

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

---

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

---

ՏԵՇԿԱԳԻՐ Ի ՀՎԵՍՏԻՅ

**ՖԻԶԻԿԱ**

ՀԱՏՈՂ ՏՈՄ

**58**

**№ 3**

ՀՀ ԳԱԱ "ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆ" ՀՐԱՏԱՐԱԿՉՈՒԹՅՈՒՆ

ИЗДАТЕЛЬСТВО "ГИТУТЮН" НАН РА

ԵՐԵՎԱՆ ԵՐԵՎԱՆ

2023

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

#### РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Карен М. Гамбaryan, главный редактор  
Арам В. Папоян, зам главного редактора  
Нателла Р. Агамалян, ответственный секретарь

А.А. Ахумян, Э.М. Казарян, Р.Б. Костанян, Х.В. Неркараян, Е.Ш. Мамасахлисов,  
А.О. Меликян, А.Г. Мкртчян, Д.Г. Саркисян, А.А. Саркисян, А.А. Саарян, Г. Пихлер  
(Хорватия), С.Г. Казарян (Великобритания), Д.В. Рошупкин (Россия), М. Аузинш  
(Латвия), Д. Будкер (Германия, США), Т.А. Вартанян (Россия)

#### ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈԼԵԳԻԱ

Կարեն Մ. Ղամբարյան, գլխավոր խմբագիր  
Արամ Վ. Պապոյան, գլխավոր խմբագրի տեղակալ  
Նատելլա Ռ. Աղամալյան, պատասխանատու քարտուղար

Ա.Ա. Հախումյան, Է.Մ. Ղազարյան, Ռ.Բ. Կոստանյան, Խ.Վ. Ներկարարյան,  
Ե.Շ. Մամասահլիսով, Ա.Օ. Մելիքյան, Ա.Հ. Մկրտչյան, Դ.Հ. Սարգսյան,  
Հ.Ա. Սարգսյան, Ա.Ա. Սահարյան, Գ. Պիխլեր (Խորվատիա), Ս.Գ. Կազարյան  
(Մեծ Բրիտանիա), Դ.Վ. Ռոշուպկին (Մոլդովա), Մ. Այզինշ (Լատվիա),  
Դ. Բուդկեր (Գերմանիա, ԱՄՆ), Տ.Ա. Վարտանյան (Ռուսաստան)

#### EDITORIAL BOARD

Karen M. Gambarian, editor-in-chief  
Aram V. Papoyan, associate editor  
Natella R. Aghamalyan, executive secretary

A.A. Hakhumyan, E.M. Ghazaryan, R.B. Kostanyan, K.V. Nerkararyan,  
E.Sh. Mamasakhlisov. A.H. Melikyan, A.H. Mkrtchyan, D.H. Sarkisyan,  
H.A. Sarkisyan, A.A. Saharyan, G. Pichler (Croatia), S.G. Kazarian (UK),  
D.V. Roschupkin (Russia), M. Auzinsh (Latvia), D. Budker (Germany, USA),  
T.A. Vartanyan (Russia)

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.

e-mail: izvestiya-fizika@sci.am

**58, № 3, 2023**

## ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

<b>Ա.Գ.</b> <b>Ուգուցյան.</b> PARCS-PATHS ծրագրի այրման եռաշափ մոդելի վալիդացիան ԶԶԷՌ-440 ռեակտորների համար.....	283
<b>Ա.Ս.</b> <b>Ղազարյան,</b> <b>Ա.Մ.</b> <b>Իշխանյան,</b> <b>Վ.Մ.</b> <b>Ռեղլով.</b> Պայմանականորեն ճշգրիտ լուծվող միաշափ դիրակյան պսեվդոսկայար փոխազդեցության մի պոտենցիալ .....	293
<b>Ա.Ս.</b> <b>Աքրահամյան,</b> <b>Ա.Հ.</b> <b>Մկրտչյան,</b> <b>Ռ.Յու.</b> <b>Չիլինգարյան.</b> Լաբորատոր ակուստավագոմում արգելված անցումների վրա ճառագայթման գեներացիա .....	304
<b>Ա.Ն.</b> <b>Ավագյան,</b> <b>Ա.Վ.</b> <b>Օվսեփյան,</b> <b>Գ.Գ.</b> <b>Հարությունյան,</b> <b>Ա.Ս.</b> <b>Սականյան.</b> Սինթետիկ ալմաստի ձևավորման և աճի կինետիկ տեսությանը՝ թերմոդինամիկական կայունության տիրույթում՝ դիֆուզիոն և ոչ դիֆուզիոն մոտեցմներով.....	310
<b>Ա.Վ.</b> <b>Ներձյան,</b> <b>Կ.Լ.</b> <b>Հովհաննեսյան,</b> <b>Ա.Վ.</b> <b>Եգանյան,</b> <b>Ի.</b> <b>Ղամբարյան,</b> <b>Գ.Բ.</b> <b>Բարյայան,</b> <b>Վ.Ն.</b> <b>Գորբաչենյա,</b> <b>Վ.Ե.</b> <b>Կիսել,</b> <b>Ն.Վ.</b> <b>Կովեշով,</b> <b>Ա.Գ.</b> <b>Դերոսյան.</b> YAlO <sub>3</sub> :Er միաբյուրեղները 1.6 մկմ սպիկտրալ տիրույթի լազերների համար .....	328
<b>Գ.Ն.</b> <b>Սարգսյան,</b> <b>Ա.Ա.</b> <b>Էվինյան,</b> <b>Պ.Ս.</b> <b>Ղուկասյան,</b> <b>Հ.Պ.</b> <b>Սարգսյան.</b> Ռեակցիոն համակարգում ուլտրամանուշակագույն ճառագայթման և սնդիկի գոլորշիների առկայության պատճառով կետային պայմաննի հնարավորությունը պրոպանի օրինակի համար .....	338
<b>Մ.Կ.</b> <b>Բայյան.</b> Վեկտորական էլեկտրամագնիսական մեներանգ դիֆրակտային դաշտերը և լիցքերի դաշտերը միջավայրերում.....	347
<b>Ֆ.Վ.</b> <b>Գասպարյան,</b> <b>Վ.Վ.</b> <b>Սիմոնյան,</b> <b>Լ.Ֆ.</b> <b>Գասպարյան.</b> Էլեկտրալիտ-մեկուսիչ-կիսահարողիչ կառուցվածքների վրա հիմնված ունակային խմոնասենսորներ ..	354
<b>Գ.Ե.</b> <b>Այվազյան,</b> <b>Վ.Դ.</b> <b>Դանիլշենկո,</b> <b>Դ.Լ.</b> <b>Կովալենկո,</b> <b>Ա.Ա.</b> <b>Սաեկվիլի,</b> <b>Ցու.Վ.</b> <b>Նիկիտյովկ,</b> <b>Վ.Ա.</b> <b>Պրյատրենկո,</b> <b>Ա.Վ.</b> <b>Սեմշենկո,</b> <b>Վ.Վ.</b> <b>Արդսկիյ,</b> <b>Ա.Ա.</b> <b>Խախոմով,</b> <b>Վ.Վ.</b> <b>Մայրուտինա-Բրոնսկայա,</b> <b>Ա.Վ.</b> <b>Նեսերենկո.</b> Զոլ-գել ITO/ZnO և ITO/ZnO:Mc կառուցվածքների սինթեզ, հատկությունների հետազոտում և նեյրոցանցային մոդելավորում .....	366
<b>Ն.Ջ.</b> <b>Աղամայյան,</b> <b>Հ.Լ.</b> <b>Արվազյան,</b> <b>Տ.Ա.</b> <b>Վաֆադարյան,</b> <b>Հ.Գ.</b> <b>Սնացականյան,</b> <b>Ո.Կ.</b> <b>Հովսեփյան,</b> <b>Ա.</b> <b>Ռ.Պողոսյան.</b> Ցինկի օքսիդի թաղանթների հաղորդունակության մեխանիզմի և դիելեկտրիկ հատկությունների կախվածությունը լիթումի դրախնիքի աստիճանից.....	376
<b>Հ.Տ.</b> <b>Գյուլասարյան.</b> Միարումնեն ֆերոմագնիսական և սուպերարամագնիսական նանոմասնիկների մագնիսական բնութագրերի վերլուծություն Ni@C նանոկոմպոզիտներում .....	387
<b>Է.Գ.</b> <b>Շառոյան,</b> <b>Հ.Տ.</b> <b>Գյուլասարյան,</b> <b>Ա.Ա.</b> <b>Մանուկյան.</b> Մակերևութային Ni ատոմների պարամագնիսականությունը Ni@C նանոկոմպոզիտներում: “անոմալ” մագնիսական չափային էֆեկտներ Ni ուլտրամանը մասնիկներում: մակերեւութային մագնիսական անիզոտրոպիայի արտահայտումը սկվիդ մագնիսաչափության և ՖՄՌ սպեկտրներում .....	394
<b>Ն.Հ.</b> <b>Ամիրիսանյան,</b> <b>Ե.Գ.</b> <b>Գրիգորյան,</b> <b>Մ.Կ.</b> <b>Զաքարյան,</b> <b>Ա.Ս.</b> <b>Խառասյան,</b> <b>Հ.Տ.</b> <b>Գյուլասարյան,</b> <b>Ա.Բ.</b> <b>Հարությունյան.</b> Ni <sub>3</sub> Fe ֆերոմագնիսական միջմետաղական միացության ստացումը լուծույթների այրման սինթեզի եղանակով .....	411
<b>Ա.Ա.</b> <b>Կուգանյան,</b> <b>Վ.Ռ.</b> <b>Նիկողոսյան,</b> <b>Ա.Ա.</b> <b>Կուգանյան,</b> <b>Ս.Ռ.</b> <b>Հարությունյան.</b> Զերմակելեկտրիկ միաֆուտոն դետեկտորում ազդանշան աղմուկ հարաբերությունը տվյալի նյութի ֆիզիկական տարրեր բնութագրերի դեպքում.....	419
<b>Ա.Հ.</b> <b>Ստեփանյան.</b> Չափափորբացված փուլավորված անտենային ցանցում տարրերի հաճախային շերտի լայնացում և մեկուսացման բարելավում .....	430

## CONTENTS

<b>A.G. Ugujyan.</b> Validation of the 3D Burnup Model of PARCS–PATHS Code for WWER-440 Reactors.....	283
<b>A.M. Ghazaryan, A.M. Ishkhanyan, V.M. Red'kov.</b> A Conditionally Exactly Solvable 1D Dirac Pseudoscalar Interaction Potential.....	293
<b>A.S. Abrahamyan, A.H. Mkrtchyan, R.Yu. Chilingaryan.</b> Generation of Radiation on Forbidden Transitions in Laboratory Acoustoplasma .....	304
<b>A.N. Avagyan, A.V. Hovsepyan, G.G. Harutyunyan, M.S. Sakanyan.</b> To the Kinetic Theory of the Formation and Growth of Synthetic Diamond in the Thermodynamic Stability in the Diffusion and Diffusion-Less Approximation .....	310
<b>M.V. Derdzyan, K.L. Hovhannesyan, A.V. Yeganyan, I. Ghambaryan, G. Badalyan, K.N. Gorbachenya, V.E. Kisel, N.V. Kuleshov, A.G. Petrosyan.</b> Single Crystals of $\text{YAlO}_3:\text{Er}$ for 1.6 $\mu\text{m}$ Spectral Range Lasers.....	328
<b>G.N. Sargsyan, M.A. Evinyan, P.S. Ghukasyan, H.P. Sargsyan.</b> Possibility of a Point Explosion Due to the Presence of UV Radiation and Mercury Vapor in the Reaction Medium for Oxidation of Organic Compounds on the Example of Propane .....	338
<b>M.K. Balyan.</b> Electromagnetic Vector Monochromatic Diffraction Fields and Fields of Charges in Media .....	347
<b>F.V. Gasparyan, V.V. Simonyan, L.F. Gasparyan.</b> Capacitive Immunosensors Based on Structures Electrolyte-Insulator-Semiconductor .....	354
<b>G.Y. Ayvazyan, K.D. Danilchenko, D.L. Kovalenko, A.A. Maevsky, Yu.V. Nikityuk, V.A. Prokhorenko, A.V. Semchenko, V.V. Sidsky, S.A. Khakhomov, V.V. Malyutina-Bronskaya, A.V. Nesterenok.</b> Synthesis, Investigation and Neural Network Modeling of the Properties of Sol–Gel ITO/ZnO and ITO/ZnO:Mg structures.....	366
<b>N.R. Aghamalyan, H.L. Ayvazyan, T.A. Vartanyan, Y.A. Kafadaryan, H.G. Mnatsakanyan, R.K. Hovsepyan, A.R. Poghosyan.</b> Dependence of the Conductivity Mechanism and Dielectric Properties of Zinc Oxide Films on the Degree of Lithium Doping.....	376
<b>H.T. Gyulasaryan.</b> Analysis of the Magnetic Characteristics of Single-Domain Ferromagnetic and Superparamagnetic Nanoparticles in a Ni@C Nanocomposite..	387
<b>E.G. Sharoyan, H.T. Gyulasaryan, A.S. Manukyan.</b> Paramagnetism of Surface Ni Atoms In Ni@C Nanocomposites. “Anomalous” Magnetic Size Effects in Ultrasmall Ni Particles: Manifestations of Surface Magnetic Anisotropy in Squid Magnetometry and in FMR Spectra.....	394
<b>N.H. Amirkhanyan, Y.G. Grigoryan, M.K. Zakaryan, A.S. Kharatyan, H.T. Gyulasaryan, A.B. Harutyunyan.</b> Preparation of the Ferromagnetic Intermetallic Compound $\text{Ni}_3\text{Fe}$ by Solution Combustion Synthesis .....	411
<b>A.A. Kuzanyan, V.R. Nikoghosyan, A.S. Kuzanyan, S.R. Harutyunyan.</b> Signal-to-Noise Ratio of a Thermoelectric Single-Photon Detector with Different Values of the Physical Parameters of the Sensor Material .....	419
<b>A.H. Stepanyan.</b> Bandwidth Increase and Isolation Improvement of Elements in Miniaturized Phased Antenna Array .....	430

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>А.Г. Угуджян.</b> Валидация трехмерной модели выгорания программы PARCS-PATHS для реакторов типа ВВЭР-440 .....	283
<b>А.М. Казарян, А.М. Ишханян, В.М. Редьков.</b> Условно точно решаемый одномерный дираковский потенциал псевдоскалярного взаимодействия .....	293
<b>А.С. Абраамян, А.Г. Мкртчян, Р.Ю. Чилингарян.</b> Генерация излучения на запрещенных переходах в лабораторной акустоплазме .....	304
<b>А.Н. Авагян, А.В. Овсепян, Г.Г. Арутюнян, М.С. Саканян.</b> К кинетической теории образования и роста синтетического алмаза в области термодинамической стабильности в бездиффузионном и диффузионном приближениях ..	310
<b>М.В. Дерзян, К.Л. Ованесян, А.В. Еганин, И.А. Гамбарян, Г.Р. Бадалян, К.Н. Горбаченя, В.Э. Кисель, Н.В. Кулешов, А.Г. Петросян.</b> Монокристаллы YAlO <sub>3</sub> :Er для лазеров спектрального диапазона 1.6 мкм .....	328
<b>Г.Н. Саргсян, М.А. Эвинян, П.С. Гукасян, Г.П. Саркисян.</b> Возможность точечного взрыва вследствие присутствия УФ излучения и паров ртути в реакционной среде окисления органических соединений на примере пропана .....	338
<b>М.К. Балян.</b> Электромагнитные векторные монохроматические дифракционные поля и поля зарядов в средах .....	347
<b>Ф.В. Гаспарян, В.В. Симонян, Л.Ф. Гаспарян.</b> Емкостные иммуносенсоры на основе структур электролит–изолятор–полупроводник .....	354
<b>Г.Е. Айвазян, К.Д. Данильченко, Д.Л. Коваленко, А.А. Маевский, Ю.В. Никитюк, В.А. Прохоренко, А.В. Семченко, В.В. Сидский, С.А. Хахомов.</b> Синтез, исследование и нейросетевое моделирование свойств золь–гель структур ITO/ZnO и ITO/ZnO:Mg .....	366
<b>Н.Р. Агамалиян, О.Л. Айвазян, Т.А. Вартанян, Е.А. Кафадарян, Г.Г. Мнацаканян, Р.К. Овсепян, А.Р. Погосян.</b> Зависимость механизма проводимости и диэлектрических свойств пленок оксида цинка от степени легирования литием .....	376
<b>А.Т. Гюласарян.</b> Анализ магнитных характеристик однодоменных ферромагнитных и суперпарамагнитных наночастиц в нанокомпозите Ni@C .....	387
<b>Э.Г. Шароян, А.Т. Гюласарян, А.С. Манукян.</b> Парамагнетизм поверхностных атомов Ni в нанокомпозитах Ni@C. «Аномальные» магнитные размерные эффекты в ультрамалых частицах Ni. Поверхностная магнитная анизотропия в сквид магнитометрии и в спектрах ФМР .....	394
<b>Н.Г. Амирханян, Е.Г. Григорян, М.К. Закарян, А.С. Харатян, А.Т. Гюласарян, А.Б. Арутюнян.</b> Получение ферромагнитного интерметаллического соединения Ni <sub>3</sub> Fe методом синтеза горением растворов .....	411
<b>А.А. Кузанян, В.Р. Никогосян, А.С. Кузанян, С.Р. Арутюнян.</b> Отношение сигнал/шум термоэлектрического однофотонного детектора с разными значениями физических параметров материала сенсора .....	419
<b>А.Г. Степанян.</b> Увеличение полосы пропускания и улучшение изоляции элементов миниатюризированной фазированной антенной решетки .....	430

Заказ № 1265

Тираж 150. Цена договорная.

Подписано к печати 05.10.2023. Печ. л. 10.0.

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

Известия НАН Армении, Физика, т.58, №3, с.283–292 (2023)

УДК 621.039.51

DOI:10.54503/0002-3035-2023-58.3-283

## ВАЛИДАЦИЯ ТРЕХМЕРНОЙ МОДЕЛИ ВЫГОРАНИЯ ПРОГРАММЫ PARCS-PATHS ДЛЯ РЕАКТОРОВ ТИПА ВВЭР-440

А.Г. УГУДЖЯН

Научно-технический центр ядерной и радиационной безопасности, Ереван, Армения

e-mail: aniugujyan@gmail.com

(Поступила в редакцию 16 мая 2023 г.)

В рамках трехмерной модели исследован процесс выгорания активной зоны реактора ВВЭР-440 с использованием измерений эксплуатационных циклов Армянской АЭС (ААЭС). Результаты моделирования показали, что исследование модели, в которой учитывается только зависимость от температуры теплопроводности топлива PATHS (PARCS Advanced Thermal Hydraulic Solver) приводит к расхождениям с измеренными значениями концентрации бора по мере увеличения времени цикла. Однако, учет зависимости теплопроводности от выгорания значительно улучшил соответствие результатов моделирования PARCS-PATHS (Purdue Advanced Reactor Core Simulator) и измерений. Учет теплоотдачи зазора тепловыделяющего элемента дополнительно улучшил соответствие результатов моделирования и измерений. Для непериферийных топливных кассет относительная разница между предсказанными PARCS-PATHS и измеренными термопарами результатами соответствуют критерию приемлемости ( $\leq 10\%$ ). Для периферийных сборок, которые соприкасаются тремя гранями с отражателем, относительная ошибка превышает критерий приемлемости (15%) на 1–2%.

### 1. Введение

Программа PARCS-PATHS [1] – одно из современных средств моделирования Комиссии по регулированию ядерной безопасности (NRC) США в области физики ядерных реакторов, предназначенных для анализа стационарного топливного цикла с использованием трехмерной макромодели выгорания. Первоначально программа PARCS была разработана для моделирования нейтронно-физических процессов активных зон западных реакторов, имеющих квадратичную симметрию расположения тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ), в отличие от российских реакторов с гексагональной симметрией расположения ТВЭЛ-ов. Для моделирования реакторов типа ВВЭР, PARCS традиционно сочетается с теплогидравлическими кодами одномерной системы, такими как TRACE [2], для учета сильной нейтронно-физической/теплогидравлической обратной связи. Однако для наиболее точных расчетов каждый из 499 параллельных каналов должны моделироваться отдельно, что требует значительных вычислительных затрат. Это особенно связано с тем, что такие коды обычно выполняют нулевой переходный расчет, который неэффективен для установившейся сходимости. С другой стороны, PATHS разработан исключительно для стационарных вычислений и использует несколько упрощений и методов решения для ускорения сходимости при сохранении достаточной точности.

Целью данной работы является валидация программы PARCS-PATHS для анализа топливных циклов Армянской АЭС. В новой версии PATHS [3] были добавлены новые функции, позволяющие учитывать зависящую от выгорания теплопроводность топлива и теплопроводность зазора топлива, а также теплопроводность оболочки топлива для других ТВЭЛ-ов, в частности для топлива ВВЭР.

Для валидации PARCS-PATHS были использованы результаты эксплуатационных измерений 29-го и 30-го топливных циклов ААЭС. Предсказания PARCS-PATHS для критической концентрации борной кислоты в замедлителе и распределения мощности в кассетах были проанализированы в сравнении с результатами измерений ААЭС. При моделировании использовались версии PARCS 3.3.6 [1] и PATHS 1.07 [2]. Сечения нейтрон-ядерных взаимодействий как для топливных и регулирующих кассет, так и для отражателя были рассчитаны с помощью кода HELIOS-2 [4].

## 2. Описание моделей

В модели PARCS использован метод нодального расширения TPEN [1], поскольку он лучше всего подходит для моделирования гексагональной геометрии активной зоны ВВЭР-440. Границные нулевые условия потока применены на границах отражателя как по оси, так и по радиусу. Этот вариант использован, поскольку в модели отражатель моделировался явным образом. Тепло-гидравлическая обратная связь была рассчитана программой PATHS. Далее в модели использовалась опция расчета квазивесной концентрации ксенона и самария.

### 2.1. Активная зона реактора

#### 2.1.1. Модель PARCS

Для 29-го и 30-го топливных циклов ААЭС было использовано топливо с исходным обогащением U-235 3.82% и 1.6% [5, 6]. В загрузке активной зоны содержатся 349 кассет. 37 из них – регулирующие сборки с тепловыделяющими сборками. Только 7 из 37 регулирующих кассет частично находятся в погруженном положении и движутся во время топливных циклов. Подвижные кассеты управления расположены в позициях 1 и 7 (см. рис.1, позиции выделены треугольниками). Остальные кассеты управления полностью выведены из активной зоны – позиции 4, 10, 30, 33 и 50 (см. рис.1, позиции выделены кругами). Загрузка активной зоны для смоделированных топливных циклов моделировалась на основе отчетов [5, 6]. Загрузки активной зоны были переведены в модель радиальной конфигурации для PARCS (см. рис.1).

Активная зона реактора имеет 60-градусную вращательную симметрию. Каждая симметричная часть активной зоны содержит 59 радиальных расчетных нодов.

Общая высота активной зоны реактора составляет 244 см. Активная зона представлена 41-им осевым нодом в активной части топливной кассеты. По одному ноду моделировались нижний и верхний отражатель активной зоны. Основной нодальной единицей в радиальном направлении является шаг топливной сборки. Для моделирования всех 349 топливных и регулирующих сборок, а также внешнего радиального отражателя использовались 27 радиальных шестигранных

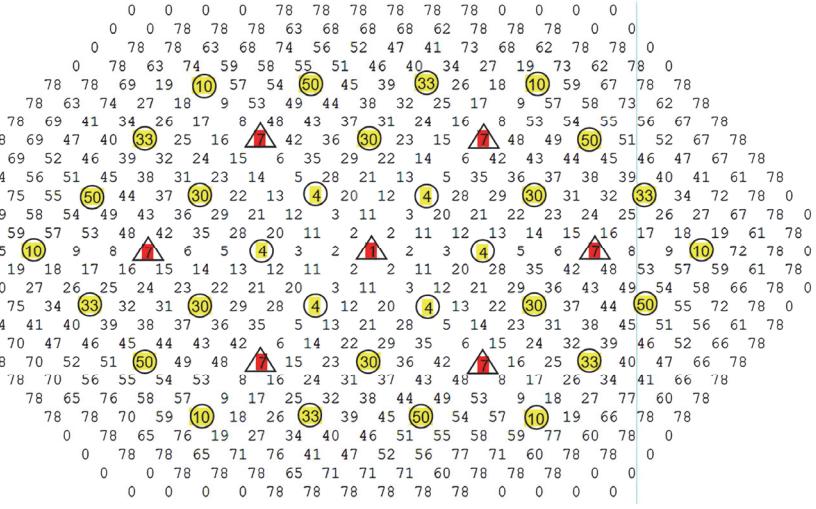


Рис.1. Радиальная конфигурация активной зоны: триуголбники – подвижные кассеты управления, окружности – основные кассеты управления.

колец.

Радиальная конфигурация кассет управления для обоих топливных циклов показана на рис.2. В модели использовались две группы управления.

Группа 1 находится в частично загруженном положении на начало цикла как для 29-го, так и для 30-го топливных циклов и загружается/извлекается по мере продвижения топливного цикла. Группа 2 находится в полностью извлеченном положении, что означает, что поглощающая часть находится вне активной зоны, в то время как тепловыделяющая сборка кассеты управления находится в активной зоне.

Библиотека сечений, используемая в PARCS, была разработана с помощью

```
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 2 0 0 2 0 0 2 0 0 2 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 2 0 0 1 0 0 2 0 0 1 0 0 2 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 2 0 0 2 0 0 2 0 0 2 0 0 2 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
```

Рис.2. Группы управления активной зоной.

программы HELIOS-2. Для преобразования результатов расчетов HELIOS в формат библиотеки PMAXS [7], совместимый с PARCS, использовалась программа GenPMAXS5 [7].

### 2.1.2. Модель PATHS

В программе PATHS использовались вычисления энергии активной зоны реактора от PARCS. Общая скорость потока для всех каналов, входная энталпия активной зоны и давление выхода активной зоны были взяты из [4, 6] и представлены в табл.1.

Табл.1. Параметры активной зоны

Параметр	Значение
Скорость потока, кг/с	8734
Энталпия на входе, кДж/кг	1168.42
Выходное давление, Па	2260000

В PATHS была выбрана шестиугольная геометрия активной зоны. В ней использовалась полная модель активной зоны. Те же радиальные и осевые нодализации использовались в PATHS и PARCS.

В модель PATHS были включены зависящие от температуры и выгорания теплопроводности топлива из [8, 9] работ. Значения теплоотдачи газового зазора, зависящие от выгорания и линейной скорости тепловыделения из [10] также были включены в модель PATHS. В модели использовалась температурно-зависимая теплопроводность для необлученной оболочки ВВЭР из работы [9]. Параметры ТВЭЛ, использованные в модели, представлены в табл.2 [10].

Табл.2. Параметры твэлов ВВЭР-440

Параметр	Значение
Шероховатость стены, м	0.0000018
Шаг ТВЭЛ-а, м	0.0122
Количество ТВЭЛ-ов в ТВС	126
Внешний радиус ТВЭЛ-а, м	0.00455
Радиус топливной таблетки, м	0.0037775
Толщина оболочки, м	0.00063

## 3. Результаты анализа

Оценка PARCS 3.3.6 проводилась путем постепенного увеличения термомеханической сложности модели PATHS для определения термомеханических параметров, наиболее влияющих на точный анализ топливного цикла. Матрица оценки показана в табл.3.

Как видно из рис.3 (29-ый топливный цикл), учет зависимости теплопроводности топлива от выгорания (ORNL/TM-2000/351 [8] и NUREG/IA-0156 [9])

Табл.3. Параметры твэлов ВВЭР-440

Параметр	Исходная модель	Вариант 1	Вариант 2	Вариант 3
Теплопроводность топлива	по умолчанию зависящая только от температуры	зависящая от температуры и выгорания топлива	зависящая от температуры и выгорания топлива	зависящая от температуры и выгорания топлива
Теплоотдача зазора	усредненное значение выгорания и линейного энерговыделения	то же, что в исходной модели	зависящая от выгорания топлива и линейного энерговыделения	зависящая от выгорания топлива и линейного энерговыделения
Теплопроводность оболочки	по умолчанию зависящая от температуры	то же, что в исходной модели	то же, что в исходной модели	необлученной оболочки ВВЭР, зависящая от температуры

позволяет не только существенно улучшить соответствие между результатами, предсказанными PARCS-PATHS, и результатами измерений ААЭС, но также существенно улучшает физическое поведение результатов моделирования PARCS-PATHS. В частности, в исходном решении по мере увеличения времени топливного цикла предсказанные и измеренные критические концентрации бора начинают расходиться, поскольку исходная модель не учитывает тот факт, что из-за увеличения выгорания топлива снижается теплопроводность топлива, что приводит к росту температуры топлива. Рост температуры, в свою очередь, приводит к увеличению поглощения нейтронов в топливе из-за Доплер-эффекта, что приводит к более низким значениям количества борной кислоты, необходимой для поддержания реактора в критическом состоянии.

Кроме того, на рис.3 показано, что прогнозы PARCS-PATHS с использованием данных о теплопроводности топлива из ORNL/TM-2000/351 и NUREG/IA-0156 практически идентичны. В целом, для той же температуры и величины выгорания теплопроводность топлива в NUREG/IA-0156 немного выше, чем

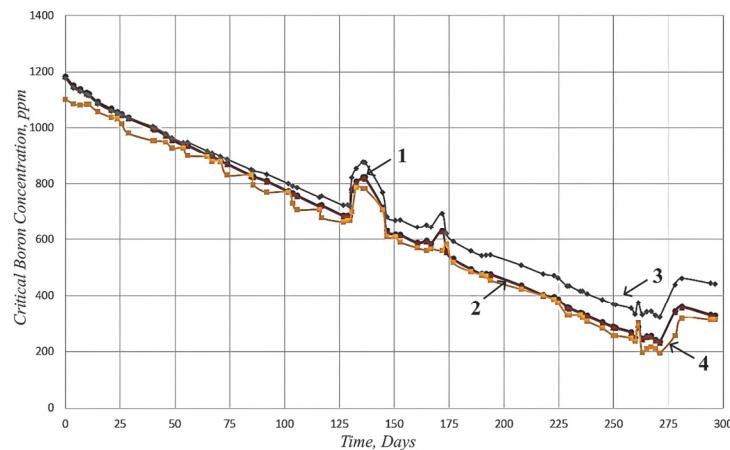


Рис.3. Предсказанная и измеренная критическая концентрация бора для 29-го топливного цикла (учитывая зависимость теплопроводности топлива от выгорания): 1 – NUREG, 2 – ORNL, 3 – Rrf, 4 – Измерение.

соответствующие значения в отчете ORNL. Вот почему по данным NUREG/IA-0156 температура топлива несколько ниже, а критическая концентрация бора несколько выше (около 4 ppm). Отчет ORNL [8] содержит данные о проводимости топлива для большего количества точек выгорания и температуры, чем NUREG [9], поэтому он был использован при дальнейшем анализе топливных циклов.

На рис.4 и рис.5 показаны спрогнозированные и измеренные кривые снижения концентрации борной кислоты для 29-го и 30-го топливных циклов с учетом зависимости теплоотдачи газового зазора ТВЭЛ-а от выгорания топлива и линейного энерговыделения (LHGR).

В модели из ООБ ААЭС [10] использовались два разных набора данных о теплоотдаче газового зазора ТВЭЛ, что привело к максимальной и минимальной величине теплоотдачи зазора. В ООБ ААЭС теплоотдача зазора была рассчитана

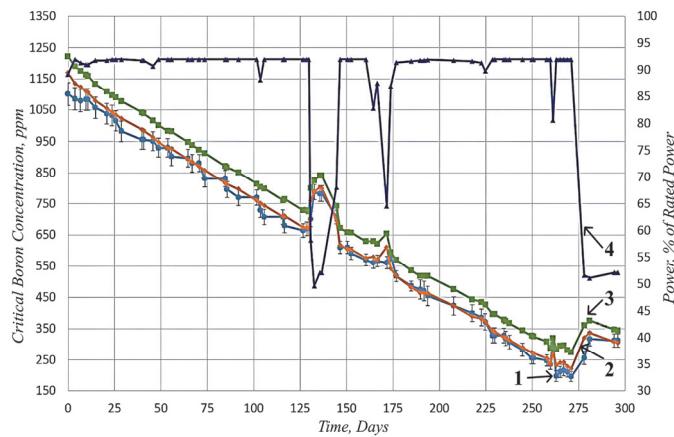


Рис.4. Предсказанные и измеренные значения критической концентрации бора для 29-го топливного цикла (учтена зависимость теплопроводности топлива и теплоотдачи зазора от выгорания), 1 – Мощность, 2 – Макс, 3 – Мин, 4 – Измерение.

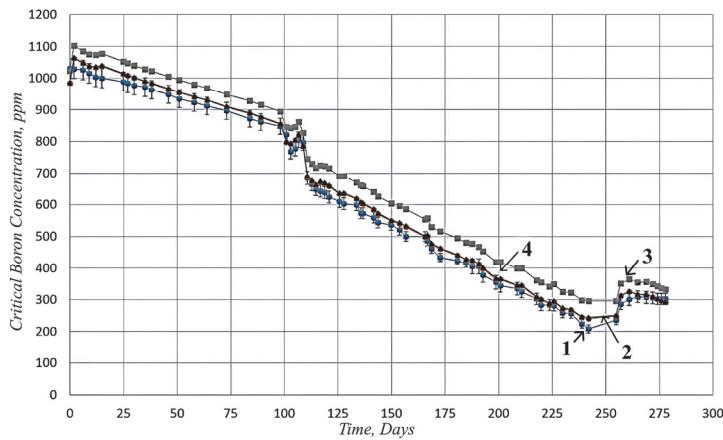


Рис.5. Предсказанная и измеренная критическая концентрация бора для 30-го топливного цикла (учитывается зависимость теплоотдачи зазора и проводимости топлива от выгорания): 1 – Измерение, 2 – Мин, 3 – Макс, 4 – Мин-ВВЭР-Оболочка.

для двух противоположных случаев, чтобы проверить различные критерии безопасности, когда необходимо максимально передавать энергию наружу из топлива или удерживать ее внутри.

Таким образом, два случая включают ТВЭЛы с минимальной и максимальной шириной зазора. В случае минимальной ширины зазора (максимальной теплоотдачи зазора) зазор начинает закрываться при относительно небольших выгораниях (около 20 МВт сутки/кгУ), поэтому возникает скачок проводимости зазора, а затем дальнейшее снижение его теплоотдачи. В случае максимальной ширины зазора (минимальной проводимости зазора) зазор закрывается при более высоких выгораниях (около 40 МВт сутки/кгУ). Таким образом, это приводит не только к существенным количественным (в некоторых случаях даже по порядку величины), но и к качественным различиям (см. рис. 6 для некоторых значений линейного энерговыделения).

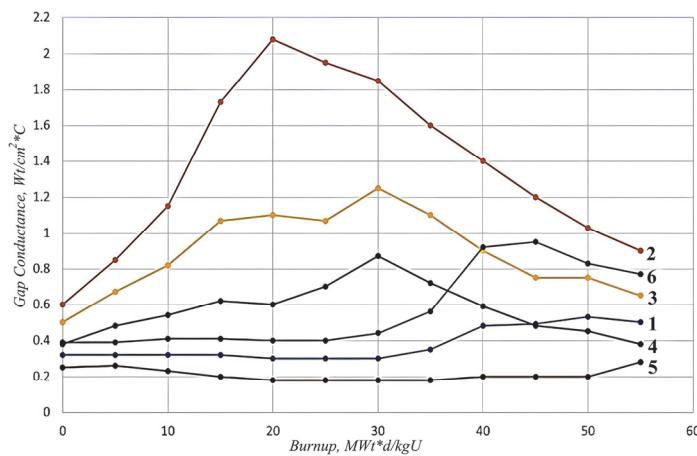


Рис.6. Зависимость минимальной и максимальной проводимости зазора от выгорания топлива и среднего линейного тепловыделения. 1 – 20 кВт/м-Мин, 2 – 30 кВт/м, 3 – 20 кВт/м, 4 – 5 кВт/м, 5 – 5 кВт/м-Мин, 6 – 30 кВт/м-Мин.

Рис.4 и 5 показывают, что в большинстве временных интервалов предсказанные данные с минимальной теплоотдачей зазора находятся в пределах погрешности измерения концентрации борной кислоты. Кроме того, рис.5 показывает, что использование специфической для топлива ВВЭР проводимости необлученной оболочки ТВЭЛ оказывает влияние на критическую концентрацию бора в незначительной степени.

Как видно из рис.7 и 8, для всего 30-го цикла и большинства временных интервалов 29-го цикла разница между предсказанными и измеренными концентрациями бора находится в пределах допустимых критериев  $\pm 50$  ppm [11].

Только для 4-х временных точек 29-го топливного цикла различия незначительно превышают лимит на 14 ppm. В 3-х из 4-х временных точек происходят значительные изменения мощности реактора (снижение мощности с 92% до 50–60%) и, следовательно, требуются существенные перемещения управляющих кассет. В рассматриваемом варианте PARCS-PATHS моделирование движения топливных нодов не совсем корректно, так что это наиболее вероятная причина наблюдаемых различий. В PARCS-е в настоящее время невозможно заменить

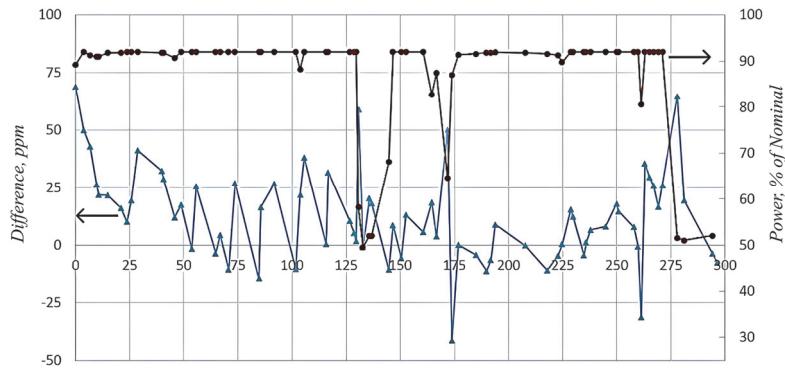


Рис.7. Разница между измеренной и прогнозируемой концентрацией бора для 29-го топливного цикла.

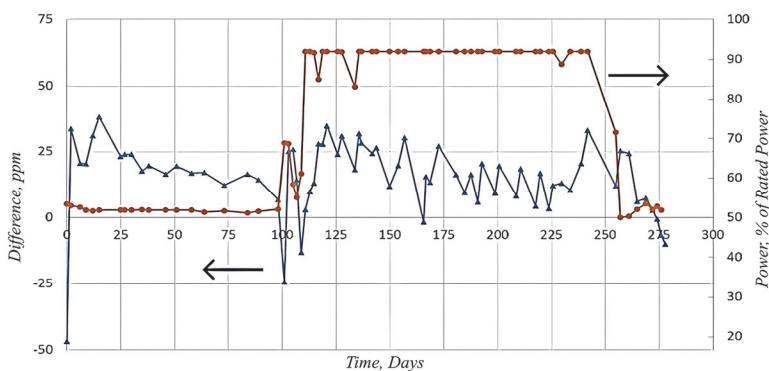


Рис.8. Разница между измеренной и прогнозируемой концентрацией бора для 30-го топливного цикла.

топливный нод другим топливным нодом – только нод поглотителя с топливным нодом и наоборот. Следовательно, невозможно смоделировать движение вверх/вниз нодов тепловыделяющей сборки при извлечении/ввода кассеты управления в активную зону. Наиболее важным случаем является невозможность моделирования по высоте активной зоны движения хвостовой части нодов тепловыделяющей сборки, которые в основном находятся вне активной зоны и имеют значительно меньшие глубины выгорания по сравнению с расположенным в активной зоне реактора. Чтобы обойти этот недостаток моделирования, хвостовая часть топливных нодов моделируется в верхней части активной зоны, «заполненной» управляющими нодами. В случае извлечения управляющей кассеты, контролируемые ноды меняются на ноды хвостовой части. Этот подход имеет два недостатка: 1) топливные ноды хвостовой части тепловыделяющей сборки вместо того, чтобы вставляться в нижнюю часть активной зоны реактора, вставляются в осевом положении нода управления; 2) перемещение нодов топлива, которые находились в активной зоне, игнорируется. В настоящее время, с Мичиганским университетом продолжается работа по созданию правильной модели движения топливных нодов тепловыделяющей сборки.

У PARCS-PATHS есть также проблема с начальной концентрацией бора. Причина может заключаться в том, что в модели при  $t = 0$  задается равновесная концентрация Xe, Sm, в то время как в реальности для достижения равновесных

концентраций требуется некоторое время. Кроме того, Sm из предыдущего цикла игнорируется при выборе равновесного варианта. В ожидаемой версии PARCS предполагается возможность моделирования для получения равновесных концентраций Xe, Sm в качестве переходного процесса с возможностью учета концентраций Sm из предыдущего цикла.

