

ФИЗИКА-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

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒԵԳԻԱ

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

EDITORIAL BOARD

V. M. Aroutiounian, editor-in-chief
A. V. Papoyan, associate editor
K. M. Gambaryan, executive secretary
A. A. Hakhumyan
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.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ МЕДИЦИНСКОГО ИЗОТОПА ГАЛЛИЙ-67 НА ПУЧКЕ ЕРЕВАНСКОГО ЦИКЛОТРОНА.

Г.Е. ЭЛБАКЯН*

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

*e-mail: gurgeneibakyan@gmail.com

(Поступила в редакцию 22 сентября 2020 г.)

Целью данного исследования является дальнейшая разработка технологии получения медицинского радиоизотопа Ga67 путем облучения цинковой мишени в реакции $^{nat}\text{Zn}(p,xn)\text{Ga67}$. Облучение проводилось пучком протонов от циклотрона С18, введенного в строй в июне 2019 года по соседству с Национальной научной лабораторией им. А.Алиханяна (ААНЛ-ЕрФИ). В настоящее время впервые в Армении начат цикл исследований по развитию технологии получения медицинских изотопов циклотронным методом – таких как Tc99m, Ga67, Cu64, Ga68 и так далее. Производство указанных радиоизотопов, в том числе Ga67 – будет способствовать дальнейшему развитию ядерной медицины в Армении.

1. Введение

В последнее десятилетие отдел исследования и производства изотопов Национальной научной лаборатории им. А. Алиханяна (Ереванский физический институт) принимает активное участие в разработке технологии получения различных типов медицинских изотопов ускорительными методами. Такими изотопами являются Tc99m, I123, In111, которые были получены электронным пучком, генерируемым линейным ускорителем LUE50 [1,2,3,4]. Запуск Циклотрона 18 открыл возможность расширить список медицинских изотопов, получаемых на протонных пучках. Одним из них является Ga67.

Радиоизотоп Ga67 используется для медицинского обследования с помощью гамма-камеры ОФЭКТ (SPECT). Несмотря на то, что в последние десятилетия ПЭТ исследования с применением ФДГ (фтордезоксиглюкоза) стали заменой Ga67, в некоторых случаях его использование может считаться более эффективным, например, при пост-иммунотерапии [5].

Ga67 с периодом полураспада 78.3 часа путем электронного захвата распадается на стабильный Zn67. Ga67 излучает гамма-кванты энергиями: 93 keV (39%), 185 keV (21%), 300 keV (17%) и 394 keV (5%) [6].

Основной трудностью циклотронного метода получения Ga67 является оптимизация энергии пучка по сечению реакции для получения максимального

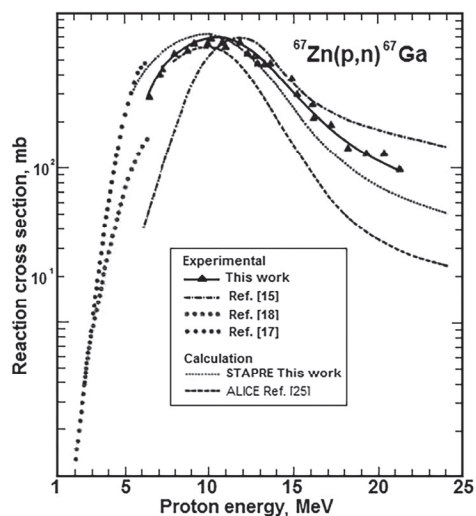


Рис.1. Зависимость сечения реакции $^{67}\text{Zn}(p,n)^{67}\text{Ga}$ от энергии протонов [7].

выхода реакции и одновременно подавления сопутствующих реакций, приводящих к образованию возможных примесей – других изотопов Галлия. Некоторые теоретические предсказания, сделанные ранее, показывают, что лучший диапазон энергий для реакции $^{67}\text{Zn}(p,n)^{67}\text{Ga}$ (Рис.1) является 7–15 MeV с максимумом сечения 650 mb [7]. В то же время зависимость выходов различных реакций от энергии протонов (Рис.2.) показывает большое разнообразие получаемых изотопов, и это также должно учитываться при выборе энергии протонов облучения.

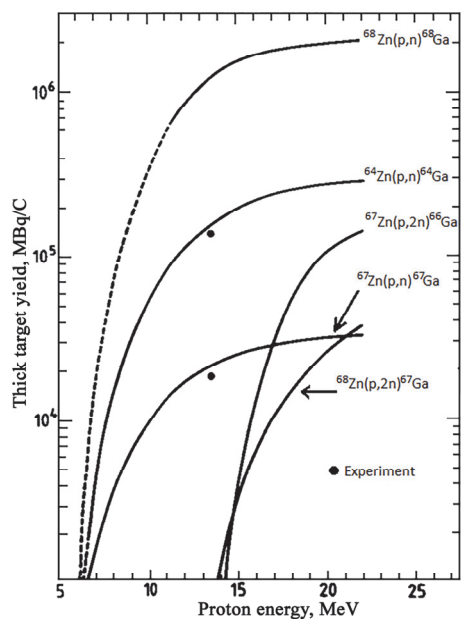


Рис.2. Расчетные данные зависимости выхода Ga66, Ga67 и Ga68 из толстой мишени в реакциях протонного облучения обогащенных мишеней Zn66, Zn67 и Zn68 в зависимости от энергии протонов [7].

В этом диапазоне энергий сечение рождения других изотопов галлия, таких как Ga64, Ga65, Ga68 и Ga70 также достаточно велико (Таблица) [8]. Выходом из ситуации может служить задержка применения Ga67 в качестве радиофармпрепарата на 24 часа после завершения облучения, так как большинство побочных изотопов Ga за это время распадутся, вследствие более короткого периода полураспада – менее 1 часа. Единственная проблематичная примесь – это Ga66 с периодом полураспада 9.49 часа. Эта проблема может быть решена применением в качестве мишени Zn67 с высоким процентом обогащения.

Табл. Исходный и фазовый состав образцов, параметры элементарной ячейки гексаалюминатов

Основные изотопы цинка		Реакции			
Изотоп	Содержание	Реакция	Конечный продукт	Порог реакции, МэВ	Период полураспада
^{64}Zn	48.63 %	p,n	^{64}Ga	8	2.9 мин
		p,2n	^{63}Ga	18.6	32.4 с
^{66}Zn	27.9 %	p,n	^{66}Ga	6	9.49 ч
		p,2n	^{65}Ga	15.3	15.2 мин
^{67}Zn	4.10 %	p,n	^{67}Ga	1.88	78.3 ч
		p,2n	^{66}Ga	13	9.49 ч
^{68}Zn	18.75 %	p,n	^{68}Ga	3.75	67.7 мин
		p,2n	^{67}Ga	12.15	78.3 ч
^{70}Zn	0.62 %	p,n	^{70}Ga	1.45	21.14 мин
		p,2n	^{69}Ga	9.2	Стабильный
		p,3n	^{67}Ga	33.9	78.3 ч

2. Эксперимент

Экспериментальное облучение проведено на пучке циклотрона С18 (Рис.3). К одной из 8 выходных станций на циклотроне подсоединен пучкопровод для транспортировки пучка в соседний экспериментальный зал – Рис.4. На



Рис.3. IBA Циклотрон С18 с выведенным пучкопроводом.



Рис.4. Пучкопровод для транспортировки пучка в экспериментальный зал.

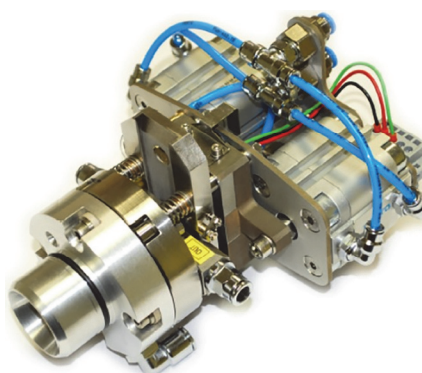


Рис.5. Мишенный модуль Nirta solid target module [9].

конце пучкопровода устанавливается мишенный модуль Nirta solid target module (Рис.5). В мишенном модуле устанавливается мишень, чертеж которой приведен на Рис.6. Основание мишени представляет из себя диск из тугоплавкого металла – в нашем случае это титан – в центральном углублении которого (на чертеже обозначен как Target Area) устанавливается и закрепляется облучаемый материал, в нашем случае – фольга из природного цинка толщиной 180 мкм. При облучении мишень охлаждается с лицевой стороны потоком газообразного

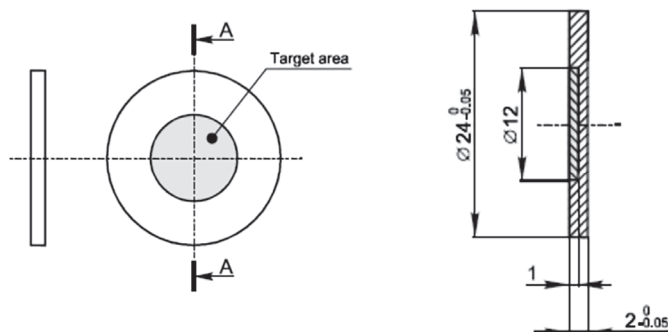


Рис.6. Технический чертеж мишенного диска [9].

гелия, а с тыльной стороны – потоком воды под давлением 8 бар [9]. Система охлаждения позволяет утилизировать 500 Вт тепловой мощности, что при энергии пучка протонов $E_p=18$ МэВ означает интенсивность пучка примерно 30 мкА [10].

3. Облучение

Облучение мишени производилось в течение 5 минут током пучка 1 мкА. В мишенном модуле имеется алюминиевое окно между вакуумом пучкопровода и атмосферной частью. Толщина алюминиевого окна составляла 500 мкм, в этом окне за счет энергетических потерь протонов энергия пучка уменьшилась с 18 МэВ до 15 МэВ. Таким образом облучение мишени производилось протонами с энергией 15 МэВ. С помощью программы SRIM (The Stopping and Range of Ions in Matter [11]) показано, что на цинковой мишени толщиной 180 мкм протоны теряют 3 МэВ энергии, так что на выходе мишени энергия пучка составляет 12 МэВ.

4. Результаты

После облучения мишень была растворена в соляной кислоте HCl. Затем спектр излучения облученной мишени через 29 часов после облучения был измерен с помощью германиевого полупроводникового детектора HPGe (ORTEC) (Рис.7).



Рис.7. HPGe (ORTEC) Детектор с анализатором.

Спектр излучения облученной мишени приведен на Рис.8, где выделены основные гамма-линии Ga67.

Обработка спектра проведена при помощи программы MAESTRO компании ORTEC. Программа позволяет отделить пики от фона (Рис.9). Полезная площадь отмечена как NetArea.

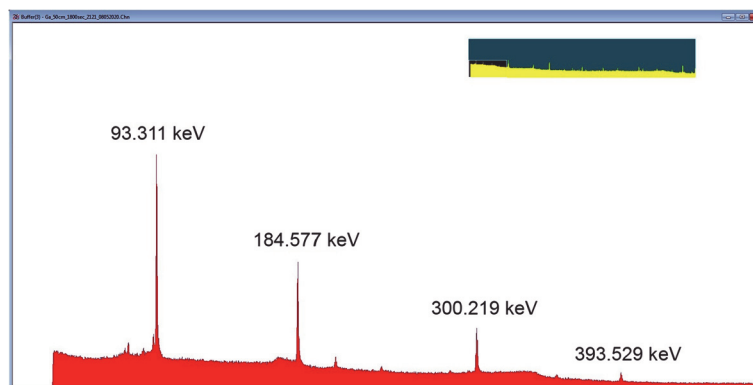


Рис.8. Спектр облученной мишени и основные гамма-линии Ga67.

Было проведено несколько измерений и полученные данные усреднены. Количество событий под выделенной площадью (Net Area), приведенное на время набора в секундах, с учетом геометрии детектора и является активностью выделенного изотопа в Беккерелях. Активность полученного после облучения радиоизотопа Ga67 составила 215 кБк. Точность измерения составила 10% – включая систематические и статистические погрешности.

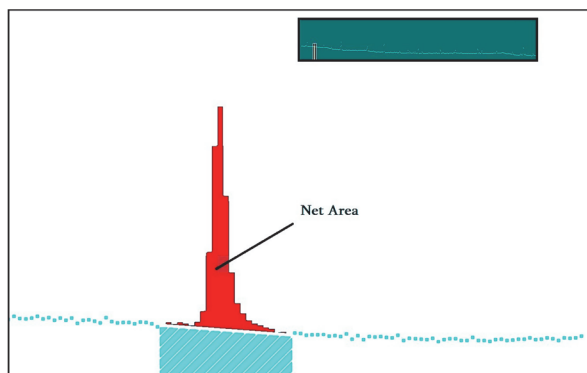


Рис.9. Отделение пика от фона программой MAESTRO.

Для дополнительной идентификации полученного изотопа проведено исследование периода полураспада. Для этого проведено три измерения спектра через 28, 29 и 100 часов после завершения облучения. Измеренные активности приведены на Рис.10.

Экспоненциальное фитирование дает результат

$$y = 212532 \times \exp(-0.009x),$$

что соответствует периоду полураспада $T_{1/2} = 77.016$ часа. При этом паспортное значение периода полураспада Ga67 составляет $T_{1/2} = 78.2688$ часа, то есть измеренное значение периода полураспада с достаточно высокой точностью совпадает с паспортным значением. Это является дополнительным доказательством идентификации полученного изотопа.

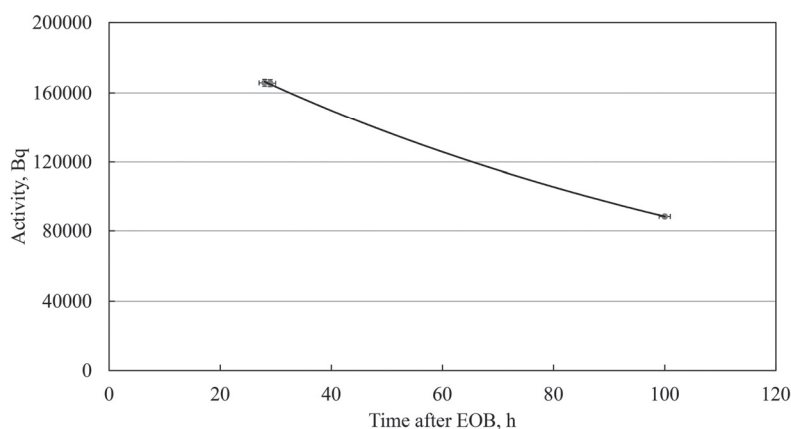


Рис.10. График зависимости активности от времени после завершения облучения.

5. Заключение

Впервые в Армении экспериментально исследована возможность получения медицинского изотопа реакции Ga67 пучком протонов от циклотрона С18. Облучение мишени природного цинка протонами в течение 5 минут током в 1 мкА позволило получить активность 215 кБк. Спектральный анализ излучения облученной мишени и проверка периода полураспада удостоверяют получение именно Ga67. Дальнейшие исследования будут направлены на развитие технологии облучения, выделения, проверки чистоты полученного изотопа и в перспективе – на открытие опытного производства.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета по науке МОНКС РА в рамках программы обеспечения современного научного потенциала в области физики.

Автор выражает благодарность сотрудникам отдела исследования и производства радиоизотопов Национальной научной лаборатории им. А. Алиханяна (ЕрФИ), а также руководству и сотрудникам Центра по производству радиоизотопов – за обеспечение пучком и содействие в работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. **R. Avagyan, A. Avetisyan, I. Kerobyan, R. Dallakyan.** Nuclear Medicine and Biology, **41**, 705 (2014).
2. **R. Dallakyan.** Armenian Journal of Physics, **6**, 45 (2013).
3. **A. Avetisyan, R. Avagyan, R. Dallakyan, et.al.** Nuclear Medicine and Biology, **47**, 44 (2017).
4. **R. Avagyan, A. Avetisyan, I. Kerobyan, et.al.** J. Contemp. Phys., **47**, 5 (2012).
5. **E. Even-Sapir, O. Israel.** European Journal of Nuclear Medicine and Molecular Imaging, **30**, S65 (2003).
6. **E. Ochab, B. Petelenz, M. Szalkowski, M. Ruszel, A. Sroka, P. Bogdali.** Polish

- Academy of Sciences, Report No. 2069/Ch., 2014.
7. **F. Tärkányi, F. Szelecsenyi, Z. Kovács, S. Sudár.** Radiochimica Acta, **50**, 19 (1990).
 8. **R. Avagyan, R. Avetisyan, G. Bazoyan, M. Hakobyan, I. Kerobyan.** Armenian Journal of Physics, **7**(2), 50 (2014).
 9. Nirta Solid Compact/ Operating manual, ELEX COMMERCE, Belgrade, Serbia (2010).
 10. **A. Avetisyan, R. Dallakyan, R. Sarkisyan, A. Melkonyan, M. Mkrtchyan, G. Harutyunyan, N. Dobrovolsky, S. Sergeeva.** Final report of the coordinated research project "On Accelerator-based Alternatives to Non-HEU Production of Mo-99 /Tc-99m" IAEA, p. 15 (2017).
 11. **J.F. Ziegler, J.P. Biersack, M.D. Ziegler.** SRIM – The stopping and Range of Ions in Matter, 2013.

**ԳԱԼԼԻՈՒՄ-67 ԲԺՇԿԱԿԱՆ ԻԶՈՏՈՊԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ՓՈՐՁԱՐԱՐԱԿԱՆ
ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆ ԵՐԵՎԱՆՅԱՆ ՑԻԿԼՈՏՐՈՆԻ ՓՆԶՈՎ**

Գ.Ե. ԷԼԲԱԿՅԱՆ

Այս աշխատանքի նպատակն է մշակել Ga67 բժշկական ռադիոիզոտոպի ստացման տեխնոլոգիան՝ ճառագայթելով ցինկի թիրախ Zn67(p,xn)Ga67 ռեակցիայի միջոցով: Գաղափարումը կատարվել է C18 մակնիշի ցիկլոտրոն տեսակի արագացուցիչի պրոտոնային փնջով: Այն տեղակայված է Ա.Ալիխանյանի անվան ազգային գիտական լաբորատորիայի (Երևանի ֆիզիկայի ինստիտուտ) հարևանությամբ: Թողարկման աշխատանքների մեկնարկը տրվել է 2019 թվականին: Ներկայումս առաջին անգամ Հայաստանում սկսվում է բժշկական իզոտոպների ստացման տեխնոլոգիայի հետազոտությունների շարք ցիկլոտրոնային մեթոդով, ինչպիսիք են՝ Tc99m, Ga67, Cu64, Ga68 և այլն: Նշված իզոտոպների արտադրությունը, այդ թվում նաև Ga67, կնպաստի Հայաստանում միջուկային բժշկության հետագա զարգացման գործընթացին:

**EXPERIMENTAL STUDY OF THE PRODUCTION OF MEDICAL ISOTOPE
GALLIUM-67 ON THE BEAM OF YEREVAN CYCLOTRON**

G.E. ELBAKYAN

The aim of this study is the further developing of the technology of Ga67 medical radioisotope production by irradiating a zinc target with Zn67(p,xn)Ga67 reaction. The irradiation was carried out with a proton beam generated by C18 cyclotron which was put into operation in June 2019 in the vicinity of the A. Alikhanyan national science laboratory (YerPhI). At present, for the first time in Armenia, a cycle of research has been launched on the development of technology for medical isotopes production by the cyclotron method such as Tc99m, Ga67, Cu64, Ga68 and so on. The production of the mentioned radioisotopes, including Ga67, will contribute to the further development of nuclear medicine in Armenia.

ВЫДЕЛЕНИЕ РЕАКЦИИ ОКОЛОПОРОВОГО ФОТОРОЖДЕНИЯ J/ψ - МЕЗОНА ИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ЭЛЕКТРОРОЖДЕНИЯ НА ЯДРЕ ВОДОРОДА, ПОЛУЧЕННЫХ НА УСТАНОВКЕ CLAS12

Д.А. МАРТИРЯН*, Н.Б. ДАШЬЯН, Н.Э. ГЕВОРКЯН

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

*e-mail: davit.martiryan@yerphi.am

(Поступила в редакцию 8 Сентября 2020 г.)

В работе описано использование, разработанного в коллаборации CLAS (лаб. Джефферсона, США), метода по извлечению событий квазиреального фоторождения на ядрах из экспериментальных данных электророждения, применительно к реакции околопорогового фоторождения J/ψ -мезона. Анализовались экспериментальные данные электророждения на жидководородной мишени, полученные на установке CLAS12. Изучено фоторождение e^+e^- пар в реакции $ep \rightarrow p'e^+e^-X$, где e^+e^- – пары, образующиеся от распада векторных мезонов или виртуального фотона, а p' – протон отдачи. Приведён механизм селекции полностью эксклюзивного конечного состояния $e^+e^-p'(e')$, где лептонная пара, e^+e^- , образуется при распаде J/ψ -мезона, а кинематика рассеянного электрона, e' , выводится из анализа недостающего импульса системы.

1. Введение

Стремление понять структуру нуклона с точки зрения кварковых и глюонных степеней свободы – одна из актуальных тем современной ядерной физики. Важную роль в достижении этой цели играет изучение взаимодействия тяжелых кваркониев с адронной материей. Малость пространственного размера тяжелых кваркониев, на адронной шкале $r_{Q\bar{Q}} < 1$ фм, позволяет, для описания их взаимодействия с адронами, использовать, в допустимом приближении, операторные методы квантовой хромодинамики, КХД.

Исследование реакций рождения тяжелого кваркония может предоставить информацию о локальных цветовых (глюонных) полях в нуклоне и выявить такие их свойства, как отклик на передачу импульса, пространственное распределение и корреляцию с валентными кварками.

Рождение тяжелых кваркониев и их взаимодействие с адронной материей изучаются при различных энергиях и различных теоретических подходах [1]. Ди-

намика, которая создает соответствующие глюонные поля в нуклоне, сильно меняется при переходе от высоких энергий в околороговую область. На настоящее время имеется значительный объем данных по фоторождению J/ψ -мезона при высоких энергиях, $W > 10$ ГэВ, в хорошем согласии с механизмом 2-х глюонного обмена.

Околороговая область энергий остаётся малоизученной. Интерес к околороговому рождению J/ψ -мезона на нуклоне обусловлен кинематическими характеристиками процесса. Величина пороговой энергии фотонного пучка, 8.20 ГэВ, обуславливает малость когерентной длины $\bar{c}s$ флуктуации, $l_c \sim 2E_\gamma^{lab}/4mc^2 = 0.36$ fm [2]. Большая масса очарованного кварка и большая величина минимального передаваемого импульса $|t_{min}| = 2.2$ (GeV/c)², при пороговых энергиях, означает, что реакция осуществляется зондом малого поперечного размера и с малыми параметрами соударения. Так что, ожидается, что близко к порогу сечение рождения чувствительно к короткодействующим корреляциям в волновой функции мишени и к механизму многоглюонного обмена [2,3]. Из-за малых сечений эксклюзивное рождение J/ψ -мезона вблизи порога никогда не измерялось с точностью, необходимой для распознавания предлагаемых динамических схем, не говоря уже о извлечении количественной информации о операторах, исследующих цветовые поля в нуклоне.

Точная идентификация глюонных операторов, связанных с рождением J/ψ -мезона вблизи порога, и моделирование их форм-факторов нуклонов являются предметом интенсивных теоретических исследований, статус и перспективы которых были просуммированы на тематическом семинаре [4]. В настоящее время обсуждается несколько подходов. Один сценарий предполагает, что даже вблизи порога J/ψ -мезон образуется за счет двухглюонного обмена с GPD (Обобщенное Партоновое Распределение) – подобной связью с нуклоном, но теперь при специальной кинематике больших $|t| \sim |t_{min}|$ и большой асимметрии («skewness») $\xi \sim 0.5$ [5]. Более вероятная возможность состоит в том, что процесс рождения вблизи порога эффективно сводится к локальному глюонному оператору, подразумевая простые кинематические масштабные соотношения [6]. Другой сценарий использует механизм жесткого рассеяния для упругих форм-факторов с большим t и предполагает, что процесс рождения происходит в лидирующей 3-кварковой фоковской компоненте нуклона с перерассеянием за счет жесткого обмена глюонами [7]. Рождение J/ψ -мезона вблизи порога также изучается в схеме нерелятивистской КХД (NRQCD), в которой предпринимается попытка систематического параметрического разложения по скорости тяжелого кварка [8,9]. Ясно, что прогресс в раскрытии механизма образования J/ψ -мезона вблизи порога существенно зависит от экспериментальных данных. 12-ти ГэВ-ная реконструкция ускорителя CEBAF и соответствующее оснащение экспериментальных залов лаборатории Джефферсона, предоставила уникальную возможность изучения фото- и электророждения очарованных кваркониев, $\bar{c}s$, в малоисследованной

околопороговой области от $E_\gamma \approx 8.5$ ГэВ до 11 ГэВ. Разработан ряд проектов, предлагающих исследование рождения чармония в разных конечных состояниях, на разных пучках (поляризованных и неполяризованных), посредством разных методов идентификации реакций, что, несомненно, важно для перекрёстной проверки физических результатов. Одной из главных трудностей рассматриваемых исследований является набор достаточной, для проведения исследований, статистики, В этом аспекте разные методы дополняют друг друга.

В данной работе описан механизм выделения событий околопорогового фоторождения J/ψ -мезона из реакций электророждения. Используемый метод анализа был разработан физиками коллаборации CLAS (зал В) и успешно применён при изучении Времениподобного Комптоновского Рассеяния [10].

2. Установка CLAS12

Расположенный в экспериментальном зале В, лаборатории Джефферсона, магнитный спектрометр CLAS12 [11] сконструирован на базе установки CLAS (Cebaf Large Acceptance Spectrometer), в связи с 12-ти ГэВ-ной реконструкцией ускорителя CEBAF. Это комплексная установка, рассчитанная на широкий спектр экспериментов по изучению структуры и взаимодействия нуклонов, ядер и мезонов, с использованием поляризованных и неполяризованных электронных пучков и мишеней, для пучков с энергиями до 11 ГэВ. CLAS12 основан на дуальной системе магнитов состоящей из сверхпроводящего тороидального магнита, обеспечивающего, в основном, азимутальное распределение поля, с диапазоном полярного угла, в передней части установки, до 35° , а также соленоидального магнита и детектора, охватывающих полярные углы от 35° до 125° , при полном азимутальном покрытии. Функционально детектор делится на две части: переднюю часть, FD (Forward Detector) и центральную часть, CD (Central Detector). Реконструкция траектории в переднем направлении, с использованием дрейфовых камер, и в центральной части, с использованием вершинного детектора, дает разрешение по импульсу $<1\%$ и $<3\%$, соответственно. Черенковские счетчики, времяпролетные сцинтилляторы и электромагнитные калориметры обеспечивают хорошую идентификацию частиц. Система быстрого запуска и высокая скорость сбора данных позволяют работать при светимости $10^{35} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$.

3. Цель, эксперимент, метод

Целью работы, описанной в данной статье явилось исследование возможности применения, разработанной в коллаборации CLAS [10], методики, позволяющей использовать данные полученные в экспериментах электророждения на ядерных мишенях, для изучения реакции околопорогового, $E_{\gamma, \text{пороговое}} = 8.2$ ГэВ, фоторождения J/ψ -мезона.

Исследования осуществлялись на данных эксперимента E12-12-001 [12],

проводимого в зале В, лаборатории Джефферсона. В эксперименте 10.6 ГэВ-ый пучок электронов, со светимостью $0.7 \times 10^{35} \text{ сек}^{-1} \text{ см}^{-2}$, рассеивался на жидководородной мишени, установленной в центре спектрометра CLAS12. Предмет исследования — реакция немаркированного квазиреального фоторождения, $\gamma p \rightarrow p J/\psi(l^+l^-)$, где l^+l^- — лептонная пара от распада J/ψ — мезона. Отбирались события полностью эксклюзивного электророждения:

$$e p \rightarrow e^+ e^- p' (e'). \quad (1)$$

Здесь (e') обозначает недетектируемый рассеянный электрон, кинематика, которого восстанавливается на основе анализа недостающего импульса. Остальные три частицы — протон отдачи, p' , и образовавшаяся пара лептонов, e^+e^- регистрируются в передней части установки CLAS12. Именно, отбор событий с наличием в конечном состоянии двух электронов, лежит в основе описываемого метода: требование, чтобы недостающий импульс был в направлении пучка, $\theta_x \sim 0^\circ$, а недостающая масса $m_x \approx 0 \text{ ГэВ}/c^2$, позволяет отбирать события квазиреального, $Q^2 \sim 0 \text{ (ГэВ}/c^2)^2$, фоторождения лептонных пар на водороде, с последующим построением их инвариантной массы для проверки наличия ожидаемых резонансных частиц.

4. Реализация метода

Данный анализ требует точной идентификации электронов, позитронов и протонов. Система идентификации частиц CLAS12 состоит из трех компонентов: идентификации электронов, идентификации заряженных адронов (p , $\pi^\pm$, $K^\pm$) и идентификации нейтральных частиц (n , γ). Электроны и фотоны регистрируются и идентифицируются в FD (переднем детекторе), а заряженные адроны и нейтроны как в FD, так и в CD (центральный детектор). Для анализа используются данные, прошедшие предварительную обработку и записанные в соответствии со стандартным программным обеспечением, принятым в зале В. На этапе обработки данных всем восстановленным частицам присваиваются начальные идентификаторы (PID). Обозначения для идентификаторов совпадают с обозначениями в PDG (Particle Data Group). Это присвоение идентификаторов основано на комбинации сигналов от разных компонентов установки CLAS12.

- Первым шагом по выделению событий, интересующей нас реакции $\gamma p \rightarrow p e^+e^-$, явился отбор частиц конечного состояния, для чего из всего набора данных выбирались события с одним протоном, одним электроном и одним позитроном. Следующим шагом было уточнение, присвоенных на этапе первичной обработки, идентификаторов частиц, для чего накладывались определённые ограничения, как на кинематические характеристики исследуемых частиц, так и на геометрические области детектора:

- при уточнении идентификаторов электронов и позитронов, для того чтобы исключить из анализа возможную примесь заряженных адронов, исходили из факта, что электроны и позитроны в отличие от минимально ионизирующих частиц образуют в ЕС электромагнитный ливень, энергия которого прямо пропорциональна начальной энергии электрона (позитрона), и величина E_{dep}/E_0 (E_{dep} – энергия поглощённая в ЕС, E_0 – начальная энергия) не зависит от начальной энергии. Адроны в основном ливня не образуют, – их потеря энергии в каждом сцинтилляционном слое (1 g/cm^2) калориметра CLAS12 составляет 2 МэВ. На рис.1, на примере отрицательно заряженной частицы, показана двумерная зависимость энергии поглощённой во внешней части калориметра от энергии поглощённой в его внутренней части. В интервале (0.03:0.05) ГэВ наблюдается сильное скопление, соответствующее минимально ионизирующим частицам. Для исключения из рассмотрения таких частиц (в основном, пионов), на энергию поглощения во внутренней части калориметра накладывалось ограничение $E_{\text{in}} > 60 \text{ МэВ}$;

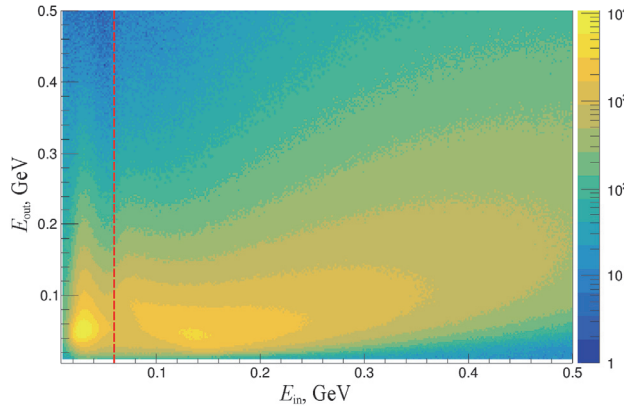


Рис.1. (E_{out} vs E_{in}) зависимость для отрицательно заряженных частиц.

- также на предмет загрязнения пионами в образце кандидатов в электроны (позитроны) анализировались распределения фотоэлектронов в измеренных спектрах черенковского счётчика. Так как пороговая энергия электронов и позитронов для черенковского излучения составляет несколько МэВ, то все электроны, зарегистрированные в CLAS12, генерируют сигнал в СС. Загрязнение пионами в образце кандидата в электроны проявляется в виде единичного фотоэлектронного пика (рис.2). Основной источник этого загрязнения – результат случайного совпадения сигнала от пиона, образовавшегося в результате квазиреального фоторождения, со случайным шумом в одном из ФЭУ СС. Чтобы избавиться от этих сигналов было наложено обрезание в точке, где резкость пика быстро спадает, – частица считалась электроном (позитроном) при $N_{\text{phel}} > 2.5$;

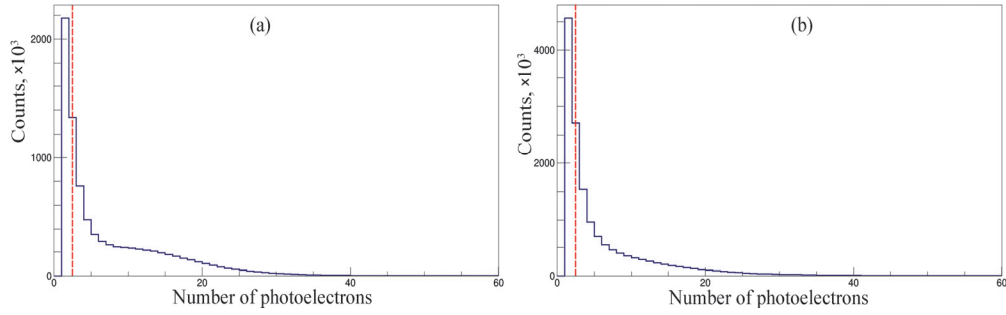


Рис.2. Распределение числа фотоэлектронов для (а) электронов и (б) позитронов.

- секторы электромагнитного калориметра установки CLAS12 имеют форму равностороннего треугольника со сторонами, обозначенными, U , V , и W . Когда высокоэнергичный электрон (позитрон) пересекает калориметр у края сцинтилляционного слоя, то возможна утечка ливня, а следовательно, определение энергии будет неправильным. Области, где возможна потенциальная утечка ливня исключались из рассмотрения. Для определения пределов области обнаружения ливня строилась зависимость величины E_{tot}/p (нормализованная на импульс полная энергия выделенная в калориметре) от расстояний L_U , L_V , L_W . Из рассмотрения были исключены события, для которых $L_U < 35$ cm, $L_V < 15$ cm, $L_W < 15$ cm. (см. рис.3).

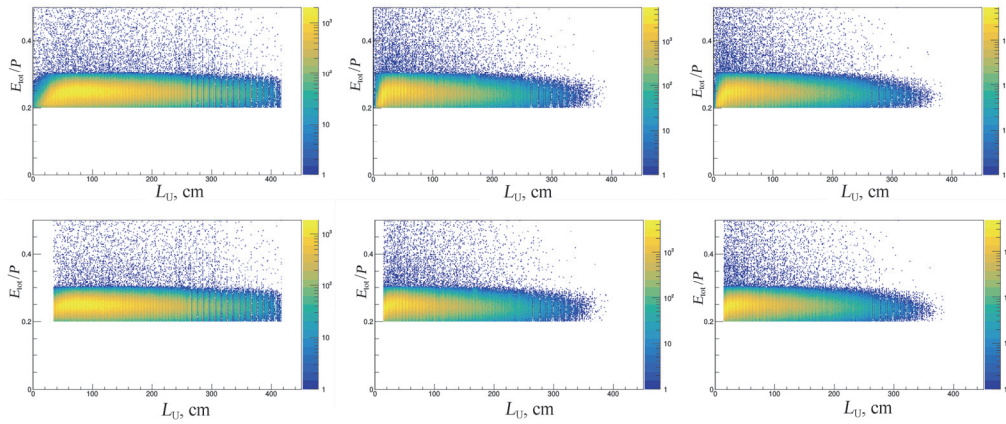


Рис.3. Слева направо распределение E_{tot}/p vs L_U , E_{tot}/p vs L_V , E_{tot}/p vs L_W , до (вверху) и после (внизу) обрезания.

Для протонов использовалась идентификация, присвоенная алгоритмом реконструкции событий на этапе обработки данных.

Эффективность обнаружения частиц в CLAS12 зависит от кинематических параметров частиц (импульса, азимутального и полярного углов). После идентификации частиц определялась 3-мерная область (P , θ , ϕ), в которой эффективность обнаружения частиц почти постоянна, и отбирались только те события, в которых все частицы (e^+e^-p') попали в эту область.

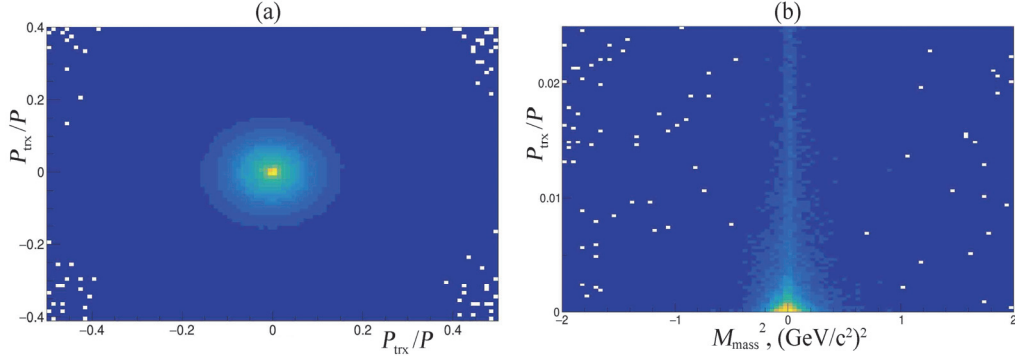


Рис.4. Кинематика недостающей частицы: (а) распределение событий по $(P_x/P_{\text{miss}}, P_y/P_{\text{miss}})$; (б) распределение событий по $(M_{\text{miss}}^2, P_x/P_{\text{miss}})$ для конечного состояния e^-e^+p' .

После этого, первичного, отбора событий, были применены, так называемые, «срезы эксклюзивности», а именно, ограничения на кинематические характеристики недостающей частицы в реакции $ep \rightarrow p'e^+e^-X$. Согласно используемой методике, масса и величина поперечной компоненты импульса недостающей частицы должны быть небольшими. На рис.4 показано распределение событий в плоскости X, Y компонент недостающего импульса нормализованных на полный недостающий импульс (левый рисунок) и зависимость поперечной компоненты недостающего импульса от квадрата недостающей массы. События около $P_x/P_{\text{miss}} \approx P_y/P_{\text{miss}} \approx 0$ и $M_{\text{miss}}^2 \approx 0$ $(\text{ГэВ}/c^2)^2$ соответствуют пределу, когда начальный электрон рассеялся на очень маленький угол и избежал детектирования. Для окончательного отбора событий реакции $ep \rightarrow e^+e^-p'(e')$ были применены следующие ограничения: $|P_{\text{tr}}/P_{\text{miss}}| < 0.05$, $M_{\text{miss}}^2 < 0.4$ $(\text{ГэВ}/c^2)^2$, что соответствует квазиреальному фоторождению e^+e^- пары, так как виртуальность промежуточного фотона очень мала: $Q^2 < 0.02$ $(\text{ГэВ}/c)^2$.

На рис.5 показано распределение инвариантной массы e^+e^- пары для событий, которые прошли через все вышеупомянутые обрезания. На рисунке видны пики, соответствующие векторным мезонам $\rho(770)$, $\omega(782)$, $\phi(1020)$ и $J/\psi(3097)$. Справа показана область инвариантной массы e^+e^- пары соответствующая массе J/ψ -мезона, аппроксимированная суммой полиномиальной и гауссовой функций (параметры аппроксимации представлены в таблице 1).

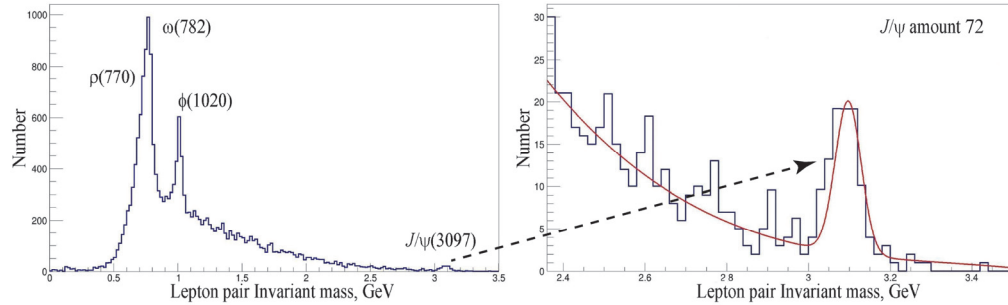


Рис.5. Распределение инвариантной массы e^+e^- пары.

Табл.1. Подгоночные параметры функции аппроксимации распределения инвариантной массы e^+e^- пары, соответствующей области массы J/ψ -мезона. P_0 , P_1 и P_2 – константы полиномиальной функции, $\text{Const}(G)$, $\text{Mean}(G)$ и $\sigma(G)$ – параметры функции Гаусса. Количество J/ψ -мезонов вычислялось по формуле $A = \text{Const}(G)\sigma\sqrt{2\pi}/b$, где величина $b=0.02$ ГэВ – размер бина в единицах массы

P_0	P_1	P_2	$\text{Const}(G)$	$\text{Mean}(G)$	$\sigma(G)$
727.3 ± 119.8	-644.6 ± 132.8	191.7 ± 48.4	18.6 ± 1.6	3.097 ± 0.001	0.0317 ± 0.035

5. Заключение

Анализ показал, что, разработанная в коллаборации CLAS, методика по извлечению событий фоторождения из экспериментальных данных электроорождения на ядрах, может быть применена при изучении околопорогового фоторождения J/ψ -мезона. Эффективность метода продемонстрирована при селекции реакций квазиреального фоторождения из экспериментальных данных электроорождения для энергетической области, соответствующей околопороговому рождению J/ψ -мезона, тем самым выявив дополнительный источник экспериментальных данных в малоизученной и труднодоступной области околопорогового фоторождения тяжёлых кваркониев на ядрах.

Авторы статьи выражают благодарность С. Степаняну и Р. Паремузяну за плодотворные обсуждения и ценные указания.

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Brambilla, S. Eidelman, B.K. Heltsley, R. Vogt, G.T. Bodwin, et al. Eur. Phys. J. C, **71**, art. n. 1534, (2011).
2. S.J. Brodsky, E. Chudakov, P. Hoyer, J.M. Laget, Phys. Lett. B, **498**, 23 (2001).
3. J.M. Laget, R. Mendez-Galain, Nucl. Phys. A, **581**, 397 (1995).
4. Workshop on non-perturbative color forces in qcd, (March 2012), <http://quarks.temple.edu/~npcfiqcd>
5. L. Frankfurt, M. Strikman, Phys. Rev. D, **66**, 031502 (2002).
6. C. Weiss, M. Strikman, In Workshop on Non-Perturbative Color Forces in QCD. Temple University, Philadelphia, PA, (2012), https://quarks.temple.edu/~npcfiqcd/programme_npcfiqcd.html.
7. S.J. Brodsky, E. Chudakov, P. Hoyer, J.M. Laget, Phys. Lett. B, **498**, 23 (2001).
8. M. Butenschoen, B.A. Kniehl, Phys. Rev. Lett., **104**, 072001 (2010).
9. M. Butenschoen, B.A. Kniehl, Phys. Rev. D, **84** 051501 (2011).
10. Р.Г. Паремузян, Доклады НАН Армении, **109**, 328 (2009).
11. V.D. Burkert, L. Elouadrhiri, K.P. Adhikari, et al., Nuclear Inst. and Methods in Physics Research A, **959**, 163419 (2020).
12. S. Stepanyan et al., https://www.jlab.org/exp_prog/proposals/12/PR12-12-001.pdf.

ԷԼԵԿՏՐՈՆՄԱՆ ՓՈՐՁԱՐԱՐԱԿԱՆ ՏՎՅԱԼՆԵՐԻՑ J/Ψ ՄԵԶՈՆԻ ՇԵՄԻՆ
ՄՈՏ ՖՈՏՈՆՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ՏԱՐԱՆՋԱՏՈՒՄԸ

Դ.Ա. ՄԱՐՏԻՐՅԱՆ, Ն.Բ. ԴԱՇՅԱՆ, Ն.Է. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Աշխատանքում ներկայացված է CLAS համագործակցությամբ (Ջեֆֆերսոնի լաբ, ԱՄՆ) մշակված մեթոդի օգտագործումը միջուկից քվադի-իրական ֆոտոնման դեպքերի ընտրությունը էլեկտրոնման փորձարարական տվյալներից, որոնք կիրառվում են J/ψ -մեզոնի շեմին մոտ ֆոտոնման ռեակցիայի նկատմամբ: Ուսումնասիրվել են հեղուկ ջրածնային թիրախի հիման վրա ստացված տվյալները, որոնք ստացվել են CLAS12 սարքավորման շնորհիվ: Ուսումնասիրվել է e^+e^- զուգի ֆոտոնումը $ep \rightarrow p'e^+e^-X$ ռեակցիայում, որտեղ e^+e^- լեպտոնային զույգը առաջանում է վեկտոր մեզոնի կամ վիրտուալ ֆոտոնի տրոհումից, իսկ p' -ը հետ հարվածի պրոտոնն է: Բերվում է $e^+e^-p'(e')$ լրիվ էքսկլուզիվ վերջնական վիճակի ընտրության մեխանիզմը, որտեղ e^+e^- լեպտոնային զույգը առաջանում է J/ψ -մեզոնի տրոհումից, իսկ e' – ցրված էլեկտրոնի կինեմատիկան դուրս է բերվում համակարգի բացակայող իմպուլսի վերլուծությունից:

THE EXTRACTION OF THE NEAR-THRESHOLD J/Ψ -MESON
PHOTOPRODUCTION REACTION FROM EXPERIMENTAL
ELECTROPRODUCTION DATA

D.A. MARTIRYAN, N.B. DASHYAN, N.E. GEVORGYAN

The use of a method developed in the CLAS collaboration (Jefferson Lab, USA) to extract events of quasi-real photoproduction on nuclei from experimental data of electroproduction, as applied to the reaction of near-threshold photoproduction of the J/ψ -meson is described in this paper. Experimental data of electroproduction on a liquid hydrogen target, which was obtained on CLAS12 experimental setup, were analyzed. The photoproduction of e^+e^- pairs were studied from $ep \rightarrow p'e^+e^-X$ reaction, where e^+e^- lepton pair is formed during the decay of the vector meson or virtual photon, p' is the recoil proton. The method of selection of fully exclusive of the final state $e^+e^-p'(e')$ reaction is given, where the lepton pair, e^+e^- is formed during the decay of the J/ψ -meson, and the kinematics of the scattered electron, e' , is derived from the analysis of the missing momentum of the system.

