НАНОПРОВОЛОКИ С РАДИАЛЬНЫМ *P-N*-ПЕРЕХОДОМ

С.Г. ПЕТРОСЯН^{1,2*}, В.А. ХАЧАТРЯН¹, С.Р. НЕРСЕСЯН²

¹Российско–Армянский университет, Ереван, Армения

²Институт радиопизики и электроники НАН Армении, Аштарак, Армения

*e-mail: stepan.petrosyan@rau.am

(Поступила в редакцию 19 февраля 2020 г.)

Предложена аналитическая модель для изучения влияния поверхностной рекомбинации на характеристики солнечного элемента на основе нанопроволоки с радиальным *p-n*-переходом, образованным между ее «сердцевинной» и «оболочкой» разного типа проводимости. Рассмотрено влияние поверхностной рекомбинации на такие важные параметры солнечного элемента, как ток короткого замыкания, напряжение холостого хода и эффективность преобразования энергии солнечного излучения в электрическую, при вариации ширины оболочки в широких пределах. Показано, что относительно низкое напряжение холостого хода, часто наблюдаемое экспериментально в таких солнечных элементах, может быть вызвано значительной поверхностной рекомбинацией на боковой стенке нанопроволоки, роль которой увеличивается с уменьшением диаметра нанопроволоки и увеличением отношения поверхность/объем.

1. Введение

В настоящее время полупроводниковые нанопроволоки (НП) (также, т.н. нитевидные нанокристаллы или наностержни) с высоким отношением длины к диаметру, в диапазоне поперечных размеров от нескольких сот нм до мкм и длин, порядка десятков мкм, интенсивно исследуются с целью создания новых полупроводниковых приборов [1]. На пути к наноразмерной интеграции такие структуры с одиночной НП или массивом НП открывают новые возможности, так как благодаря классическим размерным эффектам и высокой роли поверхностных состояний они проявляют уникальные электрические, фотоэлектрические и оптические свойства, обладают высокой биологической и химической чувствительностью, и могут послужить основой для создания новых фотодетекторов [2], солнечных элементов (СЭ) третьего поколения [3–5], полевых транзисторов [6], биосенсоров [7] и т.д.

Технологические методы реализации НП, в частности, метод роста «пар-жидкость-твердое тело», в настоящее время достигли такого уровня, когда в процессе роста различные слои или участки, отличающиеся как составом, так и типом легирования, могут быть включены в структуру НП в осевом, или в радиальном направлениях, формируя при этом структуры с осевым или радиальным p - n -гомо- (гетеро-) переходами [8–10].

Одним из наиболее изученных явлений в полупроводниковых НП является их высокая чувствительность к свету, что делает НП перспективными для использования в фотоприемниках и в других фотоэлектрических приборах [2]. Особый интерес представляют коаксиальные структуры, в которых легированная сердцевина НП окружена оболочкой противоположного типа проводимости, приводящая к возникновению p - n (или p - i - n) - перехода в радиальном направлении.

Физика возникновения фототока (фотонапряжения) в таких структурах более или менее идентична физике стандартного фотоэлемента, но есть некоторые особенности, дающие структурам на основе НП дополнительные преимущества, обусловленные тем обстоятельством, что p - n -переход простирается вдоль всей длины НП, и имеется возможность ортогонализировать и независимо оптимизировать направления распространения (поглощения) света и сбора (разделения) неравновесных носителей заряда (ННЗ). Это может обеспечивать эффективный сбор носителей в оптически толстых НП, даже когда в качестве поглощающего материала используются материалы относительно низкого качества, а диффузионная длина неосновных носителей короче длины оптического поглощения, тем самым появляется возможность устранить ключевое ограничение для обычных планарных СЭ.

Экспериментально доказано, что в одиночной НП с радиальной p - n -структурой проявляется сильный фотоэлектрический эффект, позволяющий на ее основе создавать солнечные элементы со сверхнизкой мощностью (≈ 100 пВт), предназначенные для питания различных наноразмерных электронных и оптоэлектронных устройств [3].

Фотоэлектрическим свойствам СЭ на основе НП с радиальным p - n -переходом, моделированию его характеристик, а также экспериментальной реализации таких фотоэлементов были посвящены работы нескольких научных групп [4,5,8,11–15]. В теоретических исследованиях [16,17] была разработана физическая модель СЭ на основе одиночной НП или массива плотно упакованных НП с радиальными p - n -переходами, ориентированных параллельно направлению падающего света. Было показано, что радиальная геометрия p - n -перехода в НП приводит к значительному улучшению эффективности СЭ, изготовленных из материала (например, кремния металлургического качества [18]), у которого диффузионная длина ННЗ по крайней мере на два порядка меньше оптической

толщины, а в области объемного заряда рекомбинационные потери незначительны. Однако, при экспериментальной реализации СЭ на основе кремниевых НП, обычно наблюдаются напряжение холостого хода (V_{oc}) порядка 0.3 В (при стандартных условиях освещения АМ1.5), что значительно меньше напряжения холостого хода, характерного для обычных СЭ на основе моно- или поликристаллических планарных кремниевых структур (обычно $V_{oc} = 0.6\text{--}0.7$ В) [19].

В общем случае, причиной уменьшения значения V_{oc} в радиальном СЭ на основе НП могут быть два физических эффекта. Во-первых, оптимальные структуры должны иметь радиус сердцевин и ширину оболочки, приблизительно равные диффузионным длинам неосновных носителей, а их уровень легирования должен быть достаточно высоким, чтобы НП данного радиуса была не полностью обеднена, а в ней мог формироваться полноценный радиальный потенциальный барьер [20]. Во-вторых, низкое значение V_{oc} может быть обусловлено большой объемной рекомбинацией фотоносителей в области пространственного заряда (ОПЗ) перехода или поверхностной рекомбинацией на боковой стенке НП, роль которой увеличивается с уменьшением диаметра, и, соответственно, с увеличением отношения поверхность/объем НП. Поскольку введение i -слоя между p -сердцевинной и n -оболочкой в экспериментальных структурах СЭ на основе кремниевой НП не приводили к значительному улучшению V_{oc} [8,12], здесь мы будем считать, что низкое значение наблюдаемых V_{oc} обусловлено уменьшением фототока из-за большой скорости поверхностной рекомбинации на боковой стенке НП.

Целью данной статьи является анализ влияния поверхностной рекомбинации на ток короткого замыкания, напряжение холостого хода и КПД СЭ с различными радиусами сердцевин и ширины оболочки, и выявление возможной роли поверхностной рекомбинации в формировании низкого напряжения холостого хода для СЭ на основе НП.

2. Модель солнечного элемента

Будем рассматривать НП в виде цилиндрического стержня радиуса R со структурой p -сердцевина/ n -оболочка (рис.1). В выбранной схеме СЭ контактирование к слоям НП реализовано таким образом, что фотогенерированные дырки, проходя вдоль p -сердцевин радиуса R_0 , собираются верхним прозрачным омическим контактом, а электроны отводятся из n -оболочки через сильно легированную n^+ -подложку (так называемая конфигурация верхнего контакта) [21].

Пусть свет падает на верхнюю грань вертикально ориентированной НП и поглощается по мере распространения вдоль оси НП. Предполагается, что поглощение света следует закону Бугера-Ламберта, причем для каждой длины волны солнечного спектра учитывается только однократный путь прохождения света

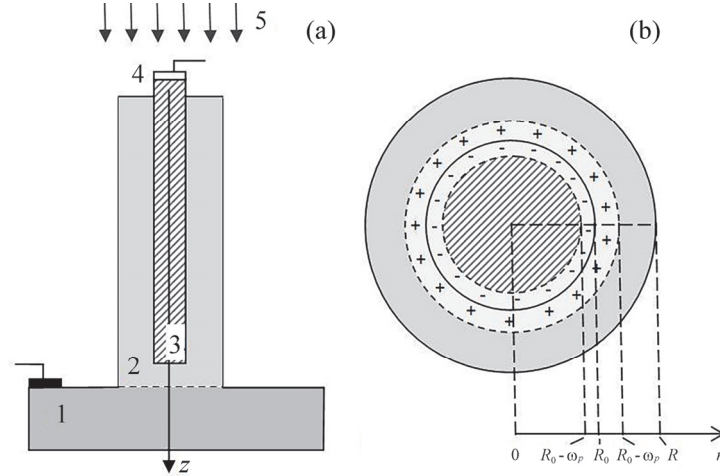


Рис.1. (а) Структура СЭ на основе НП с радиальным p - n -переходом (1 – n^+ – подложка с нижним контактом, 2 – оболочка n -типа, 3 – сердцевина p -типа, 4 – прозрачный верхний омический контакт, 5 – падающий свет); (б) поперечное сечение НП с ОПЗ.

через НП. Для простоты мы не будем также включать в нашу модель эффекты рассеяния света, а также волноводные эффекты при распространении света в такой оптически неоднородной среде, как проволока и окружающая среда (вакуум), которые могут быть особенно заметны для некоторых специальных длин волн [22].

В дальнейших оценках фототока в качестве освещения будем использовать солнечное излучение, падающее вне атмосферы (AM0) на единицу поверхности, расположенной перпендикулярно направлению распространения света. При этом Солнце принимается как абсолютно черное тело с температурой $T_c = 5800$ К. Тогда спектральная плотность потока падающих фотонов (т.е. количество фотонов, падающих в единицу времени на единицу площади верхней грани НП, в единичном интервале длин волн) будет задаваться выражением [23]:

$$\frac{\Delta N_{ph}^{(\lambda)}}{\Delta \lambda} = \frac{A}{\lambda^4 (e^{b/(\lambda T_c)} - 1)}, \quad (1)$$

где $b = hc/k = 1.4388 \cdot 10^{-2}$ м К, λ – длина волны, h – постоянная Планка, c – скорость света, k – постоянная Больцмана, а числовая постоянная $A = 2\pi hc^2 (R_c/r)^2 = 4.05 \cdot 10^4$ м s^{-1} определяется соотношением радиуса Солнца $R_c = 6.96 \cdot 10^8$ м и среднего расстояния Земли от Солнца $r = 1.5 \cdot 10^{11}$ м.

Поэтому скорость объемной генерации электронно-дырочных пар за счет поглощения падающих фотонов спектрального диапазона $(\lambda, \lambda + d\lambda)$ на расстоянии z от верхней грани НП будет:

$$G' = \alpha(\lambda) \cdot e^{-\alpha(\lambda)z} \cdot dN_{ph}(1 - R), \quad (2)$$

где $\alpha(\lambda)$ – коэффициент поглощения, R – коэффициент отражения от верхней грани НП. Общий фототок можно рассчитать как сумму вкладов при каждом значении z от поглощенных фотонов с различными длинами волн. Предполагается, что коэффициент отражения света от верхней поверхности НП незначителен.

В расчетах радиальный p - n -переход считается резким, и используется приближение полного обеднения. Из-за высокого отношения длина/диаметр НП транспорт носителей заряда можно считать чисто радиальным. Справедливость приближения одномерного переноса ННЗ обусловлено тем количественным обстоятельством, что изменение концентрации носителей в направлении z происходит на расстоянии α^{-1} , которое имеет гораздо больший масштаб длины, чем диффузионная длина носителей.

Кроме того, вследствие сильного легирования областей сердцевины и оболочки, падение напряжения на их небольших последовательных сопротивлениях в цепи фототока незначительно, и поэтому квазинейтральные области сердцевины и оболочки в дальнейшем можно считать эквипотенциальными.

Когда в НП вдоль границы раздела сердцевина/оболочка формируется p - n -переход, а по обе стороны создаются слои пространственного заряда (соответственно возникает радиальное электрическое поле), то энергетические зоны изгибаются до установления равновесного состояния, выравнивания уровней Ферми и установления радиального потенциального барьера.

В общем случае свет поглощается как в квазинейтральных областях оболочки и сердцевины, так и в ОПЗ. Электронно-дырочные пары, будучи генерированными в НП, могут разделяться в поперечном направлении радиальным электрическим полем p - n -перехода и, следовательно, могут генерировать фототок в СЭ.

В случае, когда толщина оболочки и радиус сердцевины меньше диффузионной длины, объемная рекомбинация ННЗ незначительна, поэтому основные потери фотоносителей будут обусловлены рекомбинацией носителей заряда на боковой стенке и в ОПЗ НП.

Для обеспечения полного поглощения света будем рассматривать НП с длиной L , превышающей обратный коэффициент поглощения света (α^{-1}). В таких случаях одновременно возможно максимизировать как поглощение света, так и разделение генерированных ННЗ. Хотя наше дальнейшее моделирование будет выполнено для кремниевых НП, качественные результаты могут быть применены для СЭ аналогичной структуры, изготовленных на основе других полупроводниковых материалов.

Для расчета фототока в радиальном p - n -переходе необходимо, во-первых, найти связь между шириной ОПЗ в НП и высотой потенциального барьера с учетом возникшего фотонапряжения. Мы рассматриваем случай, когда области

пространственного заряда занимают лишь некоторые части областей сердцевины и оболочки НП, так что в них остаются некоторые квазинейтральные области. Чтобы найти радиальное распределение потенциала, необходимо решить уравнение Пуассона в цилиндрических координатах со стандартными граничными условиями, отражающими отсутствие радиального электрического поля вне ОПЗ, а также тот факт, что перепад потенциала вдоль перехода должен равняться разности между встроенным потенциалом V_{bi} и фотонапряжением V , генерированным в переходе при освещении. Результатом такого решения в приближении Шоттки является неявное уравнение для ширины обедненного слоя в оболочке НП w_p , которая зависит от радиуса НП, уровня легирования областей сердцевины (N_D) и оболочки (N_A), встроенного потенциала перехода V_{bi} и фотонапряжения V [24]:

$$\gamma \frac{V_{bi} - V}{V_T} = x \ln x + (2 - x) \ln(2 - x), \quad (3)$$

где введены следующие обозначения: $\gamma = \frac{4\pi\epsilon\epsilon_0 V_T}{e^2 N_A R_0^2}$, $x = \left(1 - \frac{\omega_p}{R_0}\right)^2$, и $V_T = kT/e$ – тепловой потенциал, e – элементарный заряд, ϵ – диэлектрическая проницаемость, ϵ_0 – электрическая постоянная. Заметим, что при комнатной температуре для кремниевой НП ($n_i = 1.6 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$) с уровнями легирования $N_A = N_D = 10^{18} \text{ см}^{-3}$,

$$V_{bi} = \frac{kT}{e} \ln \frac{N_A N_D}{n_i^2} \approx 0.9 \text{ V}. \quad (4)$$

После нахождения корня x_0 уравнения (3), при заданном фотонапряжении можно легко найти ширину областей обеднения в сердцевине w_p и оболочке w_n :

$$\begin{aligned} \omega_p &= R_0 \cdot (1 - \sqrt{x_0}), \\ \omega_n &= R_0 \cdot (\sqrt{2 - x_0} - 1). \end{aligned} \quad (5)$$

3. Генерация фототока в нанопроволоке при освещении

Рассмотрим НП, которая, как было указано выше, освещается со стороны верхней грани световым потоком, определяемым формулой (1). Для расчета компонентов фототока, всю НП можно разделить на три области: квазинейтральная часть сердцевины ($0 < r < R_0 - w_p$), область обеднения ($R_0 - w_p < r < R_0 + w_n$) и квазинейтральная часть оболочки ($R_0 + w_n < r < R$) (рис.1b).

Решая уравнение непрерывности в квазинейтральных областях сердцевины и оболочки с граничными условиями, учитывающими поверхностную рекомбинацию на боковой поверхности НП (со скоростью S_p) и используя

выражение для скорости генерации в виде (2), легко можно найти диффузионные токи ННЗ в соответствующих областях [16, 17]. Эти уравнения и соответствующие граничные условия имеют вид:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{e} \frac{dj_n}{dr} + G' - \frac{\Delta n}{\tau_n} &= 0, \quad 0 \leq r \leq R_0 - \omega_p, \\ -\frac{1}{e} \frac{dj_p}{dr} + G' - \frac{\Delta p}{\tau_p} &= 0, \quad R_0 + \omega_n \leq r \leq R, \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{cases} \Delta n(0) = \text{const}, \\ \Delta n(R_0 - \omega_p) = n_p(e^{eV/(kT)} - 1), \end{cases} \quad \begin{cases} \Delta p(R_0 + \omega_n) = p_n(e^{eV/(kT)} - 1), \\ D_p \frac{d\Delta p}{dr} \Big|_{r=R} = S_p(p - p_n). \end{cases} \quad (7)$$

Здесь Δn и Δp – концентрация избыточных неосновных носителей относительно равновесных значений n_p , p_n , $j_n = eD_n dn/dr$ и $j_p = -eD_p dp/dr$ – плотности диффузионных токов электронов и дырок, $D_{n,p}$, $\tau_{n,p}$ – коэффициенты диффузии и времена жизни электронов и дырок, а температура принимается равной 300 К. Используя решение (6) и суммируя вклады при каждом значении z , легко можно найти суммарную спектральную плотность токов $\Delta I_n^{(\lambda)}$ и $\Delta I_p^{(\lambda)}$, соответственно, собранных из квазинейтральных участков p - и n -областей:

$$\begin{aligned} \Delta I_n^{(\lambda)} &= 2\pi e D_n \beta_1 \frac{I_1(\beta_1)}{I_0(\beta_1)} \left[n_p L(e^{eV/(kT)} - 1) - \tau_n (1 - e^{-\alpha(\lambda)L}) \Delta N_{ph}^{(\lambda)} \right], \\ \Delta I_p^{(\lambda)} &= 2\pi e D_p \beta_2 \\ &\times \left[p_n L \frac{f_4 S' - f_3}{f_2 S' - f_1} (e^{eV/(kT)} - 1) - \tau_p \frac{(f_4 - f_5) S' - f_3}{f_2 S' - f_1} (1 - e^{-\alpha(\lambda)L}) \Delta N_{ph}^{(\lambda)} \right]. \end{aligned} \quad (8)$$

В этих выражениях введены обозначения:

$$\begin{aligned} \beta_1 &= \frac{R_0 - \omega_p}{L_n}, \beta_2 = \frac{R_0 + \omega_n}{L_p}, \beta_3 = \frac{R}{L_p}, S' = S_p \sqrt{\tau_p / D_p}, \\ f_1 &= K_1(\beta_3) I_0(\beta_2) + K_0(\beta_2) I_1(\beta_3), \\ f_2 &= K_0(\beta_3) I_0(\beta_2) - K_0(\beta_2) I_0(\beta_3), \\ f_3 &= K_1(\beta_3) I_1(\beta_2) - K_1(\beta_2) I_1(\beta_3), \\ f_4 &= K_0(\beta_3) I_1(\beta_2) + K_1(\beta_2) I_0(\beta_3), \\ f_5 &= K_1(\beta_2) I_0(\beta_2) + K_0(\beta_2) I_1(\beta_2). \end{aligned} \quad (9)$$

Здесь I_0 , I_1 , K_0 и K_1 – модифицированные функции Бесселя нулевого и первого порядка, L_n , L_p – диффузионные длины неосновных носителей заряда. Из (8) следует, что токи через переход можно представить как сумму темновых токов

электронов и дырок,

$$\begin{aligned}\Delta I_0^n &= 2\pi e D_n n_p L \beta_1 \frac{I_1(\beta_1)}{I_0(\beta_1)}, \\ \Delta I_0^p &= 2\pi e D_p p_n L \beta_2 \frac{f_4 S' - f_3}{f_2 S' - f_1}.\end{aligned}\quad (10)$$

и их фототоков:

$$\begin{aligned}\Delta I_l^n &= 2\pi e D_n \tau_n \beta_1 \frac{I_1(\beta_1)}{I_0(\beta_1)} (1 - e^{-\alpha(\lambda)L}) \Delta N_{ph}^{(\lambda)}, \\ \Delta I_l^p &= 2\pi e D_p \tau_p \beta_2 (1 - e^{-\alpha(\lambda)L}) \frac{(f_4 - f_3) S' - f_3}{f_2 S' - f_1} \Delta N_{ph}^{(\lambda)}.\end{aligned}\quad (11)$$

В общем случае, помимо компонентов фототока, сформированных в квазинейтральных областях сердцевины и оболочки, необходимо учесть процессы фотогенерации и рекомбинации носителей заряда в ОПЗ, дающие также вклады в общий ток перехода. Генерируемый светом фототок в p - и n -участках ОПЗ – $\Delta I_g^{\text{dep},p}$, $\Delta I_g^{\text{dep},n}$ можно рассчитать исходя из предположения, что все поглощенные фотоны образуют электронно-дырочные пары, которые затем полностью разделяются. Рекомбинационный же ток во всей ОПЗ ($I_r^{\text{dep}}(V)$), по аналогии со стандартным планарным случаем, можно рассчитать путем умножения максимальной скорости рекомбинации на небольшой объем, сосредоточенный вокруг границы раздела сердцевина/оболочка [23]. В результате для этих компонентов тока имеем:

$$\begin{aligned}\Delta I_g^{\text{dep},p} &= \pi e (R_0^2 - (R_0 - \omega_p)^2) \cdot (1 - e^{-\alpha(\lambda)L}) \Delta N_{ph}^{(\lambda)}, \\ \Delta I_g^{\text{dep},n} &= \pi e ((R_0 + \omega_n)^2 - R_0^2) \cdot (1 - e^{-\alpha(\lambda)L}) \Delta N_{ph}^{(\lambda)}.\end{aligned}\quad (12)$$

$$I_r^{\text{dep}}(V) = \frac{2\pi R_0 n_i k T L}{\sqrt{\tau_n \tau_p} E(R_0)} e^{\frac{eV}{2kT}}. \quad (13)$$

Здесь $E(R_0) = e N_A R_0 (1 - x_0) / 4\epsilon\epsilon_0$ – максимальное электрическое поле в переходе при $r = R_0$ [24].

До сих пор фототоки в (11) и (12) были рассчитаны в узкой спектральной области (λ , $\lambda + d\lambda$). Для расчета фототока во всем диапазоне оптического поглощения кремния ($\lambda < 1.1$ мкм) эти выражения следует интегрировать с учетом выражения (1) для потока солнечных фотонов и зависимости коэффициента поглощения света от длины волны. Окончательно, для полного фототока НП получаем выражение:

$$I_l^{\text{tot}} = \left[2\pi e D_n \tau_n \beta_1 \frac{I_1(\beta_1)}{I_0(\beta_1)} + 2\pi e D_p \tau_p \beta_2 \frac{(f_4 - f_5)S' - f_3}{f_2 S' - f_1} + \pi e (R_0^2 - (R_0 - \omega_p)^2) + \pi e ((R_0 + \omega_n)^2 - R_0^2) \right] \cdot N_{ph}^t. \quad (14)$$

где общий поток фотонов, поглощенных в НП равен:

$$N_{ph}^t = \int_0^{hc/E_g} (1 - e^{-\alpha(\lambda)L}) \cdot \frac{A}{\lambda^4 (e^{b/(\lambda T_c)} - 1)} d\lambda. \quad (15)$$

В дальнейшем моделировании мы будем предполагать, что в кремниевой НП коэффициент поглощения для каждой длины волны солнечного спектра соответствует эмпирическому коэффициенту поглощения объемного кремния [25,26]:

$$\alpha(\lambda) = \begin{cases} 10^{(-6.7\lambda+8.4)} \text{ см}^{-1}; & 0.8\mu\text{м} \leq \lambda \leq 1.1\mu\text{м} \\ 10^{(-3.3\lambda+5.6)} \text{ см}^{-1}; & 0.5\mu\text{м} \leq \lambda \leq 0.8\mu\text{м} \\ 10^{(-6.7\lambda+7.4)} \text{ см}^{-1}; & \lambda \leq 0.5\mu\text{м} \end{cases}. \quad (16)$$

Отметим, что для НП с длиной $L = 150$ мкм общий поток поглощенных фотонов (15) согласно (16) равен $3.04 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$.