Для оценки локальных параметров активной зоны анализируется по кассетное распределение мощности в несколько моментов времени 29-го и 30-го топливных циклов по результатам измерений термопарами активной зоны реактора ААЭС. Термопары на выходе из активной зоны расположены непосредственно над отдельными топливными кассетами. По результатам измерения температуры на входе и выходе рассчитывается мощность по сборке. Погрешность измерения температуры охлаждающей жидкости термопарами составляет  $2.5^{\circ}\text{C}$ , что приводит к погрешности 1% для интересующего нас температурного диапазона.

Результаты сравнительного анализа показывают хорошее соответствие между измеренным и прогнозируемым распределением мощности кассет. В частности, для не периферийных топливных кассет относительная погрешность в большинстве случаев составляет 5% и для всех сборок удовлетворяет критерию приемлемости 10% [11].

Для большинства периферийных топливных сборок относительная погрешность соответствует критерию приемлемости  $\leq 15\%$  [11]. В нескольких периферийных позициях активной зоны (59, 56, 41, 19) наблюдались относительные ошибки до 17%. Это топливные кассеты, которые соприкасаются с отражателем 3-мя гранями, в то время как другие кассеты имеют 1–2 грани соприкосновения. Также следует отметить, что из-за малых значений относительных мощностей в этих позициях даже очень небольшие изменения абсолютного значения могут вызвать большие относительные различия. Таким образом, модель отражателя активной зоны реактора ААЭС в этих позициях должна быть пересмотрена и уточнена.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Трехмерная модель выгорания топлива PARCS–PATHS была валидирована для анализа топливных циклов реактора ВВЭР-440 на основе эксплуатационных данных двух последовательных 29-го и 30-го топливных циклов ААЭС. Прогнозы PARCS–PATHS для интегрального параметра активной зоны и критической концентрации бора находятся в пределах погрешности измерения. В большинстве случаев разница между прогнозируемыми и измеренными критическими концентрациями бора составляет 50 ppm. Использование специфической для ВВЭР теплопроводности необлученной оболочки не оказывает значительного влияния на величину критической концентрации борной кислоты.

Предсказанные локальные параметры активной зоны также хорошо согласуются с результатами измерений термопарами. Для большинства не периферийных сборок относительная ошибка между прогнозируемыми и измеренными значениями PARCS–PATHS составляет 5%, и для всех сборок соблюдается критерий приемлемости в 10%. Для периферийных топливных сборок, имеющих 3 грани соприкосновения с отражателем, наблюдается разница до 17%, что значительно выше критерия приемлемости в 15%. Для остальных периферийных топливных сборок соблюдается критерий приемлемости в 15%.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **T. Downar, A. Ward V. Seker Y. Xu, N. Hudson.** PARCS 3.3.6 Release: Theory Manual, University of Michigan, 2021.
2. **F. Odar et al.,** TRACE/RELAP Advanced Computational Engine (TRACE) V5.0 User Manual, U.S. Nuclear Regulatory Commission, 2009.
3. **A. Wysocki, Y. Xu, B. Collins, A. Manera, T. Downar, N. Hudson.** PATHS, PARCS Advanced Thermal Hydraulic Solver 1.06, University of Michigan, 2021.
4. **T. Simeonov, C. Wemple.** HELIOS-2 Methods: Studsvik-Scandpower, Hanasaari (Espoo), Finland 2010.
5. ANPP 29th Fuel Cycle Neutronics Analysis Report, ANPP, Metsamor, 2017.
6. ANPP 30th Fuel Cycle Neutronics Analysis Report, ANPP, Metsamor, 2018.
7. **A. Ward Y. Xu T. Downar,** GenPMAXS – v6.3.1 Release: Code for Generating the PARCS Cross Section Interface File PMAXS, University of Michigan, 2021.
8. **S. Popov, J. Carabajo, V. Ivanov, G. Yoder,** Thermophysical Properties of MOX and UO<sub>2</sub> Fuels Including the Effects of Irradiation, ORNL, ORNL/TM-2000/351, 2000.
9. **L. Yegorova et al.,** Data Base on the Behavior of High Burnup Fuel Rods with Zr-1%Nb Cladding and U0 2 Fuel (VVER Type) under Reactivity Accident Conditions, NRC, NUREG/IA-0156, vol. 2, Washington, DC 20555-0001,1999.
10. ANPP Safety Analysis Report, ANPP, Metsamor, 2020.
11. Nomenclature of Operational Neutron-Physics Calculations and Experiments for VVER-440 Fuel Loads, Guidline RD EO 0500-03, 2003.

## VALIDATION OF THE 3D BURNUP MODEL OF PARCS-PATHS CODE FOR WWER-440 REACTORS

A.G. UGUJYAN

The three-dimensional burnup model of the WWER-440 reactor core was studied using operational cycle measurements from the Armenian Nuclear Power Plant (ANPP). The simulation results showed that using fuel thermal conductivity dependent solely on temperature (PATHS) led to discrepancies with the measured boron concentration values as the cycle progressed. However, incorporating the dependence of thermal conductivity on burnup significantly improved the agreement between the PARCS-PATHS simulation results and the measurements. Additionally, considering the heat transfer of the fuel assembly gap further enhanced the correspondence between the simulation results and measurements. For non-peripheral fuel assemblies, the relative difference between the predicted PARCS-PATHS results and the measured thermal parameters met the acceptability criterion ( $\leq 10\%$ ). For peripheral assemblies that have three faces in contact with the reflector, the relative error exceeded the acceptability criterion (15%) by 1–2%.

Известия НАН Армении, Физика, т.58, №3, с.293–303 (2023)

УДК 539.17

DOI:10.54503/0002-3035-2023-58.3-293

## УСЛОВНО ТОЧНО РЕШАЕМЫЙ ОДНОМЕРНЫЙ ДИРАКОВСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ПСЕВДОСКАЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

А.М. КАЗАРЯН<sup>1</sup>, А.М. ИШХАНЯН<sup>1\*</sup>, В.М. РЕДЬКОВ<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Институт физики НАН Беларуси, Беларусь

\*e-mail: aishkhanyan@gmail.com

(Поступила в редакцию 20 июня 2023 г.)

Мы исследуем аналитически решаемый потенциал псевдоскалярного взаимодействия для одномерного стационарного уравнения Дирака, состоящего из степенных членов, пропорциональных  $x^{-1}$ ,  $x^{-1/3}$  и  $x^{1/3}$ . Этот потенциал классифицируется как условно точно решаемый из-за фиксированного значения коэффициента первого члена. Мы представляем общее решение уравнения Дирака в терминах функций Эрмита с нецелочисленными индексами, которые отличаются от обычных полиномов Эрмита с целочисленными индексами. Мы анализируем энергетический спектр связанных состояний и собственные функции и сравниваем результаты со случаем без члена  $x^{-1/3}$ .

### 1. Введение

В настоящей работе изучаются особенности, вносимые потенциалом *псевдоскалярного взаимодействия*, который входит в одномерное стационарное уравнение Дирака [1, 2] как произведение второй матрицы Паули  $\sigma_2$  и некоторой функции  $W(x)$ . Конкретный потенциал, который мы исследуем, состоит из степенных слагаемых, пропорциональных  $x^{-1}$  и  $x^{-1/3}$ , и члена  $W_2 x^{1/3}$  с положительным коэффициентом  $W_2$ . Это – запирающий потенциал, который имеет слабо сингулярное поведение в начале координат. Этот потенциал порождает релятивистские эффекты, которые заметно влияют на динамику системы, обеспечивая благодатную почву для изучения релятивистского поведения частиц в низкоразмерных пространствах [2–9]. В частности, как показано в [10], тип сингулярности, а также псевдоскалярный характер взаимодействия могут внести интересную сложность в описание энергетического спектра связанных состояний, если рассматривать всю  $x$ -ось.

Рассматриваемый потенциал относится к классу *условно точно решаемых* потенциалов [11–14], поскольку коэффициент члена, пропорционального  $x^{-1}$  не является варьируемым, а принимает определенное значение. Заметим, что это ограничение наложено с целью достижения аналитической разрешимости одномерного стационарного уравнения Дирака в терминах известных специальных

функций гипергеометрического класса – функций Эрмита (при произвольном коэффициенте задача может быть решена в терминах биконфлюэнтных функций Гойна [15, 16], см. [17, 18]). Аналитическая разрешимость обеспечивает подходящую базу для всестороннего понимания поведения частиц в условиях запирания. Применяя различные математические методы, такие как функции Эрмита с нецелочисленными индексами или другие подходящие инструменты, мы получаем представление о волновых функциях и уровнях энергии частиц под влиянием псевдоскалярного потенциала. Общее решение задачи и анализ энергетического спектра связанных состояний и соответствующих собственных функций проливают свет на сложную природу явления запирания и дают полезную информацию о поведении частиц в таких условиях.

Приложения одномерного уравнения Дирака с псевдоскалярным потенциалом охватывают различные области физики. В физике конденсированного состояния эта концепция находит применения при изучении низкоразмерных систем, таких как графен, полупроводниковые наноструктуры или топологические изоляторы, где релятивистские эффекты и запирание играют решающую роль [5, 19, 20]. Более того, в физике высоких энергий исследование этой теории способствует пониманию поведения частиц в сильных гравитационных полях или экзотических конфигурациях материи, а также в низкоразмерных пространствах [2, 3].

## 2. Потенциал

Мы рассматриваем следующий потенциал псевдоскалярного взаимодействия:

$$W = \frac{c\hbar/6}{x} + \frac{W_1}{x^{1/3}} + W_2 x^{1/3}, \quad (1)$$

где  $W_1, W_2$  – реальные константы, для одномерного уравнения Дирака

$$E\sigma_0\psi = \left( -ic\hbar\sigma_1 \frac{d}{dx} + W(x)\sigma_2 + mc^2\sigma_3 \right) \psi, \quad (2)$$

где  $E$  – энергия и  $m$  – масса покоя частицы со спином  $1/2$ ,  $\psi$  – двухкомпонентная спинорная волновая функция:  $\psi = (\psi_1, \psi_2)^T$ ,  $c$  – скорость света,  $\hbar$  – приведенная постоянная Планка,  $\sigma_0$  – единичная матрица и  $\sigma_{1,2,3}$  – матрицы Паули:

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (3)$$

Заметим, что потенциал (1) является обобщением потенциала

$$W = \frac{c\hbar/6}{x} + W_2 x^{1/3}, \quad (4)$$

который недавно обсуждался в [10]. Для положительного  $W_2$ , этот потенциал поддерживает бесконечное количество связанных состояний. Однако в работе [10] было обнаружено существенное различие между дираковским и шрёдингеровским поведениями частицы в поле этого потенциала. Наш потенциал (1) включает дополнительный член, пропорциональный  $x^{-1/3}$ , и основная цель данного исследования – обсудить влияние этого компонента на вышеупомянутую

разницу. Заметим, что при положительном  $W_2$  потенциал (1) образует потенциальную яму, независимо от силы этого члена, определяемой значением параметра  $W_1$  (см. форму потенциала для  $x > 0$  на рисунке 1). Более того, понятно, что влияние этого члена на поведение потенциала проявляется главным образом вблизи начала координат. Поскольку в этой точке потенциал сингулярен, можно ожидать, что влияние введенного нами дополнительного члена будет особенно заметно на низколежащих энергетических уровнях. Уравнение (2) определяет систему двух связанных дифференциальных уравнений первого порядка, которую можно свести к одному дифференциальному уравнению второго порядка для одной из компонент волновой функции,  $\psi_1$  или  $\psi_2$ . Например, положив

$$\psi_2 = \frac{iW\psi_1 - i\hbar\psi'_1}{E + mc^2}, \quad (5)$$

где штрих обозначает дифференцирование, уравнение для  $\psi_1$  имеет вид

$$\frac{d^2\psi_1}{dx^2} + \frac{E^2 - m^2c^4 - c\hbar W' - W^2}{c^2\hbar^2} \psi_1 = 0. \quad (6)$$

Это – уравнение типа Шрёдингера:

$$\frac{d^2\psi_1}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E_S - U_1(x)) \psi_1 = 0, \quad (7)$$

для частицы с массой  $m$  и с энергией

$$E_S = \frac{E^2 - m^2c^4}{2mc^2} \quad (8)$$

с эффективным потенциалом

$$U_1 = \frac{W^2 + c\hbar W'}{2mc^2}. \quad (9)$$

Аналогичным образом, положив (ср. с (5))

$$\psi_1 = -\frac{iW\psi_2 + i\hbar\psi'_2}{E - mc^2}, \quad (10)$$

мы приходим к следующему эффективному уравнению типа Шрёдингера:

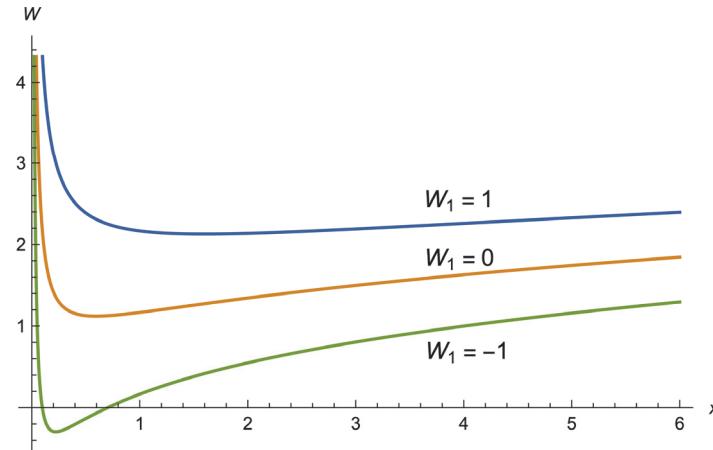


Рис.1. Потенциал (1) на положительной полуоси  $x > 0$  ( $c = \hbar = 1$ ,  $W_2 = 1$ ).

$$\frac{d^2\psi_2}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E_S - U_2(x)) \psi_2 = 0, \quad (11)$$

с той же эффективной энергией  $E_S$  и эффективным потенциалом

$$U_2 = \frac{W^2 - c\hbar W'}{2mc^2}. \quad (12)$$

Сравнивая этот потенциал с (9), мы видим, что  $U_1(x)$  и  $U_2(x)$  не тождественны. Они различаются знаком слагаемого, пропорционального  $W'$ . Это различие обуславливает несколько особенностей. Чтобы обсудить этот аспект более подробно, ниже представлены явные формы двух потенциалов при  $x > 0$ :

$$U_1 = -\frac{5\hbar^2}{72mx^2} + \frac{W_1^2 + 2c\hbar W_2 / 3}{2mc^2 x^{2/3}} + \frac{W_1 W_2}{mc^2} + \frac{W_2^2}{2mc^2} x^{2/3}, \quad (13)$$

$$U_2 = \frac{7\hbar^2}{72mx^2} + \frac{\hbar W_1}{3mcx^{4/3}} + \frac{W_1^2}{2mc^2 x^{2/3}} + \frac{W_1 W_2}{mc^2} + \frac{W_2^2}{2mc^2} x^{2/3}. \quad (14)$$

Прежде всего отметим, что в окрестности начала координат первый потенциал является *притягивающим*, а второй – *отталкивающим* (см. рисунок 2). Далее, рассматривая структуру этих потенциалов, отметим, что второй потенциал имеет дополнительный тип функциональной зависимости от  $x$ , а именно слагаемое, пропорциональное  $x^{-4/3}$ . Так как этот член пропорционален  $W_1$ , то в зависимости от знака этого параметра он может как увеличивать, так и уменьшать отталкивание потенциала вблизи сингулярности в начале координат. Следовательно, в случае частицы, находящейся под действием потенциала  $U_2$  и подчиняющейся уравнению Шрёдингера (11), ожидается, что этот член может добавить новые особенности в энергетический спектр связанных состояний. Кроме того, напомним, что в контексте уравнения Дирака решения уравнений типа Шрёдингера (7) и (11), а именно функции  $\psi_1$  и  $\psi_2$  – не являются независимыми; скорее, они связаны между собой соотношениями (5) или (10). Следовательно, эти соотношения также будут влиять на дираковский спектр.

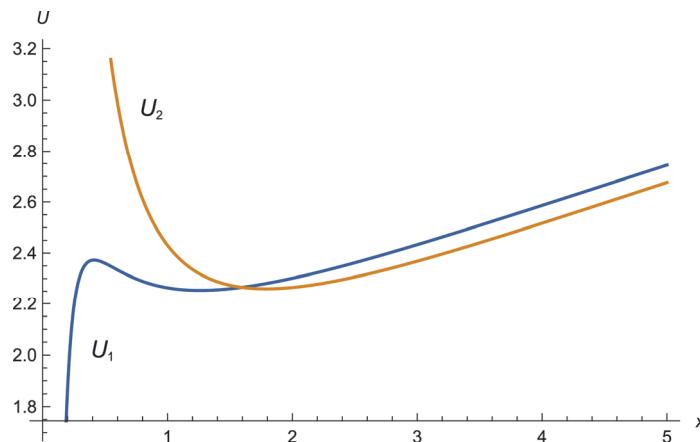


Рис.2. Эффективные шрёдингеровские потенциалы  $U_1$  и  $U_2$  ( $m = c = \hbar = 1$ ,  $W_1 = W_2 = 1$ ).

Еще одно наблюдение заключается в следующем: при ближайшем рассмотрении выясняется, что первый потенциал представляет собой частный случай первого потенциала Стиллинджера (см. уравнение (2.17) в [11]):

$$V_{S1} = -\frac{5\hbar^2}{72mx^2} + \frac{V_1}{x^{2/3}} + V_0 + V_2 x^{2/3}, \quad (15)$$

где  $V_{0,1,2}$  могут быть произвольными постоянными. Тем временем, второй потенциал представляет собой частный случай второго потенциала Экстона (см. уравнение (22) в [12]):

$$V_{E2} = \frac{7\hbar^2}{72mx^2} + \frac{V_1}{x^{4/3}} + \frac{9mV_1^2}{2\hbar^2 x^{2/3}} + V_0 + V_2 x^{2/3}. \quad (12)$$

Стоит отметить, что потенциалы Стиллинджера и Экстона являются частными случаями более общего пятипараметрического потенциала, принадлежащего биконфлюэнтному классу Гойна [17], который первоначально был введен Лемье и Бозе [18] (см. также [21]):

$$V(x) = \frac{V_0}{x^2} + \frac{V_1}{x^{4/3}} + \frac{V_2}{x^{2/3}} + V_3 + V_4 x^{2/3}. \quad (17)$$

Хотя в общем случае решение уравнения Шрёдингера для этого потенциала записывается с помощью биконфлюэнтных функций Гойна [15, 16], которые являются специальными функциями нового поколения, оказывается, что как для потенциала Стиллинджера, так и для потенциала Экстона решение может быть выражено через функции гипергеометрического класса. В данной работе мы используем решения, записанные с помощью функций Эрмита нецелого индекса [23], которые являются обобщением полиномов Эрмита [24]. Эти решения удобно получить обрыванием разложений биконфлюэнтных функций Гойна по функциям Эрмита [17].

### 3. Решение и связанные состояния

Решения уравнения Шрёдингера для потенциалов Стиллинджера и Экстона (15) и (16) обсуждались различными авторами (см., например, [10–12, 25–28]). Для наших целей удобно воспользоваться решением  $\psi_1(x)$  уравнения (7) для первого потенциала Стиллинджера (15), которое можно представить следующим образом:

$$\psi_1(x) = x^{1/6} e^{a-(z-A)^2/2} \left( C_1 H_{a-1}(z-A) + C_2 {}_1F_1\left(\frac{1-a}{2}, \frac{1}{2}, (z-A)^2\right) \right), \quad (18)$$

где  $C_{1,2}$  – произвольные константы, а  $H_{a-1}$  и  ${}_1F_1$  – функции Эрмита [23] и Куммера [22] соответственно, и  $z = z(x)$  определяет преобразование координат:

$$z = \sqrt{\frac{3W_2}{2c\hbar}} x^{2/3}. \quad (19)$$

Параметры  $a$  и  $A$  задаются по формулам

$$a = \frac{3(E^2 - m^2 c^4)(E^2 - 4W_1 W_2 - m^2 c^4)}{16c\hbar W_2^3}, \quad A = \sqrt{\frac{3(E^2 - 2W_1 W_2 - m^2 c^4)^2}{8c\hbar W_2^3}}. \quad (20)$$

Напомним, что вторая компонента  $\psi_2(x)$  спинора Дирака задается уравнением (5). Можно легко проверить, что каждое из двух независимых фундаментальных решений, составляющих эту компоненту, является произведением элементарной функции и неприводимой линейной комбинации двух функций Эрмита или Куммера.

Заметим, что при  $W_1 = 0$  мы имеем  $A = \sqrt{2a}$ , что воспроизводит решение, примененное в [10]. Для ненулевого значения  $W_1$ , при обсуждении возможных связанных состояний мы сначала проверяем, что  $\psi_1(x)$  обращается в нуль при  $x \rightarrow +\infty$  только если  $C_2 = 0$ . Таким образом, для связанных состояний волновая функция имеет вид

$$\psi_1 = C_1 x^{1/6} e^{a-(z-A)^2/2} H_{a-1}(z-A). \quad (21)$$

Как показано в [10], поучительно рассмотреть поведение этой функции при приближении к началу координат. Имеем

$$\psi_1 = C_1 e^{a-A^2/2} (A_1 x^{1/6} + B_1 x^{5/6} + O(x^{3/2})), \quad (22)$$

где

$$A_1 = H_{a-1}(-A), \quad B_1 = -\sqrt{\frac{3W_2}{2c\hbar}} (H_a(-A) + AH_{a-1}(-A)). \quad (23)$$

Следует отметить, что константы  $A_1$  и  $B_1$  одновременно не обращаются в ноль при любых допустимых значениях параметров потенциалов.

Заметим, что формулы (21)–(23) очень похожи на рассмотренные в [10], с той лишь разницей, что везде параметр  $\sqrt{2a}$  заменен параметром  $A$ . Однако ситуация меняется, когда мы изучаем поведение  $\psi_2$ . Действительно, структура уравнения (5) указывает, что в разложение  $\psi_2(x)$  в окрестности начала координат должны входить члены, пропорциональные  $x^{-1/6}$ ,  $x^{1/2}$ ,  $x^{7/6}$  и т.д. Особенностью случая с  $W_1 = 0$ , обсуждаемого в [10], является то, что коэффициент при члене  $x^{1/2}$  равен нулю. Однако в нашем случае этот коэффициент отличен от нуля, и мы получаем

$$\psi_2 = i \frac{C_1 e^{a-A^2/2}}{E + mc^2} \left( \frac{A_2}{x^{1/6}} + B_2 x^{1/2} + O(x^{7/6}) \right), \quad (24)$$

$$A_2 = -\frac{2c\hbar}{3} B_1 + W_1 A_1, \quad B_2 = W_2 (2a - A^2) A_1 + W_1 B_1. \quad (25)$$

Как видим, для ненулевого  $A_2$  волновая функция  $\psi_2(x)$  имеет сингулярность в начале координат. Однако фундаментальное требование квантовой механики состоит в том, что волновая функция везде должна быть конечна. Это означает, что  $A_2$  должен быть равен нулю. Это требование задает точное уравнение на собственные значения для энергетического спектра связанных состояний.

В явном виде это уравнение можно записать как

$$F = H_a(-A) + \left( A + \frac{\sqrt{3}W_1}{\sqrt{2c\hbar W_2}} \right) H_{a-1}(-A) = 0. \quad (26)$$

Для  $W_1 = 0$ , который гарантирует, что  $A = \sqrt{2a}$ , мы получаем такой же результат как в [10]. Как показано там, довольно точное приближение для этого случая записывается следующим образом:

$$E_n \approx \pm \sqrt{m^2 c^4 + W_2^{3/2} \sqrt{\frac{16c\hbar}{3} \left( n - \frac{1}{6} \right)}}. \quad (27)$$

Эта формула показывает, что индекс Маслова [29] в данном случае равен  $-1/6$ , в отличие от случая Шрёдингера, для которого этот индекс равен  $+1/6$ , как можно установить исходя из полуклассических соображений [30, 31].

Чтобы обсудить случай ненулевого значения  $W_1$ , необходимо изучить связь между индексом и аргументом вовлеченных функций Эрмита. Эта связь определяется значениями параметров  $a$  и  $-A$ . Эти параметры как функции от  $W_1$  изображены на рисунке 3. Как видно, для  $W_1 \approx 0$  мы имеем  $A \approx \sqrt{2a}$ , а для ненулевых значений  $W_1$ ,  $A$  всегда больше, чем  $\sqrt{2a}$ . Это можно выявить аналитически, заметив, что при положительном  $W_2$  мы имеем

$$A^2 - 2a = \frac{3W_1^2}{2c\hbar W_2} > 0. \quad (28)$$

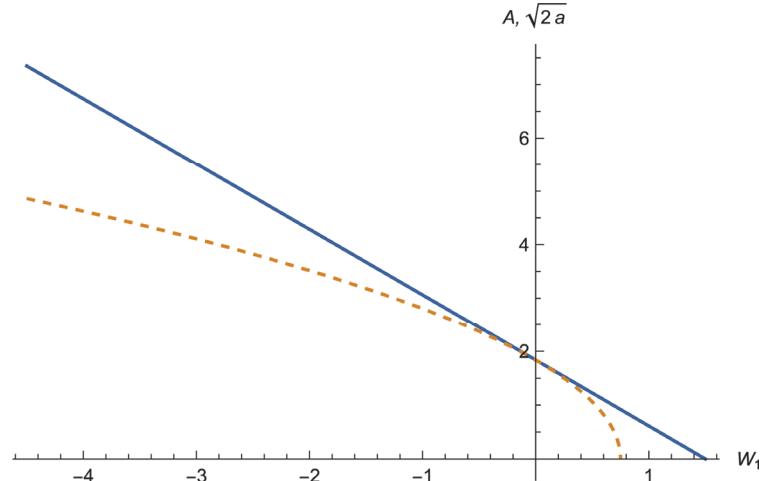


Рис.3. Параметры  $A$  (сплошная линия) и  $\sqrt{2a}$  (пунктирная линия) в зависимости от  $W_1$ .  $E = 2$ ,  $m = c = \hbar = W_2 = 1$ .

Кроме того, заметим, что когда  $E$  стремится к бесконечности,  $A$  приближается к  $\sqrt{2a}$  при любом значении  $W_1$  (рис.4). Следовательно, для высоколежащих уровней можно применить приближение функции Эрмита для левой переходной области  $-A \approx -\sqrt{2a}$  функциями Эйри [24]. Получается следующее приближение

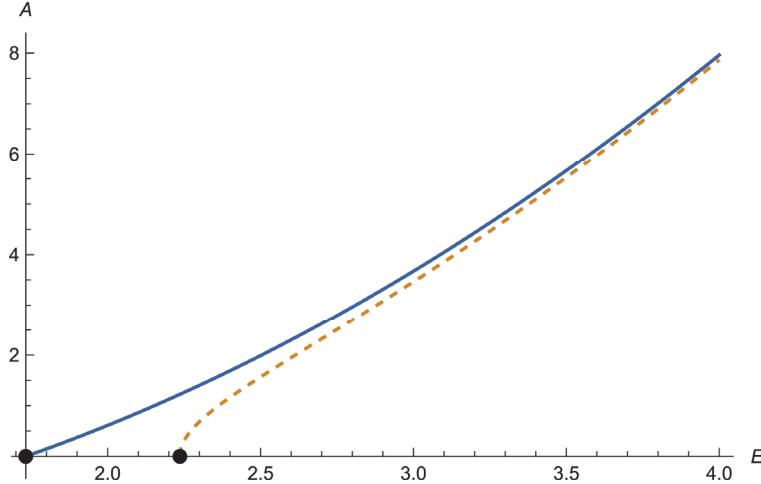


Рис.4. Параметры  $A$  (сплошная линия) и  $\sqrt{2a}$  (пунктирная линия) как функции от энергии. Заполненные кружки обозначают точки  $\sqrt{2W_1W_2 + m^2c^4}$  и  $\sqrt{4W_1W_2 + m^2c^4}$ .  $m = c = \hbar = W_1 = W_2 = 1$ .

уравнения (26) для собственных значений энергии через элементарные функции:

$$F \approx f(a) \sin(\pi(a - \gamma_M)) = 0, \quad (29)$$

где  $f(a)$  – фактор, который нигде не обращается в нуль и

$$\gamma_M = -\frac{1}{\pi} \tan^{-1} \left( \frac{Ai(u_1) - \sqrt[12]{\frac{2a+1}{2a-1}} \frac{A+s}{\sqrt{2a}} Ai(u_2)}{Bi(u_1) - \sqrt[12]{\frac{2a+1}{2a-1}} \frac{A+s}{\sqrt{2a}} Bi(u_2)} \right), \quad (30)$$

где

$$u_{1,2} = 2^{1/3} (2a \pm 1)^{1/6} (A - \sqrt{2a \pm 1}), \quad s = \frac{\sqrt{3}W_1}{\sqrt{2c\hbar}W_2}. \quad (31)$$

Зависимость  $\gamma_M$  от энергии показана на рисунке 5. Как видно, это монотонная функция, изменяющаяся в интервале  $(-1/6, 0)$ . Когда энергия стремится к бесконечности, она приближается к значению  $\gamma_M = -1/6$ . Следовательно, для высоколежащих уровней имеем приближенное уравнение спектра  $a \approx n - 1/6$ . Решая это уравнение относительно  $E$ , получаем (ср. с (27))

$$E_n \approx \pm \sqrt{m^2c^4 + 2W_1W_2 + 2W_2 \sqrt{W_1^2 + \frac{4c\hbar W_2}{3} \left( n - \frac{1}{6} \right)}}. \quad (32)$$

Эта формула указывает на то, что индекс Маслова остается неизменным по сравнению со случаем без потенциального члена  $W_1x^{-1/3}$ . Отметим, что данная функциональная форма энергетического спектра применима и для низколежащих уровней. Однако для этих уровней необходимо использовать меньшее значение  $|\gamma_M|$ . Поскольку величина необходимого уменьшения величины  $|\gamma_M|$  зависит от

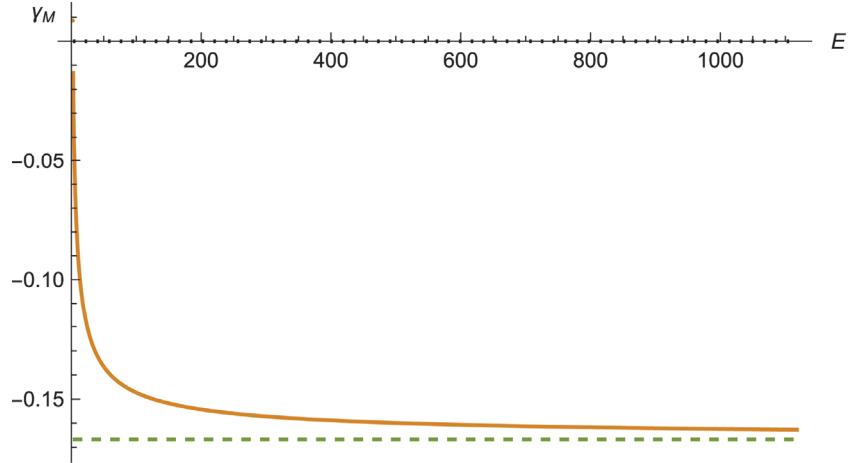


Рис.5. Зависимость  $\gamma_M$  от энергии.  $m = c = \hbar = W_1 = W_2 = 1$ .

$W_1$ , влияние потенциального члена  $\sim x^{-1/3}$  на спектр действительно более выражено для низколежащих энергетических уровней.

## 5. Обсуждение

В данной работе мы рассмотрели некоторый аналитически решаемый потенциал псевдоскалярного взаимодействия для одномерного стационарного уравнения Дирака, обладающий специфическими свойствами. Потенциальная функция состоит из степенных слагаемых, пропорциональных  $x^{-1}$ ,  $x^{-1/3}$  и  $x^{1/3}$ , и классифицируется как условно точно решаемая из-за фиксированного значения коэффициента при члене  $x^{-1}$ . Если коэффициент при слагаемом  $x^{1/3}$  положителен, этот потенциал действует как ограничивающий потенциал со слабо сингулярным поведением в начале координат.

Рассмотренный потенциал является расширением потенциала псевдоскалярного взаимодействия, рассмотренного в работе [10], где член  $W_1 x^{-1/3}$  отсутствует. Мы представили общее решение уравнения Дирака в терминах функций Эрмита с нецелочисленными индексами и вырожденных гипергеометрических функций, а также построили собственные функции связанных состояний в терминах функций Эрмита. Кроме того, мы получили точное уравнение для энергетического спектра, построили аппроксимацию спектра для высоко лежащих уровней и сравнили результаты со случаем, когда член  $x^{-1/3}$  отсутствует. Полученные результаты показывают, что включение члена  $x^{-1/3}$  оказывает существенное влияние на энергетический спектр и собственные функции, особенно на низколежащие энергетические уровни.

Потенциал псевдоскалярного взаимодействия с членом  $x^{-1/3}$  можно использовать для моделирования различных физических систем, в частности, низкоразмерных систем, таких как графен, полупроводниковые наноструктуры или топологические изоляторы, где релятивистские эффекты и запирание являются важными факторами. Кроме того, результаты могут иметь отношение к изуче-

нию поведения частиц в сильных гравитационных полях, экзотических конфигурациях материи или в низкоразмерных пространствах.

Данное исследование поддержано Комитетом по Науке Армении (гранты №. 21SC-BRFFR-1C021, 21AG-1C064 и 21AA-1C028) и проектом F21ARM-22 Национальной Академии наук Беларуси.

Авторы не имеют конфликт интересов.

Авторы в равной степени внесли свой вклад в данную работу в концептуализации исследования, математических выводах и написании рукописи. Все авторы прочитали и согласились с опубликованной версией рукописи.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **P.W. Atkins.** Quanta: A handbook of concepts: Oxford University Press, Oxford, 1991.
2. **F. Gross.** Relativistic Quantum Mechanics and Field Theory: Wiley, New York (1999).
3. **S. Braibant, G. Giacomelli, M. Spurio.** Particles and Fundamental Interactions: An Introduction to Particle Physics: Springer, Heidelberg, 2012.
4. **S. Weinberg.** The Quantum theory of fields, vol.1, Foundations: Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2003.
5. **A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim,** Rev. Mod. Phys., **81**, 109-162 (2009).
6. **N.P. Armitage, E.J. Mele, A. Vishwanath,** Rev. Mod. Phys. **90**, 015001 (2018).
7. **S.M. Barnett,** New J. Phys., **16**, 093008 (2014).
8. **M.M. Cunha, H.S. Dias, E.O. Silva,** Phys. Rev. D, **102**, 105020 (2020).
9. **D. Batic, K. Morgan, M. Nowakowski, S.B. Medina,** Gravitation and Cosmology, **24**, 224-244 (2018).
10. **A.M. Ishkhanyan, V.P. Krainov,** Physica Scripta, **98**, 075229 (2023).
11. **F.H. Stillinger,** J. Math. Phys., **20**, 1891-1895 (1979).
12. **H. Exton,** J. Phys. A, **28**, 6739-6741 (1995).
13. **R. Dutt, A. Khare, Y.P. Varshni,** J. Phys. A, **28**, L107-L113 (1995).
14. **G. Lévai, P. Roy,** Phys. Lett. A, **264**, 117-123 (1999).
15. **A. Ronveaux.** Heun's Differential Equations, London: Oxford University Press, 1995.
16. **S.Yu. Slavyanov, W. Lay.** Special functions: Oxford University Press, 2000.
17. **T.A. Ishkhanyan, A.M. Ishkhanyan,** Ann. Phys., **383**, 79-91 (2017).
18. **A. Lemieux, A.K. Bose,** Ann. Inst. Henri Poincaré A, **10**, 259-270 (1969).
19. **D. Bimberg** (ed.), Semiconductor Nanostructures, Berlin: Springer, 2008.
20. **S.-Q. Shen.** Topological Insulators. Dirac Equation in Condensed Matters, Heidelberg: Springer, 2012.
21. **A. Ishkhanyan, V. Krainov.** Eur. Phys. J. Plus, **131**, 342 (2016).
22. **F.W.J. Olver, D.W. Lozier, R.F. Boisvert, C.W. Clark** (eds.), NIST Handbook of Mathematical Functions, New York: Cambridge University Press, 2010.
23. **N.N. Lebedev.** Special Functions and Their Applications, New Jersey: Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1965.
24. **G. Szegő.** Orthogonal Polynomials: Am. Math. Soc., Providence, 1975.
25. **M. Znojil,** Phys. Rev. A, **61**, 066101 (2000).

26. C. Grosche, J. Phys. A, **28**, 5889-5902 (1995).
27. T.A. Ishkhanyan, A.M. Ishkhanyan. Physics of Atomic Nuclei, **81**, 869-873 (2018).
28. A.M. Ishkhanyan, J. Karwowski. Mod. Phys. Lett. A, **34**, 1950195 (2019).
29. V.P. Maslov, M.V. Fedoriuk. Semiclassical Approximation in Quantum Mechanics, London: Reidel, 1981.
30. C. Quigg, J.L. Rosner, Phys. Rep., **56**, 167-235 (1979).
31. A.M. Ishkhanyan, V.P. Krainov. JETP Lett., **105**, 43-46 (2017).

ՊԱՅՄԱՆԱԿԱՆՈՐԵՆ ՃԵԳՐԻՏ ԼՈՒԾՎՈՂ ՄԻԱՉԱՓ ԴԻՐԱԿՅԱՆ  
ՊՍԵՎԴՈՍԿԱԼՅԱՐ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՄԻ ՊՈՏԵՆՑԻԱԼ

Ա.Ա. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Ա.Ա. ԻՇԽԱՆՅԱՆ, Վ.Մ. ՌԵԴԿՈՎ

Ուսումնասիրված է անալիտիկորեն լուծվող պանդուկայար փոխազդեցության մի պոտենցիալ՝ Դիրակի միաշափ ստացիոնար հավասարման համար, որը բաղկացած է  $x^{-1}$ ,  $x^{-1/3}$  և  $x^{1/3}$  անդամներից: Քանի որ առաջին անդամի գործակիցն ունի ֆիքսված արժեք, այս պոտենցիալը դասակարգվում է որպես պայմանականորեն ճշգրիտ լուծվող: Ներկայացված է Դիրակի հավասարման ընդհանուր լուծումը ոչամբող ինդեքսով Հերմիտի ֆունկցիաներով, որոնք տարբերվում են ամբողջ թվային ինդեքսով Հերմիտի բազմանդամներից: Վերլուծված են կապված վիճակների էներգիական սպեկտրը, սեփական ֆունկցիաները և արդյունքները համեմատված են այն դեպքի հետ, երբ  $x^{-1/3}$  անդամը բացակայում է:

### A CONDITIONALLY EXACTLY SOLVABLE 1D DIRAC PSEUDOSCALAR INTERACTION POTENTIAL

A.M. GHAZARYAN, A.M. ISHKHANYAN, V.M. RED'KOV

We study an analytically solvable pseudoscalar interaction potential for the one-dimensional stationary Dirac equation, which consists of power terms proportional to  $x^{-1}$ ,  $x^{-1/3}$ , and  $x^{1/3}$ . This potential is classified as conditionally exactly solvable due to the fixed strength of the first term at a specific constant. We present the general solution to the Dirac equation in terms of non-integer index Hermite functions, which are distinct from the conventional integer index Hermite polynomials. We analyze the energy spectrum of the bound states and the eigenfunctions and compare the results with the case without the  $x^{-1/3}$  term.

Известия НАН Армении, Физика, т.58, №3, с.304–309 (2023)

УДК 539.2

DOI:10.54503/0002-3035-2023-58.3-304

## ГЕНЕРАЦИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ НА ЗАПРЕЩЕННЫХ ПЕРЕХОДАХ В ЛАБОРАТОРНОЙ АКУСТОПЛАЗМЕ

А.С. АБРААМЯН\*, А.Г. МКРТЧЯН, Р.Ю. ЧИЛИНГАРЯН

Институт прикладных проблем физики НАН Армении, Ереван, Армения

\*e-mail: arbel11@mail.ru

(Поступила в редакцию 18 апреля 2023 г.)

Экспериментально в лабораторных условиях в азотной акустоплазме в районе запрещенных линий 654.81 нм и 658.36 нм получена спектральная эмиссионная линия большой интенсивности (до 17 раз больше соседних линий спектра первой положительной системы азота). Результаты получены как в чистой азотной акустоплазме низкого давления (несколько сот Па), так и в различных смесях, содержащих азот, в том числе в смеси  $\text{CO}_2:\text{N}_2:\text{He} = 1:1:8$ . Полученные результаты объясняются акустоплазменным состоянием разряда и аналогом комбинационного рассеяния, снимающими некоторые из квантово-механических запретов. Рассмотрено также возможное влияние силы Кориолиса.