ПРОВЕРКА ПАКЕТА «PROFESSOR2» ДЛЯ НАСТРОЙКИ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ФРАГМЕНТАЦИИ В РЕАКЦИИ e^+e^- АННИГИЛЯЦИИ

В. А. МУРАДЯН*, Н. З. АКОПОВ, А. М. ГУМАРЯН, Г. А. КАРЯН

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

*e-mail: v.muradyan@yerphi.am

(Поступила в редакцию 3 марта 2021 г.)

Описана схема верификации пакета «Professor2» для настройки параметров одного из наиболее используемых физических генераторов PYTHIA8.2 для симулирования процессов в физике высоких энергий. Цель состоит в настройке списка параметров PYTHIA8.2 для процесса фрагментации ниже порога рождения $b\bar{b}$. В качестве исходного списка параметров мы используем настройки параметров для фрагментации в Belle (предшественник Belle II) по умолчанию. Для псевдо-данных Монте Карло (МК) используется программный пакет Belle II, то есть basf2 и программа генерация, разработанная основным автором этой статьи на языке Python. Чтобы проверить всю процедуру, используется импульсное распределение заряженных пионов и каонов для настройки двух свободных параметров модели фрагментации в Pythia8, то есть модели фрагментации LUND. Показано, что пакет «Professor2» эффективен для одновременного выполнения мультипараметрической настройки.

1. Введение

Настройка МК генераторов является важнейшей проблемой для современной физики высоких энергий [1,2]. Эксперимент Belle II на ускорителе КЕК (Япония) [3] планирует набрать $50ab^{-1}$ данных для исследований физики выходящей за рамки Стандартной Модели [4]. Подобные исследования требуют не только наличия большой статистики, но также точного описания данных МК генераторами, для адекватного вычитания фоновых событий. В этом контексте описание континуум фона играет важнейшую роль для изучения редких распадов В мезонов.

До создания пакета «Professor2» [5] в традиционных методах ручной (также грубой) настройки всегда были проблемы с поиском свободных параметров в моделях, особенно с увеличением числа параметров модели. Метод реализованный в пакете «Professor2» называется настройкой на основе параметризации.

Подход, реализованный в пакете «Professor2» – это параметризация поведения генератора с помощью полиномов различной степени. Затем полином фитируется по откликам генератора в каждом бине по наблюдаемой переменной из массива данных за счет изменений компонент P -мерного вектора параметров $p = (p_1, \dots, p_P)$. Далее метод использует критерий согласия для фитированной функции и минимизирует его. В итоге получается набор наилучших параметров $p_{\text{(tune)}}$, описывающий экспериментальные данные. Одним из основных преимуществ пакета «Professor2» является его способность обрабатывать взаимные корреляции между различными параметрами, выполняя многомерную минимизацию в пространстве параметров RUTHIA [6] (см. Рис.1), что не относится к вышеупомянутым методам «ручной» и «грубой» настройки.

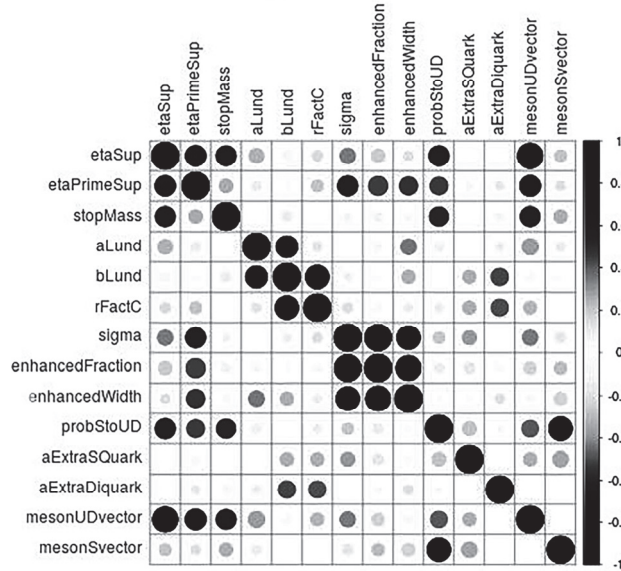


Рис.1. Корреляция между некоторыми параметрами Pythia8.

Для реализации этого метода необходим достаточно мощный компьютер. При этом набор необходимой статистики для большого числа параметров может потребовать нескольких дней, и всего нескольких минут, чтобы найти лучший параметр. Затем следует запустить генератор с набором наилучших параметров и сравнить результаты симуляции с экспериментальными данными. В следующих разделах мы более подробно опишем, как использовать пакет «Professor2».

2. Описание метода «Professor2»

Основная цель метода – определить функцию соответствия между сгенерированными и экспериментальными данными, а затем минимизировать ее. Далее описываются шаги в целом и реализация метода для процесса $e^+ + e^-$ аннигиляции в кварки, где затем каждый из кварков с некоторыми вероятностями превращается в адроны (процесс адронизации или фрагментации).

2.1. Генератор отклика

Как уже упоминалось, имеется генератор, который надо запускать для многих наборов параметров. Для выбора параметров настройки вначале производится проверка чувствительности параметров. Для этого параметр сдвигается от его номинального (по умолчанию) значения и рассматривается влияние сдвига на распределения образованных частиц по импульсам.

В качестве примера проверки чувствительности на Рис.2 и Рис.3 продемонстрирован двух-образцовый статистический тест, выполненный для параметров a (StringZ:aLund) и b (StringZ:bLund), показывающий статистически значимое (Рис.2), не значимое (Рис.3) влияние на спектры различных адронов в конечном состоянии.

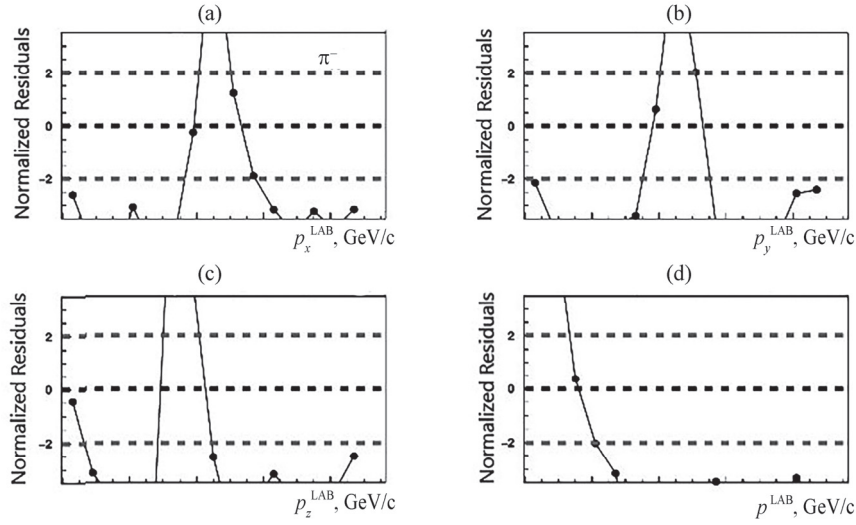


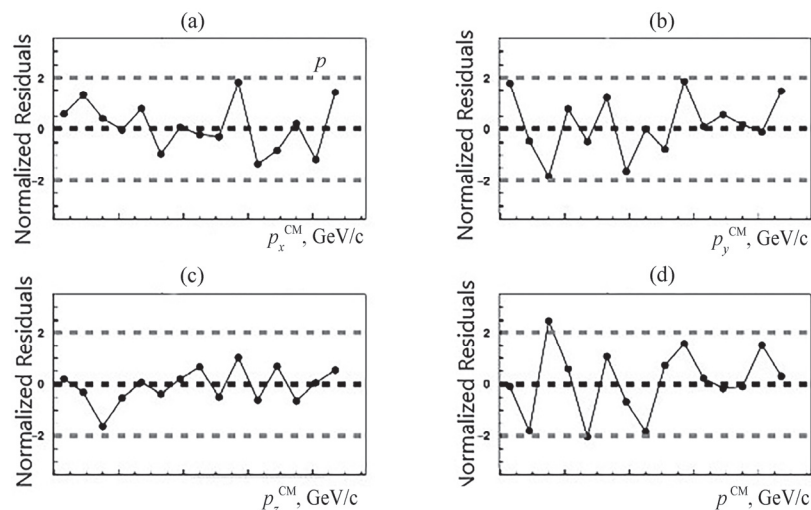
Рис.2. Тест на чувствительность к параметрам a и b для компонент импульса отрицательно заряженных пионов (p_x , p_y , p_z , p , соответственно, (a), (b), (c) и (d)).

Формула проверки чувствительности (Normalized Residuals) выражается как:

$$r_i = \frac{n_i - N\hat{p}_i}{\sqrt{N\hat{p}_i \sqrt{(1 - N/(N + M))(1 - (n_i + m_i)/(N + M))}}}, \quad (1)$$

где $\hat{p}_i = (n_i + m_i)/(N + M)$, n_i / m_i – числа событий i -ого бина в эталонной/модифицированной выборках, N/M – общие числа событий в эталонной/модифицированной выборках.

Метод обеспечивает полиномиальное соответствие содержания многих сгенерированных бинов для каждого набора параметров. Особенность использованного в данной работе подхода состоит в том, что содержимое бинов для набора параметров p_{tune} сравниваются не с реальными данными от ускорителей, а с откликами генератора, сгенерированными со значениями параметров по



умолчанию. Для выбора генератора, как было выше упомянуто, нас интересует процесс фрагментации в событиях $e^+ + e^-$, который изучается в эксперименте Belle2 на ускорителе KEK, поэтому очевидно использовать среду Belle2: basf2 [7] (Рис.4). Основой для генерации является генератор событий Pythia8. Фрагментация в Pythia8 реализована на основе струнной модели LUND [8] и представляется в виде:

$$f(z) = (1/z)(1-z)^a \exp(-bm_T^2/z), \quad (2)$$

где a и b – свободные параметры, изменяющиеся в интервалах: $[0, 2]$ и $[0.2, 2]$



(со значениями по умолчанию в Belle: 0.32 , 0.62), m_T – поперечная масса, z – относительная энергия адрона. Программа для генерации написана на языке Python и адаптирована для среды Belle2: basf2.

На первом шаге процесса настройки следует определить набор параметров со значениями которых будут сгенерированы спектры различных наблюдаемых. Для этого в пакете «Professor2» есть функция, которая позволяет нам генерировать случайные значение параметров в заданном диапазоне – prof2-sample (Рис.5.). Эта функция генерирует 100 (по умолчанию) наборов параметров с разными значениями.

Минимально необходимое число наборов параметров, реализуется командой prof2-ncoeffs (Рис. 6). В нашем случае при 2-х параметрах, и, скажем, полиноме второго порядка – это минимальное число равно 6. (на самом деле на практике нужно намного больше, чем этот минимум), в данной работе мы взяли 100.

```
prof2-sample -o output params.dat
```

Рис.5. Это команда будет генерировать 100 наборов и будет хранить их в «output» файле. А в «params.dat» файле даны имена параметров и их максимальные и минимальные значения.

Следующим шагом является запуск генератора со всеми полученными параметрами. В этой части мы будем использовать не «Professor2», а наш код, который позволяет нам генерировать события: $e^+ + e^- \rightarrow q\bar{q}$, для кварковых комбинаций $u\bar{u}, d\bar{d}, s\bar{s}, c\bar{c}$ (континуальные данные). Псевдо-данные, которые будут использованы сохраняются в ROOT [9] файлах. После генерации событий MC у нас будет 4 ROOT файла (Рис. 7) для каждой комбинации кварков, и все это повторится 100 раз (по числу наборов параметров).

```
prof2-ncoeffs 2
```



Polynomial	order	Minimum	samples
	0		1
	1		3
	2		6
	3		10
	4		15
	5		21
	6		28
	7		36
	8		45
	9		55
	10		66

Рис.6. Даны минимальные необходимое число наборов параметров с помощью команды prof2-ncoeffs.

```
ccbar.root ddbar.root ssbar.root uubar.root
```

Рис.7. ROOT файлы.

2.2. «Вычисления»

После определения содержания всех бинов для каждого отдельного набора параметров, обозначим значение содержания бина как $MC_b(p)$ (очевидно, это будет функция от параметров), метод использует полином второго порядка в качестве основы для параметризации $MC_b(p)$:

$$MC_b(p) \approx \alpha_0 + \sum_i \beta_i^{(b)} p_i' + \sum_{i < j} \gamma_{ij}^{(b)} p_i' p_j', \quad (3)$$

где сдвинутый вектор параметров: $p' \equiv p - p^0$. Для данной полиномиальной формы, нужно определить коэффициенты α, β, γ , чтобы наилучшим образом описать поведение генератора в каждом бине.

Для проверки критерии согласия «Professor2» вычисляет функционал χ^2 и минимизирует его. Функционал χ^2 определяется как:

$$\chi^2(p) = \sum_O \omega_O \sum_{b \in O} \frac{f^{(b)}(p) - R_b}{\Delta_b^2},$$

где R_b – эталонное значение для бина b , а ошибка Δ_b – это общая неопределенность эталонного значения для бина b , также включены веса ω_O для каждого наблюдаемого O («observable», физические величины: проекции импульсов, энергия, ...). Таким образом, можно присвоить статистические веса, для увеличения (уменьшения) значимости различных распределений.

3. Процесс настройки

Имея 100 различных наборов параметров, то есть 100 запусков генератора для каждой комбинации кварков, необходимо объединить выборки полученные в результате генерации 4 комбинаций кварков для формирования континуум выборки (Рис. 8).

Следующим шагом является получение распределений компонентов импульса ($p_x p_y p_z$) для заряженных пионов и каонов (π^+, π^-, K^+, K^-) из континуум выборки. Эти распределения также сохраняются в ROOT файлах. В каждом ROOT-файле содержится 12 разных распределений в виде гистограмм. В итоге имеется 1200 различных гистограмм с разными параметрами.

Важное замечание состоит в том, что в гистограммах не должно быть бинов с нулевым содержанием или их веса должны быть равны нулю. Прежде чем найти лучшие комбинации параметров, которые будут описывать эталонные данные, необходимо выполнить команду `prof2-ipl`.

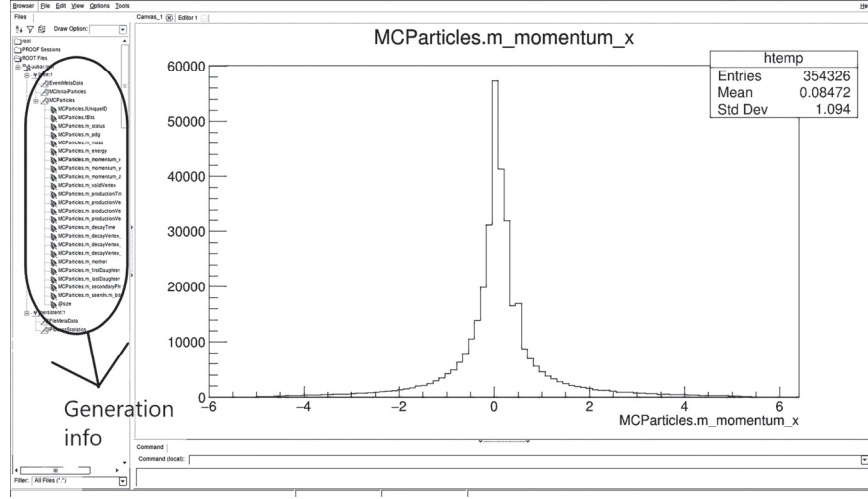


Рис.8. Распределение по x -компоненте импульса полученное от континуума выборки.

Как было упомянуто выше, в качестве эталонных данных, используются запуски генератора со значениями параметров: $a = 0.32$ и $b = 0.62$. На завершающем шаге, запускается команда `prof2-tune` для получения конкретных a и b , описывающие эталонные данные. Затем сгенерированные выборки с настроенными параметрами сравниваются с эталонными выборками. Сравнение показывает очень хорошее соответствие между эталонными и настроенными образцами (Рис. 9), что подтверждает правильность процедуры, описанной в этой статье.

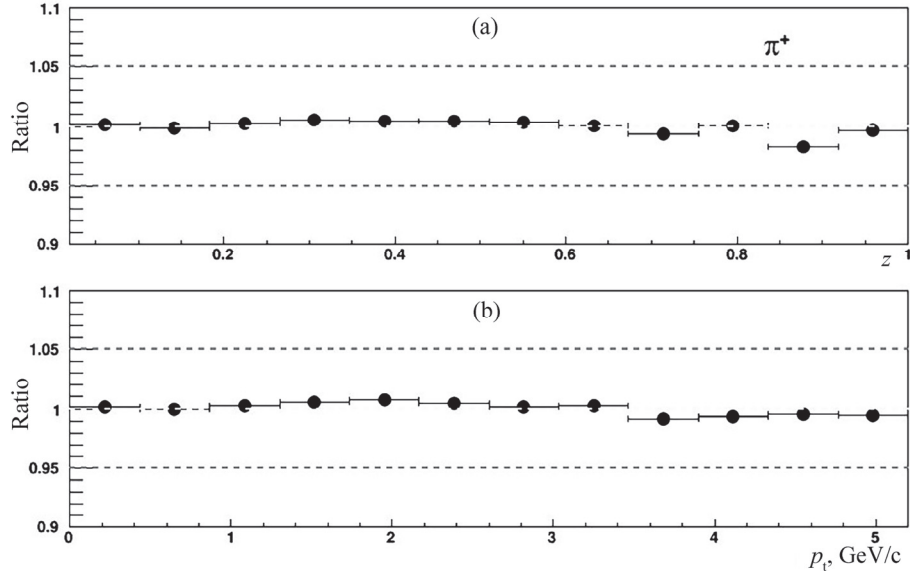


Рис.9. Отношения содержания бинов настроенной и эталонной выборок для положительно заряженной пиона, как функций от относительной энергии (вверху) и поперечного импульса (внизу).

4. Заключение

Основной целью этой статьи была проверка корректности пакета «Professor2», используемого для процесса фрагментации, кварков, которые были произведены в столкновения $e^+ + e^-$. Достижение этой цели продемонстрировано в данной работе. Подобная верификация пакета Professor до сих пор не была реализована для реакции $e^+ + e^-$. Следующим шагом будет проверка модели фрагментации с использованием экспериментальных данных.

ЛИТЕРАТУРА

1. **A.M. Sirunyan, A.R. Tumasyan, V.A. Khachatryan, et al.** J. Contemp. Phys., **52**, 311 (2017).
2. **A.M. Sirunyan, A.R. Tumasyan, V.A. Khachatryan, A.G. Petrosyan.** J. Contemp. Phys., **51**, 229 (2016).
3. **T. Abe et al.** Belle II Technical Design Report, e-Print: 1011.0352 [physics.ins-det] (2010).
4. **E. Kou et al.** PTEP, **2019**, **12** 123C01 (2019), PTEP **2020**, **2** 029201 (2020), (erratum).
5. **A. Buckley, H. Hoeth, H. Lacker, H. Schulz, J.E. von Seggern.** The European Physical Journal C, **65**, 331 (2010).
6. **T. Sjöstrand et al.** Comput. Phys. Commun., **191**, 159 (2015).
7. **T. Kuhr, C. Pulvermacher, M. Ritter, et al.** Comput Softw Big Sci, **3**, 1 (2019).
8. **B.-G. Andersson.** Camb. Monogr. Part. Phys. Nucl. Phys. Cosmol., **7**, 1 (1997).
9. **R. Brun, F. Rademakers.** Nucl. Instrum. Meth. A, **389** 81 (1997).

PROFESSOR2 PACKAGE FOR TUNING THE FRAGMENTATION PROCESS IN e^+e^- ANNIHILATION

V.A. MURADYAN, N.Z. AKOPOV, H.M. GHUMARYAN, G.A. KARYAN

In this paper the hadronization process implemented in the most used physics generator PYTHIA8.2 for simulating the processes in high energy physics has been studied. The goal is to tune PYTHIA8.2 parameter list for the fragmentation process below $b\bar{b}$ production threshold. As a default parameter list we use Belle (predecessor of the Belle II experiment) default parameter settings for fragmentation. For MC pseudo-data we use Belle II software package i.e. basf2 and generator script developed by the main author of this paper. To validate the whole procedure we use momentum distribution of charged pions and kaons in order to tune two free parameters of the fragmentation model in Pythia8 i.e. LUND fragmentation model. We demonstrate that the Professor2 package is handful to perform multi-parameter tune simultaneously.

О КВАНТОВОМ ТУННЕЛИРОВАНИИ СИНГУЛЯРНОГО ПОТЕНЦИАЛА

А.Ж. МУРАДЯН*

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

*e-mail: muradyan@ysu.am

(Поступила в редакцию 3 марта 2021 г.)

Чтобы обойти трудность, которую сингулярный характер потенциальной функции $V(x) = V_0/|x|^\alpha$ вносит в физику, используются некоторые методы регуляризации. Однако они влияют на сингулярную природу проблемы, и поэтому я обсуждаю здесь, каково квантовое туннелирование, если исходная сингулярная природа уравнения Шредингера остается невозмущенной. Для этого я исхожу из предположения, что в токе плотности вероятности сингулярные члены компенсированы и ток можно считать непрерывным. В результате получено, что мягко-сингулярный потенциал (с $0 < \alpha < 1$) имеет конечную, но необычную туннельную прозрачность, в частности, ненулевое значение при нулевой энергии падающей частицы. Туннелирование кулоновской потенциальной ямы бесконечно осциллирует у нулевой энергии, и только сильно сингулярный потенциал (с $\alpha > 1$) повторяет свойство регуляризованных прототипов: быть непроницаем.

1. Введение

Принципиальной особенностью сингулярного потенциала [1–3] является отсутствие точки сингулярности в области определения функции потенциальной энергии. В то же время квантовое туннелирование подразумевает переход через точку сингулярности и, следовательно, некоторые правила для этого перехода. Для этого используется метод отсечки потенциала или вводятся условия согласования волновой функции и ее производной по обе стороны от особой точки. Первый метод заменяет сингулярную форму на регулярную с обрезанной сингулярной частью, для которой вычисляются коэффициенты пропускания и отражения, а затем в выражениях этих коэффициентов производится предельный переход, сужающий ширину усечения до нуля [4–7]. А второй метод, основанный на условиях согласования, требует представления физических величин эрмитовыми операторами [8–11]. Таким образом, утверждая существование квантовомеханического среднего сингулярной потенциальной энергии, в [12] сингулярность делится на три класса: умеренно-, промежуточно-, и сверх-сингулярные. В терминах потенциальной функции $V(x) = V_0 / |x|^\alpha$, они соответствуют диапазонам $0 < \alpha < 1$, $1 \leq \alpha < 2$, и $\alpha \geq 2$, соответственно. Отмечается, что для умеренно

сингулярного класса оба решения регулярны и в принципе могут быть допущены к задаче туннелирования. Для промежуточно сингулярного класса только одно решение является регулярным и, следовательно, приемлемо в процедуре решения физической задачи. В сверхсингулярном случае оба решения расходятся.

Наибольшее внимание было уделено туннелированию 1D кулоновского потенциала. Ограничение только регулярным решением автоматически приводит к отсутствию вероятностного тока и, следовательно, к непроницаемости потенциального барьера. Этот результат был также получен методом предельного сглаживания потенциального барьера [12] и позже подтвержден в кратком представлении [13]. Далее, рассматривая антисимметричное распределение потенциала [14], нерегулярное решение задачи было преобразовано в регулярное некоторой процедурой, приводящей к конечной проницаемости антисимметрично-кулоновского потенциала. В [15] этот подход назван остроумным, но не вполне оправданным. Ответ [16] обосновывает, что приведенная критика относится к симметричной, а не к антисимметричной форме распределения потенциала, которая там рассматривалась.

В работе [17] задача туннелирования кулоновского потенциала рассматривается с точки зрения аналитического продолжения решений через точку сингулярности в сочетании с методом вариации констант. Это позволяет полностью решить задачу 1D туннелирования и получить любую проницаемость, отличную от полной: нужно только выбрать соответствующий тип самосопряженного расширения. [18] пересмотрел проблему проницаемости на основе самосопряженных расширений и определил, что важное граничное условие Дирихле подразумевает непроницаемое начало координат. Наконец, подход [19], по аналогии с подходом [14], снимает сингулярность волновой функции, но при этом ведет к нулевой проницаемости для сингулярного центра потенциала.

Помимо кулоновского, квантовое туннелирование также изучалось для обратного квадратичного потенциала $V(x) = V_0 / |x|^2$. В работе [20] коэффициент пропускания определен для всех возможных самосопряженных расширений гамильтониана с условием $0 < V_0 < 3/4$ и установлено, что туннелирование возможно и оно происходит, если матрица самосопряженных расширений не является диагональной. Возможность туннелирования при тех же условиях утверждается также исходя из семейства неэквивалентного $U(2)$ квантования [21].

Заметим, однако, что указанные процедуры регуляризации, введенные для согласования уравнения Шредингера со стандартными постулатами квантовой механики, до некоторой степени подавляют первоначальное содержание сингулярной задачи. По этой причине я изучаю здесь вопрос о том, каким является квантовое туннелирование сингулярного потенциала в рамках уравнения Шредингера, но без каких-либо действий для того, чтобы строго соответствовать постулатам квантовой механики. Используемый подход исходит из свойства плотности тока вероятности, что сингулярные члены в нем уравнивают друг

друга, и потому непрерывность тока может быть распространена на всю координатную ось, включая сингулярное начало координат. Предварительно этот подход применялся в случае 1D кулоновского потенциального барьера ($\alpha = 1$, $V_0 > 0$) в работе [22]. Настоящее рассмотрение включает в себя умеренно- ($0 < \alpha < 1$), промежуточно- ($1 < \alpha < 2$), сверх- ($\alpha \geq 2$) сингулярные диапазоны и 1D кулоновскую яму ($\alpha = 1$, $V_0 < 0$), тем самым вместе с [22] охватывает все диапазоны параметров $\alpha > 0$ и V_0 .

2. Формулировка задачи

Стационарное уравнение Шредингера для сингулярного потенциала имеет вид

$$\frac{d^2 \psi(z)}{dz^2} + \left(\varepsilon - \frac{u_0}{|z|^\alpha} \right) \psi(z) = 0, \quad (1)$$

где z нормирован на произвольную длину l , а энергия частицы и «мощность» потенциала – на «энергию отдачи» $E_{\text{rec}} = \hbar^2 / 2ml^2$. Решение будем искать в виде

$$\psi(z) = \exp\left(h(z) \pm i\sqrt{\varepsilon} z\right) \quad (2)$$

с неизвестной функцией $h(z)$, которая, согласно (1), должна удовлетворять уравнению

$$h''(z) + (h'(z))^2 \pm i2\sqrt{\varepsilon} h'(z) = u_0 |z|^{-\alpha} \quad (3)$$

и производная от которой должна исчезнуть на бесконечности. Уравнение (3) для общих нецелых значений степени α не имеет точных решений, выраженных в известных аналитических функциях. В дальнейшем построим приближенные решения, сохранив при этом сингулярную природу уравнения (3).

3. Квантовое туннелирование умеренно-сингулярного потенциала

Вклады ведущего порядка в правой и левой частях уравнения (3) вблизи особой точки должны быть одного порядка величины, поэтому мы имеем

$$h''(z) \stackrel{z \rightarrow 0}{\approx} u_0 |z|^{-\alpha} \quad (4)$$

и соответственно

$$h'(z) \stackrel{z \rightarrow 0}{\approx} \frac{u_0}{1-\alpha} |z|^{1-\alpha}. \quad (5)$$

Поскольку $0 < \alpha < 1$, то

$$(h'(z))^2 \ll h'(z) \quad (6)$$

и может быть опущен в уравнении (3). Тогда оно принимает вид

$$h''(z) \pm i 2\sqrt{\varepsilon} h'(z) = u_0 |z|^{-\alpha}. \quad (7)$$

Следует отметить, что хотя условие (6) постепенно нарушается при удалении от начала координат, но так как задача туннелирования будет сформулирована значениями в начале координат, то важно лишь, что на больших расстояниях $h'(z)$ пропорционально $|z|^{-\alpha}$ и, соответственно, решение уравнения (7) удовлетворяет необходимому условию обращения в нуль на бесконечности. Уравнение (7) первого порядка относительно производной $h'(z)$, и его решение для координат $z > 0$ имеет вид

$$h'(z) = -e^{\mp i 2\sqrt{\varepsilon} z} z^{1-\alpha} (\mp i 2\sqrt{\varepsilon} z)^{-1+\alpha} \Gamma(1-\alpha, \mp i 2\sqrt{\varepsilon} z) u_0, \quad (8)$$

где константа интегрирования принята равной нулю, чтобы обеспечить нулевое решение при отсутствии потенциала ($u_0 = 0$). Прямым интегрированием (8) получаем

$$h(z) = -\frac{2^{-2+\alpha} (\mp i \sqrt{\varepsilon})^\alpha}{\varepsilon} \left(\frac{\pi \operatorname{Csc}(\pi \alpha)}{\Gamma(\alpha)} \pm \frac{i e^{\mp i 2\sqrt{\varepsilon} z} \Gamma(2-\alpha, \mp i 2\sqrt{\varepsilon} z)}{1-\alpha} \right) u_0. \quad (9)$$

Аналогично, на левой стороне потенциала для искомой функции получаем

$$h'(z) = \mp \frac{i}{2} e^{\mp i 2\sqrt{\varepsilon} z} (\pm 2i)^\alpha \varepsilon^{(-1+\alpha)/2} \Gamma(1-\alpha, \mp i 2\sqrt{\varepsilon} z) u_0, \quad (10)$$

$$h(z) = -(\pm i)^{1+\alpha} (2\sqrt{\varepsilon})^{-1+\alpha} \times \left(\frac{2^{-\alpha} z (\mp i \sqrt{\varepsilon} z)^{-\alpha}}{-1+\alpha} \pm \frac{i (\Gamma(1-\alpha)) - e^{\mp i 2\sqrt{\varepsilon} z} \Gamma(1-\alpha, \mp i 2\sqrt{\varepsilon} z)}{2\sqrt{\varepsilon}} \right) u_0. \quad (11)$$

Использование выражений (8)–(11) показывает, что линейно независимые решения (2) и их производные конечны в особой точке $z = 0$. Поэтому, условия непрерывности могут быть применимы к общему решению рассматриваемой задачи. Тогда, предполагая асимптотическое отсутствие направо распространяющейся волны на правой стороне потенциала, получаем следующие явные выражения для нормированных амплитуд прошедшей и отраженной волн:

$$t = \frac{2\varepsilon - (2i)^\alpha \varepsilon^{\alpha/2} \Gamma(1-\alpha) u_0}{2(2\varepsilon - (-2i)^\alpha \varepsilon^{\alpha/2} \Gamma(1-\alpha) u_0)} + \frac{1}{2}, \quad (12)$$

$$r = \frac{2\varepsilon - (2i)^\alpha \varepsilon^{\alpha/2} \Gamma(1-\alpha) u_0}{2(2\varepsilon - (-2i)^\alpha \varepsilon^{\alpha/2} \Gamma(1-\alpha) u_0)} - \frac{1}{2}. \quad (13)$$

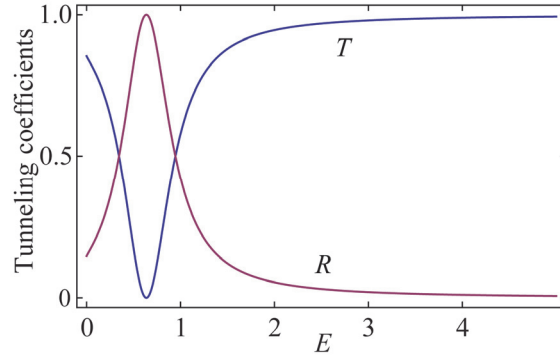


Рис.1. Коэффициенты пропускания и отражения умеренно-сингулярного потенциального барьера в зависимости от энергии падающих частиц для $u_0 = 1$, $\alpha = 0.25$. Возникновения полного отражения и ненулевого пропускания при нулевой энергии обусловлены сингулярным характером потенциальной функции.

На Рис.1 показаны графики зависимости коэффициента пропускания $T = |t|^2$ и коэффициента отражения $R = |r|^2$ от энергии падающей частицы для потенциального барьера ($u_0 > 0$). Случай потенциальной ямы ($u_0 < 0$) иллюстрирован на Рис.2. Видно, что квантовое туннелирование демонстрирует явно необычное поведение в диапазонах низких и умеренных энергий: вероятность перехода через сингулярную точку начинается с ненулевого значения, а в случае потенциального барьера коэффициент отражения для некоторой падающей энергии возрастает до единицы, что отнюдь не характерно для отдельного регулярного потенциального барьера [23,24]. Естественная закономерность здесь – это восхождение к полной прозрачности при асимптотически высоких энергиях. Зависимость от мощности потенциала u_0 также неестественна (Рис.3).

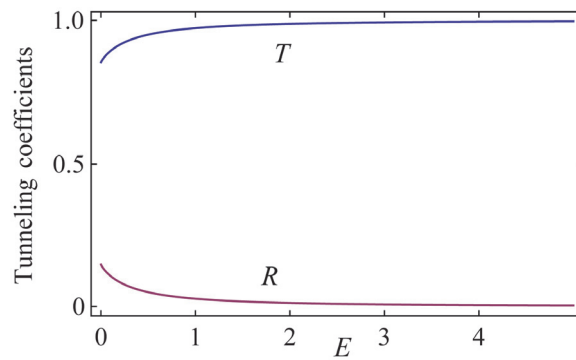


Рис.2. Коэффициенты пропускания и отражения умеренно-сингулярной потенциальной ямы как функция энергии падающих частиц для $u_0 = -1$. Необычной особенностью здесь является ненулевая прозрачность в пределе нулевой энергии. Параметр α имеет то же значение, что и на Рис.1.

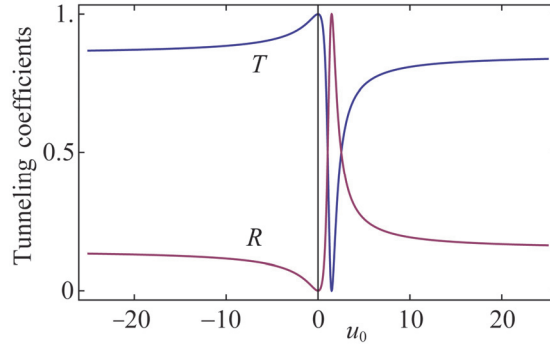


Рис.3. Квантовые коэффициенты туннелирования умеренно-сингулярного потенциала в зависимости от мощности u_0 при $\epsilon = 1$.

4. Квантовое туннелирование 1D кулоновской потенциальной ямы

Для этого потенциала $u_0 < 0$ и $\alpha = 1$, а уравнение Шредингера (1) вне сингулярной точки имеет точное аналитическое решение. Чтобы избежать повторения, скажем только, что они тождественны формулам, представленным в [22], подразумевая в них, что $u_0 < 0$. Здесь важно, что одно из линейно независимых решений вместе со своей производной является регулярным. Другое решение также является регулярным, но его производная расходится логарифмически при приближении к особой точке. Первое дает нам право обратиться к постулату непрерывности волновой функции во всем пространстве, включая и сингулярное начало координат. Однако непрерывность производной волновой функции в точке сингулярности никак не следует из уравнения Шредингера для рассматриваемого кулоновского потенциала. Поэтому это условие, фамиллярное для регулярных потенциалов, должно быть заменено новым. Плотность вероятностного потока представляется здесь наиболее подходящей, поскольку в ее выражении сингулярное поведение членов взаимно подавляется. Тогда после стандартной процедуры постановки и расчетов задачи туннелирования оказывается

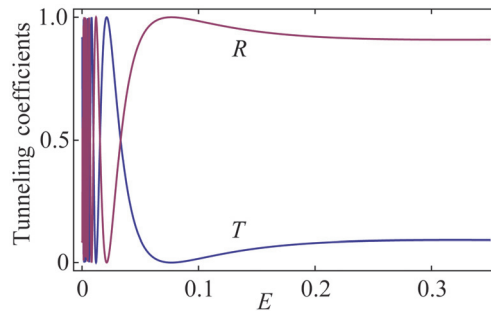


Рис.4. Коэффициенты T и R для 1D кулоновской потенциальной ямы в зависимости от энергии падающей частицы при $u_0 = -1$. Необычными особенностями являются бесконечно ускоряющиеся колебания в пределе нулевой энергии и приближение T (R) к нулю (единице) в пределе высоких энергий. Уменьшение $|u_0|$ замедляет частоту колебаний.

возможным однозначно вывести выражения коэффициентов пропускания и отражения [22].

Эффективность туннелирования, показанная на Рис. 4, колеблется между нулем и единицей, а частота колебаний возрастает до бесконечности по мере приближения к нулевой границе энергии частицы. На высокоэнергетическом же пределе вероятность квантового прохождения (отражения) монотонно исчезает (становится полным) [22]: туннелирование 1D кулоновской ямы ведет себя аналогично туннелированию кулоновского барьера.

5. Квантовое туннелирование промежуточно-сингулярного потенциала

Вблизи начала координат остаются в силе асимптотические формулы (4) и (5), из которых следует

$$h(z) \approx \frac{u_0}{(1-\alpha)(2-\alpha)} |z|^{2-\alpha} \xrightarrow{z \rightarrow 0} 0. \quad (14)$$

Это, согласно уравнению (2), дает граничное условие $\psi(z) \xrightarrow{z \rightarrow 0} 1$, означающее, что в пределе $z \rightarrow 0$ оба базисных решения уравнения Шредингера конечны. Тогда, не теряя общности, можно предположить непрерывность общей волновой функции, которая записывается в виде следующего условия:

$$a_{l,\text{plus}} + a_{l,\text{minus}} = a_{r,\text{plus}} + a_{r,\text{minus}}, \quad (15)$$

где $a_{l(r),\text{plus}}$ и $a_{l(r),\text{minus}}$ – амплитуды вероятностей в общей волновой функции соответственно перед базисными решениями $\psi_{l(r),\text{plus}}(z)$ и $\psi_{l(r),\text{minus}}(z)$ уравнения (7) слева (справа) от особой точки потенциала. Из отсутствия отраженной волны в асимптотике $z \rightarrow +\infty$ следует условие $a_{r,\text{minus}} = 0$, и тогда условие непрерывности (15) принимает более простой вид:

$$a_{l,\text{plus}} + a_{l,\text{minus}} = a_{r,\text{plus}}. \quad (16)$$

На большом расстоянии плотность тока вероятности сводится к выражению

$$i\kappa \left(|a_{l,\text{minus}}|^2 - |a_{l,\text{plus}}|^2 \right) \left(\psi_{l,\text{plus}}^* \psi_{l,\text{plus}}' - \psi_{l,\text{plus}}'^* \psi_{l,\text{plus}} \right)$$

слева от особой точки и к выражению

$$i\kappa |a_{r,\text{plus}}|^2 \left(-\psi_{r,\text{plus}}^* \psi_{r,\text{plus}}' + \psi_{r,\text{plus}}'^* \psi_{r,\text{plus}} \right)$$

справа от особой точки. Первое выражение также учитывало, что $\psi_{l,\text{minus}} = \psi_{l,\text{plus}}^*$ и $\psi_{l,\text{plus}}' = \psi_{l,\text{plus}}'^*$, которые непосредственно следуют из их явных выражений. Комбинации волновых функций в скобках отличаются от нуля и в общем случае

равны с обратным знаком. Следовательно, равенство вероятностных токов подразумевает

$$|a_{l,\text{plus}}|^2 - |a_{l,\text{minus}}|^2 = |a_{r,\text{plus}}|^2. \quad (17)$$

Результирующие уравнения (16) и (17) совместимы только когда $a_{l,\text{plus}} = -a_{l,\text{minus}}$. Тогда уравнение (16) утверждает, что $a_{r,\text{plus}} = 0$, то есть, промежуточный сингулярный потенциал полностью непроницаем.

6. Туннелирование обратного квадрата и сильно-сингулярного потенциалов

Уравнение состояния (1) для потенциала обратного квадрата имеет точное аналитическое решение:

$$\psi_{r,1}(z) = \sqrt{z} J_\nu(\sqrt{\varepsilon} z), \quad \psi_{r,2}(z) = \sqrt{z} Y_\nu(\sqrt{\varepsilon} z) \quad (18)$$

для $z > 0$ и аналогично для $z < 0$. Здесь $J_\nu(\cdot)$ и $Y_\nu(\cdot)$ функции Бесселя первого и второго рода соответственно, $\nu = \sqrt{0.25 + u_0}$.

Систематический анализ решений показывает, что для этой формы потенциальной функции решение задачи туннелирования зависит от знака u_0 , то есть от того, является ли потенциал барьером или ямой. В случае $u_0 > 0$, когда первое решение в (18) обнуляется в особой точке $z = 0$, а второе решение стремится к бесконечности, непосредственное применение условия непрерывности для волновой функции становится проблематичным. Здесь мы подходим к ней как к постулату квантовой механики, конкретизируя ее смысл в том, что при асимптотическом приближении к особой точке слева и справа соответствующие волновые функции расходятся бы одинаково. Назовем это условием квазинепрерывности. В этом контексте важно, что квазинепрерывность полностью сохраняет сингулярное содержание волновой функции и переходит в обычное условие непрерывности, если задача регуляризована. После некоторой математики условия квазинепрерывности и асимптотического отсутствия отраженной волны с правой стороны потенциала гласят соответственно

$$a_{l,2} = a_{r,2} \text{ и } a_{r,1} = -i a_{r,2}. \quad (19)$$

И, наконец, объединение (19) с условием непрерывности вероятностного тока дает обобщенное утверждение, что

$$\text{Im}[a_{l,1}] = a_{r,2}, \quad (20)$$

причем $\text{Re}[a_{l,1}]$ остается произвольным. Тогда свободное предположение о реальной природе коэффициента $a_{l,1}$ непосредственно приводит к $a_{r,1} = a_{r,2} = 0$, то есть отсутствию волны материи справа от точки сингулярности и,

соответственно, к ожидаемому результату: полной непроницаемости сингулярного барьера обратного квадрата.

В случае отрицательного значения u_0 оба решения (18) равны нулю в особой точке $z = 0$. Это в конечном счете делает невозможным прийти к определенному ответу о возможности туннелирования обратной квадратной потенциальной ямы в рамках подхода, представленного в данной статье.

Сильно-сингулярный потенциал с $\alpha > 2$ не имеет точного аналитического решения для уравнения Шредингера (1), и мы исходим из подхода, разработанного в пунктах 3 и 5. Ответ по существу повторяет выводы для потенциала обратного квадрата: сильно-сингулярный потенциальный барьер полностью непроницаем, а потенциальная яма находится за пределами возможностей данного подхода.

7. Заключение

В задаче квантового туннелирования сингулярного потенциала обычно применяется метод регуляризации, когда сингулярность сначала удаляется в узкой области вокруг особой точки, задача решается для этого прототипа, а затем в коэффициентах пропускания и отражения производится предельный переход сужения области регуляризации к нулю. Другой подход подразумевает физически воспринимаемые условия (расширение Фридрихса в Гильбертовом пространстве) для согласования волновой функции и ее производной по обе стороны от точки сингулярности. В частности, одномерный кулоновский потенциал в обоих подходах оказывается непроницаемым. Сохранение математической сущности сингулярности, выполненное в данной статье, резко меняет картину туннелирования при умеренно-сингулярных и 1D кулоновском потенциалах. Например, в случае умеренной сингулярности прозрачность потенциала остается конечной даже на границе нулевой энергии. В другом, кулоновском случае, прозрачность потенциала на той же энергетической границе бесконечно часто колеблется между единицей и нулем, а при переходе к высоким энергиям постепенно уменьшается до нуля.

И, наконец, потенциалы с более высокой степенью сингулярности $\alpha > 1$, как и в методах регуляризации, проявляют полную непроницаемость (при этом случай $\alpha \geq 2$ потенциальной ямы остается вне рамок разработанного подхода).

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета по науке МОНКС РА в рамках Лаборатории исследования и моделирования квантовых явлений ЕГУ.

ЛИТЕРАТУРА

1. **K.M. Case.** Phys. Rev., **80**, 797 (1950).
2. **K. Meetz.** Nuovo Cimento, **34**, 5738 (1964).
3. **W.M. Frank, D.J. Land, R.M. Spector.** Rev. Mod. Phys., **43**, 36 (1971).
4. **R. Loudon.** Am. J. Phys., **27**, 649 (1959).

5. **L.K. Haines, D.H. Roberts.** Am. J. Phys., **37**, 1145 (1969).
6. **R. Loudon.** Proc. Roy. Soc. A, **472**, 20150534 (2016).
7. **G.A. Muradyan.** J. Contemp. Phys., **54**, 333 (2019).
8. **W. Fisher, H. Laschke, P. Muller.** J. Math. Phys., **36**, 2313 (1995).
9. **D.M. Gitman, I.V. Tyutin, B.L. Voronov.** Self-adjoint extensions in quantum mechanics, Birkhouser, 2012.
10. **B. Simon.** J. Math. Phys., **41**, 3523 (2000).
11. **I. Tsutsui, T. Fulop, T. Cheon.** J. Phys. A, **36**, 275 (2003).
12. **M.V. Andrews.** Am. J. Phys., **44**, 1064 (1976).
13. **C.L. Hammer, T.A. Weber.** Am. J. Phys., **56**, 281 (1988).
14. **M. Moshinsky.** J. Phys. A: Math. Gen., **26**, 2445 (1993).
15. **R.G. Newton.** J. Phys. A: Math. Gen., **27**, 4717 (1994).
16. **M. Moshinsky.** J. Phys. A: Math. Gen., **27**, 4719 (1994).
17. **V.S. Mineev.** Theor. Math. Phys., **140**, 1157 (2004).
18. **C.R. de Oliveira, A.A. Verri.** Annal. Phys., **324**, 251 (2009).
19. **G. Abramovici, Y. Avishai.** J. Phys. A: Math. Gen., **42**, 285302 (2009).
20. **J. Dittrich, P. Exner.** J. Math. Phys., **26**, 2000 (1985).
21. **H. Miyazaki, I. Tsutsui.** Annal. Phys., **299**, 78 (2002).
22. **A. Muradyan, G. Muradyan.** arXiv:2008.12957 [quant-ph] (2020).
23. **D. Bohm.** Quantum Theory, New York, Engelwood Cliffs: Prentice-Hall, 1951. p. 283.
24. **E. Merzbacher.** Quantum Mechanics, New York: John Willey & Sons, 1970, p. 100.