После некоторых преобразований для общего фототока перехода имеем окончательное выражение:

$$I_l^{\text{tot}} = 2\pi e R_0^2 N_{ph}^t \left[\frac{D_n \tau_n \beta_1}{R_0^2} \frac{I_1(\beta_1)}{I_0(\beta_1)} + \frac{D_p \tau_p \beta_2}{R_0^2} \frac{(f_4 - f_5)S' - f_3}{f_2 S' - f_1} + \frac{1}{2} \left(\left(1 + \frac{\omega_n}{R_0} \right)^2 - \left(1 - \frac{\omega_p}{R_0} \right)^2 \right) \right]. \quad (17)$$

4. Результаты расчетов и их обсуждение

Теперь мы можем перейти к более конкретному расчету фототока СЭ на основе кремниевой НП, используя следующие типичные значения параметров: $R_0 = 5$ мкм, $N_A = N_D = 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $L_p = 11.2$ мкм, $L = 150$ мкм, $S_p = 10 - 10^6 \text{ см/с}$. Заметим, что в соответствии с (3)–(5) в равновесии ширина ОПЗ в оболочке НП $\omega_n = 24.8$ нм.

В ходе численных расчетов большинство геометрических и материальных параметров были сохранены постоянными, варьировались только такие параметры, как ширина оболочки НП и скорость поверхностной рекомбинации.

Зависимость полного фототока от отношения толщины квазинейтральной

области оболочки и диффузионной длины дырок $(R - R_0 - w_n)/L_p$ для различных значений скорости поверхностной рекомбинации показана на рис.2.

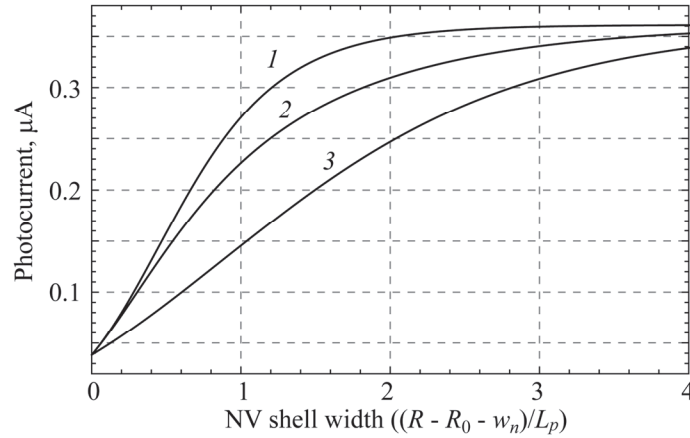


Рис.2. Зависимость фототока от относительной толщины квазинейтральной области оболочки при различных скоростях поверхностной рекомбинации ($S_p = 10$ (1); 10^3 (2); 10^6 (3) см/с).

Заметим, что при заданном освещении, есть две основные причины уменьшения тока короткого замыкания в СЭ на основе НП: малый радиус НП и большая скорость поверхностной рекомбинации.

Для заданной величины S_p , с увеличением радиуса НП фототок увеличивается из-за увеличения количества собранных из оболочки фотодырок, которым удалось избежать объемной и поверхностной рекомбинации. Когда толщина оболочки увеличивается и становится больше диффузионной длины дырок, количество собранных фотодырок больше не возрастает и остается более или менее постоянным.

Видно, что когда толщина оболочки становится сравнимой с диффузионной длиной дырок, поверхностная рекомбинация начинает играть существенную роль в спаде фототока. При большей толщине оболочки фототок практически не зависит от скорости поверхностной рекомбинации, так как вклад в фототок НП вносят только носители, генерируемые не так далеко от края квазинейтральной области. Таким образом, оптимальная толщина оболочки должна быть порядка диффузионной длины неосновных носителей.

Как обычно, на основе световой вольт-амперной характеристики СЭ можно найти его эффективность, определяя ее как отношение выходной электрической мощности к мощности излучения W_i , падающего на площадь, равную площади поперечного сечения НП. Для получения максимальной выходной мощности, как обычно, необходимо подобрать соответствующее внешнее сопротивление. На основании (11) и (14) для общего тока СЭ можно записать:

$$I = I_s(e^{eV/(kT)} - 1) + I_{0r}^{\text{dep}} e^{eV/(2kT)} - I_l^{\text{tot}}, \quad (18)$$

где I_l^{tot} задан выражением (17), а

$$I_s = 2\pi eL \left[D_n n_p \beta_1 \frac{I_1(\beta_1)}{I_0(\beta_1)} + D_p p_n \beta_2 \frac{f_4 S' - f_3}{f_2 S' - f_1} \right], \quad (19)$$

$$I_{0r}^{\text{dep}} = \frac{8\pi\epsilon\epsilon_0 n_i kTL}{eN_A \sqrt{\tau_n \tau_p} (1 - x_0)}. \quad (20)$$

Соответственно, мощность, выделяемая на внешней нагрузке, будет задана выражением:

$$W = VI = V \left[(I_0^n + I_0^p) \exp \left[\frac{eV}{kT} - 1 \right] + I_r^{\text{dep}} \exp \left[\frac{eV}{2kT} \right] - I_l^E \right], \quad (21)$$

Уравнение для нахождения напряжения холостого хода, как следует из (18) имеет вид:

$$\frac{eV_{oc}}{2kT} + \ln \left(\frac{I_s}{I_r^{\text{dep}}} \cdot e^{\frac{eV_{oc}}{2kT}} + 1 \right) = \ln \left(\frac{I_l^{\text{tot}} + I_s}{I_r^{\text{dep}}} \right). \quad (22)$$

Следовательно, оптимальное рабочее напряжение V_m , которое соответствует максимальной выделяемой на нагрузке мощности, удовлетворяет уравнению:

$$I_s \left(e^{\frac{eV_{oc}}{kT}} - e^{\frac{eV_m}{kT}} - \frac{eV_m}{kT} \cdot e^{\frac{eV_m}{kT}} \right) + I_r^{\text{dep}} \left(e^{\frac{eV_{oc}}{2kT}} - e^{\frac{eV_m}{2kT}} - \frac{eV_m}{2kT} \cdot e^{\frac{eV_m}{2kT}} \right) = 0. \quad (23)$$

Выражение для тока в режиме максимально выделяемой мощности, соответственно, можно представить в виде:

$$I_m = I_s \left(e^{\frac{eV_{oc}}{kT}} - e^{\frac{eV_m}{kT}} \right) + I_r^{\text{dep}} \left(e^{\frac{eV_{oc}}{2kT}} - e^{\frac{eV_m}{2kT}} \right). \quad (24)$$

На основании полученных уравнений можно рассчитать напряжение холостого хода (V_{oc}), максимальную выходную мощность (W_m) и эффективность преобразования: $\eta = W_m / W_i$. Из расчетов, во-первых, следует, что ток короткого замыкания (I_{sc}) и напряжение холостого хода СЭ существенным образом зависят от ширины оболочки и скорости поверхностной рекомбинации. Как видно из рис.3, по мере роста ширины внешней оболочки, V_{oc} растет и стремится к определенному значению.

При низких скоростях поверхностной рекомбинации рост V_{oc} с увеличением ширины оболочки очень незначителен. Так же видно, что в случае малой ширины оболочки сильная поверхностная рекомбинация может привести к заметному уменьшению абсолютного значения напряжения V_{oc} . Оба параметра СЭ – I_{sc} и V_{oc} , проявляют сильную зависимость от скорости поверхностной

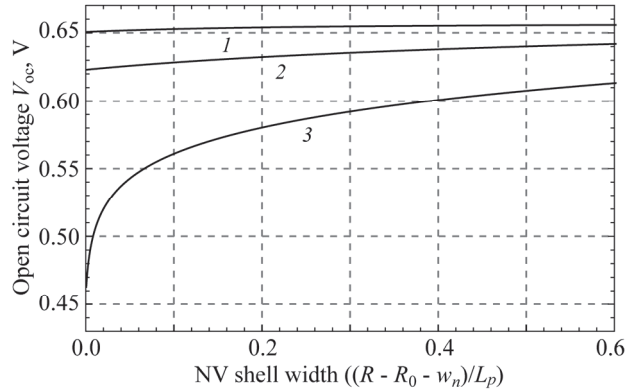


Рис.3. Зависимость напряжения холостого хода от относительной толщины квазинейтральной области оболочки при различных скоростях поверхностной рекомбинации ($S_p = 10$ (1); 10^3 (2); 10^6 (3) см/с).

рекомбинации при фиксированном значении ширины оболочки. Эти зависимости приведены на рис.4 и 5.

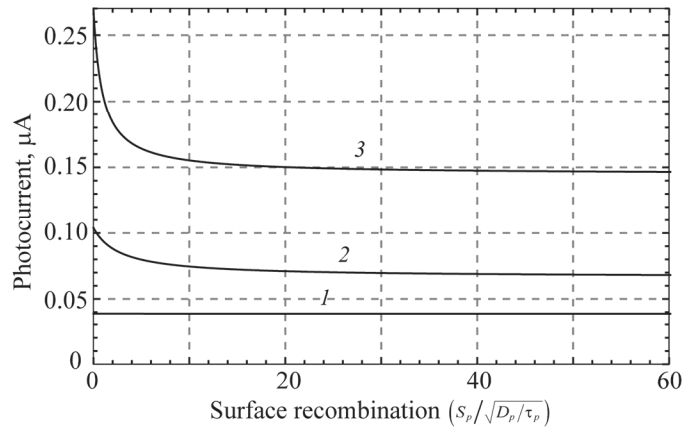


Рис.4. Зависимость фототока от скорости поверхностной рекомбинации при различных значениях относительной толщины квазинейтральной области оболочки ($(R - R_0 - w_n)/L_p = 0.005$ (1); 0.3 (2); 1 (3)).

Уменьшение величин I_{sc} и V_{oc} вызвано существенным спадом внутренней квантовой эффективности из-за рекомбинации носителей заряда на поверхности НП. Например, в СЭ с относительно малой шириной оболочки, когда скорость поверхностной рекомбинации возрастет от 10 до 10^6 см/с, V_{oc} и I_{sc} уменьшаются, соответственно, на 60 и 40%. В результате, для эффективности СЭ получается зависимость, представленная на рис.6.

С ростом ширины оболочки эффективность СЭ падает, так как I_{sc} и V_{oc} достигают насыщения, выходная мощность достигает максимального значения W_m , но одновременно растет мощность падающего излучения (из-за увеличения площади поперечного сечения). Расчеты показывают, что для СЭ на основе

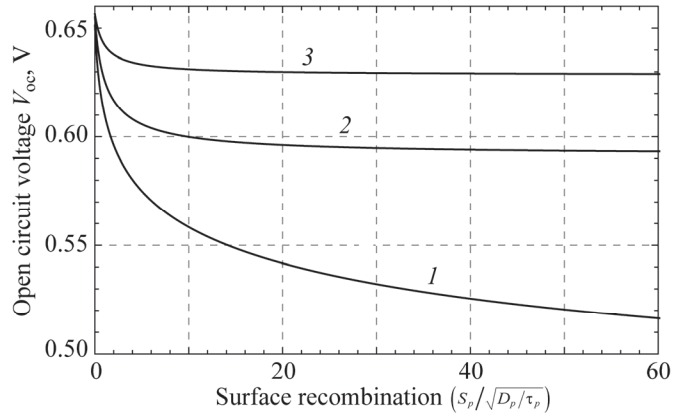


Рис.5. Зависимость напряжения холостого хода от скорости поверхностной рекомбинации при различных значениях ширины квазинейтральной области оболочки: $((R - R_0 - w_n) / L_p = 0.005$ (1); 0.3 (2); 1 (3)).

кремниевой НП с выбранными выше характерными параметрами, эффект поверхностной рекомбинации незначителен для случая, когда скорость поверхностной рекомбинации меньше 10^3 см/с, в то время как при более сильной поверхностной рекомбинации снижение эффективности становится существенным. Например, из-за поверхностной рекомбинации со скоростью 10^6 см/с уменьшение эффективности составляет более чем 30%.

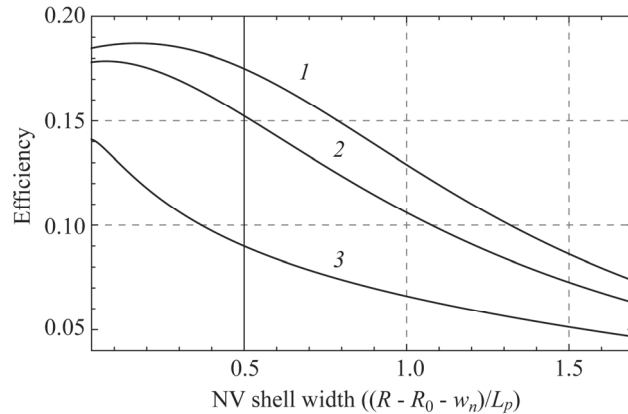


Рис.6. Зависимость эффективности СЭ от ширины квазинейтральной области оболочки при различных значениях скорости поверхностной рекомбинации ($S_p = 10$ (1); 10^3 (2); 10^6 (3) см/с).

5. Заключение

В данной работе теоретически исследован СЭ на основе единичной НП с целью изучения влияния поверхностной рекомбинации на эффективность элемента. Теоретический анализ был проведен на основе решений уравнений

непрерывности и уравнения Пуассона для одиночной НП с различными значениями радиуса оболочки и скорости поверхностной рекомбинации. Были рассмотрены зависимости от ширины оболочки и скорости поверхностной рекомбинации таких величин, как ток короткого замыкания, напряжение холостого хода и эффективность преобразования. Показано, что интенсивная рекомбинация на боковой поверхности НП приводит к значительному ухудшению эффективности солнечного элемента, преимущественно, за счет уменьшения таких параметров, как ток короткого замыкания и напряжение холостого хода. Таким образом, пассивация поверхности, например нанесением более широкозонного гетерослоя [27], является обязательным для СЭ на основе одиночной НП.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РАУ.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.Г. Дубровский, Г.Е. Цырлин, В.М. Устинов. ФТП, **43**, 1585 (2009).
2. C. Soci, A. Zhang, X.-Y. Bao, H. Kim, Y. Lo, D. Wang. J. Nanosci. Nanotechnol., **10**, 1 (2010).
3. B. Tian, J. Kempa, Ch. Lieber. Chem. Soc. Rev., **38**, 16 (2009).
4. R.R. LaPierre, A.A.E. Chia, S.J. Gibson, et.al. Phys. Stat. Solidi RRL, **7**, 815 (2013).
5. Н.В. Сибирев, К.П. Котляр, А.А. Корякин, и др. ФТП, **52**, 1464 (2018).
6. V. Schmidt, H. Rien, S. Senz, et.al. Small, **2**, 85 (2006).
7. E. Patolsky, G. Zheng, O. Hayden, et.al. Proc.Natl. Acad.Sci. USA (PNAS), **101**, 14017 (2004).
8. B.T. Tian, X. Zheng, T.J. Kempa, et.al. Nature, **449**, 885 (2007).
9. T.J. Kempa, J.F. Cahoon, S.-K. Kim, et.al. Proc.Natl. Acad.Sci. USA (PNAS), **109**, 1407 (2012).
10. H.J. Fan, P. Werner, M. Zacharias. Small, **2**, 700 (2006).
11. L. Tsakalakos, J. Balch, J. Fronheiser, et.al. Appl. Phys. Lett., **91**, 233117 (2007).
12. E. Garnett, P. Yang. J.Am. Chem.Soc. **130**, 9224 (2008).
13. M. D. Kelzenberg, D. B. Turner-Evans, B. M. Kayes, et.al. Nano Lett., **8**, 710 (2008).
14. C. Colombo, M. Heib, M. Gratzel, A.Fontcubereta I Morral. Appl.Phys.Lett., **94**, 173108 (2009).
15. P. Krogstrup, H. I. Jorgensen, M. Heiss, et.al. Nature Photonics, **7**, 306 (2013).
16. B. M. Kayes, H. Atwater. J.Appl. Phys., **97**, 114302 (2005).
17. R. R. LaPierre. J.Appl. Phys., **109**, 034311 (2011).
18. A.Boukai, P. Haney, A. Katzenmeyer, et. al. Chem. Phys. Lett., **501**, 153 (2011).
19. J.D. Christesen, X. Zhang, Ch.W. Pinion, et.al. Nano Lett., **12**, 6024 (2012).
20. S.G. Petrosyan, A.E. Yesayan, S.R. Nersesyan, V.A. Khachatryan. Semiconductors, **52**, 2022 (2018).
21. F. Voigt, T. Stelzner, S. Christianser. Mater. Sci. Eng., **B177**, 1558 (2012).
22. J.Kupec, B. Witzigmann. Opt. Express, **17**, 10399 (2009).

23. Г. Пикус. Основы теории полупроводниковых приборов, М., Наука, 1965.
24. S. Petrosyan, A. Yesayan, S. Nersesyan. World Academy of Science, Engineering and Technology, **71**, 1065 (2012).
25. H. Wang, X. Liu, Zh.M. Zhang. Int. J. Thermophys, **34**, 213 (2013).
26. M.A. Green. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **92**, 1305 (2008).
27. J.V. Holm, H.I. Jorgensen, P. Krogstrap, et.al. Nat. Commun., **4**, 1498 (2013).

ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՅԹԱՅԻՆ ՌԵԿՈՄԲԻՆԱՅԻԱՅԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՇԱՌԱՎՂԱՅԻՆ *P-N*-ԱՆՑՈՒՄՈՎ ՄԻԱՅՆԱԿ ՆԱՆՈԼԱՐԻ ՎՐԱ ՀԻՄՆՎԱԾ
ԱՐԵԳԱԿՆԱՅԻՆ ՏԱՐՐԻ ՊԱՐԱՊ ԸՆԹԱՑՔԻ ԼԱՐՄԱՆ ՎՐԱ

Ս.Գ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Վ.Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Ս.Ր. ՆԵՐՏԵՍՅԱՆ

Աշխատանքում առաջարկված է անալիտիկական մոդել տարբեր տիպի հաղորդականությամբ՝ միջուկ-պատյան կառուցվածքով և շառավղային *p-n*- անցումով օժտված միայնակ նանոլարի վրա հիմնված արեգակնային տարրի բնութագրերի վրա մակերևութային ռեկոմբինացիայի ազդեցության գնահատման համար: Մասնավորապես, լարի պատյանի հաստության փոփոխության մեծ միջակայքերի համար դիտարկվել է այդպիսի ռեկոմբինացիայի ազդեցությունը արեգակնային տարրի կարևորագույն բնութագրիչների, այդ թվում կարճ միացման հոսանքի, պարապ ընթացքի լարման և լուսային էներգիան՝ էլեկտրականի փոխակերպման արդյունավետության վրա: Ցույց է տրված, որ նման արեգակնային տարրերի համար հաճախ փորձնականորեն դիտարկվող ցածր պարապ ընթացքի լարումները կարող են պայմանավորված լինել նանոլարի կողմնային մակերևույթի վրա անհավասարակշիռ լիցքակիրների ուժեղ ռեկոմբինացիայով, ինչի ներդրումը մեծանում է լարի տրամագծի փոքրացման, և հետևաբար նրա մակերևույթ/ծավալ հարաբերության մեծացմանը զուգընթաց:

THE EFFECT OF SURFACE RECOMBINATION ON THE OPEN CIRCUIT
VOLTAGE OF A SOLAR CELL BASED ON A SINGLE NANOWIRE WITH A
RADIAL *p-n*-JUNCTION

S.G. PETROSYAN, V.A. KHACHATRYAN, S.R. NERSESYAN

An analytical model is proposed for studying the effect of surface recombination on the characteristics of a solar cell based on a nanowire with a radial *p-n* junction formed between its ‘core’ and ‘shell’ of different types of conductivity.

When varying over a wide range of shell widths, the effect of surface recombination on such important parameters of a solar cell as short circuit current, open circuit voltage, and the efficiency of solar energy conversion into electrical energy is considered.

It is shown that the relatively low open circuit voltage, often observed experimentally in such solar cells, can be caused by significant surface recombination on the sidewall of the nanowire, the role of which increases with decreasing nanowire diameter and increasing surface to volume ratio.

ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ H_2O_2 С ПОВЕРХНОСТЬЮ SnO_2 (110) ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

М.А. АГАМАЛЯН*, А.А. УНАНЯН, В.М. АРУТЮНЯН,
М.С. АЛЕКСАНИЯН, А.Г. САЮНЦ, А.А. ЗАКАРЯН

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

*e-mail: misha.aghamalyan@gmail.com

(Поступила в редакцию 25 марта 2020 г.)

Было исследовано взаимодействие H_2O_2 со стехиометрической поверхностью (110) SnO_2 методами первых принципов (*ab initio*). Рассчитаны релаксированные структуры, энергии адсорбции и перенос заряда между молекулой и поверхностью для несколько стартовых конфигураций молекулы H_2O_2 и поверхности SnO_2 . Представлены наиболее вероятные расположения адсорбции, их оптимизированные структуры и энергии адсорбции.

1. Введение

Перекись водорода (H_2O_2) это химическое соединение, которое широко используется в таких областях, как медицина, фармакология, пищевая промышленность и текстиль. Однако чистый H_2O_2 при больших концентрациях и определенных внешних условиях взрывоопасен [1]. Концентрированные растворы перекиси могут вызывать ожоги при контакте с кожей, слизистыми оболочками и дыхательными путями [2]. Поэтому разработка датчиков для его обнаружения и определения концентрации в окружающей среде является важной задачей. Обнаружение и измерение концентрации H_2O_2 также может помочь в быстрой и надежной постановке диагнозов различных заболеваний и проверок в течении курса лечения [3].

Известно, что пары перекиси водорода можно обнаружить с помощью полупроводниковых газовых сенсоров, а именно на основе оксидов металлов [4,5]. Оксиды металлов, такие как ZnO , In_2O_3 , SnO_2 и т. д., были тщательно изучены на реакцию окислительных и восстановительных газов. Обычно газочувствительные металлооксидные материалы представляют собой пористые толстые пленки. В газовом сенсоре молекулярная адсорбция или реакция молекул с поверхностями приводит к изменению электропроводности. Это изменение проводимости может быть легко обнаружено и часто используется в качестве сигнала адсорбции газа. Основной механизм, который вызывает изменение проводимости материала при адсорбции или реакции молекул на поверхности, является следствием

химического взаимодействия адсорбированных частиц. Перенос заряда от оксида к хемо- или ионсорбированной молекуле вызывает суммарный поверхностный заряд. Из-за этого поверхностного заряда в поверхностной области оксида-полупроводника индуцируется область пространственного заряда, которая уравнивает заряды на поверхности [6,7]. Эта область пространственного заряда описывается изгибом зон энергетических уровней или изменением химического потенциала носителей заряда, то есть сдвигом уровня Ферми, и, таким образом, вызывает накопление или уменьшение носителей заряда в зависимости от знака поверхностного заряда. Следовательно, изменение концентрации носителей заряда вследствие индуцированного адсорбатом изгиба зон является причиной появления сигнала в твердотельных газовых сенсорах.

Диоксид олова является одним из наиболее часто используемых материалов в коммерческих газовых сенсорах [8,9]. Это широкозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны 3.6 эВ [10]. Из-за электронной структуры атома олова, который имеет стабильное, более низкое состояние окисления, SnO_2 легко теряет или приобретает поверхностный кислород, и это вызывает измеримое изменение проводимости.

Реакции H_2O_2 с металлическими оксидными поверхностями изучались как экспериментальными, так и вычислительными методами [4,5,11–14], но детальный рабочий механизм процесса адсорбции до сих пор не полностью известен.