### 1. Введение

Если разрядный ток содержит постоянную и переменную компоненты, то при определенных условиях плазма переходит в новое – акустоплазменное состояние [1–3]. Воздействие переменной компоненты разрядного тока можно разложить на последовательные возрастание и убывание тока между минимальным и максимальным значениями [4]. Возрастание можно представить как приложение импульсного электрического поля, а убывание – как рекомбинирующую плазму [5, 6]. При приложении к равновесной плазме импульсного электрического поля (на стадии возрастания тока) степень ионизации будет отставать от роста температуры, и если длительность импульсного напряжения меньше времени полной релаксации параметров плазмы, то возникает «недоионизованная плазма», в которой могут отсутствовать все три типа распределений: Больцмана, Максвелла, Саха [4]. При уменьшении электрического поля ионизация уменьшается медленнее температуры, возникает «рекомбинирующая» плазма. В акустоплазменном разряде из-за непрерывного изменения тока разряда режимы «недоионизированной» и «рекомбинирующей» плазмы происходят непрерывно и сменяют друг друга с частотой модуляции тока. В этом случае разряд вообще невозможно охарактеризовать какой-либо температурой и невозможно ни описание плазмы в рамках двухтемпературной модели, ни описание неравновесной плазмы при помощи нескольких температур (электронной, собственной газовой, колебательной, вращательной) [4, 7, 8]. Из-за самосогласованности процессов в плазме изменения по разным степеням свободы связаны между собой, и

отклонение от равновесия по одной из степеней свободы может привести к отклонению от равновесия по другим степеням свободы [9,10]. Использование зондовых методов [11, 12] для акустоплазмы нежелательно, поскольку зонды влияют на разряд, и одним из немногих методов определения параметров плазмы остается спектроскопия [13, 14]. В работах [2,3, 15] сообщалось о получении сильной спектральной линии в красной области спектра.

## 2. Эксперимент

Эксперимент детально описан в работе [3]. Исследовались лазерная смесь  $\text{CO}_2:\text{N}_2:\text{He} = 1:1:8$ , чистый азот, различные смеси, содержащие и не содержащие азот. Наиболее сильная эмиссионная линия была получена в смеси  $\text{CO}_2:\text{N}_2:\text{He} = 1:1:8$ . Давление в разрядной трубке изменялось от 10–5000 Па, постоянная и переменная компоненты разрядного тока могли меняться по отдельности от 1 до 30 мА, т.е. глубина модуляции тока (отношение переменной компоненты к постоянной) менялась от 0 до 1. Частота модуляции тока разряда  $f$  менялась от 0.1 до 50 кГц. В эксперименте исследовалась видимая область 300–800 нм, и в данной работе детально рассмотрена область с сильной линией около 650 нм.

## 3. Результаты и их обсуждение

На рис.1 представлен экспериментально полученный спектр с разрешением 0.1 нм. Показана только полоса первой положительной системы (ППС) азота (электронный переход  $\text{B}^3\Pi_g \rightarrow \text{A}^3\Sigma_u^+$ ).

Хорошо видна спектральная линия большой интенсивности между линиями 654.48 и 662.36 нм спектра ППС азота (до 17 раз больше соседних линий). В этой же области есть красная линия водорода H – альфа 656.3 нм. Водород у нас мог появиться из kleевых соединений. В этом случае водород присутствовал бы всегда, но у нас в плазме гелия и углекислого газа без азота сильной линии не было, а в чистой азотной плазме такая линия была, но в 3–4 раза слабее, чем в смеси 1:1:8. Было сделано заключение, что сильная красная линия получается из-за азота.

На рис.1 каждый маленький прямоугольник представляет отдельную вращательную полосу для соответствующего колебательного уровня (отдельные вращательные линии сливаются вместе). Сильная красная линия находится между переходами с колебательными квантовыми уровнями ( $7 \rightarrow 4; \lambda = 654.5$  нм) и ( $6 \rightarrow 3; \lambda = 662.4$  нм). Поскольку расстояние между центрами соседних линий

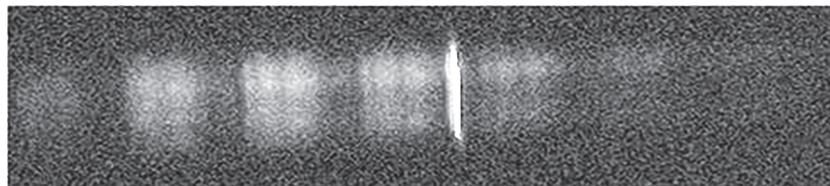


Рис.1. Спектр, снятый с помощью модернизированного спектрографа ИКС-51 с разрешением 0.1 нм.  $\text{CO}_2:\text{N}_2:\text{He} = 1:1:8$ ;  $P_0 = 200$  Па;  $I_0 = 21$  мА;  $U = 2.58$  кВ;  $I \sim = 17.2$  мА.

654.48 и 662.36 нм около 8 нм, то ширина сильной линии у основания приблизительно равна 1/10 этого расстояния, т.е. около 0.8 нм, а ширина на полувысоте  $0.3 \pm 0.1$  нм. Эксперименты показали, что на частоте модуляции  $f = 0.1$  кГц интенсивность сильной красной спектральной линии в несколько раз слабее, чем на частоте 10 кГц. Поскольку красная линия очень сильная, остальные колебательно-вращательные полосы почти не видны (из-за нормировки на уровень белого при печати).

Чтобы проверить, что не происходит перенос спектра (типа фотосмещения) из-за нелинейного взаимодействия различных спектральных линий азота с линией излучения 10.6 мкм CO<sub>2</sub>-лазера, одно из окон разрядной трубы было заменено на германиевое, другое окно оставалось стеклянным. Через германиевое окно в трубку поступал лазерный луч с плотностью мощности до 10 Вт/см<sup>2</sup>. Никаких изменений в видимом спектре не произошло. Тогда было выдвинуто предположение об эмиссионной линии на запрещенном переходе. В 1927 г. А.С. Боуен [16] доказал, что наблюдаемые в спектрах некоторых туманностей непонятные спектральные линии можно объяснить излучением на запрещенных переходах. Наиболее вероятно появление запрещенных линий, если их верхним состоянием является метастабильное состояние атома. В лабораторных условиях вероятность разрушения метастабильного состояния при столкновениях намного больше, чем вероятность запрещенного перехода. Поэтому в лабораторных условиях излучение на запрещенных переходах наблюдается редко. Впервые это отметил С. Мрозовски [17]. В условиях космоса из-за большой протяженности объектов и малой вероятности столкновений (поскольку концентрации частиц намного меньше, чем в лабораторных условиях) возможно наблюдение астрономами излучения на запрещенных переходах. В частности, наблюдается излучение двух запрещенных линий однократно ионизованного азота ( $\lambda = 654.81$  нм и 658.36 нм). Это первая отрицательная система (ПОС) азота – электронный переход  $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$  (рис.10 [3]). Запрещенные линии присутствуют также в полярных сияниях и в свечении ночного неба. В наших экспериментах чаще наблюдалась линия в районе 658.36 нм, которая соответствует переходу  $^3P_2 - ^1D_2$ .

В работе [18] указывается, что в разрядных трубках можно получить запрещенное излучение двух типов. Для линий первого типа интенсивность уменьшается с возрастанием тока, и они связаны с механизмом спонтанного излучения. Для линий второго типа интенсивность возрастает пропорционально квадрату плотности тока, и они связаны с механизмом вынужденного излучения. Механизм спонтанного излучения связан с мультипольным излучением, для которого правила отбора отличаются от дипольного электрического, и запрещенные для дипольного излучения линии становятся разрешенными для мультипольного [18, 19]. Механизм вынужденного излучения связан с ионными полями, либо с внешними электрическими и магнитными полями, которые можно считать постоянными на расстояниях, сравнимых с размером атома.

В условиях космоса из-за малой плотности газа должен преобладать спонтанный механизм. В лабораторных условиях при намного больших плотностях газа может преобладать механизм вынужденного излучения. Именно этот результат получен в наших экспериментах при давлениях 10–600 Па, что намного

больше, чем в космическом пространстве. В акустоплазменном режиме разряда в разрядной трубке и в лазерной смеси, и в различных смесях, содержащих азот, и в чистом азоте была получена спектральная линия большой интенсивности именно в этой области. В наших экспериментах интенсивность сильной линии возрастает и с увеличением силы тока, и с увеличением глубины модуляции тока. Таким образом, можно говорить о механизме вынужденного излучения.

Было высказано предположение, что акустоплазменное состояние снимает запрет, вероятность излучения с метастабильного перехода становится больше вероятности тушения столкновениями, и появляется сильная спектральная линия на запрещенном переходе. Поскольку вероятность уменьшения населенности метастабильного перехода остается меньше, чем вероятность уменьшения населенности из-за излучения для разрешенных линий всего стандартного колебательно-вращательного перехода, то полученная линия излучения будет уже и сильнее, что мы и наблюдаем в эксперименте. В работе [18] рассматривается теория дипольного электрического излучения, вынужденного постоянным электрическим полем. Причем действие постоянного поля рассматривается как граничный случай переменного периодического поля с частотой равной нулю. В наших экспериментах мы производим низкочастотную модуляцию тока и электрического напряжения разряда, но для переменных периодических полей излучение имеет резонансный характер. Акустические колебания в плазме приводят к тому, что внешняя сила (по отношению к двухатомной молекуле азота) приводит к усилинию колебаний внутри молекулы на определенных частотах. В результате в колебательном спектре молекулы азота может значительно усиливаться интенсивность одной из колебательных полос, настолько, что возможен эффект комбинационного рассеяния. Но при комбинационном рассеянии возможно нарушение некоторых правил запрета и генерация на запрещенном (в нормальных условиях) переходе [18].

Другое объяснение связано с прецессией. Механизм – следующий: двухатомная молекула азота является молекулярным волчком. На частотах акустоплазменных резонансов в разрядной трубке возрастает амплитуда линейных колебаний молекулы как целого. В результате снова произойдет изменение интенсивностей отдельных линий в колебательно-вращательном спектре, и возможно комбинационное рассеяние. Возникающая сила Кориолиса меняет правила запрета, причем направление силы Кориолиса меняется каждую половину периода акустических колебаний. В итоге мы можем получить излучение на каких-то из запрещенных переходов. Для разных направлений вращения молекулярных волчков силы Кориолиса будут разные, и конкуренция переходов сузит линию излучения.

По нашим оценкам на частоте первой продольной акустической моды акустическое давление порядка 0.2 Па. На неосевых модах в районе частот 10 кГц акустическое давление возрастает настолько, что может изменять траекторию разряда [20]. По нашим оценкам кинетическая энергия акустических колебаний молекулы азота может достигать  $10^{-2}$  эВ. Достаточно долгое воздействие (сравнимое с периодом акустики) такой достаточно большой энергии может снять запрет на излучение с запрещенных переходов. В нашем случае давление может

превышать 10 Па. Тогда колебательная скорость молекулы азота может достигать 200 м/с; кинетическая энергия молекулы азота может превышать  $10^{-2}$  эВ. Все это мы наблюдаем в эксперименте.

#### 4. Заключение

Экспериментально в лабораторных условиях в районе запрещенных линий 654.81 нм и 658.36 нм в акустоплазме, содержащей азот, при давлении 200–600 Па получена спектральная эмиссионная линия большой интенсивности (до 17 раз больше соседних линий спектра ППС азота). Обычно такие запрещенные эмиссионные линии наблюдались только астрономами в спектрах некоторых туманностей при давлениях на много порядков меньших и интенсивность запрещенных линий была сравнима с соседними линиями спектра ППС азота. Сильная линия была получена в акустоплазменном режиме разряда в лазерной смеси, в различных смесях, содержащих азот, и в чистом азоте. В газовых смесях, не содержащих азот, данная линия не наблюдалась. В качестве возможных механизмов получения сильной линии рассмотрены прецессия вокруг направления акустических колебаний и вынужденное комбинационное рассеяние. Таким образом полученная сильная линия соответствует не спонтанному, а вынужденноому механизму излучения. Что вероятно позволит создать акустоплазменный лазер, одновременно генерирующий в ИК и красной областях спектра.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г.А. Галечян, А.Р. Мкртчян. Акустоплазма. Ереван, Апага, 2005.
2. A.R. Mkrtchyan, A.S. Abrahamyan. Arm. J. Phys., **13**, 131 (2020).
3. A.S. Abrahamyan. Arm. J. Phys., **13**, 49 (2020).
4. Л.М. Биберман, В.С. Воробьев, И.Т. Якубов. Кинетика неравновесной низкотемпературной плазмы. Москва, Наука, 1982.
5. Г. Френсис. Ионизационные явления в газах. Москва, Атомиздат, 1964.
6. Б.М. Смирнов. Физика слабоионизованного газа. Москва, Наука, 1985.
7. В.Н. Очкин. Спектроскопия низкотемпературной плазмы. Москва, Физматлит, 2006.
8. Ю.П. Райзер. Физика газового разряда. Москва, Наука, 1987.
9. А.В. Недоспасов, В.Л. Хайт. Колебания и неустойчивости низкотемпературной плазмы. Москва, Наука, 1979.
10. А.И. Осипов, А.В. Уваров. Неравновесный газ: проблемы устойчивости. УФН, **166**, 639 (1996).
11. Ю.М. Каган, В.И. Перель. Зондовые методы исследования плазмы. УФН, **81**, 409 (1963).
12. Ю.А. Лебедев. Введение в зондовую диагностику плазмы пониженного давления. Москва, МИФИ, 2003.
13. Л.А. Луизова. Всеросс. конф. по физике низкотемпературной плазмы, ФНТП-2001, Россия, Петрозаводск. Материалы школы молодых ученых, 213–303, 2001.
14. А.С. Федоренко. Экспериментально-расчетные исследования характеристик положительного столба разряда и совершенствование люминесцентных ламп. Дисс.

կ.թ.հ., 1980.

15. **В.В. Кабанов, А.Р. Мкртчян, В.П. Кривобоков, А.С. Абраамян, В.В. Ажаронок.**  
IV Конгресс физиков Беларуси, Минск, Беларусь, Труды, 289–290, 2013.
16. **I.S. Bauer.** Nature, 1927.
17. **S. Mrozowski.** Rev. Mod. Phys., **16**, 153 (1944).
18. **Л.А. Борисоглебский.** УФН, **66**, 603 (1958).
19. **A. Rubinowicz.** Zeitschrift f. Phys., **65**, 662 (1930).
20. **A.S. Abrahanyan.** IX Int. Conf. Plasma Phys. and Plasma Technology, PPPT-9, Minsk, Belarus, Proceedings, 78–81, 2018.

ԼԱԲՈՐԱՏՈՐ ԱԿՈՒՍԱՊԼԱԶՄՈՒՄ ԱՐԳԵԼՎԱԾ  
ԱՆՑՈՒՄՆԵՐԻ ՎՐԱ ՃԱՌԱԳԱՅԹՄԱՆ ԳԵՆԵՐԱՑԻՒ

Ա.Ս. ԱԲՐԱՀԱՄՅԱՆ, Ա.Հ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ, Ռ.Յու. ՉԻԼԻՆԳԱՐՅԱՆ

Փորձնականորեն, ազոտի ակուստապլազմայում լաբորատոր պայմաններում, արգելված գծերի շրջանում՝ 654.81 նմ և 658.36 նմ, ստացվել է բարձր ինտենսիվության սպեկտրալ զիծ (մինչև 17 անգամ ավելի, քան ազոտի առաջին դրական համակարգի սպեկտրի հարևան գծերը): Արդյունքները ստացվել են ինչպես ցածր ճնշման ազոտային ակուստապլազմայում (մի քանի հարյուր Pa), այնպես էլ ազոտ պարունակող տարբեր խառնուրդներում, ներառյալ  $\text{CO}_2:\text{N}_2:\text{He} = 1:1:8$  խառնուրդը: Ստացված արդյունքները բացատրվում են պարզումի ակուստապլազմիկ վիճակով և համանի ցրման անալոգով, որը վերացնում է քվանտամեխանիկական որոշ արգելվներ: Դիտարկվում է նաև Կորիոլիսի ուժի հնարավոր ազդեցությունը:

#### GENERATION OF RADIATION ON FORBIDDEN TRANSITIONS IN LABORATORY ACOUSTOPLASMA

A.S. ABRAHAMYAN, A.H. MKRTCHYAN, R.YU. CHILINGARYAN

Experimentally, under laboratory conditions in the nitrogen acoustoplasma, in the region of the forbidden lines at 654.81 nm and 658.36 nm, a spectral emission line of high intensity was obtained (up to 17 times more than the neighboring lines of the first positive system of nitrogen). The results were obtained both in pure low-pressure nitrogen acoustoplasma (several hundreds of Pa) and in various mixtures containing nitrogen, including the  $\text{CO}_2:\text{N}_2:\text{He} = 1:1:8$  mixture. The results obtained are explained by the acoustoplasmic state of the discharge and an analogue of Raman scattering, which remove some of the quantum mechanical prohibitions. The possible influence of the Coriolis force is also considered.

Известия НАН Армении, Физика, т.58, №3, с.310–327 (2023)

УДК 539.37

DOI:10.54503/0002-3035-2023-58.3-310

**К КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ОБРАЗОВАНИЯ И РОСТА  
СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА В ОБЛАСТИ  
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ В  
БЕЗДИФФУЗИОННОМ И ДИФФУЗИОННОМ  
ПРИБЛИЖЕНИЯХ**

**А.Н. АВАГЯН<sup>1\*</sup>, А.В. ОВСЕПЯН<sup>2</sup>, Г.Г. АРУТЮНЯН<sup>2</sup>, М.С. САКАНЯН<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии НАН Армении, Ереван, Армения

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

\*e-mail: almaz-synthesis@mail.ru

(Поступила в редакцию 17 ноября 2022 г.)

Проанализированы результаты синтеза алмаза из графита в промышленных объемах ( $2 \times 10^8$  каратов) на базе ПО Алмаз г. Ереван, Армения в течение десяти лет. Использованы теоретические исследования в области физики фазовых переходов первого рода. Оставаясь в модели переходного состояния, с помощью уравнений Фоккера–Планка, Зельдовича–Френкеля описан процесс роста алмаза. Образование зародыша фазы углерода алмаз рассмотривается как результат прямого фазового перехода графит–алмаз в условиях высоких давлений и температур.

### **1. Введение**

Практическая реализация синтеза алмаза связана с физическим осмысливанием механизма образования алмаза, процессов его зарождения и роста. В настоящее время промышленная технология синтеза связана с использованием аппаратуры, которая способна обеспечить высокие давление и температуру. В качестве источника углерода для формирования кристаллов используется графит в присутствии металлов VIII группы периодической системы элементов и сплавов на их основе. Традиционный процесс кристаллизации алмаза происходит в области высоких статических давлений, что обеспечивает стабильность фазы углерода – алмаз и термодинамическую метастабильность фазы углерода – графит. Ясно, что термодинамически необходимое и достаточное условие равновесия двух фаз – это равенство их химических потенциалов  $\mu$ . В термодинамическом равновесном состоянии алмаза и графита  $\mu_\alpha = \mu_\beta$ , где  $\alpha$  относится к алмазу, а  $\beta$  к графиту. В общепринятой модели раствор–расплавного роста алмаза разность химических потенциалов достигается пересыщением углерода в расплаве–катализаторе. Процесс кристаллизации алмаза при высоком давлении можно разделить на два типа: кристаллизация – рост алмаза как прямой (безкатализаторный, бездиффузионный) переход углерода из состояния графит в состояние алмаз,

кристаллизация алмаза в присутствии металлов VIII группы (растворителей-катализаторов, диффузионный) переход.

Наиболее распространенным и реализуемым в промышленности является 2-й тип процесса, который, в свою очередь, можно условно разделить на четыре этапа: а) образование зародыша алмаза как результат прямого фазового перехода графит–алмаз [1]; б) растворение углеродного вещества в металле; в) диффузная транспортировка атомов углерода к растущему зародышу алмаза (диффузионный механизм); г) кристаллизация (рост алмаза).

При синтезе алмаза транспортировка углерода к растущему кристаллу может осуществляться следующим образом:

- рост кристалла алмаза за счет диффузионного притока атомов углерода к поверхности растущего кристалла (этот механизм характерен для высоких температур вблизи линии равновесия графит–алмаз), где углерод растворяется до атомов;
- смешанный диффузионный поток, включающий одновременно как поток отдельных атомов углерода, так и углеродных кластеров и разных микрогруппировок атомов углерода к поверхности растущего кристалла.

Такое явление наблюдается при «средних» температурах синтеза. Высокие, средние и низкие температуры синтеза лежат внутри температурного поля стабильности алмаза на фазовой диаграмме углерода. Отметим, что в качестве металлов растворителей в основном используются Fe, Co, Ni, Mg и т.д. и их сплавы в различных комбинациях, которые существенно влияют на величину  $P$  и  $T$  параметров синтеза а также на качество и количество синтезируемых кристаллов алмазов [2–11].

В настоящее время ведутся работы по нахождению более эффективных растворителей – катализаторов. Однако несмотря на большое количество экспериментальных работ, теоретический анализ кинетики роста кристаллов алмаза недостаточно освещен.

Целью настоящей работы является попытка теоретического описания процесса роста алмаза, получения аналитических выражений для скоростей роста и функций распределения по размерам, что позволит оптимально выбирать параметры  $P$  и  $T$  синтеза в области термодинамической стабильности алмаза.

## 2. Бездиффузионный тип перехода графит–алмаз

Рассмотрим второй безкатализаторный тип, оставаясь в рамках модели переходного состояния. Имеем для потоков атомов к поверхности растущего кристалла и от нее

$$I_1 = n_\alpha \omega_\alpha e^{-U_1/KT}, \quad I_2 = n_\beta \omega_\beta e^{-U_1/KT}, \quad (1)$$

$$\frac{dn}{dt} = I_1 - I_2, \quad \frac{dn}{dt} > 0. \quad (2)$$

Здесь  $n_\alpha, n_\beta$  и  $\omega_\alpha, \omega_\beta$  числа атомов углерода и частоты их колебаний для внутренней и внешней областей у поверхности растущего алмазного центра, или частота попыток атома перевалить через энергетический барьер раздела фаз  $\alpha$  и  $\beta$ .

Изменение энергии активации элементарного акта присоединения атома углерода к поверхности растущего алмазного центра запишем в виде:

$$\frac{1}{2KT} [\Delta F(n+1) - \Delta F(n)] \frac{1}{2KT} \frac{d\Delta F}{dn}, \quad (3)$$

$$\frac{dn}{dt} = -2n\omega e^{-\frac{U}{kT}} Sh \left[ \frac{1}{2KT} \frac{d\Delta F(n)}{dn} \right]. \quad (4)$$

Для малых значений аргумента  $Shx = x$

$$\frac{1}{2KT} \frac{d\Delta F(n)}{dn} \ll 1, \quad (5)$$

$$\frac{dn}{dt} = -2n_s\omega e^{\frac{U}{kT}} \frac{1}{KT} \frac{d\Delta F(n)}{dn}. \quad (6)$$

Максимальное значение  $\omega = kT_D/h$ , где  $h$  – постоянная Планка, среднее значение  $\varpi = 3kT_D/(4h)$ . В нашем случае процесса роста алмаза, значение  $\omega$ , которое при эффективном протекании процесса кристаллизации алмаза то же, что при реализации условий перехода графит–алмаз проходит при значениях  $\omega_{max}$  так, что в рамках модели растущего сферического центра новой алмазной фазы имеем  $\omega = \omega_{max}$  и

$$\frac{dn}{dR} = 3 \frac{R^2}{r_a^2}, \quad n = \frac{(4/3)\pi R^3}{(4/3)\pi r_a^3} = \frac{R^3}{r_a^3}, \quad n_s = \frac{4\pi R^2}{\pi r_a^2} = 4 \frac{R^2}{r_a^2}, \quad (7)$$

где  $n_s$  – количество поверхностных атомов углерода,  $R$  – радиус сферического центра алмазной фазы,  $r_a$  – радиус атома углерода 0.77 Å. Учитывая (7) и (6), получим

$$\frac{dR}{dt} = -4 \frac{R^2}{r_a^2} \left( \frac{dR}{dn} \right)^2 \frac{d\Delta F(R)}{dR} \frac{\omega}{kT} e^{-U/kT}. \quad (7a)$$

Определим выражение  $\frac{d\Delta F(R)}{dR}$ . Из общих соображений полное изменение свободной энергии системы при образовании центра новой фазы, содержащего  $n$  атомов, запишем следующим образом

$$\Delta F(n) = -\Delta F_v + \Delta F_s, \quad (8)$$

где  $\Delta F_v$  – изменение объемной свободной энергии.  $\Delta F_s$  – изменение поверхностной свободной энергии

$$\Delta F(R) = -\frac{4}{3}\pi R^3 \Delta F_0 + 4\pi R^2 \sigma_s, \quad (9)$$

где  $\Delta F_0$  – изменение свободной энергии при фазовом переходе графит–алмаз на единицу объема. В результате получим скорость роста сферического центра алмазной фазы

$$\frac{dR}{dt} = \frac{16\pi r_a^4 e^{-U/(kT)}}{9hT} T_0 \Delta F_0 \left( 1 - \frac{r_{kp}}{R} \right), \quad (10)$$

где  $r_{kp} = 2\delta/\Delta F_0$  критический радиус зародыша алмаза в рассматриваемой модели сферического центра фазы алмаз. Таким образом, при  $R < r_{kp}$  зародыш фазы алмаз уменьшается  $dR/dt < 0$ , а при  $R > r_{kp}$  зародыш фазы алмаз растет  $dR/dt > 0$ .

Для более общего анализа процесса зарождения и роста алмаза в области его термодинамической стабильности следует учесть тот факт, что процесс происходит при высоких давлениях. Экспериментально установленные данные по фазовым состояниям углерода позволили получить достаточно точную фазовую диаграмму углерода, где видна сильная зависимость фазового состояния углерода (графит, лонсдейлит, алмаз, карбин и т.д.) от интенсивных термодинамических параметров (давление  $P$  и температура  $T$ ).

Бездиффузионный рост алмаза из графита происходит по разным данным при давлениях 13–20 ГПа и температурах 2200–3000 К [12] по схеме образование зародыша алмаза как результат прямого фазового перехода графит–алмаз, вероятно мартенситного типа, и последующего наращивания массы кристалла алмаза в модели переходного состояния [1] (присоединением атомов углерода к состоянию алмаз из состояния графит). В камере высокого давления, где происходит рост алмаза из графита, мы фактически имеем смесь критических и закритических зародышей алмаза в графитовой среде под высоким давлением, что позволяет оценивать систему как 2-х компонентный твердый «раствор», и рассматривать процесс, с точки зрения термодинамики деформированного состояния [13, 14]. Учитывая тот факт, что процесс синтеза – роста кристаллов алмаза происходит при  $T = \text{const}$  и  $P$  в диапазоне 13–20 ГПа (процесс в сжатом состоянии) для упруго напряжённого состояния [13] удельная свободная энергия  $F_0$  выразится через  $\varepsilon_{ik}$  – тензор деформации,  $\sigma_{ik}$  – тензор напряжений и  $\phi$  – химический потенциал

$$dF_0 = \sigma_{ik} d\varepsilon_{ik} + \phi dn, \quad (11)$$

где  $n$  – число атомов, переходящих из фазы графит в фазу алмаз.

Установим связи между  $\varepsilon_{ik}$ ,  $\sigma_{ik}$  и  $\phi$ :

$$\left( \frac{\partial F_0}{\partial \varepsilon_{ik}} \right)_{n,T} = \sigma_{ik}, \quad (12)$$

$$\left( \frac{\partial F_0}{\partial n} \right)_{\varepsilon_{ik}, T} = \phi. \quad (13)$$

Определим вид термодинамического потенциала известным соотношением из термодинамики деформируемого тела [13]

$$\phi = F_0 - \frac{\partial F_0}{\partial \varepsilon_{ik}} \varepsilon_{ik} = F_0 - \sigma_{ik} \varepsilon_{ik}. \quad (14)$$

Для удельного термодинамического потенциала используем выражение [14, 28]

$$\phi = \phi_0 - \frac{\sigma_{ee}^2}{18K} - \frac{1}{4\mu} \left( \sigma_{ik}^2 - \frac{1}{3} \sigma_{ee}^2 \right) - \alpha \sigma_{ee}. \quad (15)$$

где  $\phi_0$  – термодинамический потенциал в отсутствии напряжений (давления),  $\sigma_{ik}$  – тензор напряжений,  $K$  – модуль всестороннего сжатия,  $\mu$  – модуль сдвига,

$\alpha = \frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V}$  – объемный эффект. Оставаясь в модели сферического центра зародыша фазы алмаз, следует вычислить две компоненты тензора напряжений в фазах алмаз и графит  $\gamma_\alpha$  и  $\sigma_{\gamma\gamma}$ , что позволит найти

$$\Delta\phi_0 = \phi^{(\alpha)} - \phi^{(\gamma)},$$

где  $\phi^{(\alpha)}$  – термодинамический потенциал фазы алмаз,  $\phi^{(\gamma)}$  – термодинамический потенциал фазы графит. Учитывая энергию, затраченную на создание поверхности раздела фаз графит–алмаз  $S$ , получим

$$\Delta\phi = \int \Delta\phi_0 dV + \delta S. \quad (16)$$

Сферическая симметрия данной системы позволяет, используя известные термодинамические выражения, рассматривать как объемные изменения  $\sigma_{rr}$ , связанные с превращением графит–алмаз, так и термическую дилатацию при нагреве системы [14]

$$\sigma_{rr} = -\frac{2E}{(1-V)r^3} \int_0^r f(x) x^2 dx + \frac{C_1 E}{1-2V} - \frac{2C_2 E}{(1+V)r^3}, \quad (17)$$

$$\sigma_{rr} = \frac{E}{(1-V)r^3} \int_0^r f(x) x^2 dx + \frac{C_1 E}{1-2V} + \frac{C_2 E}{(1+V)r^3} - \frac{f(r)E}{1-V}. \quad (18)$$

Здесь  $E$  – модуль упругости,  $f(x)$  – распределение температурной деформации,  $C_1, C_2$  – постоянные интегрирования, которые определяются из граничных условий, налагаемых на  $\sigma_{rr}$ :

$$\left. \begin{array}{l} \sigma_{rr}(0) \neq \infty \\ \sigma_{rr}(R) = -P \end{array} \right\}, \quad (19)$$

где  $P$  – давление в области протекания процесса,  $R$  – внешний радиус рассматриваемой области.

В рассматриваемом случае

$$f(r) = \alpha \text{ при } 0 < r \leq R_\alpha,$$

$$f(r) = 0 \text{ при } r > R_\alpha,$$

где  $R_\alpha$  – радиус области занятой фазой алмаз. Из граничных условий (19) следует  $C_2 = 0$ ,

$$C_1 = \frac{1-2\nu}{E} \left[ -p + \frac{2E}{(1-\nu)R^3} \int_0^R f(x) x^2 dx \right], \quad (20)$$

$$\sigma_{ll} = \sigma_{rr} + 2\sigma_{rr} = -3P - \frac{2f(r)E}{1-\nu}. \quad (21)$$

Здесь  $\nu$  – коэффициент Пуассона.

Определив линейное напряжение для деформации, т.е. дилатации, получим

$$\varepsilon_{ll} = \frac{1}{E} (1-2\nu) \sigma_{ll} + 3f(r) = -3(1-2\nu) \frac{P}{E} + \frac{(1+\nu)}{(1-\nu)} f(r) + \frac{2(1-2\nu)}{1-\nu} \frac{R_\alpha^3}{R^3}. \quad (22)$$

Внутри центра фазы алмаз

$$\varepsilon_{ll} = -3(1-2\nu) \frac{P}{E} + \frac{1+\nu}{1-\nu} \alpha + 2 \frac{1-2\nu}{1-\nu} \frac{R_\alpha^3}{R^3}. \quad (23)$$

Вне центра фазы алмаз при  $R \gg R_\alpha$  дилатация отсутствует. Для удельного термодинамического потенциала воспользуемся известным соотношением [13]

$$\sigma_{ik}^2 - \frac{1}{3}\sigma_{ll}^2 = \frac{2}{3}(\sigma_{tt} - \sigma_{rr})^2. \quad (24)$$

Согласно (17), напряжение сдвига  $\sigma_\mu$  выражается как

$$\sigma_\mu = \sigma_{tt} - \sigma_{rr} = -\frac{f(r)E}{1-\nu} + \frac{3E}{(1-\nu)r^3} \int_0^r f(x)x^2 dx. \quad (25)$$

Внутри алмазного центра при  $r < R_\alpha$

$$\sigma_\mu = \sigma_{tt} - \sigma_{rr} = 0,$$

а при  $r > R_\alpha$

$$\sigma_\mu = \sigma_{tt} - \sigma_{rr} = \frac{E}{1-\nu} \frac{R_\alpha^3}{r^3}. \quad (26)$$

Определив все необходимые физические величины, можно вычислить  $\Delta\phi$ :

$$\begin{aligned} \Delta\phi = & -\Delta\phi_0 \frac{4}{3}\pi R_\alpha^3 + 4\pi\sigma R_\alpha^2 - 4\pi \int_0^R \left[ \frac{1}{18K} \left[ 3P + \frac{2f(x)}{1-\nu} \right] \right. \\ & \left. + \frac{1}{6\mu} \left[ -\frac{f(x)E}{1-\nu} + \frac{3E}{(1-\nu)x^3} \int_0^x f(\xi)\xi^2 d\xi \right] + \alpha \left[ +3P - \frac{2f(x)E}{1-\nu} \right] \right] x^2 dx. \end{aligned} \quad (27)$$

Проведя вычисления и переходя к пределу  $R \rightarrow \infty$ , имеем

$$\Delta\phi = \left( \Delta\phi_0 + 3P\alpha + \frac{E\alpha^2}{1-\nu_\alpha} \right) \frac{4}{3} \pi R_\alpha^3 + \sigma 4\pi R_\alpha^2. \quad (27a)$$

Из условия

$$\frac{d\Delta\phi}{dR_\alpha} = 0, \quad R_{\text{ед}} = \frac{2\sigma}{\Delta\phi_0 + 3P} + \frac{E\alpha^2}{1-\nu_\alpha} \quad (R_{\text{kp}}) \quad (28)$$

следует условие фазового равновесия  $R_{\text{kp}} = \infty$ , таким образом

$$K\Delta\phi_0 + 3\pi P_\alpha + \frac{E\alpha^2}{1-\nu_\alpha} = 0, \quad (29)$$

где  $K$  – коэффициент согласования размерностей всех трех слагаемых,  $\nu_\alpha = 1/20$  – коэффициент Пуасона алмаза. Вопрос появления критических, закритических и докритических зародышей алмазной фазы рассмотрен в работе [1] как результат прямого фазового перехода графит–алмаз в локальных зонах пиковых значений давлений и температур и скорее всего является фазовым переходом мартенситного типа. Понятно, что в объеме растущего зародыша алмаза атомы углерода находятся в состоянии  $sp-3$  – гибридизации – алмаз.

### 3. Кинетический аспект бездиффузионного фазового перехода графит–алмаз, рост кристаллов алмаза в области термодинамической стабильности

Следует отметить, что вопросу образования новой фазы и ее роста посвящены фундаментальные работы, в которых заложены основы современных представлений физики фазовых состояний. В нашем случае образование алмаза из графита в условиях высоких давлений и температур (область термодинамической стабильности алмаза (13–20 ГПа,  $T = 2000\text{--}3000$  К) целесообразно оставаться в рамках модели переходного состояния и использовать теоретические разработки [19–21] применительно к фазовому переходу графит–алмаз. Нам следует также обратить внимание на идеи [22] по переходу через потенциальный барьер, разделяющий фазы алмаз–графит как диффузию атомов углерода из состояния графит в состояние алмаз (не путать с диффузией через слой), что возможно проанализировать с помощью уравнения Фоккера–Планка.

#### *3.1. Рост кристаллов алмаза как результат прямого перехода графит–алмаз*

Рассмотрим переход атомов углерода из состояния графит в состояние алмаз, оставаясь в рамках модели переходного состояния как «диффузионный» процесс перехода через энергетический барьер, разделяющий фазы графит и алмаз на поверхности контакта фаз.

Запишем уравнение Фоккера–Планка в виде

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial(\bar{v}\rho)}{\partial x} + D \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} = \frac{\partial J}{\partial x} \quad (30)$$

$\bar{v} \neq 0$ , так как процесс протекает при высоких температурах и атом углерод колеблется с  $\omega_{0\max} = \pi k T_0 / h$ . Поток вероятности  $J$  слагается из диффузионного потока и потока, сформированным действием силы  $f$  (обусловленной как высокими  $T$ , так и высокими  $P$ ). Среднюю скорость атомов углерода в переходном состоянии запишем в виде  $\bar{v}=bf$  и перепишем уравнение в виде

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial \rho}{\partial x} - bf \rho \right). \quad (31)$$

В равновесном состоянии системы

$$bf\rho - D \frac{\partial \rho}{\partial x} = 0 \quad (32)$$

и в поле потенциальных сил с энергией  $u$

$$\frac{\partial u}{\partial x} \rho + D \frac{\partial \rho}{\partial x} = 0, \quad (33)$$

откуда получаем для плотности вероятности

$$\rho = C e^{-\frac{bu}{D}x}, \quad (34)$$

где  $C$  – константа. Воспользуемся соотношением Эйнштейна для связи между коэффициентом диффузии и подвижностью

$$\frac{b}{D} = \frac{1}{kT}. \quad (35)$$

Учитывая (35) и (31) выражение (30) можно представить в виде

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{D}{kT} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial u}{\partial x} \rho + kT \frac{\partial \rho}{\partial x} \right) = - \frac{\partial j}{\partial x}, \quad (36)$$

где

$$I = -D \frac{\partial \rho}{\partial x} - \frac{D}{kT} \frac{\partial u}{\partial x} \rho. \quad (37)$$

В стационарном состоянии  $j \neq 0$ . Интегрируя (30), получим

$$\rho(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D t}} \exp \left( -\frac{(x + vt)^2}{4Dt} \right) dx. \quad (38)$$

Совпадение с больцмановским распределением не должно нас смущать, ибо в нашем случае коэффициент диффузии  $D$  рассматриваем как движение атомов углерода через потенциальный барьер,  $\omega_{D_{\max}} = kT_0/h$  – частота попыток атома углерода перевалить через барьер и общий поток  $n$  атомов углерода  $I_p = -n\omega_{\max} e^{-u/kT}$  (1). Получено распределение Гаусса с центром, движущимся со скоростью  $v$ . В рассматриваемом случае роста кристаллов алмаза при  $N$ -фиксированном количестве [1] критических и закритических зародышей алмаза идет процесс наращивания массы алмаза и убывание массы графита. В распределение (38) факторы давления и температуры входят в  $u(P, T)$  и  $D(P, T)$ . В системе графит, алмаз имеем два энергетических состояния  $u_\beta$  и  $u_\alpha$ , которые разделены барьером  $u_0 \gg kT$ . Минимальные значения потенциальной энергии  $u_\beta \approx k_\beta x^2/2$  и  $u_\alpha \gg k_\alpha x^2/2$ . Атомы углерода в фазе графит находятся в состоянии статического равновесия и поэтому  $ndx = w e^{-u/kT} dx$  – вероятность нахождения атомов углерода (графит) в точке минимума:

$$ndx = w_{\max} e^{\frac{-u}{kT}} dx = w_{\min} e^{\frac{k_\beta x^2}{2kT}}.$$

Полное число атомов в энергетическом состоянии графит

$$N = w_{\min} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{-k_\beta x^2}{2kT}} dx = w_{\min} \sqrt{\frac{2\pi kT}{k_\beta}}. \quad (39)$$

За потенциальным барьером  $u_0 \gg kT$  атомы углерода из состояния графит  $u_\beta$ , переходят в состояние алмаз  $u_\alpha$ . Из трех возможных потоков атомов углерода через барьер – стационарный, равновесный и мгновенный – остановимся на стационарном. В нашем случае тепловой «диффузии» фазовый переход, стимулированный давлением, – процесс медленный, это позволяет его считать стационарным, и учитывая (37), найдем для потока  $j$

$$j = \frac{kT}{D} \frac{w_{\min} \left( e^{\frac{-u}{kT}} \right)_0^\infty}{\int e^{\frac{u}{kT}} dx} = \frac{kT}{D} \frac{w_{\max} \left( 1 - e^{\frac{\Delta u}{kT}} \right)}{\int e^{\frac{u_\beta}{kT}} dx}, \quad \Delta u = u_\alpha - u_\beta. \quad (40)$$

Вблизи максимума энергии барьера потенциальную энергию можно представить

в виде  $u = u_0 - k_\alpha (x - x_{\max})^2 / 2$  и тогда вблизи  $T_D$ -Дебая алмаза (2000 К) имеем

$$\int e^{\frac{u_0}{kT}} dx = e^{\frac{u_0}{kT}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{k_\alpha x^2}{2kT}} dx = e^{\frac{u_0}{kT}} \sqrt{\frac{2\pi kT}{k_\alpha}},$$

и получим для стационарного потока

$$j = \frac{kTw_{\max}}{D} \sqrt{\frac{k_\alpha}{2\pi kT}} e^{-\frac{u_0}{kT}} \left( 1 - e^{\frac{\Delta u}{kT}} \right). \quad (41)$$

Разделив  $j$  на полное число атомов углерода в минимальном энергетическом состоянии графит, находим вероятность перехода через барьер из состояния графит в состояние алмаз.

$$(\beta \rightarrow \alpha) = \frac{1}{N} = \frac{\sqrt{k_\beta k_\alpha}}{2\pi D} e^{\frac{k_0}{kT}} \left( 1 - e^{\frac{\Delta u}{kT}} \right), \quad (42)$$

$k_\beta$  и  $k_\alpha$  – определенные под давлением  $k = -v dp/dv$  и  $\Delta u = u_\alpha - u_\beta$ . Мы по возможности оставались в рамках стандартной модели переходного состояния и основывались на возможностях уравнения Фоккера–Планка для описания систем в ситуациях перехода из одного фазового состояния в другое. Рассмотренный процесс носит квазимакроскопический характер и имеет коэффициенты, значение которых определяются экспериментом или находятся очень сложными расчетами кинетического описания макроскопических систем.