ON QUANTUM TUNNELING OF A SINGULAR POTENTIAL

A.Zh. MURADYAN

To circumvent the difficulty that the singular nature of the potential function $V(x) = V_0/|x|^\alpha$ introduces into physics, regularization methods are used. However, they do affect the singular nature of the problem, and so I discuss here how quantum tunneling behaves if the original singular nature of the Schrodinger equation remains untouched. For this purpose, the property of the current probability density is used, that the singular terms in it are mutually compensated. It is obtained the milder-singular potential (with $0 < \alpha < 1$) has a finite but unusual tunnel transparency, in particular, a non-zero value at zero energy of the incident particle. The transparency of a Coulomb potential wall infinitely oscillated at zero energy, and only the strongly singular potential (with $\alpha > 1$) repeats the property of regularized counterparts: be impenetrable.

ПРОХОЖДЕНИЕ ЛИНЕЙНО-ПОЛЯРИЗОВАННОГО СВЕТА ЧЕРЕЗ СИСТЕМУ ДВУХ ЦИКЛОИДНЫХ ДИФРАКЦИОННЫХ ВОЛНОВЫХ ПЛАСТИНОК

В. МУРАДЯН*, М.Р. АКОПЯН, Р.С. АКОПЯН

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

*e-mail: vahagn.mour@gmail.com

(Поступила в редакцию 10 февраля 2021 г.)

Связанные циклоидальные дифракционные волновые пластины (ЦДВП) могут использоваться для двойной дифракции или коллинеарного распространения лазерного излучения соответствующей длины волны. Прибавление между ними двулучепреломляющей и дихроичной пленки позволяет получить возможность конечной попускание, даже при отсутствии двулучепреломления. Как в случае двух решеток с параллельными, так и с противоположными векторами решеток, в случае сильного поглощения (а также, в случае отсутствия анизотропии преломления), мы имеем ахроматическое пропускание.

1. Введение

Огромный круг высокоэффективных, мощных, компактных источников света широко доступны и являются не дорогими в области длин волн от УФ до инфракрасных [1,2]. Этот прогресс стал возможным благодаря открытию и использованию новых материалов и композитов [3]. Такие достижения мотивируют потребность во множестве оптических компонентов с более высокими характеристиками [4]. Однако фундаментальные ограничения и технологические трудности продолжают препятствовать модернизации оптических компонентов. Основные традиционные механизмы изменения распространения световых лучей включают использование линз, призм и т. д. [5,6] а также модуляция показателя преломления использованием дифракционных решеток [7–9]. Оптические элементы используемые в микроскопии [10,11], коммуникациях [12], в обработке материалов и дисплеях [13–15], в оптических фильтрациях [16], в химических и биохимических зондированиях [17], и в других фотонических приложениях [18,19] по-прежнему громоздкие, абберационные, неэффективные, медленные и узкополосные [5,6,20,21]. Качественно новые подходы обещают улучшить эти ограничения. Недавние достижения в обнаружении и использовании метаматериалов обещает преодолеть некоторые из этих ограничений, особенно те, которые связаны с лазерами и пучками большой площади [22–25].

Многие приложения фотоники, такие как немеханическое управление

лучом, отображение информации и оптическая обработка, голография, оптическое обращение фазы и оптическое переключение, требуют динамического электрооптического или полностью оптического управления распространением света. Проблемы и ограничения, связанные с фундаментальными материалами, по-прежнему затрудняют развитие динамических оптических технологий.

Жидкокристаллические материалы (ЖК) оказались многообещающими как в электрооптических, так и в полностью оптических системах благодаря их большому электрооптическому и нелинейно-оптическому константам, простоте настройки свойств ЖК-материалов, большим возможным изменениям их оптических состояний и эффективному управлению ориентационного упорядочения низковольтными электрическими полями и маломощными оптическими пучками [26]. Наши коллеги продемонстрировали оптическую систему нового поколения, основанную на модуляции ориентации оптической оси (в отличие от показателя преломления или толщины) в тонких пленках жидкокристаллических циклоидальных решеток, так называемых дифракционных волновых пластинах, которые могут играть роль в преодолении некоторых из выше указанных недостатков в ЖК-материалах [27]. Было показано, что с помощью пары циклоидных дифракционных решеток можно оптически управлять направлением распространения лазерного излучения [28, 29]. Путем замены ЖК-замедлителя фазы на ячейку с азобензольным нематическим жидким кристаллом (НЖК) в полуволновом состоянии можно использовать облучение для переключения между дифракционным и пропускающим состояниями.

В настоящей работе мы рассмотрим влияние поглощения на управление лазерным лучом с помощью пары циклоидных дифракционных решеток. Покажем, что возможно обеспечить ахроматичность дифракции в большом интервале длин волн. Во всех теоретических исследованиях, до сих пор, предполагалось, что фотоанизотропный материал не имеет потерь и что во время поляризационно-голографической записи индуцируется только пространственно модулированная анизотропия показателя преломления. На самом деле все материалы для поляризационной голографии действительно поглощают свет в некоторой области, и линейно поляризованный свет также вызывает анизотропию в их поглощении. Если полученные решетки не используются только для длин волн вне полосы поглощения регистрирующего материала, необходимо также учитывать голографическую модуляцию коэффициента поглощения и его анизотропию (дихроизм). Изменение поглощения и показателя преломления, конечно, связаны соотношением Крамерса–Кронига. В настоящей работе мы для полноты рассмотрим поляризационно-голографические решетки в материалах как с дихроизмом, так и с двулучепреломлением.

2. Прохождение света через систему циклоидных решеток

Рассмотрим циклоидную дифракционную волновую пластинку (ЦДВП), заключенную между плоскостями $z = 0$ и $z = L$, с оптической осью $\mathbf{n}$,

вращающейся в поперечном направлении x , так что образовывается периодическая структура

$$\mathbf{n}_0(x) = \{\cos \delta(x, z); \sin \delta(x, z); 0\}, \quad q = 2\pi/\Lambda. \quad (1)$$

Здесь Λ – период директора. Матрицу Джонса такой циклоидальной дифракционной волновой пластины запишем в виде $T = T_0 + T_{+1} + T_{-1}$, где

$$T_0 = \begin{bmatrix} \cos(xL) & 0 \\ 0 & \cos(xL) \end{bmatrix}, \quad T_{\pm 1} = \frac{i \sin(xL)}{2} \exp(\pm i 2qx) \begin{bmatrix} 1 & \pm i \\ \pm i & 1 \end{bmatrix}. \quad (2)$$

Здесь $x = \pi(n_{\parallel}^0 - n_{\perp}^0)/\lambda$, $n_{\parallel}^0$ и $n_{\perp}^0$ – показатели преломления параллельный и перпендикулярный оси Ox , L – толщина ЦДВП, λ – длина волны в вакууме. Следовательно, через решётку проходят три волны – недифрагированная волна (0-й порядок) и две дифрагированные волны – в +1 и –1 порядках. T_0 определяет волну 0-го порядка, а $T_{\pm 1}$ определяет две дифрагированные волны. Чтобы получить интенсивности и поляризации волн, мы должны умножить вектор Джонса восстанавливающей волны E_{in} на матрицу T . Пусть E_{in} имеет линейную поляризацию под углом β относительно оси Ox :

$$E_{in} = \begin{bmatrix} \cos \beta \\ \sin \beta \end{bmatrix}. \quad (3)$$

Поле после решетки равно:

$$S = TE_{in} = (T_0 + T_{+1} + T_{-1})E_{in} = S_0 + S_{+1} + S_{-1}. \quad (4)$$

Нулевой порядок дифракционной волны будет:

$$S_0 = \cos(xL) \begin{bmatrix} \cos \beta \\ \sin \beta \end{bmatrix}. \quad (5)$$

Он возникает с той же поляризацией, а его интенсивность пропорциональна $\cos^2(xL)$. Волны ± 1 -ого порядка будут:

$$S_{\pm 1} = \frac{i \sin(xL)}{2} \exp(\pm i 2qx) \exp(\pm i \beta) \begin{bmatrix} 1 \\ \pm i \end{bmatrix}. \quad (6)$$

Из этих уравнений следует, что независимо от направления β поляризации E_{in} две дифрагированные волны имеют круговую поляризацию; волна +1 порядка имеет правую круговую поляризацию, как и сигнальная волна, используемая при записи, а волна –1 имеет левую круговую поляризацию, как опорная волна. Эти две дифрагированные волны имеют одинаковую интенсивность,

$$I_{+1} = I_{-1} = \sin^2(xL)/2. \quad (7)$$

Далее мы будем рассматривать полуволновые циклоидальные дифракционные

волновые пластины, для которых $xL = \pi/2$, тогда дифракционная эффективность в обоих порядках ± 1 может составлять 50%. В этом случае $S_0 = 0$.

Теперь положим вторую полуволновую ($xL = \pi/2$) ЦДВП с $T(q)$. Тогда мы получим две прошедшие волны 0-го порядка с правой и левой круговой поляризацией: правая преобразует левую, а левая – правую.

$$S'_{\pm 1} = -\frac{1}{2} \exp(\pm i\beta) \begin{bmatrix} 1 \\ \mp i \end{bmatrix}. \quad (8)$$

Пусть теперь вторая полуволновая ($xL = \pi/2$) ЦДВП будет противоположна первой с $T(-q)$. Тогда мы получим две дифрагированные волны ± 1 -го порядка с удвоенными углами и левой и правой круговой поляризацией: правая преобразуется в левую, а левая – в правую.

$$S'_{\pm 1} = -\frac{1}{2} \exp(\pm i\beta) \exp(\pm i4qx) \begin{bmatrix} 1 \\ \mp i \end{bmatrix}. \quad (9)$$

3. Прохождение света через систему циклоидных решеток с дихроизмом поглощения

Повторим вывод матрицы Джонса голографической решетки, записанной двумя плоскими волнами с ортогональной круговой поляризацией с учетом дихроизма поглощения. Теперь предположим, что этот пучок проходит через двулучепреломляющую и дихроичную среду толщиной L . Матрица Джонса двулучепреломляющей и дихроичной пленки замедлителя фазы может быть представлена в виде [30]:

$$T_{bd} = \exp(-\bar{\alpha}L) \exp(-i\bar{x}_{bd}L) \begin{bmatrix} \exp(-a) \exp(-i\varphi) & 0 \\ 0 & \exp(a) \exp(i\varphi) \end{bmatrix}. \quad (10)$$

Здесь $\bar{\alpha} = (\alpha_{\parallel} + \alpha_{\perp})/2$, $\bar{x}_{bd} = \pi(n_{\parallel} + n_{\perp})L/(2\lambda)$, $\alpha = (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})L/2$, $\varphi = \pi(n_{\parallel} - n_{\perp})L/\lambda$ и $n_{\parallel}$, $n_{\perp}$ и $\alpha_{\parallel}$, $\alpha_{\perp}$ – коэффициенты преломления и экстинкции, для параллельных и перпендикулярных к оси Ox поляризации соответственно двулучепреломляющей и дихроичной среды. Для выходящих волн имеем:

$$S'_{\pm 1} = \frac{i}{2} \exp(\pm i2qx) \exp(\pm i\beta) \exp(-\bar{\alpha}L) \exp(-i\bar{x}_{bd}L) \begin{bmatrix} \exp(-a) \exp(-i\varphi) \\ \pm i \exp(a) \exp(i\varphi) \end{bmatrix}. \quad (11)$$

Как мы видим, оба они представляют собой эллиптические поляризованные волны.

Если эти волны проходят через вторую циклоидальную дифракционную полуволновую пластину с тем же вектором решетки $T(q)$, то получаем, что система дает две пары пучков с правой и левой круговыми поляризациями. Первая пара будет дифрагировать под двойными углами

$$S_{\pm 1}'' = \frac{1}{2} \exp(\pm i 4 q x) \exp(\pm i \beta) \exp(-\bar{\alpha} L) \exp(-i \bar{x}_{bd} L) \times \left[\sinh(a) \cos(\varphi) + i \cosh(a) \sin(\varphi) \right] \begin{bmatrix} 1 \\ \pm i \end{bmatrix}. \quad (12)$$

И вторая пара – это вновь созданные волны 0-го порядка:

$$S_{\pm 1}'^0 = -\frac{1}{2} \exp(\pm i \beta) \exp(-\bar{\alpha} d) \exp(-i \bar{x}_{bd} d) \times \left[\cosh(a) \cos(\varphi) + i \sinh(a) \sin(\varphi) \right] \begin{bmatrix} 1 \\ \mp i \end{bmatrix}. \quad (13)$$

Таким образом, общая пропускная способность системы в направлении падающего луча равна

$$\mathfrak{S} = \exp(-2\bar{\alpha} d) \left[\cosh^2 a - \sin^2 \varphi \right].$$

Как мы видим, во первых, пропускание остается конечной из-за дихроизма даже при $\varphi = 0$, и во вторых, в случае сильного поглощения (а также, в случае отсутствия анизотропии преломления) мы имеем ахроматическое пропускание.

Если волны (11) проходят через вторую циклоидальную дифракционную полуволновую пластину с противоположным вектором решетки $T(-q)$, то получаем, что система дает две пары пучков с правой и левой круговыми поляризациями. Первая пара будет дифрагировать под двойными углами:

$$S_{\pm 1}'' = -\frac{1}{2} \exp(\pm i 4 q x) \exp(\pm i \beta) \exp(-\bar{\alpha} L) \exp(-i \bar{x}_{bd} L) \times \left[\cosh(a) \cos(\varphi) + i \sinh(a) \sin(\varphi) \right] \begin{bmatrix} 1 \\ \mp i \end{bmatrix}. \quad (14)$$

И вторая пара – это вновь созданные волны 0-го порядка:

$$S_{\pm 1}'^0 = \frac{1}{2} \exp(\pm i \beta) \exp(-\bar{\alpha} L) \exp(-i \bar{x}_{bd} L) \times \left[\sinh(a) \cos(\varphi) + i \cosh(a) \sin(\varphi) \right] \begin{bmatrix} 1 \\ \pm i \end{bmatrix}. \quad (15)$$

Из уравнений (15) следует, что независимо от направления β поляризации две пары дифрагированных волн имеют круговую поляризацию. Каждая пара дифрагированных волн имеет одинаковую интенсивность. Общая пропускная способность системы в направлении падающего луча равна

$$\mathfrak{S} = \exp(-2\bar{\alpha} d) \left[\sinh^2 a + \sin^2 \varphi \right].$$

На рисунках 1 и 2 показаны пропускание линейно поляризованного света с произвольным углом поляризации с осью Ox через три оптических элемента

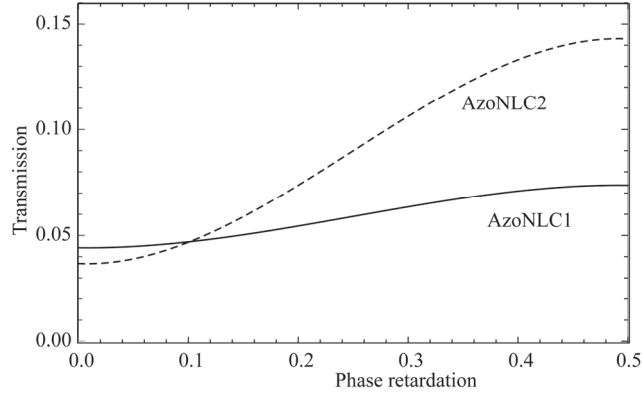


Рис.1. Пропускание линейно поляризованного света с произвольным углом поляризации с осью Ox через три оптических элемента (ЦДВП – анизотропный поглотитель – ЦДВП) как функция задержки фазы в поглотителе. Толщина поглотителя составляла 1.5 мкм, коэффициенты экстинкции для азо НЖК1 – $\alpha_{\parallel} = 18600 \text{ см}^{-1}$, $\alpha_{\perp} = 4870 \text{ см}^{-1}$ и азо НЖК2 – $\alpha_{\parallel} = 11180 \text{ см}^{-1}$, $\alpha_{\perp} = 3750 \text{ см}^{-1}$.

(ЦДВП – анизотропный поглотитель – ЦДВП) как функция задержки фазы в поглотителе и как функция безразмерной анизотропии коэффициента экстинкции поглотителя. Заметим, что пропускание остается конечной, благодаря дихроизма, даже при $\varphi = 0$: циркулярно поляризованные пучки, создаваемые первой ЦДВП, становятся эллиптическими на выходе из дихроичной пленки, и каждая из них приобретает компоненты правой и левой круговой поляризации, внося вклад как в дифрагированный, так и в прошедший лучи. Важно заметить также, что как в случае двух решеток с параллельными, так и с противоположными векторами решеток, во первых, пропускание остается конечной из-за дихроизма даже при $\varphi = 0$, и во вторых, в случае сильного поглощения (а также, в случае отсутствия анизотропии преломления) мы имеем ахроматическое пропускание.

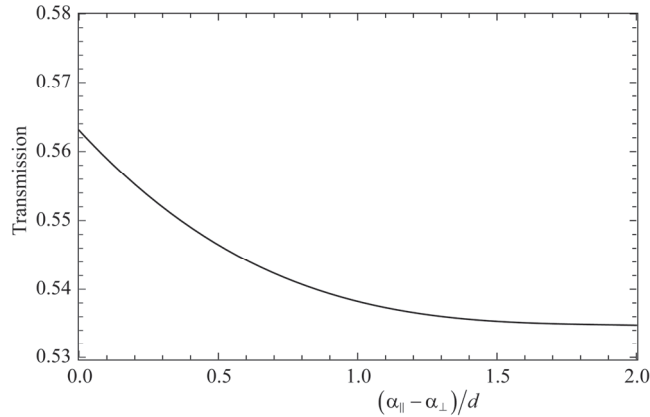


Рис.2. Максимальное пропускание линейно поляризованного света через оптические элементы ЦДВП – анизотропный поглотитель – ЦДВП как функция безразмерной анизотропии коэффициента экстинкции поглотителя.

4. Заключение

Таким образом, в данной работе мы рассмотрели дифракцию света от «ЦДВП - анизотропный поглотитель – ЦДВП» системы. Мы показали, что в этом случае возможна дифракционная генерация волн правой и левой круговой поляризации даже при отсутствии фазового замедлителя. Мы показали, что с помощью этой системы можно обеспечить ахроматическую дифракцию для довольно широкого диапазона длин волн света. В наших расчётах мы рассмотрели также случаи, когда главная ось двулучепреломляющей и дихроичной среды имеет угол γ с осью Ох. Не приводя формулы соответствующих расчётов, укажем лишь, что такое обобщение не приводит качественно новым результатам.

ЛИТЕРАТУРА

1. **S. Kitsinelis.** Light sources: technologies and applications. Taylor & Francis, Boca Raton, FL, 2011.
2. **M. O'Neill, S.M. Kelly.** Adv. Mater. Deerfield Beach Fla, **23**(5), 566 (2011).
3. **T. Smeeton, C. Humphreys.** Perspectives on electronic and optoelectronic materials. Springer handbook of electronic and photonic materials. (S.O. Kasap, P. Capper, eds.) New York: Springer, 2006.
4. **S. Ossicini, L. Pavesi, F. Priolo.** Light emitting silicon for microphotonics. Berlin: Springer, 2003.
5. **A. Al-Azzawi.** Photonics: principles and practices. Boca Raton: CRC Press, 2007.
6. **B.E.A. Saleh, M.C. Teich.** Fundamentals of photonics. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2007.
7. **A. Urbas, J. Klosterman, V. Tondiglia, L. Natarajan, R. Sutherland, O. Tsutsumi, T. Ikeda, T. Bunning.** Adv. Mater. Deerfield Beach Fla., **16**(16), 1453 (2004).
8. **J. Klosterman, L.V. Natarajan, V.P. Tondiglia, R.L. Sutherland, T.J. White, C.A. Guymon, T.J. Bunning.** Polymer, **45**, 7213 (2004).
9. **A. Urbas, V. Tondiglia, L. Natarajan, R. Sutherland, H. Yu, J.H. Li, T. Bunning.** J. Am. Chem. Soc., **126**(42), 13580 (2004).
10. **M.J. Booth.** Phil. Trans. R. Soc. A., **365**, 2829 (2007).
11. **J. Squier, M. Muller.** Rev. Sci. Instrum., **72**, 2855 (2001).
12. **M.C. Wu, O. Solgaard, J.E. Ford.** J. Lightwave Technol., **24**, 4433 (2006).
13. **D.K. Yang, S.T. Wu.** Fundamentals of liquid crystal devices. England, West Sussex: John Wiley, 2006.
14. **R.R. Hainich, O. Bimber.** Displays: fundamentals & applications. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2011.
15. **S.T. Wu, D.K. Yang.** Reflective liquid crystal displays. England, West Sussex: Wiley, 2001.
16. **T.J. White, M.E. McConney, T.J. Bunning.** J. Mater. Chem., **20**, 9832 (2010).
17. **D. Brennan, J. Justice, B. Corbett, T. McCarthy, P. Galvin.** Anal. Bioanal. Chem., **395**(3), 621 (2009).

18. **G. Sinclair, P. Jordan, J. Leach, M.J. Padgett, J. Cooper.** J. Mod. Opt., **51**(3), 409 (2004).
19. **M.R. Hakobyan, R.S. Hakobyan.** J. Contemp. Phys., **52**, 295 (2017).
20. **W.R. Jamroz, R.V. Kruzelecky, E.I. Haddad.** Applied microphotonics. Boca Raton: CRC Taylor & Francis, 2006.
21. **W.T. Welford.** Aberrations of optical systems. New York: Taylor and Francis, 1986.
22. **W. Cai, V. Shalaev.** Optical metamaterials. New York: Springer, 2010.
23. **O.D. Lavrentovich.** Proc. Nat. Acad. Sci. USA, **108**, 5143 (2011).
24. **I. Fernandez-Corbaton, C. Rockstuhl, P. Ziemke, P. Gumbsch, A. Albiez, R. Schwaiger, T. Frenzel, M. Kadic, M. Wegener.** New Twists of 3D Chiral Metamaterials, **31**, 1807742 (2019).
25. **Z. Ren, Y. Chang, Y. Ma, K. Shih, B. Dong, C. Lee.** Adv. Optical Mater., **8**(3), 1900653 (2019).
26. **Y. Yu, T. Ikeda.** J. Photochem. Photobiol. Chem., **5**(3), 247 (2004).
27. **S.R. Nersisyan, N.V. Tabiryan, D.M. Steeves, B.R. Kimball.** Opt. Photon. News, **21**(3), 40 (2010).
28. **A.A. Hayrapetyan, R.A. Aramyan, M.R. Hakobyan, R.S. Hakobyan.** J. Contemp. Phys., **54**, 262 (2019).
29. **N.V. Tabiryan, S.R. Nersisyan, T.J. White, T.J. Bunning, D.M. Steeves, B.R. Kimball.** AIP Advances, **1**, 022153 (2011).
30. **T.-H. Lin, A.Y.-G. Fuh,** Appl. Phys. Lett., **87**, 011106 (2005).

LINEARLY POLARIZED LIGHT TRANSMISSION FROM A PAIR OF CYCLOIDAL DIFFRACTIVE WAVEPLATE

V. MURADYAN, M.R. AKOPYAN, R.S. AKOPYAN

Coupled cycloidal diffractive waveplates (CDW) can be used to double diffract or collinearly propagate the laser beam with corresponding wavelength. Adding dichroic media and beam splitter between them gives us chance for finite transmission, even if there's no beam splitter. In the case of two parallel and antiparallel vector gratings, when we have strong absorption (also when there's no anisotropic refraction), we get achromatic transmission.

ПОЛЯРИЗАЦИЯ ГЕНЕРАЦИИ ЛАЗЕРА НА СИСТЕМЕ ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИЙ ЖИДКИЙ КРИСТАЛЛ–ПОЛИМЕРНЫЙ СЛОЙ, ЛЕГИРОВАННЫЙ КРАСИТЕЛЕМ – ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИЙ ЖИДКИЙ КРИСТАЛЛ

Т.М. САРУХАНЫАН*

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

*e-mail: sarukhanyan.tm@gmail.com

(Поступила в редакцию 22 января 2021 г.)

Состояние поляризации важная особенность любого лазерного излучения. Поляризация света важна для обработки лазерных лучей в устройствах, зависящих от поляризации, таких как интерферометры, оптические усилители, оптические модуляторы и т.д. В данной работе экспериментально исследована поляризация пиков, генерируемой системой трехслойный холестерический жидкий кристалл – слой полимера, легированного красителем – холестерический жидкий кристалл. Было показано, что состояние поляризации пиков исследуемой трехслойной системой, является круговой. Экспериментально подтверждена поляризация генерации холестерической жидкокристаллической системы, легированной красителями, которая также является круговой. Показано, что поляризация генерации холестерического жидкого кристалла с изотропным дефектным слоем внутри совпадает с поляризацией генерации холестерической жидкокристаллической системы, легированной красителем. В обоих случаях, лазерное излучение имеет левую круговую поляризацию.

1. Введение

Холестерические жидкие кристаллы (ХЖК) самые известные представители одномерных фотонных кристаллов со свойством самоорганизации структур. ХЖК обеспечивают периодическую модуляцию показателя преломления благодаря периодической спиральной структуре, которая приводит к запрету распространения фотонов в определенном частотном диапазоне, так называемом диапазоне фотонной запрещенной зоны (ФЗЗ). Свойство селективного отражения ХЖК проявляется в ФЗЗ [1]. Отметим, что локализация падающего света на краевых модах ФЗЗ сильно зависит от угла падения света [2].

ХЖК представляют собой интересные материалы не только как отдельная система, но и с комбинациями флуоресцентных красителей, полимеров, наночастиц и т.д. В частности, молекулы красителя, растворенные в жидком кристалле (ЖК), могут изменять оптические свойства ЖК. К примеру, могут увеличить

поглощение жидкого кристалла, легированного красителем, в определенном диапазоне длин волн и обеспечить генерацию с края ФЗЗ [3]. Таким образом, жидкокристаллическая система, легированная красителями, способна обеспечить беззеркальную низкопороговую генерацию. Возможность настраивания структуры ХЖК, а также оптических свойств с помощью различных внешних факторов, таких как температура, гидродинамический поток и т.д., дает возможность достичь управляемой генерации [4–11] в подобных системах. В [12] авторы исследовали возможность получения многоволновой генерации на холестерическом жидком кристалле, легированном красителями (ХЖКЛК), независимо от механизмов переориентации молекул.

Создание оптических дефектов внутри холестерической структуры возможно двумя путями: введением слоя изотропных/анизотропных дефектов или созданием сдвига фаз под действием внешних факторов (индуцированных дефектов). Поляризационные особенности анизотропного дефектного слоя внутри ХЖК экспериментально и теоретически исследованы в [13–19]. Кроме того, наличие дефектного слоя между слоями ХЖК дает возможность генерации либо на дефектных модах внутри ФЗЗ, либо на краевых модах, а излучение содержит как правую, так и левую круговую поляризацию [20]. В случае многослойных систем ХЖК [21,22] ключевым фактором для обеспечения генерации внутри ФЗЗ является плотность фотонных состояний, которая сильно зависит от толщины полимерного слоя [23,24]. В работах [25,26] авторы предлагают различные многослойные структуры ХЖК для получения генерации излучения как с такой же, так и с противоположной поляризацией как знак спирали ХЖК. Следует отметить, что в системе ХЖКЛК лазерное излучение с оптическим возбуждением имеет круговую поляризацию, направление которой зависит от знака спирали используемой ХЖК. В частности, пики лазерного излучения преимущественно содержат то же направление поляризации (для которого ХЖК действует как дифракционное зеркало), что и хиральность ЖК [27].

Известны два определения состояния круговой поляризации света. Согласно классическому определению, правая круговая поляризация соответствует электрическому вектору света, вращающемуся по часовой стрелке для наблюдателя, смотрящего на падающий луч [28]. Второе – современное определение, следует закону правого винта: луч света имеет правостороннюю круговую поляризацию, если вращение вектора электрического поля соответствует вращению против часовой стрелки. Согласно терминологии современной физики, угловой момент фотона с правой круговой поляризацией положителен вдоль направления распространения фотона. Таким образом, свет с правой круговой поляризацией, идущий по правозакрученной спирали ХЖК, «не видит» периодичности спирали и, следовательно, не дифрагирует [28,29]. В настоящей статье для определения состояния круговой поляризации света используется современная физическая терминология.

Целью работы является исследование поляризации пиков излучения для системы трехслойный холестерический жидкий кристалл – легированный красителем полимерный слой – холестерический жидкий кристалл (ХЖК–ЛКПС–ХЖК).

2. Экспериментальная установка

Для эксперимента была изготовлена трехслойная ячейка ХЖК–ЛКПС–ХЖК. На очищенные стеклянные подложки наносился слой полиимида (PI) для ориентации молекул ЖК. Для получения равномерно распределенного и тонкого слоя полиимида на подложки использовалось устройство для нанесения покрытий методом центрифугирования в два этапа. Сначала в течение 5 секунд при скорости 500 об/мин, затем в течение 25 секунд при 3000 об/мин. Далее покрытые полиимидом подложки натирали в антипараллельном направлении с помощью шелковой ткани, чтобы обеспечить планарную ориентацию молекул ЖК. В экспериментах для трехслойной системы использовалась хиральная жидкокристаллическая смесь MDA-02-3211 на длине волны 589.3 нм при комнатной температуре (20°C) с шагом $p = 347$ нм и со средним показателем преломления $n = 1.604$ (при $n_e = 1.7013$ и $n_o = 1.5064$ соответственно необыкновенный и обыкновенный показатели преломления) и спираль смесью правозакрученная [30]. Для получения ЛКПС использовали акриловый полимер и флуоресцентный краситель родамин 6G (R6G) с концентрацией красителя в полимере 10^{-4} моль/л, чтобы избежать возможной агрегации. Слой ЛКПС получают фотополимеризацией под действием УФ света. После полимеризации, поглощение красителя R6G, растворенного в полимерной матрице, находится в диапазоне длин волн 509–551 нм, в то время как максимальное поглощение приходится на длину волны 532 нм. Спектр излучения красителя находится в диапазоне 536–579 нм с максимальным излучением около длины волны 560 нм (рис. 1а).

Следует отметить, что ЛКПС является оптически изотропным, поскольку коэффициент пропускания для света с левой (1) и правой (2) круговой

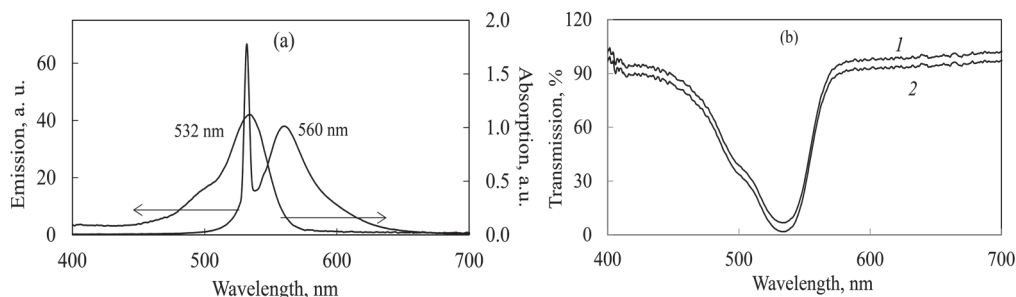


Рис.1. (а) Экспериментально полученные спектры поглощения и спектры излучения ЛКПС, (б) спектры пропускания от слоя ЛКПС для света с левой (1) и правой (2) круговой поляризацией.

поляризацией почти одинаков (рис.1b). Показатель преломления и толщина ЛКПС составляют 1.68 и 30 мкм соответственно. Подложки с планарной ориентацией отделены прокладкой 10 мкм с одной стороны подложек. В процессе изготовления образца использовался так называемый капиллярный метод. Эскиз клиновидной ячейки ХЖК схематично показан на рис.2. Итак, трехслойная ячейка состоит из изотропного дефектного слоя между двумя идентичными клиновидными слоями ХЖК.

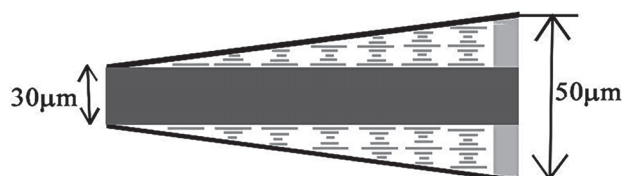


Рис.2. Схематическая диаграмма клиновидной ячейки ХЖК–ЛКПС–ХЖК.

Для регистрации генерации системы ХЖК–ЛКПС–ХЖК была собрана экспериментальная установка, изображенная на рис.3а. Оптическая накачка лазерного красителя осуществлялась импульсным лазером с длиной волны 532 нм с длительностью импульса 12 нс и частотой повторения 12.5 Гц.

Луч лазера накачки после прохождения полуволновой пластины и поляризационного светоделителя фокусировался на образец с помощью линзы с фокусным расстоянием 100 мм под углом 45° по отношению к нормали

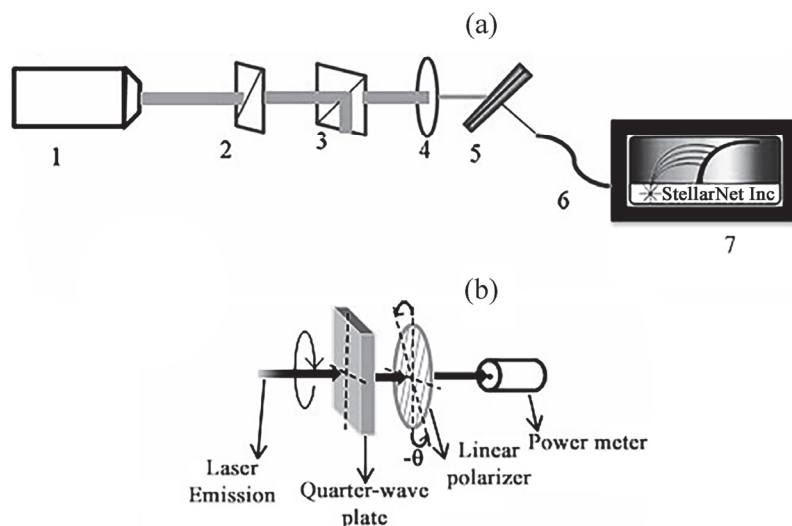


Рис.3. (а) Экспериментальная установка для регистрации лазерного излучения от системы ХЖК–ЛКПС–ХЖК: 1) лазер, 2) волновая пластина $\lambda/2$, 3) поляризационный светоделитель, 4) линза с фокусом 100 мм, 5) ХЖК–ЛКПС–ХЖК образец, 6) Волокно, 7) Спектрометр, (b) экспериментальная установка для исследования поляризации генерации от системы ХЖК–ЛКПС–ХЖК.

трехслойной системы. Управление мощностью накачки осуществлялось с помощью полуволновой пластины и поляризационного светоделителя. Окончательно лазерное излучение регистрировалось спектрометром (StellarNet) с разрешением 0.75 нм. На рис.3b приводится схема экспериментальной установки для исследования поляризации лазерного излучения трехслойной системы ХЖК–ЛКПС–ХЖК. Лазерное излучение, генерируемое системой ХЖК–ЛКПС–ХЖК, проходило через четвертьволновую пластину и линейный поляризатор, а затем регистрировалось измерителем мощности.

3. Результаты и обсуждение

Как видно из рис.1b слой полимера, легированного красителем, изотропен. Наличие изотропного слоя между двумя идентичными слоями ХЖК обеспечивает сдвиг фазы в ХЖК, что приводит к появлению дополнительных множественных дефектных мод внутри фотонной запрещенной зоны ХЖК. Полимерный слой, легированный флуоресцентным красителем, действует как активная среда для системы ХЖК–ЛКПС–ХЖК, где слои ХЖК работают как дифракционные зеркала. В случае толстого изотропного слоя, например, 30 мкм эти дефектные моды аналогичны модам резонатора Фабри-Перо.

Экспериментально зарегистрированные спектры отражения неполяризованного света и генерации излучения от системы ХЖК–ЛКПС–ХЖК представлены на рис.4. Внутри ФЗЗ имеется несколько мод дефектов, которые в этом случае близки друг к другу из-за толщины изотропного слоя, а также усредняются спектрометром [31]. Из рисунка видно, что лазерные пики находятся внутри ФЗЗ, что означает, что генерация лазера происходит от дефектных мод. Лазерные пики не узкие, как в случае генерации в краевой моде, поскольку моды множественные и близкие друг к другу, что и приводит к перекрытию пиков [32].

После регистрации генерации лазера экспериментальная установка была немного изменена. Вместо спектрометра была добавлена четвертьволновую

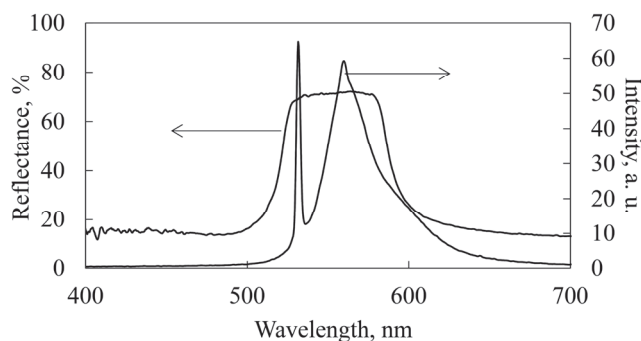


Рис.4. Экспериментально зарегистрированные спектры отражения неполяризованного света и генерации излучения от системы ХЖК–ЛКПС–ХЖК. Толщина слоев ХЖК и ЛКПС составляет 10 мкм и 30 мкм, соответственно.

пластинку, линейный поляризатор и измеритель мощности (см. Рис.3b). Для определения поляризации полученных лазерных пиков сначала перед лазерным излучением устанавливался только линейный поляризатор, вращающийся на 10 градусов, и регистрировалось изменение интенсивности. Во время вращения поляризатора, показания измерителя мощности остаются почти такими же, а это означает, что поляризация лазерного излучения либо круговая, либо неполяризованная. Далее в экспериментальную установку была вставлена четвертьволновая пластинка, а за ней линейный поляризатор и измеритель мощности.

На рис.5 показано, как четвертьволновая пластинка преобразует линейно поляризованный свет в круговой поляризованный свет. В качестве линейно-поляризованного света использовались лазеры с длиной волны 650 нм и 532 нм. Сначала линейный поляризатор вращается до тех пор, пока линейно поляризованный свет блокируется поляризатором, затем между ними вставляется четвертьволновая пластинка под углом 45 градусов к оптической оси.

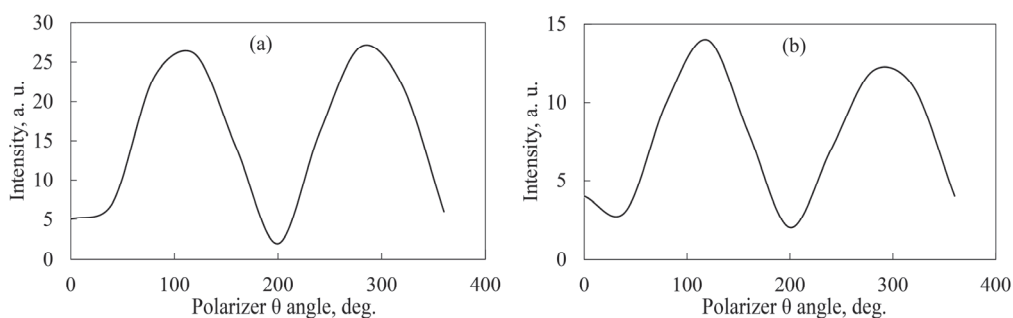


Рис.5. Зависимость интенсивности линейно поляризованного света (прошедшего через четвертьволновую пластину и поляризатор) от угла вращения линейного поляризатора для лазера с длиной волны: (a) 650 нм, (b) 532 нм.

После этого линейный поляризатор поворачивается на 10 градусов и регистрирует поведение выходной интенсивности. Для обоих лазеров выходная интенсивность периодически изменялась между максимальным и минимальным значениями. В идеальном случае интенсивность должна оставаться неизменной. Для этой четвертьволновой пластины разница между максимальным и минимальным значениями интенсивности пренебрежимо мала в случае лазера с длинами волн 650 нм и 532 нм, соответственно. Таким образом, можно сказать, что четвертьволновая пластинка преобразует линейно поляризованный свет в круговой поляризованный свет.

Четвертьволновая пластинка вставляется в экспериментальную установку и вращается с шагом 10 градусов, после чего при вращении поляризатора регистрируется выходная интенсивность излучения лазера. В определенном положении четвертьволновой пластинки при вращении поляризатора интенсивность измеренных лазерных пиков между максимальным и минимальным значениями

изменялась (рис.6а). Максимальное значение интенсивности лазерных пиков означает, что после прохождения четвертьволновой пластинки поляризация излучения становится линейной и направление её совпадает с осью поляризатора, а выходная интенсивность максимальна. В случае минимальной интенсивности направление поляризации лазерного излучения противоположно оси поляризатора.

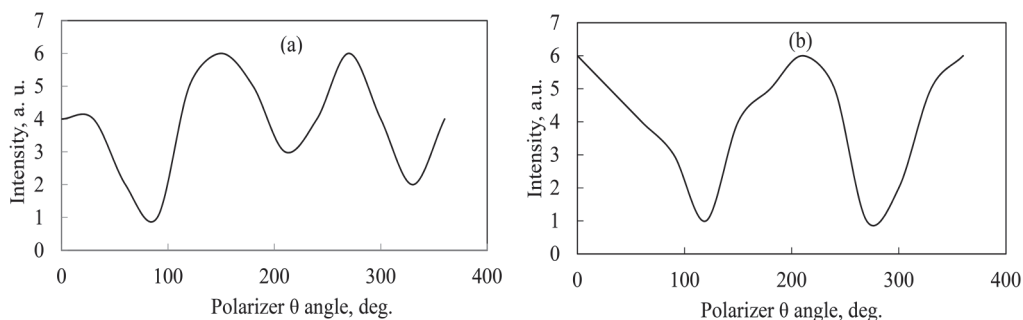


Рис.6. Зависимость интенсивности лазерного излучения от угла вращения линейного поляризатора для (а) системы ХЖК–ЛКПС–ХЖК (б) ячейки ХЖКЛК.

Из рис.6а очевидно, что минимальные значения интенсивности не совсем совпадают. Это можно объяснить тем, что поляризация излучения эллиптическая и значения осей почти одинаковы. Следовательно, можно сказать, что состояние поляризации излучения близко к круговой поляризации. Итак, как показывали наши исследования, поляризация лазерных пиков системы ХЖК–ЛКПС–ХЖК является круговой. Для сравнения результатов трехслойной системы, также была исследована поляризация лазерных пиков от системы ХЖКЛК. ХЖКЛК также имеет правозакрученную спираль, и снова используется краситель R6G. Вместо трехслойной системы теперь используется ячейка ХЖКЛК в той же экспериментальной установке (см. Рис.3). Из рис.6б видно, что после прохождения четвертьволновой пластинки и линейного поляризатора интенсивность лазерного пика изменяется между определенными максимальными и минимальными значениями, а это указывает на то, что поляризация лазерного пика круговая.

Таким образом, наличие изотропного слоя, легированного красителем, между двумя идентичными слоями ХЖК не влияет на поляризацию лазерного излучения такой системы. Лазерному излучению из трехслойной системы имеет ту же поляризацию, что и лазерные пики системы ХЖКЛК. Важно отметить, что флуоресцентный краситель R6G сам по себе не обладает молекулярной хиральностью. Стоит отметить, что лазерное излучение из трехслойной системы имеет левую круговую поляризацию, поскольку дифракция от слоев ХЖК происходит для света с левой круговой поляризацией (круговая поляризация определяется на основе современной терминологии).

Лазерное излучение из системы ХЖК–ЛКПС–ХЖК обладает хироптическими свойствами с противоположным направлением спирали, даже несмотря на то, что луч возбуждения имеет линейную поляризацию (см. иллюстративное изображение на рис.7). Таким образом, ХЖК обеспечивает генерацию кругового поляризованного лазерного излучения из ахирального флуоресцентного изотропного полимерного слоя, легированного красителем.

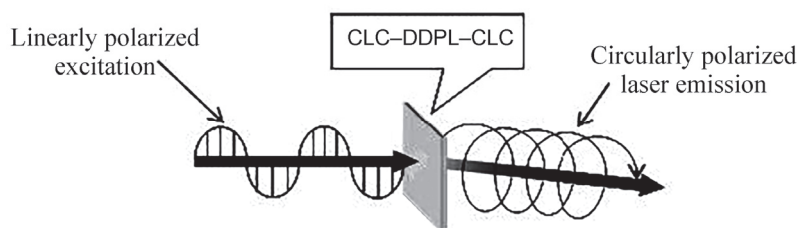


Рис.7. Иллюстративное изображение кругового поляризованного лазерного излучения системы ХЖК–ЛКПС–ХЖК при возбуждении линейно поляризованным лазером с длиной волны 532 нм.

4. Заключение

В работе экспериментально исследовалась поляризация лазерных пиков системы ХЖК–ЛКПС–ХЖК. Было показано, что лазерные пики имеют левую круговую поляризацию, так как свет с правой круговой поляризацией не реагирует периодичность спирали, в то время слои ХЖК действуют как дифракционные зеркала для света с левой круговой поляризацией. Из описанной нами трехслойной системы, а также системы ХЖКЛК можно получить лазерное излучение с круговой поляризацией, используя линейно поляризованный луч возбуждения.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю проф. Р.Б. Алавердян и проф. А.А. Геворгяну за обсуждение результатов работы и полезные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. I.-Ch. Khoo. Liquid Crystals. Wiley, 2007.
2. M.S. Rafayelyan, H. Gharagulyan, T.M. Sarukhanyan, A.H. Gevorgyan, R.S. Hakobyan, R.B. Alaverdyan. Liquid Crystals, **46**(7), 1079 (2019).
3. V.I. Kopp, Zh.-Q. Zhang, A.Z. Genack. Progress in Quantum Electronics, **27**(6), 369 (2003).
4. A. Chanishvili, G. Chilaya, G. Petriashvili. Appl. Phys. Letters, **83**(26), 5353 (2003).
5. S. Furumi, Sh. Yokoyama, A. Otomo, Sh. Mishka. Appl. Phys. Letters, **84**(14), 2491 (2004).