Эта статья посвящена изучению механизма и природе активного центра(ов), ответственных за адсорбцию перекиси водорода на стехиометрической поверхности SnO_2 (110). Давно известно, что (110) является наиболее устойчивой поверхностью в оксидах со структурой рутила, таких как SnO_2 и TiO_2 , и считается, что это преобладающая поверхность в поликристаллических образцах [15–17]. Мы будем использовать *ab initio* расчеты, основанные на теории функционала плотности (DFT), для расчета их энергий адсорбции, геометрии равновесия и переноса заряда между поверхностью и адсорбентом.

Оставшаяся часть статьи организована следующим образом. В следующем разделе дается краткое описание методов, в разделе 3 описаны и обсуждены результаты для энергий адсорбции и релаксированной геометрии наблюдаемых начальных конфигураций. В разделе 4 представлены выводы.

2. Теории и методы расчетов

Расчеты выполнены на основе DFT, реализованной в пакете Quantum Espresso [18–21]. Мы используем обобщенное градиентное приближение (GGA) в форме, предложенной Perdew, Burke и Ernzerhof [22], для описания обменно-корреляционного функционала. Орбитали Кона-Шама расширяются в базисе

плоских волн с граничной энергией 40 Ридберг (Ry). Электрон-ионные взаимодействия рассматриваются с использованием метода проектора расширенной волны (PAW) [23]. Зона Бриллюэна отбирается по методу Монкхорста-Пак [24] с использованием сетки $3 \times 3 \times 1$.

Система молекула/диоксид олова моделировалась с использованием геометрии поверхности (slab) с периодически повторяющейся (1×2) элементарной ячейкой и четырьмя атомными слоями SnO_2 . Эта модель обеспечивает 6.8 Å разделения молекул газа в обоих направлениях от образа молекулы в соседних ячейках. Вакуумный слой толщиной 15 Å был добавлен в направлении, перпендикулярном поверхности.

Энергии адсорбции, указанные здесь, были рассчитаны как

$$\Delta E_{\text{ads}} = E_{\text{molecule+slab}} - E_{\text{slab}} - E_{\text{molecule}},$$

где $E_{\text{molecule+slab}}$, E_{slab} и E_{molecule} представляют оптимизированные энергии системы молекула газа на поверхности оксида, чистой поверхности и свободной молекулы соответственно. Это означает, что чем более отрицательная энергия электронной адсорбции, тем сильнее адсорбция.

Перенос заряда между молекулой и поверхностью для каждой позиции адсорбции рассчитывался методом анализа заряда Бадера [25] с использованием кода, разработанного группой Хенкельмана [26].

3. Результаты и их обсуждение

SnO_2 имеет тетрагональную решетку рутила ($a = 4.373$ Å, $c = 3.186$ Å). Каждый Sn координируется с шестью атомами кислорода, расположенными в вершинах искаженного октаэдра, в котором четыре атома кислорода (экваториальные) лежат в одной плоскости и имеют более короткие связи Sn-O, чем два других атома кислорода (апикальные). В этой работе исследована поверхность SnO_2 (110). На этой поверхности присутствуют как пяти-, так и шестикратно координированное олово. В координационном полиэдре пятикратно координированного олова отсутствует один апикальный кислород, а экваториальные атомы кислорода лежат в плоскости поверхности. Для шестикратно координированных катионов олова экваториальные атомы кислорода расположены в плоскости, образованной направлениями [110] и [001], что приводит к появлению рядов двойных координированных атомов кислорода в направлении [001].

Чтобы найти стабильные конфигурации, адсорбированных молекул H_2O_2 , были использованы несколько различных исходных структур. Естественные места для размещения перекиси водорода это места, где H из молекулы может быть близко к атомам O на поверхности и где атомы O из молекулы будут близки к атомам Sn. На поверхности есть три различных места, с которыми может взаимодействовать молекула: сверху атомов Sn_{5c} , поверх мостиковых атомов

O_{2c} и поверх экваториальных атомов O_{3c}.

Чтобы исследовать возможные взаимодействия H₂O₂ с поверхностью диоксида олова, мы провели расчеты ионной релаксации. Мы рассмотрели восемь различных начальных конфигураций. Были построены 4 различных ориентации молекулы сверху атомов Sn_{5c} (см. Рис.1) и 4 ориентации сверху атомов O_{2c} (см. Рис.3). Все исходные и оптимизированные конфигурации, а также подробная информация об энергиях адсорбции, переносе заряда и оптимизированных геометрических параметрах приведены в таблице. Оптимизированные структуры представлены на Рис.2 и Рис.4

Хотя из 8 конфигураций 3 конфигурации также имеют атом Н поверх O_{3c} на поверхности, связь с O_{3c} не образуется ни в одной из конфигураций.

Энергии адсорбции, перенос заряда и параметры оптимизированной структуры

Конфигурация	Энергия адсорбции, eV	Заряд на H ₂ O ₂ , e	Расстояние от Н в молекуле до ближайшего О на поверхности*, Å	Расстояние от О в молекуле до ближайшего Sn на поверхности**, Å	Длина связи О-О в молекуле***, Å	Длина связи О-Н в молекуле*, Å
Sn ^a	-0.976	0.07	1.417	2.225	1.479	1.122, 0.995
Sn ^b	-1.170	0.05	1.043	2.167	1.470	1.023, 1.378
Sn ^c	-1.012	0.03	1.610	2.300	1.477	1.477, 0.985
Sn ^d	-0.962	0.06	1.804	2.308	1.480	0.988, 1.036
O ^a	-0.364	0.21	1.520	3.936	1.434	0.989, 1.038
O ^b	-0.493	0.12	1.548	3.980	1.449	0.981, 1.038
O ^c	-0.462	0.17	1.543	3.949	1.441	0.980, 1.037
O ^d	-0.470	0.14	1.804	2.308	1.480	0.988, 1.036
* Расчетная длина связи О-Н в изолированной H ₂ O ₂ составляет 0,987 Å. ** Расчетная длина связи Sn-О в объемном SnO ₂ составляет 2,095 Å. *** Расчетная длина связи О-О в изолированной H ₂ O ₂ составляет 1.473 Å.						

Энергии адсорбции конфигураций, где молекула расположена сверху атома Sn, меньше, поэтому это положение будет предпочтительным. Самая низкая энергия адсорбции имеет конфигурацию Sn^b (см. Рис. 1). Другие конфигурации, с молекулой на этом активном центре, имеют аналогичные конечные геометрии и энергии адсорбции.

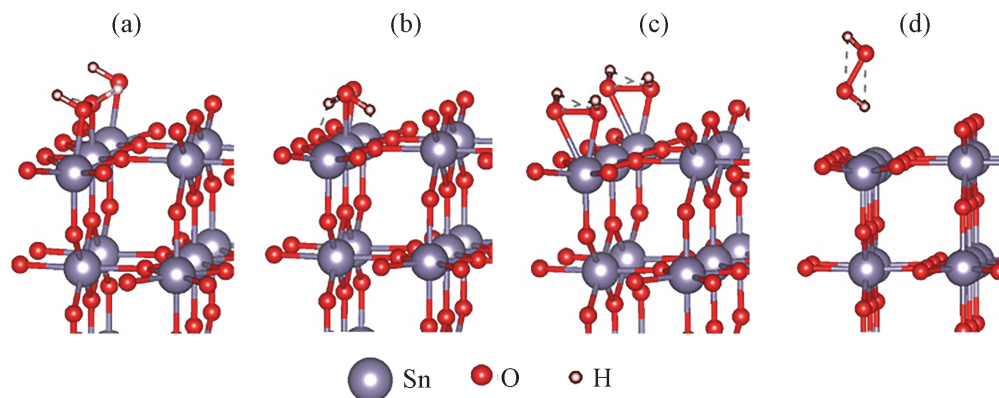


Рис.1. Начальные конфигурации системы молекулы/поверхности, где молекула расположена сверху атома Sn. (a) Конфигурация Sn^a (b) Конфигурация Sn^b (c) Конфигурация Sn^c (d) Конфигурация Sn^d .

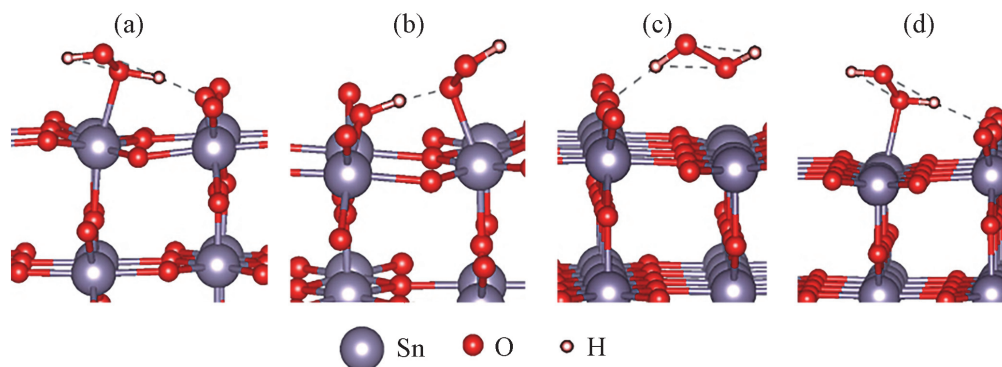


Рис.2. Конечные конфигурации системы молекулы/поверхности, где молекула расположена сверху атома Sn. (a) Конфигурация Sn^a (b) Конфигурация Sn^b (c) Конфигурация Sn^c (d) Конфигурация Sn^d .

В конечном состоянии конфигурации Sn^b мы можем наблюдать, что атом H из молекулы перемещается ближе к O_{2c} на поверхности. Расстояние H от O на поверхности равно $1.04 \text{ \AA}$, что сопоставимо с длиной связи O-H связи в изолированной молекуле ($1.0 \text{ \AA}$). Таким образом, можно сделать вывод, что H оторван от молекулы и связан с атомом O_{2c} на поверхности. Учитывая, что O также приблизился к поверхности и имеет расстояние $2.167 \text{ \AA}$ от атома Sn_{5c} , близкое к длине связи $2.095 \text{ \AA}$ для связи Sn-O в объемном SnO_2 , можно сделать вывод, что Sn и O также образовали связь. Следовательно, H из молекулы переносится на поверхность оксида, и в процессе образуются две молекулы: H и OOH. Один из них связан с O_{2c} , а другой - сверху атома Sn_{5c} .

Здесь мы рассмотрели первую стадию взаимодействия перекиси водорода со стехиометрической (110) поверхностью диоксида олова. Необходимы дополнительные исследования, чтобы рассмотреть последующие стадии реакции. Кроме того, важно изучить влияние дефектов и других соединений в

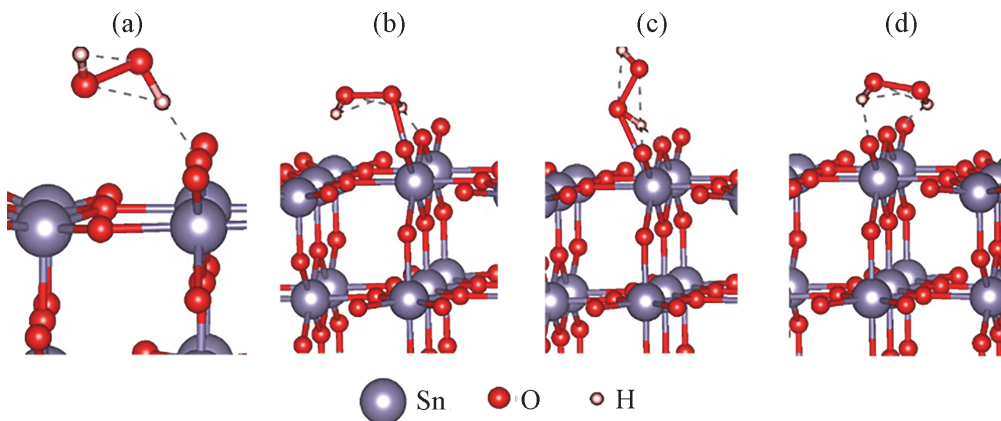


Рис.3. Начальные конфигурации системы молекулы / поверхности, где молекула расположена сверху атома O. (a) Конфигурация O^a (b) Конфигурация O^b (c) Конфигурация O^c (d) Конфигурация O^d .

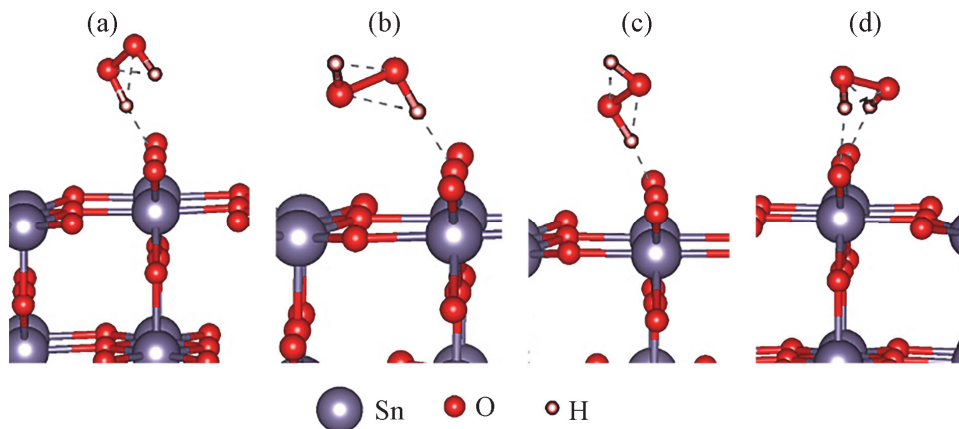


Рис.4. Конечные конфигурации системы молекулы/поверхности, где молекула находится сверху атома O. (a) Конфигурация O^a (b) Конфигурация O^b (c) Конфигурация O^c (d) Конфигурация O^d .

окружающей среде, поскольку известно, что они могут значительно влиять на процессы адсорбции [27–32].

4. Заключение

В данной работе было исследовано взаимодействие перекиси водорода со стехиометрической поверхностью (110) диоксида олова методами *ab initio*. Были исследованы несколько стартовых конфигураций H_2O_2 и поверхностью SnO_2 . Их релаксированные структуры, энергии адсорбции и перенос заряда между молекулой и поверхностью были рассчитаны методом анализа заряда Бадера. Из результатов наших расчетов видно, что наиболее вероятными исходами взаимодействия являются привязка молекулы с атомом O_{2c} на поверхности с водородной связью, или диссоциация молекулы на H и OOH, которые связываются с поверхностными атомами Sn и O.

Поскольку дефекты и другие молекулы в окружающей среде могут оказывать существенное влияние на процессы адсорбции, необходимы дополнительные исследования, чтобы выяснить, как эти параметры могут повлиять на процесс. Наши результаты могут послужить отправной точкой для изучения более поздних стадий процесса адсорбции H_2O_2 .

Работа выполнена в рамках программы 19YR-2K002 (Молодые ученые 2019-2021) тематического финансирования Научного комитета Министерства образования, науки, культуры и спорта Республики Армения. Авторы также благодарны Институту проблем информатики и автоматизации НАН РА (<http://cloud.asnet.am/>), проекту EaPEC2019 и «Jülich supercomputing centre» за компьютерные ресурсы, предоставленные для расчётов.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. C.N. Satterfield, G.M. Kavanagh, H. Resnick. *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 2507 (1951).
2. B.E. Watt, A.T. Proudfoot, J.A. Vale. *Toxicol. Rev.*, **23**, 51 (2004).
3. R. Stolarek, P. Bialasiewicz, M. Krol, D. Nowak. *Clin. Chim. Acta*, **411**, 1849 (2010).
4. V. Aroutiounian, V. Arakelyan, M. Aleksanyan, S. Gohar, P. Kacer, P. Picha, J. Kovarik, J. Pekarek, B. Joost. *J. Sens. Sens. Syst*, **7**, 281 (2018).
5. Z.N. Adamyan, A.G. Sayunts, E.A. Khachaturyan, V.M. Araquelyan, V.M. Aroutiounian, B. Joost. *J. Contemp. Phys. (Armenian Ac. Sci.)*, **54**, 57 (2019).
6. M. Batzill. *Sensors*, **6**, 1345 (2006).
7. W. Gopel. *Prog. Surf. Sci.*, **20**, 9 (1985).
8. J. Watson. *Sensors and Actuators*, **5**, 29 (1984).
9. M. Batzill, U. Diebold. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 2307 (2007).
10. Z.M. Jarzebski. *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 299C (1976).
11. C.M. Lousada, A.J. Johansson, T. Brinck, M. Jonsson. *J. Phys. Chem. C*, **116**, 9533 (2012).
12. A. Soltani, A.A. Peyghan, Z. Bagheri. *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, **48**, 176 (2013).
13. A. Plauck, E.E. Stangland, J.A. Dumesic, M. Mavrikakis. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **113**, E1973 (2016).
14. G. Flätgen, S. Wasle, M. Lübke, C. Eickes, G. Radhakrishnan, K. Doblhofer, G. Ertl. *Electrochim. Acta*, **44**, 4499 (1999).
15. M. Batzill, K. Katsiev, U. Diebold. *Surf. Sci.*, **529**, 295 (2003).
16. H. Zakaryan, V. Aroutiounian. *J. Contemp. Phys. (Armenian Ac. Sci.)*, **52**, 227 (2017).
17. A.A. Hunanyan, M.A. Aghamalyan, V.M. Aroutiounian, H.A. Zakaryan. *J. Contemp. Phys. (Armenian Ac. Sci.)*, **54**, 282 (2019).
18. P. Hohenberg, W. Kohn. *Phys. Rev.*, **136**, B864 (1964).
19. W. Kohn, L.J. Sham. *Phys. Rev.*, **140**, A1133 (1965).

20. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. De Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R. M. Wentzcovitch. *J. Phys. Condens. Matter*, **21**(39), 395502 (2009).
21. P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. Buongiorno Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, N. Colonna, I. Carnimeo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, P. Delugas, R. A. DiStasio, A. Ferretti, A. Floris, G. Fratesi, G. Fugallo, R. Gebauer, U. Gerstmann, F. Giustino, T. Gorni, J. Jia, M. Kawamura, H.-Y. Ko, A. Kokalj, E. Küçükbenli, M. Lazzeri, M. Marsili, N. Marzari, F. Mauri, N.L. Nguyen, H.-V. Nguyen, A. Otero-de-la-Roza, L. Paulatto, S. Poncé, D. Rocca, R. Sabatini, B. Santra, M. Schlipf, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, I. Timrov, T. Thonhauser, P. Umari, N. Vast, X. Wu, S. Baroni. *J. Phys. Condens. Matter*, **29**, 465901 (2017).
22. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996).
23. D. Joubert. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, **59**, 1758 (1999).
24. H.J. Monkhorst, J.D. Pack. *Phys. Rev. B*, **13**, 5188 (1976).
25. R.F. W. Bader. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, 1990.
26. G. Henkelman, A. Arnaldsson, H. Jónsson. *Comput. Mater. Sci.*, **36**, 354 (2006).
27. M. Batzill, U. Diebold. *Prog. Surf. Sci.*, **79**, 47 (2005).
28. U. Diebold. *Surf. Sci. Rep.*, **48**, 53 (2003).
29. K.D. Schierbaum, U.K. Kirner, J.F. Geiger, W. Göpel. *Sensors Actuators B. Chem.*, **4**, 87 (1991).
30. K.D. Schierbaum, X. Wei-Xing, W. Göpel. *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie*, **97**, 363 (1993).
31. M.C. Horrillo, J. Gutiérrez, L. Arés, J.I. Robla, I. Sayago, J. Getino, J.A. Agapito. *Sensors Actuators B. Chem.*, **25**, 507 (1995).
32. N. Yamazoe, Y. Kurokawa, T. Seiyama. *Sensors and Actuators*, **4**, 283 (1983).

FIRST-PRINCIPLES STUDY OF THE INTERACTION OF H₂O₂ WITH THE SnO₂ (110) SURFACE

M.A. AGHAMALYAN, A.A. HUNANYAN, V.M. AROUTIOUNIAN,
M.S. ALEKSANYAN, A.G. SAYUNTS, H.A. ZAKARYAN

The interaction of H₂O₂ with the stoichiometric surface of (110) SnO₂ was studied by first principle methods. Relaxed geometries, adsorption energies, and charge transfer between the molecule and the surface were calculated for several starting configurations of the H₂O₂ molecule and the SnO₂ surface. The most probable adsorption sites and their optimized geometries are presented.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ НИТРИДА БОРА НА ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА СВЕРХПРОВОДНИКА $\text{Bi(Pb)}-2223$

А.С. КУЗАНЯН^{1*}, Н.Г. МАРГИАНИ², Г.А. МУМЛАДЗЕ²,
И.Г. КВАРЦХАВА², Г.Р. БАДАЛЯН¹, В.В. ЖГАМАДЗЕ²

¹Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

²Институт Кибернетики им. Владимира Чавчанидзе Грузинского Технического
Университета, Тбилиси, Грузия

*e-mail: akuzanyan@yahoo.com

(Поступила в редакцию 29 января 2020 г.)

Допирование высокотемпературного сверхпроводника $\text{Bi(Pb)}-2223$ различными добавками, которые могут действовать как центры пиннинга и/или ускорять образование сверхпроводящей фазы, является эффективным инструментом для получения образцов $\text{Bi(Pb)}-2223$ с улучшенными характеристиками. В данной работе изучено влияние добавки гексагонального нитрида бора ($h\text{-BN}$) на фазообразование и плотность критического транспортного тока керамических образцов $\text{Bi(Pb)}-2223$. Методом твердофазной реакции были приготовлены образцы с номинальным составом $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y[\text{BN}]_x$, $x = 0 \div 0.25$. Были использованы два различных метода допирования: введение порошка BN ручного помола на начальной стадии синтеза и добавление перед таблетированием порошка BN, подвергнутого высокоэнергетичному помолу в шаровой мельнице. Фазовый состав полученных образцов исследовался методом рентгеновской дифракции. Микроструктура и элементный состав образцов исследовались на сканирующем электронном микроскопе с рентгеновским микроанализатором. Измерения удельного сопротивления и критической плотности тока выполнялись стандартным четырехзондовым методом. Полученные результаты показывают, что нитрид бора является подходящей добавкой для повышения скорости образования и критической плотности транспортного тока $\text{Bi(Pb)}-2223$.

1. Введение

Бесспорно, что обнаружение высокотемпературной сверхпроводимости при $T_c = 38$ К в LSCO купратах явилось одним из наиболее значимых достижений науки XX-го века [1]. Усилиями различных исследовательских групп критическая температура сверхпроводников нового класса быстро возрастала. Сверхпроводимость была обнаружена в YBCO ($T_c = 93$ К) [2], Tl-2201 ($T_c = 95$ К) и Tl-2223 ($T_c = 125$ К) [3, 4], Bi-2212 ($T_c = 95$ К) и Bi-2223 ($T_c = 110$ К) [5, 6]. В числе первых

исследователей этого нового направления были также представители Института физических исследований НАН Армении и Института кибернетики технического университета Грузии. В частности, подробно были исследованы влияние более пятнадцати примесей на сверхпроводящие свойства фазы Bi-2223 и образование нестабильных магнитных аномалий в Bi-содержащих купратах [7–16]. Среди высокотемпературных сверхпроводящих материалов соединение Bi(Pb)-2223 является одним из наиболее перспективных для применений в науке и технике. Синтез однофазного Bi-2223 является трудной проблемой поскольку кинетика образования фазы очень медленная. Для получения материала с высокой объемной долей фазы Bi(Pb)-2223 требуется термообработка продолжительностью 150–200 ч [17, 18]. Кроме того, чрезвычайно узкий диапазон температурной стабильности Bi(Pb)-2223 приводит к образованию вторичных фаз (Bi-2201, Bi-2212, Ca_2PbO_4 и т.д.) [19, 20]. Многие применения купратных сверхпроводников обусловлены повышением их технологичности и устойчивости к внешним воздействиям. Эта задача актуальна и сегодня. Модификация структурных и сверхпроводящих свойств фазы Bi(Pb)-2223 с помощью различных микронных и наноразмерных легирующих примесей, которые могут действовать как эффективные центры пиннинга и/или ускорять образование фазы ВТСП, является эффективным инструментом для синтеза образцов Bi(Pb)-2223 с улучшенными характеристиками [21–23]. Корреляция между условиями синтеза, структурными, микроструктурными и сверхпроводящими свойствами изучена недостаточно. Исходя из вышесказанного, получение образцов с максимальным содержанием фазы Bi(Pb)-2223 по-прежнему считается трудной задачей требующей продолжения исследований [20, 22, 24, 25].