Отметим, что полученное распределение (38) для синтезируемых кристаллов алмаза из графита прямым безкатализаторным методом отлично ложится на экспериментальную кривую распределения (рис.1). Сравнение проводилось на 3000 карат синтетических алмазов, произведенных в лабораториях ПО Алмаз г. Еревана. Технология синтеза прямым переходом не является промышленно эффективной, т.к. протекает при давлениях 13–20 ГПа и температурах 2200–3000 К, что является нерентабельным.

### 3.2. Рост кристаллов алмаза как результат прямого перехода графит–алмаз в модели фазового пространства

В модели Зельдовича [19] рассматривается фазовое пространство, где одна ось представляет из себя точки, указывающие количество  $n \sim R \gg R_{k_\beta}$  атомов образований новой фазы алмаз и которые имеют функцию распределения  $V(n, t)$ . Понимая, что процесс роста алмаза определяется вероятностями  $w_+(n)$  и  $w_-(n)$  присоединения или отрыва атомов углерода от поверхности растущего кристалла алмаза в единицу времени, имеем

$$\frac{\partial V(n, t)}{\partial t} = -V(n, t)[w_+(n) + w_-(n)] + V(n-1, t)w_+(n-1) + V(n+1, t)w_-(n+1), \quad (43)$$

где  $n \gg 1$ , так как количество атомов углерода в фазе алмаз должно быть достаточным для выявления структуры. Разложим (43) в ряд [9] до второго порядка и получим уравнение Зельдовича–Френкеля [23]

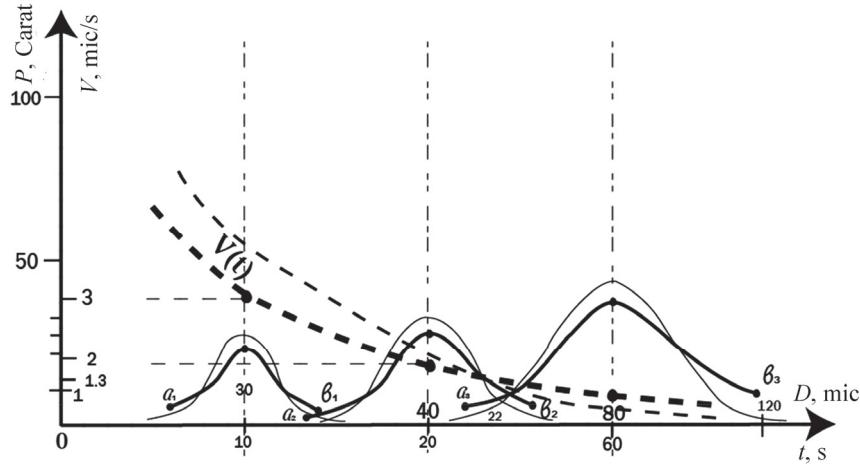


Рис.1. Распределение кристаллов алмаза по размерам и изменение скорости их роста со временем в бездиффузионном приближении:  $P$  – вес в каратах,  $V(t)$  – скорость роста,  $D$  – диаметр в микронах,  $t$  – время в сек. Толстые кривые – теоретическая зависимость, тонкие кривые – экспериментальная зависимость.

$$\frac{\partial V(n,t)}{\partial t} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial n^2} [w(n,t) w_+(n) + w_-(n)] + \frac{\partial}{\partial n} [V(n,t) w_-(n) - w_+(n)]. \quad (44)$$

Очевидно, что в нашем случае из (6) следует

$$w_{\pm} = n_s \omega e^{\frac{u \pm 1}{2kT}} \frac{d\Delta F(n)}{dn}. \quad (45)$$

С учетом (44), (45) и того факта, что  $\frac{1}{2kT} \frac{d\Delta F(n)}{dn} \ll 1$ , и вводя обозначение  $\theta = \omega e^{-u/kT} t$  получим

$$\frac{\partial V(n,t)}{\partial \theta} = \frac{\partial}{\partial n} \left[ \frac{\partial}{\partial n} n_s V(n, \theta) + \frac{n_s}{kT} \frac{\alpha \Delta F(n)}{dn} V(n, \theta) \right]. \quad (46)$$

Уравнение (46) можно рассматривать как уравнение, описывающее «диффузию в пространстве размеров» и переписать в виде представления Гуревича [27]

$$\frac{\partial V(n, \theta)}{\partial \theta} = \frac{\partial}{\partial n} \left[ n_s \frac{\partial V(n, \theta)}{\partial n} + \left( \frac{dn_s}{dn} + \frac{n_s}{kT} \frac{\alpha \Delta F(n)}{dn} \right) V(n, \theta) \right], \quad (47)$$

$$\frac{dn}{dt} = \omega e^{-\frac{u}{kT}} \left[ \frac{dn_s}{dn} \operatorname{ch} \left( \frac{1}{2} \cdot \frac{d\Delta F(n)}{dn} \right) + 2n_s \operatorname{sh} \frac{1}{2kT} \right],$$

$$\frac{dn}{dt} = \omega e^{-\frac{u}{kT}} \left[ \frac{dn_s}{dn} \operatorname{ch} \left( \frac{1}{2kT} \cdot \frac{d\Delta F(n)}{dn} \right) + 2n_s h \left( \frac{1}{2kT} \cdot \frac{d\Delta F(n)}{dn} \right) \right]. \quad (48)$$

Для формирования потока  $I(n)$  могут быть три вида функции  $V(n, t) = b(c)$  – равновесная, стационарная и мгновенная. Равновесную функцию распределения определим из условия

$$I_{P_{ab.}}(n, t) = \frac{dn}{dt} (n_s b(n)) + \frac{n_s}{kT} \frac{d\Delta F(n)}{dn} = 0, \quad (49)$$

откуда

$$b(n)_{P_{ab.}} = \frac{c_1}{n_s} e^{-\frac{\Delta F(n)}{kT}}, \quad (50)$$

где  $c_1$  – постоянная интегрирования.

Стационарную функцию распределения получим из условия

$$I_{cm}(n, t) = \frac{d}{dn} \left( n_s V_{cm}(n) + \frac{n_s}{kT} \frac{d\Delta F(n)}{dn} V_{cm}(n) \right) = \text{const}. \quad (51)$$

Отсюда

$$V_{cm}(n) = -\frac{1}{n_s} e^{-\frac{\Delta F(n)}{kT}} \left[ I_{cm} \int e^{-\frac{\Delta F(n)}{kT}} dn + c_2 \right]. \quad (52)$$

Здесь  $I_{cm}$  и  $c_2$  – постоянные интегрирования, которые определяются из граничных условий для  $V_{cm}(n)$ . Мгновенную функцию распределения  $V(n, t)$  определяют решением уравнения (47) при конкретных начальном и граничном условиях, удовлетворяющих условию предельного перехода  $\lim_{t \rightarrow \infty} I(n, t) = I_{cm}$ .

Полученные результаты следует применять для каждого конкретного случая перехода графит–алмаз, так как процесс имеет сильную зависимость от свойств исходного графита (плотность, кристаллическая модификация, примеси и т.д.). На рис.1 приведены результаты тестового эксперимента по синтезу алмаза прямым переходом графит–алмаз. Использовался графит марки ГС-6, разделенный на три группы по 200 г. Время выдержки каждого эксперимента составляло 10, 20, 60 сек соответственно при давлениях 13–14 ГПа и температурах порядка 2500 К. Координаты приведены к весовым показателям, диаметрам, а скорость роста усреднена по максимальным весовым значениям. Синтезированные кристаллы сепарировались на приборе Bettersizer S3

#### 4. К кинетике диффузионного роста кристаллов алмаза в области термодинамической стабильности

##### 4.1. Диффузионный рост кристаллов алмаза в условиях промышленной технологии

Рост алмаза в промышленности происходит в условиях высоких давлений и температур с использованием металлов растворителей-катализаторов, что позволяет существенно снизить параметры синтеза роста. Если при прямом переходе графит–алмаз давление (13–20) ГПа и температуры (2000–3000) К, то в присутствии металлов растворителей процесс происходит под давлением (5.5–6.5) ГПа и температурах (1600–1800) К в смеси графит металл растворитель–катализатор. Механизм роста алмаза мы рассматриваем как последовательность событий: образование зародышей алмаза как результат прямого перехода графит–алмаз;

плавление металла растворителя-катализатора; обволакивание зародышей алмаза слоем металла растворителя; растворение углерода из фазы графит в металле-растворителе; транспортировка атомов углерода через расплавленную металлическую оболочку к зародышу алмаза. Под транспортировкой мы понимаем диффузию атомов углерода из состояния графит через расплав, что и обеспечивает рост алмазной фазы до промышленно значимых размеров. Приближение в виде растущего сферического алмазного центра схематически представлено на рис.2.

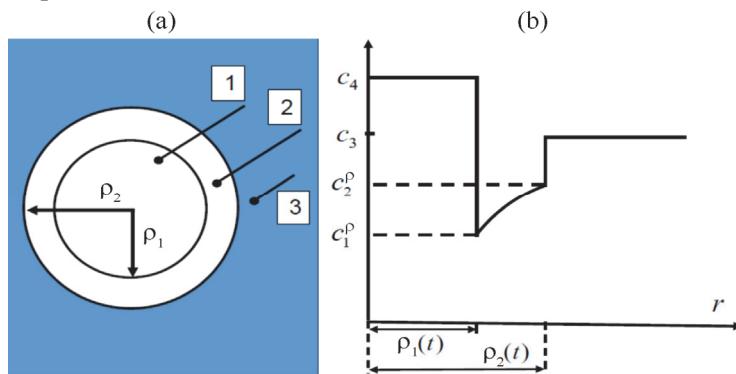


Рис.2 Схематическое представление растущего сферического алмазного центра:  
(а) растущий кристалл (1), слой расплавленного сплава растворителя (2), графит в объеме АBD (аппарат высокого давления) (3); (б) распределение растворенного углерода в сплаве-растворителе ( $\text{NiMg}, \text{FeCo}, \dots$ )  $C_1^{\text{расв.}}, C_2^{\text{расв.}}; C_3, C_4 = \text{const.}$

Учитывая тот факт, что диффузионный процесс происходит в сферически симметричной системе, запишем уравнение диффузии в сферических координатах

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) = D \frac{1}{r^2} \frac{\partial C}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial C}{\partial t} \right). \quad (53)$$

Сформулируем краевые условия для нашего случая. Внутри сферического центра алмазной фазы радиуса  $\rho(t)$  сохраняется концентрация (при  $r < \rho(t)$ ) равная  $c_\alpha^\rho$ , вдали от центра концентраций при  $r \rightarrow \infty$   $c(r, t) \rightarrow c_\beta^H$ . Таким образом концентрация меняется от  $c_\alpha^\rho$  до  $c_\beta^H$ , градиент концентрации обеспечивает отвод избыточной массы растворенного углерода от поверхности раздела фаз в массу графита. Математически задача формулируется следующим образом. Вдали от центра сохраняется исходная концентрация

$$\lim_{r \rightarrow \infty} c(r, t) = c_\beta^H, \quad (54)$$

$c_\beta^H$  – (начальная) у внешней стороны поверхности центра

$$\left. \begin{array}{l} c[\rho(t), t = c_\alpha^\rho] \\ \text{при } r < \rho(t) \\ c(r, t) = c_\alpha^\rho \end{array} \right\} c_\alpha^\rho \text{ – равновес.} \quad (55)$$

Перераспределение растворенного углерода в области, окружающей алмазный центр ( $\rho(t) < r \leq \infty$ ), описывается (53), где  $D_\beta$  – коэффициент диффузии растворенного углерода, на поверхности алмазного центра имеет место массовый баланс

$$(c_\beta^\rho - c_\alpha^\rho) \frac{d\rho(t)}{dt} = -D_\beta \left. \frac{\partial c}{\partial r} \right|_{r=\rho(t)}. \quad (56)$$

Введя подстановку

$$u = \frac{r}{2\sqrt{Dt}} \quad (57)$$

и положив

$$\rho(t) = 2\beta\sqrt{Dt}, \quad \beta = \text{const}, \quad (58)$$

Тогда

$$\begin{aligned} c(\beta) &= c_\mu^\rho, \quad \frac{d^2 c}{du^2} + \left( \frac{2}{u} + 2u \right) \frac{dc}{du} = 0, \\ (c_\beta^\rho - c_\alpha^\rho) 2\beta &= - \left. \frac{dc}{du} \right|_{u=\beta}, \end{aligned} \quad (59)$$

из (54) и двух первых краевых условий (59) получим

$$c(u) = c_\beta^H + (c_\beta^\rho - c_\beta^H) \frac{u^{-1} e^{-u^2} - \sqrt{\tilde{u}} \operatorname{erfc} u}{\beta^{-1} e^{-\beta^2} - \sqrt{\tilde{u}} \operatorname{erfc} u}, \quad (60)$$

где  $\operatorname{erfc} u = \frac{2}{\sqrt{\tilde{u}}} \int_0^\infty e^{-\eta} d\eta = 1 - \operatorname{erfc} u$ ,  $\operatorname{erfc} u$  – табулированная функция, подставив

(60) в последнее соотношение (59), имеем

$$2\beta^2 \left( 1 - \sqrt{\tilde{u}} \beta e^{\beta^2} \operatorname{erfc} \beta \right) = \frac{c_\beta^\rho - c_\beta^H}{c_\beta^\rho - c_\alpha^\rho} = \gamma, \quad (61)$$

$$\operatorname{erfc} \beta = \frac{e^{\beta^2}}{\sqrt{\tilde{u}} \beta} \left( 1 - \frac{1}{2\beta^2} + \frac{1 \cdot 3}{2\beta^4} - \dots \right). \quad (62)$$

При  $\beta < 1$

$$\beta \approx \sqrt{\gamma/2}. \quad (63)$$

Тогда для скорости роста кристалла алмаза имеем

$$V = \frac{d\rho(t)}{dt} = \frac{\beta \sqrt{D}}{\sqrt{t}}. \quad (64)$$

#### 4.2. Диффузационный рост сферического центра алмазной фазы через насыщенную углеродом расплавную область («быстрый рост»)

На схематическом рис.2 диффузная область ограничена двумя движущимися поверхностями, имеющими форму сферического слоя, где протекает процесс диффузии. Обозначим внешний радиус слоя как  $\rho_2(t)$ , а внутренний  $\rho_1(t)$ ,

тогда  $\rho_1(t) \leq r \leq \rho_2(t)$  и ввиду сферической симметрии справедливо уравнение

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) = D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right). \quad (65)$$

При протекающем процессе  $t > 0$  на поверхностях  $r = \rho_1(t)$  и  $r = \rho_2(t)$  сохраняются соответствующие концентрации

$$\left. \begin{aligned} c[\rho_1(t)] &= c_1^p \\ c[\rho_2(t)] &= c_2^p \end{aligned} \right\}. \quad (66)$$

Общее количество растворяющегося углерода в слое металла в процессе роста центра алмазной фазы должно сохраняться. Откуда следует уравнение массового баланса, которое запишем в интегральной форме

$$\frac{4}{3} \pi \rho_2^3(t) = \frac{4}{3} \pi \rho_2^3(t) c_4 + 4\pi \int_{\rho_1(t)}^{\rho_2(t)} c(r, t) r^2 dr. \quad (67)$$

Из условия (67) следует, что полный поток углерода через внешнюю поверхность  $[r = \rho_2(t)]$  равен нулю

$$D \left( \frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=\rho_2(t)} - \frac{d\rho_2(t)}{dt} (c_4 - c_2^p) = 0. \quad (68)$$

Следовательно, условие массового баланса в дифференциальной форме выполняется отдельно для каждой движущейся поверхности и

$$D \left( \frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=\rho_1(t)} - \frac{d\rho_1(t)}{dt} (c_4 - c_1^p) = 0. \quad (69)$$

Решение уравнения диффузии при условиях (66), (68) и (69) [24] дает

$$c(r, t) = c_1^p + (c_2^p - c_1^p) \frac{F(\beta_1) - F\left(\frac{r}{2\sqrt{DF}}\right)}{F(\beta_1) - F(\beta_2)}, \quad (70)$$

где

$$F(\beta) = \int_{\beta}^{\infty} \frac{e^{-\xi^2} d\xi}{\xi^2} = \frac{1}{\beta} \left( e^{-\beta^2} - \sqrt{\pi} \operatorname{erf} e\beta \right). \quad (71)$$

При этом (58)

$$\left. \begin{aligned} \rho_1(t) &= 2\beta_1 \sqrt{Dt} \\ \rho_2(t) &= 2\beta_2 \sqrt{Dt} \end{aligned} \right\}, \quad (72)$$

где постоянные коэффициенты  $\beta_1$  и  $\beta_2$  являются корнями трансцендентных уравнений:

$$2\beta_1^3 e^{\beta_1^2} \left[ F(\beta_1) - F(\beta_2) \right] = D_1; D_1 = \frac{c_2^p - c_1^p}{c_4 - c_1^p}, \quad (73)$$

$$2\beta_2^3 e^{\beta_2^2} [F(\beta_2) - F(\beta_2)] = D_2; D_2 = \frac{c_2^1 - c_1^0}{c_3 - c_2^0}. \quad (74)$$

Разделив уравнения (73) на (74), получим

$$\frac{\beta_1^3}{\beta_2^3} e^{\beta_1^2 - \beta_2^2} = \frac{D_1}{D_2} = D_3, \quad D_3 = \frac{c_3 - c_2^0}{c_4 - c_1^0}. \quad (75)$$

Решение стационарного уравнения диффузии в полой среде с размерами  $\rho_1$  и  $\rho_2$  [24], имеет вид

$$c = c_2^0 - (c_2^0 - c_1^0) \frac{\rho_1}{r} \frac{\rho_2 - r}{\rho_2 - \rho_1}. \quad (76)$$

С учетом уравнений массового баланса (68) и (69) получим:

$$\rho_1^2 = \left( \frac{c_2^0 - c_1^0}{c_4 - c_1^0} \right) \left/ \left( 1 - \sqrt{\frac{c_3 - c_2^0}{c_4 - c_1^0}} \right) 2D_g t \right., \quad (77)$$

$$\rho_2^2 = \left( \frac{c_2 - c_1^0}{c_3 - c_2^0} \right) \left/ \sqrt{\frac{c_4 - c_1^0}{c_3 - c_2^0}} 2D_g t \right.. \quad (78)$$

При  $r = \rho_1(t)$  алмаз имеет равновесную с графитом концентрацию. Значения (77) и (78) получаются в результате графических решений трансцендентных уравнений (73) и (74) для  $\beta_1, \beta_2$  в каждом случае синтеза алмаза в аппаратах высокого давления с учетом разных давлений  $P$ , температур  $T$ , используемых сплавов-катализаторов, что приводит к образованию разных габитусов кристаллов алмаза, а также алмазоподобных фаз, например лонсдейлит, карбонадо, балас и т. д. [25–27]. На рис.3 приведены графики экспериментальных и теоретических зависимостей параметров проведенного стандартного синтеза ( $P=6$  ГПа,  $T=1800$  К) для 1500 г реакционной шихты (графит ГМЗ ОСЧ 7/3 + сплав Ni-Mn катализатор),

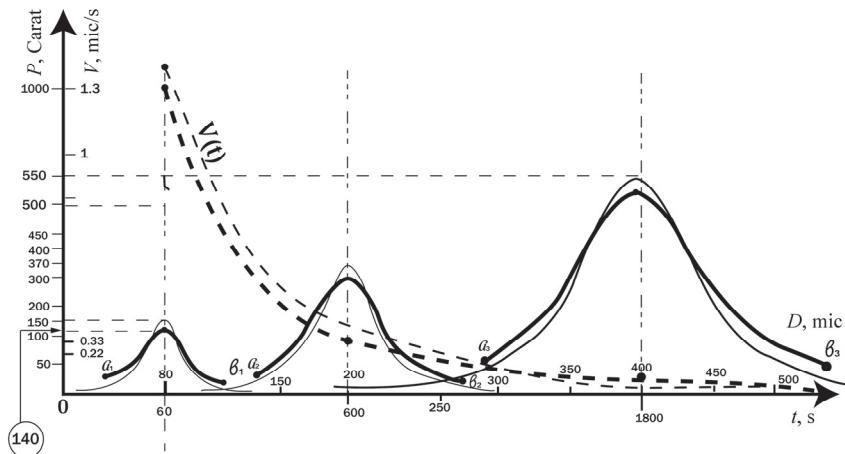


Рис.3. Распределение кристаллов алмаза и изменение скорости их роста со временем в диффузионном приближении:  $P$  – вес в каратах,  $V(t)$  – скорость роста,  $D$  – диаметр в микронах,  $t$  – время в сек. Толстые кривые – теоретическая зависимость, тонкие кривые – экспериментальная зависимость.

разделенных на три партии по 500 г с временами выдержки 1, 10, 30 мин. Синтезированные кристаллы сепарировались на приборе Bettersizer S3.

В точках  $(a_1, b_1)$ ,  $(a_2, b_2)$ ,  $(a_3, b_3)$  обрывы на экспериментальных кривых объясняются остановкой процесса образования зародышей алмаза во время протекания синтеза (идет приращение массы критических и закритических зародышей, образовавшихся на первой стадии процесса синтеза).

## 5. Заключение

Проведен теоретический анализ промышленного синтеза алмаза в рамках технологий высоких давлений и температур, где исходным сырьем служит графит. Рассмотрен «бездиффузионный» рост алмаза как прямой фазовый переход графит–алмаз. Найдены выражения для величины критического радиуса зародыша  $R_{kp}$  алмаза и условий фазового равновесия графит–алмаз в «бездиффузионном» процессе роста алмаза.

Кинетический аспект «бездиффузионного» роста алмаза рассмотрен с помощью уравнения Фоккера–Планка, что позволило получить временную функцию распределения кристаллов алмаза по размерам. Получено выражение для вероятности перехода через энергетический барьер из состояния графит в состояние алмаз.

Оставаясь в модели переходного состояния и используя уравнение Зельдовича–Френкеля, получена стационарная функция распределения для бездиффузионного механизма роста (отсутствуют металлы катализаторы, сплавы–растворители) алмаза из графита. Решено уравнение диффузии в сферических координатах с определенными концентрационными граничными условиями, получены выражения для скорости роста кристалла алмаза. Установлено, что разница в скоростях роста (между диффузионным и бездиффузионным ростом) на порядок обусловлена диффузионно–концентрационными условиями. Полученные результаты согласуются с (29)–(34), но отличаются большей точностью при интерпретации экспериментальных данных, отклонения составляют от 0 до 7%, что зависит от свойств используемых графитов и металлов катализаторов.

Полученные результаты были использованы для анализа синтеза алмаза в промышленных масштабах при разных технологических режимах. Выводы хорошо согласуются с очень большим количеством экспериментального материала –  $2 \times 10^8$  картов (в производственных журналах персонально фиксировался вес в каратах и распределение по размерам от 10 до 800 микрон). Следует отметить, что полученные результаты существенно приблизили нас к более глубокому пониманию процессов роста алмаза в области термодинамической стабильности и позволяют с хорошей точностью вести прогнозируемый, длительный синтез, что позволит производить крупные легированные монокристаллы алмаза для использования их в качестве подложек для силовой электроники, микроэлектроники и наноэлектронных сборок.

## ЛИТЕРАТУРА

1. A.N. Avagyan, G.H. Harutyunyan, A.V. Hocsepyan, M.S. Sakanyan. Armenian J. Physics, **9**, 34 (2016).
2. R.A. Khmelnitsky, A.A. Gippus. Phase Transitions, **87**, 175 (2014).

3. C.J. Mundy, A. Curioni, N. Godman, I.F. Will Kuo, E.J. Reed, L.E. Fied, M. Ianuzz. J. Chem. Phys., **128**, 184701 (2008).
4. C.Y. Zang, X.Z. Chen, Q. Hu., X.P. Jia. Chinese Science Bullutin, **54**, 2535 (2009).
5. J.M. Winex, Y.M. Gupta. Phys. Rev. B, **87**, 174104 (2013).
6. L.A.J. Garvie, P. Nemeth, P.R. Busek. American Mineralogist J. Earth and Planetary Materials, **99**, 2 (2014).
7. R. Nuske, A. Jurgilaitis, H. Engust, M. Hard, Y. Fang, U. Hakanson, J. Larsson, Appl. Phys. Lett., **100**, 4 (2012).
8. А.Ф. Лисовский. Сверхтвёрдые материалы, **17**, 22 (2016).
9. Y. Zang, C. Zsng, H. Ma. Diamond and Related Materials, **17**, 209 (2008).
10. V.P. Fionenko, V.A. Davidov, I.P. Zibrov, V.N. Agafonov, V.N. Khabashesku. Diamond and Related Materials, **19**, 541 (2010).
11. S. Rajaskaran, F. Abild-Pedersen, H. Ogasawara, A. Nilson, S. Kaya. Phys. Rev. Lett., **111**, 085503 (2013).
12. Y.P. Xie, X.J. Zhang, Z.P. Liu. J. American Chemical Society, **139**(7), 2545 (2017).
13. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теория упругости, Москва, Наука, 1987.
14. С.П. Тимошенко, Дж. Гудъер. Теория упругости, Москва, Наука, 1975.
15. W. Gipps. Sci. Pap, 1, 15 (1899).
16. M. Volmer, N. Werber. Ztschr. Phys. Chem., **119**, 277 (1926).
17. M. Volmer. Kinetic der Phasenlildung, Ed. T. Steinkopf, Dresden, 1939.
18. R. Becker, W. Doring. Ann. Phys., **24**, 719 (1935).
19. Я.Б. Зельдович. ЖЭТФ, **12**, 525 (1942).
20. Я.И. Френкель. ЖЭТФ, **9**, 199, 952 (1939).
21. H.A. Kramers. Physica, **7**, 284 (1940).
22. С. Чандрасекар. Статистические проблемы в физике и астрономии, Москва, ИЛ, 1947.
23. Т.Б. Троппи, В.А. Аксенов, В.П. Шлельцер. Физика элементарных частиц и атомного ядра, **52**, 615 (2021).
24. Р. Бэрэр. Диффузия в твердых телах, ИЛ, 1948.
25. В.А. Грешняков, Е.А. Беленков. ЖЭТФ, **151**, 310 (2017).
26. Ю.А. Квашнина, Д.Г. Квашнин и др. Письма в ЖЭТФ, **105**, 411 (2017).
27. А.Н.Авагян, А.В.Овсепян, Г.Г.Арутюнян. Известия НАН Армении, Физика, **52**, 321 (2017).
28. Б.Я. Любов, Н.С. Фастов. ДАН СССР, **84**, N5 (1952).
29. О.И. Лейпунский. Успехи химии, **8**, 19 (1939).
30. Д.В. Федосеев, Н.Г. Санжарлинский, Н.Ф. Кирова и др. Изв. АН СССР, серия Химическая, №2, 2647 (1978).
31. Д. В. Федосеев, Н.Ф Кирова, Б.В. Дерягин. ДАН СССР, **230**, 1155 (1976).
32. В.И. Пепекин. Химическая физика, **29**, 52 (2010).
33. Н.В. Новиков, Д.В. Федосеев и др. Синтез алмазов. Наукова думка, 1987.
34. Д.В. Федосеев, Б.В. Дерягин, И.Г. Варшавская, А.С. Семенова-Тян-Шанская. Кристаллизация алмаза. Наука, 1987.

ՍԻՆԹԵՏԻԿ ԱԼՄԱՍԻ ԶԵՎԱՎՈՐՄԱՆ ԵՎ ԱՃԻ ԿԻՆԵՏԻԿ ՏԵՍՈՒԹՅԱՆ  
ԹԵՐՄՈԴԻՆԱՄԻԿԱԿԱՆ ԿԱՅՈՒՆՈՒԹՅԱՆ ՏԻՐՈՒՅԹՈՒՄ ԴԻՖՈՒԶԻՈՆ  
ԵՎ ՈՉԴԻՖՈՒԶԻՈՆ ՄՈՏԵՑՄՆԵՐՈՎ

Ա.Ն. ԱՎԱԳՅԱՆ, Ա.Վ. ՕՎՍԵՊՅԱՆ, Գ.Գ. ՀԱՐՈՒՅՆՅԱՆ, Մ.Ս. ՍԱԿԱՆՅԱՆ

Վերլուծված են գրաֆիտից պմաստի սինթեզի՝ «Ալմաս» ՓԲԸ-ի (Երևան, Հայաստան) 10 (տասը) տարվա արդյունաբերական ծավալներով (կարատ) ստացված արդյունքների հիման վրա: Օգտագործված են առաջին կարգի ֆազային անցումների տեսական ուսումնասիրություններ ֆիզիկայի բնագավառում: Ֆոկկեր-Պլանկին Զելդովիչ-Ֆրենկելի հավասարումների օգտագործմամբ, մնալով անցումային վիճակի մոդելում, նկարագրված է պմաստի աճի գործընթացը: Ալմաստի ածխածնային ֆազային միջուկի ձևավորումը դիտարկվում է գրաֆիտ-պմաստի ֆազային ուղղակիանցում բարձր ճնշումների և շերմաստիճանների պայմաններում:

TO THE KINETIC THEORY OF THE FORMATION AND GROWTH OF  
SYNTHETIC DIAMOND IN THE THERMODYNAMIC STABILITY IN THE  
DIFFUSION AND DIFFUSION-LESS APPROXIMATION

A.N. AVAGYAN, A.V. HOVSEPYAN, G.G. HARUTYUNYAN, M.S. SAKANYAN

The results of the diamond synthesis from graphite in industrial volumes (carats) on the basis of P.O. “Almaz”, Yerevan, Armenia for ten years are analyzed. Theoretical studies in the physics of the first kind of phase transitions are used. The process of diamond growth is described in the transition state model using the Fokker-Planck and Zel'dovich-Frenkel equations. The formation of a diamond carbon phase nucleus is considered as the result of a direct graphite-diamond phase transition under conditions of high pressures and temperatures.

Известия НАН Армении, Физика, т.58, №3, с.328–337 (2023)

УДК 535.343.2

DOI:10.54503/0002-3035-2023-58.3-328

## МОНОКРИСТАЛЛЫ YAlO<sub>3</sub>:Er ДЛЯ ЛАЗЕРОВ СПЕКТРАЛЬНОГО ДИАПАЗОНА 1.6 мкм

М.В. ДЕРЗЯН<sup>1\*</sup>, К.Л. ОВАНЕСЯН<sup>1</sup>, А.В. ЕГАНЯН<sup>1</sup>, И.А. ГАМБАРЯН<sup>1</sup>,  
Г.Р. БАДАЛЯН<sup>1</sup>, К.Н. ГОРБАЧЕНЯ<sup>2</sup>, В.Э. КИСЕЛЬ<sup>2</sup>,  
Н.В. КУЛЕШОВ<sup>2</sup>, А.Г. ПЕТРОСЯН<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>НИЦ оптических материалов и технологий, Белорусский национальный  
технический университет, Минск, Беларусь

\*e-mail: mderdzyan@gmail.com

(Поступила в редакцию 6 апреля 2023 г.)

Методом Бриджмена выращены монокристаллы YAlO<sub>3</sub>-Er (YAP:Er) из расплавов с разным соотношением Y/Al. Сравниваются структурные дефекты и центры окраски при Y/Al = 1 и Y/Al > 1, а также образующиеся в кристаллах в результате гамма-облучения и термообработки. На основе полученных данных определены условия выращивания кристаллов YAP:Er, свободных от центров окраски и двойников. Исследованы спектрально-люминесцентные свойства кристаллов: зарегистрированы спектры поглощения и люминесценции в поляризованном свете, исследована кинетика люминесценции и определено время жизни уровня  $^4I_{13/2}$  иона Er<sup>3+</sup>.

### 1. Введение

Эрбьевые лазеры, излучающие в спектральной области 1.5–1.6 мкм на переходе  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  ионов Er<sup>3+</sup>, представляют интерес для применений в оптической локации, космической связи, зондирования атмосферы, медицине. Лазерная генерация ионов Er<sup>3+</sup> на этом переходе исследована во многих оксидных и фторидных кристаллах [1–8]. Среди них, особый интерес представляют кристаллы алюмината иттрия YAlO<sub>3</sub>:Er (YAP:Er) со структурой перовскита, которые сочетают высокие тепловые, механические, оптические и спектроскопические свойства [9]. YAP имеет орторомбическую структуру (пр. гр.  $D^{16}_{2h}$  – Pbnm). Ионы Y<sup>3+</sup> занимают додекаэдрические позиции решетки, а ионы Al<sup>3+</sup> – октаэдрические. Теплопроводность YAP в зависимости от ориентации лежит в области 10–13.3 Вт/(м·К) и сохраняется достаточно высокой при введении активаторных ионов.

На кристалле YAP:Er в режиме модулированной добротности достигнута генерация импульсов длительностью 200 нс на длине волны 1.66 мкм [5]. В работе [4] при резонансной накачке кристалла YAP:Er (1 ат%) максимальная выходная энергия на 1.623 мкм составила 20 мДж при энергии накачки 640 мДж (порог генерации 26.3 мДж), которая в два раза ниже, чем выходная энергия в кристалле

$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Er}$  (0.5 at%). Несмотря на достигнутый уровень, повышение совершенства и оптимизация концентрации ионов  $\text{Er}^{3+}$  в кристаллах YAP:Er остаются актуальными задачами.

В первоскитах образуются разнообразные дефекты, ведущие к оптическим потерям, увеличению тепловой нагрузки и снижению излучательного времени. Включения и двойники ведут к рассеянию, отражению и преломлению лазерного луча. Вакансии, анти-сайт дефекты (катионы не на своих местах) и остаточные примеси, ведут к появлению в кристаллах паразитного поглощения. Анти-сайт дефекты  $\text{Y}_{\text{Al}}$  ( $\text{Y}^{3+}$  на местах  $\text{Al}^{3+}$ ) и  $\text{Al}_{\text{Y}}$  ( $\text{Al}^{3+}$  на местах  $\text{Y}^{3+}$ ) ввиду различия в размерах ионов  $\text{Y}^{3+}$  ( $r = 0.9 \text{ \AA}$ ) и  $\text{Al}^{3+}$  ( $r = 0.535 \text{ \AA}$ ) ведут и к локальному расширению или сжатию решетки.

Одним из важных технологических параметров, определяющим качество кристаллов, является отношение  $\text{Y}/\text{Al}$  в исходных расплавах [10–14]. Исследования в этом направлении выполнены в основном на кристаллах, полученных методом Чохральского. По данным [10] (метод Чохральского) кристаллы YAP с избытком  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ( $\text{Y}/\text{Al} > 1.005$ ) имеют желтую окраску, обусловленную интенсивными полосами поглощения в области ниже 500 нм, природа которых отнесена к  $\text{O}^-$  центрам, связанным с образованием анти-сайт дефектов ( $\text{Y}_{\text{Al}}$ ); при избытке  $\text{Al}_2\text{O}_3$  кристаллы имеют зелено-голубую окраску, связанную с образованием F-центров. В работе [11] (метод Чохральского) показано, что избыток  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (до 2%), в отличие от результатов [10], не сильно оказывается на качестве кристаллов; при избытке Y в исходном материале ( $\text{Y}/\text{Al} = 1.007$ –1.020) кристаллы содержат избыток Y ( $\text{Y}/\text{Al} = 1.001$ –1.002) и свободны от дефектов; при стехиометрическом исходном составе ( $\text{Y}/\text{Al} = 1$ ) кристалл содержит избыток Al и имеет рассеяние. По данным [12] (метод Чохральского) при начальном составе  $\text{Y}/\text{Al} = 1$  кристаллы имеют коричнево-красный оттенок, а состав по результатам электронно-зондового рентгеновского анализа (EPMA) содержит избыток иттрия ( $\text{Y}/\text{Al} = 1.08$ –1.12), что отнесено к испарению  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В работе [13] (метод Чохральского) кристаллы содержат избыток иттрия ( $\text{Y}/\text{Al} = 1.083$ –1.107), а интенсивность центров окраски возрастает с увеличением отношения  $\text{Y}/\text{Al}$  при последовательном выращивании кристаллов из одного тигля, что также отнесено к испарению  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В работе [14] кристаллы, свободные от центров окраски, были получены методом зонной плавки из расплавов с избытком иттрия ( $\text{Y}_{1.02}\text{AlO}_3:\text{Yb}$ ). Результаты этих работ и, в ряде случаев, их несовпадение, показывают, что оптимальное отношение  $\text{Y}/\text{Al}$  зависит от используемого метода, условий выращивания и примесного состава кристаллов. В наших прежних работах кристаллы первоскитов YAP:Yb и  $\text{LuAlO}_3:\text{Yb}$ , свободные от центров окраски и структурных дефектов, были получены методом Бриджмена, на основе которых были созданы лазеры, работающие в различных режимах генерации в спектральной области  $\sim 1 \text{ мкм}$  [15, 16].

Целью настоящей работы является получение оптически совершенных кристаллов YAP, активированных ионами  $\text{Er}^{3+}$ . Для исследований свойств кристаллов, выращенных из расплавов различного состава, а также подвергнутых гамма-облучению и термообработке, использованы рентгеновские, оптические и спектроскопические методы. В результате оптимизации получены кристаллы YAP:Er, свободные от центров окраски, рассеяния и двойников.

## 2. Экспериментальные методы

Для выращивания кристаллов YAP:Er использован модифицированный метод Бриджмена, разработанный Х.С. Багдасаровым [17–19]. В качестве исходных материалов использованы оксиды  $Y_2O_3$ ,  $Er_2O_3$  и кристаллический сапфир  $Al_2O_3$  с чистотой не менее 99.99% и затравки, ориентированные вдоль оси  $\langle b \rangle$ . Выращивание проводилось в молибденовых контейнерах диаметром 14 мм в атмосфере  $Ar/H_2$  (10%) при скоростях 2.0–3.0 мм/час. Получены кристаллы YAP и YAP:Er (0.5 ат%) из расплавов с формульным составом  $YAlO_3$  и  $Y_{0.995}Er_{0.005}AlO_3$ , а также YAP:Er (0.5 ат%) из расплава с избытком  $Y_2O_3$  ( $Y_{1.015}Er_{0.005}AlO_3$ ). Фазовый состав контролировался на рентгеновском дифрактометре ДРФ-2.0. Реальный состав кристаллов определялся энергодисперсионным рентгеновским микронализом (EDX) на установке INCA Energy 300 System. Облучение кристаллов проводилось с использованием источника гамма-излучения  $^{60}Co$  (1.25 МэВ, мощность дозы 468 Гр/час) до величины поглощенной дозы 1 кГр. Термический отжиг кристаллов проводился на воздухе (1100°C, 6 час). Для оптических измерений были изготовлены ориентированные пластины толщиной 1.5 мм. Спектры поглощения в спектральном диапазоне 190–1100 нм измерялись на спектрофотометре SPECORD200 PLUS, а для измерений в диапазоне 1350–1700 нм ( $d = 1.5 \pm 0.5$  мм) использовался двухлучевой спектрофотометр Varian CARY 5000.

Для измерения спектров люминесценции использовалась лабораторная установка, схема которой приведена на рис.1. Возбуждение люминесценции осуществлялось лазерным диодом InGaAs, излучающим на длине волны 975 нм. Излучение лазерного диода фокусировалось с помощью линзы на поверхность исследуемого образца. Возбуждаемое излучение люминесценции, промодулированное механическим модулятором светового потока с частотой ~650 Гц, собиралось с помощью широкоапertureной линзы на входной щели монохроматора МДР-23. Излучение люминесценции регистрировалось фотоприемником (Hamamatsu G5851). Сигнал с фотоприемника обрабатывался синхронным усилителем (Stanford Research Systems SR810), на который также подавался опорный

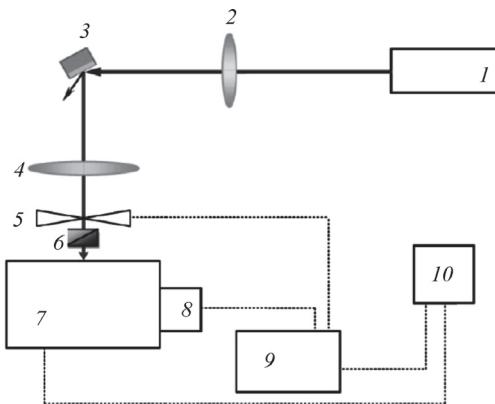


Рис.1. Схема экспериментальной установки для измерения спектров люминесценции: 1 – лазерный диод, 2 – фокусирующая линза, 3 – исследуемый образец, 4 – широкоапertureная линза, 5 – механический модулятор, 6 – поляризатор, 7 – монохроматор, 8 – фотоприемник, 9 – синхронный усилитель, 10 – компьютер.