6. V.A. Belyakov, A.A. Gevorgyan, O.S. Eritsian, N.V. Shipov. Sov. Phys. Tech. Phys., **32**(7), 843 (1987).
7. V.A. Belyakov. Mol. Cryst. Liq. Cryst., **453**(1), 43 (2006).
8. A.H. Gevorgyan, K.B. Oganessian, E.M. Harutyunyan, S.O. Arutyunyan. Opt. Commun., **283**(19), 3707 (2010).
9. Y. Huang, Y. Zhou, Ch. Doyle, Sh.-Ts. Wu. Optics Express, **14**(3), 1236 (2006).
10. T. Dadalyan, R. Alaverdyan, I. Nys, Zh. Ninoyan, O. Willekens, J. Beeckman, K. Neyts. Liquid Crystals, **44**(2), 372 (2016).
11. M.-Y. Jeong, J.W. Wu. Opt. Express, **18**(23), 24221 (2010).
12. T. Dadalyan, Zh. Ninoyan, I. Nys, R. Alaverdyan, J. Beeckman, K. Neyts. Liquid Crystals, **45**(9), 1272 (2018).
13. A.H. Gevorgyan, M.Z. Harutyunyan. Phys. Rev. E, **76**(3), 031701 (2007).
14. A.H. Gevorgyan, M.Z. Harutyunyan. J. Mod. Opt., **56**(10), 1163 (2009).
15. R.B. Alaverdyan, K.R. Allakhverdyan, A.H. Gevorgyan, A.D. Chilingaryan, Yu.S. Chilingaryan. Technical Physics, **55**(9), 1317 (2010).
16. A.H. Gevorgyan. Opt. Commun., **281**(20), 5097 (2008).
17. A.H. Gevorgyan. Optik, **154**, 656 (2018).
18. R.B. Alaverdyan, A.H. Gevorgyan, H. Gharagulyan, H. Grigoryan. Mol. Cryst. and Liq. Cryst., **559**(1), 23 (2012).
19. H. Gharagulyan. J. Contemp. Phys., **50**, 247 (2015).
20. M.H. Song, Ki.-Ch. Shina, B. Parka, Y. Takanishia, K. Ishikawaa, J. Watanabe, S. Nishimura, T. Toyooka, Zh. Zhu, T.M. Swager, H. Takezoe. Science and Technology of Advanced Materials, **5**(4), 437 (2004).
21. A.H. Gevorgyan, K.B. Oganessian, R.V. Karapetyan, M.S. Rafayelyan. Laser Phys. Lett., **10**(12), 125802 (2013).
22. A.H. Gevorgyan, K.B. Oganessian, G.A. Vardanyan, G.K. Matinyan. Laser Phys., **24**(11), 115801 (2014).
23. H.-Ch. Yeh, K.-Si. Wun. Laser Phys. Lett., **14**(8) 086202 (2017).
24. T. Ali, J.-De. Lin, B. Snow, X. Wang, S.J. Elston, S.M. Morris. Adv. Optical Mater., **8**(8), 1901891 (2020).
25. B. Park, M. Kim, S.W. Kim, I.T. Kim. Optics Express, **17**, 12323 (2009).
26. Y. Zhou, E.-E.A. Jang, Y. Huang, Sh.-T. Wu. Optics Express, **15**, 3470 (2007).
27. S. Furumi. The Chemical Record, **10**(6), 394 (2010).
28. L.M. Blinov. Structure and properties of liquid crystals. Dordrecht: Springer, 2011.
29. P. Yeh, C. Gu. Optics of liquid crystal displays. New York: John Willey & Sons, 1999.
30. M. Rafayelyan, E. Brasselet. Opt. Lett., **41**(17), 3972 (2016).
31. H. Gharagulyan, T.M. Sarukhanyan, A.V. Ninoyan, A.H. Gevorgyan, R.B. Alaverdyan. Optics and Spectroscopy, **128**(10), 1533 (2020).
32. T.M. Sarukhanyan, H. Gharagulyan, M.L. Sargsyan, H. Grigoryan, A.H. Gevorgyan, R.B. Alaverdyan, R.S. Hakobyan. Mol. Cryst. & Liq. Cryst., 2020, Accepted.

ԽՈՒՆԵՐԻԿ ՀԵՂՈՒԿ ԲՅՈՒՐԵՂ – ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹՈՎ ՀԱՐՍՏԱՅՎԱԾ
ՊՈԼԻՄԵՐԱՅԻՆ ԹԱՂԱՆԹ – ԽՈՒՆԵՐԻԿ ՀԵՂՈՒԿ ԲՅՈՒՐԵՂ
ՀԱՄԱԿԱՐԳԻՑ ԳԵՆԵՐԱՅՎԱԾ ԼԱԶԵՐԱՅԻՆ ՃԱՌԱԳԱՅԹՄԱՆ
ԲԵՎԵՌԱՑՈՒՄԸ

Տ.Մ. ՍԱՐՈՒԽԱՆՅԱՆ

Յուրաքանչյուր լազերի կարևոր առանձնահատկություն է հանդիսանում նրա ճառագայթման բևեռացումային վիճակը: Լույսի բևեռացումը կարևոր է բևեռացումից կախված այնպիսի սարքավորումների համար, ինչպիսիք են ինտերֆերոմետրերը, օպտիկական ուժեղացուցիչները, օպտիկական մոդուլատորները և այլն: Այս աշխատանքում փորձական եղանակով ուսումնասիրվել է խոլեստերիկ հեղուկ բյուրեղ – ներկանյութով հարստացված պոլիմերային թաղանթ – խոլեստերիկ հեղուկ բյուրեղ եռաշերտ համակարգից գեներացվող լազերային ճառագայթման բևեռացումը: Ցույց է տրվել, որ լազերային գեներացիան նշված եռաշերտ համակարգից շրջանային բևեռացված է: Փորձականորեն ստուգվել է նաև ներկանյութով հարստացված խոլեստերիկ հեղուկ բյուրեղից լազերային գեներացիայի բևեռացումը, որը կրկին շրջանային է: Ցույց է տրվել, որ իզոտրոպ պոլիմերային շերտով խոլեստերիկ հեղուկ բյուրեղից և ներկանյութով հարստացված խոլեստերիկ հեղուկ բյուրեղական համակարգից ստացված լազերային գեներացիայի բևեռացումները համընկնում են և երկու դեպքում էլ լազերային գեներացիան ձախ շրջանային բևեռացված է:

THE POLARIZATION OF LASER GENERATION FROM THE CHOLESTERIC
LIQUID CRYSTAL – DYE-DOPED POLYMER LAYER – CHOLESTERIC
LIQUID CRYSTAL SYSTEM

T.M. SARUKHANYAN

The state of polarization is an important feature of any laser emission. The polarization of light is important for the processing of laser beams in polarization-dependent devices such as interferometers, optical amplifiers, optical modulators, etc. In this paper, the polarization of lasing generated from the three-layered cholesteric liquid crystal – dye-doped polymer layer – cholesteric liquid crystal system was investigated experimentally. It was shown that the polarization state of lasing peaks generated from the above-mentioned three-layered system is circular. The polarization of lasing from the dye-doped cholesteric liquid crystalline system is verified experimentally which is also circular. It was shown that the polarization of the lasing from the cholesteric liquid crystal with isotropic defect layer inside coincides with the polarization of lasing from the dye-doped cholesteric liquid crystalline system. For both cases, laser emission is left-handed circularly polarized.

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫХ ЛУЧЕЙ НА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ СЕНСОРА ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ ПАРОВ АЦЕТОНА

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

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

*e-mail: maleksanyan@ysu.am

(Поступила в редакцию 29 января 2021 г.)

Методом высокочастотного магнетронного распыления изготовлен чувствительный к парам ацетона сенсор на основе металлооксидного твердого раствора $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Sn}$. Исследованы газочувствительные характеристики изготовленного сенсора. Под действием ультрафиолетовых лучей $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ сенсор обнаруживает чувствительность к парам ацетона, начиная с температуры 150°C . Увеличение рабочей температуры сопровождалось параллельным линейным ростом отклика сенсора. Воздействие ультрафиолетовыми лучами не только улучшило чувствительность исследуемого сенсора, но и повысило его быстродействие. Сенсор на основе $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ может быть успешно применен в используемых на практике датчиках паров ацетона.

1. Введение

В последние десятилетия сенсоры для обнаружения паров ацетона широко используются в промышленности, быту, различного рода технологических процессах, а также в медицинском приборостроении. Наиболее перспективной считается возможность их использования в неинвазивных диагностических системах. Известно, что наличие в выдыхаемом человеком воздухе меньшей или большей концентрации различных веществ указывает на наличие определенной болезни [1,2]. Например, концентрация паров ацетона в выдыхаемом воздухе сигнализирует об уровне глюкозы в крови человека. Концентрация паров ацетона в выдыхаемом здоровым человеком воздухе колеблется в пределах 0.3–1.35 ppm, то время как у больных диабетом она может быть значительно выше указанного значения в зависимости от типа диабета. К сожалению, в таблицу в этих работах вкралась ошибка – в списке газов этанол и ацетон следует поменять местами. Имеются научные исследования, в которых подробно представлены соответствующие концентрации паров ацетона в выдыхаемом воздухе для разных половозрастных групп, а также для больных сахарным диабетом разного типа

(см, например, [3–6]). Если будет изготовлен сенсор для обнаружения и измерения очень малых концентраций паров ацетона, то можно будет создать работающую неинвазивным методом систему диагностики сахарного диабета. Учитывая все это, можно утверждать, что в будущем сенсоры для обнаружения низких концентраций паров ацетона будут пользоваться все возрастающим спросом.

Среди разного типа обнаруживающих пары ацетона сенсоров наиболее предпочтительны полупроводниковые газовые сенсоры, которые имеют низкую стоимость, высокую чувствительность, селективность, временную стабильность, простую технологию изготовления, малые размеры, совместимость с интегральными схемами [7]. В настоящее время такого типа сенсоры широко изготавливаются как на лабораторном уровне, так и различными компаниями как рыночный продукт. Несмотря на то, что существующие сенсоры уже используются на практике, параметры их не вполне удовлетворяют современным требованиям, тем более, что эти требования из года в год ужесточаются. Известно, что резистивные сенсоры работают в основном при температурах значительно выше комнатной. Это приводит к высокой потребляемой мощности и невозможности их использования в среде взрывоопасных и горючих газов. С этой точки зрения первоочередной задачей считается снижение рабочей температуры или потребляемой мощности сенсора [8–10].

1.1. Влияние различных факторов на рабочую температуру резистивных сенсоров

Если металлооксид находится в воздушной среде при определенной температуре, то могут иметь место два процесса: адсорбция газа вследствие высокой реакционной способности поверхности металлооксида и реакция между уже ионсорбированными поверхностными частицами и молекулами газа. Существует два типа адсорбции: физическая адсорбция и химическая адсорбция. Физическая адсорбция связана с нейтральными состояниями, а химическая адсорбция – с состояниями, имеющими заряд. Другими словами только химическая адсорбция сопровождается обменом заряда между металлооксидом и поглощенными частицами, который регулирует изменения поверхностного заряда и поверхностного потенциала металлооксида. Прохождение всех этих процессов существенным образом зависит от температуры [11].

Установлено, что для успешной работы хемосорбционного сенсора газочувствительное вещество должно обладать определенной комбинацией параметров адсорбции/десорбции. Известно, что чем ниже энергия активации хемосорбции и чем выше энергия активации десорбции, тем больше газочувствительность вещества. В тоже время необходимо учитывать, что в случае, если энергия адсорбированных частиц будет сверх меры высока, то десорбция может замедлиться, что приведет к увеличению времени восстановления сенсора. Для

наиболее исследованных веществ, каковыми являются SnO_2 и In_2O_3 , уже начиная с $T > 100^\circ\text{C}$ имеет место довольно быстрый обмен электронами между полупроводником и поглощенными частицами и, следовательно, он не может ограничивать быстродействие сенсора. Установлено, что быстродействие газового сенсора регулируется адсорбцией и десорбцией кислорода и воды. Именно по этой причине для эффективной работы сенсору необходимы определенные температуры. Иначе говоря, для уменьшения времени восстановления необходимо увеличить рабочую температуру, что, однако, в свою очередь, резко снизит возможности реализации и стабильность сенсора [12].

Основным методом воздействия на электрические параметры поглощенных частиц, который может привести также к снижению рабочей температуры сенсора, является изменение состава металлооксида, например, переход от обычных металлооксидов к полиоксидам или создание дополнительных каталитических частиц на поверхности металлооксида. Уменьшение энергии адсорбции тестируемого газа сопровождается параллельным изменением чувствительности сенсора, в основном изменяется рабочая температура, соответствующая наибольшей чувствительности. Однако, понижение рабочей температуры при введении примесей и каталитических добавок не всегда является эффективным путем, так как изменение концентрации введенных с целью уменьшения рабочей температуры примесей может сопровождаться нежелательным изменением другого важного параметра. С этой точки зрения проблему уменьшения рабочей температуры предпочтительнее решать освещением извне активной поверхности сенсора ультрафиолетовыми (УФ) лучами. Кроме того, что под действием УФ лучей в полупроводнике генерируются электронно-дырочные пары, что приводит к существенному уменьшению сопротивления чувствительной пленки, УФ излучение также оказывает большое влияние на протекающие химические реакции. Диссоциация тестируемого газа на активной поверхности происходит легче под воздействием УФ излучения и таким образом УФ лучи способствуют более быстрому и легкому протеканию адсорбционных и десорбционных процессов. Более того, исследования реакций газочувствительности показывают, что активное вещество должно быть также устойчиво к загрязнениям, оно должно иметь определенную энергию десорбции образованных в результате каталитических реакций продуктов. В противном случае образующиеся в результате этих реакций частицы будут накапливаться на поверхности чувствительного слоя, что приведет к ухудшению его газочувствительных свойств. С этой точки зрения УФ лучи решают также задачу очистки активной поверхности от загрязнений. В общем случае наилучшим примером являются серные загрязнения. Источником загрязнений могут служить также другие соединения (As, Fe, P и др.), которые, смешиваясь с каталитически активными металлами и металлооксидами, могут уменьшать их газочувствительность. С этой точки зрения металлооксиды даже более устойчивы (особенно по отношению к галогенам, As, Pb, и P) [13,14].

При выборе газочувствительного вещества сенсора оценка каталитической активности данного материала является основным методом для определения целесообразности его использования для обнаружения данного газа. С помощью такой оценки можно также определить рабочую температуру сенсора. Как правило, максимум зависимости чувствительности от рабочей температуры соответствует той температуре, при которой имеет место преобразование 50% тестируемого газа [15,16]. Рабочая температура является очень важным параметром газового сенсора, потому что этот параметр определяет потребляемую мощность, возможности реализации и стабильность сенсора. Для практического применения всегда желательно, чтобы потребляемая мощность была минимальна и, следовательно, рабочая температура также должна быть минимальной. В случае взрывоопасных и горючих газов низкие температуры необходимы также для обеспечения безопасности.

Процессы взаимодействия, определяющие чувствительность полупроводниковых резистивных сенсоров, можно условно разделить на две группы: термодинамически регулируемая химическая адсорбция и контролируемые кинетикой каталитические реакции молекул. Окисные полупроводники обычно имеют нестехиометрическую структуру, в которой кислородные вакансии являются основными объемными точечными дефектами. Это означает, что изменение парциального давления кислорода при рабочей температуре может привести к изменению объемной проводимости металлооксида. Например, кислородные вакансии могут диффундировать из объема зерен к поверхности и наоборот, что приведет к установлению равновесия между объемом оксида и окружающей средой. Таким образом коэффициент диффузии кислорода, определяющий время установления равновесия между окружающим газом и концентрацией объемных точечных дефектов в металлооксиде, является для газовых сенсоров важным параметром [12,17].

При низких температурах изменение концентрации окружающих газов не обязательно сопровождается установлением равновесия между объемными свойствами металлооксида и окружающими газами. Окружающие газы влияют на электрические свойства металлооксида через повехностные реакции. Это означает, что в этом случае необходимо выбрать такое активное вещество, в котором коэффициент диффузии кислорода имеет минимальное значение. Для хемосорбционных сенсоров основной причиной изменения во времени параметров является диффузия кислорода к объему зерен [18].

Любой металлооксидный сенсор может работать в трех температурных областях. При высоких температурах кинетические процессы происходят настолько быстро, что между объемным составом металлооксида и окружающей средой сразу устанавливается равновесие. При средних температурах химический состав металлооксида не успевает перейти в равновесное состояние из-за малого значения коэффициента объемной диффузии кислорода, и все процессы

происходят в основном на поверхности полупроводника. Это называется окислительно-восстановительным механизмом. При более низких температурах в поверхностных реакциях превалируют хемосорбционные процессы (адсорбция/десорбция).

Нужно отметить, что вышеуказанные температурные области не имеют четких границ. Каждая из этих рабочих областей имеет свои преимущества и недостатки. Например, при низких температурах органические осадки или поглощенные частицы на поверхности оксида могут полностью не сгорать, что приводит к ограничению долговременной стабильности сенсора. Однако низкотемпературные сенсоры легко совместимы с современной электроникой. Примерами низкотемпературных сенсоров сегодня являются сенсоры, изготовленные на основе разных металлооксидов (SnO_2 , F_2O_3 , In_2O_3 и др.), работающие в области температур 200–450°C [13,19].

Высокотемпературные сенсоры (400–900°C) также имеют свои преимущества. При высоких температурах газочувствительные свойства некоторых материалов уже не зависят от границ зерен, что способствует повышению стабильности сенсора. В этом случае температурный коэффициент сопротивления некоторых многокомпонентных материалов становится равным нулю, и их высокая чувствительность к изменению парциального давления кислорода и незначительная чувствительность к температурным флуктуациям делают эти металлооксиды наилучшими кандидатами для использования в сенсорах кислорода. Наличие структурных вакансий увеличивает коэффициент объемной диффузии кислорода. Если наличие диффузионных процессов ухудшает эксплуатационные параметры сенсора, то предпочтительнее использование материалов, которые не содержат структурных вакансий, а если объемная диффузия контролирует параметры сенсора, то предпочтительнее материалы со структурными вакансиями [20].

В данной работе методом твердофазной реакции был синтезирован металлооксидный твердый раствор $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0.1$ ат.% Sn и методом магнетронного распыления были осаждены тонкие чувствительные к парам ацетона пленки. Представлены результаты исследований чувствительности $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ сенсора к наличию в окружающем воздухе паров ацетона под действием УФ лучей и без них.

2. Технология изготовления сенсора

Твердый раствор $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0.1$ ат.% Sn был получен методом твердофазной реакции, который подробно представлен в наших предшествующих работах [10, 11]. Используя синтезированную полупроводниковую мишень, методом высокочастотного магнетронного распыления были осаждены тонкие газочувствительные $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ пленки. В процессе изготовления газовых сенсоров очень большое значение имеет метод осаждения активной пленки, так как он позволяет

контролировать микроструктуру, пористость, стехиометрию и другие свойства растущей пленки. Чувствительная пленка фактически является активно работающей частью сенсора, чем и обусловлена ее значимость. Существует много способов изготовления тонких пленок, каждый из них имеет свои преимущества и недостатки. Среди разных способов получения тонких пленок наиболее предпочтительным является метод высокочастотного магнетронного распыления.

2.1. Получение $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ пленки методом высокочастотного магнетронного распыления

По сравнению с другими способами получения тонких пленок метод высокочастотного магнетронного распыления имеет ряд преимуществ, вследствие чего этот метод уже много лет занимает особое место среди разных технологий получения пленок.

Основными преимуществами магнетронного распыления являются [21,22]:

1. низкий импеданс плазмы и, соответственно, высокий ток разряда (1–100 А при напряжении 500 В);
2. высокая скорость осаждения (от 1 нм/с до 10 нм/с);
3. низкая тепловая нагрузка на поверхность подложки;
4. однородность осаждения (она составляет несколько процентов даже в случае катода длиной в несколько метров);
5. возможность перехода от малых масштабов к большим;
6. плотная и хорошая адгезия;
7. большое разнообразие материалов осаждаемой пленки (почти все металлы, сплавы и изоляторы);
8. возможность хорошего контроля над свойствами пленки.

В общем случае расход материала мишени для стандартных катодов составляет менее 30%. Сегодня почти все проблемы, связанные с магнетронным распылением, находятся на пороге решения. Исследования и разработки сконцентрированы на следующих направлениях [23,24]:

1. повышение эффективности использования мишени;
2. стабилизация реактивных процессов в переходном режиме;
3. улучшение свойств пленок за счет изменения параметров процесса распыления;
4. увеличение скорости осаждения;
5. получение имеющих долговременную стабильность пленок при высокой скорости осаждения.

Тонкие наноструктурные $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ пленки были осажжены на многосенсорную платформу (Multi-Sensor-Platform, TESLA BLATNÁ) [19] методом



Рис.1. Система магнетронного распыления «VTC-600-2HD DC/RF Dual-Head High Vacuum Magnetron Plasma System».

высокочастотного магнетронного распыления, используя представленную на рис.1 систему распыления «VTC-600-2HD DC/RF Dual-Head High Vacuum Magnetron Plasma System». Для улучшения газочувствительности сенсора методом ионноплазменного распыления на активную поверхность осаждались каталитические частицы палладия. Технологические режимы осаждения пленки и каталитических частиц приведены в таблице 1.

Табл.1. Технологические режимы осаждения $\text{Fe}_2\text{O}_3+0.1$ ат. % Sn пленки и каталитических частиц палладия

Распыление	Время распыления	Рабочее давление	Мощность генератора	Температура подложки	Катодный ток	Анодное напряжение
Магнетронное распыление, RF	15 мин	2×10^{-1} Па	60 Вт	200°C	-	—
Ионноплазменное распыление, DC	5 с	5×10^{-1} Па	—	100°C	65 А	25 В

Время напыления $\text{Fe}_2\text{O}_3+0.1$ ат. % Sn пленки составляло 15 минут, а время осаждения каталитических частиц палладия – 5 секунд. Для улучшения адгезии пленки подложка нагревалась до температуры 200°C. В качестве плазменного газа в процессе распыления использовался аргон высокой чистоты (99.99 %).

Газочувствительные свойства изготовленной пленки исследовались с помощью системы измерения характеристик газовых сенсоров [25]. В измерительной ячейке на расстоянии 1 см от сенсора был установлен дающий УФ излучение

недорогой светодиод (LED RC35E6-UIE-AR), который интенсивно освещает поверхность сенсора УФ лучами в области длины волны 365 нм. Чувствительность сенсора была исследована при разных рабочих температурах без УФ освещения и под действием УФ лучей при наличии в окружающем воздухе паров ацетона с разной концентрацией. Чувствительность сенсора определялась как отношение сопротивлений сенсора в чистом воздухе и при наличии в воздухе тестируемого газа $S = R_{\text{воздух}}/R_{\text{газ}}$.

3. Результаты исследований чувствительности сенсора

Исследована чувствительность $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ сенсора к парам ацетона с разной концентрацией в диапазоне рабочих температур от комнатной до 250°C без УФ освещения и под действием УФ лучей.

Вначале исследовалась чувствительность изготовленного сенсора к парам ацетона с концентрацией 450 ppm при разных рабочих температурах под действием УФ лучей. $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ сенсор не обнаруживает большой чувствительности к парам ацетона при температурах ниже 150°C . Зависимость чувствительности сенсора от рабочей температуры под действием УФ лучей представлена на рис.2. Как видно, с увеличением рабочей температуры чувствительность исследуемого сенсора увеличивается практически линейно. При температуре 250°C сенсор проявляет относительно высокую чувствительность и быстроедействие, поэтому в качестве рабочей выбрана именно эта температура.

На рис.3 представлены результаты измерений отклика ($R_{\text{темн.}}/R_{\text{УФ}}$) на освещение $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ сенсора УФ излучением с интенсивностью 2 мВт/см^2 при температурах 200°C и 250°C . УФ отклик сенсора при 250°C меньше, так как при более высокой температуре сопротивление полупроводника меньше из-за термогенерированных свободных носителей. Под действием УФ лучей сопротивление

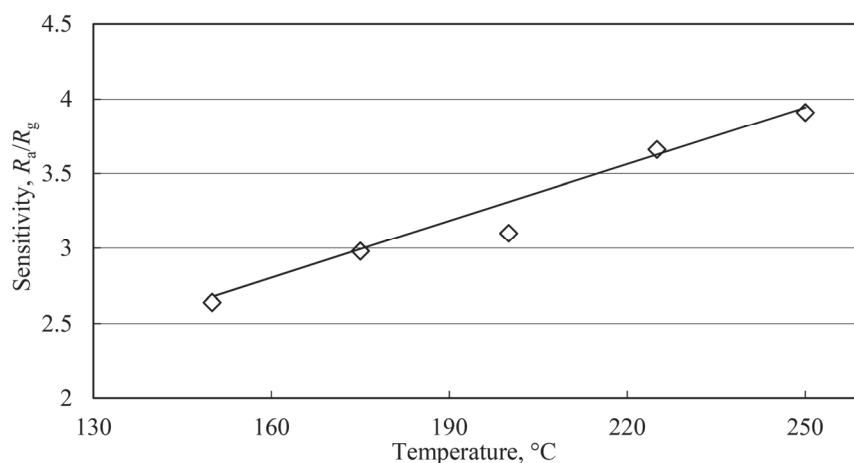


Рис.2. Зависимость чувствительности $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ сенсора к 450 ppm парам ацетона от рабочей температуры под действием УФ освещения.

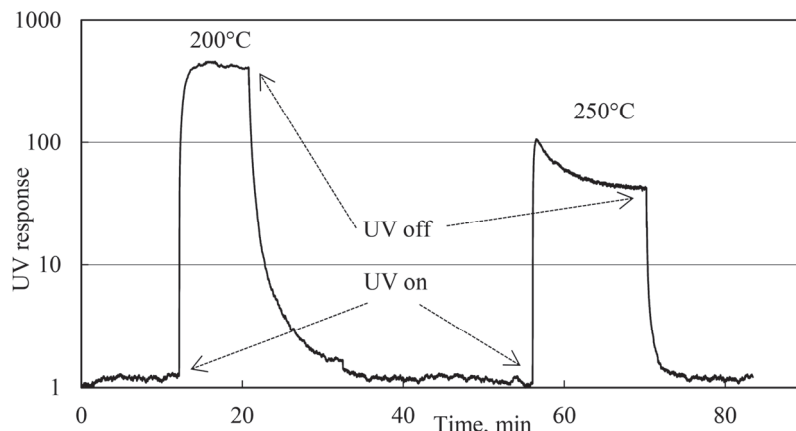


Рис.3. УФ отклик $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ пленки при температурах 200°C и 250°C.

полупроводника изменяется на несколько порядков. Времена отклика и восстановления сенсора на УФ излучение порядка секунд, при температуре 250°C эти времена меньше, чем при 200°C.

Действие УФ лучей существенно улучшило чувствительность и быстродействие сенсора. Представленные на рис.4 кривые показывают изменение сопротивления газочувствительной пленки $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ сенсора при температуре 250°C при наличии в окружающем воздухе паров ацетона с концентрацией 450 ppm под действием УФ лучей и без них. Под действием УФ лучей сенсор в газовой среде быстро достигает состояния насыщения, а без УФ освещения для насыщения требуется довольно большое время.

На рис.5 приведены результаты исследования чувствительности $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ сенсора к 450 ppm парам ацетона под действием УФ лучей при рабочей температуре 250°C. Исследуемый сенсор практически за секунды (время отклика

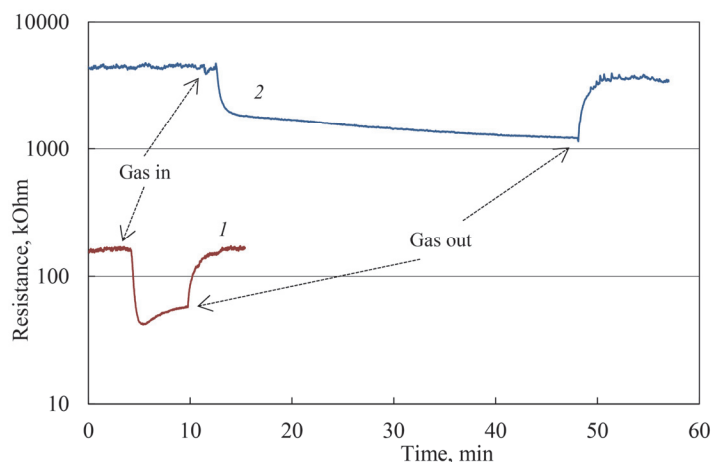


Рис.4. Изменение сопротивления $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ пленки при наличии в окружающем воздухе 450 ppm паров ацетона при температуре 250°C под действием УФ лучей (1) и без них (2).

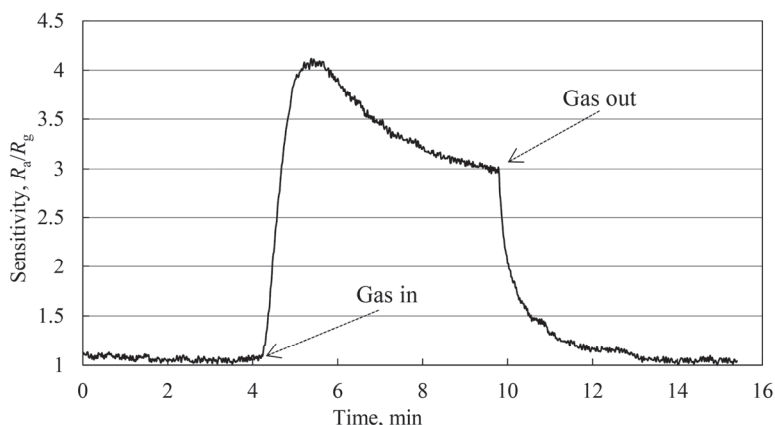


Рис.5. Чувствительность $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ сенсора к 450 ppm парам ацетона под действием УФ лучей при рабочей температуре 250°C.

составляет 24 с) показывает достаточно высокую чувствительность ($S = 4.2$). Как видно из представленной зависимости, в состоянии насыщения замечается некоторое уменьшение чувствительности. Предполагается, что вследствие химических реакций фиксированное количество введенных в измерительную камеру паров ацетона в процессе измерений уменьшается (ацетон расходуется), что и приводит к снижению чувствительности.

Были проведены также исследования чувствительности $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ сенсора к разным концентрациям паров ацетона под действием УФ лучей при рабочей температуре 250°C. Исследуемый сенсор проявил чувствительность, начиная с концентрации 22 ppm паров ацетона. Зависимость чувствительности изготовленного сенсора от концентрации паров ацетона почти линейная (рис.6).

Результаты исследования чувствительности $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ сенсора к парам ацетона с концентрацией 450 ppm обобщены в таблице 2. При рабочих температурах 150°C, 175°C и 200°C без УФ освещения сенсор не проявляет чувствительности

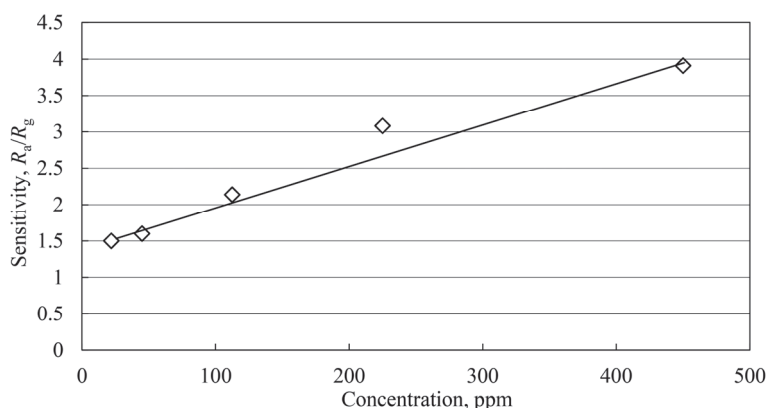


Рис.6. Зависимость чувствительности $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ сенсора от концентрации паров ацетона под действием УФ лучей при рабочей температуре 250°C.

к парам ацетона. Действие УФ лучей приводит к появлению чувствительности при указанных температурах, а при более высоких температурах (225°C и 250°C) улучшаются также параметры газочувствительности исследуемого сенсора. Наиболее обещающими являются результаты исследования чувствительности к парам ацетона, начиная с рабочей температуры 225°C.

Табл.2. Параметры газочувствительности Fe₂O₃:Sn сенсора под действием УФ лучей и без них

Температура, °C	150		175		200		225		250	
УФ	вкл.	выкл.	вкл.	выкл.	вкл.	выкл.	вкл.	выкл.	вкл.	выкл.
Чувствительность	2.64	1	2.98	1	3.1	1	3.66	3.3	3.91	3.89
Время отклика, с	5134	-	1608	-	38	-	21	22	32	808
Время восстановления, с	3546	-	207	-	116	-	38	40	186	133

4. Заключение

Разработаны технологии синтеза металлооксидного твердого раствора Fe₂O₃+0.1ат.% Sn и получения на его основе тонкопленочного сенсора. Изготовленный Fe₂O₃:Sn сенсор под действием УФ лучей проявляет достаточную чувствительность к малым, начиная с 22 ppm, концентрациям паров ацетона, откликаясь на воздействие тестируемого газа практически в течение нескольких секунд. Чувствительность осажденной Fe₂O₃:Sn пленки линейно зависит от концентрации паров ацетона. УФ лучи положительно влияют на все параметры газочувствительности изготовленного сенсора. Дальнейшие исследования будут направлены на снижение рабочей температуры с целью создания сенсора, работающего с низкой потребляемой мощностью.

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. **V.M. Aroutiounian.** J. Nanomed. Nanotechnol., **11**, 544 (2020).
2. **V.M. Aroutiounian.** Biomed. J. Sci. & Tech. Res., **29**, 22328 (2020).
3. **E. Wongrat, N. Chanlekb, C. Chueaiarrom, W. Thupthimchun, B. Samransuksamerc, S. Choopund.** Ceramics International, **43**, S557 (2017).
4. **L. Deng, L. Bao, J. Xu, D. Wang, X. Wang.** Chinese Chemical Letters, **31**, 2041 (2020).
5. **Y.C. Jiang, M.J. Sun, R.J. Xiong.** Journal of Physics: Conf. Series, **1026**, 012009 (2018).
6. **X. Fan, Y. Xu, C. Ma, W. He.** Journal of Alloys and Compounds, **854**, 157234 (2021).

7. **V.M. Aroutiounian.** J. Contemp. Phys., **55**, 213 (2020).
8. **S. Zhang, P. Song, Q. Wang,** Journal of Physics and Chemistry of Solids, **120**, 261 (2018).
9. **M.S. Aleksanyan, V.M. Aroutiounian, V.M. Arakelyan, G.E. Shahnazaryan, G.H. Shahkhatuni.** Sensors & Transducers, **246**(7), 23 (2020).
10. **M. Aleksanyan, A. Sayunts, H. Zakaryan, V. Aroutiounian, V. Arakelyan, G. Shahnazaryan.** J. Contemp. Phys., **55**, 205 (2020).
11. **M. Aleksanyan, A. Sayunts, H. Zakaryan, V. Aroutiounian, V. Arakelyan, G. Shahnazaryan.** J. Contemp. Phys., **55**, 151 (2020).
12. **G. Korotcenkov, V. Brinzari, V. Golovanov, Y. Blinov.** Sensors and Actuators B, **98**(1), 41 (2004).
13. **G. Korotcenkov.** Materials Science and Engineering B, **139**, 1 (2007).
14. **M. Narjinary, P. Rana, A. Sen, M. Pal.** Materials and Design, **115**, 158 (2017).
15. **A. Cabot, A. Vila, J.R. Morante.** Sensors and Actuators B, **84**, 12 (2002).
16. **N. Yamazoe.** Sensors and Actuators B, **108**, 2 (2005).
17. **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).
18. **V. Brinzari, G. Korotcenkov, V. Golovanov.** Thin Solid Films, **391**, 167 (2001).
19. **V.M. Aroutiounian, V.M. Arakelyan, M.S. Aleksanyan, G.E. Shahnazaryan, A.G. Sayunts, B. Joost.** Sensors & Transducers, **229**, 24 (2019).
20. **H.L. Tuller.** Electrochimica Acta, **48**, 2879 (2003).
21. **J.G. Han.** J. Phys. D: Appl. Phys., **42**, 043001 (2009).
22. **G. Brauer, B. Szyszka, M. Vergohl, R. Bandorf.** Vacuum, **84**, 1354 (2010).
23. **M.S. Aleksanyan.** Armenian Journal of Physics, **12**, 62 (2019).
24. **P.J. Kelly, R.D. Arnell.** Vacuum, **56**, 159 (2000).
25. **Z. Adamyan, A. Sayunts, V. Aroutiounian, E. Khachaturyan, M. Vrnata, P. Fitl, J. Vlcek.** J. Sensors Sens. Syst., **7**, 31 (2018).

THE EFFECT OF UV IRRADIATION ON THE SENSITIVITY OF THE ACETON VAPORES SENSOR

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

$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ based sensor sensitive to acetone vapors was manufactured by magnetron sputtering method. The gas sensitivity characteristics of the prepared sensor for acetone vapors were investigated. Under the influence of ultraviolet rays $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ sensor showed sensitive to acetone vapors starting at the temperature of 150°C and as the operating temperature increases, the response increases linearly. The presence of UV irradiation not only improved the response of the sensor but also the operation speed. The $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ can be successfully used in practically applied acetone detectors.

НЕИНВАЗИВНЫЕ МЕТАЛОКСИДНЫЕ СЕНСОРЫ НА ВЫДЫХАЕМЫЙ ДИАБЕТИКОМ АЦЕТОН

В. М. АРУТЮНЯН

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

*e-mail: kisahar@ysu.am

(Поступила в редакцию 4 февраля 2020 г.)

В работе представлены и обсуждены работы, выполненные по неинвазивным метал оксидным сенсорам (хемирезисторам) на выдыхаемый диабетиком ацетон, как в Ереванском госуниверситете, так и за рубежом. Приведены технологии и параметры разработанных в ЕГУ и мире хемирезисторов на основе диоксида олова, триоксида вольфрама, оксида цинка, Fe_2O_3 , In_2O_3 и TiO_2 . Исследования скорее всего имеет смысл начинать с концентрации ацетона 1 ppm. Проведены измерения отклика хемирезисторов из SnO_2 , легированного MWCNT, при характерной для диабетиков, находящихся на сравнительно начальной стадии болезни, концентрации выделяемого ими ацетона от 1 до 12 ppm.

1. Введение

Человек в небольшом количестве выдыхает сложную смесь различных газов, включая углекислый газ, водяной пар, кислород, азот и более 1000 соединений. Последние либо генерируются в организме (эндогенные), либо абсорбируются из окружающей среды (экзогенные) [1]. В последнее время дыхание человека начали использовать как потенциальный инструмент для неинвазивной диагностики болезней [2-3]. В частности, присутствие биомаркеров в выдыхаемом человеком воздухе указывает на ряд заболеваний, таких, например, как рак легких [4,5], рак груди [6], астма и хроническая обструктивная болезнь легких [7] и диабет [8,9]. Такие летучие органические соединения (ЛОС) как, например, формальдегид и толуол известны как биомаркер для пациентов с раком легких, аммиак – при гемодиализе, H_2S – при галитозе, изопрен – при болезни сердца, бензол –при интенсивном курении и пентан – при острой астме [2,3].

В последнее время возрос интерес к полупроводниковым газовым сенсорам [10–19], в частности, для обнаружения ЛОС для неинвазивного лечения человека. Заметим, что по данным Всемирной организации здравоохранения в настоящее время в мире насчитывается около 450 миллионов человек, страдающих диабетом, и это число потенциально может достичь 700 миллионов уже к 2045 году. Число больных сахарным диабетом в Армении сегодня составляет 73 тыс.

Как было указано выше, выдыхаемый человеком воздух содержит тысячи

различных ЛОС, полученных в организме в результате метаболических процессов. У пациентов с сахарным диабетом эндогенный ацетон вырабатывается в печени главным образом в результате кетогенеза [20]. В некоторых случаях, таких как голодание, физические упражнения и диабет, печень вырабатывает кетоны, которые действуют как дополнительный источник энергии, которые затем метаболизируются в ацетон и другие кетоновые тела. При этом организм использует жиры вместо глюкозы. Сегодня измерение концентрации глюкозы в крови дает основную информацию для диагностики диабета. Показано, что концентрация ацетона в выдыхаемом воздухе коррелирует с концентрацией ацетона в крови. Измерение содержания ацетона в выдыхаемом воздухе может обеспечить лучший диагностический контроль диабетического состояния пациента, чем использование только измерения уровня глюкозы в крови [21]. При этом, обнаружение концентрации ацетона в выдыхаемом воздухе может быть осуществлено быстрым и приемлемым для пациента способом, альтернативным традиционным методам определения глюкозы в крови. Сегодня многие пациенты, страдающие диабетом, должны несколько раз в день проверять уровень сахара в крови, что требует частого и многократного прокалывания их пальца, что болезненно и небезопасно. Установлено, что глюкоза обнаруживается и при анализе слез, слюны и мочи, но их соответствующие измерители на коммерческом уровне пока не доступны пациентам.

Итак, ацетон сегодня считается основным маркером дыхания при метаболических (диабетических) условиях, так как диабет - один из факторов, который может привести к изменению уровня ацетона в дыхании. Возраст, образ жизни, профессия и соблюдение кетогенной диеты влияют на концентрацию ацетона в дыхании. Заметим, что концентрация ацетона в выдыхаемом воздухе у здоровых людей находится в диапазоне от 0.3 до 1.0 ppm. У пациентов с типичными симптомами диабета (полиурия, полидипсия и необъяснимая потеря веса) наблюдается повышенная концентрация глюкозы в крови. Помимо гипергликемии, гипогликемия также может повредить человеческий организм. Клинически гипогликемия определяется как состояние, при котором концентрация глюкозы в крови пациента ниже нормы. Для пациентов пожилого возраста коэффициент риска гипогликемии выше. Гипогликемия ночью относительно высока и ее трудно контролировать с помощью традиционных методов определения уровня глюкозы в крови. Строгий контроль уровня глюкозы в крови также может свидетельствовать об увеличении риска гипогликемии. Следовательно, непрерывный мониторинг глюкозы у диабетиков может иметь большее клиническое значение (см. также [1,22]. Вместе с тем подчеркнем, что определение конкретного газа в выдыхаемом пациентом воздухе является полезным и многообещающим инструментом диагностики не только у людей с диабетом, но и при других различных заболеваниях.

Измерения концентрации ацетона в дыхании в медицинских учреждениях

обычно осуществляются такими методами как газовая хроматография в сочетании с масс-спектрометрией, твердофазная микроэкстракция, высокоэффективная жидкостная хроматография, масс-спектрометрия с проточной ионной трубкой и жидкостная хроматография-масс-спектрометрия [4]. Они обеспечивают высоко-селективный анализ ЛОС в выдыхаемом воздухе. Хотя упомянутые выше аналитические методы очень чувствительны и избирательны для диагностики сахарного диабета, они дороги и не могут использоваться вне больниц из-за больших габаритов и веса. Очень важно учитывать на практике, что сахарный диабет часто следует многократно диагностировать ежедневно, что исключает контроль состояния пациентов, находящихся вне медицинского учреждения.

2. Хемирезисторы на основе оксидов металлов

Метал оксидные полупроводниковые газовые сенсоры широко используются для обнаружения различных газов. Такие датчики изготавливают методами современной микроэлектронной техники, они имеют низкую стоимость и высокую чувствительность. Сегодня исследования в этой области ведутся с целью значительного понижения подогрева рабочего тела сенсора (его рабочей температуры) с типичного для них значения 300–500°C до температуры, близкой к комнатной, а также понимания сложных физических и химических явлений на поверхности этих детекторов, механизмов чувствительности, путей повышения селективности сенсора к тому или иному газу. Поскольку электрическое сопротивление в полупроводниковом оксиде металла резко меняется в присутствии окисляющих или восстанавливающих газов, во многих случаях необходимо его использовать для создания на их основе хемирезистивных сенсоров. Несколько таких факторов, как площадь поверхности, размер частиц в сенсоре, дефекты кристаллов, пористость структуры и его стехиометрия, сильно влияют на работу таких датчиков.

Заметим, что для обнаружения ацетона используются химические газовые сенсоры, изготовленные из таких полупроводниковых оксидов металлов, как SnO_2 , WO_3 , ZnO , Fe_2O_3 , In_2O_3 и TiO_2 . Легирование их металлом или его оксидом, покрытие катализаторами, уменьшение размера частиц, контроль пористости и морфологии используются для изготовления наиболее эффективных наносенсоров различных газов на основе оксидов металлов и других полупроводников. Ниже обсуждены некоторые перспективные сенсоры ацетона, изготовленные из указанных выше полупроводниковых метал оксидов, и их некоторые параметры (см. Таблицу).

2.1. Сенсоры из диоксида олова

Диоксид олова SnO_2 с широкой запрещенной зоной 3.6 эВ широко используется для обнаружения таких токсичных химикатов, 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 . «Чистый» (без примесей) SnO_2 и

Табл. Сенсоры ацетона на основе металлоксидов

Сенсор	Раб. температура	Отклик (ppm)	Литература
SnO ₂ <MWCNT>	250	4.70<0.2> 1002<1000>	16,17, 23, 33
SnO ₂ <MWCNT>	200	120<2.5>	24
SnO ₂ NF<Graphene>	350	10.04 (5)	25
WO ₃ <Si>	400	1.5 (0,6)	26
WO ₃ <C>	300	3.6 (1)	27
WO ₃ <Pt>	300	2.67 (2)	28
WO ₃ <Cu>	300	2.88 (5)	29
WO ₃ <Graphene>	300	6.96(12)	30
WO ₃ (RuO ₂) Nanofiber	350	78.61 (5)	31
ZnO<Ce>	24	3 (5)	32

оксиды других металлов, как правило, обладают низкой чувствительностью к газам при довольно высокой рабочей температуре предварительного нагрева сенсора.

Легирование (допирование) диоксида олова некоторыми металлами или углеродными нанотрубками является одним из способов повышения чувствительности таких датчиков. Отклик SnO₂ сенсоров может быть значительно улучшен путем легирования объема оксида во время его сенсibilизации или легирования металлами Co, Au, Pd, Pt и т. д. Например, сенсоры из SnO₂ <Co> по сравнению с датчиками из чистого SnO₂ характеризуются улучшенным откликом на ацетон, более высокой селективностью и быстрыми временами отклика и восстановления [18–33]. На рис.1 показан отклик на ацетон наносенсоров на основе SnO₂ [33].