Наши предыдущие результаты показывали, что добавка нитрида бора (BN) способствует образованию фазы Bi-2223 и приводит к увеличению критической плотности транспортного тока (J_c) по сравнению с нелегированным (контрольным) образцом [26]. В этой статье мы сообщаем о дальнейшем исследовании двух наборов керамических образцов Bi(Pb)-2223, допированных различным количеством порошка нитрида бора ручного помола и подвергнутого высокоэнергетичному измельчению в планетарной мельнице.

2. Методика эксперимента

Недопированные и с добавкой BN образцы номинального состава $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_y(\text{BN})_x$ ($x = 0.10, 0.15, 0.20$ и 0.25) были получены методом твердофазного синтеза из порошков Bi_2O_3 , PbO , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO и гексагонального BN (чистота 98%). Были использованы два различных метода допирования: введение добавки BN ручного помола на начальной стадии синтеза (образцы серии A), добавление измельченного в шаровой мельнице порошка BN

перед таблетированием (образцы серии *B*). Исходные порошки тщательно измельчали, перемешивали и подвергали кальцинированию при 800–820°C в течение 12 часов. Синтез проводился при 850°C в течение 40 часов на алундовых лодочках с промежуточным измельчением. Добавку BN подвергали высокоэнергетичному измельчению в шаровой планетарной мельнице (Fritsch Pulverisette 7 Premium Line) в течение 10 часов при скорости вращения 350 об/мин. Восемьдесят ZrO₂ шаров диаметром 5 мм использовали в качестве измельчающей среды. Отношение массы шаров и порошка составляло примерно 15:1. После измельчения соответствующие количества BN смешивали с прекурсором Bi(Pb)-2223. Затем две серии порошков Bi(Pb)-2223 прессовали в таблетки диаметром 10 мм при гидростатическом давлении 500 МПа. Таблетки отжигали при 850°C в течение 30 ч на воздухе с последующим охлаждением печи до комнатной температуры. В результате синтеза были получены 9 образцов: общий контрольный образец без примеси BN (маркировка R), четыре образца серии *A*, допированных нитридом бора ручного помола (маркировка A1–A4) и четыре образца серии *B*, допированных нитридом бора, подвергнутого высокоэнергетичному измельчению в шаровой мельнице (маркировка B1–B4) с содержанием добавки (BN)_{*x*} при *x* = 0.10, 0.15, 0.20 и 0.25 соответственно.

Полученные образцы были исследованы следующими методами. Фазовый состав был изучен методом порошковой дифрактометрии с использованием CuK α излучения на дифрактометре Дрон-3М (XRD). Микроструктура и элементный состав были исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа VEGA TS5130MM (SEM) и системы энергодисперсионного рентгеновского микроанализа INCA Energy 300 (EDX). Удельное сопротивление $\rho(T)$ в области температур 300–77 К и критическая плотность транспортного тока J_c при 77 К были измерены стандартным четырехзондовым методом на образцах в форме стержня с размерами $\sim 10 \times 0.5 \times 0.5$ мм³.

3. Результаты и обсуждения

3.1. Рентгенофазовый анализ (XRD) и транспортные измерения

На рис.1 представлены дифрактограммы двух наборов керамических образцов Bi(Pb)-2223, допированных различным количеством нитрида бора. В недопированном образце основными являются Bi(Pb)-2223 и Bi(Pb)-2212 фазы. Оба метода допирования приводят к усилению пиков Bi(Pb)-2223 фазы с одновременным уменьшением интенсивностей пиков Bi(Pb)-2212 в интервале содержания допанта *x* = 0.10–0.20. Вместе с тем на дифрактограммах допированных образцов серии *A* наблюдается возникновение слабого пика примесной Bi-2201 фазы, интенсивность которого усиливается с увеличением содержания BN. В

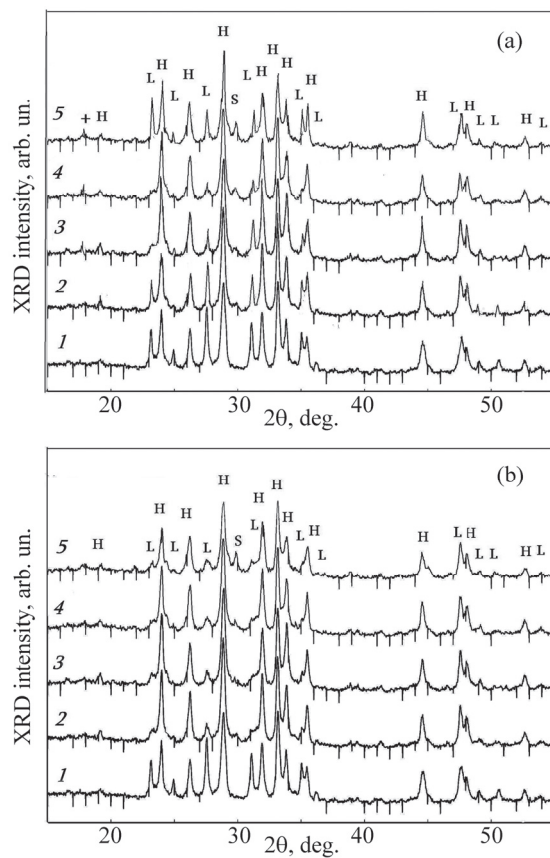


Рис.1. Дифрактограммы образцов $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_y(\text{BN})_x$ серий *A* – (a) и *B* – (b). 1 – $x = 0$, 2 – $x = 0.10$, 3 – $x = 0.15$, 4 – $x = 0.20$ и 5 – $x = 0.25$. H: Bi(Pb)-2223, L: Bi(Pb)-2212, S: Bi(Pb)-2201, +: Ca_2PbO_4 .

этой же серии при $x \geq 0.15$ виден малоинтенсивный пик примесной Ca_2PbO_4 фазы.

Оценка содержания Bi(Pb)-2223 фазы в синтезированных образцах была проведена с использованием формулы [22]:

$$V(2223)\% = \frac{\sum H}{\sum H + \sum L + \sum (\text{others})} \times 100,$$

где $\sum H$, $\sum L$ и $\sum (\text{others})$ представляют сумму интенсивностей наблюдаемых пиков высокотемпературной 2223 фазы, низкотемпературной 2212 и остальных примесных фаз, соответственно. На рис.2 приведена зависимость объемной доли Bi(Pb)-2223 фазы от концентрации BN.

Содержание Bi(Pb)-2223 фазы в стандартном образце составляет 60%. Допирование нитридом бора при $x = 0.20$ приводит к росту доли Bi(Pb)-2223 фазы до 76 и 82% в сериях *A* и *B*, соответственно. При дальнейшем увеличении концентрации добавки в обеих сериях наблюдается уменьшение объемной доли Bi(Pb)-2223. На рис.3 представлены температурные зависимости удельного

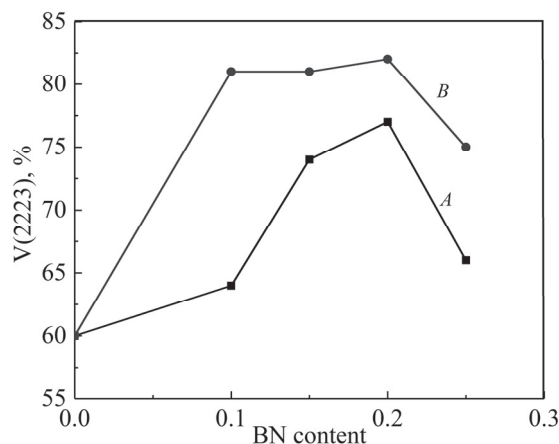


Рис.2. Объемная доля Bi(Pb)-2223 фазы в зависимости от содержания BN в образцах $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_y(\text{BN})_x$ серий *A* и *B*.

сопротивления образцов серий *A* и *B*. Все образцы характеризуются металлическим типом проводимости выше начала сверхпроводящего перехода $T_c(\text{on})$. Температура нулевого сопротивления, $T_c(\text{off})$, стандартного образца *R* равна 104.5 К. Для образцов серии *A* в интервале содержания допанта $x = 0.10\text{--}0.20$ значение $T_c(\text{off})$ практически не меняется и составляет 102 К. Дальнейшее увеличение концентрации BN до $x = 0.25$ приводит к снижению температуры нулевого сопротивления до 99 К.

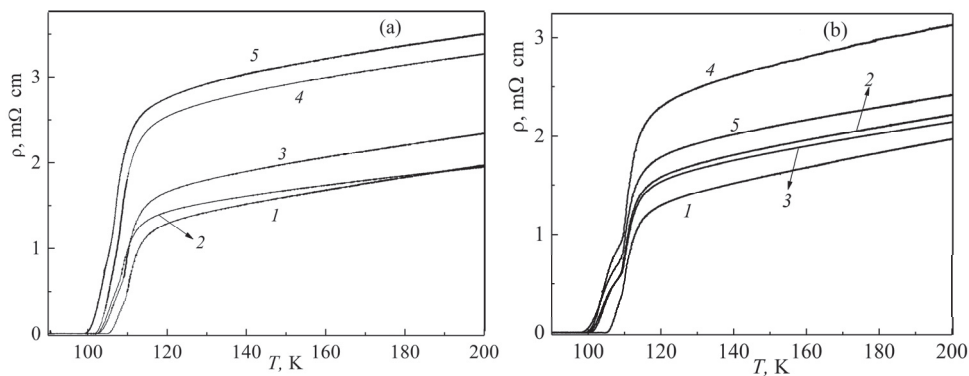


Рис.3. Температурная зависимость удельного сопротивления образцов $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_y(\text{BN})_x$ серий *A* – (a) и *B* – (b). 1 – $x = 0$, 2 – $x = 0.10$, 3 – $x = 0.15$, 4 – $x = 0.20$ и 5 – $x = 0.25$.

В отличие от серии *A*, допированные образцы серии *B* характеризуются явно выраженным двухступенчатым сверхпроводящим переходом, что свидетельствует об ухудшении качества межзеренных контактов в результате добавки подвергнутого высокоэнергетичному измельчению допанта. Значение $T_c(\text{off})$ образцов серии *B* монотонно уменьшается с ростом концентрации добавки BN и составляет 97.5 К при $x = 0.25$.

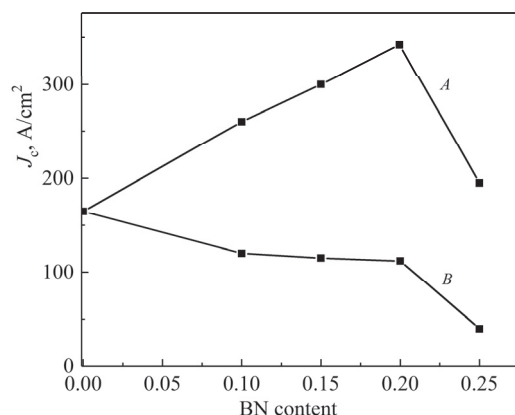


Рис.4. Зависимость плотности критического тока от содержания BN в образцах $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_y(\text{BN})_x$ серий *A* и *B*.

На рис.4. приведены зависимости плотности критического тока, J_c , от содержания BN в исследуемых образцах. Добавка BN в прекурсор $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ на начальном этапе синтеза приводит к резкому повышению J_c . Плотность критического тока для недопированного образца равна 165 A/cm^2 . J_c повышается с увеличением содержания BN в образцах серии *A* и при $x = 0.20$ достигает значения 342 A/cm^2 . Дальнейшее увеличение концентрации допанта до $x = 0.25$ приводит к уменьшению плотности критического тока в результате роста содержания примесных 2212 и 2201 фаз, наблюдаемого на дифрактограмме образца A4. Допирование Bi(Pb)-2223 перед таблетированием образцов серии *B* приводит к уменьшению J_c во всем изученном интервале содержания BN, особенно резко при $x = 0.25$. Этот результат согласуется с возникновением четко выраженного двухступенчатого сверхпроводящего перехода в образцах этой серии (рис.3). На рис.5 представлена зависимость плотности синтезированных

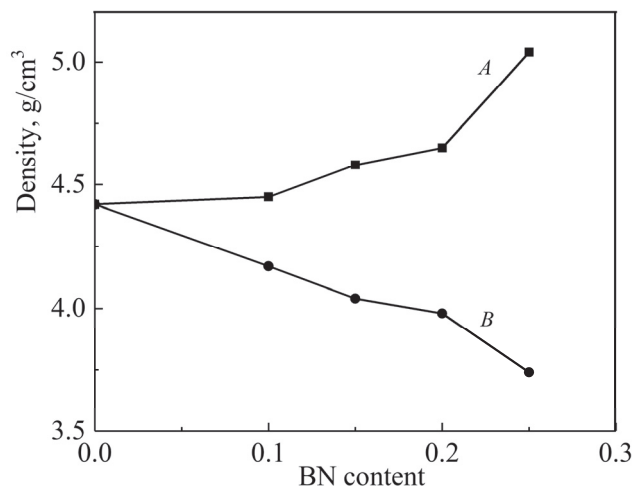


Рис.5. Зависимость плотности образцов $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_y(\text{BN})_x$ серий *A* и *B* от содержания BN.

образцов от содержания добавки BN. В серии *A* допирование приводит к монотонному увеличению плотности образцов (от 4.42 г/см³ для образца R до 5.04 г/см³ для образца A4 с содержанием допанта $x = 0.25$), что способствует увеличению плотности криттока в этой серии. Введение добавки перед таблетированием, напротив, приводит к резкому уменьшению плотности, которая для образца B4 составляет 3.74 г/см³, т.е. плотность при $x = 0.25$ уменьшается на 26% по сравнению с недопированным образцом. Увеличение пористости образцов серии *B* с ростом концентрации допанта способствует деградации J_c .

3.2. Сканирующая электронная микроскопия (SEM)

Плотность транспортного критического тока зависит как от плотности сверхпроводящего материала, так и от степени текстурирования [27]. Исследования микроструктуры образцов на электронном микроскопе проводились при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе электронного зонда $10 \div 100$ пА в вакууме 5×10^{-5} торр. Образцы устанавливались внутри вакуумной камеры микроскопа на алюминиевом держателе. Дополнительной очистки или металлизации образцов не производилось. Были получены изображения поверхности образцов во вторичных электронах с увеличением $1000 \times \div 30000 \times$. На рис.6 приведены микрофотографии поверхности порошка BN, подвергнутого высокоэнергетичному

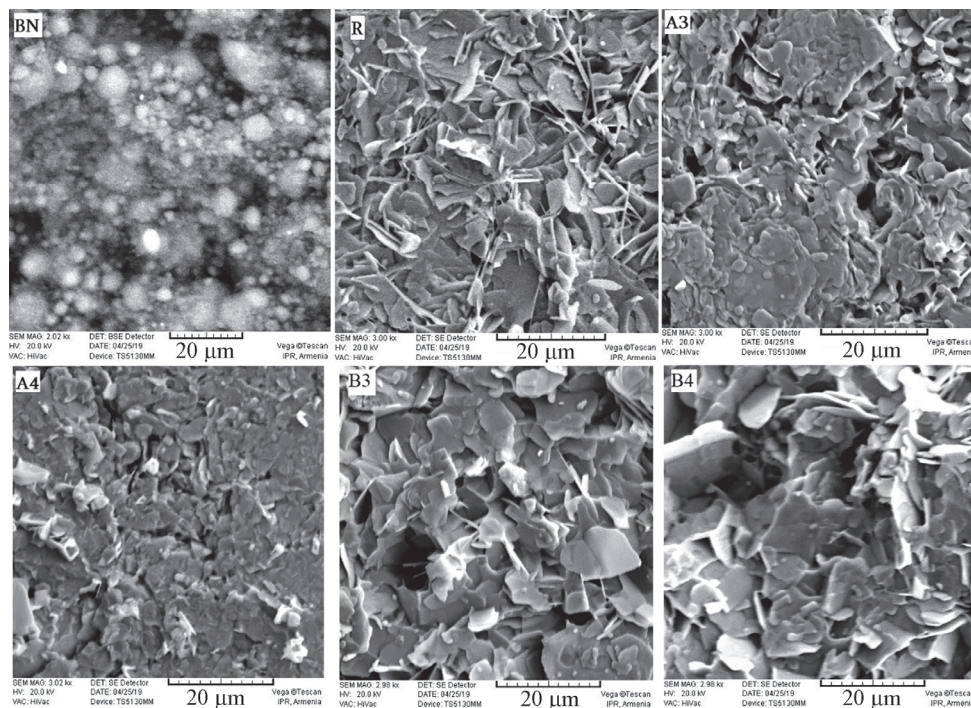


Рис.6. Микрофотографии подвергнутого высокоэнергетичному помолу порошка BN, контрольного образца (R) и образцов двух серий A3, A4 и B3, B4.

помолу в шаровой мельнице с увеличением 2000×, контрольного образца и образцов двух серий А3, А4 и В3, В4 с увеличением 3000×.

Как видно из рис.6, в результате высокоэнергетичного помола в порошке нитрида бора образуются агломераты микронных и субмикронных размеров. В контрольном образце R наблюдаются как игольчатые, так и пластинчатые кристаллиты, характерные для Bi-2212 и Bi-2223 фаз, соответственно [28]. Допированные образцы Bi(Pb)-2223 состоят в основном из пластинчатых кристаллитов с размерами 5÷15 мкм. Заметны мелкие включения гранул сферической формы диаметром ~0.2÷1 мкм. Наблюдается ощутимое отличие образцов серии А от образцов серии В. При примерно одинаковой форме гранул, у образцов серии А уровень разориентации зерен гораздо меньше по сравнению с образцами серии В и кристаллиты имеют преимущественную ориентацию параллельно плоской поверхности таблеток. С увеличением количества добавки BN до $x = 0.25$ в образце В4 явно наблюдается одновременное увеличение средней разориентации кристаллитов и степени пористости.

3.3. Энергодисперсионный рентгеновский микроанализ (EDX)

Энергодисперсионный рентгеновский микроанализ образцов проводился на участках поверхности площадью порядка 40×40 мкм² при ускоряющем напряжении 20 кВ. Статистическая ошибка определения содержания элементов Bi, Pb, Sr, Ca, Cu и O в образцах составляла соответственно 0.18, 0.19, 0.24, 0.26, 0.39 и 1.54 ат%. Для определения однородности состава некоторые образцы исследовались на различных участках поверхности. Результаты исследований представлены в таблице, где приведены номер образца и содержание элементов в атомных процентах. В таблице приведены также химические формулы, составленные на основе допущения, что обнаруженному в образце суммарному количеству атомов висмута и свинца в химической формуле соответствует число 2.

Как видно из данных таблицы, состав контрольного образца R довольно однородный. В двух анализах концентрация кислорода отличается на тысячные атомных процентов, висмута на 0.1 ат%, тогда как статистическая ошибка для висмута почти в два раза больше. Не превышают статистическую ошибку также различия концентраций остальных элементов за исключением кальция. Можно утверждать, что контрольный образец имеет однородный состав. Подобная картина наблюдается и для образцов А1, А2, В3 на которых анализ состава проводился в двух областях и В4 – в трех. Приходим к заключению, что использованная технология позволяет получать однородные по составу керамические образцы обеих серий.

Перейдем к сравнению составов различных образцов. Из данных таблицы по концентрации кислорода следует, что максимальное содержание 52.56 ат%

Табл. Результаты рентгеновского микроанализа образцов

Номер образца	Атомный процент						Химическая формула
	Bi	Pb	Sr	Ca	Cu	O	
R	10.22	1.12	10.62	9.59	15.89	52.56	Bi _{1.80} Pb _{0.20} Sr _{1.87} Ca _{1.69} Cu _{2.80} O _{9.27}
	10.12	0.97	10.21	10.73	15.44	52.53	Bi _{1.83} Pb _{0.17} Sr _{1.84} Ca _{1.94} Cu _{2.78} O _{9.47}
A1	9.49	1.46	9.89	10.12	16.66	52.37	Bi _{1.73} Pb _{0.27} Sr _{1.81} Ca _{1.85} Cu _{3.04} O _{9.57}
	9.75	1.42	9.89	10.26	16.25	52.44	Bi _{1.75} Pb _{0.25} Sr _{1.77} Ca _{1.84} Cu _{2.91} O _{9.39}
A2	9.91	1.26	9.44	10.66	16.26	52.48	Bi _{1.77} Pb _{0.23} Sr _{1.69} Ca _{1.91} Cu _{2.91} O _{9.40}
	9.60	1.37	9.56	10.87	16.19	52.40	Bi _{1.75} Pb _{0.25} Sr _{1.74} Ca _{1.98} Cu _{2.95} O _{9.55}
A3	9.38	1.31	9.18	11.00	16.79	52.34	Bi _{1.75} Pb _{0.25} Sr _{1.72} Ca _{2.06} Cu _{3.14} O _{9.79}
A4	10.09	0.78	11.11	10.99	14.51	52.52	Bi _{1.86} Pb _{0.14} Sr _{2.04} Ca _{2.03} Cu _{2.67} O _{9.66}
B1	9.48	1.60	10.08	10.04	16.43	52.37	Bi _{1.71} Pb _{0.29} Sr _{1.82} Ca _{1.81} Cu _{2.97} O _{9.45}
B2	9.32	1.43	9.87	10.74	16.30	52.33	Bi _{1.73} Pb _{0.27} Sr _{1.84} Ca _{2.00} Cu _{3.03} O _{9.74}
B3	9.32	1.54	9.15	10.92	16.74	52.33	Bi _{1.72} Pb _{0.28} Sr _{1.69} Ca _{2.01} Cu _{3.08} O _{9.64}
	9.84	1.31	9.29	10.72	16.38	52.46	Bi _{1.77} Pb _{0.23} Sr _{1.67} Ca _{1.92} Cu _{2.94} O _{9.41}
B4	9.24	1.27	9.88	10.14	17.17	52.31	Bi _{1.76} Pb _{0.24} Sr _{1.88} Ca _{1.93} Cu _{3.27} O _{9.95}
	9.07	1.21	9.95	10.18	17.32	52.27	Bi _{1.76} Pb _{0.24} Sr _{1.94} Ca _{1.98} Cu _{3.37} O _{10.17}
	8.97	1.45	9.77	9.87	17.71	52.24	Bi _{1.72} Pb _{0.28} Sr _{1.88} Ca _{1.89} Cu _{3.40} O _{10.03}

имеет контрольный R образец, а минимальное содержание 52.24 ат% образец B4, т.е. образец с максимальным содержанием добавки BN. Однако эти две цифры отличаются незначительно, и это отличие значительно меньше ошибки. Можно предположить, что одинаковое содержание кислорода в образцах указывает на одинаковый валентный состав катионов с переменной валентностью.