сигнал от модулятора. Для записи спектров в поляризованном свете перед входной щелью монохроматора помещалась поляризационная призма Глана–Тейлора. Измерения проводились при комнатной температуре.

Для изучения кинетики затухания люминесценции и определения времени жизни уровня  ${}^4I_{13/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$  используется лабораторная установка, принципиальная схема которой представлена на рис.2.

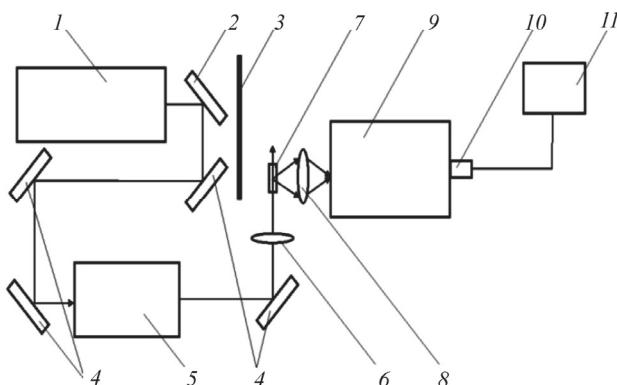


Рис.2. Схема экспериментальной установки для исследования кинетики люминесценции возбужденных состояний ионов-активаторов: 1 – лазер на кристалле Nd:YAG; 2 – сепарирующее зеркало; 3 – экран; 4 – набор поворотных зеркал; 5 – параметрический генератор света; 6, 8 – объективы; 7 – исследуемый образец; 9 – монохроматор; 10 – фотоприемник; 11 – осциллограф цифровой.

Излучение третьей гармоники импульсного YAG:Nd лазера 1 (LOTIS TII LS-2137 с длительностью импульсов излучения 16–18 нс, энергией 145 мДж на длине волны 355 нм и частотой следования 10 Гц) при помощи сепарирующего зеркала 2 с высоким коэффициентом отражения на длине волны 355 нм и высоким коэффициентом пропускания на длине волны 1064 нм и набора поворотных зеркал 4 с высоким коэффициентом отражения на длине волны 355 нм направлялось в параметрический генератор света (ПГС) на основе кристалла ВВО 5 (LOTIS TII LT-2214 со спектральным диапазоном перестройки длины волны 715–2300 нм), который использовался в качестве источника возбуждения люминесценции. Экран 3 использовался для препятствия распространению излучения с длиной волны 1064 нм. Лазерное излучение ПГС с помощью поворотного зеркала 4 фокусировалось объективом 6 в исследуемый образец 7. Излучение люминесценции собиралось объективом 8 с поверхности исследуемого образца и фокусировалось на входную щель монохроматора 9 (МДР-12). Регистрация сигнала люминесценции выполнялась фотоприемником 10 (InGaAs фотодиод Hamamatsu Photonics G5854 с временем отклика менее 10 нс и спектральным диапазоном чувствительности 800–1900 нм) и цифровым осциллографом 12 (TektronixTDS 3052B с полосой пропускания 500 МГц).

### 3. Результаты и их обсуждение

На рис.3 приведены рентгеновские дифракционные спектры кристаллов. Рентгенограмма на рис.3а соответствует кристаллу YAP:Er (0.5 ат%), выращенному из расплава с формульным составом  $\text{Y}_{0.995}\text{Er}_{0.005}\text{AlO}_3$ . Кристалл имеет

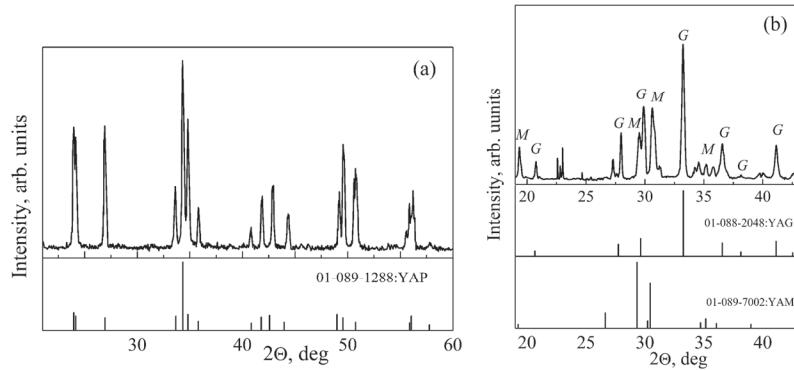


Рис.3. Рентгенограммы кристаллов (а) YAP:Er и (б) конечных участков YAP:Er с избытком  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ( $G$  – фаза граната,  $M$  – моноклинная фаза).

светло-розовую окраску, обусловленную полосами поглощения ионов  $\text{Er}^{3+}$ . Узкие дифракционные пики и их хорошее совпадение с пиками стандартного спектра YAP указывает на то, что кристалл структурно однороден, не содержит посторонних фаз и соответствует орторомбической симметрии  $Pbnm$ . Кристалл, выращенный из расплава с избытком оксида иттрия ( $\text{Y}_{1.015}\text{Er}_{0.005}\text{AlO}_3$ ), имеет более темную розовую окраску, содержит рассеивающие включения, двойники и неоднородности на поверхности, а последние участки многофазны и непрозрачны. На рис.3б приведена рентгенограмма образца, взятого из конечных участков кристалла. Сравнение со стандартами  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG) и  $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  (YAM) показывает присутствие фазы граната ( $G$ ) и моноклинной фазы ( $M$ ). Можно предположить, что усиление окраски и появление дефектов связано с сегрегацией иттрия, который вытесняется с образованием моноклинной фазы, которая в свою очередь, в силу нестабильности, начинает распадаться на фазу граната и неизвестную фазу [20]. Таким образом, оптимальным для данной геометрии роста является состав расплава, соответствующий формуле  $\text{YAlO}_3$ . В полученных кристаллах двойники и светорассеивающие включения, а также центры окраски, связанные с  $\text{O}^-$  и F-центрами сведены к минимуму.

Результаты рентгеновского микроанализа (EDX) на многих образцах воспроизводимо показали, что в кристаллах, выращенных из расплавов с составом  $\text{YAlO}_3$ ,  $\text{Y}_{0.995}\text{Er}_{0.005}\text{AlO}_3$ , а также из расплава с избытком иттрия ( $\text{Y}_{1.015}\text{Er}_{0.005}\text{AlO}_3$ ) имеет место избыток алюминия:  $\text{Al}/\text{Y} = 1.05–1.06$ . Ввиду дефицита иттрия можно предположить, что анти-сайт дефекты  $\text{Y}_{\text{Al}}$  в исследованных кристаллах отсутствуют, либо их концентрация мала, а избыточный Al замещает узлы Y, т.е. образует анти-сайт дефекты  $\text{Al}_Y$ . Для сравнения был проведен анализ и ранее полученного изоструктурного аналога  $\text{LuAlO}_3$ , результаты которого показали наличие в кристалле избытка Lu ( $\text{Lu}/\text{Al} = 1.03$ ). Причиной может быть потеря расплавом  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в процессе выращивания кристалла, так как схема получения  $\text{LuAlO}_3$ , в отличие от  $\text{YAlO}_3$ , предусматривает стадию перегрева [19]. Анти-сайт дефекты  $\text{Al}_Y$  в первовскитах на сегодняшний день не обнаружены, хотя, согласно расчетам [21, 22], Al в  $\text{YAlO}_3$  может занимать позиции Y. Вместе с тем анти-сайт позиции ионов иттрия в кристаллах первовскита  $\text{YAlO}_3$  ( $\text{Y}_{\text{Al}}$ ) были однозначно идентифицированы по спектрам ЯМР  $^{89}\text{Y}$  [23]. Концентрация анти-сайт дефектов достаточно мала (в гранатах с тем же элементным составом концентрация  $\text{Y}_{\text{Al}}$  по

результатам ЭПР исследований составляет  $\sim 0.6\%$  [24], а по спектроскопическим данным  $1.5\%$  [25]), поэтому для окончательных выводов необходимы дополнительные измерения другими методами.

На рис.4а приведены спектры поглощения кристаллов, полученных из расплава состава  $Y_{0.995}Er_{0.005}AlO_3$ , а также из расплава с избытком иттрия ( $Y_{1.015}Er_{0.005}AlO_3$ ). Избыток иттрия в расплаве ведет к увеличению в кристалле поглощения в области 300–600 нм. На рис.4б и 4с показаны соответственно эффекты гамма-облучения и термообработки на спектры поглощения кристаллов, полученных из расплавов с формульным составом  $Y_{0.995}Er_{0.005}AlO_3$ . Гамма-облучение и термообработка ведут к увеличению поглощения соответственно в областях 220–600 нм и 225–400 нм.

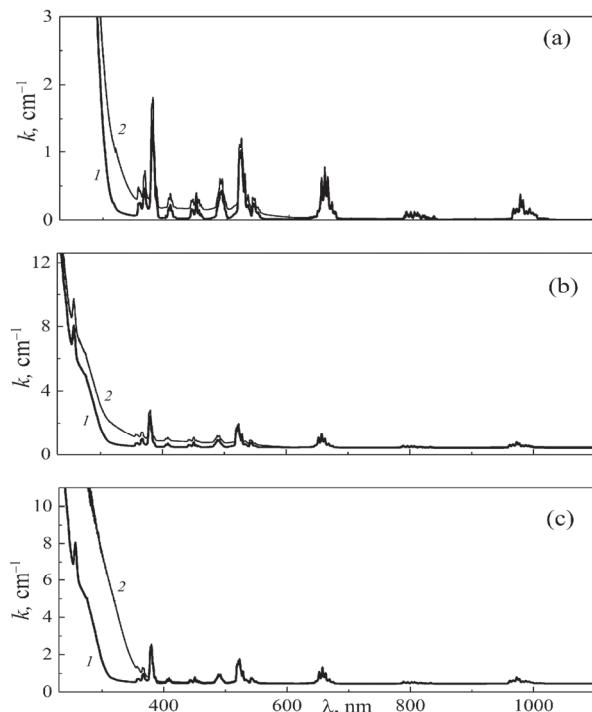


Рис.4. Спектры поглощения кристаллов YAP:Er, (а) полученных из расплавов с составом  $Y_{0.995}Er_{0.005}AlO_3$ , (1) и  $Y_{1.015}Er_{0.005}AlO_3$  (2); (б) до (1) и после (2) гамма-облучения и (с) до (1) и после (2) окислительной термообработки.

На разностных спектрах поглощения (рис.5) выделяются полосы на 240 нм (F-центр [26]),  $\sim 253$  нм ( $Fe^{3+}$  [13]), широкие полосы с максимумами на  $\sim 300$  нм и 336 нм (F и F– $Y_{Al}$  центры [10]), полосы в области 400–470 нм ( $V_c$ –F<sup>+</sup> центры [27]) и в области 470–650 нм (F<sup>+</sup> центры [28]), которые с разной интенсивностью присутствуют на всех спектрах. Поглощение, наведенное гамма-излучением ( $< 2 \text{ cm}^{-1}$ , кривая 2), являясь индикатором точечных дефектов, участвующих в формировании центров окраски, такого же порядка, как и в кристалле YAP:Yb [29].

Термообработка эффективна для снятия напряжений и снижает вероятность растрескивания и двойникования в процессе механической обработки кристал-

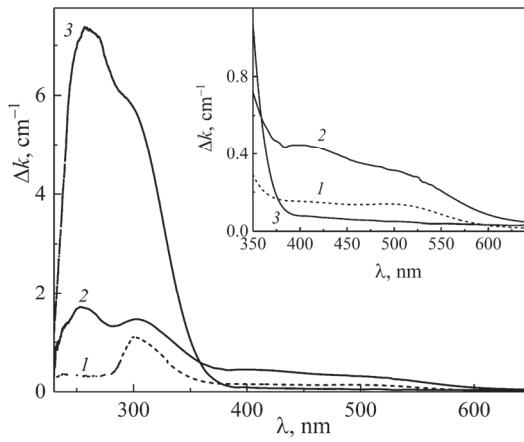


Рис.5. Спектры дополнительного поглощения кристаллов YAP:Er: (1) при введении избытка  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , (2) наведенное гамма-излучением и (3) окислительной термообработкой. На вставке приведена область спектра в диапазоне 350–600 нм в увеличенном масштабе.

лов. Дополнительное поглощение в YAP:Er после окислительной термообработки (рис.5, кривая 3) появляется лишь в УФ области, а в области более длинных волн оно незначительно ( $< 0.07 \text{ cm}^{-1}$ ). Поэтому для кристаллов, выращиваемых методом Бриджмена, такая термообработка может быть использована в практических целях.

На рис.6 представлены спектры поглощения кристалла YAP:Er (0.5 ат%) в спектральной области 1425–1600 нм (переход  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$ ). В спектре наблюдаются интенсивные узкие полосы поглощения в области 1450–1590 нм с максимумом поглощения на длине волны 1514 нм для поляризации  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ . На длине волны 1550 нм, на которой излучает твердотельный лазер на основе кристалла Er,Yb:YAB, используемый в качестве источника накачки при исследовании генерационных характеристик кристаллов Er:YAP [6], коэффициент поглощения составляет  $1.8 \text{ cm}^{-1}$  для поляризации  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ .

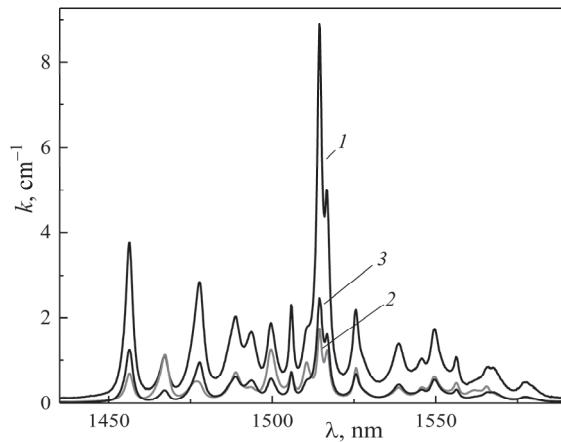


Рис.6. Спектры поглощения кристалла YAP:Er, зарегистрированные в поляризованном свете: 1 –  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ , 2 –  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ , 3 –  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ .

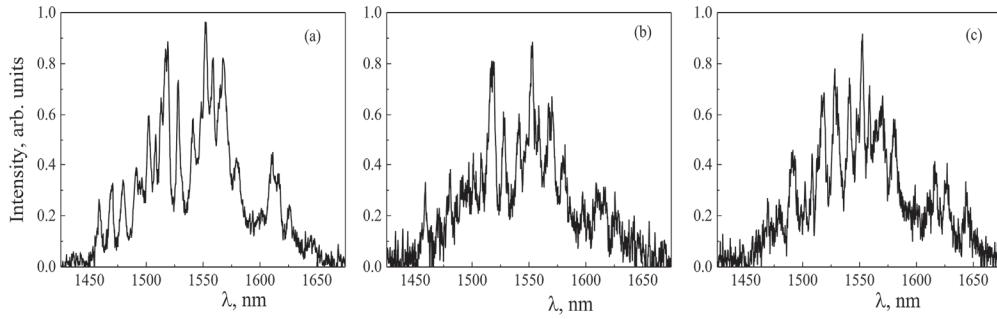


Рис.7. Спектры люминесценции кристалла YAP:Er, зарегистрированные в поляризованном свете: (а) –  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ , (б) –  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ , (в) –  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ .

На рис.7 представлены спектры люминесценции для трех поляризаций, зарегистрированные при комнатной температуре в спектральной области 1425–1625 нм (переход  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$ ). Следует отметить наличие достаточно интенсивных полос люминесценции в длинноволновой области спектра около 1.6 мкм с пиком на длине волны 1610 нм для поляризации  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ .

Затухание люминесценции с уровня  ${}^4I_{13/2}$  носилоmonoэкспоненциальный характер. Результаты изучения кинетики затухания представлены на рис.8. Обработка данных показала, что время жизни возбуждённого состояния  ${}^4I_{13/2}$  ионов эрбия в кристалле Er:YAP составляет  $8.5 \pm 0.5$  мсек.

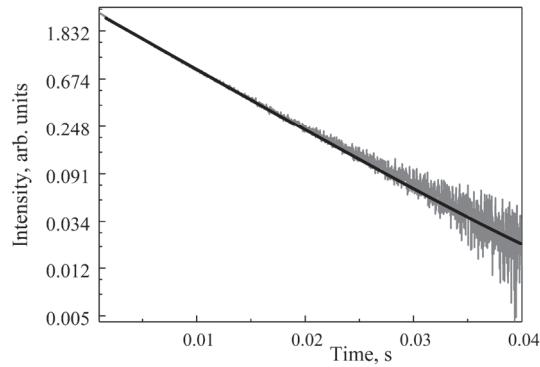


Рис.8. Кинетика затухания люминесценции с уровня  ${}^4I_{13/2}$  ионов эрбия.

#### 4. Заключение

В работе определено, что оптимальный состав расплава при выращивании кристаллов перовскита YAP методом Бриджмена соответствует отношению  $\text{Y}/\text{Al} = 1$ . Получены кристаллы YAP, активированные ионами  $\text{Er}^{3+}$ , свободные от центров окраски, двойников и рассеяния. Изучены изменения оптических свойств кристаллов при воздействии гамма-излучения и окислительной термообработки. В спектре поглощения кристалла YAP:Er наблюдаются интенсивные узкие полосы с максимумом на длине волны 1514 нм для поляризации  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ . В спектрах люминесценции наблюдались интенсивные полосы в длинноволновой области спектра с пиком на длине волны 1610 нм для поляризации  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ . Измеренное время жизни возбуждённого состояния  ${}^4I_{13/2}$  ионов эрбия составляет  $8.5 \pm 0.5$  мс.

Настоящая работа выполнена при поддержке Госкомитета по науке Республики Армения (проект 21SC-BRFFR-1C002) и Белорусского Республиканского фонда фундаментальных исследований (проект BRFFR F21ARM-004).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **D.Y. Shen, J.K. Sahu, W.A. Clarkson.** Optics Lett., **31**, 754 (2006).
2. **F. Yang, Y. Wang, D.Y. Shen, T. Zhao, X.D. Xu, D.H. Zhou, J. Xu.** Laser Phys. Lett., **9**, 131 (2012).
3. **B.I. Galagan, B.I. Denker, S.E. Sverchkov, N.V. Kuleshov, V.E. Kisel', V.I. Levchenko.** Quantum Electronics, **37**, 351 (2007).
4. **H. Jelinkova, M. Nemec, J. Sulc, K. Nejezchleb, V. Skoda.** Proceedings of SPIE, **7193**, 71930 (2009).
5. **F. Moglia, C. Brandt, G. Huber.** Advanced Solid-State Photonics 2012 (29 January–1 February 2012) San Diego, Cal.: OSA, AM4A.22 (2012).
6. **K.N. Gorbachenya, S.V. Kurilchik, V.E. Kisel, A.S. Yasukevich, N.V. Kuleshov, A.S. Nizamutdinov, S.L. Korabileva, V.V. Semashko.** Quantum Electronics, **46**, 95 (2016).
7. **C. Brandt, V. Matrosov, K. Petermann, G. Huber.** Optics Lett., **36**, 1188 (2011).
8. **K.N. Gorbachenya, V.E. Kisel, R.V. Deineka, A.S. Yasukevich, N.V. Kuleshov, V.V. Maltsev, D.D. Mitina, E.A. Volkova, N.I. Leonyuk.** Devises and Methods of Measurements, **10**, 301 (2019).
9. **A.A. Kaminskii.** Laser Crystals: Their Physics and Properties. Berlin, Springer-Verlag, 1990.
10. **J. Kvapil, J. Kvapil, B. Perner, B. Manek, K. Blazek, Z. Hendrich.** Cryst. Res. Technol., **20**, 478 (1985).
11. **L. Gansheng, G. Xibin, L. Jian, S. Zhengzhu, W. Jinhua, C. Ying, C. Jinfeng.** J. Crystal Growth, **118**, 371 (1992).
12. **D.I. Savitskii, L.O. Vasylechko, A.O. Matkovskii, I.M. Solskii, A. Suchocki, D.Yu. Sugak, F. Wallrafen.** J. Crystal Growth, **209**, 874 (2000).
13. **D. Sugak, A. Matkovskii, D. Savitskii, A. Durygin, A. Suchocki, Y. Zhydachevskii, I. Solskii, I. Stefaniuk, F. Wallrafen.** Phys. Status Solidi A, **184**, 239 (2001).
14. **P.-O. Petit, J. Petit, P. Goldner, B. Viana.** J. Lumin., **129**, 1586 (2009).
15. **А.С. Руденков, В.Э. Кисель, А.С. Ясюкевич, К.Л. Ованесян, А.Г. Петросян, Н.В. Кулешов.** Приборы и методы измерений, **11**, 179 (2020).
16. **A. Rudenkov, V. Kisel, A. Yasukevich, K. Hovhannesyan, A. Petrosyan, N. Kuleshov.** Optics Lett., **42**, 2415 (2017).
17. **A.A. Chernov, E.I. Givargizov, Kh.S. Bagdasarov, V.A. Kuznetsov, L.N. Demianets, A.N. Lobachev.** Modern Crystallography III. Crystal Growth. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York–Tokyo, 1984.
18. **Х.С. Багдасаров.** Высокотемпературная кристаллизация из расплава. Москва, Физматлит, 2004.
19. **A.G. Petrosyan.** J. Crystal Growth, **139**, 372 (1994).
20. **J.S. Abell, I.R. Harris, B. Cockayne, B. Lent.** J. Mater. Sci., **9**, 527 (1974).
21. **M.M. Kuklja.** J. Phys.: Condens. Matter, **12**, 2953 (2000).
22. **A.P. Patel, C.R. Staneck, R.W. Grimes.** Phys. Status Solidi B, **250**, 1624 (2013).

23. V. Babin, V. Gorbenko, I. Kondakova, T. Karner, V.V. Laguta, M. Nikl, S. Zazubovich, Yu. Zorenko. J. Phys. D: Appl. Phys., **44**, 315402 (2011).
24. H.R. Asatryan. Armenian J. Phys., **15**, 125 (2022).
25. Ю.К. Воронько, А.А. Соболь. Академия Наук ССР, Труды Физического Института им. П.Н. Лебедева, **98**, 41 (1977).
26. Yu.V. Zorenko, A.S. Voloshinovskii, I.V. Konstankevych. Opt. Spectrosc., **96**, 532 (2004).
27. Y. Dong, J. Xu, G. Zhou, G. Zhao, L. Su, X. Xu, H. Li, J. Si. Phys. Status Solidi A, **204**, 608 (2007).
28. J.A. Mares, N. Cechova, M. Nikl, J. Kvapil, R. Kratky, J. Pospisil. J. Alloys and Compounds, **275**, 200 (1998).
29. K.L. Hovhannesyan, M.V. Derdzyan, A.V. Eganyan, V.E. Kisel, A.S. Rudenkov, N.V. Kuleshov, A.G. Petrosyan. J. Contemp. Phys., **55**, 131 (2020).

YAlO<sub>3</sub>:Er ՄԻԱԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐԸ 1.6 մկմ  
ՍՊԵԿՏՐԱԼ ՏԵՇՈՒՅԹԻ ԼԱԶԵՐՆԵՐԻ ՀԱՄԱՐ

Ա.Վ. ԴԵՐՁՅԱՆ, Կ.Լ. ՀՈՎՀԱՆՆԵՍՅԱՆ, Ա.Վ. ԵԳԱՆՅԱՆ, Ի. ՂԱՄԲԱՐՅԱՆ,  
Գ. ԲԱԴԱԼՅԱՆ, Կ.Ն. ԳՈՐԲԱԿԵՆՅԱ, Վ.Ե. ԿԻՍԵԼ,  
Ն.Վ. ԿՈՒԼԵՇՈՎ, Ա.Գ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ

YAlO<sub>3</sub>-Er (YAP:Er) միաբյուրեղները աճեցվել են Բրիջմենի եղանակով հալուլիթներից տարրեր Յ/Ալ հարաբերակցությամբ: Համեմատվել է բյուրեղներում կառուցվածքային արատների և գունավորման կենտրոնների ձևավորումը Յ/Ալ = 1 և Յ/Ալ > 1 համար, ինչպես նաև զամանակացարքային մշակման դեպքում: Ստացված արդյունքների հիման վրա որոշվել են գունավորման կենտրոններից և կրկնակներից զերծ YAP:Er բյուրեղների աճեցման պայմանները: Հետազոտվել են բյուրեղների սպեկտրալ-լուսինեսցենտրային հատկությունները՝ գրանցվել են թևոացած լուսում կլանման և լուսինեսցենցիայի սպեկտրերը, հետազոտվել է լուսինեսցենցիայի կինետիկան և որոշվել է Er<sup>3+</sup> իոնի <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> մակարդակի կյանքի տևողությունը:

#### SINGLE CRYSTALS OF YAlO<sub>3</sub>:Er FOR 1.6 μm SPECTRAL RANGE LASERS

M.V. DERDZYAN, K.L. HOVHANNESYAN, A.V. YEGANYAN,  
I. GHAMBARYAN, G. BADALYAN, K.N. GORBACHENYA,  
V.E. KISEL, N.V. KULESHOV, A.G. PETROSYAN

Single crystals of YAlO<sub>3</sub>-Er (YAP:Er) are grown by the Bridgman method from melts with different Y/Al ratio. The structural defects and color centers are compared for Y/Al = 1 and Y/Al > 1, as well as formed in the processes of gamma-irradiation and thermal treatment. Based on the obtained data, growth conditions of YAP:Er crystals free of color centers and twins are determined. Spectral-luminescent properties of crystals are investigated, i.e., the polarized absorption and luminescent spectra are registered, the luminescence kinetics is investigated and the lifetime of the <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> level of Er<sup>3+</sup> ion is determined.

Известия НАН Армении, Физика, т.58, №3, с.338–346 (2023)

УДК 541; 539.192

DOI:10.54503/0002-3035-2023-58.3-338

## ВОЗМОЖНОСТЬ ТОЧЕЧНОГО ВЗРЫВА ВСЛЕДСТВИЕ ПРИСУТСТВИЯ УФ ИЗЛУЧЕНИЯ И ПАРОВ РТУТИ В РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЕ ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПРИМЕРЕ ПРОПАНА

Г.Н. САРГСЯН\*, М.А. ЭВИНЯН, П.С. ГУКАСЯН, Г.П. САРКИСЯН

Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН Армении, Ереван. Армения

\*e-mail: garnik@ichph.sci.am

(Поступила в редакцию 28 ноября 2022 г.)

Исследовано воздействие внешних факторов на процесс низкотемпературного окисления пропана при наличии вакуумного ультрафиолетового (УФ) излучения ( $\lambda = 100\text{--}200\text{ nm}$ ) и паров ртути. Моделирование процесса низкотемпературного окисления пропана с учетом вышеуказанных внешних факторов проведено в рамках математической теории точечного взрыва в газах, что позволило рассмотреть возможности образования ударных фронтов. Для численных расчетов использовалась компьютерная расчетная программа PTS Mathcad Prime 3.1. Полученные результаты показывают возможность образования ударных фронтов вследствие инициирования процесса при воздействии на реакционную среду вакуумным УФ излучением и паров ртути, при цилиндрической симметрии реакционного сосуда. Отражение теплового излучения реакционной среды и активных частиц атомами (парами) ртути в силу их нейтральности и фокусировка теплового излучения в центр реактора вследствие симметрии реакционного сосуда позволяют применить теорию теплового развития цепного процесса и определить значения параметров условиям точечного взрыва. Это явление объясняется как рождение фронта пламени при инициации в центре реакционного сосуда, а пары ртути отражают тепловое излучение фронта реакции к центру сосуда. При количестве энергии, достаточной для точечного взрыва, рождается ударный фронт.

### 1. Введение

Одним из интересных явлений в природе является взаимодействие солнечного излучения ультрафиолетового (УФ) диапазона с веществом [1–5]. В частности, обладая достаточной энергией для разрушения молекул кислорода, кванты вакуумного УФ излучения способствуют образованию озонового слоя атмосферы [4]. Вакуумное УФ излучение может оказывать сильное влияние на многие процессы при организации процессов горения, а также на живые организмы. В литературе известны работы, в которых исследуются разнообразные явления, обусловленные действием УФ излучения на процессы с участием атомов и моле-

кул [4]. Известно, что энергия солнечного излучения, которая достигает поверхности Земли, в УФ области составляет примерно  $1.83 \times 10^{16}$  эВ/см<sup>2</sup>с (см., например, [6]), из которого атомы ртути могут резонансно поглощать фотоны с длиной волны  $\lambda = 1849$  Å, что составляет  $\approx 6 \times 10^{12}$  фотонов/см<sup>2</sup>с. Известно также, что при комнатной температуре концентрация паров ртути в сосудах, содержащих жидкую ртуть может достигать порядка  $10^{11}$  частиц /см<sup>3</sup> [6]. Эти пары могут как отражать излучение извне, так и отражать тепловое излучение реакционной смеси внутрь, что в определенных условиях может привести к изолированию системы с точки зрения обмена энергии.

В настоящей работе была поставлена задача численно моделировать воздействие УФ излучения на процессы как инициирования, так и развития низкотемпературного окисления пропана при наличии паров ртути в реакционной зоне. Моделируется замкнутая система пропан–воздух вблизи поверхности ртути в стеклянном сосуде с цилиндрической симметрией, который залит ртутью и служит как измеритель давления (выполняет роль реометра). Рассматривается система пропан–кислород при давлении 170 торр и комнатной температуре в присутствие УФ излучения.

## 2. Теоретически часть. Условия для точечного взрыва в газах

В работе путём применения возможностей компьютерного моделирования рассматривается вопрос воздействия возбуждённых паров ртути на рождение ударных фронтов в системе пропан–кислород, если на систему воздействует УФ излучение при наличии паров ртути в реакционной зоне.

Рассмотрим процесс в реакционной зоне с точки зрения математической теории точечного взрыва, пользуясь безразмерными переменными, как это представлено в работе [7], и рассчитаем величину мгновенно выделяющейся энергии в определенной точке реактора, которая может привести к формированию ударного фронта превращения в системе.

В безразмерных переменных энергия системы описывается формулой [7]:

$$E = \frac{1}{\gamma-1} P + \frac{1}{2} R U^2 = E_{int} + E_{kin}, \quad (1)$$

где  $U = 2/((\gamma + 1)k)$ ;  $k = (\mu + 3)/2$ ;  $\mu = 0, 1, 2$ ,  $\gamma$  – отношение теплоемкостей газовой смеси;  $E_{int} = P/(\gamma - 1)$  – внутренняя энергия газа;  $E_{kin} = R U^2 / 2$  – кинетическая энергия потока.

При определённых начальных условиях, когда координата, описывающая движение ударной волны на фронте, равняется единице [7], величины параметров  $R$  и  $P$  можно рассчитать с помощью выражений:

$$R = \left[ 4a^3 \frac{(\gamma-1)^{\gamma-1}}{(\gamma+1)^{\gamma+1}} \right]^{1/(2-\gamma)} \left[ \frac{\gamma U - a}{(a-U)^2 U^2} \right]^{1/(2-\gamma)}, \quad (2)$$

$$P = \frac{\gamma-1}{2} R U^2 \frac{a-U}{\gamma U - a}, \quad (3)$$

где  $a = 1/k$ .

В табл.1. представлены значения вышеуказанных характерных параметров

Табл.1. Значения характерных параметров, при которых в газовых системах могут рождаться ударные фронты разной симметрии

$\mu^*$	$a$	$\gamma$	$R$	$P$	$U$	$E, \text{ дж}$
0	0.67	1.43	5.3	0.355	0.55	1.6
1	0.5	1.43	5.16	0.194	0.41	0.88
2	0.4	1.43	6	0.137	0.33	0.4637

\*  $\mu = 0$  – случай плоской симметрии фронта;  $\mu = 1$  – случай цилиндрической симметрии фронта;  $\mu = 2$  – случай сферической симметрии фронта [7].

газовой системы, при которых произойдёт точечный взрыв. Эти значения получены из расчёта по формулам (1)–(3).

При рассмотрении задачи сформулированы следующие условия проведения процесса: 1) наличие паров ртути в реакционном сосуде; 2) наличие УФ излучения в реакционном сосуде и поглощение резонансной УФ частоты парами ртути; 3) симметрия реакционного сосуда (согласно представлениям Лапласа, в центральных частях наблюдается повышенная температура); 4) условие замкнутости реакционной среды по отношению к теплообмену с внешней средой.

Как известно [1], пары ртути могут играть роль: а) уплотнителя резонансной частоты поглощаемого ртутью вакуумного УФ излучения с длиной волны  $\lambda = 1849\text{\AA}$  и  $E = 6.71 \text{ эВ}$  в реакционной среде; б) отражателя, приводящего к фокусировке теплового излучения реакционной среды в центр симметричного реактора. Таким образом, получается изолированная реакционная среда с фокусировкой в центральной точке излучения реакционной среды, что, согласно известным литературным данным, в случае окисления углеводородов составляет 20% от всей выделяющейся энергии в ходе реакции [1]. Известно также, что примерно от 18% до 50% энергии, выделяющейся при протекании реакции сосредоточивается во внутренних степенях свободы реагентов [1, 8]. Затем подавляющая доля этой энергии излучается.

В замкнутой системе (механизм теплового воспламенения) в условиях цилиндрической или сферической симметрии эта энергия будет полностью фокусироваться в центральной части реактора вследствие отражения излучения парами ртути ( выполнение условия замкнутости реакционной среды по отношению к теплообмену с внешней средой [1]).

Как было отмечено выше, пары ртути являются интенсивными поглотителями УФ излучения с указанными выше характеристиками ( $\lambda = 1849 \text{ \AA}$ ;  $E = 6.71 \text{ эВ}$ ) [1]. Вследствие этого, преимущественно одна резонансная частота УФ излучения проникает внутрь реактора, в то время как другие частоты излучения отражаются. При этом атомы ртути, непрерывно обмениваясь фотонами между собой в реакционном сосуде, как следствие способствуют повышению их плотности в этой зоне. В результате этого, при учёте симметрии реакционного сосуда, плотность фотонов в его центральной части с цилиндрической или сферической симметрией будет увеличиваться [1].

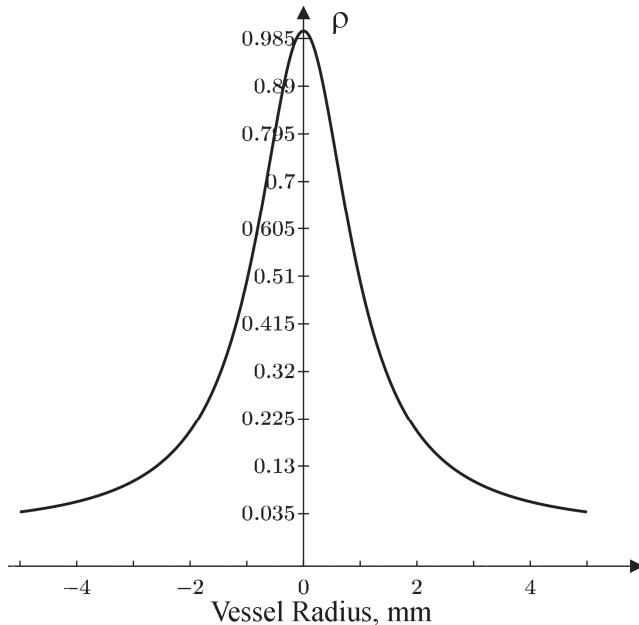


Рис.1. Качественная картина изменения плотности фотонов для сосуда цилиндрической симметрии, рассчитанная по программе PTS Mathcad Prime 3.1.

### 3. Результаты и их обсуждение

На рис.1 представлена качественная картина распределения концентрации фотонов теплового излучения реакционной среды в случае цилиндрической симметрии реакционного сосуда в приближении излучающих поверхностей (чем меньше радиус, тем соответствующая ему поверхность меньше излучает и больше поглощает излучение снаружи). Качественная картина изменения плотности фотонов для сосуда цилиндрической симметрии рассчитана по программе PTS Mathcad Prime 3.1. В этом приближении плотность фотонов численно будет пропорциональна обратной величине квадрата радиуса. С учетом нормировки это можно представить в виде [9]:

$$\rho(x) \sim \frac{1}{x^2+1}, \quad (4)$$

где  $\rho(x)$  – относительная величина плотности фотонов,  $x$  – радиус сосуда.

Из рис.1 видно, что в интервале до 5 мм радиуса, разница концентраций фотонов на периферии и в центральных частях отличается более чем в 10 раза.

При моделировании рассматривается облегченная схема инициации реакции окисления пропана в цилиндрическом сосуде с наличием паров ртути и постоянного УФ излучения.

Вследствие наличия приведенных выше внешних факторов, а именно, разрушения молекул кислорода вакуумным УФ излучением, отражение и фокусировка теплового излучения атомами ртути к центру реактора (без теплообмена с окружающей средой) становится возможным применение механизма теплового развития цепной реакции, так как и активные радикалы и выделяемое реакцией тепло остаются в реакционной зоне.

В рамках этих представлений моделируется окисление пропана с точки зрения взрыва в системе. Для брутто реакции окисления пропана  $C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 4 H_2O + 3 CO_2$  расчет с учетом известных значений энталпий образования исходных веществ и продуктов реакции, приводит к значению энергии 20.89 эВ на одну молекулу пропана.

Табл.2. Элементарные акты в процессе окисления пропана при инициации реакции УФ фотонами при наличии паров ртути в зоне реакции

	Реакции	Константы	Выделяющаяся энергия, эВ	Ссылки
1	$Hg(^1S_0) + h\nu \rightarrow (Hg^*(6^1P_1))$	$\tau = 1 \times 10^{-9} \text{ с}$		[1]
2	$Hg^*(6^1P_1) \rightarrow Hg(^1S_0) + h\nu$	$\tau \sim 1 \times 10^{-9} \text{ с}$		[1]
3	$h\nu + O_2 \rightarrow O + O$	$k = 1 \times 10^{-12} \text{ с}^{-1}$	1.59	[1]
4	$h\nu + O_2 \rightarrow O + O(^1D)$	$k = 1 \times 10^{-12} \text{ с}^{-1}$		[1]
5	$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$	$6.0 \times 10^{-34} (T/300)^{-2} [O_2]$		[9]
6	$O_3 \rightarrow O + O_2$	$\tau = 1 \times 10^{-2} \text{ с}$	1.5	[9]
7	$O_3 + C_3H_8 \rightarrow C_3H_7 + HO + O_2$	$k(T=1000K) = 2.4 \times 10^{-16}$	3	[9,11,12]
8	$OH + C_3H_8 \rightarrow C_3H_7 + H_2O$	$k(T=1000K) = 3.6 \times 10^{-12}$	1	[13]
9	$C_3H_7 + O_2 \rightarrow C_3H_7O_2$	$k = 3.33 \times 10^{-12} \text{ см}^3/\text{молек.с}$	0.76	[13]
10	$C_3H_7 + C_3H_7O_2 \rightarrow C_3H_7O + C_3H_7O$	$k = 4.5 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{молек.с}$		[13]
11	$OH + OH + M \rightarrow H_2O_2$	$k = 2.6 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{молек.с}$		
12	$C_3H_7 + C_3H_7 \rightarrow C_3H_8 + C_3H_6$	$k = 3 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{молек.с}$		[13]

Наличие в реакционной зоне паров ртути и УФ излучения увеличивает число новых элементарных актов, приводящих к инициации реакции (табл.2).

В данной работе рассматривается задача с точки зрения появления в системе условий для точечного взрыва вследствие внешних факторов, а именно УФ излучения и паров ртути, действующих на механизм окисления. Это воздействие создает условия, при которых в определенной части реактора, а именно в его центре, мгновенно накапливается большое количество энергии, приводящее к резкому повышению давления, ставшим причиной взрыва, то есть рождения ударного фронта.

Известно также, что озон не только ускоряет реакцию окисления углеводородов, а также может их инициировать [9, 10]. Также известно, что этот механизм соответствует реакции (7) в табл.2. С другой стороны, распад озона по стадии (6) табл.2 вызывает подогрев реакционной среды. Таким образом, очевидно, что наличие озона может как инициировать реакцию (стадия (6)), так и катализировать процесс (стадия (7)).

Интенсивное выделение тепла и отражение как радикалов, так и теплового излучения реакционной смеси атомами ртути, позволяют рассмотреть задачу в

рамках теории теплового развития реакции [12]. Необходимо также установить условие, при котором в определенной точке реакционного сосуда мгновенно сосредотачивается достаточное количество энергии, приводящее к точечному взрыву.