Датчики ацетона, изготовленные из SnO₂, легированного различными

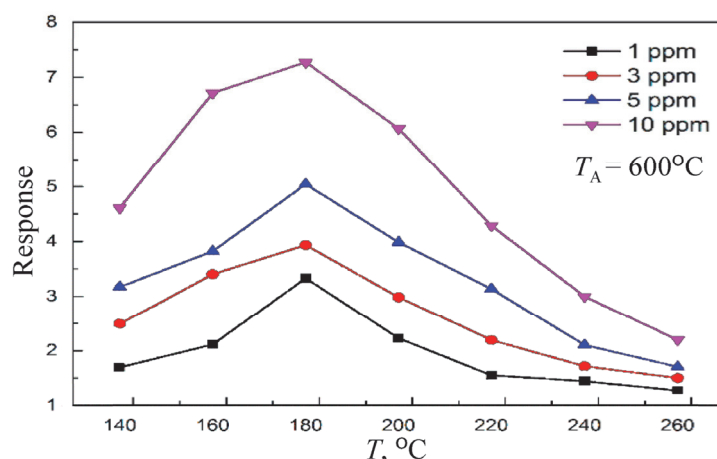


Рис.1. Отклик наносенсоров на основе SnO₂ в зависимости от рабочей температуры для 1, 3, 5 и 10 ppm, соответственно [33].

примесями, описаны в [18,33]. Серия толстых пленок нанокompозита диоксида олова, легированного Co_3O_4 , была приготовлена в [34] шлифованием, трафаретной печатью и спеканием. Композитные пленки показали хороший отклик на ацетон при 300°C . При этой температуре максимальный отклик сенсора на ацетон с концентрацией 1000 ppm в воздухе составлял 235, что примерно в 5 раз больше, чем у чистого SnO_2 без Co_3O_4 [35]. Добавление полупроводника p-типа Co_3O_4 к полупроводнику n-типа SnO_2 способствовало увеличению селективности сенсора по ацетону по сравнению с H_2 и CO . Измерения показывали, что электрическое сопротивление сенсора уменьшается при воздействии на него восстановительного газа. Чувствительность к газу имеет колоколообразную зависимость от рабочей температуры, достигая максимума при 300°C . Добавление Co_3O_4 не приводит к смещению корреляций между откликом газа и температурой в сторону более низких температур. Сенсоры из SnO_2 , содержащих Ag_2O и PdO , имели сдвиг максимума рабочей температуры в сторону более низких температур [36,37]. Заметим еще раз, что реакция легированного 5 мол.% Co образцов на спирт и ацетон намного больше, чем у чистого SnO_2 , что доказывает очень заметный стимулирующий эффект загрузки Co_3O_4 . Отклик сенсора чистого Co_3O_4 на несколько газов с концентрацией 1000 ppm при 300°C значительно меньше по сравнению с откликом сенсора из чистого SnO_2 . Чувствительность датчика ухудшается при добавлении чрезмерного количества Co_3O_4 . Возможно, слишком много реактивных центров затрудняет реакцию молекул газа во внутренней части толстой пленки. При оптимальной рабочей температуре $T_0 = 180^\circ\text{C}$ соотношение между чувствительностью толстой пленки SnO_2 и концентрацией паров ацетона показано на рис.2. Наносенсор SnO_2 был чувствителен к низким концентрациям ацетона. Здесь T_A – температура отжига.

Механизм чувствительности к ацетону и свойства и толстых пленок SnO_2 обсуждены в [38]. Характеристики чувствительности к парам ацетона тонких

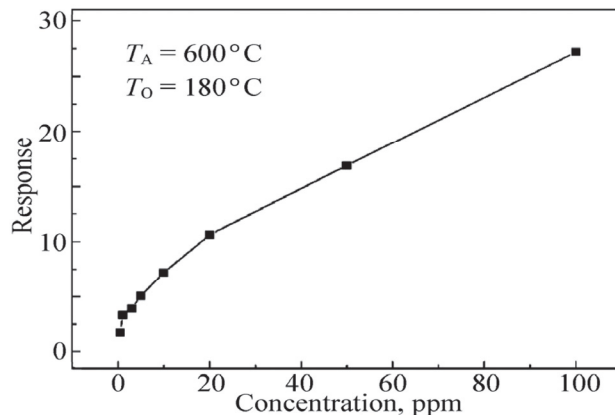


Рис.2. Зависимость отклика наносенсора SnO_2 от концентрации ацетона при рабочей температуре 180°C [18].

пленок SnO_2 , легированных кобальтом, представлены в [39]. Структурные и микроструктурные исследования сенсора SnO_2 , легированного PbO , для обнаружения метанола, пропанола и ацетона выполнены в [40]. Газовые сенсоры на основе оксида олова для высокоселективного обнаружения ацетона с концентрацией ниже 1 ppm, имеющей вид шелковицы, наполненной оксидом самария, были исследованы в [41]. Отклик, селективность, оптимальная рабочая температура, времена отклика и восстановления были исследованы в [42] для SnO_2 , легированного оксидом церия, и нелегированного SnO_2 .

В [1,43] обсуждены размерные эффекты в сенсорах. Как и ожидалось, было обнаружено, что уменьшение размера частиц и увеличение пористости материала повышает чувствительность детектора. Оксиды металлов с мелкими зернами, нанонити, нанотрубки, нанопроволоки и т. д. приводят к более высокой чувствительности сделанных из них сенсоров. Средний размер зерна был уменьшен до нескольких нанометров. Микроструктура играет решающую роль и чувствительность сенсора можно ее значительно повысить, используя материалы с очень малым размером зерна. Отклик составил 33, когда датчики подвергались воздействию ацетона при 330°C . Времена отклика и восстановления на ацетон составляли примерно 5 и 8 с, соответственно [44].

Для обнаружения ацетона Чой и соавт. [45] 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 предел обнаружения ацетона для этих датчиков при легировании 5 мас.% составлял всего 100 bpm. Вероятнее всего, RGO образовывал 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 нанотрубках (NT) SnO_2 , которые могут обеспечивать как химическую, так и электронную сенсibilизацию. Кроме того, были разработаны сенсоры с тремя различными чувствительными слоями (NT Pt-PS SnO_2 , NT Pt- SnO_2 и NT PS- SnO_2 .) [46–49].

В [50] разработан гетероструктурный сенсор ацетона на основе полых SnO_2 , легированных NiO , путем сочетания техники электроспиннинга и процедуры прокалывания. Превосходные чувствительные характеристики предложенного датчика были связаны с его структурой с полый сердцевинкой и легированием никелем. Повышенный отклик к ацетону можно связать с образованием p-n-переходов между зернами NiO p-типа и SnO_2 n-типа. Фактически, наличие гетеропереходов, образованных между NiO p-типа и SnO_2 n-типа, увеличивало сопротивление сенсора и отклик сенсоров к ацетону. Датчик газа на основе нановолокон NiO - SnO_2 имел максимальный отклик к ацетону при рабочей температуре 275°C , а датчик на основе NiO показывал максимальный отклик при

325°C. NiO- SnO₂ проявляет лучшую селективность, чем сенсор из NiO, характерен предпочтительный отклик на ацетон. Следовательно, нановолокна NiO- SnO₂ могут быть использованы для селективного обнаружения ацетона. Кроме того, также измерялась стабильность NiO и NiO-SnO₂ во времени. Оба сенсора имеют хорошую стабильность к ацетону с концентрацией 20 ppm в течение 60 дней. Об высокочувствительных сенсорах ацетона на основе электропряденных нановолокон SnO₂, легированных Eu, сообщается в [51,52]. Рабочая температура таких датчиков составляла 280°C. Наносенсоры SnO₂, легированные Y, были разработаны в [53].

Сенсоры, изготовленные из оксидов металлов, легированных углеродными нанотрубками (УНТ), имели высокую чувствительность и лучшую стабильность [8]

2.2. Сенсоры ацетона из нанокомпозитов SnO₂ <MWCNT>

В Ереванском государственном университете (ЕГУ) показано, что функционализация многостеночными углеродными нанотрубками (MWCNT) толсто пленочных структур SnO₂ с Ru- катализатором приводит к значительному увеличению отклика на газы ЛОС. Структуры были получены методами золь-гель и гидротермального синтеза, а также их комбинацией. Выбор соответствующих режимов для функционализации углеродными нанотрубками (УНТ), а также модификации поверхности толстой пленки Ru-катализатором доложены в [16,33]. Датчики из оксидов металлов, легированных УНТ, имеют более высокую чувствительность, лучшие стабильность и чувствительность [16,54,55]. Для сравнения было проведено испытание всех образцов при различных рабочих температурах и реакции на различные ЛОС. Наибольший и достаточно селективный отклик ($R_a/R_g = 1002$) на пары ацетона при их концентрации 1000 ppm и рабочей температуре 250°C был получен на образцах с массовым соотношением компонентов 1: 200 (MWCNT: SnO₂). Избирательная чувствительность датчиков паров ацетона при массовом соотношении компонентов 1:50 проявляется только при

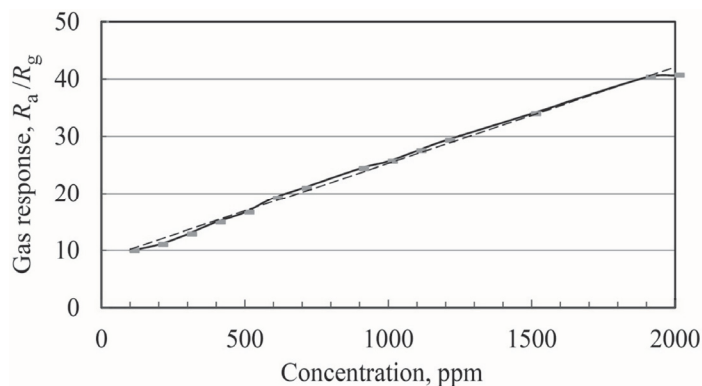


Рис.3. Зависимость реакции датчика от концентрации паров ацетона [44].

рабочей температуре 300°C. В качестве примера на рис.3 представлена зависимость отклика датчика 1: 200 от концентрации паров ацетона при 150°C. Обратим внимание, что отклик на газ в большом диапазоне их концентраций увеличивается линейно с концентрацией паров ацетона. Это открывает возможность легко реализовать детектор / измеритель концентрации ацетона в выдыхаемом газе.

Очевидно, что легирование оксида металла УНТ приводит к повышению чувствительности и меньшему предварительному нагреву рабочего тела сенсора. Отметим, что в таких функционализированных нанокомпозитах имеют место происходит несколько сложных явлений. Очевидно, что легирование оксида металла УНТ приводит к повышению чувствительности и меньшему предварительному нагреву рабочего тела сенсора. Отметим, что в таких функционализированных нанокомпозитах имеют место несколько сложных явлений. Сегодня невозможно представить полную картину, но мы должны учитывать следующее: МУНТ имеют большую удельную поверхность и наноразмерную структуру. Электропроводность УНТ выше по сравнению с проводимостью металла оксидов, которые могут открыть возможности для. Введение УНТ в металл оксид в основном приводят к снижению сопротивления материалов и увеличению чувствительности датчиков. Наночастицы оксида металла в основном контролируют сенсорные характеристики. Поскольку пленка оксида металла имеет в основном n-тип проводимости, а MWCNT имеют p-тип, есть две разные области обеднения в этих гибридных пленках. Обратим внимание, что первая область истощения расположена в поверхность оксида металла, а вторая расположена на границе раздела между наночастицами оксида металла и MWCNT. Адсорбция молекул газа изменяет как толщину обедненных слоев на поверхности наночастиц SnO_2 , так и гетероперехода $p\text{-MWCNTs} / n\text{-SnO}_2$. Появление наноканалов и образование гетеропереходов приводит к повышенной чувствительности датчика из-за изменения высоты барьера и модуляции слоя обеднения на гетеропереходе. Последний может привести к улучшению чувствительности датчика газа при меньшей рабочей температуре.

Итак, легирование MWCNT двуокиси олова значительно улучшает чувствительность SnO_2 (рис.4). Исследование чувствительности проводилось для различных концентраций MWCNT, чтобы получить самый высокий отклик, как показано на фиг. 4b. Отклик сенсоров нанокомпозитов SnO_2 и $\text{SnO}_2<0.25\% \text{ MWCNT}>$ в ацетоне с концентрацией 1 ppm при различных температурах показан на рис.4с. Отклик датчиков SnO_2 и $\text{SnO}_2<0.25\% \text{ MWCNT}>$ при различных концентрациях ацетона при 350°C показан на рис.4d.

Заметим также, что нанодатчики на диоксид водорода, выполненные из $\text{SnO}_2<\text{MWCNT}>$, обсуждены в [14, 16, 17], а из $\text{ZnO}<\text{CNT}>$ – в [56]. Ахмадния-Фейзабад и др. [23] также изготовили 1: 200 MWCNT / SnO_2 сенсоры с помощью ультразвука. Они были использованы для обнаружения четырех ЛОС, включая ацетон. Наблюдалось значительное повышение селективности сенсора к ацетону по сравнению к такими газами, как толуол и трихлорэтилен. Нарджинари и д.

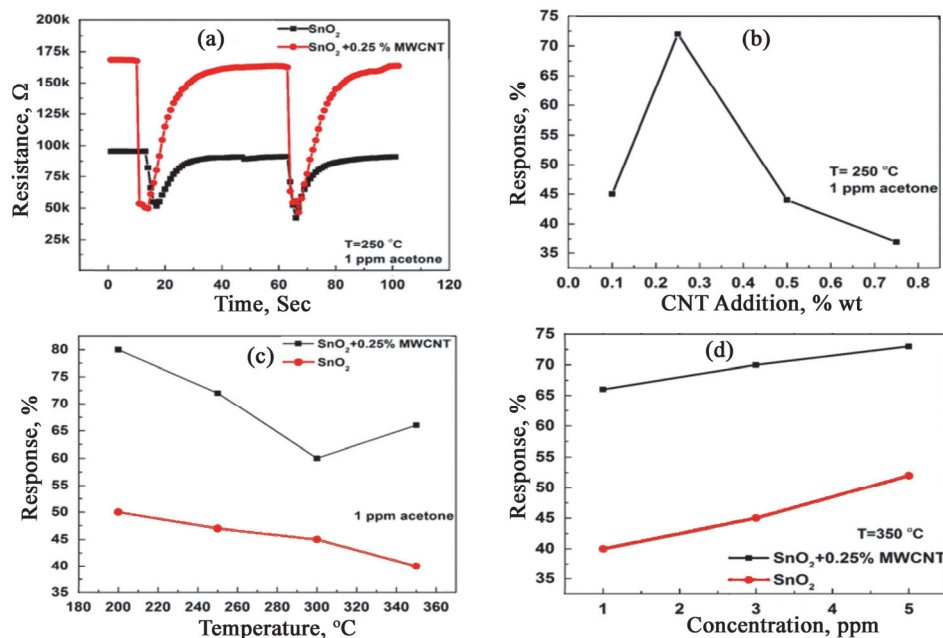


Рис.4. (а) Отклик датчиков SnO₂ и SnO₂<0.25% MWCNT> в ацетоне с концентрацией 1 ppm при 250°C. (б) Отклик сенсора SnO₂ в ацетоне с концентрацией 1 ppm для различных загрузок УНТ при 250°C (с) отклик сенсоров нанокompозитов SnO₂ и SnO₂<0.25% MWCNT> в ацетоне с концентрацией 1 ppm при различных температурах. (д) Отклик датчиков SnO₂ и SnO₂<0.25% MWCNT> при различных концентрациях ацетона при 350°C [57].

[57] разработали высокочувствительный и стабильный во времени сенсор ацетона, используя MWCNT в качестве легиранта для приготовленного методом золь-гель нанокристаллического SnO₂. Упомянуто также, что улучшение характеристик связано с образованием гетероперехода и увеличением адсорбционной способности из-за большей площади поверхности сенсора.

Подробная информация о достижениях в конструкции и параметрах многих металл оксидных газовых сенсоров ацетона дана в обстоятельном обзоре литературы Ализаде и др. [1]. Ниже мы воспользуемся некоторыми данными из [1].

2.3. Хемирезисторы на основе триоксида вольфрама n-типа проводимости

Хемирезисторы на основе триоксида вольфрама n-типа WO₃ с шириной запрещенной зоны 2.6 эВ известны как перспективный материал для определения ЛОС. Хотя большинство известных газовых сенсоров WO₃ основаны на его гамма-фазе [58], эпсилон – фаза WO₃ используется для селективного детектирования ацетона, что объясняется наличием спонтанного электрического дипольного момента в эпсилон-фазе, который увеличивается при взаимодействии с

ацетоном, в свою очередь имеющим большой дипольный момент. Ванг и др. синтезированы наночастицы эpsilon-фазы WO_3 методом пламенного пиролиза. Добавки хрома были использованы для ее стабилизации [59]. Хемирезивные сенсоры WO_3 , легированные кремнием, были предложены для термической стабилизации селективной к ацетону эpsilon-фазы WO_3 при рабочих температурах 300–500°C в качестве альтернативы легированию потенциально - токсичным хромом [27,38]. Ригетони и др. [60] разработали датчик выдыхаемого ацетона на основе подложки с подогревом и чувствительной пленки из наночастиц WO_3 , легированных кремнием. При оптимизированной температуре 350°C датчик может обнаруживать ацетон даже при очень низких концентрациях (вплоть до 20 bpm) [39]. Гюнтер и др. [61] разработали сенсор ацетона, объединяющий сенсор $\text{WO}_3:\text{Si}$ с пробоотборником, который извлекает дыхание в конце выдоха. Этот пробоотборник применялся при длительном воздействии на сенсор. Исследования были проведены в основном WO_3 сенсорами, изготовленными методами золь-гель, электроспиннинга, гидротермального осаждения и методики осаждения под скользящим углом. Они улучшали чувствительность к ацетону [62–64]. Преимущества и недостатки различных методов просуммированы в Таблице I в работе [1]. В дополнение к контролю морфологии, для улучшения отклика к газу и селективности используется контроль легирования и размеров WO_3 . Например, Гао и др. [65] золь-гель методом были изготовлены тонкие пленки WO_3 , легированные Cr_2O_3 . Чувствительность к ацетону зависит от пористой структуры, содержания Cr_2O_3 , температуры спекания и способа охлаждения. Баи и др. [66] методом электроспиннинга в сочетании с золь-гель методом изготовили полые образцы WO_3 , легированные медью. В [67] путем модификации поверхности кислородной плазмой электроспряденных волокон была получена наноструктура WO_3 . Для обнаружения ацетона и сероводорода (H_2S) гемитрубки WO_3 были функционализированы с помощью тонких слоев графита либо оксида графена. Чувствительность таких датчиков из гемитрубок с 0.1 мас.% была исследована в условиях высокой относительной влажности окружающей среды 85–95%. Датчики продемонстрировали селективность чувствительности к ацетону и H_2S по сравнению с другими газами. Отличная чувствительность обусловлена сенсibilизацией материалов на основе графена в следствии модуляции пространственно-заряженных слоев на границах раздела между полутрубками WO_3 n-типа и материалами на основе графена p-типа. Использование добавок на основе графена значительно улучшало чувствительность к ацетону таких композитных материалов при анализе выдыхаемого воздуха. Лучшую газочувствительность триклинных полых волокон WO_3 , легированных медью, связывают с более высоким отношением поверхности к объему для полого волокна WO_3 , структурой соединения и составом триклинной фазы, что усиливает взаимодействие между ацетоном и WO_3 на поверхности сенсора. Поверхность полученных в [68] одномерных нанотрубок WO_3 со средним диаметром около 200 нм, полученных методом электроспиннинга, была шероховатой и полной выпуклостей, что может предоставить больше места для электронов на поверхности WO_3 для реакции с

ацетоном и повысить чувствительность к нему. Нановолокна WO_3 с пористой морфологией [69] были также получены методом электроспиннинга. Они позволили определить содержание ацетона до 0.1 ppm даже при относительной влажности 95%. Легированные кремнием WO_3 , каркасы из нановолокон WO_3 и наноленты RGO с платиной также применялись для определения ацетона [69–71]. Синтезированы также иерархические орехообразные микросферы WO_3 с железом для анализа ацетона в выдыхаемом воздухе [72]. Количество легирования WO_3 железом было оптимизировано, что привело к улучшению отклика на ацетон и очень слабому отклику на NH_3 , CO, толуол, метанол, этанол и NO.

Другие многообещающие исследования по разработке высокоселективных и чувствительных сенсоров выдыхаемого воздуха были проведены на уникальных наноструктурах оксидов металлов с катализаторами из благородных металлов [73,74]. Например, Чои и др. [75] синтезированы поликристаллические волокна WO_3 функционализированные каталитическими наночастицами Pt и IrO_2 , чтобы изготовить хемирезистивные датчики для анализа выдыхаемого воздуха на диабет и неприятного запаха изо рта путем обнаружения ацетона и H_2S во влажной атмосфере (RH 75%). Волокна Pt- WO_3 показали более высокую чувствительность к ацетону и сероводороду по сравнению с «чистыми» волокнами WO_3 . Кроме того, волокна IrO_2 - WO_3 показали независимые от температуры чувствительность и селективность в среде с H_2S . Таким образом, высокоселективный перекрестный отклик между H_2S и ацетоном был успешно достигнут за счет комбинации частиц IrO_2 на волокнах WO_3 . Эта группа предполагает, что полупроводниковые свойства p-типа PtO (0.86 эВ) и полупроводниковые свойства n-типа IrO_2 (2.34 эВ) приводят к совершенно различным свойствам сенсора, что обусловлено химической сенсibilизацией и электрической сенсibilизацией, соответственно. Чои и др. [75] синтезировали тонкостенные гемитрубки WO_3 и каталитические функционализированные платиной гемитрубки WO_3 для обнаружения H_2S и ацетона. Гемитрубки WO_3 продемонстрировали превосходные чувствительность к сероводороду с минимальной реакцией на ацетон и толуол при относительной влажности 85%, в то время как функционализированные платиной гемитрубки WO_3 были чувствительны к ацетону с незначительной реакцией на H_2S . Как упоминалось выше, малый размер кристаллов и большая удельная поверхность определенно полезны для улучшения чувствительности обнаружения газа. Нановолокна WO_3 с наночастицами Rh_2O_3 [76] имели высокую чувствительность к ацетону во влажной атмосфере (95%). Ким и др. [70] разработали WO_3 - RuO_2 сенсоры для диагностики диабета. Были проведены исследования с использованием апоферритина в качестве белковой матрицы для равномерного нанесения наночастиц катализатора. Апоферритин – это сферический белок размером 12 нм, состоящий из 24 белковых субъединиц. Он включает в себя внутреннюю полость сферической формы диаметром 7–8 нм, которая может заключать ионы и металл внутри полой клетки. Важно отметить, что внешняя поверхность апоферрита заряжена положительно. Апоферритин в качестве подходящей матрицы и электроспиннинг в качестве эффективного метода синтеза

нановолокон были использованы для приготовления сенсорного материала. Улучшенный отклик изготовленного сенсора на газообразный ацетон был приписан электронной сенсibilизации RuO_2 и увеличению кислородных вакансий, создаваемых RuO_2 . Дизайн и контроль состояния поверхности – еще один возможный способ получения хорошей газовой чувствительности и селективности. Различные кристаллографические грани, соответствующие различным формам оксидов металлов, играют заметную роль [70,77]. Было установлено, что образцы WO_3 с открытыми гранями (002) показывают лучшую чувствительность и селективность к ацетону, чем образцы с гранями (100). Асимметричное распределение ненасыщенных координированных атомов О в О-концевых гранях (002) приводит к искажению электронного облака и возникновению локального электрического дипольного момента на поверхности. Этот локальный электрический дипольный момент увеличивает взаимодействие с ацетоном, имеющим высокий дипольный момент, что придает селективность нанонитям (стержням) WO_3 с открытыми гранями (002). Кроме того, высокая газовая чувствительность является следствием большого количества кислородных вакансий и дефектов на гранях (002) [78]. Инь и др. [79] синтезировали кубообразные нанолиты WO_3 с открытыми гранями (020) и (200) с помощью низкотемпературного гидротермального процесса с добавлением кислоты (HCl). Высокая селективность ацетона связана с асимметричным расположением атомов О на гранях, что приводит к неравномерному распределению электронного облака на них. Высокая чувствительность нанолитов WO_3 к органическим парам с высоким дипольным моментом связана с локальной электрической поляризацией на открытых гранях. В таблице II в [1] собраны данные об оптимальной температуре, времени отклика и восстановления для некоторых разработанных сенсоров ацетона из WO_3 , а на рис.5 показан отклик от концентрации ацетона наносенсоров из WO_3 .

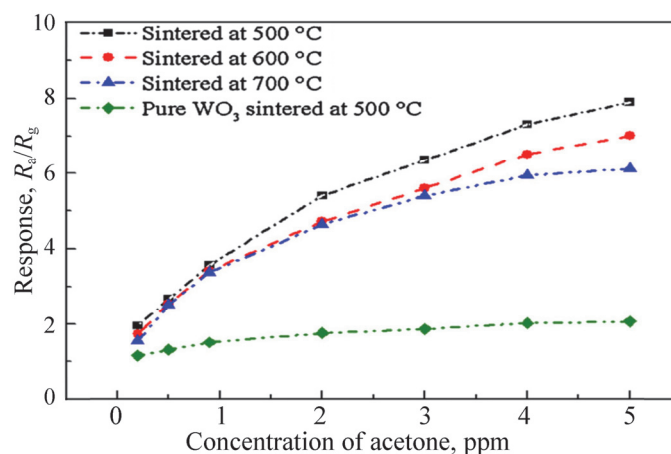


Рис.5. Чувствительный отклик WO_3 без примесей и, легированного углеродом, спеченных при разных температурах, на ацетон в диапазоне концентраций 0.2–5 ppm при рабочей температуре 300°C.

2.4. Хеморезисторы на основе ZnO

Оксид цинка (ZnO) – полупроводниковое соединение с широкой запрещенной зоной 3.3 эВ. ZnO привлек значительное внимание из-за его заметной реакции на различные газы [47], [80], [81]. Легирование такими металлами, как Sn [82], Mn [83,84], Co [85], Ni [86], Cr [87], Rh [88], Al [89]), редкоземельными металлами [32], [90], CuO [91], а также использование таких благородных металлов, как Au [92–94] и Pt [95], привели к улучшению отклика детекторов ацетона из ZnO. На рис.6 показана зависимость отклика чувствительных к ацетону наночастиц ZnO, декорированных платиной и легированных алюминием.

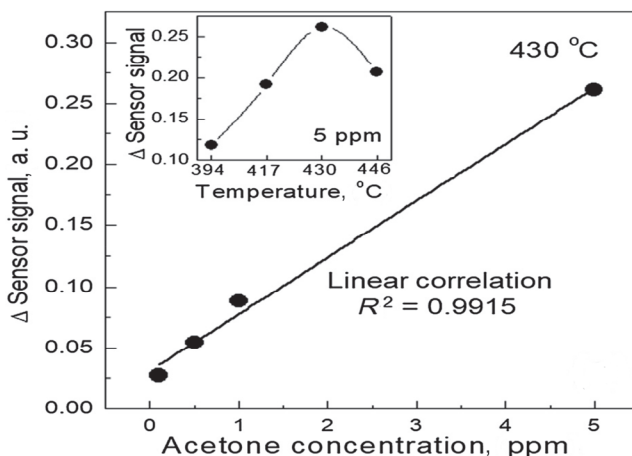


Рис.6. Чувствительные к ацетону наночастиц ZnO, декорированных платиной и легированных алюминием [89].

Редкоземельные металлы La и Ce благодаря их превосходным каталитическим свойствам используются в качестве сенситизаторов, поскольку они могут увеличивать количество активных центров на поверхности полупроводниковых оксидов. С учетом того, что наночастицы Au могут активировать диссоциацию молекулярного кислорода, были получены улучшенные сенсорные свойства таких сенсоров [96]. Сенсоры ацетона, изготовленные из ZnFe_2O_4 [97–99], Zn_2SnO_4 [100], ZnSnO_3 [101], ZnO-CuO [102], $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$ [103,104], $\text{ZnO/ZnCo}_2\text{O}_4$ [105], ZnO / графен [106–108], ZnO-CuO /оксид графена [109], графен- ZnFe_2O_4 [110] и $\text{ZnO-In}_2\text{O}_3$ [111] доложены в литературе.

Сенсоры ацетона на основе ZnO могут выполняться как тонкие пленки, нановолокна, наносити, нанопроволоки, пористые наночастицы и т. д. [91–96]. Наблюдалось высокоселективное обнаружение ацетона в дыхании в ZnO сенсоре с квантовыми точками.

Улучшение отклика к ацетону имели твердотельные и полые нановолокна ZnO, синтезированные Ве [91], и структуры ZnO в виде снежинок, реализованные Цао и др. [43]. Были изготовлены ZnO сенсоры с различной архитектурой- в

виде гантели [97], одуванчика [98], цветка [99], [100], пористой прямоугольной пластины [101], полый наноклетки [102] и наногребенки [44]. Сенсор ZnO для ацетона, по форме похожий на одуванчик, проявил селективность к ацетону при относительной влажности 90% и концентрации ацетона свыше 10 ppm [97]. Сообщено о синтезе стабильной трехмерной (3D) пористой однородной прямоугольной пластины ZnO. Чен и др. предложили для обнаружения ацетона датчик газа ZnO с иерархической наноразмерной структурой [103]. Ли и др. синтезировали иерархические полые наноклетки из ZnO, которые смогли обнаружить ацетон с хорошей селективностью на уровне нескольких частей на миллиард [102].

2.5. Хеморезисторы на основе Fe_2O_3

Гематит (α - Fe_2O_3) является наиболее стабильным оксидом железа в окружающей среде. Информация о хемирезисторах Fe_2O_3 собрана в [1]. Значительные усилия были вложены в создание сенсоров на основе α - Fe_2O_3 , чувствительных к ацетону (Ma et al. [112], Sun et al. [113], Guo et al. [114]). Улучшенный отклик наноразмерного Fe_2O_3 связан с его пористостью, малым размером частиц, большой площадью поверхности и образованием области обеднения электронами. Полые и пористые нанотрубки Fe_2O_3 были реализованы методом односплового электропрядения с последующим отжигом. Ким и др. [115] исследовали гематитовые нанотрубки, синтезированные методом анодирования. Гунаван и др. [116] синтезировали одномерные Fe_2O_3 сенсоры ацетона с золотым покрытием, используя СВЧ облучение. Присутствие наночастиц Au усиливало диссоциацию O_2 , тем самым увеличивая непосредственное поступление кислорода в решетку для окисления ацетона, что приводит к сверхвысокой чувствительности к ацетону. Шан и др. [117] исследовали влияние легирования лантана на отклик нанотрубок Fe_2O_3 на ацетон. Электроформирование с последующим прокаливанием привели из-за присутствия лантана к улучшению переноса носителей заряда в сенсоре и уменьшению размера зерна и, тем самым, увеличению участков поверхности для реакций и каталитической активности лантана при превращении восстановительного газа в соответствующий продукт окисления. Однако реакция датчика на ацетон зависела от влажности и уменьшалась при увеличении относительной влажности. Лю и др. [118] сравнили отклик электропряденных первичных и легированных церием нанотрубок ϵ - Fe_2O_3 на ацетон. Они объяснили лучшую чувствительность легированных церием нанотрубок к ацетону образованием большего количества дефектов на поверхности нанотрубок после легирования церием, что может привести к большей площади контакта между ацетоном и чувствительным материалом, а также с каталитическим поведением церия при преобразовании восстановительного газа в соответствующий продукт окисления. Джин и др. [119] сообщили о синтезе и измерениях характе-

ристик монодисперсных пористых микрокубов и микросфер Fe_2O_3 , легированных медью, и «чистого» Fe_2O_3 . Улучшенный отклик на ацетон у частиц Fe_2O_3 , легированных медью, по сравнению с «чистыми» частицами, связано с увеличением активных центров в легированных частицах, большой площадью поверхности и размером пор, а также каталитическими свойствами меди. Чакраборти и др. [120] использовали сонохимически изготовленные наноразмерные сенсоры Fe_2O_3 для обнаружения дыхания человека. Бисвал [121] синтезировал чистый нанокристаллический Fe_2O_3 , содержащий платину, осажденный с использованием ультразвукового облучения. Они наблюдали усиление отклика на 55% на ацетон при добавлении 1 мас.% платины к α - Fe_2O_3 . Гибридные наномассивы 1D / 2D α - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ для обнаружения ацетона на уровне менее 1 ppm были исследованы в [122].

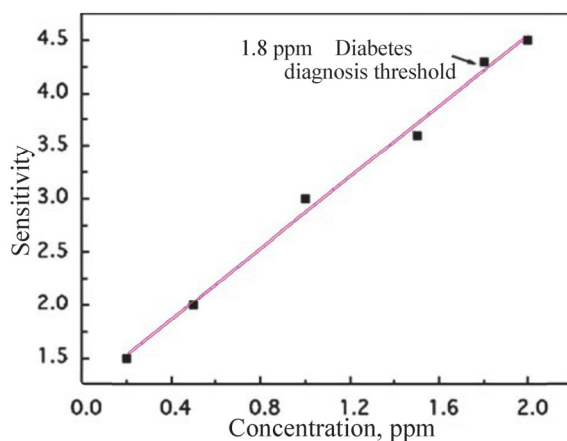


Рис.7. α - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ нанонити с гетеропереходом для газоанализатора ацетона [123].

Реакция образцов NiO , α - Fe_2O_3 и α - $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{NiO}$ на 100 ppm ацетона при различных рабочих температурах показана на рис.7 (см. [123]). Улучшенные газоочувствительные характеристики в ацетона наблюдались в нанонитах (стержнях) из гетеропереходов α - $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{NiO}$ [123].

На рис. 8 показаны результаты измерений отклика для запатентованного датчика ацетона [53], который предлагает композицию для обнаружения ацетона и способ их приготовления. В состав входят оксид Y-железа ($\text{Y-Fe}_2\text{O}_3$), соль сурьмы и контакты платины (Pt). Авторы патента отметили, что датчик, изготовленный с использованием указанного выше состава, селективен к низкой концентрации ацетона для дыхания. В этом патенте США измерения проводились в очень небольшом неудовлетворительном для практики концентрациях ацетона – 0.75–1.25 ppm (рис.8). Возможно, такие полупроводниковые датчики для мониторинга диабета и неинвазивные, но дорогие. Измерения характеристик сенсоров на основе Y-Fe-O проводились при рабочей температуре 300°C.

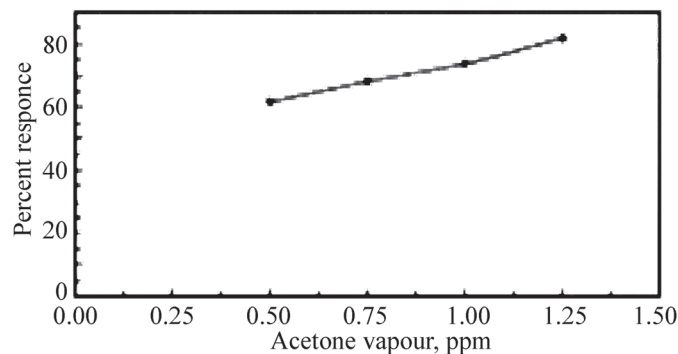


Рис.8. Результаты измерений отклика для запатентованного датчика ацетона [53].

Методом высокочастотного магнетронного распыления в [123] были изготовлены чувствительные к парам ацетона сенсоры на основе металл оксидного твердого раствора $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Sn}$. Исследованы газочувствительные характеристики изготовленного сенсора. Под действием ультрафиолетовых лучей $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ сенсор обнаруживает отклик к парам ацетона, начиная с температуры 150°C . Увеличение рабочей температуры сопровождалось параллельным линейным ростом отклика сенсора. Воздействие ультрафиолетовыми лучами не только улучшило чувствительность исследуемого сенсора, но и повысило его быстродействие.

2.6. Хеморезисторы на основе In_2O_3

Оксид индия In_2O_3 представляет собой полупроводник n-типа с широкой запрещенной зоной 3.55–3.75 эВ. Улучшение его чувствительности к ацетону может быть достигнуто путем осаждения Au [124–128], Pt [129], Pd [130] на поверхность этого материала. Для обнаружения ацетона реализованы сенсоры на основе In_2O_3 с различной морфологией (сферические наночастицы [131,132], полые нановолокна [133], пористые полые сферы [49], иерархическая наноструктура [134–144], нанопроволока и нанотрубка [124]). Реализован высокочувствительный и влагостойкий In_2O_3 газовый датчик для диагностики диабета с нанопроволокой Pt. Ксинг и др. [124] изготовили упорядоченные трехмерные макропористые пленки In_2O_3 из инверсного опала для обнаружения ацетона в дыхании человека. Они предложили трехмерные инверсные опалы $\text{In}_2\text{O}_3\text{--CuO}$ для селективного детектирования ацетона.

2.7. Хемирезисторы на основе TiO_2

Диоксид титана TiO_2 отличается высокой стабильностью, дешевизной и нетоксичностью. TiO_2 обычно представляет собой стабильный материал n-типа в фазе рутила. Но некоторые сообщения опубликованы о полученных методом золь-гель нелегированных нестехиометрических тонких пленках TiO_2 p-типа с

фазой анатаза, который р-типа проводимости и возникает либо из-за вакансии Ti, либо из межузельных атомов кислорода [145]. Релл и др. [146] разработали новую технику осаждения тонких пленок наночастиц TiO_2 для изготовления газовых сенсоров – матричное импульсное лазерное испарение. Предложенная технология позволила детектировать как пары ацетона, так и этанола при низких концентрациях (20–200 ppm) в сухом воздухе. Денг и др. [147] реализовали датчики газа на основе нанопористой тонкой пленки TiO_2 , с помощью которых обнаружили 1.5 ppm ацетона. Динг и др. [148] изготовили с использованием трафаретной печати на коммерческой пасте P25 TiO_2 функционирующий при комнатной температуре наносенсор ацетона на фотоиндуцированном SWCNT – TiO_2 гибриде со структурой ядро / оболочка. Такой хемирезистор показал линейную, быструю и обратимую реакцию на ацетон на уровне ppm. Напечатанный датчик диоксида титана показал отклик к ацетону, достаточный для диагностики диабета 1 типа. Телеки и др. [149] получили с помощью пиролиза пламенным распылением наноструктурированный анатаз TiO_2 и протестировали его на определение паров ацетона при 500 градусном нагреве. Ян и др. [150] синтезировали новые иерархические микросферы анатаза с селективно протравленными простым гидротермальным методом гранями кристаллов с высокой энергией (001) и обнаружили гораздо более высокое содержание ацетона, чем с помощью микросфер TiO_2 с неповрежденными гранями (001) и слегка протравленными гранями (001). Они предположили, что грани (001) могут действовать как активные центры для поглощения газа и облегчать реакцию обнаружения газа.

Детекторы ацетона, изготовленные из хемирезисторов на основе оксидов других металлов, обсуждены в литературе. Заметим, что существуют и другие хемирезистивные датчики выдыхаемого воздуха на основе оксидов металлов для потенциального использования в диагностике сахарного диабета с использованием ацетона в качестве биомаркера. Сенсоры с достаточно высоким откликом ($S = R_a / R_g$) на ацетон реализованы также на следующих наноструктурах: нанокомпозиты $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Al} - \text{ZnO}$, нановолокна ядро-оболочка $\text{SnO}_2 / \text{Au-In}_2\text{O}_3$, иерархические структуры $\text{SnO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$, легированные рутением шарики NiO в форме цветка, сферы NiO, легированные W, наночастицы $\text{Sm}_2\text{O}_3 / \text{SnO}_2$, TiO_2 , на нанокристаллах In_2O_3 [21].

Заметим, что выбор хемирезистивных сенсоров ацетона на основе метал оксидных материалов (в том числе наноструктур) уже очень большой. Какие из таких сенсоров будут использованы в реальных устройствах, зависит от их многих параметров и, конечно же, стоимости наноструктур.

3. Неинвазивная диагностика заболеваний

Сахарный диабет относится к глобальным медико-социальным проблемам XXI века, затронувшим все мировое сообщество. Сахарный диабет – это синдром нарушения углеводного, жирового и белкового обмена, вызванный либо недостаточной секрецией инсулина, либо снижением чувствительности тканей к

инсулину. В связи с этим он классифицируется как диабет I типа (он называется инсулинозависимым сахарным диабетом и возникает из-за недостаточной секреции инсулина) и диабет II типа (он называется инсулинозависимым сахарным диабетом и вызывается пониженной чувствительностью тканей-мишеней к метаболическому эффекту инсулина). Такое снижение чувствительности к инсулину часто называют инсулиновой резистентностью [20]. При обоих типах сахарного диабета нарушен метаболизм всех основных пищевых продуктов.

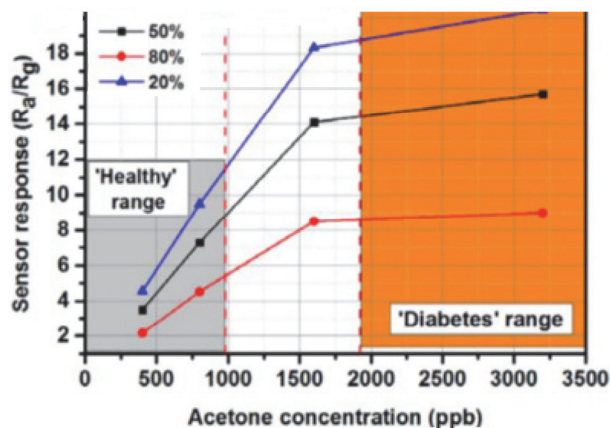


Рис.9. «Здоровые» и «диабетические» области в сенсоре ацетона WO_3 , легированного кремнием [151].

Анализ влияния ацетона на пациентов с диабетом скорее всего имеет смысл начинать с 1 ppm. Большинство диабетиков находятся на сравнительно начальной стадии болезни (концентрация выделяемого ацетона до 10–12 ppm), в основном не находятся под ежедневным контролем врачей. Именно для таких больных необходим миниатюрный измеритель глюкозы (сахара). На рис.9 показана зависимость отклика газового сенсора от концентрации ацетона для здорового и больного человека, заимствованная из работы [151].

Исключительно перспективно создание микроэлектронного монитора ацетона типа показанного на рис. 10. Для его реализации необходимо иметь такой метал оксидный сенсор с высокой чувствительностью к ацетону типа измеренного А. Саюнцем в ЕГУ в диапазоне концентраций 1–12 ppm нашего сенсора из $\text{SnO}_2 < \text{MWCNT} >$ (см рис.11).

Нами ранее были реализованы полупроводниковые мониторы, в том числе использующие Arduino Nano процессоры [152–155].

Заметим, что для реализации неинвазивного монитора ацетона с трубкой, типа показанного на рис.10, дополнительно необходимы разработка последней с специальным мундштуком или другого устройства, осушающего выдыхаемый пациентом воздух. Высокая влажность выдыхаемого воздуха предъявляет дополнительные повышенные требования к датчикам. Следовательно, необходимо разработать новый датчик газа или матрицу датчиков газа с подходящим



Рис.10. Общий вид монитора с трубкой для выдыхаемого воздуха.

пределом обнаружения ацетона или использовать предварительный концентратор для предварительного концентрирования биомаркеров в образцах перед анализом. Методика предварительного концентрирования хорошо известна в хроматографии, когда разделительная колонка заполняется молекулами адсорбента. Тот же механизм в основном применяется для концентраторов в биомаркерах при выдохе. Двухступенчатое концентрирование для снижения уровня влажности выдыхаемых образцов сегодня является предпочтительным.

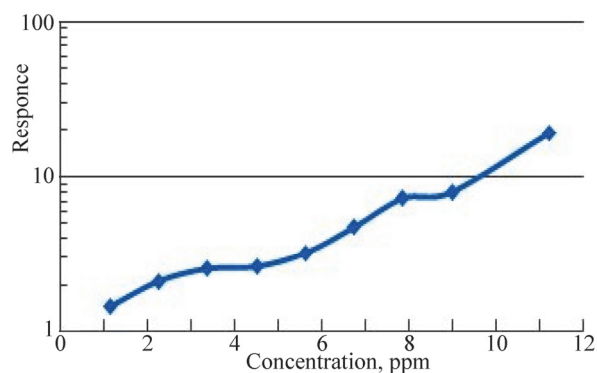


Рис.11. Отклик сенсора ацетона из $\text{SnO}_2\text{<MWCNT>}$, разработанного в ЕГУ, в диапазоне концентраций 1–12 ppm.

4. Заключение

В последнее время возрос интерес к полупроводниковым газовым сенсорам для неинвазивного контроля различных болезней человека. В работе представлены и обсуждены работы, выполненные по неинвазивным метал оксидным наносенсорам (хемирезисторам) на выдыхаемый диабетиком ацетон как в Ереванском госуниверситете, так и за рубежом. Такие сенсоры изготавливают методами современной микроэлектронной техники, они имеют низкую стоимость и высокую чувствительность к газу. Приведены нанотехнологии и параметры

разработанных в ЕГУ и мире хемирезисторов на основе диоксида олова, триоксида вольфрама, оксида цинка, Fe_2O_3 , In_2O_3 и TiO_2 . Анализ влияния ацетона на пациентов с диабетом скорее всего имеет смысл начинать с выделяемой человеком концентрации ацетона 1 ppm. В ЕГУ проведены измерения отклика хемирезисторов из $\text{SnO}_2\text{<MWCNT>}$, при характерной для диабетиков, находящихся на сравнительно начальной стадии болезни-концентрации выделяемого ацетона от 1 до 12 ppm. Именно для таких больных необходим микроэлектронный измеритель глюкозы (сахара).