В висмутовых сверхпроводниках сверхпроводящие свойства определяются фазовым составом, а фазы отличаются количеством слоев меди в элементарной ячейке. В этом плане интересно сравнить концентрацию меди в образцах. Это удобно делать с использованием числа атомов меди в рассчитанных химических формулах. На рис.7 приведены данные для контрольного образца и

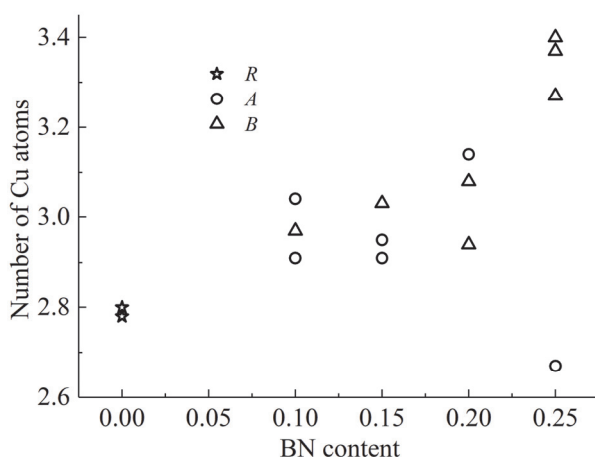


Рис.7. Число атомов меди в химической формуле образцов R, а также A и B с различным количеством добавки BN.

образцов обеих синтезированных серий.

Как видно из рисунка, близкие к стехиометрическому значению 3 количество атомов меди имеют образцы со средним содержанием добавки BN ($x = 0.10, 0.15, 0.20$). Можно предположить, что именно эти образцы должны иметь высокие сверхпроводящие свойства. В образцах с большим содержанием добавки BN ($x = 0.25$) содержание Cu значительно меньше стехиометрического в серии *A*, и больше стехиометрического в серии *B*. Трудно допустить, что эти образцы будут иметь высокие сверхпроводящие свойства.

4. Заключение

Исследованы особенности фазообразования, плотность критического транспортного тока и микроструктура двух серий керамических образцов $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_7[\text{BN}]_x$ ($x = 0-0.25$) с добавкой гексагонального нитрида бора ручного помола и подвергнутой высокоэнергетичному размолу в планетарной мельнице. Добавка BN ускоряет формирование высокотемпературной фазы в образцах обеих серий. Оптимальное допирование нитридом бора ручного помола прекурсора Bi(Pb)-2223 до начала термообработки приводит к увеличению критической плотности транспортного тока в образцах серии *A* примерно в 2 раза по сравнению с контрольным образцом. Однако добавка в Bi(Pb)-2223 подвергнутого высокоэнергетичному размолу допанта на финальной стадии синтеза (перед таблетированием образцов серии *B*) вызывает уменьшение J_c , что обусловлено заметным снижением плотности образцов и увеличением степени разориентации кристаллитов при повышении уровня допирования.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Национального Научного Фонда Грузии им. Шота Руставели в рамках проекта DI-18-479/ Development of advanced bismuth-based superconducting materials via doping and high-energy ball-milling.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. J.G. Bednorz, K.A. Muller. Z. Phys. B, **64**, 189 (1986).
2. M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang, C. W. Chu. Phys. Rev. Lett., **58**, 908 (1987).
3. Z.Z. Sheng, A.M. Hermann. Nature (London), **332**, 55 (1988).
4. Z. Sheng, A. Hermann. Nature, **332**, 138 (1988).
5. H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, T. Asano. Jpn. J. Appl. Phys., **27**, L209 (1988).
6. R.M. Hazen, C.T. Prewitt, R.J. Angel, N.L. Ross, L.W. Finger, C.G. Hadidiacos,

- D.R. Veblen, P.J. Heaney, P.H. Hor, R.L. Meng, Y.Y. Sun, Y.Q. Wang, Y.Y. Xue, Z.J. Huang, L. Gao, J. Bechtold, C.W. Chu. *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 1174 (1988).
7. P.B. Abramyan, A.M. Gulyan, A.S. Kuzanyan, A.G. Petrosyan, M.L. Ter-Mikaelyan, G.O. Shirinyan. *JETP Lett.*, **46** suppl., 188 (1987).
8. P.B. Abramyan, S.G. Gevorgyan, A.S. Kuzanyan, E.N. Melik-Karamova, T.M. Paronyan, S.S. Terzyan. *Progress in HTS superconductivity*, World Scientific, **22**, 225 (1990).
9. P.B. Abramyan, A.S. Kuzanyan, T.M. Paronyan, S.S. Terzyan, A.M. Gulian. *Progress in HTS superconductivity*, World Scientific, **22**, 216 (1990).
10. A.S. Kuzanyan, T.M. Paronyan. *Sov. J. Low Temp. Phys.*, **17**(9), 561 (1991).
11. A.R. Harutunyan, L.S. Grigoryan, A.S. Kuzanyan, A.A. Kuznecov, A.A. Terentiev, M. Baron, G. Jasielek, M. Szymczak, J. Baszynski. *Mod. Phys. Lett. B*, **5**(21), 1447 (1991).
12. A.S. Kuzanyan. *J. Contemp. Phys. (Armenian Ac. Sci.)*, **31**(5), 20 (1996).
13. V.V. Jgamadze, R.G. Kokhraidze, N.G. Margiani, A.N. Mestvirishvili, S.V. Odenov, N.A. Papunashvili, G.A. Tsintsadze, G.A. Shurgaia. *Low Temp. Phys.*, **29**, 1036 (2003).
14. V.V. Zhgamadze, N.G. Margiani, I.A. Mzhavanadze, N.G. Sabashvili, G.A. Tsintsadze, G.A. Shurgaya. *Low Temp. Phys.*, **30**, 937 (2004).
15. N.G. Margiani, S.K. Nikoghosyan, Z.A. Adamia, D.I. Dzanashvili, V.S. Kuzanyan, N.A. Papunashvili, I.G. Kvartskhava, A.G. Sarkisyan, V.V. Zhghamadze. *Int. J. Adv. App. Phys. Res.*, Special Issue 1, 1 (2016).
16. N.G. Margiani, G.A. Mumladze, Z.A. Adamia, A.S. Kuzanyan, V.V. Zhghamadze. *Physica C*, **548**, 86 (2018).
17. J.K.F. Yau, Y.L. Wong. *Physica C*, **339**, 79 (2000).
18. V. Garnier, I. Monot-Laffez, G. Desgardin. *Physica C*, **349**, 103 (2001).
19. W. Abdeen, S. Marahba, R. Awad, A.I. Abou Aly, I.H. Ibrahim, M. Matar. *J. Advanc. Ceram.*, **5**, 54 (2016).
20. H. Faalah-Arani, S. Baghshani, A. Sedghi, D. Stornaiuolo, F. Tafuri, D. Massarotti, N. Riahi-Noori. *Ceramics International*, **44**, 5209 (2018).
21. S.F. Oboudi. *J. Supercond. Nov. Magn.*, **30**, 1473 (2017).
22. A. Aftabi, M. Mozaffari. *J. Supercond. Nov. Magn.*, **28**, 2337 (2015).
23. B. Cevizci, O. Bilgili, K. Kosabas. *J. Materials Science Materials in Electronics*, **27**, 13171 (2016).
24. M. Tepe, F. Baytosun. *J. Supercond. Nov. Magn.*, **30**, 3565 (2017).
25. S.F. Oboudi, M.Q. Mustafa. *Advances in Nanoparticles*, **5**, 75 (2016).
26. N.G. Margiani, G.A. Mumladze, Z.A. Adamia, N.A. Papunashvili, D.I. Dzanashvili. *J. Supercond. Nov. Magn.*, **27**, 397 (2014).
27. A. Polasek, L.A. Saléh, H.A. Borges, E.N. Hering, B. Marinkovic, F.C.R. Assunção, E.T. Serra, G. S. Oliveira. *Mater. Res.*, **8**, 391 (2005).
28. T.H. Duc, N.K. Man, D. Thi. *Vietnam Journal of Science and Technology*, **56**, 41 (2018).

ԲՈՐԻ ՆԻՏՐԻԴԻ ՀԱՎԵԼՈՒՅԹԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ Bi(Pb)-2223
ԳԵՐՀԱՂՈՐԴԻ ՓՈԻԼԱԳՈՅԱՑՄԱՆ ԵՎ ՏՐԱՆՍՊՈՐՏԱՅԻՆ
ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ

Ա.Ս. ԿՈՒԶԱՆՅԱՆ, Ն.Գ. ՄԱՐԳԻԱՆԻ, Գ.Ա. ՄՈՒՄԼԱԶԵ,
Ի.Գ. ԿՎԱՐՏԽԱՎԱ, Գ.Ռ. ԲԱԴԱԼՅԱՆ, Վ.Վ. ԺԳԱՄԱԶԵ

Bi(Pb)-2223 բարձրջերմաստիճանային գորհադորդչում տարբեր հավելումների ներմուծումը, որոնք կարող են հանդիսանալ պինինգի կենտրոններ և/կամ արագացնել գերհաղորդիչ փուլի զոյացումը, հանդիսանում է արդյունավետ միջոց բարձր բնութագրերով Bi(Pb)-2223 նմուշներ ստանալու համար: Այս աշխատանքում ուսումնասիրված է հեքսագոնալ բորի նիտրիդի (h-BN) հավելումի ազդեցությունը Bi(Pb)-2223 խեցե նմուշների փուլազոյացման և կրիտիկական հոսանքի խտության վրա: Պինդփուլային եղանակով սինթեզվել են նմուշներ $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y[\text{BN}]_x$, $x = 0 \div 0.25$ ելքային բաղադրությամբ: Կիրառվել են հավելումի ներմուծման երկու տարբեր եղանակներ՝ ձեռքով մշակված BN փոշու ներմուծումը սինթեզման նախնական փուլում և գնդային մամլիչում բարձր էներգետիկ մամլման ենթարկված BN փոշու ավելացումը մինչև հաբավորումը: Ստացված նմուշների փուլային կազմը հետազոտվել է ռենտգենյան դիֆրակցիայի եղանակով: Նմուշների միկրոկառուցվածքը և տարրային բաղադրությունը հետազոտվել են տեսածրող էլեկտրոնային մանրադիտակի և ռենտգենյան միկրովերլուծության միջոցով: Տեսակարար դիմադրության և կրիտիկական հոսանքի խտության չափումները կատարվել են ստանդարտ քառահպակ եղանակով: Ստացված արդյունքները ցույց են տալիս, որ բորի նիտրիդը Bi(Pb)-2223 փուլազոյացման արագացման և կրիտիկական հոսանքի խտության մեծացման համար համապատասխան հավելում է հանդիսանում:

IMPACT OF BORON NITRIDE ADDITIVE ON THE PHASE FORMATION
AND TRANSPORT PROPERTIES OF Bi(Pb)-2223 SUPERCONDUCTOR

A.S. KUZANYAN, N.G. MARGIANI, G.A. MUMLADZE,
I.G. KVARTSKHAVA, G.R. BADALYAN, V.V. ZHGHAMADZE

Doping of Bi(Pb)-2223 high-temperature superconductor (HTS) by various additives that can act as the effective pinning centers and/or accelerate superconducting phase formation, is an efficient tool to prepare Bi(Pb)-2223 materials with enhanced characteristics. In this paper, the influence of hexagonal boron nitride (h-BN) additive on the phase formation and transport critical current density of Bi(Pb)-2223 ceramic samples has been studied. Samples with nominal composition $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y[\text{BN}]_x$, $x = 0 \div 0.25$ were prepared by the solid state reaction technique. Two different doping methods have been used: incorporation of manually grinded BN at the initial stage of synthesis and addition of high energy ball milled BN into the material before pelletizing. Phase evolution of prepared materials was analyzed by X-ray diffraction (XRD). The microstructure and elemental composition of samples were examined by scanning electron microscope (SEM) equipped with X-ray microanalyzer. Resistivity and critical current density measurements were performed by a standard four-probe method. The obtained results indicate that boron nitride is a suitable additive for enhancing the formation rate and transport critical current density of Bi(Pb)-2223.

РЕНТГЕНОВСКАЯ ФРЕНЕЛЕВСКАЯ ОСЕВАЯ ГОЛОГРАФИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТРЕХБЛОЧНОГО ИНТЕРФЕРОМЕТРА ИЗ ФРЕНЕЛЕВСКИХ ЗОННЫХ ПЛАСТИН

Л.А. АРУТЮНЯН*, М.К. БАЛЯН

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

*e-mail: levhar@ysu.am

(Поступила в редакцию 23 апреля 2020 г.)

Предложена схема реализации френелевской осевой голографии для области жесткого рентгеновского излучения. Схема основана на трехблочном интерферометре из френелевских зонных пластин. В качестве тестового объекта для численного моделирования, рассмотрен трафарет, с напечатанным на ней текстом «X-RAY OPTICS». Хотя качество восстановленного изображения ограничено, что следовало ожидать при осевой голографии, оно вполне достаточно для четкого отображения указанного текста.

1. Введение

В области рентгеновского излучения предложены различные голографические схемы: голография Фраунгофера [1–3], голография Габора и Фурье [4–9]. В работе [10] предложена схема рентгеновской Фурье голографии, основанной на системе из двух зонных пластин. Предложены также схемы динамически-дифракционной рентгеновской голографии [11–18].

В работах [19, 20] предложен интерферометр, основанный на трех френелевских зонных пластинах (ФЗП), и работающий в режиме деления амплитуды. В работе [21] была предложена голографическая схема Фурье с использованием первых двух блоков этого интерферометра.

Целью настоящей работы является реализация френелевской осевой голографии в области жесткого рентгеновского излучения. Для записи голограммы используется вышеотмеченный трехблочный интерферометр, а восстановление изображения осуществляется численным способом.

2. Схема устройства для записи голограммы

Схематическая картина предлагаемой экспериментальной установки для записи голограммы представлена на рис.1. Она основана на интерферометре из трех ФЗП с общей оптической осью и удаленных друг от друга на двойное

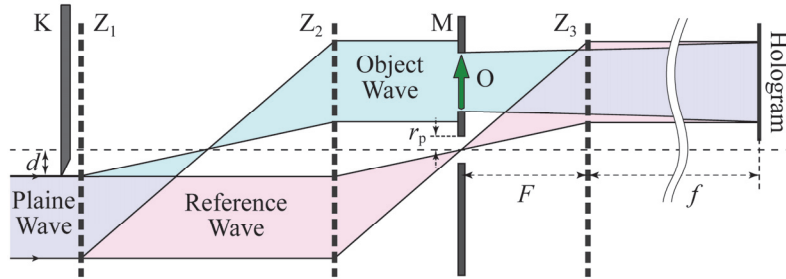


Рис.1. Схематическая картина устройства для записи голограммы. Z_1 , Z_2 , Z_3 – ФЗП, K – нож, M – маска на объектной плоскости, O – тестируемый объект, F – фокусное расстояние первого порядка дифракции ФЗП, d – расстояние края ножа от оптической оси, r_p – радиус отверстия на маске, f – расстояние голограммы от третьей ФЗП.

фокусное расстояние. На интерферометре падает плоская волна, параллельно оптической оси, а голограмма записывается после третьего блока, на расстоянии в несколько раз превышающей фокусное расстояние ФЗП. В качестве объектной волны рассматривается волновой пакет, дифрагированный в первом порядке на первом и втором ФЗП, и в нулевом порядке (т.е. проходящий) – на третьем. В качестве опорной волны – волновой пакет, дифрагированный в нулевом порядке на первом, и в первом порядке на втором и третьем ФЗП. Объектная плоскость совпадает с задней фокальной плоскостью второго ФЗП.

Являясь дифракционной решеткой, ФЗП обладают разными порядками дифракции. С учетом только 0, +1 и –1 порядков дифракций в интерферометре формируются 27 каналов распространения излучения. Блокировка 25 «нежелательных» каналов, а также пространственное разделение объектного и опорного волновых пакетов в объектной плоскости осуществляются ножом, расположенного непосредственно после первого ФЗП, и маской в объектной плоскости. Последнее из себя представляет непрозрачный экран, с окном для тестируемого объекта и маленьким отверстием для опорной волны с центром на оптической оси. В приближении геометрической оптики, построением хода лучей можно показать, что указанные 25 каналов распространения не пересекаются с голограммой, при выполнении условий

$$\begin{cases} f > \max(5/3, R/d - 1)F, \\ r_p < d, \end{cases} \quad (1)$$

где f – расстояние между третьей ФЗП и голограммой, F и R – фокальное расстояние и радиус ФЗП, соответственно, d – расстояние края ножа от оптической оси, r_p – радиус отверстия на маске.

3. Аналитическое рассмотрение

Для аналитического рассмотрения вопроса достаточно предположить, что объектная волна образуется прохождением через объект плоской волны, а опорный пучок является плоской волной. Соответствующая упрощенная схема показана на рис.2.

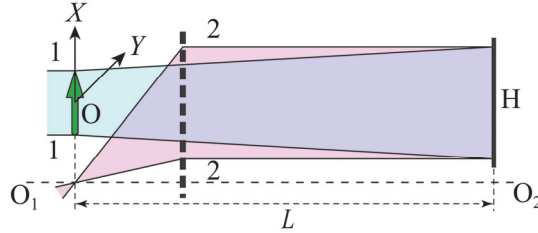


Рис.2. Упрощенная схема записи голограммы. О – тестируемый объект, Н – голограмма, 1 – объектная волна, 2 – опорная волна, O_1O_2 – оптическая ось интерферометра, X и Y – координаты в объектной плоскости.

Амплитуду волны в плоскости голограммы можно представить в виде

$$E_{\text{hol}} = E_{\text{ref}} + E_{\text{obj}}, \quad (2)$$

а соответствующую интенсивность в виде

$$I_{\text{hol}} = |E_{\text{hol}}|^2 = |E_{\text{ref}}|^2 + E_{\text{ref}} E_{\text{obj}}^* + E_{\text{ref}}^* E_{\text{obj}} + |E_{\text{obj}}|^2 = \sum_{i=1}^4 I_{\text{hol}i}, \quad (3)$$

где E_{ref} – опорная волна, а E_{obj} – объектная волна. Обе волны распространяются вдоль оптической оси. Регистрированная интенсивность есть, осевая френелевская голограмма объекта. Объектную волну в параболическом приближении можно представить в виде

$$E_{\text{obj}} = -i \frac{kr\sqrt{t}}{2\pi L} \int_{-a}^a \int_{-a}^a T(X', Y') \exp \left[\frac{ik}{2L} [(X - X')^2 + (Y - Y')^2] \right] dX' dY', \quad (4)$$

где $T(X, Y)$ – комплексный амплитудный коэффициент пропускания объекта, $2a$ – размер объекта, k – волновое число, $L = F + f$ – расстояние от объекта до голограммы. Интегрирование производится по поверхности объекта. Опорную волну, в рамках сделанных предположений, можно представить в виде

$$E_{\text{ref}} = r\sqrt{t}. \quad (5)$$

Здесь r и t , соответственно, коэффициенты дифракции первого и нулевого порядка на ФЗП.

Численное восстановление изображения сводится к моделированию дифракции падающей на голограмму плоской волны, на расстояние L . Аналитически это можно описать умножением функции распределения интенсивности на голограмме (3) с функцией

$$-\frac{ik}{2\pi L} \exp \left[ik \frac{(X_p - X)^2 + (Y_p - Y)^2}{2L} \right] \quad (6)$$

и последующим интегрированием по поверхности голограммы по координатам X и Y (точно так же, как и в оптике видимого диапазона излучения [22]). Здесь X_p и Y_p координаты точки наблюдения на восстановленном изображении. Обозначим амплитуды восстановленных волн через $E_{\text{rec}i}$, где i меняется от 1 до 4, соответственно четырем членам в выражении (3). При интегрировании пока будем предполагать, что размеры голограммы бесконечны, влияние конечных размеров голограммы будет рассмотрено в следующем разделе. В этом случае, в процессе интегрирования во втором члене в (3), получается дельта-функция Дирака, что позволяет вынести функции из-под знака интеграла по X' , Y' во внутреннем интеграле и получить сфокусированное изображение объекта. Не приводя здесь подробности вычислений, так как они приводятся к хорошо известным табличным интегралам, приведем лишь результаты:

$$\begin{aligned} E_{\text{rec}1} &= r^2 t, \\ E_{\text{rec}2} &= r^2 t T^*(X_p, Y_p), \\ E_{\text{rec}3} &= r^2 t \left(\frac{-ik}{4\pi L} \right) \int_{-a}^a \int_{-a}^a T(X', Y') \exp \left[ik \frac{(X_p - X')^2 + (Y_p - Y')^2}{4L} \right] dX' dY', \\ E_{\text{rec}4} &= r^2 t \left(\frac{k}{2\pi L} \right)^2 \int_{-a}^a \int_{-a}^a \int_{-a}^a \int_{-a}^a T(X', Y') T^*(X'', Y'') \\ &\quad \times \exp \left[-ik \frac{(X_p - X'')(X' - X'') + (Y_p - Y'')(Y' - Y'')}{L} \right] dX' dY' dX'' dY''. \end{aligned} \quad (7)$$

Проанализируем каждый из восстановленных членов. Первый член из себя представляет восстановленную опорную волну; второй член – восстановленное сфокусированное изображение объекта; третий член – волновой пакет, распространяющийся от мнимого изображения объекта, расположенного слева от голограммы на расстоянии L , и проходящий расстояние $2L$ до точки наблюдения. Наконец четвертый член – так называемый интермодуляционный (или автокорреляционный) член. В результате получается сфокусированное изображение объекта, на фоне указанных трех пакетов. Это обстоятельство, в частности интерференционные явления между налагаемыми пакетами, ухудшает качество изображения. Эти трудности в оптике видимого диапазона излучения были преодолены созданием внеосевых голографических схем, когда опорная и объектная волны составляют некоторый угол друг относительно друга, и, в результате, вышеуказанные пакеты не накладываются с сфокусированным изображением предмета [22].

4. Разрешающая способность

Разрешающая способность определяет наименьшее расстояние между двумя точками объекта, которые могут быть различимы на изображении. В предыдущем параграфе, при восстановлении изображения, мы интегрировали по поверхности голограммы, считая голограмму бесконечной. Вследствие этого получились дельта функции, а это означает, что бесконечная голограмма фокусирует точку объекта в точку изображения. Если же считать, что голограмма имеет конечные размеры H по двум направлениям OX и OY , то вместо дельта функций получится функция

$$f(X' - X_p, Y' - Y_p) = \frac{\sin \frac{k(X' - X_p)H}{2L}}{\frac{k(X' - X_p)H}{2L}} \frac{\sin \frac{k(Y' - Y_p)H}{2L}}{\frac{k(Y' - Y_p)H}{2L}}. \quad (8)$$

В результате, голограмма с конечными размерами фокусирует точку объекта не в точку на изображении, а в дифракционное пятно с конечным размером. Размер этого пятна определяет разрешающую способность схемы. Из (8) для размера дифракционного пятна получим

$$D = 2\lambda L / H. \quad (9)$$

Оценим требования, предъявляемые к разрешающей способности детектора голограммы, необходимого для регистрации всех, образованных на нем интерференционных полос, включая полосы с наименьшим периодом. Период интерференционных полос задается выражением $\lambda / \sin \varphi$, где φ – угол между интерферирующими пучками, которое в нашем случае – угол рассеяния объектной волны при дифракции на тестируемом объекте. Максимальное значение этого угла – $\varphi_{\max} \simeq R/L$, (считается, что размер голограммы H порядка радиуса ФЗП – R). Соответственно, для минимального периода образованных на голограмме интерференционных полос получим

$$D_{\text{hol}} \simeq \lambda L / R. \quad (10)$$

С учетом соотношений $R = \sqrt{\lambda F N}$ и $\Delta R_N = \sqrt{\lambda F} / (2\sqrt{N})$ (N – количество френелевских зон, ΔR_N – ширина последней зоны ФЗП), выражение (10) преобразится к виду

$$D_{\text{hol}} = 2\Delta R_N L / F. \quad (11)$$

Если разрешающая способность детектора голограммы меньше указанного значения, то интерференционные полосы на голограмме с большим углом интерференции не будут зарегистрированы. Это приведет к уменьшению «эффективных» размеров голограммы и, согласно (9), понижению разрешающей способности восстановленного изображения.