Если рассчитать время расхода определённого количества пропана, можно выяснить, какое количество энергии выделяется при этом в центре реакционного сосуда. При известном значении характеризующих параметров (данные табл.1) можно найти начальные условия, при которых в системе возможен взрыв. Основным характеризующим параметром является мгновенное сосредоточивание энергии в центре сосуда.

В рамках предложенного подхода для определения количества израсходованного горючего использована известная формула [13]:

$$n = \frac{n_0}{\varphi} (e^{\varphi t} - 1), \quad (5)$$

где  $n_0$  – число образующихся в единице объёма за единицу времени молекул конечного или промежуточных продуктов, катализирующих реакцию (в нашем случае  $n_0$  представляет концентрацию молекул озона, которые приводят к рождению двух радикалов по реакции (7) и тем самым ускоряют реакцию),  $\varphi$  – разница между числами разветвления и обрыва цепи, делённая на время прохождения одного звена цепи.

Из рис.2 видно, что при  $[O_3] = 4 \times 10^{12}$  молекул/см<sup>3</sup> в течение времени  $\sim 2 \times 10^{-3}$  с расходуется примерно  $10^{18}$  молекул пропана. Этого достаточно, чтобы в системе выделялась энергия 3.5513 Дж, более чем 20% которой (около 0.71 Дж) будет фокусироваться в центре реактора. Согласно данным, приведенным в табл.1, этой энергии достаточно, чтобы в центре реактора произошел точечный взрыв со сферическим фронтом ударной волны.

Полученные в настоящем исследования данные показали, что в действительности воздействия внешних факторов могут вызвать в системе пропан–кислород динамические явления в виде как пульсаций интенсивности реакции, так и рождения взрывных ударных волн. Фокусировка фотонов в центре сосуда играет роль искры, приводящей к воспламенению газовой смеси и рождению фронта пламени.

Аналогичные явления, а именно пульсирующие режимы, получаются вследствие наличия вблизи стенок реакционного сосуда фиксированных активных центров комплексов вода–отрицательный ион галогена. Полученные нами результаты и обсуждение наблюдаемых явлений рождающихся фронтов слабых ударных волн изложены в работах [14, 15]. Кроме этого, известна пульсационная интенсификация реакции при повышении давления в реакторе [8].

Увеличение плотности УФ излучения с длиной волны  $\lambda = 1849$  Å, которое является резонансной частотой поглощения ( $6^1P_1$ ) уровня атомов ртути, приводит к эффективному образованию молекул озона, которые способны как инициировать реакцию, так и нагревать среду (при распаде). В итоге энергия вакуумного УФ излучения посредством реакции, инициируемой озоном и его самораспадом, превращается в тепловую энергию среды, резко повышающую температуру.

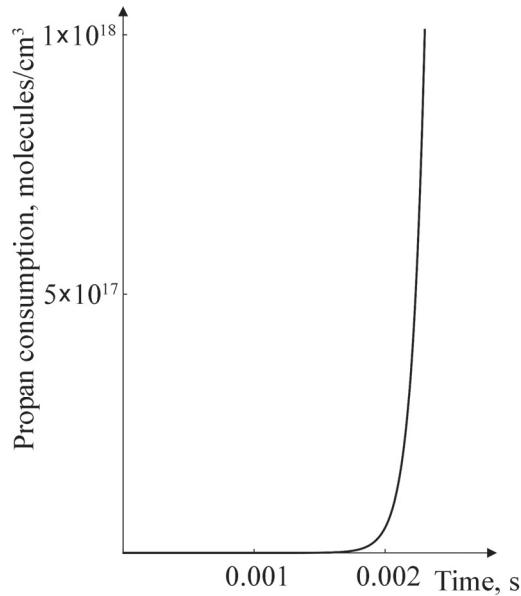


Рис.2. Расход пропана вследствие цепного процесса, вычисленный по формуле (5), при  $\varphi = 10^{-4}$ , в случаях концентрации озона  $10^{12}$  молекул/см<sup>3</sup> (расчет проведен по программе PTS Mathcad Prime 3.1).

В качестве хорошего примера развития цепной реакции можно рассматривать процесс окисления пропана на уровне радикалов, где наблюдается пульсационная интенсификация реакции. В работе [16] авторы исследовали определяющую роль активных центров  $\text{RO}_4$  и  $\text{HO}_2$  в реакции окисления пропана и методом ЭПР-спектроскопии показали, что концентрация пероксидных радикалов может стать больше, чем  $3 \times 10^{14}$  частиц/см<sup>3</sup>.

При осуществлении численных расчетов эффективным фактором является численное выявление кинетической значимости химических компонентов и отдельных химических стадий сложного химического превращения. Именно на этом базируются подходы химически осмысленного управления реакциями. Для сложных механизмов реакции исследователи неизбежно прибегают к вычислительным методам, что является ценным инструментом для решения задач химической кинетики [17–22]. В ранних исследованиях мы указывали также о целесообразности дальнейшего рассмотрения сложных химических превращений с учетом возможных диффузионных явлений в рамках развитого в работах [23–25] формализма описания многокомпонентной нелинейной диффузии.

#### 4. Заключение

Из изложенного материала можно заключить, что попадание реакционной системы в тот или иной динамический режим определяется как некоторыми внешними факторами, так и симметрией реакционного сосуда. Учитывая многочисленные литературные данные об инициации реакции низкотемпературного окисления органических соединений, в том числе парами ртути, при наличии УФ излучения, в данной работе эти представления развиваются с точки зрения рождения в реакционной системе ударных фронтов. В рамках предложенного в

данной работе подхода показано, что фокусировка излучения реакционной смеси в центральных частях реактора может привести к рождению ударных фронтов в окислительных реакционных средах. Решающую роль при этом играет внешний фактор, а именно УФ излучение, приводящее к появлению атомов кислорода вследствие диссоциации молекул кислорода, и образованию молекул озона. Реакция озона с молекулами пропана инициирует процесс окисления, одновременно являясь причиной разветвления цепей. Это создаёт предпосылки для теплового взрыва в реакционных смесях, что хорошо описывается известной в литературе теорией теплового развития процесса.

Таким образом можно констатировать, что вследствие определенных внешних воздействий элементарные акты разветвления в реакционной смеси не только инициируются, а ещё и протекают по ускоренному темпу, что может создавать условия для формирования ударного фронта.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Comprehensive Chemical Kinetics. The Practice of Kinetics. Eds.: C.H. Bamford, Ch.F.H. Tipper, R.G. Compton, Amsterdam-London-New York: Elsevier Publishing Company, 1969.
2. **Л.Б. Борисов.** Медицинская микробиология, вирусология и иммунология. Москва, МИА, 2005.
3. **В.К. Попов.** УФН, **147**, 587 (1985).
4. **М. Мак-Ивен, Л. Филипс.** Химия атмосферы. Москва: Мир, 1978.
5. **Д.А. Дугиева.** Молодой ученый, **5**, 1 (2020).
6. Физические величины. Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Москва: Энергоиздат, 1991.
7. **Б.Л. Рождественский, Н.Н. Яненко.** Системы квазилинейных уравнений и их приложения к газовой динамике. Москва: Наука, 1978.
8. Comprehensive Chemical Kinetics. Gas-Phase Combustion. Eds.: Herausgegeben von C.H. Bamford, C.F.H. Tipper, Elsevier Scientific Publ. Comp., Amsterdam, New York: Oxford 1977.
9. **А.Н. Тихонов, А.А. Самарский.** Уравнения математической физики. Москва: Наука, 1977.
10. **В.Н. Кондратьев.** Константы скорости газофазных реакций. Москва: Наука, 1970.
11. **П.С. Давыдов.** Молодой учёный, **6**, 16 (2021).
12. **R.J. Morrissey, C.C.S.J. Schubert.** Combustion and Flame, **7**, 263 (1963).
13. **Е.Н. Еремин.** Основы химической кинетики, Москва: Высшая Школа, 1976.
14. **В.И. Веденеев, Л.Б. Романович, В.Я. Басевич, В.С. Арутюнов, О.В. Соколов, Ю.В. Парфенов.** Изв. РАН, серия химическая, **12**, 2120 (1997).
15. **Г.Н. Саргсян, А.Б. Арутюнян.** Кинетика и Катализ, **61**, 504 (2020).
16. **P.S. Gukasyan, A.A. Mantashyan.** Chem. Phys. Report, **16**, 483 (1997).
17. **G.N. Sargsyan, M.A. Evinyan, P.S. Gukasyan, H.P. Sargsyan.** J. Contemp. Phys. **56**, 297 (2022).
18. **Л.С. Полак, М.Я. Гольденберг, А.А. Левицкий.** Вычислительные методы в химической кинетике. Москва: Наука, 1984.

19. Combustion Chemistry. Cardiner W.C. (ed.), New York, Berlin, Tokyo, 1984.
20. **A.S. Tomlin, T.P. Turanyi, M.J. Pilling.** Mathematical Tools for the Construction, Investigation and Reduction of Combustion Mechanisms. Chapter 4 in: Low-Temperature Combustion and Autoignition. Pilling M.J. (ed) Comprehensive Chemical Kinetics. Elsevier, Amsterdam, 1997.
21. Handbook of simulation - Principles, Methodology, Advances, Applications, and Practice. J. Banks (ed), Wiley Interscience Publ., 1998.
22. **P. Erdi, J. Toth.** Mathematical Models of Chemical Reactions: Theory and Applications of Deterministic and Stochastic Models (Nonlinear Science). New York, Princeton, University Press, 1989.
23. **Л.А. Тавадян, Г.А. Мартоян.** Анализ кинетических моделей химических реакционных систем. Ценностный подход. Ереван: Гитутюн, 2005.
24. **А.Н. Горбань, Г.П. Саркисян.** Кинетика и Катализ, **27**, 527 (1986).
25. **H.P. Sargsyan.** J. Contemp. Phys., **55**, 354 (2020).
26. **H.P. Sargsyan.** J. Contemp. Phys., **56**, 384 (2021).

**POSSIBILITY OF A POINT EXPLOSION DUE TO THE PRESENCE OF UV RADIATION AND MERCURY VAPOR IN THE REACTION MEDIUM FOR OXIDATION OF ORGANIC COMPOUNDS ON THE EXAMPLE OF PROPANE**

G.N. SARGSYAN, M.A. EVINYAN, P.S. GHUKASYAN, H.P. SARGSYAN

The effect of external factors on the process by the example of low-temperature propane oxidation using vacuum ultraviolet (UV) radiation and mercury vapor was studied. The modeling of the process of low-temperature propane oxidation taking into account the above external factors was carried out within the framework of the mathematical theory of a point explosion in gases, which allowed consideration of the possibilities for the formation of shock fronts. For numerical calculations, the computer calculation program PTS Mathead Prime 3.1 was used. The results obtained show the possibility of the formation of shock fronts due to the initiation of the process when the reaction medium is exposed to the vacuum UV radiation and mercury vapor, and at the certain symmetry of the reaction vessel. Reflection of thermal radiation of the reaction medium and active particles by mercury atoms (vapors) due to their neutrality and focusing of thermal radiation to the center of the reactor due to the symmetry of the reaction vessel, allows to apply the theory of thermal development of a chain process, and to determine the values of parameters for the point explosion. The phenomenon is explained as the formation of a flame front during initiation in the center of the reaction vessel, and mercury vapor reflects the thermal radiation of the reaction to the center of the vessel. When the amount of energy is sufficient for a point explosion, a shock front is generated.

Известия НАН Армении, Физика, т.58, №3, с.347–353 (2023)

УДК 548.732

DOI:10.54503/0002-3035-2023-58.3-347

## ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ ВЕКТОРНЫЕ МОНОХРОМАТИЧЕСКИЕ ДИФРАКЦИОННЫЕ ПОЛЯ И ПОЛЯ ЗАРЯДОВ В СРЕДАХ

М.К. БАЛЯН

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

e-mail: mbalyan@ysu.am

(Поступила в редакцию 2 мая 2023 г.)

Рассмотрены монохроматические электромагнитные поля в произвольным образом выбранном объеме как в однородных, так и в неоднородных средах. Получены формулы для полей с применением векторной функции Грина среды. Найдены две формы векторной функции Грина в однородных средах. Получены векторные формулы Кирхгофа и Кирхгофа–Котлера для задачи дифракции на отверстии в непрозрачном экране. Вследствие применения векторной функции Грина формула Кирхгофа–Котлера получена непосредственно, без обычно применяемых предположений.

### 1. Введение

В предыдущих работах [1–3] были найдены векторные формулы для электромагнитного поля в произвольно выбранном объеме при наличии в объеме движущихся зарядов. Были учтены как дифракционные поля, так и поля зарядов. Последние либо выражаются через потенциалы [1], либо через запаздывающий обобщенный вектор Герца [2]. Исследовались также дифракция и поля зарядов в монохроматическом случае [3].

В этой работе исследована векторная теория дифракции и полей заряженных частиц на основе использования векторной функции Грина среды. Основное внимание уделяется полям, гармонически зависящим от времени.

### 2. Уравнения электромагнитного поля в средах

Электромагнитное поле при плотности заряда  $\rho(\mathbf{r}, t)$  и плотности тока  $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$  удовлетворяет уравнениям Максвелла–Лоренца [4–8]

$$\begin{aligned} \text{rot}\mathbf{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, & \text{rot}\mathbf{B} &= \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}, \\ \text{div}\mathbf{B} &= 0, & \text{div}\mathbf{E} &= 4\pi\rho, \\ \frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}\mathbf{j} &= 0. \end{aligned} \tag{1}$$

Здесь  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$  – напряженность электрического поля,  $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$  – индукция магнитного поля,  $\mathbf{r}$  – пространственный радиус-вектор,  $t$  – время. Последнее уравнение в (1) называется уравнением непрерывности и выражает закон сохранения заряда. Пусть в произвольным образом выбранном объеме  $V$  среды имеются заряды, совершившее заданное движение. В соответствии с этим плотности зарядов и токов представимы в виде суммы

$$\rho = \rho_1 + \rho_2, \quad \mathbf{j} = \mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2. \quad (2)$$

Индекс 1 соответствует зарядам, совершающим заданное движение, а индекс 2 – индуцированным зарядам. При линейном отклике среды (см., например, [8])

$$\rho_2 = -\operatorname{div}\mathbf{P}, \quad \mathbf{j}_2 = \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} + c \operatorname{rot}\mathbf{M}, \quad (3)$$

где  $\mathbf{P}$  – вектор поляризации (поляризованность), а  $\mathbf{M}$  – намагниченность. Подстановка (3) в (1) приводит к системе

$$\operatorname{rot}\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad \operatorname{rot}\mathbf{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}_1, \quad (4)$$

$$\operatorname{div}\mathbf{B} = 0, \quad \operatorname{div}\mathbf{D} = 4\pi\rho_1.$$

Здесь  $\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}$  – электрическая индукция, а  $\mathbf{H} = \mathbf{B} - 4\pi\mathbf{M}$  – напряженность магнитного поля [6, 8]. Электрическое поле имеет Фурье-представление

$$\mathbf{E} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{E}_\omega(\mathbf{r}) e^{-i\omega t} d\omega, \quad (5)$$

и то же самое для остальных величин. В итоге из (4) и (5) получим

$$\operatorname{rot}\mathbf{E}_\omega = \frac{i\omega}{c} \mathbf{B}_\omega, \quad \operatorname{rot}\mathbf{H}_\omega = -\frac{i\omega\mathbf{D}_\omega}{c} + \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}_{1\omega}, \quad (6)$$

$$\operatorname{div}\mathbf{B}_\omega = 0, \quad \operatorname{div}\mathbf{D}_\omega = 4\pi\rho_{1\omega}.$$

В средах с линейным откликом имеются следующие связи:

$$\mathbf{P}_\omega = \chi \mathbf{E}_\omega, \quad \mathbf{M}_\omega = \alpha \mathbf{H}_\omega. \quad (7)$$

Здесь  $\chi(\mathbf{r}, \omega)$  – поляризуемость среды, а  $\alpha(\mathbf{r}, \omega)$  – магнитная восприимчивость. Следовательно,  $\mathbf{D}_\omega(\mathbf{r}) = \epsilon(\mathbf{r}, \omega)\mathbf{E}_\omega(\mathbf{r})$  и  $\mathbf{B}_\omega(\mathbf{r}, \omega) = \mu(\mathbf{r}, \omega)\mathbf{H}_\omega(\mathbf{r}, \omega)$ . Причем диэлектрическая проницаемость  $\epsilon(\mathbf{r}, \omega) = 1 + 4\pi\chi(\mathbf{r}, \omega)$ , а магнитная проницаемость –  $\mu(\mathbf{r}, \omega) = 1 + 4\pi\alpha(\mathbf{r}, \omega)$ . Эти связи и система уравнений (6) приводят к волновым уравнениям:

$$\operatorname{rot} \frac{1}{\mu} \operatorname{rot} \mathbf{E}_\omega - \frac{\omega^2 \epsilon \mathbf{E}_\omega}{c^2} = \frac{4i\pi\omega}{c^2} \mathbf{j}_{1\omega}, \quad \operatorname{rot} \frac{1}{\epsilon} \operatorname{rot} \mathbf{H}_\omega - \frac{\omega^2 \mu \mathbf{H}_\omega}{c^2} = \frac{4\pi}{c} \operatorname{rot} \frac{\mathbf{j}_{1\omega}}{\epsilon}. \quad (8)$$

Соответствующие векторные функции Грина удовлетворяют приведенным ниже уравнениям [1]:

$$\operatorname{rot} \frac{1}{\mu} \operatorname{rot} \mathbf{G}_{e\omega} - \frac{\omega^2 \epsilon \mathbf{G}_{e\omega}}{c^2} = \mathbf{f}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_p), \quad \operatorname{rot} \frac{1}{\epsilon} \operatorname{rot} \mathbf{G}_{m\omega} - \frac{\omega^2 \mu \mathbf{G}_{m\omega}}{c^2} = \mathbf{f}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_p). \quad (9)$$

Здесь  $\mathbf{f}$  – произвольный постоянный вектор,  $\mathbf{r}_p$  – радиус-вектор точки наблюдения  $p$ .

### 3. Нахождение электромагнитного поля в средах

Скалярно умножим первое и второе уравнение (9) на  $\mathbf{E}_\omega$  и  $\mathbf{H}_\omega$ , первое и второе уравнение (8) на  $\mathbf{G}_{e\omega}$  и  $\mathbf{G}_{m\omega}$ . Вычитая полученные уравнения одно из другого, приходим к двум соотношениям. После интегрирования этих соотношений по объему  $V$  среды с поверхностью  $S$  получим

$$\begin{aligned} \mathbf{f}\mathbf{E}_\omega(\mathbf{r}_p) &= \oint_S \frac{1}{\mu} \left[ (\mathbf{E}_\omega \times \mathbf{n}) \operatorname{rot} \mathbf{G}_{e\omega} + \frac{i\omega\mu}{c} (\mathbf{H}_\omega \times \mathbf{n}) \mathbf{G}_{e\omega} \right] dS + \frac{4i\pi\omega}{c^2} \int_V \mathbf{G}_{e\omega} \mathbf{j}_{l\omega} dV, \\ \mathbf{f}\mathbf{H}_\omega(\mathbf{r}_p) &= \oint_S \frac{1}{\epsilon} \left[ (\mathbf{H}_\omega \times \mathbf{n}) \operatorname{rot} \mathbf{G}_{m\omega} - \frac{i\omega\epsilon}{c} (\mathbf{E}_\omega \times \mathbf{n}) \mathbf{G}_{m\omega} + \frac{4\pi}{c} (\mathbf{j}_{l\omega} \times \mathbf{n}) \mathbf{G}_{m\omega} \right] dS \\ &\quad + \frac{4\pi}{c\epsilon} \int_V \mathbf{G}_{m\omega} \operatorname{rot} \mathbf{j}_{l\omega} dV. \end{aligned} \quad (10)$$

При выводе мы воспользовались уравнениями (6) и формулой  $\operatorname{div}(\mathbf{A} \times \mathbf{B}) = \mathbf{B} \operatorname{rot} \mathbf{A} - \mathbf{A} \operatorname{rot} \mathbf{B}$ .

Дальнейший анализ уравнений (10) возможен при явном виде векторных функций Грина. Это можно сделать, например, для однородных сред.

#### 3.1. Электромагнитное поле в однородных средах

В однородных средах  $\epsilon(\omega)$  и  $\mu(\omega)$  не зависят от координат. Вместо (8) и (9) имеем

$$\operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathbf{E}_\omega - \frac{\omega^2 \epsilon \mu \mathbf{E}_\omega}{c^2} = \frac{4i\pi\omega\mu}{c^2} \mathbf{j}_{l\omega}, \quad \operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathbf{H}_\omega - \frac{\omega^2 \epsilon \mu \mathbf{H}_\omega}{c^2} = \frac{4\pi}{c} \operatorname{rot} \mathbf{j}_{l\omega}, \quad (11)$$

$$\operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathbf{G}_\omega - \frac{\omega^2 \epsilon \mu \mathbf{G}_\omega}{c^2} = \mathbf{f}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_p). \quad (12)$$

В этих уравнениях скорость света  $c$  в свободном пространстве заменяется на скорость света  $v$  в среде:

$$v(\omega) = \frac{c}{\sqrt{\epsilon(\omega)\mu(\omega)}}. \quad (13)$$

Исходя из (11) и (12) и выполняя те же выкладки, что и при выводе (10), получим

$$\begin{aligned} \mathbf{f}\mathbf{E}_\omega(\mathbf{r}_p) &= \oint_S \left[ (\mathbf{E}_\omega \times \mathbf{n}) \operatorname{rot} \mathbf{G}_\omega + \frac{i\omega\mu}{c} (\mathbf{H}_\omega \times \mathbf{n}) \mathbf{G}_\omega \right] dS + \frac{4i\pi\omega\mu}{c^2} \int_V \mathbf{G}_\omega \mathbf{j}_{l\omega} dV, \\ \mathbf{f}\mathbf{H}_\omega(\mathbf{r}_p) &= \oint_S \left[ (\mathbf{H}_\omega \times \mathbf{n}) \operatorname{rot} \mathbf{G}_0 - \frac{i\omega\epsilon}{c} (\mathbf{E}_\omega \times \mathbf{n}) \mathbf{G}_\omega + \frac{4\pi}{c} (\mathbf{j}_{l\omega} \times \mathbf{n}) \mathbf{G}_\omega \right] dS \\ &\quad + \frac{4\pi}{c} \int_V \mathbf{G}_\omega \operatorname{rot} \mathbf{j}_{l\omega} dV. \end{aligned} \quad (14)$$

Решение (12) формально можно получить, определяя векторную функцию Грина для данной частоты как интеграл

$$\mathbf{G}_\omega(\mathbf{r} - \mathbf{r}_p) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{G}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_p, t - t_p) \exp[-i\omega(t - t_p)] dt, \quad (15)$$

где функция  $\mathbf{G}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_p, t - t_p)$  удовлетворяет уравнению

$$\text{rotrot}\mathbf{G} + \frac{1}{v(\omega)^2} \frac{\partial^2 \mathbf{G}}{\partial t^2} = \mathbf{f}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_p)\delta(t - t_p). \quad (16)$$

Здесь  $t_p$  – время наблюдения. Действительно, умножая (16) на  $\exp[-i\omega(t - t_p)]$  и интегрируя по времени, получим уравнение (12) векторной функции Грина для монохроматического случая. В решении (16) [1] заменим скорость света в пустоте скоростью света в среде для данной частоты:

$$\mathbf{G}(\mathbf{r}_p - \mathbf{r}, t_p - t) = \frac{\mathbf{f}}{4\pi R} \delta\left(t_p - t - \frac{R}{v(\omega)}\right) - \frac{v(\omega)^2}{4\pi} \text{graddiv}\left(\frac{\mathbf{f}}{R} \left(t_p - t - \frac{R}{v(\omega)}\right) \theta\left(t_p - t - \frac{R}{v(\omega)}\right)\right) \quad (17a)$$

и вторая форма –

$$\mathbf{G}(\mathbf{r}_p - \mathbf{r}, t_p - t) = -\text{rotrot}\left(\frac{c^2 \mathbf{f}}{4\pi R} \left(t_p - t - \frac{R}{v}\right) \theta\left(t_p - t - \frac{R}{v}\right)\right) + v^2 \mathbf{f}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_p)(t_p - t)\theta(t_p - t). \quad (17b)$$

Здесь  $R = |\mathbf{r} - \mathbf{r}_p|$ , а  $\theta(\cdot)$  – ступенчатая функция Хевисайда. Из формул (15)–(17b) находим две формы векторной функции Грина в однородной среде:

$$\mathbf{G}_\omega(\mathbf{r}_p - \mathbf{r}) = \mathbf{f}G_s + \frac{v^2}{\omega^2} \text{graddiv}(\mathbf{f}G_s), \quad (18)$$

$$\mathbf{G}_\omega(\mathbf{r}_p - \mathbf{r}) = \frac{v^2}{\omega^2} \text{rotrot}(\mathbf{f}G_s) - \frac{v^2 \mathbf{f}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_p)}{\omega^2}. \quad (19)$$

Здесь  $G_s = e^{i\omega R/v} / (4\pi R)$  – скалярная функция Грина и удовлетворяет уравнению [9]

$$\Delta G_s + \frac{\omega^2}{v^2} G_s = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_p). \quad (20)$$

Для нахождения электромагнитного поля в среде воспользуемся уравнениями (14), подставляя в них выражения (18) и (19). Используя формулы векторного анализа,  $\mathbf{f}$  выводится как общий множитель в правой части. Используя также произвольность этого вектора, получим выражения для электромагнитного поля. При выводе неоднократно будет использовано свойство  $\partial \mathbf{G}_\omega / \partial x_i = -\partial \mathbf{G}_\omega / \partial x_{pi}$ , где  $\partial / \partial x_i$  и  $\partial / \partial x_{pi}$  производные по координатам  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{r}_p$ , соответственно.

Сначала воспользуемся выражением (18). Вывод такого же типа, как при выводе выражений для электромагнитного поля в нестационарном случае в пустоте [1]. Мы здесь приведем лишь результат:

$$\begin{aligned} \mathbf{f}\mathbf{E}_\omega(\mathbf{r}_p) &= \mathbf{f} \left[ \frac{4i\pi\omega\mu}{c^2} \int_V G_s \mathbf{j}_{lo} dV - \frac{4\pi}{\epsilon} \text{grad}_p \int_V \rho_{lo} G_s dV \right. \\ &\quad \left. - \frac{i\omega\mu}{c} \oint_S (\mathbf{n} \times \mathbf{H}_\omega) G_s dS - \text{rot}_p \oint_S G_s (\mathbf{n} \times \mathbf{E}_\omega) dS + \text{grad}_p \oint_S (\mathbf{n} \mathbf{E}_\omega) G_s dS \right] + \frac{ic}{\epsilon\omega} \oint_S \text{rot}[\mathbf{H}_\omega \text{div}(\mathbf{f}G_s)] d\mathbf{S}, \quad (21) \\ \mathbf{f}\mathbf{H}_\omega(\mathbf{r}_p) &= \mathbf{f} \left[ \frac{4\pi}{c} \text{rot}_p \int_V \mathbf{j}_{lo} G_s dV + \frac{i\omega\epsilon}{c} \oint_S (\mathbf{n} \times \mathbf{E}_\omega) G_s dS - \text{rot}_p \oint_S (\mathbf{n} \times \mathbf{H}_\omega) G_s dS + \text{grad}_p \oint_S G_s (\mathbf{n} \mathbf{H}_\omega) dS \right] \\ &\quad - \frac{ic}{\mu\omega} \oint_S \text{rot}[\mathbf{E}_\omega \text{div}(\mathbf{f}G_s)] d\mathbf{S}. \end{aligned}$$

Последние члены представляют интегралы по замкнутой поверхности от ротора некоторой функции. В случае непрерывных на поверхности функций и их первых производных они равны нулю. Окончательно получаем

$$\begin{aligned}
\mathbf{E}_\omega(\mathbf{r}_p) &= \frac{4i\pi\omega\mu}{c^2} \int_V G_s \mathbf{j}_{l\omega} dV - \frac{4\pi}{\epsilon} \text{grad}_p \int_V \rho_{l\omega} G_s dV \\
&\quad - \frac{i\omega\mu}{c} \oint_S (\mathbf{n} \times \mathbf{H}_\omega) G_s dS + \text{rot}_p \oint_S G_s (\mathbf{n} \times \mathbf{E}_\omega) dS + \text{grad}_p \oint_S (\mathbf{n} \mathbf{E}_\omega) G_s dS, \\
\mathbf{H}_\omega(\mathbf{r}_p) &= \frac{4\pi}{c} \text{rot}_p \int_V \mathbf{j}_{l\omega} G_s dV + \frac{i\omega\epsilon}{c} \oint_S (\mathbf{n} \times \mathbf{E}_\omega) G_s dS - \text{rot}_p \oint_S (\mathbf{n} \times \mathbf{H}_\omega) G_s dS + \text{grad}_p \oint_S G_s (\mathbf{n} \mathbf{H}_\omega) dS.
\end{aligned} \tag{22}$$

Здесь поверхностные интегралы представляют поле зарядов, расположенных вне выбранного объема, а объемные интегралы определяют поле зарядов, движущихся внутри объема. Случай разрывных полей рассматривается в следующем параграфе.

Вывод для электромагнитного поля с использованием второй формы (19) подобен случаю вывода нестационарного случая [2]. Поэтому здесь приведем только результат:

$$\begin{aligned}
\mathbf{E}_\omega(\mathbf{r}_p) &= \frac{4\pi i}{\omega} \text{rot}_p \text{rot}_p \int_V \mathbf{j}_{l\omega} G_s dV - \frac{4\pi i \mathbf{j}_{l\omega}(\mathbf{r}_p)}{\epsilon\omega} - \text{rot}_p \oint_S (\mathbf{n} \times \mathbf{E}_\omega) G_s dS - \frac{ic}{\epsilon\omega} \text{rot}_p \text{rot}_p \oint_S (\mathbf{n} \times \mathbf{H}_\omega) G_s dS, \\
\mathbf{H}_\omega(\mathbf{r}_p) &= \frac{4\pi}{c} \text{rot}_p \int_V G_s dV - \text{rot}_p \oint_S (\mathbf{n} \times \mathbf{H}_\omega) G_s dS + \frac{ic}{\mu\omega} \text{rot}_p \text{rot}_p \oint_S (\mathbf{n} \times \mathbf{E}_\omega) G_s dS.
\end{aligned} \tag{23}$$

Второй член выражения электрического поля в (23) обеспечивает выполнение уравнения  $\text{div}\mathbf{E}_\omega(\mathbf{r}_p) = -4\pi i \text{div}\mathbf{j}_{l\omega}(\mathbf{r}_p) / (\epsilon\omega) = 4\pi \rho_{l\omega}(\mathbf{r}_p) / \epsilon$ . Формула (23) получена впервые.

### 3.2. Разрывные поля. Векторные формулы Кирхгофа и Кирхгофа–Котлера

Формулы (21) и полученные оттуда формулы для полей (22) неприменимы в случае дифракции на отверстии в непрозрачном экране по следующей причине. Экран разделяет пространство на два полупространства. До экрана находятся излучающие заряды, а после экрана нет зарядов ( $\rho_{l\omega} = 0, \mathbf{j}_{l\omega} = 0$ ). Требуется найти поле в пространстве после экрана. Так как поля неизвестны на поверхности, то в первом приближении применяются разрывные граничные условия Кирхгофа [6, 7, 9]. Согласно последним, поля в отверстии равны полям без присутствия экрана, а поля и их первые производные непосредственно после экрана равны нулю. Формулы (22) неприменимы, так как в (21) мы отбросили поверхностные интегралы, содержащие полный ротор. В случае разрывных функций этого делать нельзя. В (21) в роли поверхности  $S$  берется поверхность экрана, замыкаемая опирающейся на экран бесконечно удаленной сферической поверхностью. Вкладом от последней можно пренебречь (так называемое условие излучения Зоммерфельда) [6, 9]. Поля будут выражаться через поверхностные интегралы по поверхности отверстия  $D$  с контуром  $D_c$ . Интегралы, содержащие полные роторы, теперь будут, согласно теореме Стокса, выражаться контурными интегралами по контуру отверстия  $D_c$ :

$$\begin{aligned}
\mathbf{E}_\omega(\mathbf{r}_p) &= -\frac{i\omega\mu}{c} \int_D (\mathbf{n} \times \mathbf{H}_\omega^i) G_s dS - \text{rot}_p \int_D G_s (\mathbf{n} \times \mathbf{E}_\omega^i) dS + \text{grad}_p \int_D (\mathbf{n} \mathbf{E}_\omega^i) G_s dS + \frac{ic}{\epsilon\omega} \oint_{D_c} \nabla G_s (\mathbf{H}_\omega^i d\mathbf{l}), \\
\mathbf{H}_\omega(\mathbf{r}_p) &= \frac{i\omega\epsilon}{c} \int_D (\mathbf{n} \times \mathbf{E}_\omega^i) G_s dS - \text{rot}_p \int_D (\mathbf{n} \times \mathbf{H}_\omega^i) G_s dS + \text{grad}_p \int_D G_s (\mathbf{n} \mathbf{H}_\omega^i) dS - \frac{ic}{\mu\omega} \oint_{D_c} \nabla G_s (\mathbf{F}_\omega^i d\mathbf{l}).
\end{aligned} \tag{24}$$

$\mathbf{E}_\omega^i$  и  $\mathbf{H}_\omega^i$  – поля в отсутствии экрана. Эти выражения без контурных интегралов называются векторными формулами Кирхгофа, а с контурными – векторными формулами Кирхгофа–Котлера. Поля, выраженные по формулам Кирхгофа, из-за прерывности граничных условий Кирхгофа, не удовлетворяют уравнениям Максвелла (1). Котлер добавил контурные интегралы в векторной формуле Кирхгофа, исходя из некоторых соображений, так, чтобы полученные формулы удовлетворяли уравнениям Максвелла [10, 7]. Здесь же, используя векторную функцию Грина и не делая предположений Котлера, мы автоматически получили формулы Кирхгофа–Котлера.

Для той же задачи дифракции с применением граничных условий Кирхгофа, из (23) получим

$$\begin{aligned}\mathbf{E}_\omega(\mathbf{r}_p) &= -\text{rot}_p \int_D (\mathbf{n} \times \mathbf{E}_\omega^i) G_s dS - \frac{ic}{\epsilon\omega} \text{rot}_p \text{rot}_p \int_D (\mathbf{n} \times \mathbf{H}_\omega^i) G_s dS, \\ \mathbf{H}_\omega(\mathbf{r}_p) &= -\text{rot}_p \int_D (\mathbf{n} \times \mathbf{H}_\omega^i) G_s dS + \frac{ic}{\mu\omega} \text{rot}_p \text{rot}_p \int_D (\mathbf{n} \times \mathbf{E}_\omega^i) G_s dS.\end{aligned}\quad (25)$$

Эти формулы впервые получены в работе [11]. Они определяют поля заданием только тангенциальных компонент полей внутри отверстия. Можно доказать, что поля (25) удовлетворяют уравнениям Максвелла, и нет необходимости вводить дополнительные слагаемые. Но при приближении точки наблюдения к поверхности экрана нарушаются условия  $\mathbf{E}_\omega(\mathbf{r}_p) \rightarrow \mathbf{E}_\omega^i$  и  $\mathbf{H}_\omega(\mathbf{r}_p) \rightarrow \mathbf{H}_\omega^i$  [12]. Эти поля не удовлетворяют граничным условиям Кирхгофа, и для нахождения более точного решения необходимы дальнейшие последовательные приближения.

#### 4. Заключение

В этой работе, являющейся продолжением работ [1–3], продолжается исследование векторной теории дифракции и полей заряженных частиц в электродинамике. Рассмотрены монохроматические поля как в однородных, так и в неоднородных средах. Получены формулы для полей в произвольным образом выбранном объеме с применением векторной функции Грина среды. Для однородных сред найдены две формы векторной функции Грина. С использованием этих функций получены две формулы для полей. Применение полученных формул к задаче дифракции на отверстии в непрозрачном экране позволило непосредственно получить формулу Кирхгофа–Котлера. При этом не были сделаны предположения, которые обычно делаются для добавления членов к векторной формуле Кирхгофа.

Векторные формулы электромагнитного поля могут быть применены, например, в задачах дифракционного излучения, эффекта Смита–Парселя и т. д. [13–16].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. M.K. Balyan. J. Contemp. Phys., **57**, 331 (2022).
2. M.K. Balyan. J. Contemp. Phys., **58**, 92 (2023).
3. M.K. Balyan. J. Contemp. Phys., **58** (2023) (accessed for publication).
4. J.D. Jackson. Classical Electrodynamics. New York: Wiley, 1998.

5. **L.D. Landau, E.M. Lifshits.** Course of Theoretical Physics, vol. 2. The Classical Theory of Fields. London: Athenaum Press, 1996.
6. **M. Born, E. Wolf.** Principles of Optics. Oxford: Pergamon Press, 1980.
7. **J.A. Stratton.** Electromagnetic Theory. New York: McGraw-Hill, 1941.
8. **B.G. Levich.** Theoretical Physics, An advanced text, vol. 1, Theory of the Electromagnetic field, Theory of Relativity. Amsterdam, London: North-Holland Publishing Company, 1970.
9. **S. Solimeno, B. Crosignani, P. DiPorto.** Guiding, Diffraction and Confinement of Optical Radiation. New York: Academic Press, 1986.
10. **F. Kottler.** Ann. Phys. (Leipzig), **71**, 457 (1923).
11. **W. Franz.** Z. Naturforschg, **3a**, 500 (1948).
12. **A. Sommerfeld.** Optics. New York: Academic Press, 1954.
13. **M.L. Ter Mikaelyan, B.V. Khachatryan.** Rep. Natl. Acad. Sci. Armen. Phys., **XL**, 13 (1965). [Russian].
14. **B.V. Khachatryan.** Proc. Natl. Acad. Sci. Armen. Phys., 133 (1965). [Russian].
15. **B.M. Bolotovskii, G.V. Voskresenskii.** Sov. Phys. Usp., **9**, 73 (1966).
16. **B.M. Bolotovskii, E.A. Galst'yan.** Phys. Usp., **43**, 755 (2000).

ՎԵԿՏՈՐԱԿԱՆ ԷԼԵԿՏՐԱՄԱԳՆԻՍԱԿԱՆ ՄԵԽԵՐԱՆԳ ԴԻՖՐԱԿՏԱՅԻՆ  
ԴԱՇՏԵՐԸ ԵՎ ԼԵՑՔԵՐԻ ԴԱՇՏԵՐԸ ՄԻՋԱՎԱՅՐԵՐՈՒՄ

Մ.Կ. ԲԱԼՅԱՆ

Բնչպես անհամասեռ, այնպես էլ համասեռ միջավայրերում կամայականորեն ընտրված ծավալում դիտարկվում են մեներանց էլեկտրամագնիսական դաշտերը: Ընտրված ծավալում դաշտերի համար ստացվել են բանաձևեր օգտագործելով միջավայրի վեկտորական Գրինի ֆունկցիան: Համասեռ միջավայրերի համար գտնվել են վեկտորական Գրինի ֆունկցիայի երկու ձևեր: Ստացվել են Կիրխհոֆի և Կիրխհոֆ-Կոտլերի վեկտորական բանաձևերն անդամանց հերանում անցքի վրա դիֆրակցիայի խնդրի համար: Վեկտորական Գրինի ֆունկցիայի կիրառման շնորհիվ Կիրխհոֆ-Կոտլերի բանաձև ստացվում է ուղղակիորեն, առանց սովորաբար արվող ենթադրությունների:

## ELECTROMAGNETIC VECTOR MONOCHROMATIC DIFFRACTION FIELDS AND FIELDS OF CHARGES IN MEDIA

M.K. BALYAN

Monochromatic electromagnetic fields are considered inside an arbitrarily chosen volume both in inhomogeneous and in homogeneous media. Formulas for the fields in the selected volume are obtained using the vector Green's function of the medium. For homogeneous media, two forms of the vector Green's function are found. The Kirchhoff and Kirchhoff-Kottler vector formulas for the problem of diffraction by an aperture in an opaque screen are obtained. Due to the use of the vector Green's function, the Kirchhoff-Kottler formula is obtained directly, without using the usual assumptions.

Известия НАН Армении, Физика, т.58, №3, с.354–365 (2023)

УДК 602

DOI:10.54503/0002-3035-2023-58.3-354

## ЕМКОСТНЫЕ ИММУНОСЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ СТРУКТУР ЭЛЕКТРОЛИТ-ИЗОЛЯТОР-ПОЛУПРОВОДНИК

Ф.В. ГАСПАРЯН<sup>1\*</sup>, В.В. СИМОНЯН<sup>2</sup>, Л.Ф. ГАСПАРЯН<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>DNA-HIVE LLC, Rockville, MD, USA

\*e-mail: fgaspar@ysu.am

(Поступила в редакцию 5 апреля 2023 г.)