ЛИТЕРАТУРА

1. **N. Alizadeh, H. Jamalabadi, F. Tavoli.** IEEE Sensors J., **20**, 5 (2020).
2. **V.M. Aroutiounian.** J. Nanomed Nanotechnol, **11**, 544 (2020).
3. **V.M. Aroutiounian.** Biomed J Sci & Tech Res, **29(2)**, 22328 (2020).
4. **A. Rydosz.** Sensors, **18**, 2298 (2018).
5. **J.-E. Chang, D.-S. Lee, S.-W. Ban et al.** Sensors & Actuators B, **255**, 800 (2018).
6. **O. Herman-Saffar, Z. Boger, S. Libson et al.** Comput. Biol. Med., **96**, 227 (2018).
7. **N.A. Hanania, M. Massanari, N. Jain.** Annals of Allergy, Asthma & Immunology, **120**, 414 (2018).
8. **A.A. Karyakin, S.V. Nikulina, D.V. Vokhmyanina et al.** Electrochem. Commun., **83**, 81 (2017).
9. **W. Liu, L. Xu, K. Sheng et al.** NPG Asia Mater., **10**, 293 (2018).
10. Dekker Encyclopedia of Nano-science and Nanotechnology, **S.E. Lyshevski** (Ed.). Second Edition, New York: Taylor and Francis, 2012.
11. Semiconductor gas sensors, **R. Jaaniso, O.K. Tan** (Eds.), Woodhead: Series in Electronic and Optical Materials, 2013.
12. **F.-G. Banika.** Chemical and Biological sensors, Technosphaera Press, 2014.
13. **V.M. Aroutiounian.** Intern. Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology, **3(23)**, 21 (2005).
14. **V.M. Aroutiounian.** Sensors & Transducers, **223(7)**, 9 (2018).
15. **V.M. Aroutiounian.** Intern. Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology, **249-251**, 38 (2018).
16. **V.M. Aroutiounian.** Sensors & Transducers, **228**, 1 (2018).
17. **V.M. Aroutiounian.** Journal of Contemporary Physics, **54**, 356 (2019).
18. **V.M. Aroutiounian.** Ibid, **55**, 213 (2020).
19. **M. Masikini, M. Chowdhury, O. Nemraou.** J. Electrochemical Society, **167** 037537 (2020).
20. **Сахарный диабет: диагностика, лечение, профилактика** (Под ред. И.И. Дедова, М.В. Шестаковой). Москва: «Медицинское информационное агентство», 2011.
21. **V. Saasa, Th. Malwela, M. Beukes et al.** Diagnostics, **8**, 12 (2018).
22. **L. Ta, Sh. Chang, Ch.-J. Chen, J.-T. Liu.** Sensors, **20**, 6925 (2020).
23. **S. Ahmadnia-Feyzabad, A.A. Khodadadi, M. Vesali-Naseh, Y. Mortazavi.** Sens. Actuators B, Chem., **166**, 150 (2012).

24. **S. Salehi, E. Nikan, A.A. Khodadadi, Y. Mortazavi**, Sens. Actuators B, Chem., **205**, 261 (2014).
25. **S.-J. Choi, B.-H. Jang, S.-J. Lee et al.** ACS Appl. Mater. Inter., **6**, 2588 (2014).
26. **S.-J. Choi et al.**, Macromolecular Mater. Eng., **302**, Art. no. 1600569 (2017).
27. **T. Xiao et al.**, Sens. Actuators B, Chem., **199**, 210 (2014).
28. **S.-J. Choi et al.** Anal. Chem., **85**, 1792 (2013).
29. **X. Bai, H. Ji, P. Gao et al.** Sens. Actuators B, Chem., **193**, 100 (2014).
30. **P. Gao, H. Ji, Y. Zhou, X. Li.** Thin Solid Films, **520**, 3100 (2012).
31. **K.-H. Kim et al.** Sens. Actuators B, Chem., **241**, 1276 (2017).
32. **A.J. Kulandaisamy, V. Elavalagan, P. Shankar et al.** Ceramics Int., **42**, 18289 (2016).
33. **V. Aroutiounian, Z. Adamyan, A. Sayunts et al.** Int. J. Emerging Trends in Science and Technology, **1**, 1309 (2014).
34. **M. Zhang, G. Jiang. Chin. J. Chem. Phys.**, **20**, 317 (2007).
35. **L. Hu, Y. Li.** Environmental Science and Technology, **56**, 2644 (2011).
36. **N. Yamazoe.** Sens. Actuators B, **15**, 7 (1991).
37. **A.R. Phani, S.V. Manorama, V.J. Rao.** Appl. Phys. Lett., **71**, 2358 (1997).
38. **Y. Chen, H. Qin, Y. Cao et al.** Sensors, **18**, 3425 (2018).
39. **S.B. Patil, P.P. Patil, M.A. More.** Sens. Actuators B, **125**, 126 (2007).
40. **J.K. Srivastava, P. Pandey, V.N. Mishra, R. Dwivedi.** J. Natural Gas Chemistry, **20**, 179 (2011).
41. **L.K. Bagal, J.Y. Patil, K.N. Bagal, I.S. Mullaand, S.S. Suryavanshi.** Materials Research Innovations, **17**, 98, (2013).
42. **Y. Zhang.** J. Colloid Interface Sci., **531**, 74 (2018).
43. **V.M. Aroutiounian.** J. Contemp. Physics, **54**, 356 (2019).
44. **V.M. Aroutiounian.** J. Contemp. Physics, **54**, 216 (2019).
45. **S.-J. Choi, B.-H. Jang, S.-J. Lee, B. K. Min, A. Rothschild, I.-D. Kim.** ACS Appl. Mater. Inter., **6**, 2588 (2014).
46. **F. Usman, J.O. Dennis, A. Abdelkreem.** IEEE Access, **7**, 5963 (2019).
47. **T. Lin, X. Lv, Zh. Hu, A. Xu, C. Feng.** Sensors, **19**, 233 (2019).
48. **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).
49. **Y.J. Jeong, W.-T. Koo, J.-S. Jang, D.-H. Kim, H.-J. Cho, I.-D. Kim.** Nanoscale, **10**, 13713 (2018).
50. **W.-T. Koo, J.-S. Jang, S.-J. Choi, H.-J. Cho, I.-D. Kim.** ACS Appl. Mater. Inter., **9**, 18069 (2017).
51. **A. Mirzaei, B. Hashemi, K. Janghorban.** J. Mater. Sci., Mater. Electron, **27**, 3109 (2016).
52. **Z. Jiang et al.** Ceram. Int., **42**, 15881 (2016).
53. Patents US 9,470,675 B2 и EP2845009B1 Sensor composition for acetone detection in breath.
54. **V.M. Aroutiounian.** Lithuanian Journal of Physics, **55**, 319 (2015).
55. **V. Aroutiounian, Z. Adamyan, A. Sayunts et al.** Int. J. Emerging Trends in Science and Technology, **1**, 1309 (2014).

56. **Z. Cao, Y. Wang, Z. Li, N. Yu**, *Nanoscience. Res. Lett.*, **11**, 347 (2016).
57. **M.M. Narjinary, P. Rana, A. Sen, M. Pal**, *Mater. Des.*, **115**, 158 (2017).
58. **L. Wang, A. Teleki, S.E. Pratsinis, P.I. Gouma**, *Chem. Mater.*, **20**, 4794 (2008).
59. **A. Staerz, U. Weimar, N. Barsan**, *Sensors*, **16**, 1815 (2016).
60. **M. Righettoni, A. Tricoli, S. E. Pratsinis**, *Anal. Chem.*, **82**, 3581 (2010).
61. **A.T. Güntner et al.** *ACS Sensors*, **4**, 268 (2019).
62. **A. Rydosz, A. Szkudlarek, M. Ziabka et al.** *IEEE Sensors J.*, **16**, 1004 (2016).
63. **W.Y. Teoh, R. Amal, L. Mädler**, *Nanoscale*, **2**, 1324 (2010).
64. **G. Solero**, *Nanosci. Nanotechnol.*, **7**, 21 (2017).
65. **P. Gao, H. Ji, Y. Zhou, X. Li**, *Thin Solid Films*, **520**, 3100 (2012).
66. **T. Xiao et al.** *Sens. Actuators B, Chem.*, **199**, 210 (2014).
67. **S.B. Upadhyay, R.K. Mishra, P.P. Sahay**, *Ibid*, **209**, 368 (2015).
68. **L. Chen et al.** *Ibid*, **255**, 1482 (2018).
69. **A.T. Güntner et al.** *Anal. Chem.*, **90**, 4940 (2018).
70. **D.-H. Kim, J.-S. Jang, W.-T. Koo et al.** *Sens. Actuators B, Chem.*, **259**, 616 (2018).
71. **D. Wang, Q. Zhang, M. R. Hossain, M. Johnson**, *IEEE Sensors J.*, **18**, 4399 (2018).
72. **J.-Y. Shen et al.** *Sens. Actuators B, Chem.*, **256**, 27 (2018).
73. **L.F. da Silva et al.** *J. Alloys Compounds*, **683**, 186 (2016).
74. **L. Chen et al.** *Sens. Actuators B, Chem.*, **255**, 1482 (2018).
75. **J. Shin, S.-J. Choi, D.-Y. Youn, I.-D. Kim**, *J. Electroceram.*, **29**, 106 (2012).
76. **Q.N. Abdullah, F.K. Yam, Z. Hassan, M. Bououdina**, *J. Colloid Interface Sci.*, **460**, 135 (2015).
77. **Q.-Q. Jia, H.-M. Ji, D.-H. Wang et al.** *J. Mater. Chem. A*, **2**, 13602 (2014).
78. **M. Yin, L. Yu, S. Liu**, *J. Alloys Compounds*, **696**, 490 (2017).
79. **S.K. Arya, S. Saha, J.E. Ramirez-Vick et al.** *Analytica Chim. Acta.*, **737**, 1 (2012).
80. **M.J.S. Spencer**, *Progr. Mater. Sci.*, **57**, 437 (2012).
81. **A. Kolodziejczak-Radzimska, T. Jesionowski**, *Materials*, **7**(4), 2833 (2014).
82. **Y. Al-Hadeethi et al.** *Ceram. Int.*, **43**, 2418 (2017).
83. **M.H. Darvishnejad, A.A. Firooz, J. Beheshtian, A.A. Khodadadi**, *RSC Adv.*, **6**, 7838 (2016).
84. **J. Wang et al.** *Mater. Des.*, **121**, 69 (2017).
85. **L. Liu et al.** *Sens. Actuators B, Chem.*, **155**, 782 (2011).
86. **X. Zhang, Z. Dong, S. Liu et al.** *Sens. Actuators B, Chem.*, **243**, 1224 (2017).
87. **G.H. Zhang et al.** *Mater. Lett.*, **165**, 83 (2016).
88. **Z. Chen, Z. Lin, Y. Hong et al.** *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **27**, 2633 (2016).
89. **A. Koo, R. Yoo, S.P. Woo et al.** *Sens. Actuators B, Chem.*, **280**, 109 (2019).
90. **F.M. Li et al.** *J. Alloys Compounds*, **649**, 1136 (2015).
91. **Y. Xie, R. Xing, Q. Li et al.** *Sens. Actuators B, Chem.*, **211**, 255 (2015).
92. **Y. Li, T. Lv, F.-X. Zhao et al.** *Electron. Mater. Lett.*, **11**, 890 (2015).
93. **Y. Lin et al.** *J. Alloys Compounds*, **650**, 37 (2015).
94. **F. Meng et al.** *Sens. Actuators B, Chem.*, **219**, 209 (2015).
95. **X. Zhou et al.** *Ibid*, **206**, 577 (2015).

96. **X. Li et al.** ACS Appl.Mater. Inter., **7**, 17811 (2015).
97. **X. Zhou et al.** Ibid, **7**, 15414 (2015).
98. **Y. Wang et al.** Mater. Lett., **183**, 378 (2016).
99. **H. Jung et al.** Sens. Actuators B. Chem., **274**, 527 (2018).
100. **Z. Zhang, T. Zhang, T. Zhou et al.** RSC Adv., **6**, 66738 (2016).
101. **H.M. Yang et al.** Mater. Lett., **182**, 264 (2016).
102. **Q. Chen et al.** Ceram. Int., **43**, 1617 (2017).
103. **S.H. Yan et al.** Mater. Lett., **159**, 447 (2015).
104. **H.-J. Choi, S.-J. Choi, S. Choo et al.** J. Mater. Chem. A, **2**, 17683 (2014).
105. **W.-T. Koo, S.-J. Choi, J.-S. Jang, I.-D. Kim.** Sci. Rep., **7**, Art. no. 45074 (2015).
106. **P. Wang et al.** Sens. Actuators B., Chem., **230**, 477 (2016).
107. **B.A. Vessalli, C.A. Zito, T.M. Perfecto et al.** J. Alloys, **696**, 996 (2017).
108. **H. Zhang, Y. Cen, Y. Du, S. Ruan.** Sensors, **16**, 1876 (2016).
109. **C. Wang et al.** J. Mater. Chem. A, **2**, 18635 (2014).
110. **F. Liu, X. Chu, Y. Dong, et al.** Sens. Actuators B, Chem., **188**, 469 (2013).
111. **X. Chi et al.** Mater. Sci. Semicond. Process., **27**, 494 (2014).
112. **J. Ma et al.** J. Mater. Chem., **22**, 11694 (2012).
113. **X. Sun, H. Ji, X. Li et al.** J. Alloys Compounds, **600**, 111 (2014).
114. **X. Guo, J. Zhang, M. Ni et al.** J. Mater. Sci., Mater. Electron., **27**, 11262 (2016).
115. **D.H. Kim et al.** ACS Appl. Mater. Inter., **6**, 14779 (2014).
116. **P. Gunawan et al.** Langmuir, **28**, 14090 (2012).
117. **H. Shan et al.** Sens. Actuators B. Chem., **184**, 243 (2013).
118. **C. Liu, H. Shan, L. Liu et al.** Ceram. Int., **40**, 2395 (2014).
119. **W.X. Jin et al.** Sens. Actuators B. Chem., **220**, 243 (2015).
120. **S. Chakraborty, D. Banerjee, I. Ray, A. Sen.** Current Sci., **94**, 237 (2008).
121. **R.C. Biswal.** Ibid, **157**, 183 (2011).
122. **H. Gong, Ch. Zhao, G. Niu, et al.** Sensors & Actuators: B. Chemical Research, **2020**, ID 2196063 (2020).
123. **Z. Wang, K. Zhang, T. Fei et al.** Sensors & Actuators: B. Chemical, **318**, 128191 (2020).
124. **M.C. Aleksanyan, A.G. Saynts, V.M. Aroutiounian.** J. Contemporary Physics, **56**, (2021), in press.
125. **R. Xing et al.** Nanoscale, **7**(30), 13051 (2015).
126. **R. Xing et al.** Sci. Rep., **5**, art. no. 10717 (2015).
127. **S. Zhang et al.** Sens. Actuators B, Chem., **242**, 983 (2017).
128. **F. Li, T. Zhang, X. Gao et al.** Sens. Actuators B, Chem., **252**, 822 (2017).
129. **M. Karmaoui et al.** Sens. Actuators B, Chem., **230**, 697 (2016).
130. **F. Gong et al.** Mater. Lett., **163**, 236 (2016).
131. **H. Liu, F. Qu, H. Gong et al.** Mater. Lett., **182**, 340 (2016).
132. **S. Wang et al.** J. Chem., **38**(10), 4879 (2014).
133. **X. Liang et al.** Ceram. Int., **41**, 13780 (2015).
134. **S. Wang, J. Cao, W. Cui et al.** Mater. Lett., **186**, 256 (2017).
135. **L. Liu, S. Li, X. Guo et al.** J. Mater. Sci., Mater. Electron., **27**, 5153 (2016).

136. **R. Xing, K. Sheng, L. Xu et al.** RSC Adv., **6**(62), 57389 (2016).
137. **S. Park.** J. Alloys Compounds, **696**, 655 (2017).
138. **C. Chen, J. Li, R. Mi, Y. Liu.** Anal. Methods, **7**(3), 1085 (2015).
139. **K. Anand, J. Kaur, R. C. Singh, R. Thangaraj.** Chem. Phys. Lett., **670**, 37 (2017).
140. **J. Bai, B. Zhou.** Chem. Rev., **114**, 10131 (2014).
141. **Y. Yang, Y. Liang, R. Hu et al.** Mater. Res. Bull., **94**, 272 (2017).
142. **W. Guo, Q. Feng, Y. Tao et al.** Mater. Res. Bull., **73**, 302 (2016).
143. **Y. Wang et al.** Nanotechnology, **27**, Art. no. 425503 (2016).
144. **Y. Wang, S. Wang, H. Zhang et al.** J. Mater. Chem. A, **2**, 7935 (2014).
145. **A. Hazra et al.** J. Mater. Sci., Mater. Electron., **24**, 1658 (2013).
146. **F. Hossein-Babaei, M. Keshmiri, M. Kakavand, T. Troczynski.** Sens. Actuators B. Chem., **110**, 28 (2005).
147. **R. Rella et al.** Sens. Actuators B, Chem., **127**(2), 426 (2007).
148. **L.L. Deng, C.X. Zhao, Y. Ma et al.** Anal. Methods., **5**, 3709 (2013).
149. **M. Ding, D.C. Sorescu, A. Star.** J. Amer. Chem. Soc., **135**, 9015 (2013).
150. **A. Teleki, S.E. Pratsinis, K. Kalyanasundaram, P.I. Gouma.** Sens. Actuators B. Chem., **119**, 683 (2006).
151. **A. Rydosz.** Sensors, **18**, 2298 (2018).
152. **V.M. Aroutiounian, A. Hovhannisyan.** Biomed. J. Sci. & Tech. Res., **27**, 20422 (2020).
153. **V.M. Aroutiounian, A. Hovhannisyan.** Arm. J. Physics, **12**, 283 (2019).
154. **V. Aroutiounian, V. Kirakosyan.** Arm. J. Physics, **11**, 160 (2018).
155. **V. Aroutiounian, D. Pokhsranyan, H. Chilingaryan.** Arm. J. Physics, **3**, 378 (2010).

NON-INVASIVE METALOXIDE SENSORS ON EXHALED ACETON

V.M. AROUTIOUNIAN

The paper presents and discusses works carried out both at Yerevan State University and abroad on non-invasive metal oxide sensors (chemiresistors) for acetone exhaled by a diabetic. The technologies and parameters of chemiresistors based on tin dioxide, tungsten trioxide, zinc oxide, Fe₂O₃, In₂O₃ and TiO₂ developed at YSU and in the world are presented. Most likely, it makes sense to start investigations with 1 ppm acetone. The response of the MWCNT-doped SnO₂ chemiresistors was measured at a concentration of acetone from 1 to 12 ppm, characteristic of diabetics at a relatively early stage of the disease.

ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И ЧИСЛЕННЫЙ АНАЛИЗ ТРАНСФОРМАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ МИКРО- И НАНОСТРУКТУР СОСТАВА InAsSbP ПРИ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИИ ИЗ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

К.М. ГАМБАРЯН*, В.М. АРУТЮНЯН

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

*e-mail: kgambaryan@ysu.am

(Поступила в редакцию 27 февраля 2021 г.)

Представлены результаты измерений и численного анализа изменения формы поверхности стимулированных напряжением микро- и наноструктур InAsSbP состава. Зародышеобразование осуществляется из четырехкомпонентной жидкой фазы методом Странски–Крастанова. Рассмотрены геометрические особенности и хронология преобразования формы усеченных пирамидальных островков, линзообразных и пирамидальных квантовых точек (КТ), что открывает новые возможности в наноразмерной инженерии и наноархитектуре различных типов наноструктур. Сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения (HR-SEM) и просвечивающий электронный микроскоп (ТЕМ) используются для исследования микро- и наноструктур. Показано, что по мере уменьшения объема островков обнаруживается следующая последовательность переходов формы: усеченная пирамида, пирамида с $\{111\}$ гранями, пирамида с $\{111\}$ и частично $\{105\}$ гранями, полностью несформированная «препирамида», которая постепенно эволюционирует в полушарие, а затем снова в пирамидальную КТ, но уже с гранями с более высокими индексами. Экспериментально измерены и теоретически рассчитаны критические размеры преобразования формы островков из «препирамиды» в полусферу (500–550 нм), а затем из линзообразной снова в пирамидальную КТ (5–7 нм). Показано, что теоретически рассчитанные значения совпадают с экспериментально измеренными данными.

1. Введение

Возрастающий интерес к полупроводниковым наноструктурам в первую очередь обусловлен наличием широкого спектра возможностей управления свойствами полупроводниковых материалов и приборов. В квантовых точках (КТ) ограничение движения свободных носителей во всех трех направлениях, приводящее к эффекту размерного квантования, открывает дополнительную возможность эффективного управления свойствами приборов на основе наноструктур путем изменения их размеров [1]. Модифицированная плотность состояний в

квантовых точках, нанопроволоках, молекулах на основе квантовых точек и других наноструктурах приводит к существенному улучшению рабочих параметров оптоэлектронных полупроводниковых приборов, таких как лазеры, фотоприемники и т. д. В частности, использование КТ в полупроводниковых лазерах приводит к повышению температурной стабильности их параметров, снижению пороговых токов, уширению спектра фоточувствительности фотоприемников и его смещению в длинноволновую область спектра, повышению эффективности солнечных элементов [2–4] и так далее. С точки зрения фундаментальной физики и техники были также исследованы такие явления, как взаимодействия в связанных КТ [5] и в кооперативных структурах КТ–нанолисты [6–8], а также влияние КТ на вольт-амперные и оптоэлектронные характеристики приборных структур [9,10].

Среди методов изготовления квантовых точек и проволок важную роль играет самоорганизованный режим роста Странски–Крастанова (S–K) [11], с помощью которого могут быть получены бездислокационные КТ, удлинённые островки и проволоки. Согласно этому методу, когда островки имеют минимальный размер, КТ имеют форму круга. Действительно, выше определенной критической толщины режим роста переключается с обычного послойного (то есть двухмерного, 2D) на 3D-режим роста из-за накопления упругой энергии в напряженном слое, который, во-первых, частично релаксирует путем спонтанного зарождения небольших островков напряженного материала, а затем путем создания дислокаций несоответствия. При нанесении гетероэпитаксиальных слоев существует относительно ограниченное количество комбинаций материалов, которые можно выращивать с параметрами кристаллической решетки, близкими к постоянной решетки подложки. Комбинируя слои с несовпадающей решеткой, можно расширить диапазон доступных комбинаций материалов за счет включения напряжения в выращенные материалы. Рассогласование решеток в этом случае обычно составляет несколько процентов от степени сжатия. Например, при эпитаксии InAs на GaAs, Ge или твердых растворов SiGe на подложке Si и т. д. Слой в 2D-режиме претерпевает фазовый переход в сторону 3D-роста поскольку аккомодация упругой деформации в псевдоморфном слое изменяет баланс между поверхностной и межфазной свободными энергиями во время роста. Это приводит к образованию когерентных (бездислокационных) островков или квантовых точек на поверхности тонкого смачивающего слоя. В зависимости от величины деформации толщина смачивающего слоя варьируется от нескольких одноатомных слоев до нескольких десятых нанометров. Как курьезность обратим внимание на то, что в оригинальной публикации Странски–Крастанова [11], эффекты деформации не рассматривались.

Полупроводниковые материалы III–V с узкой запрещенной зоной, такие как InAs, GaSb, InSb и их твердые растворы, представляют особый интерес поскольку они потенциально перспективны для доступа к среднему и дальнему

инфракрасным диапазонам длин волн и обеспечивают создание и развитие следующего поколения светодиодов, лазеров и фотодетекторов в таких применениях, как инфракрасные газовые сенсоры, молекулярная спектроскопия, тепловизионное сканирование и термофотоэлектрические элементы [12]. Для применений в среднем ИК диапазоне (2–5 мкм) КТ обычно формируются из бинарных соединений InAs и InSb или твердых растворов InAsSb, InGaAs, InAlAs, InAsP, InAsSbP и т.д., с использованием InP, GaAs, GaSb и InAs в качестве подложек.

Очевидно, что ключевыми параметрами наноструктур являются форма, распределение по размерам, деформация и состав, которые, безусловно, могут изменить электронные и оптические свойства конечного продукта, используемого в полупроводниковом устройстве. Следовательно, для создания массивов монодисперсных квантовых точек с высокой регулярностью требуется точное управление процессом роста. Однако многие аспекты формирования и оценки КТ тройных и четверных соединений, особенно III–V, и другие научные и технологические проблемы все еще плохо изучены. Существует хорошо развитое понимание зарождения островков [13,14] и последующего укрупнения [15] для простого случая, когда островки растут с фиксированной формой. Однако в нескольких случаях наблюдалось бимодальное распределение островков по размерам, несовместимое с классическим процессом укрупнения [16]. Большой объем последующих работ показал, что в равновесии маленькие островки представляют собой пирамиды или имеют куполообразную форму, тогда как более крупные островки приобретают более сложную многогранную форму после трансформации формы первого рода [17]. Для зародышеобразования и роста островков и наноструктур были применены несколько технологических методов, в частности, молекулярно-лучевая эпитаксия [18], химическое осаждение из газовой фазы [16], жидкофазная эпитаксия [6–8,10,12,19] и другие технологические методы и подходы.

В данной статье мы представляем результаты роста, исследования и численного анализа микро- и наноструктур InAsSbP состава. Будет показано, что по мере уменьшения объема островков происходит следующая последовательность переходов их формы: усеченная пирамида, пирамида, сложно ограненная пирамида, полностью не ограненная «препирамида», которая постепенно переходит в полушарие, а затем снова в пирамидальную КТ, но уже с гранями с более высокими индексами.

2. Материалы и экспериментальные детали

В наших экспериментах образцы выращивались с использованием четырехкомпонентной In-As-Sb-P жидкой фазы. Высота жидкой фазы составляла 500 мкм. Весь процесс роста проводили в атмосфере очищенного водорода.

Промышленные кристаллы InAs, используемые в качестве подложек, имели диаметр 11 мм и толщину 400 мкм, были ориентированы в кристаллографическом направлении (100), нелегированные, с фоновой концентрацией электронов $2 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Для формирования жидкой фазы использовались высокочистый индий (7N), сурьма (6N) и нелегированные кристаллы InAs и InP. Сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения (HR-SEM) и просвечивающий электронный микроскоп были использованы для исследования микро- и нанометрических структур.

3. Результаты и обсуждения

3.1. Хронология изменения формы поверхности индуцированных напряжением микро- и нанометрических островков InAsSbP состава

В отличие от других методов выращивания, таких как молекулярно-лучевая эпитаксия или химическое осаждение из металлоорганических паров, жидкофазная эпитаксия (ЖФЭ) осуществляется в сравнительно близких к термодинамическому равновесию условиях. При ЖФЭ традиционно жидкую фазу гомогенизируют в течение 4–6 часов (в некоторых случаях даже больше) для термодинамического уравнивания. Однако в наших первых экспериментах по выращиванию наноструктур мы специально применили нетрадиционный подход. Мы специально использовали негомогенизированную жидкую фазу (выдерживая жидкую фазу при температуре роста $T = 550^\circ\text{C}$ всего один час), но имеющую четырехкомпонентный состав In-As-Sb-P, который соответствует составу твердой фазы $\text{InAs}_{0.742}\text{Sb}_{0.08}\text{P}_{0.178}$ с постоянной решетки равной постоянной решетки подложки InAs(100). После этого жидкая фаза приводилась в контакт с подложкой в течение десяти минут и удалялась с поверхности подложки. С

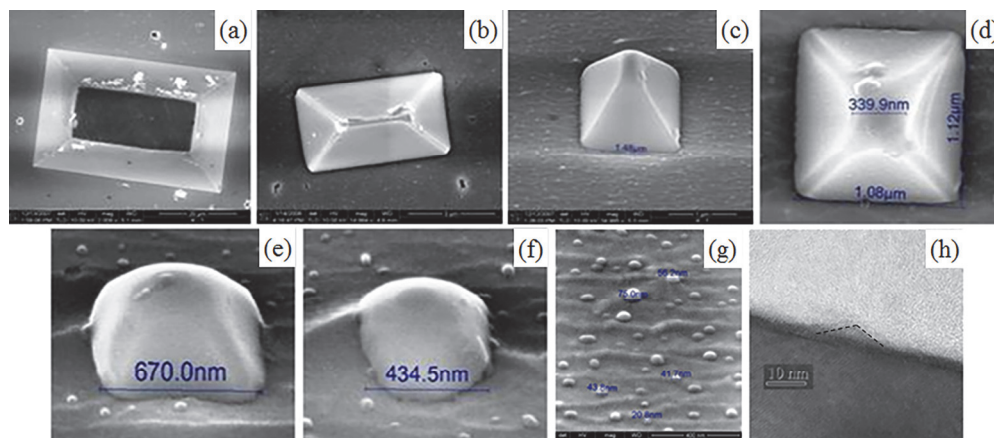


Рис.1. HR-SEM – (a)–(g) и TEM – (h) изображения и хронология изменения формы поверхности стимулированных напряжением островков InAsSbP состава.

помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения на поверхности подложки были обнаружены, с нашей точки зрения, очень интересные индуцированные деформацией микрометрические и субмикрометрические островки, представленные на рисунке 1.

Очевидно, что островки, представленные на рис.1а–1f, в силу своих размеров далеки быть названными как квантовые точки. Однако с кристаллографической точки зрения отчетливо видна интересная трансформация формы поверхности островка при уменьшении объема: от усеченной пирамиды до полусферы, которая, как показывают наши дальнейшие эксперименты, затем постепенно переходит в КТ в форме линзы (или другой конфигурации). Хронология преобразования геометрической формы схематично представлена на рисунке 2.

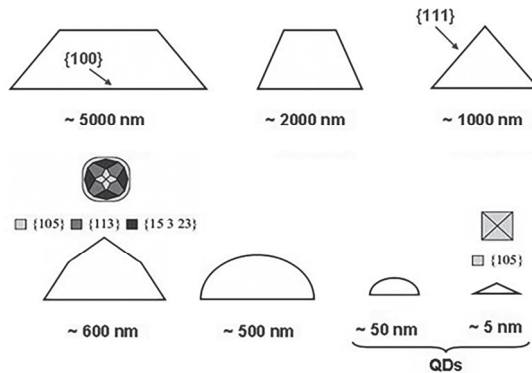


Рис.2. Схематическое представление архитектуры и изменения геометрической формы поверхности островков при уменьшении их объема.

Согласно термодинамическому принципу (минимальная энергия), во время роста на подложках, ориентированных в направлениях (100) или (001), по мере уменьшения объема индуцированных напряжением островков должна быть обнаружена следующая последовательность переходов формы: усеченная пирамида, {111} граненная пирамида, {111} и частично {105} ограненная пирамида, полностью не ограненная «препирамида», структура в виде полусферы, а затем КТ в форме линзы или другой геометрии. Следовательно, островки, выращенные методом ЖФЭ на поверхности с ориентацией (100), должны иметь аналогичную форму для широкого диапазона состава смачиваемого слоя, и должны в основном состоять из островков в виде усеченных пирамид с боковыми гранями {111} и верхней грани {100} с почти постоянным и равным двум отношением стороны основания пирамиды вдоль направления (110) к ее высоте.

И наконец, как уже упоминалось, жидкая фаза гомогенизировалась всего в течение одного часа при начальной температуре роста ЖФЭ. Более продолжительное время (~6 ч и более) или многоступенчатая гомогенизация жидкой фазы должны предотвратить образование микрометрических и субмикрометрических островков и/или позволить их подавление, тем самым способствуя образованию квантовых точек.

3.2. Численный анализ изменения формы поверхности индуцированных островков InAsSbP состава

Для объяснения и численного расчета критического размера преобразования формы островка из пирамиды в полушарие будет использован следующий теоретический подход. Здесь мы используем явное приближение для энергии, которое дает хорошее объяснение перехода формы островка. Как правило, самая маленькая форма «препирамиды» состоит из четырех $\{111\}$ и восьми $\{105\}$ граней на (100) или (001) ориентированной подложке. Согласно HR-SEM измерениям, для нашей системы общая площадь поверхности граней $\{105\}$ пренебрежимо мала по сравнению с поверхностью граней $\{111\}$. Поэтому, мы предполагаем, что наш островок представляет собой усеченную пирамиду с шириной s , длиной t и высотой h в направлениях x , y и z , соответственно. Мы также предполагаем, что пирамида симметрична, а боковая грань расположена под углом θ к подложке.

Полная энергия островка может быть записана как

$$E = E_s + E_R + E_V, \quad (1)$$

где E_s – энергия поверхности и границы раздела, E_R – изменение энергии из-за упругой релаксации, E_V – объемная энергия. В частности,

$$E_s = st(\gamma_i + \gamma_t - \gamma_s) + 2(s+t) \left[h\gamma_e \csc \theta - h \cot \theta (\gamma_t + \gamma_s - \gamma_i)/2 \right], \quad (2)$$

где γ_s , γ_t , и γ_e – поверхностная энергия (на единицу площади) подложки, верхней и краевой граней островка, соответственно, и γ_i – энергия границы раздела островок–подложка [20].

Для случая когерентного роста по методу Странски–Крастанова, когда напряженный материал смачивает поверхность подложки до образования островков, $\gamma_t = \gamma_s$, $\gamma_i = 0$ и, таким образом, выражение для поверхностной энергии принимает вид

$$E_s = 2(s+t) h \Gamma, \quad (3)$$

где $\Gamma = \gamma_e \csc \theta - \gamma_s \cot \theta$.

В основном,

$$\gamma_s = 0.5 C_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j, \quad (4)$$

где C_{ij} ($i, j = 1, \dots, 6$) – модуль эластичности, а $\varepsilon = \Delta a/a$ – относительное напряжение. Для расчета энергии упругой релаксации мы предполагаем, что состав многокомпонентного островка не изменяется в направлении z и что деформация ε постоянна, т.е. $\varepsilon_{xz} = \varepsilon_{yz} = 0$. Для кристаллов с кубической симметрией имеем

$$\gamma_s = \left(\frac{1}{2} C_{11} \frac{\Delta a^2}{a^2} + \frac{1}{2} C_{44} \frac{\Delta a^2}{a^2} \right) d_{\text{wet}}, \quad (5)$$

где d_{wet} – толщина смачиваемого слоя.

Энергия упругой релаксации определяется по формуле [14]

$$E_R = -\frac{1}{2} \int dx dx' \chi_{ij} (x - x') f_i(x) f_j(x'), \quad (6)$$

где x и x' – двумерные векторы, $f_i = \partial_j \sigma_{ij}$ – плотность силы на поверхности, и χ – эластическая функция Грина поверхности, которая описывает линейный отклик на приложенную силу. Здесь $\sigma_{ij} = \sigma_b h(x) \delta_{ij}$ – двумерный тензор напряжения, $\sigma_b = C_{ij} \Delta a/a$ представляет собой xx - или yy -компонент объемного напряжения островков, равномерно деформированных относительно постоянных решетки x и y подложки и позволяющих релаксировать по z , и $h(x)$ представляет собой высоту (толщину) островка в положении x .

Аналитически рассчитанный результат интеграла (6) поверхностной функции Грина изотропного твердого тела [20] можно записать как

$$E_R^{\text{pyramid}} = -2ch^2 \left[s \ln(t/(\phi h)) + t \ln(s/(\phi h)) \right], \quad (7)$$

где $c = \sigma_b^2(1-\nu)/2\pi\mu$ и $\phi = e^{-3/2} \cot \theta$. Коэффициент Пуассона определяется как $\nu = \lambda/(2(\lambda + \mu))$, где μ и λ – коэффициенты Ламэ, $h = 0.5(b_1 - b_2) \tan \theta$, $t = s = (b_1 + b_2)/2$, где b_1 и b_2 – длины нижней и верхней плоскостей усеченной пирамиды, соответственно.

Таким образом, общая энергия пирамидального островка может быть записана как

$$E_{\text{pyramid}} = E_S + E_R = -\frac{c}{2} (b_1 - b_2)^2 (b_1 + b_2) \tan^2 \theta_p \left(\ln \frac{b_1 + b_2}{b_1 - b_2} + \frac{3}{2} \right) + (b_1^2 - b_2^2) \left(\frac{1}{\cos \theta_p} \gamma_e - \gamma_s \right), \quad (8)$$

где θ_p – угол между боковой грани пирамиды и поверхностью подложки.

Для расчета полной энергии островка в форме полусферы воспользуемся следующим подходом. Используя выражение (7) при $b_2 = 0$, $b_1 = s = t = D$ и $h = D/2$, где D – диаметр полусферы, энергию упругой релаксации и поверхностную энергию полусфероподобного островка можно записать как

$$E_R^{\text{globe}} = -cD^3 \left(\frac{3}{2} - \ln \frac{\cot \theta_G}{2} \right), \quad (9)$$

$$E_S^{\text{globe}} = \frac{\sigma S_{\text{globe}}}{2} = \frac{\sigma \pi D^2}{2}, \quad (10)$$

где σ – плотность поверхностной энергии полусферы и θ_G – угол между касательной к полусфере и поверхностью подложки.

Энергия объема островка определяется как сумма химических потенциалов каждого компонента, и поскольку в критическом объеме, когда островок меняет форму от пирамидальной к полусфере, и т.к. количество и тип компонентов

одинаковы, то имеем

$$E_V^{\text{pyramid}} = E_V^{\text{globe}}. \quad (11)$$

Наконец, условие энергетического равновесия можно записать как

$$E_S^{\text{pyramid}} + E_R^{\text{pyramid}} = E_S^{\text{globe}} + E_R^{\text{globe}}, \quad (12)$$

или в раскрытом виде как

$$\begin{aligned} & -\frac{c}{2}(b_1 - b_2)^2(b_1 + b_2) \tan^2 \theta_p \left(\ln \frac{b_1 + b_2}{b_1 - b_2} + \frac{3}{2} \right) + (b_1^2 - b_2^2) \left(\frac{1}{\cos \theta_p} \gamma_e - \gamma_s \right) \\ & = -cD_{\text{cr}}^3 \left(\frac{3}{2} - \ln \frac{\cot \theta_G}{2} \right) + \frac{\sigma \pi D_{\text{cr}}^2}{2}, \end{aligned} \quad (13)$$

где D_{cr} – критический диаметр при изменении формы островка от препирамиды в полусферу.

Для расчета численных значений некоторых параметров, в частности модуля упругости, плотности поверхностной энергии и других параметров для четырехкомпонентного твердого раствора InAsSbP , мы использовали следующее линейное приближение:

$$P(\text{InAs}_{1-x-y}\text{Sb}_x\text{P}_y) = P^{\text{InAs}}(1 - X - Y) + X P^{\text{InSb}} + Y P^{\text{InP}}. \quad (14)$$

Соответствующие расчетные значения параметров для островков $\text{InAs}_{1-x-y}\text{Sb}_x\text{P}_y$, выращенных на подложке $\text{InAs}(100)$, а также некоторые данные, взятые из литературы для InAs , InSb и InP , представлены в таблице.

	InAs	InSb	InP	$\text{InAs}_{1-x-y}\text{Sb}_x\text{P}_y$ $x = 0.04; y = 0.02$
$C_{11} \times 10^{-12}$, dyn/cm ²	8.329	6.669	10.11	8.267
$C_{12} \times 10^{-12}$, dyn/cm ²	4.526	3.645	6.61	4.538
$C_{44} \times 10^{-12}$, dyn/cm ²	3.959	3.626	4.56	3.9564
d_{wet} , nm	–	1.266	4.866	14.29
$\sigma \times 10^7$, J/cm ²	752	–	–	~752

Для определения толщины смачивающего слоя (d_{wet}) четырехкомпонентного твердого раствора InAsSbP , используемого в данной работе, была применена методика математической аппроксимации экспериментальных данных. Соответствующие расчетные значения d_{wet} также представлены в таблице.

Таким образом, решая уравнение (13) при $b_1 = 670$ нм, $b_2 = 150$ нм, $\gamma_e = 5 \times 10^{-5}$ Дж/см² [21], $\lambda = (2C_{11} + 3C_{12} + 4C_{44})/5 = 9.195 \times 10^{12}$ дин/см²,

$$\mu = (8C_{44} + C_{11} - C_{12})/10 = 3.537 \times 10^{12} \text{ дин/см}^2, \quad \gamma_s = \left(\frac{1}{2} C_{11} \frac{\Delta a^2}{a^2} + \frac{1}{2} C_{44} \frac{\Delta a^2}{a^2} \right) d_{\text{wet}} =$$

3.42×10^{-6} Дж/см², $v = 0.361$, $\sigma_b = 1.65 \times 10^{10}$ дин/см², $c = 0.784$ Дж/см³, $\theta_G = 25^\circ$, $\theta_p = 40^\circ$, $\Delta a/a = 2 \times 10^{-3}$, определен равный ~ 550 нм критический размер (диаметр) преобразования формы островков InAsSbP из усеченной «препирамиды» в полусферу. Это значение хорошо совпадает с экспериментальным результатом, представленным на рисунках 1e и 1f.

Как видно из рис. 1g, 1h, при дальнейшем уменьшении объема островков при критических значениях около 5–7 нм происходит преобразование формы КТ из линзообразной опять в пирамидальную, но с более высокими {105} индексами граней.

4. Заключение

Таким образом, мы представили результаты измерений и численного анализа изменения формы поверхности стимулированных напряжением микро- и наноструктур InAsSbP состава. Результаты измерений, проведенных с помощью HR-SEM и TEM показали, что по мере уменьшения объема островков обнаруживается следующая последовательность переходов формы: усеченная пирамида, пирамида с {111} гранями, пирамида с {111} и частично {105} гранями, полностью несформированная «препирамида», которая постепенно эволюционируют в полушарие, а затем снова в пирамидальную КТ, но уже с гранями с более высокими индексами. Экспериментально измерены и теоретически рассчитаны критические размеры преобразования формы островков из «препирамиды» в полусферу (500–550 нм), а затем из линзообразной снова в пирамидальную КТ (5–7 нм). Показано, что теоретически рассчитанные значения совпадают с экспериментально измеренными данными.

Авторы выражают благодарность доктору Т. Боеку из института по росту кристаллов (Берлин, Германия) и доктору А. Трамперту из Поль Друде института твердотельной электроники (Берлин, Германия) за HR-SEM и TEM измерения, соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. **D. Bimberg, M. Grundmann, N.N. Ledentsov.** Quantum Dot Heterostructures, New York: Wiley, 1998.
2. **P. Bhattacharya, X.H. Su, S. Chakrabarti, et al.** Appl. Phys. Lett., **86**, 191106 (2005).
3. **A. Rogalski.** Acta Phys. Pol. A, **116**, 389 (2009).
4. **V.M. Aroutiounian, S.G. Petrosian, A. Khachatryan, K. Touryan.** J. Appl. Phys., **89**, 2268 (2001).
5. **A.M. Rudin, L.J. Guo, et al.** Appl. Phys. Lett., **73**, 3429 (1998).
6. **O. Marquardt, T. Hickel, J. Neugebauer, K.M. Gambaryan, V.M. Aroutiounian.** J. Appl. Phys., **110**, 043708 (2011).
7. **K.M. Gambaryan.** Nanoscale Res. Lett., **5**, 587 (2010).

8. **V.M. Aroutiounian, K.M. Gambaryan, P.G. Soukiassian.** Surface Science, **604**, 1127 (2010).
9. **H. Ishikuro, T. Hiramoto.** Appl. Phys. Lett., **71**, 3691 (1997).
10. **K.M. Gambaryan, V.M. Aroutiounian, V.G. Harutyunyan.** Infrared Phys. & Tech., **54**, 114 (2011).
11. **I. Stranski, L. Krastanow.** Math.-Naturwiss., **146**, 797 (1938).
12. **K.M. Gambaryan, V.M. Aroutiounian, T. Boeck, M. Schulze.** Phys. Status Solidi C, **6**, 1456 (2009).
13. **I. Daruka, J. Tersoff, A.-L. Barabasi.** Phys. Rev. Lett., **82**, 2753 (1999).
14. **J. Tersoff, F.K. LeGoues.** Phys. Rev. Lett., **72**, 3570 (1994).
15. **M. Zinke-Allmang, L.C. Feldman, M.H. Grabow.** Surf. Sci. Rep., **16**, 377 (1992).
16. **F.M. Ross, J. Tersoff, R.M. Tromp.** Phys. Rev. Lett., **80**, 984 (1998).
17. **J. Tersoff, B.J. Spencer, A. Rastelli, H. von Kanel.** Phys. Rev. Lett., **89**, 196104 (2002).
18. **N. Liu, J. Tersoff, O. Baklenov, A.L. Holmes, Jr., C.K. Shih.** Phys. Rev. Lett., **84**, 334 (2000).
19. **K.M. Gambaryan, V.M. Aroutiounian, T. Boeck, et al.** J. Phys. D: Appl. Phys., **41**, 162004 (2008).
20. **J. Tersoff, R.M. Tromp.** Phys. Rev. Lett., **70**, 2782 (1993).
21. **K.L. Safonov, V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev, Yu.V. Trushin.** Technical Physics Letters, **33**, 490 (2007).

GEOMETRIC FEATURES AND NUMERICAL ANALYSIS OF InAsSbP COMPOSITION MICRO- AND NANO-STRUCTURES SHAPE TRANSFORMATION AT NUCLEATION FROM LIQUID PHASE

K.M. GAMBARYAN, V.M. AROUTIOUNIAN

Results of the characterization and numerical analysis of InAsSbP composition strain-induced micro- and nanostructures shape transition are presented. Nucleation is performed from In–As–Sb–P quaternary composition liquid phase in Stranski–Krastanow growth mode. Geometric features and the shape transformation chronology of truncated pyramidal islands, lens-shape and pyramidal quantum dots (QDs) are under consideration, which opens up new possibilities at nanoscale engineering and nanoarchitecture of several types of nanostructures. High-resolution scanning electron (HR-SEM) and transmission electron (TEM) microscopes are used for micro- and nanostructures characterization. We show that as the islands volume decreases, the following succession of shape transitions are detected: truncated pyramid, {111} faceted pyramid, {111} and partially {105} faceted pyramid, completely unfaceted “pre-pyramid”, which gradually evolve to hemisphere and then again to pyramidal QD but with higher facet indexes. Critical sizes of islands shape transformation from “pre-pyramid” to hemisphere (500–550 nm) and then from lens-shape again to pyramidal QDs (5–7 nm) are experimentally detected and theoretically evaluated. It is shown that theoretically calculated values coincide with experimentally obtained data.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ К СЖИЖЕННОМУ НЕФТЯНОМУ ГАЗУ $\text{SnO}_2\text{<Nb>}$ ПЛЕНКИ

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

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

*e-mail: maleksanyan@ysu.am

(Поступила в редакцию 10 марта 2021 г.)

Разработана технология получения полупроводникового твердого раствора $\text{SnO}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ (80 : 20 вес.%) и изготовления на его основе тонкопленочного наноразмерного резистивного сенсора. Исследованы газочувствительные характеристики сенсора к различным концентрациям сжиженного нефтяного газа. $\text{SnO}_2\text{<Nb>}$ сенсор обнаруживает чувствительность к сжиженному нефтяному газу, начиная с рабочей температуры 250°C , при воздействии ультрафиолетового излучения. В качестве рабочей выбрана температура 250°C , при которой исследуемый сенсор показал высокие чувствительность, быстродействие и повторяемость во времени отклика к целевому газу. Структура $\text{SnO}_2\text{<Nb>}$ в дальнейшем может быть использована в системах безопасности для обнаружения сжиженного нефтяного газа и определения его концентрации.