Интерферометр, использованный в предложенной схеме, работает в режиме деления амплитуды, с равными длинами траекторий в обоих каналах распространения излучения. Вследствие этого он не налагает жесткие требования к характеристикам когерентности исходного излучения. Однако, угловое смещение объектной волны при дифракции на тестируемом объекте приводит к поперечному смещению интерферирующих между собой лучей на входе интерферометра, на величину φL . Максимальное значение этого смещения определяет требование к радиусу пространственной когерентности:

$$\rho = \varphi_{\max} L \approx R, \quad (12)$$

при которой будут регистрированы все интерференционные полосы. Восстановление изображения возможна и при низкой когерентности исходного излучения, однако в этом случае часть интерференционных полос, соответствующих большим углам рассеяния, не будут регистрированы. Это, аналогично рассмотренному выше случаю детектора голограммы с низким пространственным разрешением, приведет к уменьшению «эффективных» размеров голограммы, и, соответственно, низкой разрешающей способности восстановленного изображения.

Угловое смещение лучей объектной волны при рассеянии на тестируемом объекте приводит и к разности длин траекторий интерферирующих между собой лучей. Грубая оценка этой разности приводит к

$$\Delta l \leq \frac{R^2}{F} \left(1 + \frac{F}{2L} \right) \approx \lambda N. \quad (13)$$

Соответствующее требование к монохроматичности

$$\Delta\lambda/\lambda \leq N^{-1}, \quad (14)$$

что достижимо даже для лабораторных источников с характеристическим излучением.

5. Численное моделирование записи голограммы и восстановление изображения

С целью оценки целесообразности применения представленной схемы френелевской осевой голографии, нами проведено численное моделирование записи голограммы, и дальнейшее восстановление изображения тестируемого объекта от голограммы. Численное моделирование дифракции рентгеновских лучей в вакууме основано на интегрировании уравнения Гельмгольца методом двумерного преобразования Фурье [23]. Объекты на пути рентгеновского излучения (тестируемый объект, ФЗП и т.д.) считаются плоскими и описываются комплексными амплитудными коэффициентами пропускания как функции от

двух перпендикулярных к оптической оси координат. В качестве тестового объекта рассматривается надпись «X-RAY OPTICS» светлыми (прозрачными) буквами на черном фоне (шрифт Arial). Длина волны рентгеновского излучения: $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ (характеристическое излучение $\text{CuK}\alpha$). Рассмотрены кремневые ФЗП с фокусным расстоянием $F = 20 \text{ см}$ и радиусом $R = 153 \text{ }\mu\text{м}$. Соответственно этим значениям, количество френелевских зон: 760, ширина последней зоны: $0.1 \text{ }\mu\text{м}$. Глубина рельефа зонной структуры выбрана $6.1 \text{ }\mu\text{м}$, что приводит к фазовому скачку на границах зон в 0.6π рад. Гол로그램 регистрируется на расстоянии $f = 4F = 80 \text{ см}$ от третьего ФЗП (соответственно расстояние объект–гологрмма: $L = F + f = 1 \text{ м}$). Расстояние края ножа от оптической оси: $d = 33.7 \text{ }\mu\text{м}$, радиус отверстия на маске в предметной плоскости: $r_p = 0.5d = 16.8 \text{ }\mu\text{м}$. Размер элементов изображения (пикселей) на детекторе голограммы выбрана $1 \text{ }\mu\text{м}$, что по порядку соответствует требованию (9).

Восстановление изображения предмета от записанной голограммы осуществляется стандартным образом: рассматривается дифракция падающей на голограмму плоской волны на расстоянии равном расстоянию от предмета до голограммы L .

На Рис. 3 представлены (а) голограмма и (b) восстановленное изображение предмета. Как видно из рисунка, надпись на изображении вполне разборчива. Что касается помех на изображении, то этого следовало ожидать при френелевской осевой голографии, когда с восстановленным изображением налагаются вышеотмеченные «фоновые» поля (см. (7)).

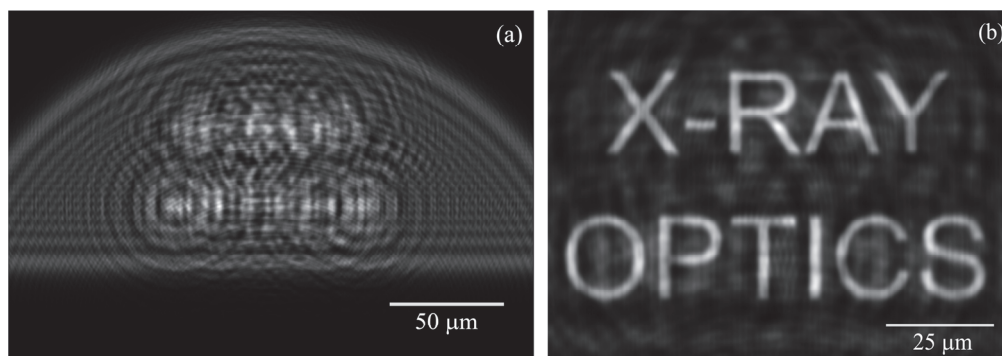


Рис.3. (а) Численно моделированная голограмма и (b) восстановленное от него изображение тестового объекта.

6. Заключение

Исследована возможность применения трехблочного интерферометра из ФЗП, работающего в режиме деления амплитуды, для реализации френелевской осевой голографии в области жесткого рентгеновского излучения. Для подавления множества каналов распространения излучения, возникающих в

интерферометре из-за наличия разных порядков дифракции на ФЗП, используется нож, расположенной на первом блоке и маска – на объектной плоскости интерферометра.

Оценены разрешающая способность метода, а также требования к детектору голограммы и когерентности исходного излучения. Отметим, что приведенные требования не категоричны, в том смысле, что восстановление изображения возможно и при несоблюдении указанных условий, однако, с малой разрешающей способностью.

В качестве тестового объекта при численном моделировании рассмотрена надпись текста ‘X-RAY OPTICS’. Хотя качество восстановленного изображения ограничено, чего и следовало ожидать при френелевской осевой голографии, оно вполне достаточно для разборчивого отображения указанной надписи на восстановленном изображении.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ: Авторы заявляют об отсутствии у них конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ: М.К. Балян: обзор литературы, разделы 1, 3 и часть раздела 4; Л.А. Арутюнян: разделы 2, 5 и часть раздела 4.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Snigirev, L. Snigireva, V. Kohn, S. Kuznetsov, I. Schelokov. *Rev. Sci. Instrum.*, **66**, 5486 (1995).
2. K.A. Nugent, T.E. Gureyev, D.F. Cookson, D. Paganin, Z. Barnea, *Phys. Rev. Letters*, **77**, 2961 (1996).
3. D.M. Paganin. *Coherent X-ray optics*, Oxford University Press, 2006.
4. I. McNulty, J. Kirz, C. Jacobsen, E.H. Anderson, M.R. Howells, D.P. Kern, *Science*, **256**, 1009 (1992).
5. W. Leitenberger, A.J. Snigirev. *J. Appl. Phys.*, **90**, 538 (2001).
6. N. Watanabe, H. Yokosuka, T. Ohgashi, H. Takano, A. Takeuchi, Y. Suzuki, S. Aoki. *J. Phys. IV France*, **104**, 551 (2003).
7. V. Aristov, A. Kuyumchyan, A. Souvorov, A. Isoyan, K. Trouni. *Microsystem Tech*, **11**, 26 (2004).
8. В.В. Аристов, А.В. Куюмчян, А.Ю. Суворов, Т. Ишикава, А.А. Исоян, К. Труни, Е. Саркисян. *Известия Российской академии наук. Серия физическая*, **69**, 220 (2005).
9. H. Iwamoto, N. Yagi. *J. Synchrotron Rad.*, **18**, 564 (2011).
10. N. Watanabe, H. Yokosuka, T. Ohigashi, H. Takano, A. Takeuchi, Y. Suzuki, S. Aoki. *AIP Conference Proceedings*, **705**, 1340 (2004).
11. А.М. Егиазарян, П.А. Безирганян. *Известия НАН РА, Физика*, **15**, 35 (1980).
12. A. Momose. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A*, **352**, 622 (1995).
13. А.М. Егиазарян. *Письма в ЖТФ*, **24**(10), 55 (1998).

14. **А.М. Егиазарян, К.Г. Труни, А.Р. Мкртчян**, Письма в ЖЭТФ, **68**, 681 (1998).
15. **M. Balyan**, J. Contemp. Phys. (Armenian Ac. Sci.), **51**, 79 (2016).
16. **M. Balyan**, J. Contemp. Phys. (Armenian Ac. Sci.), **51**, 289 (2016).
17. **M. Balyan**, J. Synchrotron Rad., **20**, 749 (2013).
18. **M. Balyan**, J. Contemp. Phys. (Armenian Ac. Sci.), **50**, 394 (2015).
19. **L.A. Haroutunyan**, J. Contemp. Phys. (Armenian Ac. Sci.), **50**, 292 (2015).
20. **L.A. Haroutunyan**, J. Contemp. Phys. (Armenian Ac. Sci.), **51**, 284 (2016).
21. **M. Balyan, L. Haroutunyan**, J. Synchrotron Rad., **25**, 241 (2018).
22. **Г. Колфилд**, Оптическая голография, том 1, Москва, «Мир», 1982.
23. **J. Goodman**, Introduction to Fourier Optics, New York: McGraw-Hill, 1996.

ՌԵՆՏԳԵՆԱՆ ՖՐԵՆԵԼՅԱՆ ԱՌԱՆՑՔԱՅԻՆ ՀՈԼՈԳՐԱՖԻԱ,
 ՖՐԵՆԵԼՅԱՆ ԳՈՏԻԱԿԱՆ ԹԻԹԵՂՆԵՐԻՑ ԿԱԶՄՎԱԾ
 ԵՌԱԲԼՈԿ ԻՆՏԵՐՖԵՐԱԶԱՓԻ ՕԳՏԱԳՈՐԾՄԱՄԲ

Լ.Ա. ՀԱՐՈՒՆՅԱՆ, Մ.Կ. ԲԱԼՅԱՆ

Առաջարկված է ֆրենելյան առանցքային հոլոգրաֆիայի իրականացման սխեմա, ճառագայթման ռենտգենյան տիրույթի համար: Սարքի հիմքում ընկած է ֆրենելյան գոտիական թիթեղներից բաղկացած եռաբլոկ իներֆերաչափ: Թվային մոդելավորման համար, որպես թեստային օբեկտ դիտարկված է տրաֆարետ, որի վրա տպված է ‘X-RAY OPTICS’ տեքստը: Չնայած վերականգնված պատկերի որակը սահմանափակ է, ինչը սպասելի էր առանցքային հոլոգրաֆիայի դեպքում, այն միանգամայն բավարար է նշված տեքստը հստակ արտապատկերելու համար:

X-RAY ON-AXIS FRESNEL HOLOGRAPHY USING THREE-BLOCK FRESNEL ZONE PLATE INTERFEROMETER

L.A. HAROUTUNYAN, M.K. BALYAN

An experimental setup for X-ray on-axis Fresnel holography is suggested. It is based on three-block Fresnel zone plate interferometer. As a test object, for numerical simulation, a stencil with the text ‘X-RAY OPTICS’ printed on it is considered. Although the quality of the reconstructed image is limited, which should be expected in case of on-axis holography, it is still good enough for clear imaging of the text mentioned.

ВЯЗКО-УПРУГАЯ МОДЕЛЬ РАУЗА И ДИФфуЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ХРОМАТИНА

В.А. СТЕПАНЯН¹, А.А. АЙРАПЕТЯН¹, Е.Ш. МАМАСАХЛИСОВ^{1*}

¹Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

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

(Поступила в редакцию 9 апреля 2020 г.)

Представлена динамическая модель полимерной цепи, учитывающая эффекты вязкоупругости в рамках модели стандартного линейного тела. Получено общее решение для уравнений движения компонент Фурье-Лапласа координат мономеров полимерной цепи. Проанализировано диффузионное поведение центра масс полимерной цепи для релаксационной динамики системы.

1. Введение

Ядро эукариотической клетки представляет собой активную среду, в которой АТФ-управляемые молекулярные машины действуют в сочетании с обычными тепловыми флуктуациями, создавая специфическую структуру, демонстрирующие при этом нетривиальные динамические свойства [1], которым посвящено множество работ [2–10]. При этом, динамика ядерного материала важна для функционирования клетки, поскольку хромосомная ДНК полностью перестраивается в процессе прохождения клетки через различные фазы ее жизненного цикла. Кроме того, в каждой из этих фаз динамическая перестройка хромосом по-видимому, вносит свой вклад в протекание таких биологических процессов, как транскрипция, репликация, рекомбинация и сегрегация. Отслеживание движения хромосомных локусов дает соответствующую информацию о физических процессах, вызывающих движение ДНК в комплексе с различными ассоциированными белками и РНК в конденсированной среде ядерной клетки [11–13]. Экспериментально показано, что геномные локусы не диффундируют свободно, а вместо этого совершают субдиффузионное движение, которое отличается от предсказываемого простыми моделями динамики полимеров [11]. В дополнение к наблюдаемой субдиффузионности траекторий отдельных локусов, коллективные движения хроматина являются когерентными за пределами хромосом, что говорит о том, что существует какая-то механическая связь между локусами удаленными друг от друга вдоль полимерной цепи, или даже принадлежащих к двум различным полимерным цепям [13, 14]. Среда, окружающая хромосомы также

считается вязкоупругой, что следует из измерения автокорреляционной функции флуоресцентно меченных локусов [12].

В этой статье мы предлагаем модель типа модели Рауза, включающую эффекты вязкоупругости. Данная модель представляет собой огрубленную модель полимерной цепи, включающую в себя эффекты локального внутреннего трения и гидродинамического трения о растворитель. Мы полагаем, что данная модель является перспективной для описания экспериментов, посвященных динамике хроматина.

2. Модель Рауза, состоящая из элементов стандартного линейного тела

С микроскопической точки зрения внутреннее трение в гибкоцепном полимере возникает из-за процессов перескока через барьеры внутреннего вращения [15–17] подобно тому, как вязкое трение в растворителе появляется из-за барьеров, которые преодолевают молекулы растворителя. Само понятие вязкоупругости означает, что упругая энергия при деформации (частично) рассеивается [18]. Для приближенного описания вязкоупругих свойств используется принцип суперпозиции Больцмана, который в данном контексте реализуется в виде моделей, состоящих из комбинаций упругих элементов (пружин) и вязких элементов. Одной из таких моделей, описывавших динамику полимерной цепи с учетом вязкоупругости является модель Рауза с внутренним трением, рассматриваемая, в частности, в [19]. Данная модель представляет собой шарики, соединенные пружинами, с константой упругости и параллельно соединенные вязкими элементами, как это показано на Рис. 1а. Фактически данная модель представляет собой полимерную цепь, построенную из моделей Кельвина-Фойгта [18] (см. Рис. 1б), здесь и далее, модели К-Ф. Модель К-Ф является одной из основных моделей вязкоупругости, которая не демонстрирует вязкого течения. Предлагаемая нами здесь модель представляет ранее неисследованный случай динамики

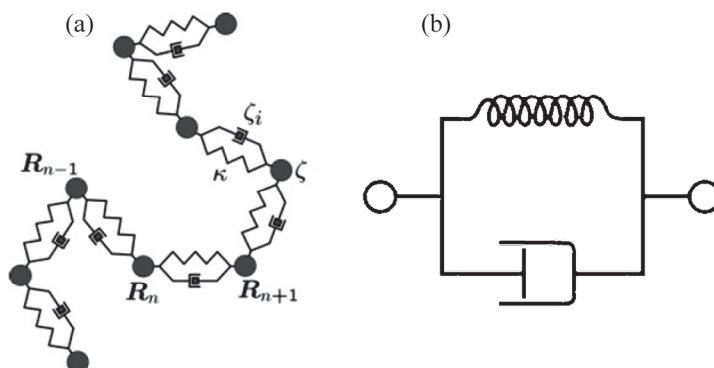


Рис.1. (а) Модель Рауза со внутренним трением. (б) Модель Кельвина – Фойгта.

полимерной цепи, состоящей из моделей стандартного линейного тела. Модель стандартного линейного тела складывается из параллельно расположенных модели Максвелла и пружины Гука: идущих последовательно друг за другом пружины и поршня, параллельных другой пружине (см. Рис.2).

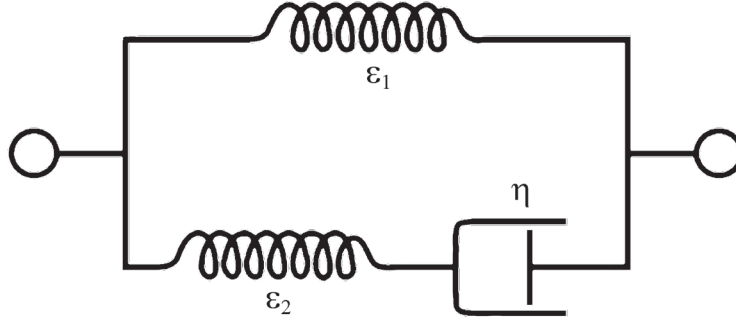


Рис.2. Модель стандартного линейного тела.

В континуальном приближении данная модель описывается системой дифференциальных уравнений вида

$$\begin{cases} \xi \partial_t R_n = F_n + f_n \\ F_n + \left(\frac{\eta}{\varepsilon_2} \right) \partial_t F_n = \left[\varepsilon_1 + \eta \left(1 + \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \right) \partial_t \right] \partial_n^2 R_n \end{cases}, \quad (1)$$

где R_n – координата n -го звена, f_n – случайная сила, описывающая тепловые флуктуации и действующая на n -е звено, а F_n – равнодействующая сил, действующих на n -е звено со стороны ближайших соседей по цепи. Здесь ξ – коэффициент вязкого трения звена в растворителе, η – коэффициент внутреннего трения, а ε_1 и ε_2 – соответствующие модули упругости (см. Рис.2). Введя обозначения

$$\frac{\eta}{\varepsilon_2} \equiv \alpha, \quad \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \equiv \beta, \quad (2)$$

получаем

$$\begin{cases} \xi \partial_t R_n = F_n + f_n \\ F_n + \alpha \partial_t F_n = \left[\varepsilon_1 + \eta(1 + \beta) \partial_t \right] \partial_n^2 R_n \end{cases}. \quad (3)$$

Вводя преобразование Фурье, с компонентами

$$\tilde{R}_p(t) = \frac{1}{N} \int_0^N dn \cos \frac{\pi p n}{N} R_n(t) \quad (p \geq 0), \text{ и с учетом граничных условий}$$

$$\partial_n R_n|_{n=0} = \partial_n R_n|_{n=N} = 0 \quad (4)$$

получаем $R_n(t) = \tilde{R}_0(t) + 2 \sum_{p \geq 1} \tilde{R}_p(t) \cos \frac{\pi p n}{N}$ и уравнения (3) преобразуются к

$$\left\{ \begin{array}{l} \xi \partial_t \tilde{R}_p(t) = \tilde{F}_p(t) + \tilde{f}_p(t) \\ \tilde{F}_p(t) + \alpha \partial_t \tilde{F}_p(t) = -\left(\frac{\pi p}{N}\right)^2 \left[\varepsilon_1 \tilde{R}_p(t) + \eta(1+\beta) \partial_t \tilde{R}_p(t) \right] \end{array} \right. \quad (5)$$

Используя преобразование Лапласа

$$\bar{f}(s) = \hat{\mathcal{L}}f(t) = \int_0^\infty dt e^{-st} f(t)$$

последнюю систему уравнения можно трансформировать как

$$\left\{ \begin{array}{l} \xi s \tilde{R}_p(s) = \tilde{F}_p(s) + \tilde{f}_p(s) + \xi \tilde{R}_p(0) \\ \tilde{F}_p(s) = -\left(\frac{\pi p}{N}\right)^2 \frac{\varepsilon_1 + \eta(1+\beta)s}{1+\alpha s} \tilde{R}_p(s) + \frac{\alpha \tilde{F}_p(0)}{1+\alpha s} + \left(\frac{\pi p}{N}\right)^2 \frac{\eta(1+\beta)}{1+\alpha s} \tilde{R}_p(0) \end{array} \right. \quad (6)$$

В результате, для образа Фурье–Лапласа координат мономеров цепи получаем

$$\begin{aligned} \tilde{R}_p(s) \left[\xi s + \left(\frac{\pi p}{N}\right)^2 \frac{\varepsilon_1 + \eta(1+\beta)s}{1+\alpha s} \right] = \\ \tilde{f}_p(s) + \xi \tilde{R}_p(0) + \frac{\alpha \tilde{F}_p(0) + (\pi p/N)^2 \eta(1+\beta) \tilde{R}_p(0)}{1+\alpha s}. \end{aligned} \quad (7)$$

Сосредоточимся теперь на движении центра масс полимерной цепи. Поскольку, $\tilde{R}_o(t) = N^{-1} \int_0^N dn R_n(t)$, то именно нулевая компонента Фурье $\tilde{R}_o(t)$ и описывает движение центра масса модели, описываемой уравнениями (1). Из уравнения (7) непосредственно следует

$$\tilde{R}_o(s) = \frac{\tilde{f}_o(s)}{\xi s} + \frac{\xi \tilde{R}_o(0)}{\xi s} + \left(\frac{\alpha}{\xi}\right) \frac{\tilde{F}_o(0)}{s(1+\alpha s)}. \quad (8)$$

После обратного преобразования Лапласа получаем уравнение для нулевой компоненты Фурье вида

$$\tilde{R}_o(t) = \hat{\mathcal{L}}^{-1}(\tilde{R}_o(s)) = \hat{\mathcal{L}}^{-1} \left[\frac{\tilde{f}_o(s)}{\xi s} \right] + \hat{\mathcal{L}}^{-1} \left[\frac{\tilde{R}_o(0)}{s} \right] + \left(\frac{\alpha}{\xi}\right) \hat{\mathcal{L}}^{-1} \left[\frac{\tilde{F}_o(0)}{s(1+\alpha s)} \right]. \quad (9)$$

Учитывая соотношения $\hat{\mathcal{L}}^{-1}\left(\frac{1}{s}\right) = 1$ и $\hat{\mathcal{L}}^{-1}\left(\frac{1}{s(1+\alpha s)}\right) = 1 - e^{-\frac{t}{\alpha}}$ в итоге по-

лучаем сдвиг центра масса полимерной цепи за время t

$$\tilde{R}_o(t) - \tilde{R}_o(0) = \left(\frac{\alpha}{\xi}\right) \tilde{F}_o(0) \left(1 - e^{-\frac{t}{\alpha}}\right) + \frac{1}{\xi} \hat{\mathcal{L}}^{-1} \left[\frac{\tilde{f}_o(s)}{\xi s} \right]. \quad (10)$$

Оценим теперь средний квадрат сдвига центра масс за время t

$$\begin{aligned} [\tilde{R}_0(t) - \tilde{R}_0(0)]^2 &= \left(\frac{\alpha}{\xi}\right)^2 \tilde{F}_o(0)^2 \left(1 - e^{-\frac{t}{\alpha}}\right)^2 \\ &+ 2\frac{\alpha}{\xi^2} \tilde{F}_o(0) \left(1 - e^{-\frac{t}{\alpha}}\right) \hat{\mathcal{L}}_t^{-1} \left[\frac{\tilde{f}_o}{s} \right] + \frac{1}{\xi^2} \left[\hat{\mathcal{L}}_t^{-1} \left[\frac{\tilde{f}_o(s)}{s} \right] \right]^2, \end{aligned} \quad (11)$$

где термодинамическое усреднение производится по всем реализациям теплового шума $f_n(t)$. Здесь и далее он предполагается, Гауссовым и дельта – коррелированным

$$f_n(t) = 0, \quad f_n^\alpha(t) f_n^\beta(t') = 2\xi T \delta(n - n') \delta(t - t') \delta_{\alpha\beta}. \quad (12)$$

где T – температура системы. В силу последних соотношений для теплового шума, средний квадрат смещения центра масс полимерной цепи за время t

$$[\tilde{R}_0(t) - \tilde{R}_0(0)]^2 = \left(\frac{\alpha}{\xi}\right)^2 \tilde{F}_o(0)^2 \left(1 - e^{-\frac{t}{\alpha}}\right)^2 + \frac{1}{\xi} \frac{3T}{N} t. \quad (13)$$

Здесь $\tilde{F}_o(t) = N^{-1} \int_0^N dn F_n(t)$ есть равнодействующая всех сил, приложенных к центру масс полимерной цепи.