Представлены результаты моделирования электрофизических характеристик емкостных иммunoсенсоров многоразового использования на основе структуры электролит-диэлектрик-полупроводник (EIS). Электрофизические и геометрические данные о наиболее распространенных вирусах собраны и классифицированы с единой точки зрения. Представлены и проанализированы результаты теоретических расчетов емкости и емкостной чувствительности многоразовых EIS -иммunoсенсоров на вирусы COVID-19.

### 1. Введение

Для эффективного контроля и лечения вирусных инфекций крайне желательно иметь экспресс-метод выявления вирусов с возможностью постоянного мониторинга. Большинство существующих методов требуют этапов предварительной обработки, которые увеличивают стоимость и время выполнения.

Датчики, разработанные с использованием новых технологий, таких как биозондирование, могут обнаруживать и количественно определять биологические аналиты и сочетать высокую чувствительность и специфичность с быстрым временем отклика, портативностью, низкой стоимостью и простотой использования. В обзорах [1, 2] представлен подробный анализ доступных в настоящее время биосенсорных технологий. В последние годы растет интерес и потребность в автоматизированном высокопроизводительном обнаружении мультианалитов в клинической диагностике. Существует множество методов иммunoанализа, которые можно реализовать [1–9]. Безметочный электрохимический иммunoсенсор с использованием массивов микроэлектродов, модифицированных одностенными углеродными нанотрубками (SWNT) изготовлен и исследован в работе [4]. Новая стратегия усиления сигнала, основанная на магнитных золотых наночастицах, легированных тионином в качестве метки, и пероксидазе хрена в качестве энхансера, обещает улучшить чувствительность и предел обнаружения иммunoлогического анализа раково-эмбрионального антигена (CEA) в качестве модельного белка [5]. Эта система иммunoлогического анализа была изготовлена на микроэлектроде из углеродного волокна, покрытом хорошо упорядоченной архитектурой анти-CEA/белок A/нанозолото. В работе [6] измерения С-реактивного белка (CRP) проводились с использованием встроенного микрояндкостного

чипа, в который были встроены магнитные шарики. Магнитные шарики, покрытые CRP-специфичными ДНК-аптамерами, использовали для распознавания, очистки и обогащения CRP-мишени. Состояние биомолекулярного распознавания с использованием электрохимического обнаружения путем анализа тенденций, ограничений, проблем в области электрохимических биосенсоров представлено в работе [9].

Разработка мультианалитического иммуноанализа для панелей биомаркеров имеет большое значение для диагностики заболеваний. Различия в составе белков приводят к значительным изменениям свойств поверхности, характерным для изменений типов белков на поверхности конденсаторных решеток, вызванных образованием комплекса антитело–антigen (Ab–Ag) [10, 11]. Иммуноанализы выявляют связывание Ab со специфической молекулой-мишенью и могут использоваться для обнаружения присутствия и концентрации специфических Ab у инфицированного病人的 пациента.

Импедиметрические иммуносенсоры функционируют путем применения спектроскопии электрохимического импеданса к биосенсорной платформе с использованием Ab или других аффинных белков, таких как аффимеры [12] или другие связывающие белки [13], в качестве биорецепторов, которые обеспечивают превосходную чувствительность и селективность. Альтернативный связывающий белок, называемый аффимером, ведет себя так же, как Ab, прочно связываясь с его молекулой-мишенью, но гораздо более устойчив к кислотности и высокой температуре. Различные типы импедиметрических иммуносенсоров в зависимости от типа электрода и материалов их базового слоя, самособирающихся монослоев или полимерных слоев, состава и функционализации для различных типов бактерий, вирусов, грибков и биомаркеров заболеваний описаны в работе [14]. Разработка мультианалитических анализов цитокинов и документирование интерференции, полученной из гетерофильных антител, проанализированы в работе [8].

Спектроскопия электрохимического импеданса измеряет изменения приложенного электрического тока или напряжения из-за связывания молекулы-мишени. Емкостные иммуноанализы, как часть спектроскопии электрохимического импеданса, являются многообещающими альтернативами существующим иммунохимическим тестам для разработки портативных устройств, которые можно использовать для приложений по месту оказания медицинской помощи. Принцип чувствительности этих биосенсоров основан на изменении диэлектрических свойств, распределении заряда и/или изменении проводимости, вызванных комплексом Ab–Ag, образующимся на поверхности электродов. В результате изменяется электрическая емкость биосенсора. Для обнаружения панели биомаркеров заболеваний в работе [7] был разработан высокочувствительный, мультианалитический емкостной иммуносенсор без меток на основе массивов конденсаторов с золотыми встречечно-штыревыми электродами, изготовленных на поверхности  $\text{SiO}_2$ . Обнаружение белковых биомаркеров основывалось на относительном изменении диэлектрических свойств. В работе [15] сообщается о емкостном иммуносенсорном анализе с использованием имеющейся в продаже системы обнаружения импеданса, в которой используются специализированные луночные планшеты со встроенными чувствительными электродами. Продемонстрировано быстрое электрохимическое обнаружение Ab SARS-CoV-2 без использования меток.

В течение последних десятилетий были разработаны наноматериалы с особыми электрическими, оптическими и механическими свойствами для обнаружения и количественного определения вирусных Ag. Применяли наночастицы для количественного определения и анализа Ag вируса гепатита В (HBV) [16], ДНК [17, 18] и белка [19].

Белковые антитела обычно используются для захвата вирусов, где каждый тип вируса может связываться с соответствующим ему Ab [20]. Идентификация и классификация различных типов вирусов, построение зависимости «концентрация-подвижность», уникальной для каждого типа вируса, проведены в работе [21]. Тип вируса был идентифицирован на основе набора электрических параметров, которые были извлечены из соответствующих профилей вольт-амперной и вольт-емкостной характеристик. Электрическую емкость вирусной частицы использовали для идентификации типа присутствующего вируса путем измерения емкости суспензии (вирус плюс среда), удаления вклада среды и деления на количество вирусов [22]. Предлагаемая методика основана на нахождении эффективной диэлектрической проницаемости отдельного вируса, которая напрямую связана с составом вируса. Это значение использовалось для соответствующей идентификации типа вируса.

В этой работе разработан емкостной метод обнаружения и идентификации различных вирусов в водном растворе с использованием архитектуры электролит-изолятор-полупроводник (EIS). Проведены исследования для мультианалитического обнаружения вирусов на основе емкостного метода с использованием иммуносенсора на основе EIS.

## 2. Предлагаемый модельный метод

Метод основан на изменении емкости за счет связывания и иммобилизации целевых неизвестных молекул или вирусов. По существу, предлагаемый метод сводится к «емкостной спектроскопии», хотя намного проще как в реализации, так и в анализе полученных данных.

На рис.1 показано примерное схематическое изображение предлагаемой матрицы иммуносенсора EIS многоразового использования для обнаружения и идентификации 4-х различных вирусов/бактерий. Предлагаемая структура состоит из 4-х отдельных линий/массивов, образующих твердотельную часть структуры EIS. Каждая линия будет чувствительной платформой для определенного типа Ag/вируса (вирусного Ag). Понятно, что выбранное количество линий (4) произвольно, и можно изготовить и смоделировать датчик, состоящий из большего количества линий.

Твердотельная часть датчика состоит из полупроводника (обычно кремния), покрытого слоем диэлектрика (например,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). На первом этапе известными биотехнологическими методами наносятся слои «специальных платформ» для определенных типов Ab на поверхности диэлектрических слоев различных линеек [23]. После этого к этим платформам подключаются и иммобилизуются соответствующие антитела исследуемых вирусов. Такая система представляет собой электрический конденсатор, емкость которого зависит от размера и диэлектрической проницаемости диэлектрического слоя и антител вместе с соответствующими платформами. Таким образом, каждая линия будет иметь определенное значение емкости, измеренное между электродом сравнения (RE)

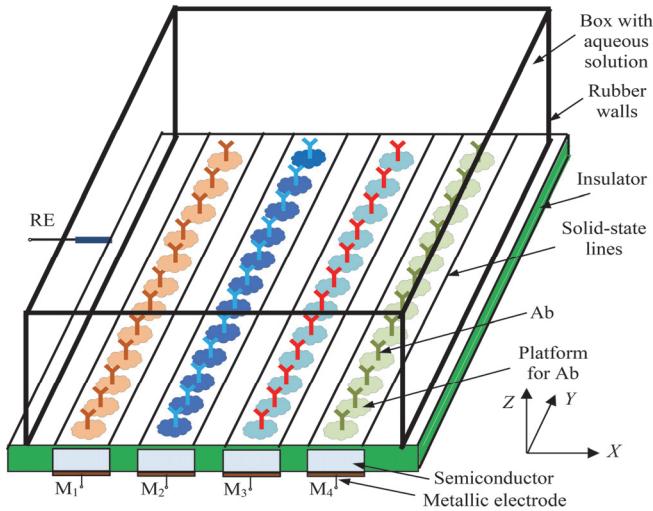


Рис.1. Схематическое изображение иммуносенсора на основе EIS для 4-х различных вирусов и используемая система координат.

и тыльным электродом (M1-M4) из полупроводникового слоя. Предполагая конденсатор плоским, считается, что верхняя прокладка образуется поверхностным слоем проводящего водного раствора. После добавления капли крови испытуемого в водный раствор содержащиеся в нем вирусы в основном будут захватываться на соответствующих данным вирусам линиях. Понятно, что будут и «ложные связи», но они не окажут существенного влияния на полученные результаты. Емкость линий будет варьироваться в зависимости от вида, размера, концентрации и диэлектрической проницаемости данного вируса. Измеряя изменение емкости соответствующих линий перед и после захвата вирусов, можно обнаруживать и идентифицировать неизвестные вирусы.

### 3. Теория и моделирование

#### 3.1. Расчет емкости

Для обнаружения и идентификации неизвестных вирусов были разработаны многие молекулярные и биологические методы. Емкостная иммуносенсорика – это новый метод обнаружения изменений электрической емкости посредством обнаружения связи между зондом, иммобилизованным на поверхности электрода, и подвешенной мишенью.

Панели с многоразовыми обнаружениями биомаркеров заболеваний для определения риска конкретного заболевания более надежны, чем обнаружение одного биомаркера для одного и того же заболевания.

Емкостные элементы обычно отражают поведение молекул на границе электрод-электролит, что может предоставить важную информацию о характере, количестве, размерах и скорости связывания зонд-мишень (в нашем случае антитело-антigen).

Электрическая емкость плоского конденсатора, содержащего  $N$  слоев изолятора, при соответствующей площади поверхности электродов  $A$  (площадь одной линии в плоскости XY (см. рис.1)), толщинах  $d_i$  и диэлектрических проницаемостях  $\epsilon_i$   $i$ -ых слоев определяется как

$$C = \frac{\epsilon_0 A}{\sum_{i=1}^N (d_i / \epsilon_i)}. \quad (2)$$

Здесь  $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$  Ф/м – диэлектрическая проницаемость вакуума.

Предполагая, что антитела со своими платформами полностью покрывают всю поверхность данной линии, представим их как дополнительный изолирующий слой на оксидном слое. Так как антитела не создают сплошную среду, и между ними на линии будут области водного раствора, то этот слой «изолятора» будем описывать средней диэлектрической проницаемостью. Заметим, что диэлектрическая проницаемость водного раствора с РН7 величина того же порядка что и диэлектрическая проницаемость большинства антител. Поэтому среднюю диэлектрическую проницаемость слоя антител со своими платформами примем равным диэлектрической проницаемости антител  $\epsilon_{Ab}$ . Тогда емкость плоского конденсатора с двухслойным диэлектриком (слои  $SiO_2$  и  $Ab$ ), с диэлектрическими проницаемостями каждого слоя  $\epsilon_i$  и  $\epsilon_{Ab}$  и соответствующими толщинами, равными  $d_i$  и  $d_{Ab}$ , будет определяться следующим выражением:

$$C_{Ab} = \frac{\epsilon_0 A}{d_i / \epsilon_i + d_{Ab} / \epsilon_{Ab}} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_i \epsilon_{Ab} A}{d_i \epsilon_{Ab} + d_{Ab} \epsilon_i}. \quad (3)$$

На следующем этапе, предполагая, что антитела полностью захватываются  $Ag$ /вирусами, будем считать, что вирусы также образуют сплошной и плотный изолирующий третий слой на слое антител. Это дополнительный 3-й слой изолятора на полупроводниковой подложке (рис.2). Тогда емкость плоского конденсатора с трехслойным диэлектриком (слои  $SiO_2$ , антител и вирусов) с диэлектрическими проницаемостями  $\epsilon_i$ ,  $\epsilon_{Ab}$  и  $\epsilon_{Ag}$  каждого слоя и соответствующими толщинами, равными  $d_i$ ,  $d_{Ab}$  и  $d_{Ag}$ , будет определяться выражением:

$$C_{Ab-Ag} = \frac{\epsilon_0 A}{d_i / \epsilon_i + d_{Ab} / \epsilon_{Ab} + d_{Ag} / \epsilon_{Ag}} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_i \epsilon_{Ab} \epsilon_{Ag} A}{d_i \epsilon_{Ab} \epsilon_{Ag} + d_{Ab} \epsilon_i \epsilon_{Ag} + d_{Ag} \epsilon_i \epsilon_{Ab}}. \quad (4)$$

Заметим, что значения  $d_{Ab}$ ,  $\epsilon_{Ab}$  и  $d_{Ag}$ ,  $\epsilon_{Ag}$  могут принимать разные значения для разных вирусов. Предполагается, что площади поверхности голой линии, слоев антител и вирусов одинаковы и равны  $A$ .

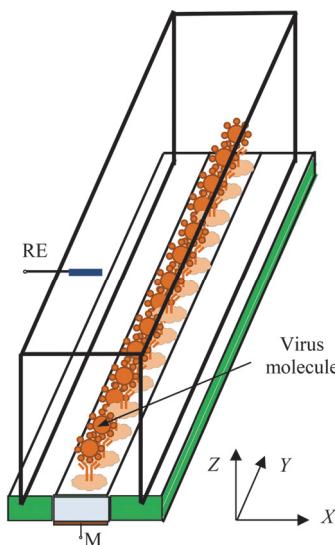


Рис.2. Схематическое изображение иммуносенсора на основе EIS для одного типа вируса и используемая система координат.

### 3.2. Относительная емкостная чувствительность

Безразмерную относительную емкостную чувствительность  $S$  иммunoсенсора можно определить как изменение емкости иммunoсенсора  $\Delta C$  после иммобилизации антител и вирусов:

$$S = \frac{\Delta C}{C_B} = \frac{C_B - C_{Ab-Ag}}{C_B} = \frac{d_{Ab}\varepsilon_i\varepsilon_{Ag} + d_{Ag}\varepsilon_i\varepsilon_{Ab}}{d_i\varepsilon_{Ab}\varepsilon_{Ag} + d_{Ab}\varepsilon_i\varepsilon_{Ag} + d_{Ag}\varepsilon_i\varepsilon_{Ab}}. \quad (5)$$

Относительная емкостная чувствительность биосенсора не зависит от площади поверхности линий, а зависит от параметров диэлектрического слоя (слоев), диэлектрической проницаемости и размеров антител и вирусов.

### 3.3. Влияние концентрации вируса

Обозначим через  $A'_V$  среднюю площадь поперечного сечения одного вируса в плоскости  $XY$  (рис.1), через  $A_V$  – суммарную площадь поверхности всех вирусов данного конкретного вида в линии, через  $n$  – количество молекул данного типа вируса в водном растворе, захваченных соответствующими антителами. В этом случае можно написать:

$$A_V = nA'_V \approx A,$$

а зависимость емкости от количества вирусов определенного типа  $n$  будет иметь вид

$$C_{Ab-Ag}(n) \approx \frac{\varepsilon_0 A_V}{d_i/\varepsilon_i + d_{Ab}/\varepsilon_{Ab} + d_{Ag}/\varepsilon_{Ag}}, \quad (6)$$

так как эффективная поверхность электродов конденсатора  $A$  теперь становится равной общей площади поперечного сечения вирусов  $A_V$ . По мере увеличения количества вирусов увеличивается и емкость датчика.

## 4. Типы распространенных вирусов и их параметры

Ниже приведены данные о размерах и диэлектрических проницаемостях некоторых распространенных типов вирусов.

Вирусы гриппа А классифицируются по подтипам на основе свойств их поверхностных белков гемагглютинина (H) и нейраминидазы (N). Существует 18 различных подтипов НА и 11 различных подтипов НА. Частицы вируса гриппа имеют размер 80–120 нм в диаметре [24,25]. Диэлектрическая проницаемость подтипов НА составляла  $\varepsilon = 51–55$ , а для подтипов НА  $\varepsilon = 61–65$  в диапазоне частот 2.4–3 ГГц [26]. По данным [25] вероятный диаметр частиц около 70 нм.

Аденовирусы (AV) представляют собой безоболочные вирусы среднего размера (90–100 нм) с икосаэдрическим нуклеокапсидом, содержащим геном дДНК. Измеренные значения удельных емкостей AV5 в диапазоне частот переменного тока  $10 – 10^4$  Гц близки к  $10^{-6}$  Ф/см<sup>2</sup> [27]. По этому значению можно рассчитать диэлектрическую проницаемость. Как известно, удельная емкость определяется как

$$C \equiv 10^{-6} \frac{\text{F}}{\text{cm}^2} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{d}.$$

Подставляя сюда  $d = 100$  нм, находим  $\varepsilon = 113$ .

Вирусы простого герпеса 1 и 2 (HSV1, HSV2) имеют размер  $170 \pm 20$  нм [27]. Измеренные значения емкостей HSV-1 в диапазоне частот переменного тока

$10 - 10^4$  Гц близки к  $10^{-6}$  Ф/см<sup>2</sup> [27]. Мутация на капside вируса HSV1 с зелеными флуоресцентными белками увеличивала емкость с  $9 \times 10^{-6}$  Ф/см<sup>2</sup> до  $10^{-5}$  Ф/см<sup>2</sup> на частоте  $10^4$  Гц [27]. Принимая  $C \approx 10^{-6}$  Ф/см<sup>2</sup>, находим  $\epsilon = 192$ .

Вирус гепатита С (HCV) представляет собой небольшой (размером 55–65 нм) оболочечный вирус с положительной смысловой РНК [28,29]. Частицы HCV имеют сферическую форму и гетерогенный размер, как правило, в диапазоне 40–80 нм в диаметре [30]. По данным [31] диэлектрическая проницаемость очень высока и равна 3250–5800 вплоть до частот (0.1–1) ГГц.

Вирус иммунодефицита человека 1 (HIV-1) является одним из двух типов HIV. Вирус имеет диаметр около 120 нм [32]. Как отмечено в работе [33], подходящий диапазон внутренней диэлектрической проницаемости составляет 1.4–1.6 (или 1.8–2.0).

Обезьяний вакуолизирующий вирус 40 (SV40) представляет собой ДНК-вирус, который может вызывать опухоли у животных, но чаще всего персистирует в виде латентной инфекции. Размер  $55 \pm 3$  нм [27]. Измеренные значения емкостей в диапазоне частот  $10 - 10^4$  Гц близки к  $10^{-6}$  Ф/см<sup>2</sup> [27]. Тогда  $\epsilon = 62.5$ .

Мимишвирус имеет диаметр капсида 400–500 нм и общий диаметр частиц, включая отходящие от капсида волокна, примерно 750 нм [34]. Измеренные значения диэлектрической проницаемости равны 4–16 [34].

COVID-19 вирус. Выделенные вирусы могут иметь диаметр от 20 нм до 500 нм. Помимо сферических вирусных частиц, таких как SARS-CoV-2, длина палочковидных или нитевидных вирусов может достигать 1000 нм [35]. Измеряемое значение диэлектрической проницаемости изменяется от 35 до 65 в диапазоне частот до 12 ГГц [36].

## 5. Типы антител и их параметры

Антитела представляют собой большие сложные белки. Обычно макромолекула рассматривается как среда с низкой диэлектрической проницаемостью, а водная фаза моделируется как однородная среда с диэлектрической проницаемостью 80. Белки представляют собой чрезвычайно сложные молекулы. Определяемые как гетерополимеры аминокислот, они содержат смесь нейтральных, полярных и заряженных боковых цепей. Вирус представляет собой небольшой набор генетического кода, ДНК или РНК, окруженный белковой оболочкой. Вирусы не могут размножаться в одиночку. Они должны заражать клетки и использовать компоненты клетки-хозяина для создания своих копий. Часто они убивают клетку-хозяина в процессе и наносят ущерб организму-хозяину. Диаметр большинства вирусов варьируется от 20 нм до 250–400 нм, однако самые большие имеют диаметр около 500 нм и длину около 700–1000 нм. Любое определение размера вируса также должно учитывать его форму, поскольку разные классы вирусов имеют различную форму. Например, типичное антитело иммуноглобулина G (IgG) имеет следующие размеры: высота 8.5 нм, ширина 14.4 нм и толщина 4 нм [37]. Анализ большого набора белков показывает, что средняя диэлектрическая проницаемость внутри белка относительно низкая, около 6–7, и достигает значения около 20–30 на поверхности белка [38]. Средняя диэлектрическая проницаемость имеет определенное распределение в зависимости от

расстояния от центра масс белка. Наиболее часто используемое значение диэлектрической проницаемости для белков составляет  $\epsilon = 4$ , что, как полагают, объясняет электронную поляризацию и небольшие флуктуации остива [39]. Однако сообщалось и о более высоких значениях, таких как  $\epsilon = 8$  [40],  $\epsilon = 10$  [41],  $\epsilon = 11$  [42] и  $\epsilon = 20$  [43].

Для SARS-CoV-2 средняя диэлектрическая проницаемость на границе белок–вода составляет около 20–30 [44]. Для COVID-19 средний размер шиповидного белка составляет от 10 до 20 нм, а характерная высота частиц после блокировки BSA (бычий сывороточный альбумин) составляет  $4.59 \pm 1.75$  нм [44]. Высота белковых частиц увеличивается до  $8.17 \pm 1.77$  нм, что подтверждает связывание антитела с антигеном. Высота комплекса антиген–антитело составляет около 6.3 нм.

## 6. Численное моделирование для COVID-19

Предположим, что размеры иммуносенсора такие, что на одной чувствительной линии можно иммобилизовать антитела в количестве  $n = 100000$  (см. рис.2). Предположим также, что площадь поперечного сечения вирусов  $A'_v = 300 \text{ нм} \times 300 \text{ нм}$ . Тогда  $A_v = nA'_v = 9 \times 10^{-5} \text{ см}^2$ . Диэлектрические проницаемости изолирующих слоев следующие:  $\epsilon_{SiO_2} = 3.8$ ,  $\epsilon_{Si_3N_4} = 6$ . Имеем также следующие параметры:  $\epsilon_{Ab} = 35 - 65$  [36], принимаем  $\epsilon_{Ab} \approx 50$ ;  $\epsilon_{Ag} = 20 - 30$  [45],  $\epsilon_{Ag} \approx 25$ ;  $d_{Ab} = 20 - 500$  нм [35],  $d_{Ab} \approx 200$  нм;  $d_{Ag} = 8.17 \pm 1.77$  нм [44] и  $d_{Ag} \approx 8$  нм.

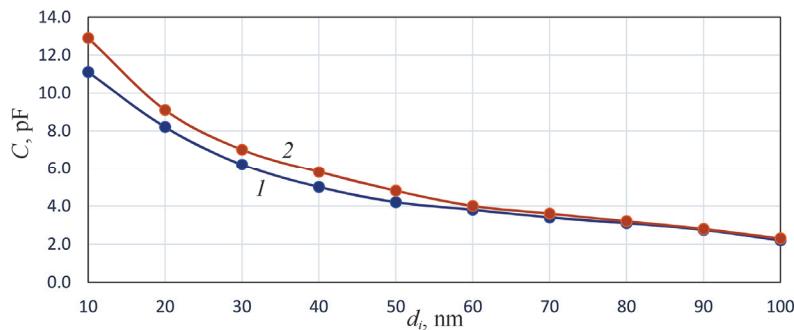


Рис.3. Зависимость емкости от толщины слоя изолятора для вируса COVID-19 для разных слоев изолятора: 1 –  $\text{SiO}_2$ , 2 –  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

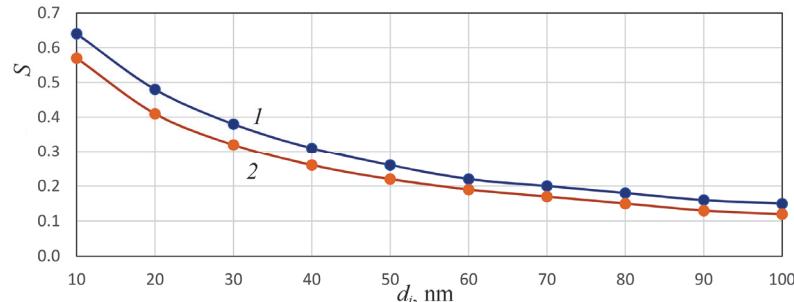


Рис.4. Зависимость безразмерной емкостной чувствительности от толщины слоя изолятора для вируса COVID-19 для разных слоев изолятора: 1 –  $\text{SiO}_2$ , 2 –  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Ниже, на рис.3–6, представлены зависимости емкостей и емкостной чувствительности от толщины слоя изолятора и концентрации вирусов для COVID-19 согласно формулам (4) –(6).

Емкость  $C_{Ab-Ag}$  и безразмерная емкостная чувствительность  $S$  уменьшались с увеличением толщины диэлектрического слоя  $d_i$ . Очевидно, чем больше изменение емкости после прикрепления вирусов к антителам (т. е. больше изменение  $\Delta C$ ), тем выше чувствительность.

Емкость предлагаемого иммуносенсора линейно возрастает с увеличением концентрации вирусов в водном растворе (рис.5,6). Понятно, что это повышает точность измерений.

## 7. Заключение

Рассчитана электрическая емкость иммуносенсора многоразового использования, содержащего как слои изолятора с различной диэлектрической проницаемостью, так и линии исследуемых неизвестных вирусов. Проведен подробный анализ физических размеров и диэлектрической проницаемости наиболее распространенных вирусов. Получены формулы для емкости и емкостной чувствительности EIS иммуносенсоров. Выявлены зависимости емкости от размеров, концентрации и диэлектрической проницаемости исследуемых антител и вирусов. Отметим, что использование предлагаемого метода полностью оправдано

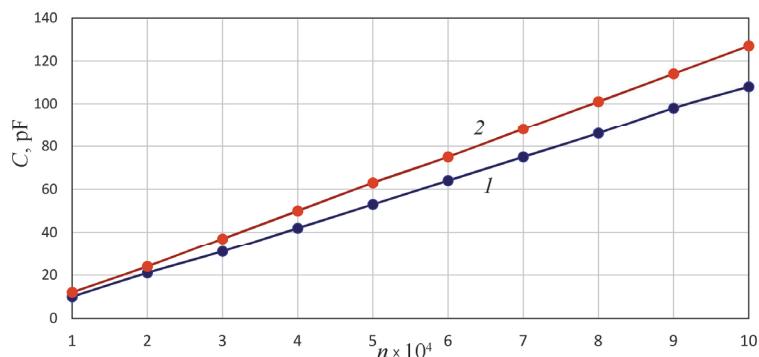


Рис.5. Зависимость емкости от концентрации вируса COVID-19 для разных слоев диэлектрика при  $d_i = 10$  нм: 1 –  $\text{SiO}_2$ , 2 –  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

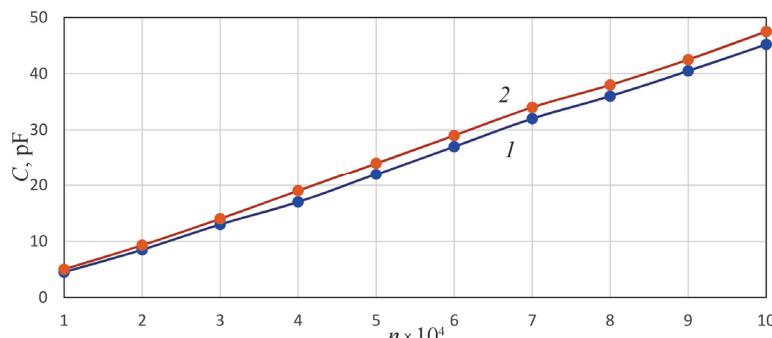


Рис.6. Зависимость емкости от концентрации вируса COVID-19 для разных слоев диэлектрика при  $d_i = 50$  нм: 1 –  $\text{SiO}_2$ , 2 –  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

для определения вида вирусов, но не для точного определения концентрации вирусов. Последнее ограничивается размером чувствительных «линий» и количеством иммобилизованных на них антител. Метод применим для случаев низких концентраций вирусов вплоть до «насыщения» антителами.

Результаты численного моделирования биосенсорной панели многоразового обнаружения на основе EIS, проведенной для случая вирусов COVID-19, показывают, что: емкость биосенсоров на основе EIS с тремя изолирующими слоями: (а) принимает значения порядка пикофарад ( $p\Phi$ ), которые легко измеряются; (б) снижается с увеличением толщины слоя изолятора при постоянных значениях толщин антител и антиген/вирусов; (в) увеличивается с увеличением диэлектрической проницаемости слоя  $\text{SiO}_2$  при постоянных значениях диэлектрических проницаемостей антител и вирусов. Это означает, что должны использоваться диэлектрики с высокой диэлектрической проницаемостью; (г) линейно возрастает с увеличением концентрации вирусов, что позволяет легко и с высокой точностью определять концентрацию вирусов в водном растворе.

Сравнивая измеренные значения емкости с нормированными табличными значениями для каждого отдельного вируса, можно идентифицировать тип неизвестного вируса в водном растворе. Емкостная чувствительность иммуносенсора снижается с увеличением диэлектрической проницаемости и толщины диэлектрического слоя  $\text{SiO}_2$ .

Для повторного использования предлагаемой конструкции необходимо очистить антитела от связанных с ними вирусов. Аффинная хроматография представляет собой эффективный метод разделения антител, антигенов и белков, основанный на взаимодействии между специфическими иммобилизованными лигандами и целевыми антителами, антигенами и т.д. Популяции доступных лигандов можно использовать для разделения антител или их Fab-фрагментов. Точно так же антигены можно выделить с помощью иммуноаффинной хроматографии (IAC) на иммобилизованных антителах с низким сродством [46]. Все виды очистки и выделения антител и антиген с использованием IAC, в том числе очистка антител с использованием иммобилизованных и синтетических белков-миметиков A, G и L, высвобождение антигенов иммобилизованными антителами подробно обсуждается в работе [46]. В работах [47, 48] обсуждаются вспомогательные аффинные матрицы и лиганды для аффинной хроматографии, включая основные принципы использования, их потенциальную ценность и эффективность при очистке различных типов антител.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета по науке РА в рамках научного проекта №21AG-2B011.

## ЛИТЕРАТУРА

1. I.E. Tothill. Sem. Cell Dev. Biol., **20**, 55 (2009).
2. A. Lambrianou, S. Demin, E.A.H. Hall. Adv Biochem Engin/Biotechnol., **109**, 65 (2008).
3. B.B. Haab. Mol. Cell. Proteomics, **4**, 377 (2005).
4. B.M. de Boer, J.A.H.M. Kahlman, T.P.G.H. Jansen, H. Duric, J. Veen. Biosens. Bioelectron., **22**, 2366 (2007).
5. D. Tang, R. Yuan, Y. Chai. Anal. Chem., **80**, 1582 (2008).
6. Y.N. Yang, H.I. Lin, J.H. Wang, S.-C. Shiesh, G.-B. Lee. Biosens. Bioelectron., **24**, 3091

- (2009).
7. A. Qureshi, J.H. Niazi, S. Kallempudi, Y. Gurbuz. *Biosens. Bioelectron.*, **25**, 2318 (2010).
  8. H.R. Hill, T.B. Martins. *Methods*, **38**, 312 (2006).
  9. O.A. Sadik, A.O. Aluoch, A. Zhou. *Biosens. Bioelectron.*, **24**, 2749 (2009).
  10. J.G. Kirkwood, J.B. Shumaker. *Chemistry*, **38**, 855 (1952).
  11. R. Pethig, D.B. Kell. *Phys. Med. Biol.*, **32**, 933 (1987).
  12. C. Tiede, R. Bedford, S.J. Heseltine, et al. (43 more authors). *eLife*, **6**, e24903 (2017).
  13. S. Weiss, P. Millner, A. Nelson. *Electrochim. Acta*, **50**, 4248 (2005).
  14. J. Leva-Bueno, S.A. Peyman, P. Millner. *Medical Microbiology and Immunology*, **209**, 343 (2020).
  15. M.Z. Rashed, J.A. Kopechek, M.C. Priddy, K.T. Hamorsky, K.E. Palmer, N. Mittal, J. Valdez, J. Flynn, S.J. Williams. *Biosens. Bioelectron.*, **171**, 112709 (2021).
  16. M. Shevtsov, L. Zhao, U. Protzer, M.A.A. van de Klundert. *Viruses*, **9**, 193 (2017).
  17. F. Li, Y. Feng, P. Dong, B. Tang. *Biosens. and Bioelectron.*, **25**, 2084 (2010).
  18. C.-C. Chen, Z.-L. Lai, G.-J. Wang, C.-Y. Wu. *Biosens. and Bioelectron.*, **77**, 603 (2016).
  19. M. Shourian, H. Ghouchian, M. Boutorabi. *Anal. Chim. Acta*, **895**, 1 (2015).
  20. A. Moreno, D. Lelli, E. Brocchi, E. Sozzi, L.J. Vinco, G. Grilli, P. Cordioli, J. Virol. Methods, **187**, 424 (2013).
  21. M. Al Ahmad, F. Mustafa, L.M. Ali, T.A. Rizvi. *Sci. Rep.*, **4**, 6831 (2014).
  22. M. Al Ahmad, F. Mustafa, L.M. Ali, J.V. Karakkat, T.A. Rizvi. *Sci Rep.*, **5**, 9809 (2015).
  23. S. Nisha, A.S. Karthick, N. Gobi. *Che. Sci. Rev. Lett.*, **1**, 148 (2012).
  24. J. Vajda, D. Weber, D. Brekel, B. Hundt, E. Müller. *Chromatography A*, **1465**, 117 (2016).
  25. W.M. Stanley. *J. Exp. Med.*, **79**, 267 (1944).
  26. A. Lonappan. *J. Biomedical Science and Engineering*, **5**, 476 (2012).
  27. R.I. MacCuspie, N. Nuraje, S.-Y. Lee, A. Runge, H. Matsui. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 887 (2008).
  28. J. Dubuisson, F.L. Cosset. *Hepatology*, **61**, S3 (2014).
  29. M. Kaito, S. Ishida, H. Tanaka, S. Horiike, N. Fujita, Y. Adachi, M. Kohara, M. Konishi, S. Watanabe. *Medical Molecular Morphology*, **39**, 63 (2006).
  30. <https://www.hepatitisc.uw.edu/biology/structure>
  31. D.M. Beltagy, Y.I. Khedr, A.-H.A. Sakr. *J. App. Pharm. Sci.*, **10**, 105 (2020).
  32. G. Gemila, D. Esteban-Ferrer, L. Fumagalli. *Nanotechnology*, **24**, 505713 (2013).
  33. Y. Li, Y. Cong, G. Feng, G. Feng, S. Zhong, J.Z.H. Zhang, H. Sun, L. Duan. *Struct. Dyn.*, **5**, 064101 (2018).
  34. D.R. Wessner. *Nature Education*, **3**, 61 (2010).
  35. B. Cuffari. <https://www.news-medical.net/health/The-Size-of-SARS-CoV-2-Compared-to-Other-Things.aspx>.
  36. Y.I. Abdulkarim, H.N. Awl, F.F. Muhammadsharif, K.R. Sidiq, S.R. Saeed, M. Karaaslan, S. Huang, H. Luo, L. Deng. *arXiv:2009.08862 [physics.app-ph]*.
  37. [https://www.google.com/search?q=sizes+of+the+immunogloblyn+G+\(IgG\)&oq=sizes&aqs=chrome.0.69i59j69i57j0i51218.4632j0j7&sourceid=chrome&ie=UTF-8](https://www.google.com/search?q=sizes+of+the+immunogloblyn+G+(IgG)&oq=sizes&aqs=chrome.0.69i59j69i57j0i51218.4632j0j7&sourceid=chrome&ie=UTF-8).
  38. L. Li, C. Li, Z. Zhang, E. Alexov. *J. Chem. Theory Comput.*, **9**, 2126 (2013).

39. **M.K. Gilson, B. Honig.** Proteins: Struct., Funct., Bioinf., **4**, 7 (2004).
40. **M. Gunner, X. Zhu, M.C. Klein.** Struct., Funct., Bioinf., **79**, 3306 (2011).
41. **J. Warwicker.** Struct., Funct., Bioinf., **79**, 3374 (2011).
42. **V.Z. Spassov, L. Yan.** Protein Sci., **17**, 1955 (2009).
43. **J. Antosiewicz, J.A. McCammon, M.K. Gilson.** J. Mol. Biol., **238**, 415 (1994).
44. **H. Liu, A. Yang, J. Song, N. Wang, P. Lam, Y. Li, H. K.-W. Law, F. Yan.** Science Advances, **7**, 38 (2021).
45. **B. Luan, T. Huynh.** J. Med. Chem., **65**, 2820 (2022).
46. **S. Sheng, F. Kong.** Pharm. Biol., **50**, 1038 (2012).
47. **B.V. Ayyar, S. Arora, C. Murphy, R. O'Kennedy.** Methods., **56**, 116 (2012).
48. **S.J. Park, S.H. Cha, G.A. Shin, Y.H. Ahn.** Opt. Express, **8**, 3551 (2017).

ԷԼԵԿՏՐՈԼԻՏ-ՄԵԿՈՒՄԻՉ-ԿԻՍԱՀԱՐՈՐԴԻՉ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔՆԵՐԻ ՎՐԱ  
ՀԻՄՆՎԱԾ ՈՒԽԱԿԱՅԻՆ ԻՍՈՒԽԱՍԵՆՍՈՐՆԵՐ

Ֆ.Վ. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ, Վ.Վ. ՍԻՄՈՆՅԱՆ, Լ.Ֆ. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ

Ներկայացված են էլեկտրալիտ-դիէլեկտրիկ-կիսահաղորդչային (EIS) կառուցվածքի հիման վրա ստեղծվող բազմակի օգտագործման ունակային խունոսենսորների էլեկտրաֆիզիկական բնութագրերի մոդելավորման արդյունքները։ Միասնական տեսանկյունից հավաքվել և դասակարգվել են ամենատարածված վիրուսների վերաբերյալ եղած էլեկտրաֆիզիկական և էրկրաչափական տվյալները։ Ներկայացված և վերլուծված են COVID-19 վիրուսի համար բազմակի օգտագործման EIS խունոսենսորների ունակության և ունակային զգայնության տեսական հաշվարկների արդյունքները։

## CAPACITIVE IMMUNOSENSORS BASED ON STRUCTURES ELECTROLYTE-INSULATOR-SEMICONDUCTOR

F.V. GASPARYAN, V.V. SIMONYAN, L.F. GASPARYAN

The results of modeling the electrophysical characteristics of reusable capacitive immunosensors based on the electrolyte-dielectric-semiconductor (EIS) structure are presented. Electrophysical and geometrical data on the most common viruses are collected and classified from a unified point of view. The results of theoretical calculations of the capacitance and capacitive sensitivity of multiple use EIS immunosensors for COVID-19 viruses are presented and analyzed.

Известия НАН Армении, Физика, т.58, №3, с.366–375 (2023)

УДК 539.23+539.42

DOI:10.54503/0002-3035-2023-58.3-366

## **СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ И НЕЙРОСЕТЕВОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СТРУКТУР ITO/ZnO и ITO/ZnO:Mg**

Г.Е. АЙВАЗЯН<sup>1\*</sup>, К.Д. ДАНИЛЬЧЕНКО<sup>2</sup>, Д.Л. КОВАЛЕНКО<sup>2</sup>,  
А.А. МАЕВСКИЙ<sup>2</sup>, Ю.В. НИКИТИОК<sup>2</sup>, В.А. ПРОХОРЕНКО<sup>2</sup>,  
А.В. СЕМЧЕНКО<sup>2</sup>, В.В. СИДСКИЙ<sup>2</sup>, С.А. ХАХОМОВ<sup>2</sup>  
В.В. МАЛЮТИНА-БРОНСКАЯ<sup>3</sup>, А.В. НЕСТЕРЕНOK<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Национальный политехнический университет Армении, Ереван, Армения

<sup>2</sup>Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины,  
Гомель, Беларусь

<sup>3</sup>ГНПО «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника», Минск, Беларусь

\*e-mail: agagarm@gmail.com

(Поступила в редакцию 13 апреля 2023 г.)