1. Введение

Сжиженный нефтяной газ состоит из смеси горючих углеводородов. Существует много разновидностей сжиженного нефтяного газа (СНГ). В некоторых видах СНГ основным компонентом смеси является пропан (C_3H_8), в некоторых других – бутан (C_4H_{10}). Чаще всего эта смесь содержит 60% пропана и 40% бутана, однако это соотношение может меняться в зависимости от времени года. Зимой в СНГ преобладает пропан, летом – бутан. В смеси присутствуют также небольшие количества пропилена и бутилена, а также для ароматизации добавляется этантиол. В последние десятилетия началась замена хлорфторуглеродов на СНГ, так как количество токсичных выбросов при его использовании меньше, и, следовательно, применение этого газа будет способствовать сохранению озонового слоя. Выброс углерода в атмосферу при сгорании СНГ значительно меньше, чем при сгорании других видов ископаемых энергоносителей. Так, например, при использовании СНГ в качестве топлива на тепловых электростанциях на каждый 1 кВт произведенной мощности выделяется на 19% меньше углекислого газа, чем при использовании нефти, и на 30% меньше, чем при применении угля. Так как при сгорании СНГ углерода выделяется меньше, то этот

газ меньше загрязняет окружающую среду и поэтому более широкое применение СНГ позволит снизить рост парникового эффекта [1–5].

СНГ производится путем перегонки сырой нефти или путем фильтрации бензина или влажного природного газа, чаще СНГ выделяется естественным путем из горючих ископаемых. Впервые этот газ был произведен в 1910 году, а уже в 1912 году СНГ был представлен как готовый к продаже продукт. Более 3% потребляемой в мире энергии сегодня получается с помощью этого газа. Теплотворная способность СНГ (46.1 МДж/кг) выше, чем теплотворная способность дизельного топлива (42.5 МДж/кг) и бензина (43.5 МДж/кг), но его плотность энергии меньше, чем у бензина и дизельного топлива. В последние десятилетия, наряду с применением на тепловых электростанциях, в химической промышленности, быту и других сферах, быстро растет и объем использования СНГ (под названием автогаз) в качестве топлива в двигателях внутреннего сгорания. Так, по состоянию на 2019 год, во всем мире 24.9 миллиона средств передвижения работали на этом газе. Более того, СНГ уже много лет используется в качестве хладагента в холодильниках и кондиционерах [6–10]. СНГ имеет более высокую теплотворную способность и по сравнению с природным газом (метаном). Часто СНГ смешивают с воздухом и получают синтетический природный газ [11].

Постоянный рост объема и сфер применения СНГ приводит к тому, что и для обеспечения безопасности, и для управления процессами все более и более востребованными становятся сенсоры СНГ. Очевидно, что для разработки сенсоров, отвечающих современным требованиям, необходимо проведение систематических исследований для установления влияния различных факторов на рабочие параметры сенсора и создания на этой основе устройств с улучшенными характеристиками [12–14].

Среди различных типов сенсоров, позволяющих обнаружить СНГ, наиболее предпочтительными являются полупроводниковые газовые сенсоры, которые имеют простую технологию изготовления, низкую стоимость, высокую чувствительность, селективность, химическую и временную стабильность, малые размеры, совместимость с интегральными схемами. В сенсорах этого типа используются различные металлооксидные материалы (SnO_2 , In_2O_3 , ZnO , Fe_2O_3 , WO_3 , TiO_2 и др.), однако наиболее широко используемой является двуокись олова. Благодаря высокой химической стабильности, большой запрещенной зоне, низкой стоимости и улучшенным газочувствительным характеристикам, этот материал в настоящее время широко используется даже в уже представленных на рынке газовых сенсорах [15–17].

В данной работе методом высокочастотного магнетронного распыления, используя в качестве мишени синтезированный нами твердый раствор $\text{SnO}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ (80 : 20 вес.%), изготовлен сенсор, чувствительный к СНГ. Подробно исследованы газочувствительные характеристики изготовленного $\text{SnO}_2<\text{Nb}>$ сенсора к различным концентрациям СНГ при разных рабочих температурах.

2. Технология изготовления сенсора

Твердый раствор $\text{SnO}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ (80 : 20 вес.%) был получен нами методом твердофазового синтеза. Известно, что обычно использование чистых полупроводниковых материалов для изготовления сенсоров нецелесообразно из-за их высокого электрического сопротивления и низкой чувствительности. Поэтому, в первую очередь, была поставлена задача выбора, с одной стороны, металлооксидного материала, который мог бы служить в качестве газочувствительного элемента для обнаружения СНГ, и, с другой стороны, соответствующих электроактивных примесей, которые могли бы уменьшить сопротивление основного материала. Этот выбор был сделан нами, исходя из каталитических свойств выбранного материала по отношению к целевому газу, валентностей исходного и легирующих материалов, границ их взаимной растворимости, совместимости ионных радиусов основного металла и легирующих элементов [18].

Метод твердофазового синтеза заключается в следующем. В соответствие с предварительным расчетом состава $\text{SnO}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ (80 : 20 вес.%) взвешивались определенные количества исходных металлооксидных порошков (Alfa Aesar, 99.9%). Полученная смесь затем тщательно перемешивалась в течение порядка 15 часов, после чего подвергалась предварительной термообработке на воздухе. Начальная температура предварительного отжига была выбрана исходя из свойств составляющих смеси, и составляла 800°C (длительность процесса – 3 часа). Предварительная термообработка позволяет удалить влагу из исходных металлооксидных порошков, что способствует более однородному перемешиванию порошков (если керамическая таблетка изготавливается из сухих порошков, то вероятность возникновения механических трещин во время конечного отжига значительно уменьшается). После предварительной термообработки смесь порошков снова тщательно измельчалась и перемешивалась в агатовой ступке до полной гомогенизации. Полученная смесь прессовалась под давлением 4000 Н/см² в таблетку диаметром 50 мм, которая подвергалась окончательному спеканию на воздухе. Термообработка спрессованного брикета проводилась в печи с программным управлением (Nabertherm, НТ 04/16). Температура и длительность отжига также выбирались, исходя из состава смеси и необходимости обеспечения протекания полной реакции до получения гомогенного керамического образца. Спекание проводилось последовательно при 800°C (в течение 3 часов), 900°C (в течение 4 часов), 1000°C (в течение 4 часов), 1100°C (в течение 8 часов) и 1200°C (в течение 6 часов). Повышение и понижение температуры осуществлялось очень медленно (100–140°C/час) во избежание возникновения в образцах механических напряжений и трещин. Спеченный образец далее подвергался механической обработке для устранения поверхностных дефектов и получения плоскопараллельной мишени с соответствующей толщиной (< 2 мм) и диаметром (40 мм) (рис.1). Изготовленная мишень очищалась в кипящем

толуоле, затем в спирте и, наконец, промывалась дистиллированной водой.

Используя ее, методом высокочастотного магнетронного распыления были нанесены тонкие газочувствительные пленки на готовые подложки [19]. Длительность процесса распыления $\text{SnO}_2\langle\text{Nb}\rangle$ пленок составляла 20 минут, мощность генератора равнялась 60 Вт, подложка была нагрета до температуры 200°C . Чувствительная пленка фактически является активной рабочей частью сенсора, чем и определяется ее значимость.



Рис.1. Керамическая мишень $\text{SnO}_2\langle\text{Nb}\rangle$, полученная на основе металлооксидного SnO_2 (Alfa Aesar) порошка.

Известно, что газочувствительные параметры сенсора сильно зависят от толщины чувствительной пленки [20,21]. Толщина изготовленной нами $\text{SnO}_2\langle\text{Nb}\rangle$ пленки измерялась с помощью профилометра Alpha-Step D-100 (KLA Tencor) в четырех различных точках перехода подложка/пленка, после чего проводилось усреднение измеренных значений. Измерения показали, что толщина полученной пленки во всех точках перехода практически одинакова (что свидетельствует о ее однородности) и составляет около 60 нм (рис.2). Для данной структуры это самая оптимальная с точки зрения чувствительности толщина пленки.

Газочувствительные характеристики изготовленной пленки были исследованы с помощью системы, измеряющей характеристики газовых сенсоров [22]. В измерительной камере на расстоянии 1 см от сенсора размещался дающий ультрафиолетовое (УФ) излучение светодиод (LED RC35E6-UIE-AR), который интенсивно освещал поверхность сенсора УФ лучами с длиной волны 365 нм. Газочувствительные свойства сенсора были исследованы при различных концентрациях СНГ при разных рабочих температурах. Отклик сенсора определялся из отношения $S = (R_{\text{air}} - R_{\text{gaz}})/R_{\text{air}}$, где R_{air} и R_{gaz} – сопротивления сенсора в чистом воздухе и при наличии в воздухе определенной концентрации СНГ, соответственно.

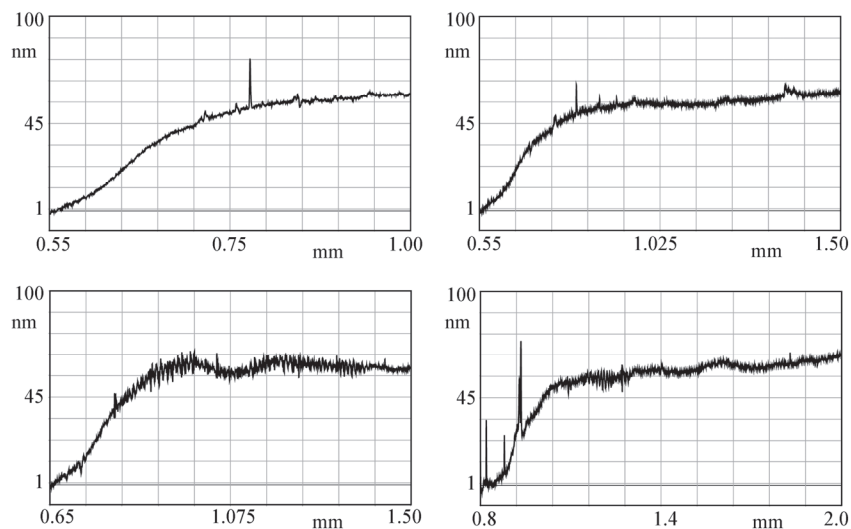


Рис.2. Результаты измерений толщины $\text{SnO}_2\langle\text{Nb}\rangle$ пленки.

3. Экспериментальные результаты

Отклик металлооксидных полупроводниковых газовых сенсоров является следствием реакций, протекающих на поверхности чувствительного слоя под действием целевого газа. В нормальных условиях на поверхности полупроводника имеет место хемосорбция молекул кислорода из воздуха, далее адсорбированные молекулы кислорода взаимодействуют со свободными (избыточными) электронами полупроводника, в результате чего молекулы поглощенного кислорода частично превращаются в ионы (O_2^- , O^- , O^{2-}). В результате этих процессов в приповерхностном тонком слое полупроводника образуется обедненная электронами зона, то есть слой пространственного заряда. Молекулы СНГ (молекулы пропана и бутана), достигая поверхности полупроводника, вступают в реакцию с ионами кислорода, в результате которой образуются свободные электроны [5,9,23]. Переход этих электронов в зону проводимости приводит к уменьшению сопротивления полупроводника. Именно это изменение сопротивления полупроводника является сигналом от целевого газа. Следует отметить, что увеличение количества ионов кислорода на поверхности полупроводника должно привести к существенному увеличению чувствительности сенсора.

Отклик изготовленного $\text{SnO}_2\langle\text{Nb}\rangle$ сенсора был исследован при разных концентрациях СНГ при различных рабочих температурах под УФ освещением и без него. Известно, что воздействие УФ излучения на активную поверхность сенсора приводит к повышению его чувствительности и быстродействия [16]. Перед тем, как исследовать чувствительность изготовленного сенсора к СНГ, было проведено измерение изменения сопротивления сенсора под воздействием УФ излучения с интенсивностью 2 МВт/см^2 при рабочей температуре 250°C (рис.3). Сопротивление пленки под действием УФ лучей уменьшается примерно в 3.2 раза практически мгновенно, а восстановление сопротивления после

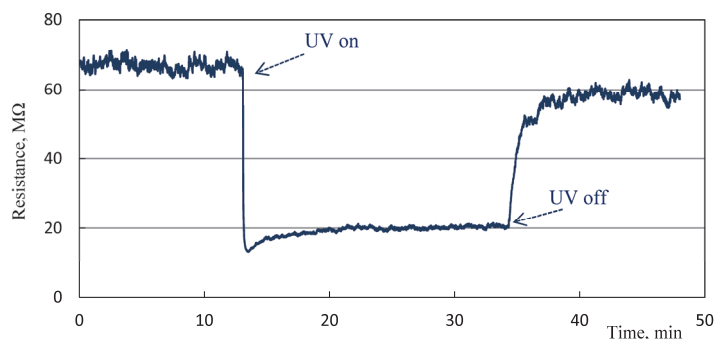


Рис.3. Изменение сопротивления $\text{SnO}_2\langle\text{Nb}\rangle$ пленки под действием УФ лучей при рабочей температуре 250°C .

прекращения действия УФ излучения происходит с небольшой задержкой. Очевидно, что после выключения УФ освещения требуется некоторое определенное время для рекомбинации генерированных под действием УФ излучения электрон-дырочных пар.

Исследовался отклик $\text{SnO}_2\langle\text{Nb}\rangle$ сенсора на воздействие СНГ с концентрацией 10000 ppm при рабочих температурах 200°C и 250°C при освещении УФ лучами (рис.4). Отклик и быстродействие $\text{SnO}_2\langle\text{Nb}\rangle$ сенсора выше при рабочей температуре 250°C . Повышение рабочей температуры сенсора с 200°C до 250°C приводит к увеличению его отклика с 16% до примерно 26%.

Заметим, что при рабочих температурах ниже 200°C исследуемый сенсор практически не проявляет чувствительности к СНГ даже при воздействии УФ излучения. Чувствительность сенсора к СНГ при рабочей температуре 300°C ниже, чем при 250°C . Как видно из рис.5, отклик сенсора к 15000 ppm СНГ при 300°C составляет примерно 15% при отсутствии воздействия УФ лучей, но увеличивается примерно до 22% под влиянием УФ излучения. Принимая во внимание все вышесказанное, в качестве оптимальной рабочей температуры сенсора была выбрана температура 250°C , при которой сенсор имеет относительно высокий отклик, достаточное быстродействие и низкое энергопотребление по сравнению с потребляемой при 300°C мощностью.

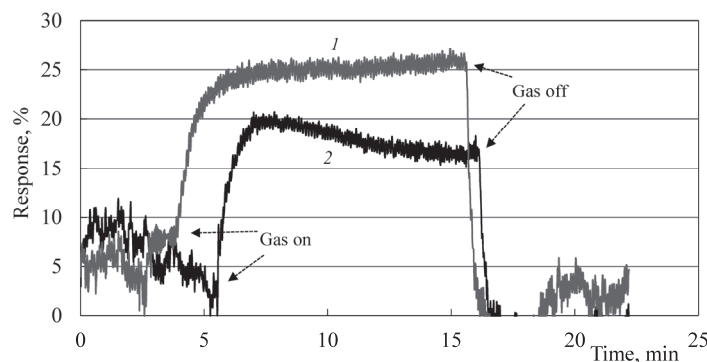


Рис.4. Отклик $\text{SnO}_2\langle\text{Nb}\rangle$ сенсора к 10000 ppm СНГ при рабочих температурах 250°C (1) и 200°C (2) под действием УФ лучей.

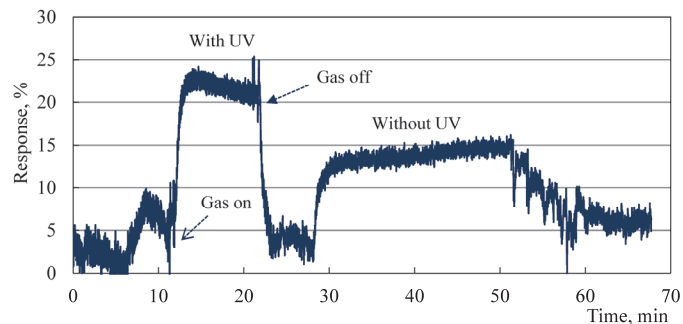


Рис.5. Отклик $\text{SnO}_2\langle\text{Nb}\rangle$ сенсора к 15000 ppm СНГ при рабочей температуре 300°C под действием УФ лучей и без них.

Были проведены исследования отклика изготовленного $\text{SnO}_2\langle\text{Nb}\rangle$ сенсора к различным концентрациям СНГ при рабочей температуре 250°C под действием УФ лучей (рис.6). Исследуемый $\text{SnO}_2\langle\text{Nb}\rangle$ сенсор проявил чувствительность к СНГ, начиная с 5000 ppm. Зависимость отклика сенсора от концентрации целевого газа почти линейная (рис.7). Отклик $\text{SnO}_2\langle\text{Nb}\rangle$ сенсора довольно высок (~15%) даже при концентрации 5000 ppm СНГ, а при наличии в окружающем воздухе 30000 ppm СНГ отклик сенсора превышает 45%. Времена отклика и восстановления $\text{SnO}_2\langle\text{Nb}\rangle$ сенсора практически одинаковы (порядка нескольких секунд) при рабочей температуре 250°C. Этот результат является весьма многообещающим, так как в большинстве случаев время восстановления резистивного сенсора больше времени отклика и для быстрого и полного восстановления сенсора иногда даже используется дополнительный температурный импульс.

Резистивные сенсоры, используемые в системах безопасности, должны не только обнаруживать взрывоопасные газы, но также определять их концентрацию и иметь возможность вовремя подавать сигнал тревоги. С этой точки зрения линейная зависимость отклика сенсора от концентрации воздействующего газа позволяет точно рассчитать концентрацию СНГ в окружающем воздухе и отобразить это значение на дисплее.

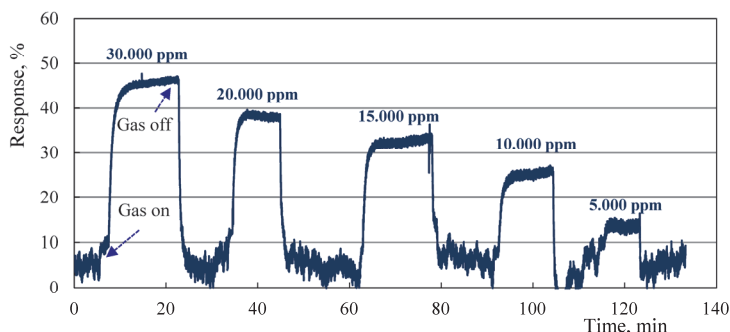


Рис.6. Отклик $\text{SnO}_2\langle\text{Nb}\rangle$ сенсора к различным концентрациям СНГ при рабочей температуре 250°C.

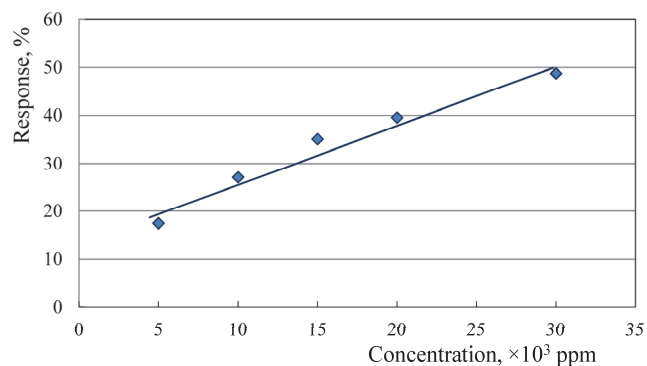


Рис.7. Зависимость отклика $\text{SnO}_2\langle\text{Nb}\rangle$ сенсора от концентрации CH_4 при рабочей температуре 250°C .

С точки зрения стабильности и возможности длительного использования важное значение имеет повторяемость отклика сенсора с течением времени. На рис.8 представлены результаты исследований отклика $\text{SnO}_2\langle\text{Nb}\rangle$ сенсора к воздействию 10000 ppm CH_4 при рабочей температуре 250°C под действием УФ лучей. Как видно, наблюдается достаточная повторяемость отклика сенсора, отклонение отклика от начального значения не превышает 10% в четвертом цикле исследований.

Была измерена также чувствительность исследуемого $\text{SnO}_2\langle\text{Nb}\rangle$ сенсора к метану. Сенсор проявил небольшую чувствительность к высоким концентрациям этого газа, что свидетельствует о достаточной селективности $\text{SnO}_2\langle\text{Nb}\rangle$ сенсора.

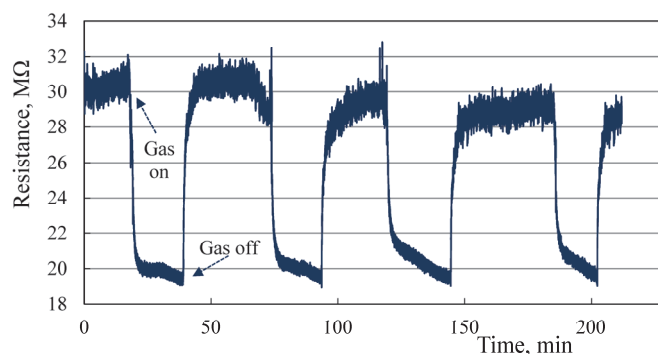


Рис.8. Повторяемость отклика $\text{SnO}_2\langle\text{Nb}\rangle$ сенсора под действием 10000 ppm CH_4 при рабочей температуре 250°C .

4. Заключение

Методом твердофазной реакции была успешно синтезирована полупроводниковая мишень $\text{SnO}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ (80 : 20 вес.%). Методом высокочастотного магнетронного распыления была получена тонкая газочувствительная $\text{SnO}_2\langle\text{Nb}\rangle$ пленка. Толщина $\text{SnO}_2\langle\text{Nb}\rangle$ пленки в разных точках перехода подложка/пленка

была практически одинакова (свидетельство однородности пленки) и составляла около 60 нм. Отклик $\text{SnO}_2\text{-Nb}$ сенсора к разным концентрациям СНГ составлял от 15% до 45% при рабочей температуре 250°C. Времена отклика и восстановления исследуемого сенсора равны нескольким секундам. Линейная зависимость от концентрации целевого газа и повторяемость отклика позволят использовать $\text{SnO}_2\text{-Nb}$ сенсор в работающих системах.

Работа выполнена в рамках программы «Faculty Research Funding Program» (2020), реализуемой Enterprise Incubator Foundation (EIF) при поддержке PMI Science.

ЛИТЕРАТУРА

1. **V. Munusami, K. Arutselvan, S. Vadivel.** *Diamond & Related Materials*, **111**, 108167 (2021).
2. **K.V. Gurava, U.M. Patil, S.W. Shin, S.M. Pawar, J.H. Kimb, C.D. Lokhandea.** *Journal of Alloys and Compounds*, **525**, 1 (2012).
3. **A.K. Jaiswal, S. Singh, A. Singh, R.R. Yadav, P. Tandon, B.C. Yadav.** *Materials Chemistry and Physics*, **154**, 16 (2015).
4. **M.S. Reddy, B.G. Rani, S. Kailasa, N. Jayarambabu, P. Munindra, N. Kundana, K.V. Rao.** *Materials Science & Engineering B*, **262**, 114757 (2020).
5. **M.S. Aleksanyan, V.M. Arakelyan, V.M. Aroutiounian, A.Z. Adamyan, G.E. Shahnazaryan.** *J. Contemp. Phys.*, **45**, 291 (2010).
6. **L. Qian, Y. Gongbing, W. Kang, W. Xitao.** *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, **129**, 805 (2020).
7. **G. Solletia, P. Jeevankumar, N. Jayarambabu, A. Saineetha, K.K. Sadasivunic, S. Bykkam, K.V. Rao.** *Materials Science & Engineering B*, **255**, 114515 (2020).
8. **S.G. Onkara, F.C. Raghuvanshi, D.R. Patil, T. Krishnakumar.** *Materials Today: Proceedings*, **23**, 190 (2020).
9. **M.S. Aleksanyan, V.M. Arakelyan, V.M. Aroutiounian, G.E. Shahnazaryan.** *J. Contemp. Phys.*, **46**, 86 (2011).
10. **G. Picasso, M.R. Kou, O. Vargasmachuca, J. Rojas, C. Zavala, A. Lopez, S. Irusta.** *Microporous and Mesoporous Materials*, **185**, 79 (2014).
11. **S. Samira, B. Akila, B. Siham, M. Hassiba, C. Sandra, B. Juliette.** *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, **128**, 831 (2019).
12. **A. Bhaduri, S. Singh, R.K. Tripathi, U. Kumar, K.B. Thapa, B.C. Yadav.** *Sensors & Actuators B*, **327**, 128840 (2021).
13. **D.S. Dhawale, D.P. Dubal, A.M. More, T.P. Gujar, C.D. Lokhande.** *Sensors and Actuators B*, **147**, 488 (2010).
14. **D. Haridasa, A. Chowdhuri, K. Sreenivas, V. Gupta.** *Sensors and Actuators B*, **153**, 152 (2011).
15. **D. Patil, V. Patil, P. Patil.** *Sensors and Actuators B*, **152**, 299 (2011).
16. **M. Aleksanyan, A. Sayunts, H. Zakaryan, V. Aroutiounian, V. Arakelyan, G. Shahnazaryan.** *J. Contemp. Phys.*, **55**, 205 (2020).
17. **P.P. Sahay, R.K. Nath.** *Sensors and Actuators B*, **133**, 222 (2008).

18. **G. Korotcenkov.** Materials Science and Engineering B, **139**, 1 (2007).
19. **M. Aleksanyan, A. Sayunts, H. Zakaryan, V. Aroutiounian, V. Arakelyan, G. Shakhnazaryan.** International Journal on Advances in Systems and Measurements, **13**, 312 (2020).
20. **R.L. Wilson, C.E. Simion, C.S. Blackman, C.J. Carmalt, A. Stanoiu, F.D. Maggio, J.A. Covington.** Sensors, **18**, 735 (2018).
21. **X. Du, S.M. George.** Sensors & Actuators B, **135**, 152 (2008).
22. **Z. Adamyan, A. Sayunts, V. Aroutiounian, E. Khachaturyan, M. Vrnata, P. Fitl, J. Vlcek.** J. Sensors Sens. Syst., **7**, 31 (2018).
23. **J.K. Srivastava, P. Pandey, V.N. Mishra, R. Dwivedi.** Solid State Sciences, **11**, 1602 (2009).

**SnO₂<Nb> ԹԱՂԱՆԹԻ ԳԱԶԱԶԳԱՅՈՒՆՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ
ՀԵՂՈՒԿԱՅՎԱԾՔ ՆԱՎԹԱՅԻՆ ԳԱԶԻ ԱՌԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ**

**Մ.Ս. ԱԼԵՔՍԱՆՅԱՆ, Ա.Գ. ՍԱՅՈՒՆՏ, Գ.Հ. ՇԱՀԽԱԹՈՒՆԻ,
Գ.Է. ՇԱՀՆԱԶԱՐՅԱՆ, Վ.Մ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ**

Մշակվել է տեխնոլոգիա SnO₂ + Nb₂O₅ (80 : 20 կշռ.%) կիսահաղորդչային պինդ լուծույթի և դրա հիման վրա բարակթաղանթային, նանոչափային ռեզիստիվ սենսորի պատրաստման համար: Հետազոտվել են սենսորի գազազգայունության բնութագրերը հեղուկացված նավթային գազի տարբեր կոնցենտրացիաների նկատմամբ: Սենսորը այս գազի նկատմամբ զգայունություն է ցուցաբերել սկսած 250°C ջերմաստիճանից՝ ուլտրամանուշակագույն ճառագայթների առկայությամբ: Որպես աշխատանքային ջերմաստիճան ընտրվել է 250°C-ը, այս ջերմաստիճանում սենսորը ցուցաբերել է բավարար զգայունություն, բարձր արագագործություն և ժամանակի ընթացքում արձագանքման կրկնելիություն: SnO₂<Nb> կառուցվածքը կարող է ապագայում օգտագործվել հեղուկացված նավթային գազ հայտնաբերող և դրա կոնցենտրացիաները չափող անվտանգային համակարգերում:

STUDY OF GAS SENSITIVITY OF SnO₂<Nb> FILM IN LIQUEFIED PETROLEUM GAS

**M.S. ALEKSANYAN, A.G. SAYUNTS, G.H. SHAHKHATUNI,
G.E. SHAHNAZARYAN, V.M. AROUTIOUNIAN**

A technology has been developed for the production of SnO₂ + Nb₂O₅ (80 : 20 wt.%) semiconductor solid solution and the thin-film, nanoscaled resistive sensor based on it. The gas sensitivity characteristics of the sensor to different concentrations of liquefied petroleum gas (LPG) were investigated. The SnO₂<Nb> sensor showed sensitive to this gas from temperatures up to 250°C in the presence of ultraviolet irradiation. The 250°C was chosen as the operating temperature and at this temperature the sensor showed sufficient sensitivity, high speed and repeatability of response over time. In the future the SnO₂<Nb> structure can be used in security systems that detect LPG and measure its concentrations.

ВЛИЯНИЕ ДОПАНТА $\text{Sr}(\text{BO}_2)_2$ НА ФАКТОР МОЩНОСТИ ТЕРМОЭЛЕКТРИКА $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_y$

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

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 25 декабря 2020 г.)

Допирование термоэлектрических материалов различными добавками является перспективным подходом для повышения функциональной эффективности термоэлектриков разного класса. В данной работе представлены предварительные результаты исследования влияния допанта бората стронция $\text{Sr}(\text{BO}_2)_2$ на фактор мощности (PF) оксидного термоэлектрика $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_y$. Методом твердофазной реакции были получены образцы с номинальным составом $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}[\text{Sr}(\text{BO}_2)_2]_x\text{Co}_{1.8}\text{O}_y$, $x = 0-0.15$. Измерены температурные зависимости удельного сопротивления и коэффициента Зеебека и рассчитан фактор мощности синтезированных материалов. Полученные результаты показывают, что допирование боратом стронция повышает значение фактора мощности $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_y$ термоэлектрика.

1. Введение

Сложные оксиды висмута обладают рядом интересных физических свойств – это и магнитные, и электрические, и термоэлектрические. В частности, большие усилия ученых были направлены на исследования висмутсодержащих высокотемпературных сверхпроводников [1–3]. Вследствие постоянного увеличения мирового энергопотребления, загрязнения окружающей среды и истощения запасов ископаемого топлива, растущую актуальность приобретают возобновляемые источники энергии и экологически чистые технологии. В связи с этим, термоэлектрические материалы, напрямую конвертирующие тепловую энергию в электрическую и наоборот, являются объектами интенсивного исследования. Многообещающими являются термоэлектрики нового поколения – слоистые кобальтиты. Они характеризуются перспективными функциональными показателями, экологичностью, химической стабильностью на воздухе при высоких температурах и относительно низкой стоимостью [4–6]. Функциональными характеристиками термоэлектриков являются фактор мощности

$PF = S^2/\rho$ и показатель термоэлектрической добротности $ZT = S^2T/\rho k$, где S , ρ , k и T это коэффициент Зеебека, удельное сопротивление, теплопроводность и абсолютная температура, соответственно. По этим характеристикам слоистые кобальтиты уступают традиционным термоэлектрикам, но обладают значительным потенциалом улучшения свойств как за счет применения передовых методов синтеза, так и путем оптимизации состава прекурсора катионным допированием [6–8].

В этой работе впервые осуществлен синтез допированных боратом стронция образцов термоэлектрика $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_y$ и получены предварительные результаты влияния допанта $\text{Sr}(\text{BO}_2)_2$ на значение фактора мощности.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Недопированный (контрольный) и допированные боратом стронция $\text{Sr}(\text{BO}_2)_2$ образцы номинального состава $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}[\text{Sr}(\text{BO}_2)_2]_x\text{Co}_{1.8}\text{O}_y$, $x = 0, 0.075, 0.10$ и 0.15 (0, 1.5, 2.1 и 3.1 вес. %, соответственно) были получены методом твердофазного синтеза из порошков Bi_2O_3 , SrCO_3 , $\text{Sr}(\text{BO}_2)_2$ и Co_3O_4 (чистота 98–99%). Смеси исходных порошков тщательно перемешивались и подвергались термообработке при 750–830°C в течение 30 часов с промежуточным помолом в агатовой ступке. Затем порошки прессовали в таблетки диаметром 15 мм при гидростатическом давлении 200 МПа. Таблетки отжигались при 830°C в течение 25 ч, подъем температуры проводился со скоростью 10°C/мин. Охлаждение до комнатной температуры осуществлялось за 15 ч в выключенной печи. Все стадии термообработки образцов проводились на воздухе.

Удельное сопротивление $\rho(T)$ образцов в области температур 300–790 К измерялась стандартным четырехзондовым методом. Температурная зависимость коэффициента Зеебека определялась дифференциальным методом на установке, сконструированной в лаборатории с использованием мультиметра KEITHLEY DMM6500 при $T = 300\text{--}770$ К на образцах в форме параллелепипеда с размерами $\sim 14 \times 7 \times 4$ мм³.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

На рис.1 представлена температурная зависимость удельного сопротивления $\rho(T)$ образцов $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_y$, допированных различным количеством $\text{Sr}(\text{BO}_2)_2$. Для контрольного образца наблюдается полупроводниковый ход проводимости ($d\rho/dT < 0$), типичный для оксида $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_y$, полученного методом стандартного спекания [9]. Относительно большие значения удельного сопротивления контрольного образца (114 и 108 мОм см при 300 и 790 К, соответственно) согласуются с литературными данными по $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_y$ образцам, синтезированным методом твердофазной реакции [9–11]. Допирование боратом стронция при

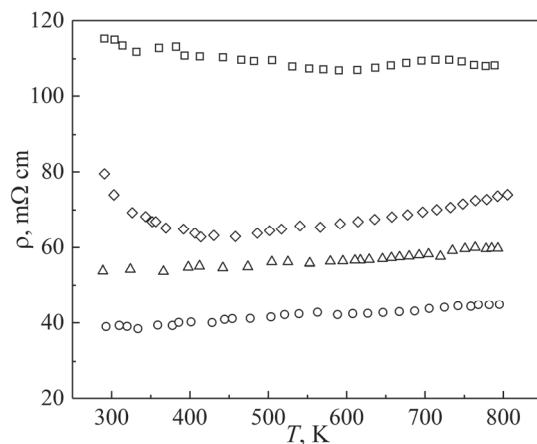


Рис.1. Температурная зависимость удельного сопротивления образцов $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}[\text{Sr}(\text{BO}_2)_2]_x\text{Co}_{1.8}\text{O}_y$. Квадрат – $x = 0$, окружность – $x = 0.075$, треугольник – $x = 0.10$ и ромб – $x = 0.15$.

$x = 0.075$ приводит к существенному уменьшению ρ примерно в 2.5 раза по сравнению с контрольным образцом. При дальнейшем увеличении концентрации допанта наблюдается рост удельного сопротивления во всей области измерений. В отличие от контрольного образца, допированные образцы при $x = 0.075$ – 0.10 характеризуются слабо выраженным металлическим ходом проводимости ($d\rho/dT > 0$). При концентрации допанта $x = 0.15$, проводимость металлического типа проявляется выше 400 К.

На рис.2 приведены температурные зависимости коэффициента Зеебека исследуемых образцов. Во всем изученном интервале содержания допанта $x = 0$ – 0.15 коэффициент Зеебека практически не зависит от уровня допирования, растет с увеличением температуры выше 400 К и при $T = 770$ К достигает значения $S = 145$ – 150 $\mu\text{V/K}$.

Положительный коэффициент Зеебека указывает на то, что все образцы

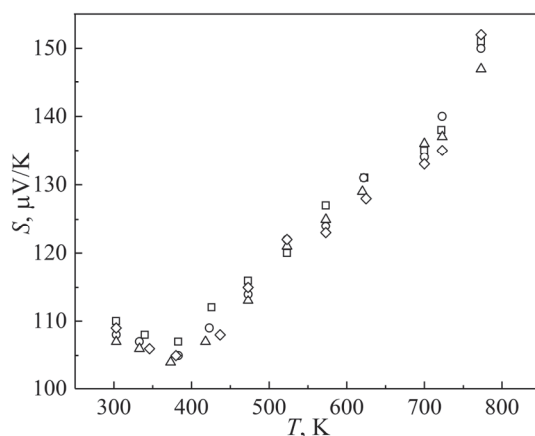


Рис.2. Температурная зависимость коэффициента Зеебека образцов $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}[\text{Sr}(\text{BO}_2)_2]_x\text{Co}_{1.8}\text{O}_y$. Квадрат – $x = 0$, окружность – $x = 0.075$, треугольник – $x = 0.10$ и ромб – $x = 0.15$.

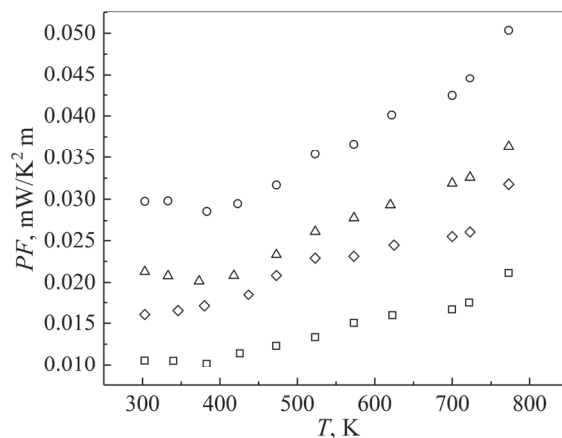


Рис.3. Температурная зависимость фактора мощности PF образцов $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}[\text{Sr}(\text{BO}_2)_2]_x\text{Co}_{1.8}\text{O}_y$. Квадрат – $x = 0$, окружность – $x = 0.075$, треугольник – $x = 0.10$ и ромб – $x = 0.15$.

характеризуются проводимостью р-типа. Значения коэффициента Зеебека для исследованных нами материалов сопоставимы с опубликованными результатами для керамических образцов $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_y$ [7,12]. На рис.3 показаны температурные зависимости фактора мощности (PF) синтезированных образцов. С повышением температуры выше 400 К значение PF увеличивается и достигает максимального значения 0.05 мВт/м K^2 при 770 К для допированного образца с $x = 0.075$, что в 2.4 раза больше по сравнению с контрольным составом.

На рис.4 представлена зависимость плотности синтезированных материалов от содержания допанта $\text{Sr}(\text{BO}_2)_2$. Значения плотности были вычислены на основе измерений массы и объема образцов.

Допирование приводит к увеличению плотности образцов на 13–14 % по сравнению с контрольным образцом (от 4.50 г/см³ для контрольного образца до 5.08–5.12 г/см³ при изменении содержания допанта в пределах $x = 0.075$ –0.15). Измеренные значения составляют ~ 66–75 % от теоретической плотности, равной

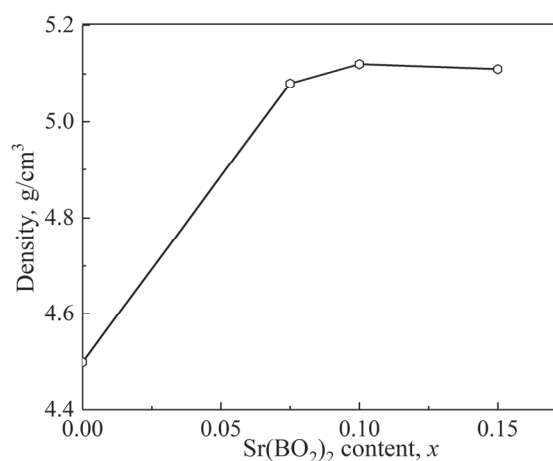


Рис.4. Зависимость плотности образцов $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}[\text{Sr}(\text{BO}_2)_2]_x\text{Co}_{1.8}\text{O}_y$ от содержания $\text{Sr}(\text{BO}_2)_2$.

6.80 г/см³ [12]. Увеличение плотности образцов в результате допирования способствует улучшению электропроводности и росту значения фактора мощности PF .

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние частичного замещения оксида стронция боратом стронция на значение фактора мощности образцов оксидного термоэлектрика $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}[\text{Sr}(\text{BO}_2)_2]_x\text{Co}_{1.8}\text{O}_y$, $x = 0\text{--}0.15$. Допирование приводит к росту плотности полученного материала и уменьшению удельного сопротивления примерно в 2.5 раза по сравнению с контрольным образцом, не влияя при этом на значение коэффициента Зеебека. Следовательно, добавка $\text{Sr}(\text{BO}_2)_2$ существенно повышает значение PF керамики $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_y$. При оптимизации параметров твердофазного синтеза, концентрации добавки $\text{Sr}(\text{BO}_2)_2$, режимов термообработки, помола и прессования материала, следует ожидать дальнейшего улучшения фактора мощности допированного боратом стронция термоэлектрика $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_y$.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Национального Научного Фонда Грузии им. Шота Руставели в рамках проекта FR-18-4976/Tuning the functional properties of Co-based thermoelectrics via doping and high-energy ball milling.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Zhang, X. Ma, G. Liu, et al. IEEE Transactions on Applied Superconductivity, **30**(3), 6400108 (2020).
2. A.S. Kuzanyan, N.G. Margiani, G.A. Mumladze, I.G. Kvartskhava, G.R. Badalyan, V.V. Zhghamadze. J. Contemp. Phys., **55**, 240 (2020).
3. N.G. Margiani, G.A. Mumladze, Z.A. Adamia, A.S. Kuzanyan, V.V. Zhghamadze. Physica C, **548**, 86 (2018).
4. K. Rubesova, T. Hlasek, V. Jakes, S. Huber, J. Hejtmanek, D. Sedmidubsky. Journal of the European Ceramic Society, **35**, 525 (2015).
5. A.I. Klyndyuk, N.S. Krasutskaya, A.A. Khort. Inorganic Materials, **54**, 509 (2018).
6. M. Fan, Y. Zhang, Q. Hu, Y. Zhang, X.-J. Li, H. Song. Ceramics International, **45**, 17723 (2019).
7. Q. Hu, K. Wang, Y. Zhang, X. Li, H. Song. Mater. Res. Express, **5**, 045510 (2018).
8. L.H. Yin, R. Ang, B.C. Zhao, Y.N. Huang, Y. Liu, S.G. Tan, W.H. Song, Y.P. Sun. Solid State Communications, **158**, 16 (2013).
9. Sh. Rasekh, F.M. Costa, N.M. Ferreira, M.A. Torres, M.A. Madre, J.C. Diez, A. Sotelo. Materials and Design **75**, 143 (2015).
10. A. Sotelo, Sh. Rasekh, M.A. Madre, E. Guilmeau, S. Marinel, J.C. Diez. Journal of the European Ceramic Society, **31**, 1763 (2011).
11. A. Klyndyuk, E. Chizhova, N. Krasutskaya. Universal Journal of Materials Science, **5**(4), 88 (2017).
12. U. Hira, N. Pryds, F. Sher. Journal of electronic materials, **48**, 4618 (2019).

$\text{Sr}(\text{BO}_2)_2$ ԽԱՌՆՈՒԿԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_y$
ԶԵՐՄԱԷԼԵԿՏՐԻԿԻ ՀԶՈՐՈՒԹՅԱՆ ԳՈՐԾՈՆԻ ՎՐԱ

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

Ջերմաէլեկտրական նյութերում հավելումների ավելացումը հանդիսանում է հեռանկարային եղանակ տարբեր դասի ջերմաէլեկտրիկների ֆունկցիոնալ արդյունավետության բարձրացման համար: Այս աշխատանքում ներկայացված են ստրոնցիումի բորատի $\text{Sr}(\text{BO}_2)_2$ խառնուկի $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_y$ օքսիդային ջերմաէլեկտրիկի հզորության գործոնի վրա ազդեցության հետազոտության նախնական արդյունքները: Պինդֆազային սինթեզի եղանակով ստացվել են $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}[\text{Sr}(\text{BO}_2)_2]_x\text{Co}_{1.8}\text{O}_y$, $x = 0-0.15$ նոմինալ բաղադրության նմուշներ: Չափվել են սինթեզված նյութերի տեսակարար դիմադրության և Ջեֆեկի գործակցի ջերմաստիճանային կախվածությունները և հաշվարկվել է հզորության գործոնը: Ստացված արդյունքները ցույց են տալիս, որ ստրոնցիումի բորատի խառնուկը բարձրացնում է $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_y$ ջերմաէլեկտրիկի հզորության գործոնը:

IMPACT OF $\text{Sr}(\text{BO}_2)_2$ DOPANT ON POWER FACTOR OF $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_y$ THERMOELECTRIC

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

Doping of thermoelectric materials with various additives is a promising approach for increasing the functional efficiency of thermoelectric materials of different classes. This paper presents preliminary results of studying the impact of the strontium borate dopant $\text{Sr}(\text{BO}_2)_2$ on the power factor (PF) of the oxide thermoelectric $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_y$. Samples with the nominal composition $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}[\text{Sr}(\text{BO}_2)_2]_x\text{Co}_{1.8}\text{O}_y$, $x = 0-0.15$, were prepared by the solid-phase reaction method. The temperature dependences of the resistivity and Seebeck coefficient were measured, and the power factor of the synthesized materials was calculated. The results obtained show that doping with strontium borate enhances the power factor of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_y$ thermoelectric.

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА НАНОЧАСТИЦ $\text{Fe-Fe}_3\text{O}_4$ С АРХИТЕКТУРОЙ «ЯДРО-ОБОЛОЧКА» КАПСУЛИРОВАННЫХ В ГРАФИТОПОДОБНОЙ УГЛЕРОДНОЙ МАТРИЦЕ

А.Т. ГЮЛАСАРЯН^{1,2}, К.А. КАСТИЛЛО³, О.О. БЕРНАЛ³, А.Н. КОЧАРЯН^{3*},
Н. СИСАКЯН², Г.К. ЧИЛИНГАРЯН^{1,2}, А.А. ВЕЛИГЖАНИН⁴,
Дж.Л. ГРЕЙ⁵, Э.Г. ШАРОЯН², А.С. МАНУКЯН^{1,2}

¹Российско–Армянский университет, Ереван, Армения

²Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

³Калифорнийский государственный университет, Лос-Анджелес, США

⁴Национальный исследовательский Центр Курчатовский Институт, Россия

⁵Институт исследования материалов, Государственный университет
Пенсильвании, Пенсильвания, США

*e-mail: armen.kocharian@calstatela.edu

(Поступила в редакцию 2 марта 2021 г.)

Синтезированы наночастицы железа ($\alpha\text{-Fe}$) и оксида железа (Fe_3O_4) со структурой «ядро-оболочка» (ядро $\alpha\text{-Fe}$, оболочка – Fe_3O_4), покрытые дополнительным графитоподобным углеродным слоем. Образцы получены методом твердофазного пиролиза фталоцианина железа (FePc) при температуре пиролиза 1000°C , с последующим отжигом в кислородной среде при температуре 250°C . Состав, структура и морфология образцов исследованы методами просвечивающей и сканирующей просвечивающей электронной микроскопии с элементным отображением, синхротронной рентгеновской дифракцией и рамановской спектроскопией.