3. Результаты и обсуждение

Диффузия центра масс полимерной цепи, описываемая уравнением (13) определяется двумя факторами: экспоненциальным затуханием эффекта начальной силы, приложенной к центру масс системы, $\tilde{F}_o(0)$ и нормальной диффузией. Очевидно, что $\tilde{F}_o(0)$ может быть отличной от нуля, только при наличии внешнего поля, действующего на рассматриваемую систему. Если в начальный момент времени $\tilde{F}_o(0) = 0$, то имеет место нормальная диффузия центра масс, так как это имеет место для модели Рауза и модели Рауза с внутренним трением [19, 20].

Рассмотрим теперь случай релаксационной динамики системы, когда мы имеем некое внешнее поле, действующее на нашу полимерную цепь вплоть до момента $t = 0$, которое мы отключаем при $t \rightarrow 0+$. В этом случае, система будет релаксировать к состоянию равновесия в две стадии. Первая из них будет определяться начальным возмущением $\tilde{F}_o(0)$, а вторая – нормальной диффузией (см. Рис.3). Т.о., на временных масштабах $t \ll \alpha$ диффузия центра масс предлагаемой модели носит экспоненциальный характер, а на более протяженных масштабах времени имеет место нормальная диффузия, как это часто наблюдается при движении хроматина и других задачах полимерной динамики.

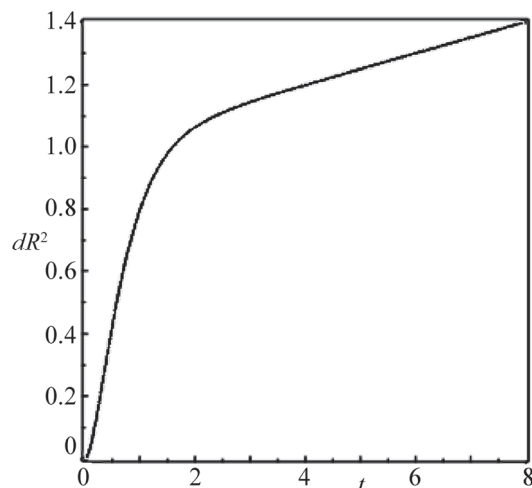


Рис.3. Средний квадрат смещения центра масс модели Рауза с вязко-упругостью при релаксационной динамике.

ЛИТЕРАТУРА

1. S.C. Weber, A.J. Spakowitz, J.A. Theriot, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **109**, 7338 (2012).
2. O. Shukron, A. Seeber, A. Amitai, D. Holcman, Trends Genet. **35**, P685 (2019).
3. P.J. Murray, B. Cornelissen, K.A. Vallis, S.J. Chapman, J. R. Soc. Interface **13**, 20150679 (2016).
4. J.W. Warmenhoven, et al., DNA Repair, **85**, 102743 (2020).
5. M. Falk, E. Lukasova, S. Kozubek, Mutation Res., **704**, 88 (2010).
6. N.C.M. House, M.R. Koch, C.H. Freudenreich, Front. Genet., **4**, 296 (2014).
7. Y. Xu, B.D. Price, Cell Cycle, **10**, 261 (2011).
8. B.D. Price, A.D. D'Andrea, Cell., **14**, 1344 (2013).
9. S.C. Weber, A.J. Spakowitz, J.A. Theriot, Phys. Rev. E, **82**, 011913 (2010).
10. O. Delaneau et al., Science, **364**, 452 (2019).
11. I. Bronstein, et al., Phys. Rev. Lett., **103**, 018102 (2009).
12. J.S. Lucas, Y. Zhang, O.K. Dudko, C. Murre, Cell., **158**, 339 (2014).
13. A. Zidovska, D.A. Weitz, T.J. Mitchison, Proc Natl Acad Sci USA, **110**, 15555 (2013).
14. H.A. Shaban, R. Barth, K. Bystricky, Nucleic Acids Res., **46**, e77 (2018).
15. B.S. Khatri, M. Kawakami, K. Byrne, D.A. Smith, T.C. B. McLeish, Biophys. J., **92**, 1825 (2007).
16. P.G. de Gennes, Scaling Concepts in Polymer Physics, Ithaca, NY, Cornell University Press, 1985.
17. E.R. Buzza, M.C. Williams, J. Chem. Phys., **59**, 2858 (1973).
18. Г.М. Бартенев, С.Я. Френкель, Физика полимеров, Л., Химия, 1990.
19. B.S. Khatri, C.B. McLeish, Macromolecules, **40**, 6770 (2007).
20. А.Ю. Гросберг, А.Р. Хохлов, Статистическая физика макромолекул, М., Наука, 1989.

ՌԱՌՈՒԶԻ ՄԱԾՈՒՑԻԿԱԱՌԱԶԳԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՄՈՂԵԼԸ ԵՎ
ՔՐՈՄՍՏԻՆԻ ԴԻՖՈՒԶԻՈՆ ՊԱՀՎԱԾՔԸ

Վ.Ա. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ, Ա.Ա. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ե.Շ. ՄԱՄԱՍԱԽԼԻՍՈՎ

Ներկայացված է պոլիմերային շղթայի դինամիկ մոդել՝ հաշվի առնելով մածուցիկաառաձգականության ազդեցությունը ստանդարտ գծային մարմնի մոդելի շրջանակներում: Ստացվել է պոլիմերային շղթայի շարժման հավասարման մոնոմերների Ֆուրիե-Լապլաս կոորդինատների կոմպոնենտների ընդհանուր լուծումը: Վերլուծվել է պոլիմերային շղթայի զանգվածի կենտրոնի դիֆուզիոն պահվածքի համակարգի ռելաքսացիոն դինամիկայի համար:

THE ROUSE MODEL OF VISCOELASTICITY AND DIFFUSION BEHAVIOR OF CHROMATIN

V.A. STEPANYAN, A.A. HAYRAPETYAN, E.Sh. MAMASAKHLISOV

A dynamic model of a polymer chain is presented, taking into account the effects of viscoelasticity in the scope of the standard linear body model. The general solution for the equation of motion of Fourier Laplace components of the coordinates of the polymer chain monomers is obtained. The diffusion behavior of the center of mass of the polymer chain is analyzed for the relaxation dynamics of the system.

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ КРИВЫЕ ПЛАВЛЕНИЯ В ГЕТЕРОГЕННЫХ БИОПОЛИМЕРАХ

А. АСАТРЯН¹, А.Е. МАМАСАХЛИСОВ², В.Ф. МОРОЗОВ^{1*}

¹Российско–Армянский университет, Ереван, Армения

²Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

*e-mail: morozov@ysu.am

(Поступила в редакцию 26 февраля 2020 г.)

В работе рассмотрен переход порядок-беспорядок в последовательности из двух сортов повторяющихся единиц. Показано, что приведенная свободная энергия сходится к пределу при длине цепи более 3000. В работе рассмотрено появление тонкой структуры дифференциальных кривых плавления, интервал перехода порядок-беспорядок и поведение доли стыков между упорядоченной и неупорядоченной фазами. Учтены мелко-масштабные корреляции в первичной структуре.

1. Введение

Различные процессы в биологических системах часто приводят или сопровождаются переходом порядок-беспорядок в биополимерах. С 1960-х годов переход спираль-клубок в биополимерах активно исследовался: сначала Шеллман [1] предложил теоретическое описание перехода спираль-клубок в полипептидах, затем Зимм и Брэгг [2–5] работали в этом направлении. Теоретические исследования были позднее продвинуты Лифсоном, Франком-Каменецким [6–9] и другими [10–12]. Проблема перехода спираль - клубок до сих пор остается одной из самых популярных проблем в структурной биологии [13–16]. Большинство работ ориентировано на исследование гомополимеров. На данный момент нет последовательной теории, описывающей такую важную с экспериментальной точки зрения как тонкая структура дифференциальных кривых плавления (ДКП). Данная работа посвящена решению данной проблемы. Выявление механизма возникновения тонкой структуры на ДКП гетерополимеров даст дополнительную информацию об механизмах переходов спираль-клубок в реальных более сложных системах.

2. Обобщенная модель полипептидной цепи (ОМППЦ)

Используемый в данной работе подход основан на модели обобщенной модели полипептидной цепи (ОМППЦ) [13]. Ранее нами была предложена

микроскопическая теория перехода спираль-клубок, приемлемая как для полипептидов, так и для ДНК [13]. Одной из наиболее широко используемых моделей в квантовой теории поля, физике ферромагнетиков и физике полимеров является Q-компонентная модель Поттса, которая есть не что иное, как обобщение модели Изинга. Как было показано [17–19], для исследования перехода спираль-клубок необходимо несколько изменить модель Поттса. На основе Поттс-подобной модели была развита теория перехода спираль-клубок в полипептидах [17–19]. Было также показано, что в пренебрежении петлями большого масштаба характеристическое уравнение для модели ДНК совпадает с таковым для Обобщенной Модели Полипептидной Цепи (ОМПЦ) [19]. Поскольку дальнейшие исследования будут проводиться на основе базовой ОМПЦ, приведем ее основные положения.

Одна из важных характеристик полипептидной цепи – значение энергии внутримолекулярной водородной связи, по порядку величины лежит между валентной связью и вандерваальсовыми взаимодействиями [1–4,19]. Водородная связь может образоваться, если расположение NH и CO групп становится линейным и они находятся друг против друга на равновесном расстоянии. Исходя из геометрии полипептидной цепи, образование водородной связи происходит между NH и CO группами, разделенными как минимум тремя асимметричными атомами углерода. Одна водородная связь фиксирует три пары углов поворота $\{\varphi_i, \psi_i\}$ и устанавливает структуру с винтовой симметрией (α -спираль) [1–8]. Пусть каждая повторяющаяся единица (аминокислотный остаток) может находиться в Q конформационных состояниях, соответствующих различным дискретным значениям пар $\{\varphi_i, \psi_i\}$. Энергии этих состояний предполагаются одинаковыми. Энергия каждой повторяющейся единицы не зависит от состояний соседних ей единиц. Опишем состояние i -ой единицы с помощью спиновой переменной γ_i так что $\gamma_i = \overline{1, Q}$.

Внутримолекулярная водородная связь, приводящая к образованию α -спиральной структуры, образуется, когда три соседние повторяющиеся единицы находятся в одной и той же определенной конформации. Пусть это будет конформация номер один.

Гамильтониан вышеописанной модели имеет вид

$$H = -U \sum_{i=1}^N \delta(\gamma_{i-2}, 1) \delta(\gamma_{i-1}, 1) \delta(\gamma_i, 1), \quad (1)$$

где U есть энергия образования внутримолекулярной водородной связи; конформация повторяющейся единицы, при которой образуется эта связь, соответствует $\gamma_j = 1$; $\delta(a, b)$ – символ Кронекера.

Для обобщения задачи, является разумным ввести гипотетическую

модель с любым числом Δ пар торсионных углов, фиксируемых одной водородной связью в спиральной конформации, соответствующей $\gamma_j=1$. По аналогии с (1) можно построить гамильтониан Обобщенной Модели Полипептидной Цепи следующего вида

$$H = -U \sum_{i=1}^N \prod_{k=\Delta-1}^0 \delta(\gamma_{i-k}, 1) = -U \sum_{i=1}^N \delta_i^{(\Delta)}, \quad (2)$$

где $\delta_i^{(\Delta)}$ есть произведение Δ символов Кронекера для i -ой повторяющейся единицы, зависящей от $(\Delta-1)$ предыдущих повторяющихся единиц.

Трансфер-матрицу ОМПП можно построить для конкретных значений Δ и Q на базе гамильтониана (2):

$$\hat{m}(\Delta \times \Delta) = \begin{pmatrix} V & V & \dots & V & V & V \\ 1 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & 1 & Q \end{pmatrix}. \quad (3)$$

Было показано, что трансфер-матрица модели может быть также представлена в виде

$$\tilde{m}(\Delta \times \Delta) = \begin{pmatrix} e^J & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & Q-1 \\ 1 & 1 & 1 & \dots & 1 & 1 & Q-1 \end{pmatrix}. \quad (4)$$

Статистическая сумма и характеристическое уравнение для трансфер-матрицы модели имеют вид:

$$Z = \text{Tr } \hat{m}(\Delta \times \Delta)^N, \quad (5)$$

$$\lambda^{\Delta-1}(\lambda - e^J)(\lambda - Q) = (e^J - 1)(Q - 1). \quad (6)$$

Анализ, проведенный в работах [13,17–19] показывает, что точка перехода оценивается как

$$T_c = U / \ln Q. \quad (7)$$

Для гетерополимера энергия данной модели может быть представлена в виде:

$$-\beta H = \sum_{i=1}^N J_i \prod_{k=\Delta-1}^0 \delta(\gamma_{i-k}, 1) = \sum_{i=1}^N J_i \delta_i^{(\Delta)}, \quad (8)$$

где $\delta_i^{(\Delta)}$ – это произведение Δ символов Кронекера, начиная с i -ой повторяющейся единицы. Здесь приведенная энергия J_i зависит от номера повторяющейся единицы и для случая двух сортов повторяющихся единиц может принимать значения J_A и J_B . Предполагается, что вероятность появления повторяющейся единицы сорта A равна x , а сорта B – $(1 - x)$. Используя метод матриц перехода, подробно изложенный в [13,17–19] свободная энергия и средняя доля повторяющихся единиц, находящихся в спиральном состоянии могут быть получены численно для любой последовательности повторяющихся единиц A и B . Для гетерополимера трансфер-матрица имеет вид

$$\hat{G}_i = \begin{pmatrix} W_i & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & Q-1 \\ 1 & 1 & 1 & \dots & 1 & 1 & Q-1 \end{pmatrix}, \quad (9)$$

где $W_i = \exp(J_i)$. В рамках трансфер-матричного представления статистическая сумма имеет вид

$$Z = \text{Tr} \prod_{i=1}^N \hat{G}_i, \quad (10)$$

а приведенная свободная энергия

$$f = \ln(Z)/N. \quad (11)$$

3. Термодинамические характеристики гетерополимера со случайной последовательностью

Свободная энергия была рассчитана для множества различных последовательностей различной длины. В частности, было показано, что приведенная свободная энергия случайного гетерополимера стремится к пределу при числе повторяющихся единиц больше 3000 (см. рис.1).

Приведенная свободная энергия в термодинамическом пределе зависит от значения параметра x и от температуры. Замечается также интересная корреляция между флуктуациями приведенной свободной энергии и флуктуациями величины x (рис.1).

В рамках трансфер-матричного представления статистической суммы,

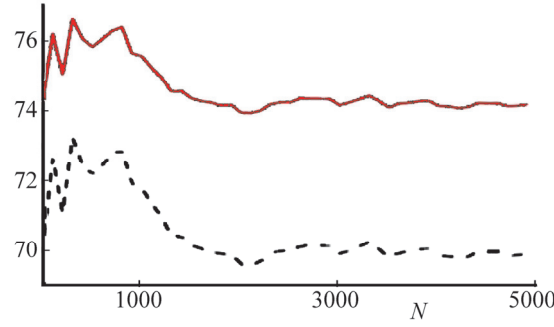


Рис.1. Зависимости приведенной свободной энергии и от числа повторяющихся единиц для одной реализации с параметрами: $x = 0.5$, $t = 0.213$, $\Delta = 4$, $U_A = 1$, $U_B = 0.8$, $Q_A = 71$, $Q_B = 51$.

для степени спиральности получим

$$\mathfrak{G} = \frac{1}{NZ} \sum_i \text{Tr} \prod_{k=1}^{i-1} G_k G'_i \prod_{k=i+1}^N G_k, \quad (12)$$

где G' – матрица G , где есть только один ненулевой элемент $G'_{i,11} = \exp(J_i)$. После преобразований для степени спиральности, получаем

$$\mathfrak{G} = \text{Tr}[E, 0] \prod_{i=1}^N M_i \begin{pmatrix} 0 \\ E \end{pmatrix} \bigg/ \left(N \text{Tr}[E, 0] \prod_{i=1}^N M_i \begin{pmatrix} E \\ 0 \end{pmatrix} \right), \quad (13)$$

где $M_i = \begin{pmatrix} G_i & G'_i \\ 0 & G_i \end{pmatrix}$, а E – единичная матрица. Аналогично выражению (13) мы

также вычислили долю стыков между спиральными и клубкообразными состояниями повторяющейся единиц и среднюю длину спирального участка.

Как видно на рис.2, доля стыков между спиральными и клубкообразными состояниями повторяющихся единиц показывают отличие от гомополимерных. Чем меньше размер блока, тем больше максимум доли стыков. Во всех случаях

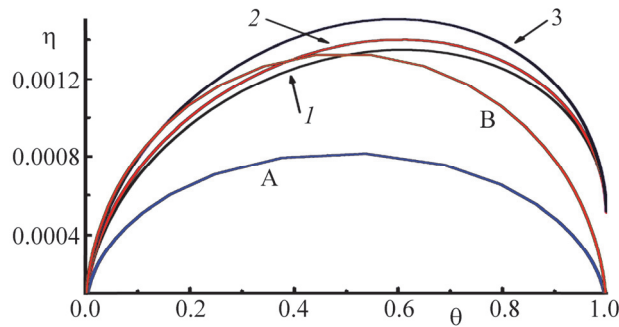


Рис.2. Зависимости доли стыков от степени спиральности для гомополимеров A и B и гетерополимеров: (1), (2), (3), где $u_A = 1$, $u_B = 0.8$, $Q_A = 71$, $Q_B = 51$, $N = 5000$, $\Delta = 4$.

эти максимумы выше гомополимерных. На рис.2 изображены зависимости доли стыков от степени спиральности. Они имеют максимум в районе $\vartheta = 0.5$ и у менее стабильного гомополимера B максимум выше. Максимумы для регулярных гетерополимеров расположены выше гомополимерных. Объяснение заключается в следующем. В гомополимере A существуют стыки $A(h)A(c)$, $A(c)A(h)$, аналогично и в гомополимере B . В гетерополимере наряду с гомополимерными появляются новые стыки $A(h)B(c)$, $B(h)A(c)$. Тот же результат следует и для случайных гетерополимеров.

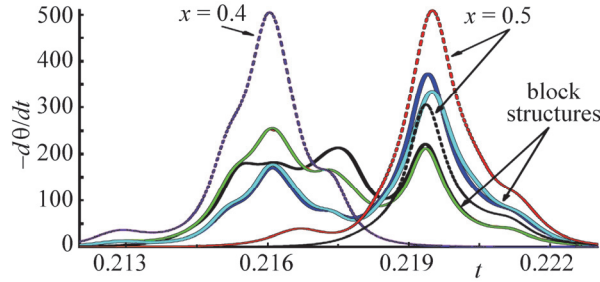


Рис.3. Пунктирные линии слева: ДКП случайных гетерополимеров с $x = 0.4$, пунктирные линии справа: ДКП случайных гетерополимеров с $x = 0.5$. Сплошные линии: ДКП блочных последовательностей с разными x : $x = 0.4$, $x = 0.5$. Используется приведенная температура $t = T/u$.

Как указано в литературе, тонкая структура ДКП является следствием блочной последовательности. Мы тоже рассмотрели гетерополимеры с макроскопической блочной структурой с одинаковыми и с разными x . ДКП таких систем иногда имеет тонкую структуру (рис.3). Тем не менее усреднение ДКП по первичным структурам приводит к исчезновению тонкой структуры ДКП. Откуда можно сделать вывод, что тонкая структура ДКП это следствие уникальной первичной структуры. Мы так же рассмотрели гетерополимеры с корреляциями

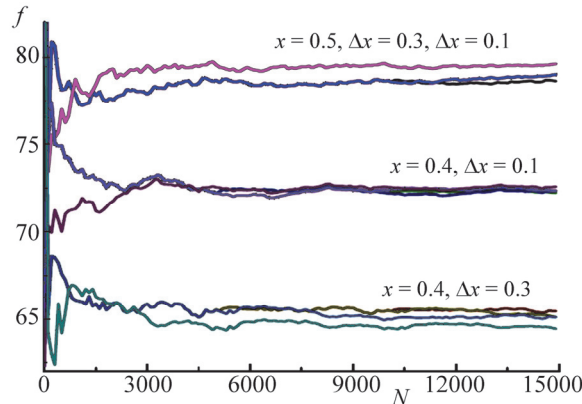


Рис.4. Приведенная свободная энергия для гетерополимеров с корреляцией в последовательности, для различных степеней корреляции $\Delta x = P_{AA} - P_A$.

в последовательности между повторяющимися единицами. Генерировалось последовательность с увеличением вероятности одноименных соседей и уменьшением вероятности разноименных, т.е. вероятность последовательности AA выше, чем и вероятность $P_{BB} > 1 - x$.

Таким образом введенная простейшим образом корреляция приводит к резкой зависимости приведенной свободной энергии от Δx , при x , отличающейся от 0.5. Как видно из рис.4, при $x = 0.5$ различия незначительны.

4. Заключение

Было показано, что для случайных гетерополимеров приведенная свободная энергия имеет термодинамический предел. При этом, корреляции случайной последовательности приводят к зависимости термодинамического предела от реализации генерируемой первичной структуры. Также было показано, что дифференциальные кривые плавления различных регулярных гетерополимеров ведут себя как гомополимерные ДКП. В работе также было показано, что для гетерополимеров число стыков между спиральным и клубкообразным состоянием повторяющейся единицы для заданной степени спиральности всегда больше таковой для гомополимеров. Подтверждено, что ДКП как макроскопических блочных, так и некоторых случайных последовательностей могут иметь тонкую структуру. При этом, усреднение ДКП по различным первичным структурам приводит к исчезновению тонкой структуры

ЛИТЕРАТУРА

1. J.A. Schellman, C R Trav Lab Carlsberg Chim., **29**, 230 (1955).
2. B.H. Zimm, P. Doty, K. Iso, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **45**, 1601 (1959).
3. B.H. Zimm, J.K. Bragg, J. Chem. Phys., **31**, 526 (1959).
4. B.H. Zimm, J. Chem. Phys., **33**, 1349 (1960).
5. B.H. Zimm, N. Rice, Mol. Phys., **3**, 391 (1960).
6. M.D. Frank-Kamenetski, Mol. Biol., **2**, 408 (1968).
7. M.D. Frank-Kamenetski, A.T. Karapetyan, Molecular biology, **6(4)**, 500 (1972).
8. M.D. Frank-Kamenetski, Biophysics-Nucleic Acids. Springer, 1998.
9. M.D. Frank-Kamenetski, Mol. Biol. (Russ.), **3**, 375 (1969).
10. D. Cule, T. Hwa, Phys. Rev. Lett., **79**, 2375 (1997).
11. T. Dauxois, M. Peyrard, A.R. Bishop, Phys. Rev. E, **47(1)**, 44 (1993).
12. T. Dauxois, M. Peyrard, A.R. Bishop, Phys. Rev. E, **47(1)**, 684 (1993).
13. A. Badasyan, Sh. Tonoyan, A. Giacometti, R. Podgornik, V.A. Parsegian, Y. Mamaskhlishov, V. Morozov, Phys. Rev. Lett., **109**, 068101 2012.
14. A. Badasyan, S. Tonoyan, A. Giacometti, R. Podgornik, V.A. Parsegian, Y. Mamaskhlishov, V. Morozov, Phys. Rev. Lett., **109**, 068101 (2012).
15. N.T.S. De Costa, J.M. Heemstra, PLoS ONE, **8(3)**, e58670 (2013).