1. Введение

Магнитные наночастицы металлов представляют большой интерес как с научной точки зрения, так и в связи с многочисленными возможными применениями в биомедицине, спинтронике, катализе, сенсорах и т.д. [1–3].

Особое значение имеют функциональные наночастицы благодаря своим оптическим, магнитным и электрическим свойствам, которые тесно связаны с их составом, размером и морфологией. Перспективным является получение функциональных наночастиц с архитектурой ядро-оболочка для улучшения их рабочих магнитных характеристик благодаря возможности комбинирования материалов с различными магнитными свойствами на основе этих наночастиц [4–5]. Магнитные взаимодействия между ядром и оболочкой обеспечивают дополни-

тельную степень свободы для настройки магнитных характеристик [6]. Наночастицы на основе железа и оксида железа с архитектурой ядро-оболочка являются очень эффективными посредниками для теплопередачи в переменном магнитном поле [7–8].

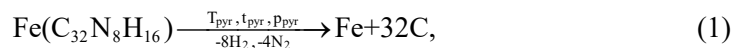
Надо учесть также, что наночастицы в растворе имеют тенденцию к агрегации, что приводит к изменению магнитных характеристик. Чтобы обеспечить высокую коллоидную стабильность и преодолеть тенденцию к агрегации, необходимо нанести защитные слои углерода или кремния [9–10].

Одним из методов получения наночастиц металлов в углеродных матрицах является твердофазный пиролиз металл-фталоцианинов ($\text{MPC} = \text{MC}_{32}\text{N}_8\text{H}_{16}$), разработанный нами (см., например, [11–14]). В этом случае продукты пиролиза содержат металл и углерод в атомном соотношении 1:32 и могут образовывать различные металл-углеродные структуры с заданными характеристиками.

В данной работе синтезированы наночастицы $\text{Fe-Fe}_3\text{O}_4$ с архитектурой ядро-оболочка методом твердофазного пиролиза фталоцианина железа (FePC) с последующим отжигом в кислородной среде. Исследованы состав, структура и морфология образцов методами электронной микроскопии с элементарным отображением, рентгеновской дифракцией и рамановской спектроскопией.

2. Синтез образцов и методы исследований

Для получения наночастиц металлов в наших предыдущих работах разработан метод твердофазного пиролиза металлоорганических соединений [11–16]. В настоящей работе в качестве прекурсора используется порошок фталоцианина железа. Реакция пиролиза фталоцианина железа можно представить следующей схемой



где $T_{\text{пир}}$ – температура пиролиза, $t_{\text{пир}}$ – время пиролиза, $p_{\text{пир}}$ – самогенерированное давление в реакционной ампуле.

Пиролиз проводился в замкнутой кварцевой ампуле при температуре $T_{\text{пир}} = 1000^\circ\text{C}$, с длительностью пиролиза $t_{\text{пир}} = 300$ мин. При данных параметрах пиролиза из-за диффузионных процессов имеет место скопление атомов железа и соответственно образование наночастиц, а также достаточно высокая степень графитации углеродной матрицы. Для синтеза оксида железа был произведен отжиг в замкнутой кислородной среде при температуре 250°C . При этом поверхностные атомы наночастиц железа окисляются, образуя на поверхности слой оксида железа (Fe_3O_4). В результате получают наночастицы ($\text{Fe-Fe}_3\text{O}_4$) с архитектурой ядро-оболочка с ядром Fe и с оболочкой Fe_3O_4 . Варьируя давление кислорода в интервале $10^{-3} - 1$ бар, можно контролировать количественный состав наночастиц $\text{Fe}_x(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{1-x}$ (где $0 \leq x \leq 1$).

Морфология и размеры исследуемых образцов исследованы с помощью

автоэмиссионной просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ) и сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (СПЕМ) FEI Talos F200X при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Рентгеноструктурные исследования полученных наноконпозитов были проведены на станции синхротронного излучения «Белок» НИЦ Курчатовского института с длиной волны $\lambda = 0.98782 \text{ \AA}$. Использована схема «на просвет» с регистрацией дифракционной картины при помощи двумерного детектора CCD Rayonix SX165 (2048×2048).

Рамановские исследования были проведены на спектрометре Renishaw InVia Reflex, с длиной волны возбуждающего излучения – 633 нм.

3. Результаты экспериментов и их обсуждение

Полученные образцы представляют собой стабильные в воздухе порошки, состоящие из углеродной матрицы, включающей в себя наночастицы Fe-Fe₃O₄. На рис. 1а приведено изображение наноконпозита, снятого с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Вставка на рисунке 1а показывает, что наночастицы Fe-Fe₃O₄ покрыты графитоподобной углеродной оболочкой, толщина которой составляет 5–15 нм. Наночастицы размерами 10–60 нм имеют почти сферическую форму и равномерно распределены в углеродной матрице.

Для исследования структуры полученных наночастиц были сняты HAADF-STEM (High-angle annular dark-field) изображения с элементным отображением, подтверждающие архитектуру ядро-оболочка Fe-Fe₃O₄ у наночастиц. На рис. 1b показано HAADF-STEM изображение одной наночастицы, для которого

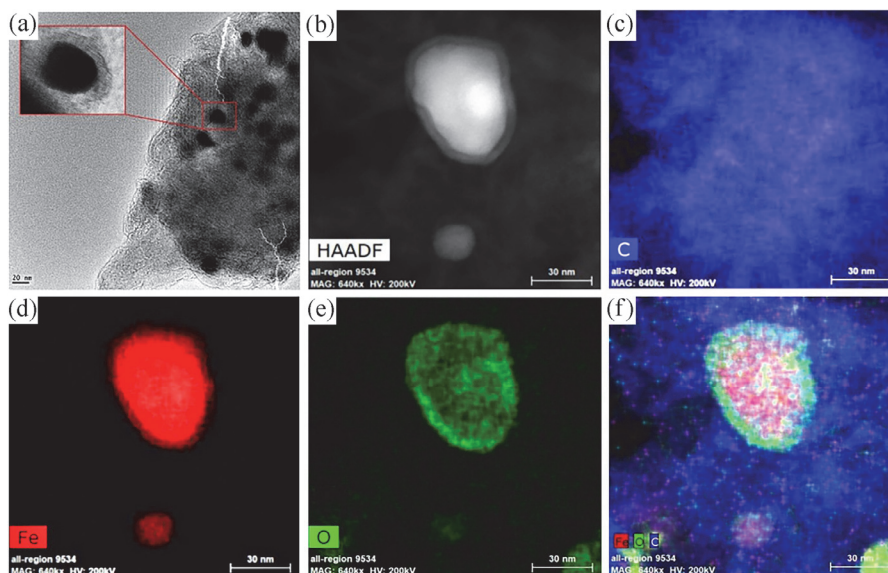


Рис.1. ПЭМ изображение наноконпозита (а), HAADF-STEM изображение наночастиц Fe(Fe₃O₄) (b) с элементным отображением (с–f).

проведен элементный анализ. Зона ядра наночастицы с высоким контрастом яркости соответствует тяжелому элементу – железу (Fe), а зона оболочки с низким контрастом яркости соответствует наиболее легкому элементу – кислороду (O). На рисунках 1с–1f показаны, соответственно, химические отображения отдельных элементов Fe, O и C наночастицы Fe-Fe₃O₄ в углеродной матрице. Как видно, железо локализовано в зоне ядра (рис. 1d), а кислород локализован вокруг железа в форме оболочки (рис. 1e). HAADF-STEM изображение наночастицы и наложенный рис. 1f ярко свидетельствуют об архитектуре ядро-оболочка Fe-Fe₃O₄ с толщиной оболочки 3–5 нм.

На рис.2 представлен рентгendifракционный спектр образца (Fe-Fe₃O₄)@C, с помощью синхротронного излучения с длиной волны $\lambda = 0.98782 \text{ \AA}$. Острые пики на рис.2 обусловлены наличием кристаллических структур от трех фаз: графита (C), железа (α -Fe) и оксида железа – магнетита (Fe₃O₄). Пик при $2\theta = 16.6^\circ$ обусловлен дифракционным рассеянием от плоскостей (002) нанографитовой решетки в углеродной матрице. Используя формулу Брегга-Вульфа $d = \lambda / (2\sin\theta)$ вычислено межплоскостное расстояние между нанографеновыми слоями – $d_{002} = 3.38 \text{ \AA}$. Эта величина указывает на достаточно высокую степень графитации $\gamma = 0.7$, что, очевидно, обусловлено как относительно высокими значениями температуры и времени пиролиза, так и каталитической активностью наночастиц железа.

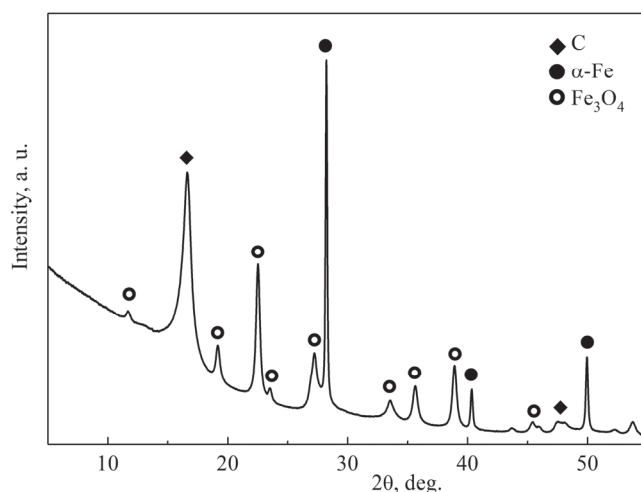


Рис.2. Рентгendifрактограмма образца (Fe-Fe₃O₄)@C; пики соответствуют решеткам нанографита C, α -Fe и Fe₃O₄, $\lambda = 0.98782 \text{ \AA}$.

По формуле Шеррера $L_c = 0.89 / (B \cos\theta_{002})$, где B , ширина линии (002) на полувысоте, можно также оценить толщину нанографитовых кристаллитов $L_c = 7.45 \text{ нм}$. Три пика при 28.2° (110), 40.36° (200) и 49.92° (211) соответствуют α -железу [17,10], а остальные пики характерны для наночастиц магнетита – Fe₃O₄ [18]. Массовые доли α -Fe и Fe₃O₄ соотносятся как 27:73.

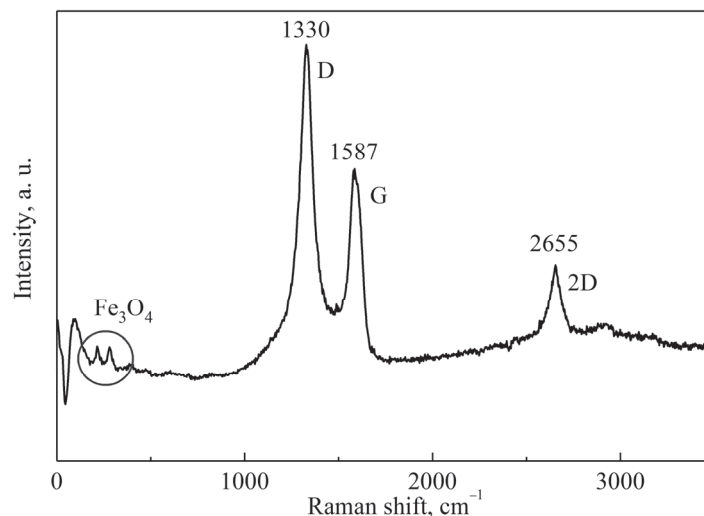


Рис.3. Рамановский спектр образца (Fe-Fe₃O₄)@C.

На рис.3 приведен спектр комбинационного рассеяния образца (Fe-Fe₃O₄)@C с лазерным излучением на длине волны $\lambda = 633$ нм. G-графитовая и D-дефектная полосы рамановского сдвига с пиками на 1587 см⁻¹ и на 1330 см⁻¹ обусловлены нанографитовыми структурами. G-полоса представляет рассеяние на колебаниях E_{2g} моды углеродных атомов с sp² гибридизацией. D-полоса обусловлена присутствием дефектов: краевыми конфигурациями, вакансиями или sp³ связями с другими атомами, а также искажениями углеродных ароматических колец. Низко-частотные пики в диапазоне 210–290 см⁻¹ типичны для оксида железа Fe₃O₄ [19].

4. Заключение

Методом твердофазного пиролиза металл-органических соединений нами синтезированы нанокомпозиты Fe-Fe₃O₄@C. Проведенный анализ с помощью ТЕМ и STEM с элементным отображением доказывает наличие архитектуры ядро-оболочка у полученных наночастиц. Количественный состав образца исследован с помощью рентгенограммы. Рамановская спектроскопия дает дополнительную информацию о дефектах и графитизации углеродной матрицы образца.

Работа поддержана грантом Российско-Армянского (Славянского) университета за счет средств Министерства образования и науки Российской Федерации. Эта работа поддержана также грантом Американского Национального Научного Фонда под номером № HRD-1547723.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Kudr, Y. Haddad, L. Richtera, Z.Heger, M. Cernak, V. Adam, O. Zitka. *Nanomaterials*, **7**, 243 (2017).
2. L. Gloag, M. Mehdipour, D. Chen, R.D. Tilley, J.J. Gooding. *Adv. Mater.*, **31**, 1904385 (2019).

3. **S.P. Gubin**, Magnetic Nanoparticles, Weinheim: Wiley, 2009.
4. **J. Nogués, J. Sort, V. Langlais, V. Skumryev, S. Suriñach, J.S. Muñoz, M.D. Baró**. Phys. Rep., **422**, 65 (2005).
5. **P.K. Manna, S.M. Yusuf**. Phys. Rep., **535**, 61 (2014).
6. **A. López-Ortega, M. Estrader, G. Salazar-Alvarez, A.G. Roca**. Phys. Rep., **553**, 1 (2015).
7. **K. Simeonidis, C. Martinez-Boubeta, D. Serantes, S. Ruta, O. Chubykalo-Fesenko, R. Chantrell, J. Oró-Solé, Ll. Balcells, A.S. Kamzin, R.A. Nazipov, A. Makridis, M. Angelakeris**. ACS Appl. Nano Mater., **3**, 4465 (2020).
8. **Z. Nemat, J. Alonso, H. Khurshid, M.H. Phan, H. Srikanth**. RSC Adv., **6**, 38697 (2016).
9. **A. Glaria, S. Soulé, N. Hallali, W.-S. Ojo, M. Mirjolet, G. Fuks, A. Cornejo, J. Allouche, J. C. Dupin, H. Martinez, J. Carrey, B. Chaudret, F. Delpech, S. Lachaize, C. Nayral**. RSC Adv., **8**, 32146 (2018).
10. **A.M. Espinoza-Rivas, M.A. Pérez-Guzmán, R. Ortega-Amaya, J. Santoyo-Salazar, C.D. Gutiérrez-Lazos, M. Ortega-López**. J. Nanotechnol., **2016**, 6571643 (2016).
11. **L. Avakyan, A. Manukyan, A. Bogdan, H. Gyulasaryan, J. Coutinho, E. Paramonova, G. Sukharina, V. Srabionyan, E. Sharoyan, L. Bugaev**. J. Nanopart. Res., **22**, 30 (2020).
12. **A. Manukyan, H. Gyulasaryan, A. Kocharian, M. Estiphanos, O. Bernal, E. Sharoyan**. J. Magn. Magn. Mater., **488**, 165336 (2019).
13. **A.S. Manukyan, A.A. Mirzakhanyan, G.R. Badalyan, G.H. Shirinyan, A.G. Fedorenko, N.V. Lianguzov, Yu.I. Yuzyuk, L.A. Bugaev, E.G. Sharoyan**. J. Nanopart. Res., **14**, 982 (2012).
14. **A. Manukyan, H. Gyulasaryan, A. Ginoyan, E. Kaniukov, A. Petrov, D. Yakimchuk, S. Shashov, M. Nurijanyan, A. Mirzakhanyan**. Fundamental and Applied Nano-Electromagnetics. In: A. Maffucci, S.A. Maksimenko (eds.). NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics, 2016, p. 273.
15. **A.S. Manukyan, A.A. Mirzakhanyan, G.R. Badalyan, G.H. Shirinyan, E.G. Sharoyan**. J. Contemp. Phys., **45**, 132 (2010).
16. **A.S. Manukyan, A.A. Mirzakhanyan, T.K. Khachatryan, G.R. Badalyan, K.G. Abdulvakhidov, L.A. Bugaev, E.G. Sharoyan**. J. Contemp. Phys., **47**, 292 (2012).
17. **W.S. Lin, H.M. Lin, H.H. Chen, Y.K. Hwu, Y.J. Chiou**. J. Nanomater., **2013**, 237439 (2013).
18. **M.E. Compeán-Jasso, F. Ruiz, J.R. Martínez, A. Herrera-Gómez**. Mater. Lett., **62**, 4248 (2008).
19. **Y.P. Yew, K. Shameli, M. Miyake, N.B. Bt A. Khairudin, S. E. Bt Mohamad, H. Hara, M. F. Bt M. Nordin, K.X. Lee**. IEEE Transactions on Nanotechnology, **16**, 1047 (2017).

ԳՐԱՖԻՏԱՆՄԱՆ ԱԾԽԱԾՆԱՅԻՆ ՊԱՏԻՃՈՎ $\text{Fe-Fe}_3\text{O}_4$ ՄԻՋՈՒԿ-ԹԱՂԱՆԹ
ՆԱՆՈԿՈՄՊՈԶԻՏՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԸ

Հ.Տ.ԳՅՈՒԼԱՍԱՐՅԱՆ, Կ.Ա. ԿԱՍՏԻԼԼՈ, Օ.Օ. ԲԵՌՆԱԼ, Ա.Ն. ԶՈՉԱՐՅԱՆ,
Ն.Ս. ՍԻՍԱԿՅԱՆ, Գ.Կ. ՉԻԼԻՆԳԱՐՅԱՆ, Ա.Ա. ՎԵԼԻԳԺԱՆԻՆ, Զ.Լ. ԳՐԵՅ,
Է.Գ. ՇԱՌՈՅԱՆ, Ա.Ս. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ

Սինթեզվել են երկաթի ($\alpha\text{-Fe}$) և երկաթի օքսիդի (Fe_3O_4) միջուկ-թաղանթ կառուցվածքով (միջուկ $\alpha\text{-Fe}$, թաղանթ Fe_3O_4) նանոմասնիկներ, որոնք պատված են գրաֆիտանման ածխածնային թաղանթով: Նմուշները սինթեզվել են երկաթի ֆտալոցիանինի (FePc) պինդ ֆազային պիրոլիզի մեթոդով 1000°C պիրոլիզի ջերմաստիճանում, հաջորդիվ թթվածնային միջավայրում ջերմամշակմամբ՝ 250°C ջերմաստիճանում: Նմուշների կառուցվածքը, բաղադրությունը և մորֆոլոգիան հետազոտված են էլեկտրոնային տեսածրոդ և լուսածրոդ մանրադիտակով՝ էլեմենտային հետազոտմամբ, սինքրոտրոն ռենտգենյան դիֆրակցիայի և ռամանյան սպեկտրաչափի մեթոդներով:

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF $\text{Fe-Fe}_3\text{O}_4$ NANOPARTICLES
WITH ‘CORE-SHELL’ ARCHITECTURE CAPSULATED
IN A GRAPHITE-LIKE CARBON MATRIX

H.T. GYULASARYAN, K.A. CASTILLO, O.O. BERNAL, A.N. KOCHARIAN,
N.S. SISAKYAN, G.K. CHILINGARYAN, A.A. VELIGZHANIN, J.L. GRAY,
E.G. SHAROYAN, A.S. MANUKYAN

Synthesized iron ($\alpha\text{-Fe}$) and iron oxide (Fe_3O_4) nanoparticles with a core-shell structure (core $\alpha\text{-Fe}$, shell Fe_3O_4), which are covered with additional graphite-like carbon shell. The samples were obtained by solid-phase pyrolysis of iron phthalocyanine (FePc) at a pyrolysis temperature of 1000°C , followed by annealing in an oxygen atmosphere at a temperature of 250°C . The composition, structure, and morphology of the samples were studied by transmission and scanning transmission electron microscopy with elemental mapping, synchrotron X-ray diffraction, and Raman spectroscopy.

ФРЕНЕЛЕВСКАЯ ВНЕОСЕВАЯ ГОЛОГРАФИЯ В ОБЛАСТИ ЖЕСТКОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДВУХБЛОЧНОГО ИНТЕРФЕРОМЕТРА ИЗ ФРЕНЕЛЕВСКИХ ЗОННЫХ ПЛАСТИН

Л.А. АРУТЮНЯН*, М.К. БАЛАН

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

*e-mail: levhar@ysu.am

(Поступила в редакцию 9 марта 2021 г.)

Предложена и проанализирована схема для рентгеновской френелевской внеосевой голографии, основанной на двухблочном интерферометре из френелевских зонных пластин. Показано, что предложенная схема позволяет записать голограммы и последующее численное восстановление изображения. Методом численного моделирования показано преимущество данной схемы по сравнению с ранее предложенной аналогичной схемой осевой голограммы, основанной на трехблочном интерферометре из френелевских зонных пластин.

1. Введение

Среди первых экспериментальных работ в области рентгеновской голографии отметим работы [1,2]. В работах [3–5] представлены схемы голографии Франгофера, а в работах [6–10] – голографии Габора и Фурье. Схема рентгеновской Фурье голографии, основанной на двух френелевских зонных пластинах (ФЗП), представлена в работе [11]. Предложены также схемы динамически-дифракционной рентгеновской голографии [12–19].

В работах [20,21] представлен рентгеновский трехблочный интерферометр из ФЗП, работающий в режиме деления амплитуды. В работе [22] предложена схема Фурье голографии, основанной на первых двух блоках этого интерферометра, а в [23] – схема френелевской осевой голографии, на основе трехблочного интерферометра. Основным недостатком последней схемы является наложение фоновых волн с реконструированным изображением, которое можно исключить с использованием внеосевой схемы.

В настоящей работе представлена схема френелевской внеосевой голографии в области жесткого рентгеновского излучения, основанной на вышеуказанном интерферометре из ФЗП. При этом, как и в случае указанной схемы Фурье голографии, используются только первые два блока интерферометра. Исследуемый объект размещен за вторым блоком интерферометра, а вторичный источник

сферической опорной волны находится на задней фокальной плоскости второго блока. Записываемая голограмма является внеосевой голограммой Френеля. Восстановление изображения предмета осуществляется численным методом.

2. Схема записи голограммы и аналитическое рассмотрение

На рис.1 представлена предложенная схема записи голограммы. Она основана на двухблочном интерферометре. В качестве блоков интерферометра используются две ФЗП, с общей оптической осью и удаленные друг от друга на двойное фокальное расстояние. Исходная плоская волна падает на первую ФЗП параллельно оптической оси. В качестве объектной волны рассматривается волновой пакет, дифрагированный в +1 порядке от обоих блоков интерферометра, а в качестве предметной волны – пакет, прошедший сквозь первый блок (нулевой порядок дифракции) и дифрагированный в +1 порядке от второго блока. Предметная плоскость находится между вторым блоком и его задней фокальной плоскостью. При этом тестируемый предмет размещается выше оптической оси. В результате параллельный пучок предметной волны проходит через исследуемый предмет, между тем опорная волна избегает его, проходя ниже оптической оси. На голограмме регистрируется интерференция между горизонтально распространяющейся объектной волной и сферической опорной волной с точечным источником на заднем фокусе второго ФЗП. Блокировку других – «нежелательных» волновых каналов, возникающих из-за наличия разных порядков дифракции на ФЗП, достигается двумя ножами и маской на объектной плоскости (см. рис.1).

Аналитические расчеты для предложенной схемы приведены ниже в краткой форме, так как они аналогичны расчетам, которые были представлены в наших предыдущих работах для случаев Фурье [22] и френелевской осевой [23] голографий.

Напряженность электрического поля объектной волны в плоскости

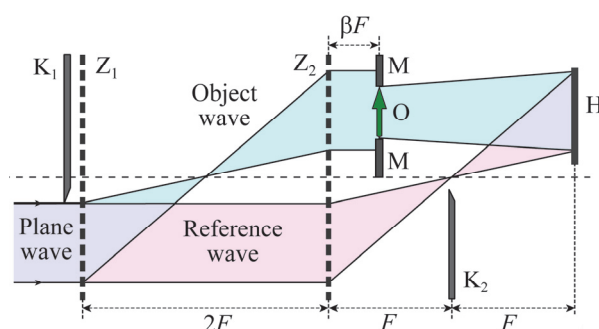


Рис.1. Экспериментальная установка для записи голограммы. Z_1 и Z_2 – блоки интерферометра, O – исследуемый предмет, H – детектор голограммы, K_1 и K_2 – ножи, MM – маска в объектной плоскости, F – фокальное расстояние ФЗП, β – безразмерный коэффициент, определяющий расположение исследуемого предмета ($0 \leq \beta < 1$).

регистрации, являющейся результатом дифракции плоской волны на исследуемом предмете, с точностью до постоянного фазового слагаемого может быть представлена в виде

$$E_{\text{obj}}(X, Y) = -\frac{ikr}{2\pi L_{\text{obj}}} \int_{-a}^a \int_{-a}^a T(X', Y') \exp \left[\frac{ik}{2L_{\text{obj}}} [(X - X')^2 + (Y - Y')^2] \right] dX' dY', \quad (1)$$

а сферической опорной волны – в виде

$$E_{\text{ref}}(X, Y) = \sqrt{rt} \exp \left[ik \left(X\theta + \frac{X^2}{2F} + \frac{Y^2}{2F} \right) \right]. \quad (2)$$

Использованная в выражениях (1) и (2) декартова координатная система (X, Y, Z) представлена на рис.2. Координаты в предметной плоскости обозначаются штрихами, а в голографической плоскости – без штрихов. Через t и r обозначены коэффициенты дифракции ФЗП из расчета интенсивности, соответственно нулевого и первого порядков. $T(X', Y')$ – комплексный амплитудный коэффициент пропускания исследуемого предмета, k – волновое число рентгеновского излучения, $2a$ – размер исследуемого предмета, $L_{\text{obj}} = (2 - \beta)F$ – расстояние между предметной плоскостью и голограммой, θ – угол между оптической осью интерферометра и линией соединяющей вторичный точечный источник сферической опорной волны с точкой $X = Y = 0$ на голограмме.

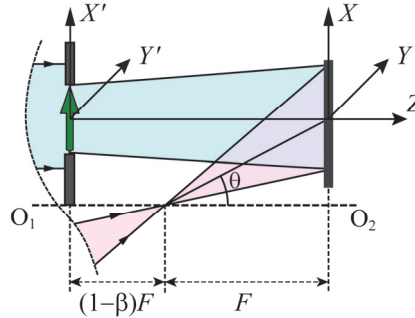


Рис.2. Схема, поясняющая обозначения, использованные в аналитических расчетах. $O_1 O_2$ – оптическая ось интерферометра.

При рассмотрении распределения интенсивности на голограмме, ограничимся слагаемым $E_{\text{ref}}^* E_{\text{obj}}$, так как именно этим членом определяется восстановленное изображение предмета:

$$E_{\text{ref}}^*(X, Y) E_{\text{obj}}(X, Y) = -\frac{ikr}{2\pi L_{\text{obj}}} \sqrt{rt} \exp[-ikX\theta] \exp \left[-ik(X^2 + Y^2) \frac{1-\beta}{2L_{\text{obj}}} \right] \times \int_{-a}^a \int_{-a}^a T(X', Y') \exp \left[-\frac{ik}{L_{\text{obj}}} [XX' + YY'] \right] \exp \left[\frac{ik}{2L_{\text{obj}}} [X'^2 + Y'^2] \right] dX' dY'. \quad (3)$$

С математической точки зрения, восстановление изображения сводится к произведению указанного слагаемого и выражения

$$-\frac{ik}{2\pi L_{\text{obj}}} \exp \left[i \frac{k(1-\beta)}{2L_{\text{obj}}} [(X_r - X)^2 + (Y_r - Y)^2] \right] \quad (4)$$

и последующему интегрированию по поверхности голограммы. С физической точки зрения это соответствует дифракции падающей нормально на голограмму плоской волны на расстоянии

$$L_{\text{rec}} = L_{\text{obj}} (1 - \beta)^{-1} = F (1 + (1 - \beta)^{-1}). \quad (5)$$

Отметим, что фокальное расстояние ФЗП (F), расстояние между исследуемым предметом и голограммой (L_{obj}), а также между голограммой и восстановленным изображением (L_{rec}) связаны формулой, аналогичной формуле тонкой оптической линзы:

$$\frac{1}{F} = \frac{1}{L_{\text{obj}}} + \frac{1}{L_{\text{rec}}}. \quad (6)$$

В случае неограниченно большой голограммы ($a \rightarrow \infty$), после отмеченного интегрирования, для электрического напряжения восстановленного изображения получим выражение

$$E_{\text{rec}}(X_r, Y_r) = r \sqrt{rt} T(-(1-\beta)(X_r + L_{\text{rec}}\theta), -(1-\beta)Y_r) \exp(i\Phi(X_r, Y_r)), \quad (7)$$

где $\Phi(X_r, Y_r)$ – несущественный в нашем случае фазовый член, а X_r и Y_r – координаты рассматриваемой точки на восстановленном изображении (в случае ограниченной голограммы изображение размыто). Как видно из (7), изображение повернуто на 180° относительно нормали плоскости изображения, увеличено с коэффициентом $(1 - \beta)^{-1}$ и смещено в сторону противоположную к направлению оси X так, что смещение точки предмета $X' = Y' = 0$ составляет $L_{\text{rec}}\theta$.

3. Численное моделирование

Проведено численное моделирование записи голограммы и дальнейшее восстановление изображения от записанной голограммы. Моделирование вакуумной дифракции рентгеновских лучей проведено на основе интегрирования уравнений Гельмгольца методом двумерного Фурье-преобразования [24]. При этом ФЗП, ножи, маска в объектной плоскости, а также исследуемый предмет описываются комплексными амплитудными коэффициентами пропускания, являющимися функциями от координат X и Y . В расчетах для длины волны рентгеновского излучения использована величина $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ (8.05 кэВ). Радиус и фокальное расстояние использованных ФЗП равны соответственно $R = 153 \text{ мкм}$ и $F = 20 \text{ см}$ (при таких условиях количество френелевских зон составляет $N = 760$, а ширина последней зоны – $\Delta R_N = 101 \text{ нм}$). Расстояния краев ножей от оптической оси составляют $d_1 = 46 \text{ мкм}$ и $d_2 = 23 \text{ мкм}$ соответственно для первого и второго ножей. В качестве исследуемого предмета рассмотрен трафарет с

надписью «X-RAY OPTICS» со светлыми (прозрачными) буквами на черном фоне (шрифт – полужирный).

На рис.3 представлены (а) численно моделированная голограмма и (b) восстановленное изображение. Сравнение восстановленного изображения с аналогичным изображением в случае осевой френелевской голографии [23] подтверждает предположение, сделанное в упомянутой работе, о том, что использование внеосевой схемы может существенно повысить качество восстановленного изображения.

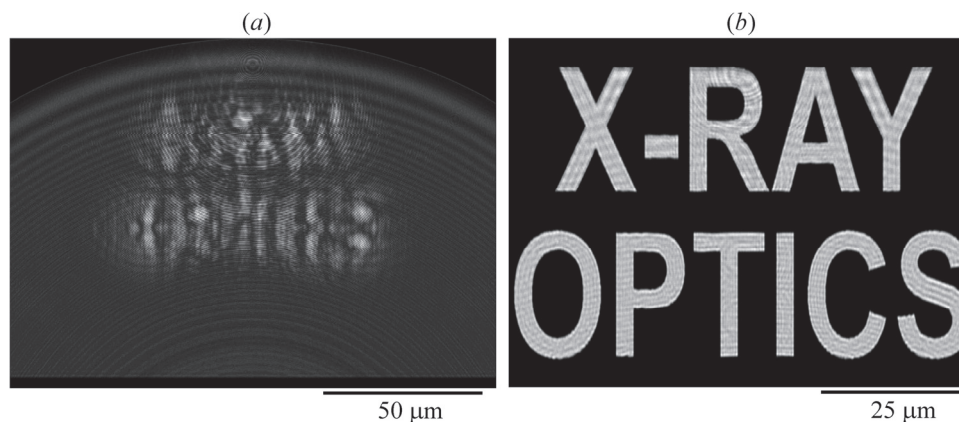


Рис.3. (а) Часть численно моделированной голограммы и (b) восстановленное от него изображение предмета.

4. Заключение

Представлена схема внеосевой френелевской голографии для жесткого рентгеновского излучения, основанная на двухблочном интерферометре из ФЗП, работающем в режиме деления амплитуды. Показано, что схема допускает запись голограммы и дальнейшее восстановление изображения. Из-за внеосевого характера представленной схемы, восстановленное изображение смещено относительно фонового поля, что увеличивает качество восстановленного изображения. В зависимости от местоположения предмета в интерферометре, отображение предмета осуществляется в режиме оптического увеличения или в масштабе один к одному. Путем численного моделирования показано преимущество представленной в данной работе внеосевой схемы по отношению к схеме, рассмотренной в нашей предыдущей работе [23].

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Aoki, Y. Ichihara, S. Kikuta. Jpn. J. Appl. Phys., **11**, 1857 (1972).
2. S. Aoki, S. Kikuta. Jpn. J. Appl. Phys., **13**, 1385 (1974).
3. A. Snigirev, L. Snigireva, V. Kohn, S. Kuznetsov, I. Schelokov. Rev. Sci. Instrum., **66**, 5486 (1995).

4. **K.A. Nugent, T.E. Gureyev, D.F. Cookson, D. Paganin, Z. Barnea.** Phys. Rev. Lett., **77**, 2961 (1996).
5. **D.M. Paganin.** Coherent X-ray optics. Oxford University Press, 2006.
6. **I. McNulty, J. Kirz, C. Jacobsen, E.H. Anderson, M.R. Howells, D.P. Kern.** Science, **256**, 1009 (1992).
7. **W. Leitenberger, A.J. Snigirev.** J. Appl. Phys., **90**, 538 (2001).
8. **N. Watanabe, H. Yokosuka, T. Ohgashi, H. Takano, A. Takeuchi, Y. Suzuki, S. Aoki.** J. Phys. IV France, **104**, 551 (2003).
9. **H. Iwamoto, N. Yagi.** J. Synchrotron Rad., **18**, 564 (2011).
10. **V.V. Aristov, A.V. Kuyumchyan, A.A. Isoyan, A.Y. Suvorov, T. Ishikawa, K. Trouni, E. Sarkisyan.** Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics, **69**, 242 (2005).
11. **N. Watanabe, H. Yokosuka, T. Ohgashi, H. Takano, A. Takeuchi, Y. Suzuki, S. Aoki.** AIP Conference Proceedings, **705**, 1340 (2004).
12. **A.M. Yeghiazaryan, P.H. Bezirgianian.** Izvestiya Akademii Nauk ArmSSR, Fizika, **15**, 35 (1980).
13. **A. Momose.** Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, **352**, 622 (1995).
14. **A.M. Yeghiazaryan.** Pisma Zh. Tech. Fiz., **24**(10), 55 (1998).
15. **A.M. Yeghiazaryan, K.G. Trouni, A.R. Mkrtchyan.** Pisma Zh. Exp. Teor. Fiz., **68**, 681 (1998).
16. **M.K. Balyan.** J. Contemp. Phys., **51**, 79 (2016).
17. **M.K. Balyan.** J. Contemp. Phys., **51**, 289 (2016).
18. **M. Balyan.** J. Synchrotron Rad., **20**, 749 (2013).
19. **M.K. Balyan.** J. Contemp. Phys., **50**, 394 (2015).
20. **L.A. Haroutunyan.** J. Contemp. Phys., **50**, 292 (2015).
21. **L.A. Haroutunyan.** J. Contemp. Phys., **51**, 284 (2016).
22. **M. Balyan, L. Haroutunyan.** J. Synchrotron Rad., **25**, 241 (2018).
23. **L.A. Haroutunyan, M.K. Balyan.** J. Contemp. Phys., **55**, 248 (2020).
24. **J. Goodman.** Introduction to Fourier Optics. New York: McGraw-Hill, 1996.

HARD X-RAY OFF-AXIS FRESNEL HOLOGRAPHY USING TWO-BLOCK FRESNEL ZONE PLATE INTERFEROMETER

L.A. HAROUTUNYAN, M.K. BALYAN

An experimental set-up for hard X-ray off-axis Fresnel holography, based on a two-block Fresnel zone plates interferometer is proposed and analyzed. It is shown, that the suggested scheme provides a recording of the hologram and further numerical reconstruction of the image. The advantage of this scheme, compared with the earlier presented analogous scheme of on-axis holography, based on the three-block Fresnel zone plate interferometer is shown using numerical simulation.

Գ.Ե. Էլբակյան. Գալիում-67 բժշկական իզոտոպի ստացման փորձարարական հետազոտություն Երևանյան ցիկլոտրոնի փնջով	119
Դ.Ա. Մարտիրյան, Ն.Բ. Դաշյան, Ն.Է. Գևորգյան. Էլեկտրոնման փորձարարական տվյալներից J/ψ մեզոնի շեմին մոտ ֆոտոնման ռեակցիաների տարանջատումը	127
Վ.Ա. Մուրադյան, Ն.Զ. Ակոպով, Հ.Մ. Ղումարյան, Գ.Ա. Քառյան. Professor2 փաթեթի ստուգումը պարամետրերի լավարկման համար, ֆրագմենտացիայի պրոցեսում՝ e^+e^- անիհիլյացիայի ռեակցիայում	136
Ա.Ժ. Մուրադյան. Եզակի պոտենցիալի քվանտային թունելացման վերաբերյալ	144
Վ. Մուրադյան, Մ.Ռ. Հակոբյան, Ռ.Ս. Հակոբյան. Գծային բևեռացված լույսի անցումը երկու ցիկլոտրոնի դիֆրակցիոն ալիքային սկավառակի միջով.....	154
Տ.Մ. Մարուխանյան. Խոլեստերիկ հեղուկ բյուրեղ – ներկանյութով հարստացված պոլիմերային թաղանթ – խոլեստերիկ հեղուկ բյուրեղ համակարգից գեներացված լազերային ճառագայթման բևեռացումը.....	162
Մ.Ս. Ալեքսանյան, Ա.Գ. Սայունց, Վ.Մ. Հարությունյան, Գ.Է. Շահնազարյան, Գ.Հ. Շահխաթունի. Ուլտրամանուշակագույն ճառագայթների ազդեցությունը ացետոնի գոլորշիներ հայտնաբերող սենսորի զգայնության վրա ..	172
Վ.Մ. Հարությունյան. Միտադաօքսիդային ոչ ինվազիվ սենսորներ շաքարախստով հիվանդների արտաշնչած ացետոնի համար.....	184
Կ.Մ. Ղամբարյան, Վ.Մ. Հարությունյան. Հեղուկ փուլից սաղմնառաջացման դեպքում InAsSbP բաղադրության միկրո- և նանոկառուցվածքների մակերևույթի ձևափոխման երկրաչափական առանձնահատկությունները և թվային հաշվարկը	208
Մ.Ս. Ալեքսանյան, Ա.Գ. Սայունց, Գ.Հ. Շահխաթունի, Գ.Է. Շահնազարյան, Վ.Մ. Հարությունյան. $\text{SnO}_2<\text{Nb}>$ թաղանթի գազազգայնության ուսումնասիրումը հեղուկացվածք նավթային գազի առկայությամբ	218
Ա.Ս. Կուզանյան, Ն.Գ. Մարգիանի, Վ.Վ. Ժգամաձե, Ի.Գ. Կվարցխավա, Գ.Ա. Մուսխաձե, Գ.Ռ. Բադալյան. $\text{Sr}(\text{BO}_2)_2$ խառնուկի ազդեցությունը $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_y$ ջերմաէլեկտրիկի հզորության գործոնի վրա.....	228
Հ.Տ.Գյուլասարյան, Կ.Ա. Կաստիլյո, Օ.Օ. Բեռնալ, Ա.Ն. Քոչարյան, Ն.Ս. Միսակյան, Գ.Կ. Չիլինգարյան, Ա.Ա. Վելիգժանին, Զ.Լ. Գրեյ, Է.Գ. Շառոյան, Ա.Ս. Մանուկյան. Գրաֆիտանման ածխածնային պատիճով $\text{Fe-Fe}_3\text{O}_4$ միջուկ-թաղանթ նանոկոմպոզիտների սինթեզը և կառուցվածքը	234
Լ.Ա. Հարությունյան, Մ.Կ. Բալյան. Կոշտ ռենտգենյան ճառագայթման ֆրենելյան արտաառանցքային հոլոգրաֆիա, հիմնված ֆրենելյան գոտիական թիթեղներից բաղկացած երկբլոկ ինտերֆերաչափի վրա	241

CONTENTS

G.E. Elbakyan. Experimental Study of the Production of Medical Isotope Gallium-67 on the Beam of Yerevan Cyclotron.....	119
D.A. Martiryan, N.B. Dashyan, N.E. Gevorgyan. The Extraction of the Near-Threshold J/ψ -Meson Photoproduction Reaction from Experimental Electroproduction Data	127
V.A. Muradyan, N.Z. Akopov, H.M. Ghumaryan, G.A. Karyan. Professor2 Package for Tuning the Fragmentation Process in e^+e^- Annihilation.....	136
A.Zh. Muradyan. On Quantum Tunneling of a Singular Potential.....	144
V. Muradyan, M.R. Akopyan, R.S. Akopyan. Linearly Polarized Light Transmission from a Pair of Cycloidal Diffractive Waveplate	154
T.M. Sarukhanyan. The Polarization of Laser Generation from the Cholesteric Liquid Crystal – Dye-Doped Polymer Layer – Cholesteric Liquid Crystal System	162
M.S. Aleksanyan, A.G. Sayunts, V.M. Aroutiounian, G.E. Shahnazaryan, G.H. Shahkhatuni. The Effect of UV Irradiation on the Sensitivity of the Aceton Vapores Sensor	172
V.M. Aroutiounian. Non-Invasive Metaloxide Sensors on Exhaled Aceton.....	184
K.M. Gambaryan, V.M. Aroutiounian. Geometric Features and Numerical Analysis of InAsSbP Composition Micro- and Nano-Structures Shape Transformation at Nucleation from Liquid Phase	208
M.S. Aleksanyan, A.G. Sayunts, G.H. Shahkhatuni, G.E. Shahnazaryan, V.M. Aroutiounian. Study of Gas Sensitivity of $\text{SnO}_2\langle\text{Nb}\rangle$ Film in Liquefied Petroleum Gas.....	218
A.S. Kuzanyan, N.G. Margiani, V.V. Zhghamadze, I.G. Kvartskhava, G.A. Mumladze, G.R. Badalyan. Impact of $\text{Sr}(\text{BO}_2)_2$ Dopant on Power Factor of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_y$ Thermoelectric	228
H.T. Gyulasaryan, K.A. Castillo, O.O. Bernal, A.N. Kocharian, N.S. Sisakyan, G.K. Chilingaryan, A.A. Veligzhanin, J.L. Gray, E.G. Sharoyan, A.S. Manukyan. Synthesis and Structure of $\text{Fe-Fe}_3\text{O}_4$ Nanoparticles with ‘Core-Shell’ Architecture Capsulated in a Graphite-Like Carbon Matrix.....	234
L.A. Haroutunyan, M.K. Balyan. Hard X-Ray Off-Axis Fresnel Holography Using Two-Block Fresnel Zone Plate Interferometer.....	241

СОДЕРЖАНИЕ

Г.Е. Элбакян. Экспериментальное исследование получения медицинского изотопа галлий-67 на пучке Ереванского циклотрона.....	119
Д.А. Мартирян, Н.Б. Дашьян, Н.Э. Геворкян. Выделение реакции околопорогового фоторождения J/ψ -мезона из экспериментальных данных электроорождения на ядре водорода, полученных на установке CLAS12.....	127
В.А. Мурадян, Н.З. Акопов, А.М. Гумарян, Г.А. Карян. Проверка пакета «Professor2» для настройки параметров процесса фрагментации в реакции e^+e^- аннигиляции.....	136
А.Ж. Мурадян. О квантовом туннелировании сингулярного потенциала.....	144
В. Мурадян, М.Р. Акопян, Р.С. Акопян. Прохождение линейно-поляризованного света через систему двух циклоидных дифракционных волновых пластинок.....	154
Т.М. Саруханян. Поляризация генерации лазера на системе холестерический жидкий кристалл–полимерный слой, легированный красителем – холестерический жидкий кристалл	162
М.С. Алексанян, А.Г. Саюнц, В.М. Арутюнян, Г.Э. Шахназарян, Г.А. Шахатуни. Влияние ультрафиолетовых лучей на чувствительность сенсора для обнаружения паров ацетона.....	172
В.М. Арутюнян. Неинвазивные металоксидные сенсоры на выдыхаемый диабетиком ацетон.....	184
К.М. Гамбарян, В.М. Арутюнян. Геометрические особенности и численный анализ трансформации поверхности микро- и наноструктур состава InAsSbP при зародышеобразовании из жидкой фазы.....	208
М.С. Алексанян, А.Г. Саюнц, Г.А. Шахатуни, Г.Э. Шахназарян, В.М. Арутюнян. Исследование чувствительности к сжиженному нефтяному газу $\text{SnO}_2\text{<Nb>}$ пленки	218
А.С. Кузаян, Н.Г. Маргиани, В.В. Жгамадзе, И.Г. Кварцхава, Г.А. Мумладзе, Г.Р. Бадалян. Влияние допанта $\text{Sr}(\text{BO}_2)_2$ на фактор мощности термоэлектрика $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1.8}\text{O}_y$	228
А.Т. Гюласарян, К.А. Кастилло, О.О. Бернал, А.Н. Кочарян, Н. Сисакян, Г.К. Чилингарян, А.А. Велигжанин, Дж.Л. Грей, Э.Г. Шароян, А.С. Манукян. Синтез и структура наночастиц Fe-Fe ₃ O ₄ с архитектурой «ядро-оболочка» капсулированных в графитоподобной углеродной матрице	234
Л.А. Арутюнян, М.К. Балян. Френелевская внеосевая голография в области жесткого рентгеновского излучения с использованием двухблочного интерферометра из френелевских зонных пластин	241

Заказ № 1089

Тираж 150. Цена договорная.

Подписано к печати 08.04.2021. Печ. л. 8.5.

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