16. P.P. Vardevanyan, A.T. Karapetyan, G.A. Terzikyan, R.R. Vardapetyan, E.A. Danielyan, Biopolym. Cell., **6**, 48 (1990).
17. Sh.A. Hayryan, Y.Sh. Mamasakhlisov, V.F. Morozov, Biopolymers, **35**, 75 (1995).
18. N.S. Ananikyan, S.A. Hajryan, E.S. Mamasakhlisov, V.F. Morozov, Biopolymers, **30**, 357 (1990).
19. Sh.A. Hayryan, N.S. Anannikyan, Y.Sh. Mamasakhlisov, V.F. Morozov, Biofizika (Biophysics), **34(10)**, 394 (1989).

ԴԻՖԵՐԵՆՑԻԱԼ ՀԱԼՄԱՆ ԿՈՐԵՐԸ ՀԵՏԵՐՈԳԵՆ ԿԵՆՍԱՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐՈՒՄ

Ա. ԱՍԱՏՐՅԱՆ, Ա.Ե. ՄԱՄԱՍԱԽԼԻՍՈՎ, Վ.Ֆ. ՄՈՐՈԶՈՎ

Տվյալ աշխատանքում ուսումնասիրվում է կարգ-անկարգություն անցումը կրկնվող միավորների երկու տարատեսակների հաջորդականության մեջ: Ցույց է տված որ նվազեցված ազատ էներգիան համընկնում է մինչև 3000-ից ավելի շղթայի երկարության սահմանին: Հաշվի է առնվում դիֆերենցիալ հալման կորերի նուրբ կառուցվածքի տեսքը, կարգ-անկարգություն անցման ընդմիջումը և կարգավորված և խանգարված փուլերի միջև հանգույցների մասնաբաժնի պահվածքը: Հաշվի են առնվում առաջնային կառուցվածքում փոքր փոխկապակցվածությունները:

DIFFERENTIAL MELTING CURVES IN HETEROGENEOUS BIOPOLYMERS

A. ASATRYAN, A.Y. MAMASAKHLISOV, V.F. MOROZOV

The paper considers the transition order-disorder in a sequence of two varieties of repeating units. It is shown that the reduced free energy converges to the limit with a chain length of more than 3000. The appearance of the fine structure of differential melting curves, the order-disorder transition interval, and the behavior of the fraction of junctions between the ordered and disordered phases are considered. Small-scale correlations in the primary structure are taken into account.

Академику Р.Б. Костяняну – 80 лет



7 апреля 2020 г. исполнилось 80 лет действительному члену НАН РА, академику-секретарю отделения физики и астрофизики НАН РА, заведующему лабораторией лазерной физики и спектроскопии Института физических исследований НАН РА, члену редакционного совета журнала Известия НАН РА. Физика, профессору Радик Бениковичу Костяняну.

Р.Б. Костянян начал свою научную деятельность в 1962 г. в Ереванском государственном университете сразу после окончания физического факультета, где проработал до 1972 г. За годы работы в ЕГУ Р.Б. Костянян занимался исследованием оптических квантовых генераторов на рубине. В частности, были получены новые экспериментальные результаты по энергетическим, спектральным и временным характеристикам лазерной генерации, а также по изменению фазы излучения, возникающей вследствие резонансного взаимодействия со средой. Исследования характеристик лазерных генераторов и усилителей в зависимости от параметров активной среды и резонаторов сыграли важную роль в деле создания промышленных рубиновых лазеров в Республике. Результаты, полученные в этот период, были включены в монографию «Оптические генераторы на твердом теле» (А.Л. Микаелян, М.Л. Тер-Микаелян и Ю.Г. Турков), изданную в Москве в 1967 г., а впоследствии легли в основу кандидатской диссертации Р.Б. Костяняна, которую он защитил в 1975 г.

В 1972 г. Р.Б. Костянян переходит на работу в Институт физических исследований (ИФИ) АН Арм.ССР, где и продолжает работать по сегодняшний день. С 1978 г. он возглавляет основанную им же лабораторию твердотельных лазеров и спектроскопии (с 2014 г. – лазерной физики и спектроскопии), где организует и проводит дальнейшие работы совместно с аспирантами и молодыми учеными, руководя их научной деятельностью. За годы работы в ИФИ круг его научных интересов заметно расширяется, охватывая такие важные для развития лазерной физики актуальные направления, как спектроскопия активированных кристаллов, комплексные исследования взаимодействия активных примесных ионов в лазерных кристаллах, процессы заселения и распада их энергетических уровней, а также влияние всего комплекса этих процессов на работу твердотельных лазеров. Эти работы направлены на создание новых эффективных лазерных источников, работающих в разных режимах и в разных спектральных диапазонах.

На основе исследований богатой структуры энергетических уровней ионов эрбия и их особенностей в кристаллических матрицах и учитывая важность создания лазеров в неосвоенном диапазоне среднего инфракрасного излучения, сопряженную с принципиальными сложностями, Р.Б. Костанян активно вовлекается в исследования спектроскопических и генерационных характеристик различных кристаллов с примесями ионов эрбия. Благодаря его усилиям создаются эффективные лазеры на длине волны в области 3 мкм. Его исследования по реализации квазинепрерывного режима генерации в системе самонасыщающихся переходов ионов эрбия в кристаллах граната и предложенный механизм поглощения энергии накачки возбужденными уровнями в процессе генерации, в 1982 г. стимулировали работы различных научных групп в этом направлении. Можно утверждать, что современные представления о физических принципах работы инфракрасных лазеров среднего диапазона, работающих на самонасыщающихся переходах, сформировались во многом благодаря результатам, полученных Р.Б. Костаняном. Результаты его исследований в этой области получили признание именитых ученых в СССР и за рубежом, и были включены в ключевые монографии, такие как «Новое поколение твердотельных лазеров» (А.М. Прохоров, Успехи физических наук, 1986, т.148, вып. 1) и «Лазер на кристаллах иттрий-эрбий-алюминиевого граната» (Труды ИОФАН, т. 19, Москва, Наука, 1989). В 1992 г. Р.Б. Костанян успешно защищает докторскую диссертацию на тему «Исследование свойств эрбий-содержащих кристаллов и создание новых лазеров на их основе».

В дальнейшем, расширив круг исследуемых задач, Р.Б. Костанян изучает свойства сегнетоэлектрических кристаллов с примесями различных редкоземельных и других ионов переходных групп. Был получен ряд новых интересных результатов по совмещению функций генерации лазерного излучения и преобразования частоты в одном кристалле, а также по получению светоиндуцированных электрических сигналов при возбуждении примесных ионов. Были выявлены новые возможности измерения дипольных моментов примесных ионов в полярных кристаллах и статической поляризации ионов эрбия, которые легли в основу новых экспериментальных методов исследования кристаллов. В 1998–1999 гг. было обнаружено и исследовано новое явление – светоиндуцированный пьезоэлектрический эффект в полярных кристаллах с примесями, наблюдаемый при резонансном возбуждении примесных ионов оптическим излучением.

Среди значимых работ Р.Б. Костаняна следует отметить результаты по спектроскопии межштарковских переходов ионов редкоземельных элементов и ионов с небогатым спектром в лазерных кристаллах, которые позволяют определять комплекс спектроскопических параметров, необходимый для создания лазерных кристаллов, включая тепловые и концентрационные закономерности. Из работ последних лет следует выделить исследования по оптимальному

использованию энергии возбуждения в лазерных кристаллах, активированных двойными ионами, а также серию работ по выявлению новых спектроскопических схем, направленных на повышение эффективности современных лазеров ближнего инфракрасного диапазона. Актуальными и важными с точки зрения прикладных применений являются исследования по стимулированию ядерных процессов в водных растворах, посредством электрических и акустических воздействий и разработка новых альтернативных оптических методов для дистанционного мониторинга объектов, проводимые совместно с сотрудниками лаборатории.

Профессор Костанян успешно сочетает научную деятельность с педагогической и научно-организационной работой. Под его руководством было защищено семь кандидатских диссертаций. Научной деятельности Костаняна присущи актуальность, новаторство, широкий охват проблем и целенаправленность. Он является автором около 200 научных работ, которые получили международное признание. С точки зрения прикладного интереса важны его запатентованные методы определения параметров активных лазерных кристаллов, а также созданные лазеры, которые были использованы в работах различных ведомств СССР.

В 2009 г решением президиума Академии Инженерных наук им А.М. Прохорова Р.Б. Костанян, совместно с соавторами, за создание метода управления параметрами холодной плазмы акустическими волнами, стал лауреатом Прохоровской премии. Работа коллектива, возглавляемого Р.Б. Костаняном, по созданию и исследованию активных лазерных и нелинейных оптических материалов с управляемыми свойствами, в 2009 г. была удостоена премии Президента РА. Радик Беникович Костанян является иностранным членом Академии Инженерных наук им А.М. Прохорова. В 2014 г. он был избран действительным членом НАН РА, и с 2016 г. возглавляет отделение физики и астрофизики НАН РА.

Профессор Костанян – яркий представитель армянской школы лазерной физики, который в созданной им лаборатории возглавил направление изучения твердотельных лазеров и спектроскопии активных кристаллов. Ему присущи высокий научный уровень, широкий кругозор, исключительная работоспособность, высокая ответственность и доброжелательность.

Поздравляя нашего коллегу с юбилеем, желаем ему крепкого здоровья, долгих лет плодотворной работы на благо Родине.

Редакционная коллегия

Памяти Мишика Айразатовича Казаряна



6 апреля 2020 г. российская, армянская и мировая наука понесла невосполнимую утрату. После непродолжительной тяжелой болезни ушел из жизни выдающийся ученый в области лазерной физики и оптики, доктор физико-математических наук, профессор Мишик Айразатович Казарян.

Мишик Айразатович родился 28 февраля 1948 года в селе Неркин Ахта в семье врачей. Учился в средней школе № 42 им. Т. Шевченко г. Еревана. В 1964 г. Мишик Казарян поступил на факультет общей и прикладной физики Московского физико-технического института (МФТИ).

По окончании МФТИ в 1970 году Мишик Айразатович работал в Физическом институте им. П.Н. Лебедева Академии наук СССР (РАН), где занимался научными исследованиями до последнего дня своей жизни.

В 1975 году М.А. Казарян – кандидат физико-математических наук; в 1989 году – доктор физико-математических наук; с 2003 года – профессор. В 2003 году Мишик Айразатович был избран действительным членом Академии инженерных наук им. А.М. Прохорова, а в 2008 году – Иностранным членом Национальной Академии наук Республики Армения. Работы М.А. Казаряна в области физики лазеров и оптических систем были отмечены в составе авторского коллектива Государственной премией СССР в области науки и техники за 1980 год. В 2013 г. М.А. Казарян награжден Медалью им. академика А.И. Берга и Медалью АИН имени академика Н.Н. Семенова, а 2018 г. – Орденом Антуана де Сент-Экзюпери Международной ассоциации альтернативной энергетики и экологии.

Основные исследования М.А. Казаряна связаны с созданием мощных перестраиваемых лазеров, разработкой систем и устройств лазерной медицины, изучением механизмов лазерного ускорения микрочастиц, а также с изучением светоиндуцированных явлений в условиях динамического многократного рассеяния света и электроиндуцированного дрейфа аква-комплексов в водных растворах. М.А. Казаряном разработан новый метод возбуждения лазеров на парах металлов, а также разработаны высокоэффективные лазеры нового поколения с номинальной мощностью излучения от 1 Вт до 100 Вт. Особенно важны его

разработки для прецизионной микрообработки широкого перечня металлических, полупроводниковых и диэлектрических материалов. Уникальной является работа М.А. Казаряна по созданию саморазогревного лазера на парах меди – самого яркого импульсно-периодического лазера в видимой области спектра. Плазменный режим, реализуемый в мощных газоразрядных лазерах на парах металлов, носит название «3D-эффект Казаряна». М.А. Казарян является основным инициатором первых поколений отечественных лазеров на парах металлов, в настоящее время производимых в России. Мишик Айразатович руководил и принимал непосредственное участие в разработке композиционных материалов с длительной люминесценцией и новых наноматериалов. К основным направлениям научных исследований М.А. Казаряна необходимо отнести физику и технику акустооптических лазерных систем формирования телевизионных изображений, в т.ч. на носителях больших геометрических размеров. Особое внимание он уделял импульсным методам формирования оптического изображения с помощью эффективных акустооптических преобразователей для широкомасштабного оповещения населения о возможных природных или техногенных катастрофах в чрезвычайных ситуациях.

М.А. Казарян принимал активное участие в подготовке научных и инженерно-технических кадров. Под его руководством были защищены десятки диссертаций в области разработки технологии и оборудования, а также создания материалов и приборов электронной техники. Его ученики высоко востребованы, и работают в различных уголках мира.

М.А. Казарян, имея огромный опыт научно-организационной работы, в течение десятков лет участвовал в подготовке и проведении в России, в Армении и за рубежом международных конференций и симпозиумов. Входил в состав организационных и программных комитетов международных и российских научных симпозиумов, конференций, совещаний и семинаров. До последних дней он состоял в редколлегиях международных научных журналов «Lasers in Engineering», «Альтернативная энергетика и экология», был членом совета Евразийского физического общества, членом «Национального фонда науки и передовых технологий» Армении, ученым секретарем Научного совета РАН по люминесценции, членом диссертационного совета Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук.

Универсальность знаний и образования в сочетании с блестящими способностями экспериментатора и организатора при огромном неповторимом трудолюбии дали значимые результаты. М.А. Казарян – основатель научной школы, руководитель многих международных проектов МНТЦ и CRDF. Мишик Айразатович – автор 11 книг и редактор 9 сборников избранных статей в различных международных изданиях, ряда обзоров в ведущих научных журналах и в

энциклопедиях, международных патентов, а также более 500 научных статей в отечественных и зарубежных изданиях.

М.А. Казарян был счастлив в семейной жизни. Со своей женой Арпик Асратян они прожили долгую и счастливую жизнь. Он пережил Арпик на 10 дней. Их дети – Серине Казарян и Айразат Казарян унаследовали лучшие традиции семьи, продолжая работать на поприще науки и медицины.

Несмотря на то, что Мишик Айразатович Казарян большую часть своей жизни прожил в Москве, он всегда помнил о своих корнях, всегда любил и не забывал Армению. М.А. Казарян внес большой вклад в поддержание и развитие физической науки в Армении, особенно в тяжелые 1990-е годы. Особенно плодотворным и тесным было многолетнее сотрудничество с Институтом физических исследований, Ереванским физическим институтом, Ереванским государственным университетом и Институтом прикладных проблем физики. Армянская научная общественность достойно оценила общественно важную деятельность профессора М.А. Казаряна, избрав его 2008 иностранным членом НАН РА.

Мишик Айразатович пользовался безграничным и заслуженным авторитетом и уважением коллег. Мы всегда будем помнить его как талантливого ученого, глубокого исследователя и успешного руководителя, доброжелательного и интеллигентного человека, благородного и мудрого товарища.

Редакционная коллегия

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

Գ.Հ. Հովհաննիսյան, Ա.Վ. Սթեփանյան, Է.Ռ. Սարյան, Լ.Ա. Ամիրաթյան. ⁶⁷ Cu իզոտոպի ստացման եղանակները.....	279
Ա.Ս. Երեմյան, Մ.Լ. Սարգսյան, Պ. Կ. Գասպարյան. N-BK7 ապակու ծավալում համասեռ փուլային կառուցվածքների պատրաստումը գերկարճ լազերային իմպուլսների օգտագործմամբ	289
Ա.Ռ. Մկրտչյան, Հ.Ս. Երիցյան, Ա.Ա. Լալայան, Շ.Կ. Երիցյան, Ռ.Ս. Հակոբյան, Ժ.Բ. Խաչատրյան. Աջ և ձախ նյութերի հատկությունները համատեղող օպտիկական միջավայրերի բևեռացումային և դիֆրակցիոն առանձնահատկությունները..	302
Մ.Ս. Ալեքսանյան, Ա.Գ. Սայունց, Հ.Ա. Զաքարյան, Վ.Մ. Հարությունյան, Վ.Մ. Առաքելյան, Գ.Է. Շահնազարյան. Զրաձնի պերօքսիդի գոլորշիներ հայտնաբերող սենսորի ուսումնասիրությունը ուլտրամանուշակագույն ճառագայթների ազդեցությամբ.....	312
Վ.Մ. Հարությունյան. Ացետոնի սենսոր անագի երկօքսիդի հիման վրա	325
Ս.Գ. Պետրոսյան, Վ.Ա. Խաչատրյան, Ս.Ռ. Ներսեյան. Մակերևույթային ռեկոմբինացիայի ազդեցությունը շառավղային <i>p-n</i> -անցումով միայնակ նանոլարի վրա հիմնված արեգակնային տարրի պարապ ընթացքի լարման վրա	343
Մ.Ա. Աղամալյան, Ա.Ա. Հունանյան, Վ.Մ. Հարությունյան, Մ.Ս. Ալեքսանյան, Ա.Գ. Սայունց, Հ.Ա. Զաքարյան. H ₂ O ₂ -ի ու SnO ₂ -ի ստոխիոմետրիկ (110) մակերևույթի փոխազդեցության ուսումնասիրումը հիմնային սկզբունքներով	358
Ա.Ս. Կուզնեցով, Ն.Գ. Մարգիանի, Գ.Ա. Մումլադե, Ի.Գ. Կվարցիալա, Գ.Ռ. Բադալյան, Վ.Վ. Ժգանաձե. Բորի նիտրիդի հավելույթի ազդեցությունը Bi(Pb)-2223 գերհաղորդչի փուլազոյացման և տրանսպորտային հատկությունների վրա.....	366
Լ.Ա. Հարությունյան, Մ.Կ. Բալյան. Ռենտգենյան ֆրենելյան առանցքային հոլոգրաֆիա, ֆրենելյան գոտիական թիթեղներից կազմված եռաբլուկ ինտերֆերաչափի օգտագործմամբ.....	378
Վ.Ա. Ստեփանյան, Ա.Ա. Հայրապետյան, Ե.Շ. Մամասախիսով. Ռաուզի մածուցիկաառաձգականության մոդելը և քրոմատինի դիֆուզիոն պահվածքը.....	387
Ա. Ասատրյան, Ա.Ե. Մամասախիսով, Վ.Ֆ. Մորոզով. Դիֆերենցիալ հալման կորերը հետերոգեն կենսապոլիմերներում	394
Ակադեմիկոս Ռ.Բ. Կոստանյանը 80 տարեկան է.....	402
Միշիկ Հայրազատի Ղազարյանի հիշատակին	405

CONTENTS

G.H. Hovhannisyan, A.V. Stepanyan, E.R. Saryan, L.A. Amirakyan. Methods of Production the Isotope ^{67}Cu	279
A.S. Yeremyan, M.L. Sargsyan, P.K. Gasparyan. Fabrication of Uniform Phase Structures in the Bulk of an N-BK7 Glass Using Ultrashort Laser Pulses.....	289
A.R. Mkrtchyan, H.S. Eritsyan, A.A. Lalayan, Sh. K. Eritsyan, R.S. Hakobyan, Zh. B. Khachatryan. Polarization and Diffraction Peculiarities of Optical Media Possesing Simultaneously the Properties of Right and Left Substances.....	302
M.S. Aleksanyan, A.G. Sayunts, H.A. Zakaryan, V.M. Aroutiounian, V.M. Arakelyan, G.E. Shahnazaryan. Study of the Hydrogen Peroxide Vapors Sensor under the Influence of UV Radiation	312
V.M. Aroutiounian. Acetone Sensor Made of Tin Dioxide.....	325
S.G. Petrosyan, V.A. Khachatryan, S.R. Nersesyan. The Effect of Surface Recombination on the Open Circuit Voltage of a Solar Cell Based on a Single Nanowire with a Radial p - n -Junction	343
M.A. Aghamalyan, A.A. Hunanyan, V.M. Aroutiounian, M.S. Aleksanyan, A.G. Sayunts, H.A. Zakaryan. First-Principles Study of the Interaction of H_2O_2 with the SnO_2 (110) Surface	358
A.S. Kuzanyan, N.G. Margiani, G.A. Mumladze, I.G. Kvartskhava, G.R. Badalyan, V.V. Zhghamadze. Impact of Boron Nitride Additive on the Phase Formation and Transport Properties of Bi(Pb)-2223 Superconductor	366
L.A. Haroutunyan, M.K. Balyan. X-Ray On-Axis Fresnel Holography Using Three-Block Fresnel Zone Plate Interferometer	378
V.A. Stepanyan, A.A. Hayrapetyan, E.Sh. Mamasakhlishov. The Rouse Model of Viscoelasticity and Diffusion Behavior of Chromatin	387
A. Asatryan, A.Y. Mamasakhlishov, V.F. Morozov. Differential Melting Curves in Heterogeneous Biopolymers	394

СОДЕРЖАНИЕ

Г.О. Оганесян, А.В. Степанян, Э.Р. Сарьян, Л.А. Амиракян. Методы получения изотопа ^{67}Cu	279
А.С. Еремян, М.Л. Саргсян, П.К. Гаспарян. Изготовление однородных фазовых структур в объеме стекла N-BK7 с использованием ультракоротких лазерных импульсов	289
А.Р. Мкртчян, О.С. Ерицян, А.А. Лалаян, Ш.К. Ерицян, Р.С. Акопян, Ж.Б. Хачатрян. Поляризационные и дифракционные особенности оптических сред, обладающих одновременно свойствами правых и левых веществ..	302
М.С. Алексанян, А.Г. Саюнц, А.А. Закарян, В.М. Арутюнян, В.М. Аракелян, Г.Э. Шахназарян. Исследование сенсора для обнаружения паров перекиси водорода под действием ультрафиолетового излучения.....	312
В.М. Арутюнян. Датчики ацетона из двуокиси олова.....	325
С.Г. Петросян, В.А. Хачатрян, С.Р. Нерсисян. Влияние поверхностной рекомбинации на напряжение холостого хода солнечного элемента на основе одиночной нанопроволоки с радиальным р-п-переходом.....	343
М.А. Агамалян, А.А. Унанян, В.М. Арутюнян, М.С. Алексанян, А.Г. Саюнц, А.А. Закарян. Исследования взаимодействия H_2O_2 с поверхностью SnO_2 (110) из первых принципов	358
А.С. Кузанын, Н.Г. Маргиани, Г.А. Мумладзе, И.Г. Кварцхава, Г.Р. Бадалян, В.В. Жгамадзе. Влияние добавки нитрида бора на фазообразование и транспортные свойства сверхпроводника $\text{Bi(Pb)}-2223$	366
Л.А. Арутюнян, М.К. Балян. Рентгеновская френелевская осевая голография с использованием трехблочного интерферометра из френелевских зонных пластин.....	378
В.А. Степанян, А.А. Айрапетян, Е.Ш. Мамасакхлисов. Вязко-упругая модель Рауза и диффузионное поведение хроматина.....	387
А. Асатрян, А.Е. Мамасакхлисов, В.Ф. Морозов. Дифференциальные кривые плавления в гетерогенных биополимерах	394
Академику Р.Б. Костаняну – 80 лет	402
Памяти Мишика Айразатовича Казаряна	405

Заказ № 1020

Тираж 150. Цена договорная.

Подписано к печати 01.07.2020. Печ. л. 8.5.

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

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 10 pt. 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 ставятся 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_H , β , 1.5×10^2 , Ohm cm).