Золь-гель методом изготовлены двуслойные структуры ITO/ZnO и ITO/ZnO:Mg и экспериментально исследованы их структурные и фотоэлектрические свойства. Показано, что морфология и ширина запрещенной зоны этих структур по сравнению с пленками ZnO и ZnO:Mg без подслоя ITO заметно изменяется. Проанализированы ВАХ изготовленных структур в темноте и под воздействием оптического излучения разной длины волн. С использованием искусственных нейронных сетей смоделирована их спектральная фоточувствительность.

### **1. Введение**

Оксид цинка (ZnO) – широкозонный полупроводник, обладающий уникальными электрофизическими и оптическими свойствами, высокой термической стабильностью, радиационной и химической стойкостью. Благодаря относительно высокому значению оптического пропускания и электропроводности пленки ZnO широко применяются в солнечных элементах в качестве контактных [1], пассивирующих [2] или транспортных слоев [3, 4]. Наличие фоточувствительности позволяет использовать этот материал также в светоизлучающих приборах, газовых и биологических сенсорах, детекторах ультрафиолетового, рентгеновского и гамма-излучений [5–8].

Один из возможных подходов варьирования оптических и электрофизических свойств пленок ZnO заключается в их легировании ионами переходных или редкоземельных металлов, такими как B, Al, Mg, Ca, Cd, Ga, Tb и Eu [1,9–11]. При этом важно, чтобы радиус легирующего элемента был приблизительно равен радиусу замещаемого элемента для обеспечения образования соединения с не-

большими искажениями кристаллической решетки. В этом аспекте наиболее подходящими являются пленки ZnO, легированные ионами магния (ZnO:Mg), поскольку радиус иона  $Mg^{2+}$  (0.57 Å) сравним с радиусом иона  $Zn^{2+}$  (0.60 Å) [12, 13].

Для изготовления пленок ZnO и их легирования примесями используются различные методы синтеза, такие как золь-гель [13, 14] и спрей-пиролиз [15] технологии, лазерное импульсное [16] и атомно-слоевое [2, 17] осаждение, магнетронное распыление на переменном токе [11, 18] и другие. Для каждого метода реализуются различные условия и режимы формирования пленок, что в конечном счете сказывается на их структуре и свойствах. Золь-гель метод имеет ряд преимуществ для промышленного применения, обусловленных простотой технологического процесса, низкой стоимостью используемого оборудования, широким набором применяемых реагентов и возможностью контроля стехиометричности пленок.

Ранее нами были исследованы структурные, оптические и фотоэлектрические свойства пленок ZnO и ZnO:Mg, осажденных золь-гель методом непосредственно на кремниевые или диэлектрические подложки [19]. Аналогичные исследования, в том числе в случае других методов синтеза пленок, проведены в работах [20–25]. Между тем, в различных фотоэлектронных приборах пленки ZnO часто применяются в сочетании с пленками оксид индия-олова ( $In_2O_3:SnO_2$ , ITO) [26–29]. Такие двуслойные структуры обладают многими превосходными свойствами, как, например, хорошая электропроводность, высокое оптическое пропускание, равномерное отражение в инфракрасном диапазоне. Кроме того, несоответствие решеток оборванных кислородных связей на плотно упакованных плоскостях ITO (111) и ZnO (001) очень мало (всего 3%). Однако, следует отметить, что структурные и фотоэлектрические свойства указанных двуслойных структур мало изучены.

В настоящей работе представлены результаты исследования различных свойств структур ITO/ZnO и ITO/ZnO:Mg, синтезированных с помощью золь-гель метода. Кроме того, были применены искусственные нейронные сети для прогнозирования их спектральной фоточувствительности.

## 2. Методика синтеза и измерений

В качестве исходных использовали стеклянные подложки, на которых золь-гель методом последовательно осаждали пленки ITO и ZnO или ZnO:Mg. Для получения золя ITO применяли ацетат индия ( $InAc$ ) [ $In(CH_3COO)_3$ ], олово двуххлористое двухводное ( $SnCl_2$ ) [ $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ ] и этиловый спирт. Пленкообразующий раствор был приготовлен следующим образом: в одной пробирке смешивали  $InAc$  и  $SnCl_2$ , после чего компоненты растворяли в этиловом спирте. Для ускорения процесса растворения пробирку помещали в ультразвуковую ванну на 20 мин, после чего золь выдерживали в течение суток.

Пленки ZnO и ZnO:Mg были получены золь-гель методом с использованием раздельного гидролиза. В качестве исходных компонентов применяли дигидрат ацетата цинка ( $ZnAc$ ) [ $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ], ацетат магния ( $Mg(CH_3COO)_2$ ), диэтаноламин (DEA) [ $HOC_2CH_2NHCH_2CH_2OH$ ], изопропиловый спирт и дистиллированную воду. Для приготовления пленкообразующего раствора  $ZnAc$  и  $Mg(CH_3COO)_2$  отдельно растворяли в изопропиловом спирте и перемешивали

при 60°C в течение 10 мин. Когда раствор трансформировался в эмульсию, в него добавляли DEA при молярном соотношении DEA/ZnAc 1:1 и H<sub>2</sub>O/ZnAc 2:1, соответственно. Каждый золь выдерживали в течение суток. При синтезе пленок ZnO:Mg золи смешивали в соотношении 1:5.

Осаждение пленок производили центрифугированием со скоростью вращения 2000 об/мин в течение 40 с (вначале 5 слоев ITO и затем 5 слоев ZnO или ZnO:Mg), после чего сушили при 60°C в течение 10 мин. Окончательную термообработку производили при температуре 550°C в течение 60 мин. Толщина пленок ITO составляла порядка 400 нм, а пленок ZnO – 800 нм.

Измерение вольтамперных характеристик (ВАХ) проводили в темноте и под воздействием оптического излучения с использованием ртутных зондов. Схема измерения ВАХ представлена на рис.1. Оптический модуль измерительного комплекса включал в себя модуль позиционирования для размещения испытуемого образца и мультиспектральный источник лазерного излучения, состоящий из набора 9 лазерных диодов с длинами волн 405, 450, 520, 660, 780, 808, 905, 980 и 1064 нм с общим оптоволоконным выводом и с платами управления [19]. В качестве источника глубокого ультрафиолетового (УФ) излучения с длиной волны 278 нм использовали светодиод TO-3535BC-UVC265-30-6V-E, размещенный в специализированной оснастке. Все измерения были проведены с разверткой по напряжению от -10 до +10 В при комнатной температуре.

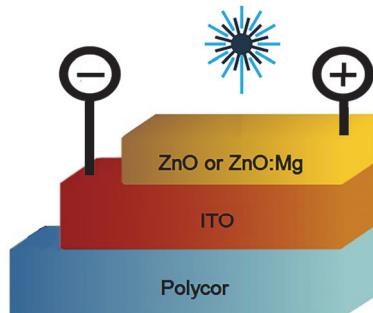
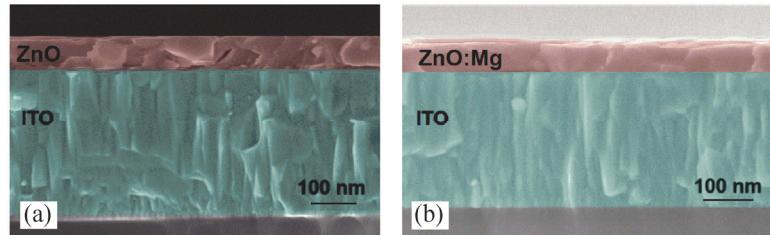


Рис.1. Схема измерения ВАХ структур.

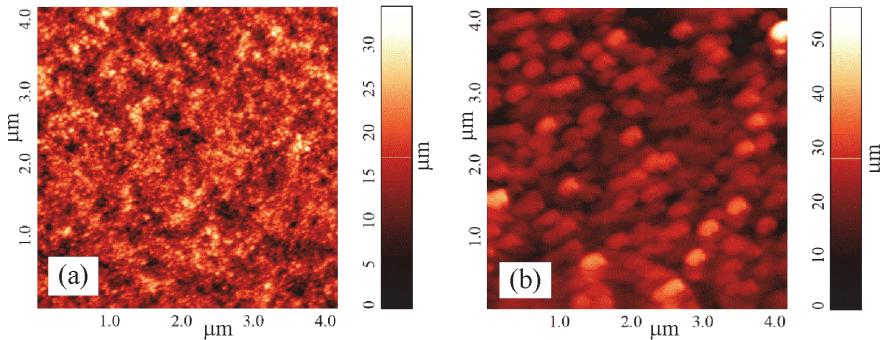
Морфологию поверхностей пленок и поперечные сечения структур исследовали с помощью атомно-силового микроскопа (ACM) SolverPro 47 и растрового электронного микроскопа (РЭМ) JEOL JSM-6610LV, соответственно. Для обработки полученных ACM изображений использовали модульную программу Gwyddion. Спектры поглощения образцов определяли спектрофотометром Cary-50 (Varian, США), представляющим собой автоматизированную систему, обеспечивающую измерение, обработку и регистрацию выходной информации.

### **3. Результаты экспериментальных исследований и их обсуждение**

Полученные двуслойные структуры обладали высокой адгезией к подложкам, были физически стабильными и не отслаивались при нагревании выше 550°C. На рис.2 показаны РЭМ изображения поперечного сечения структур ITO/ZnO и ITO/ZnO:Mg, а на рис.3 приведены ACM изображения их морфологии.



Из. рис.2 видно, что верхняя пленка комфортно покрывает поверхность подслоя ITO, состоит из плотноупакованных пирамидальных кристаллитов с одинаковым направлением роста, перпендикулярным подложке. Вдоль плоскости пленки размеры кристаллитов отличаются. Поверхность полученных оксидных пленок характеризуется развитым рельефом с высокой степенью шероховатости и упаковкой кристаллитов по типу «муаровой» конфигурации (рис.3). Введение ионов Mg в пленку ZnO приводит к повышению значения перепада высот и увеличению размера частиц с 33 до 48 нм, что может быть результатом накопления частиц MgO на поверхности зерен ZnO. В сравнении с пленками ZnO и ZnO:Mg, синтезированными непосредственно на поверхности подложки (без подслоя ITO) [19], исследованные образцы имеют относительно гладкую морфологию. Известно, что осажденные пленки с определенной степенью сглаживания повторяют наноразмерную текстуру подложек [30]. Можно предположить, что в нашем случае подслой ITO заполняет неровности подложки и, тем самым, играет роль своеобразного сглаживающего буфера для пленок ZnO и ZnO:Mg. Немаловажен и тот факт, что оборванные кислородные связи на поверхности подслоя ITO способствуют первоначальному зарождению и последующему росту высококачественных пленок ZnO:Mg на подложке ITO [31, 32].



Исследование спектров поглощения синтезированных пленок показало, что они характеризуются порогом пропускания света в интервале 350–400 нм и прозрачностью в видимом диапазоне 75–95%. На всех спектрах поглощения света при энергиях световых фотонов менее значений ширины запрещенной зоны наблюдается экспоненциальная полоса поглощения (полоса Урбаха). Исходя из этого по аппроксимации линейной части спектров поглощения определили численные значения ширины запрещенной зоны пленок.

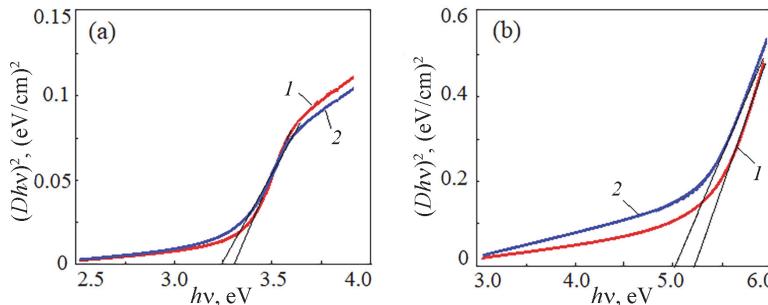


Рис.4. Зависимость  $(Dhv)^2$  от энергии фотона  $hv$  пленок (а) ZnO и (б) ZnO:Mg без подслоя (кривая 1) и с подслоем (кривая 2) ITO.

На рис.4 представлены зависимости  $(Dhv)^2$  от энергии фотона  $hv$  изучаемых пленок, близких к ширине запрещенной зоны  $E_g$ , где  $D$  – коэффициент поглощения,  $v$  – частота излучения,  $h$  – постоянная Планка. Для сравнения там же приведены эти же зависимости для пленок, осажденных непосредственно на поверхность подложек. Видно, что легирование ионами Mg приводит к увеличению ширины запрещенной зоны пленок. Так, расчетные значения  $E_g$  пленок ZnO и ZnO:Mg без подслоя ITO составляют 3.36 и 5.25 эВ, соответственно. Такое поведение может быть связано с дефектами и локальными напряжениями кристаллической решетки из-за разницы в электроотрицательности и ионном радиусе между Zn и Mg, а также тем фактом, что MgO имеет более широкую запрещенную зону (7.7 эВ), чем ZnO. Для структур ITO/ZnO и ITO/ZnO:Mg ширина запрещенной зоны изучаемых пленок заметно уменьшается и составляет 3.24 и 5.04 эВ, соответственно. Возможно, что снижение  $E_g$  для структур с подслоем ITO обусловлено диффузионным проникновением ионов индия и олова в структуру ZnO в процессе термообработки, что приводит к образованию в запрещенной зоне ZnO дополнительных примесных уровней.

На рис.5 представлены ВАХ структур ITO/ZnO и ITO/ZnO:Mg в темноте и под воздействием оптического излучения с различными длинами волн. Анализ этих характеристик позволяет оценить токоперенос в структурах и, тем самым, их фоточувствительность (отношение фотопроводимости к темновой проводимости). Экспериментальные кривые спектральной фоточувствительности  $S$  этих структур в диапазоне длин волн 290 – 1064 нм при напряжении смещения +8 В приведены на рис.6.

Как видно из рис.5, ВАХ обеих исследуемых структур имеют симметричный

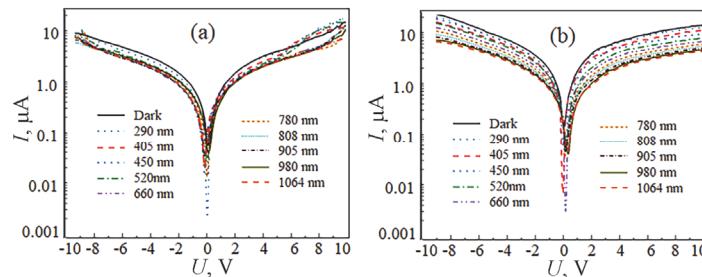


Рис.5. ВАХ структур (а) ITO/ZnO и (б) ITO/ZnO:Mg в темноте и под воздействием излучения с различными длинами волн.

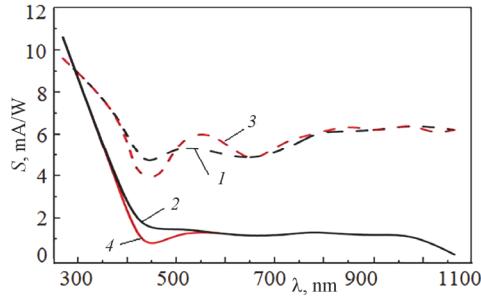


Рис.6. Экспериментальные (1 и 2) и смоделированные (3 и 4) кривые спектральной фоточувствительности структур ITO/ZnO (1 и 3) и ITO/ZnO:Mg (2 и 4).

вид и демонстрируют наличие фотопроводимости, причем структура ITO/ZnO:Mg имеет более выраженную фоточувствительность, чем ITO/ZnO. Для последней фоточувствительность проявляется в области коротких длин волн, а в видимом диапазоне она незначительна (рис.6). Минимум кривой при 450 нм определяется шириной запрещенной зоны самого ZnO. В случае легирования ионами Mg спектральная фоточувствительность увеличивается практически во всем диапазоне длин волн с одновременным возникновением нескольких максимумов на длинах волн 278, 520 и 800 нм. Повышенная фоточувствительность обусловлена наличием дополнительных примесных уровней, способствующих фотогенерации избыточных носителей заряда. По сравнению с пленками без подслоя ITO [19], изучаемые структуры имеют более высокую фоточувствительность во всем спектральном диапазоне длин волн. Кроме того, для них фоточувствительность к УФ излучению не является селективной, в отличие от пленок, непосредственно осажденных на подложки. Эти особенности связаны с отмеченными различиями структурного построения и ширины запрещенной зоны образцов с и без подслоя ITO.

Отметим, что абсолютные значения фототока в исследованных структурах в силу значительного сопротивления оксидных пленок недостаточны для эффективного преобразования солнечной энергии на практике. Однако эти структуры можно использовать в качестве контактно-транспортных слоев в перовскитных солнечных элементах, а также фоточувствительных областей для оптических сенсоров и детекторов.

#### 4. Нейросетевое моделирование

Актуальность использования нейросетевого моделирования в данном исследовании обусловлена возможностями искусственных нейронных сетей при определении нелинейных зависимостей в многомерных массивах данных, что существенно снижает необходимость проведения многочисленных технологических обработок и экспериментальных измерений.

Создание искусственных нейронных сетей для прогнозирования спектральной фоточувствительности структур ITO/ZnO и ITO/ZnO:Mg было реализовано на языке программирования Python с применением открытой программной библиотеки для машинного обучения TensorFlow [33]. При этом использовалась

функция активации ReLu (Rectified Linear Unit). Обучение проводилось методом обратного распространения ошибки с оптимизационным алгоритмом градиентного спуска Adam (Adaptive Moment Estimation). Были использованы искусственные нейронные сети прямого распространения с двумя скрытыми слоями, входными параметрами которых являлись состав структуры (С – ITO/ZnO или ITO/ZnO:Mg), значение напряжения смещения ( $U$ ) и длина волны оптического излучения ( $\lambda$ ) (рис.7). В качестве выходного параметра было выбрано соответствующее значение фототока ( $I$ ).

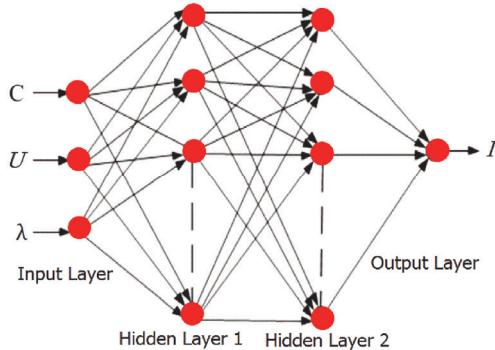


Рис.7. Архитектура искусственной нейронной сети.

Для обучения и тестирования нейронных сетей были проанализированы различные архитектуры сетей с использованием набора данных, содержащего 2000 вариантов, из них 20 – на основе результатов численных экспериментов (см. рис.5). Эффективность нейронных сетей оценивалась при помощи следующих критериев:

- средняя абсолютная ошибка (Mean Absolute Error, MAE)

$$MAE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |d_i - y_i|;$$

- среднеквадратичная ошибка (Mean Square Error, MSE)

$$MSE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (d_i - y_i)^2;$$

- коэффициент детерминации

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (d_i - y_i)^2}{\sum_{i=1}^n (d_i - \bar{d})^2},$$

где  $d_i$  – желаемый выход сети и  $y_i$  – реальный выход сети.

Были изучены валидационные ошибки критериев для всех обученных архитектур в зависимости от количества нейронов в скрытых слоях. На рис.8 показаны тепловые карты распределения  $MSE$ ,  $R^2$  и  $MAE$ , где горизонтальная и вертикальная оси представляют размеры первого и второго скрытых слоев, соответственно. Видно, что наблюдается тенденция к увеличению качества работы сетей с увеличением числа нейронов в первом и втором слоях от 10 к 17 (меньшие значения функций потерь  $MSE$  и  $MAE$ , более близкие к 1 значения  $R^2$ ).

На основе всех выбранных критериев, в качестве наиболее адекватной для прогнозирования фоточувствительности структур ITO/ZnO и ITO/ZnO:Mg, была

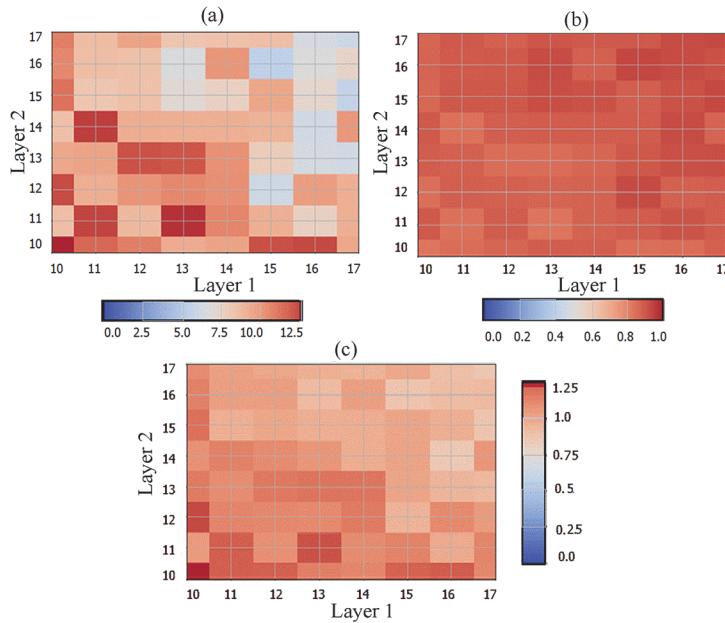


Рис.8. Тепловые карты распределения (а)  $MSE$ , (б)  $R^2$  и (с)  $MAE$ .

отобрана искусственная нейронная сеть с архитектурой [4-16-15-1] ( $MSE = 5.4$ ,  $MAE = 0.9$  и  $R^2 = 0.9323$ ), для которой сформированы ВАХ и получены уточненные зависимости спектральной фоточувствительности структур ITO/ZnO и ITO/ZnO:Mg (см. рис.6, смоделированные кривые). Изменение вида этих кривых по сравнению с экспериментальными связано с добавлением набора промежуточных длин волн фоточувствительных приборов.

В дальнейшем предполагается использование созданной нейросетевой модели в сочетании с излучения. Наблюдаемое смещение максимума с 530 на 550 нм структур ITO/ZnO:Mg может соответствовать различным примесным уровням внутри запрещенной зоны пленок ZnO:Mg. Этот результат необходимо учесть при эксплуатации соответствующих возможностями генетического алгоритма для определения оптимальных параметров формирования золь-гель пленок.

## 5. Заключение

Представлены результаты исследования структурных и фотоэлектрических свойств двуслойных золь-гель покрытий состава ITO/ZnO и ITO/ZnO:Mg. Проанализированы ВАХ синтезированных структур в темноте и под воздействием оптического излучения разной длины волн. Показано, что легирование ионами Mg приводит к увеличению ширины запрещенной зоны пленок. Наличие подслоя ITO способствует повышению фоточувствительности во всем спектральном диапазоне длин волн и уменьшает ширину запрещенной зоны пленок в результате диффузационного проникновения ионов индия и олова в структуру. Нейросетевым моделированием получены уточненные зависимости спектральной фоточувствительности структур ITO/ZnO и ITO/ZnO:Mg.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета по науке РА (проект № 21AG-2B011) и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проекты Т21АРМГ-004 и Т22УЗБ-074).

## ЛИТЕРАТУРА

1. **O. Gultepe, F. Atay.** J. Mater. Sci: Mater. Electron., **33**, 15039 (2022).
2. **G.Y. Ayvazyan, M.V. Katkov, M.S. Lebedev, V.R. Shayapov, M.Yu. Afonin, D.E. Petukhova, I.V. Yushina, E.A. Maksimovskii, A.V. Aghabekyan.** J. Contemp. Phys. (Armenian Acad. Sci.), **56**, 240 (2021).
3. **J. Cao, B. Wu, R. Chen, Y. Wu, Y. Hui, B.W. Mao, N. Zheng.** Adv. Mater., **30**, 1705596 (2018).
4. **G.Y. Ayvazyan, D.L. Kovalenko, M.S. Lebedev, L.A. Matevosyan, A.V. Semchenko.** J. Contemp. Phys. (Armenian Acad. Sci.), **57**, 274 (2022).
5. **Q. Xu, L. Cheng, L. Meng, Z. Wang, S. Bai, X. Tian, X. Jia, Y. Qin.** ACS Appl. Mater. Interfaces, **11**, 26127 (2019).
6. **Y. Kang, F. Yu, L. Zhang, W. Wang, L. Chen, Y. Li.** Solid State Ionics, **360**, 115544 (2021).
7. **Y. Hou, Z. Mei, Z. Liu, H. Liang, C. Gu, X. Du.** Thin Solid Films, **634**, 165 (2017).
8. **W. He, Y. Feng, Z-D. Hu, A. Balmakou, S. Khakhomov, Q. Deng, J. Wang.** IEEE Sensors J., **20**, 1801 (2020).
9. **G.C. Park, S.M. Hwang, J.H. Lim, J. Joo.** Nanoscale, **6**, 1840 (2014).
10. **P. Sridhar, K. Sakthivel, R.K. Sankaranarayana.** Appl. Surf. Sci. Adv., **13**, 100382 (2023).
11. **G. Zheng, J. Song, J. Zhang, J. Li, B. Han, X. Meng, F. Yang, Y. Zhao, Y. Wang.** Mater. Sci. Semicond. Process., **112**, 105016 (2020).
12. **Z.J. Othman, A. Matoussi.** J. Alloys Comp., **671**, 366 (2016).
13. **K. Huang, Z. Tang, L. Zhang, J. Yu, J. Lv, X. Liu.** Appl. Surf. Sci., **258**, 3710 (2012).
14. **D. Guo, K. Sato, S. Hibino, T. Takeuchi, H. Bessho, K. Kato.** J. Mater. Sci., **49**, 4722 (2014).
15. **M. Rouchdi, E. Salmani, B. Fares, N. Hassanain, A. Mzerd.** Results in Phys., **7**, 620 (2017).
16. **R. Kek, G.L. Ong, S.L. Yap, L.K. Lim, S.F. Koh, C.H. Nee, T.Y. Tou, S.S. Yap.** Mater. Sci. Semicond. Process., **145**, 106636 (2022).
17. **H. Makhlof, C. Karam, A. Lamouchi, S. Tingry, P. Miele, R. Habchi, R. Chtourou, M. Bechelany.** Appl. Surf. Sci., **444**, 253 (2018).
18. **A.M. Rosa, E.P. da Silva, E. Amorim, M. Chaves, C. Catto, P.N. Lisboa-Filho, J.R.R. Bortoleto.** J. Phys. Conf. Ser., **370**, 012020 (2012).
19. **V.V. Sidsky, V.V. Malyutina-Bronskaya, S.A. Soroka, K.D. Danilchenko, A.V. Semchenko, V.A. Pilipenko.** Lecture Notes in Networks and Syst., **422**, 227 (2022).
20. **G. Malik, S. Mourya, J. Jaiswal, R. Chandra.** Mater. Sci. Semicond. Process., **100**, 200 (2019).
21. **W. Yang, J. Liu, Z. Guan, Z. Liu, B. Chen, L. Zhao, Y. Li, X. Cao, X. He, C. Zhang, Q. Zeng, Y. Fu.** Ceramics Internat., **46**, 6605 (2020).
22. **Ş. Tălu, S. Boudour, I. Bouchama, B. Astinchap, H. Ghanbaripour, M.S. Akhtar, S. Zahra.** Microscopy Research and Techn., **85**, 1213 (2022).
23. **B.Z. Bhari, K.S. Rahman, P. Chelvanathan, M.A. Ibrahim.** Mater. Lett., **339**, 134097 (2022).
24. **S.-L. Young, M.-C. Kao, H.-Z. Chen, N.-F. Shih, C.-Y. Kung, C.-H. Chen.** J. of Nanomater., **2015**, 1 (2015).
25. **O. Dobrozhан, O. Diachenko, M. Kolesnyk, A. Stepanenko, S. Vorobiov, P. Baláž,**

- S. Plotnikov, A. Opanasyuk.** Mater. Sci. Semicond. Process., **102**, 104595 (2019).
26. **A. Vaseashta, G. Ayvazyan, S. Khudaverdyan, L. Matevosyan.** Phys. Status Solidi RRL, **17**, 2200482 (2023).
  27. **K. Kawajiri, K. Tahara, S. Uemiya.** Resour. Environ. Sustain., **7**, 100047 (2022).
  28. **S. Nagpal, S.V. Rahul, P.K. Bhatnagar.** Eng. Res. Express, **2**, 025007 (2020).
  29. **I. Madhi, B. Bouzid, M. Saadoun, B. Bessaïs.** Ceramics Internat., **41**, 6552 (2015).
  30. **G. Ayvazyan, A. Vaseashta, F. Gasparian, S. Khudaverdyan.** J. Mater Sci: Mater. Electron., **33**, 17001 (2022).
  31. **K. Vijayalakshmin, A. Renitta, K. Karthick.** Ceramics Internat., **40**, 6171 (2014).
  32. **H.V. Asriyan, A.A. Shatveryan, V.M. Aroutiounian, F.V. Gasparian, S.V. Melkonyan, Z.H. Mkhitharian.** Proc. SPIE, **5846**, 192 (2005).
  33. **F. Chollet.** Deep Learning with Python. New York, Manning Publications Co., 2021.

ԶՈԼ-ԳԵԼ ITO/ZnO ԵՎ ITO/ZnO:Mg ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ,  
ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄ ԵՎ ՆԵՑՐՈՑԱՆՑԱՅԻՆ ՄՈԴԵԼԱՎՈՐՈՒՄ

Գ.Ե. ԱՅՎԱԶՅԱՆ, Կ.Դ. ԴԱՆԻԼՉԵՆՔ, Դ.Լ. ԿՈՎԱԼԵՆՔ, Ա.Ա. ՄԱԵՎՍԿԻ,  
ՅՈՒ.Վ. ՆԻԿԻΤՅՈՒՆ, Վ.Ա. ՊՐՈԽՈՐԵՆՔ, Ա.Վ. ՍԵՄՉԵՆՔ, Վ.Վ. ՍԻՋԱԿՅԱՆ,  
Ս.Ա. ԽԱԿՀՈՄՈՎ, Վ.Վ. ՄԱԼՅՈՒՏԻՆԱ-ԲՐՈՆՏՐՈՎԱՅԻՆ, Ա.Վ. ՆԵՍՏԵՐԵՆՈՎ

Զոլ-գել մեթոդով պատրաստվել են ITO/ZnO և ITO/ZnO:Mg երկշերտ կառուցվածքներ և փորձնականորեն հետազոտվել են դրանց կառուցվածքային և ֆունդամենտալ հատկությունները: Ցույց է տրվել, որ համեմատած առանց ITO ենթաշերտի ZnO և ZnO:Mg թաղանթների, նկատելիորեն փոխվում է մորֆոլոգիան և նվազում է արգելված գոտու լայնությունը: Վերլուծվել են ստացված կառուցվածքների վոլտ-ամպերային բնութագրերը՝ մթության մեջ և տարրեր երկարությունների օպտիկական ձարագայթման ազդեցության տակ: Արհեստական նեյրոնային ցանցերի միջոցով մոդելավորվել է դրանց սպեկտրային լուսազգայունությունը:

## SYNTHESIS, INVESTIGATION AND NEURAL NETWORK MODELING OF THE PROPERTIES OF SOL-GEL ITO/ZnO AND ITO/ZnO:Mg STRUCTURES

G.Y. AYVAZIAN, K.D. DANILCHENKO, D.L. KOVALENKO, A.A. MAEVSKY,  
Yu.V. NIKITYUK, V.A. PROKHORENKO, A.V. SEMCHENKO, V.V. SIDSKY,  
S.A. KHAKHOMOV, V.V. MALYUTINA-BRONSKAYA, A.V. NESTERENOK

ITO/ZnO and ITO/ZnO:Mg bilayer structures were fabricated by the sol-gel method and their structural and photoelectric properties were experimentally studied. It is shown that, compared with ZnO and ZnO:Mg films without an ITO sublayer, the morphology changes noticeably and the band gap decreases. The *I-V* characteristics of obtained structures were analyzed in the dark and under the influence of optical radiation of different wavelengths. Using artificial neural networks, their spectral photosensitivity was modeled.

Известия НАН Армении, Физика, т.58, №3, с.376–386 (2023)

УДК 539.21:621.315

DOI:10.54503/0002-3035-2023-58.3-376

## ЗАВИСИМОСТЬ МЕХАНИЗМА ПРОВОДИМОСТИ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ОКСИДА ЦИНКА ОТ СТЕПЕНИ ЛЕГИРОВАНИЯ ЛИТИЕМ

Н.Р. Агамалян<sup>1</sup>, О.Л. Айвазян<sup>1</sup>, Т.А. Вартанян<sup>2</sup>, Е.А. Кафадарян<sup>1</sup>,  
Г.Г. Мнацаканян<sup>1</sup>, Р.К. Овсепян<sup>1\*</sup>, А.Р. Погосян<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Национальный исследовательский университет информационных технологий,  
механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

\*e-mail: ruben.hovsepyan@gmail.com

(Поступила в редакцию 5 мая 2023 г.)

Исследовано влияние легирования литием на диэлектрические характеристики и механизм проводимости пленок оксида цинка, полученных методом вакуумного электронно-лучевого напыления. Обнаружена сильная дисперсия констант диэлектрической проницаемости при низких частотах, связанная с межфазной поляризацией на границах зерен. Показано, что частотные зависимости проводимости хорошо описываются теорией Мотта. Установлено, что механизм проводимости на переменном токе с ростом концентрации лития претерпевает качественные изменения: прыжковая проводимость сменяется коррелированными прыжками через барьер и, наконец, туннелированием поляронов малого радиуса. Характеристики полученных пленок свидетельствуют о возможности использовать их для создания емкостного элемента памяти, а также в качестве канала полевого транзистора.

### 1. Введение

В настоящее время основой для построения одно-транзисторных емкостных элементов памяти служат МОП-структуры с транзистором на основе монокристаллического кремния. Широкое применение таких элементов памяти, основными элементами которых являются конденсатор и полевой транзистор, стимулирует поиски наиболее подходящих для них материалов. Представляется перспективным использование в этом качестве полупроводников  $A_2B_6$ , в частности оксида цинка ( $ZnO$ ), так как их диэлектрическими и электрическими свойствами можно управлять в широких пределах введением донорной или акцепторной примеси [1].

Пленки оксида цинка, относящиеся к широкозонным полупроводникам, находят широкое применение в оптоэлектронике в качестве светодиодов, работающих в сине-зеленом диапазоне, в прозрачных дисплеях, УФ фотодетекторах и газовых сенсорах [2, 3]. Примесь Ga или кислородные вакансии действуют как

донор, увеличивая проводимость без ухудшения оптической прозрачности, в то время как примесь лития увеличивает удельное сопротивление. Необходимо отметить преимущества оксида цинка по сравнению с другими материалами: низкую стоимость, экологическую чистоту производства, возможность использования традиционного технологического оборудования для получения многоэлементных интегральных схем. Оксид цинка – компенсированный полупроводник *n*-типа с шириной запрещенной зоны 3.3 эВ и с энергией связи экситона ~60 мэВ [4]. Представляет интерес возможность получения пленок с низкими диэлектрическими потерями, что позволит создать вариакапы нового поколения, а также локально управлять подвижностью носителей заряда в широком диапазоне [4, 5].

Электронные свойства большинства оксидов могут быть исследованы путем измерения их проводимости на переменном и постоянном токе ( $\sigma_{ac}$  и  $\sigma_{dc}$ ). Два типа проводимости связаны друг с другом эмпирическим отношением Мотта [6, 7]:  $\sigma(\omega, T) = \sigma_{dc} + \sigma_{ac}$ , где  $\omega = 2\pi f$  – циклическая частота переменного электрического поля. Частотная зависимость проводимости на переменном токе обычно анализируется с учетом степенного закона  $\sigma_{ac} = A\omega^s$ . Согласно [8, 9], значение  $s$  служит индикатором механизма доминирующей проводимости переменного тока в полупроводниках. Существуют различные модели для объяснения зависимости показателя степени  $s$  от температуры и частоты. Первая модель – квантово-механическое туннелирование носителей заряда, поляронов (QMT – quantum mechanical tunneling). В этой модели параметр  $s$  зависит частоты, но не зависит от температуры. Вторая модель – туннелирование малых поляронов (SPT – small polarons tunneling); модель предполагает увеличение параметра  $s$  с повышением температуры. Третья модель предполагает высокую корреляцию прыжков поляронов через барьер (CBH – correlated barrier hopping); параметр  $s$  зависит от частоты и температуры. Четвертая модель – туннелирование большого полярона по перекрывающимся волновым функциям (OLPT – overlapping large polaron tunneling). В модели QMT показатель  $s$  практически равен 0.8 и немного увеличивается с температурой. В модели SPT  $s$  увеличивается с повышением температуры. В модели CBH, которая описывает прыжки носителей заряда между локализованными состояниями над потенциальным барьером, разделяющим локализованные состояния,  $s$  уменьшается с повышением температуры. В модели OLPT показатель степени зависит как от частоты, так и от температуры и падает с повышением температуры до минимального значения, а затем увеличивается при повышении температуры. Более детально прыжковая модель полярной проводимости описана в работе [10].

В модели квантового туннелирования (QMT) параметр  $s$  зависит от частоты приложенного электрического поля, но не зависит от температуры. В модели CBH параметр  $s$  равен:

$$s(\omega) = 1 - \frac{6k_B T}{W_m + k_B T \ln(\omega \tau_0)}, \quad (1)$$

где  $W_m$  – высота барьера,  $k_B$  – постоянная Больцмана [11],  $\tau_0 \approx 10^{-13}$  сек – характерное время релаксации локализованного состояния.

Диэлектрические свойства пленок ZnO, а также механизм транспорта носителей в диэлектрических пленках ZnO мало изучены, в частности, пленок с малой проводимостью, легированных акцепторной примесью. Целью настоящей работы является изучение диэлектрических свойств легированных пленок ZnO и механизма транспорта носителей заряда. Полученные результаты могут быть использованы для создания одно-транзисторного и одно-конденсаторного динамического запоминающего элемента (1T1C DRAM), в котором плёнка оксида цинка выполняет функции диэлектрика конденсатора и канала полевого транзистора, а также для энергонезависимых ЗУ на основе транзисторов с нано-плавающим затвором (NFGM), использующим металлические наночастицы, покрытые изолирующим слоем.

## 2. Эксперимент

Для создания образцов применялась методика вакуумного электронно-лучевого напыления. В качестве подложки использовались пластины из монокристаллического сапфира с ориентацией [0001] размером  $20 \times 30$  мм<sup>2</sup>. Пленки были изготовлены в одинаковых условиях: энергия электронов была  $\sim 6$  кэВ, температура подложки поддерживалась при  $250 \pm 1^\circ\text{C}$  и скорость роста составляла 1.45 нм/сек [12]. Мишени для напыления изготавливались методом твердофазного синтеза. Кристалличность и ориентация пленок оценивались методом рентгеновской дифракции с помощью дифрактометра ДРОН-3 с использованием излучения CuK $\alpha$  ( $\lambda = 0.1542$  нм). Анализ дифрактограмм показал ориентацию полученных пленок вдоль кристаллографической оси (0002),  $2\theta_{\text{ZnO}} = 34.26^\circ$ , перпендикулярной плоскости подложки. Используемый метод получения пленок приводит к дефициту кислорода, поэтому требуется дополнительный отжиг пленок на воздухе для насыщения пленок кислородом. Такой отжиг приводит к уменьшению кислородных вакансий и, как следствие, к уменьшению донорных центров [13, 14]. В результате были получены пленки оксида цинка, содержащие как донорные, так и акцепторные центры. Для исключения фотохимических процессов диффузии кислорода из воздуха в пленку на поверхность пленки наносился защитный слой фторида магния (MgF<sub>2</sub>). Алюминиевые электроды и пленки MgF<sub>2</sub> были получены методом вакуумного термического напыления.

Электрические свойства пленок исследовались в широком диапазоне частот ( $0.1\text{--}10^7$  Гц) и температур ( $10\text{--}70^\circ\text{C}$ ). Измерения проводились с использованием изолятора радиопомех. Измерения диэлектрических параметров проведены на двух типах структур – планарной и сэндвич-структуре. В качестве омических контактов использовался металлический алюминий. Синусоидальный сигнал с  $U_0 = 1\text{--}100$  В и фиксированной частотой подавался на алюминиевые электроды; измерялась амплитуда напряжения  $U_0$  на образце и амплитуда  $I_0$  и фаза тока через образец. Измерения проводились с использованием цифрового синхронно-фазового усилителя. Для измерения емкости и тангенса угла потерь сэндвич-структуры использовались мостовые измерители на частоте 1 кГц. Сэндвич-структура удобна при измерении диэлектрических параметров, так как ёмкость структуры высокая. Основным преимуществом планарного образца является то, что на измерение объемного сопротивления мало влияют контактные явления, которые

можно исключить, используя четырехзондовый метод. Контактные эффекты являются основной проблемой при измерении проводимости в сэндвич-геометрии, их можно частично учесть, используя образцы различной толщины.

Для анализа частотной зависимости импеданса мы использовали модель эквивалентной схемы, состоящей из двух параллельных RC элементов. На основе проведенных измерений с использованием схемы параллельного замещения пассивного двухполюсника рассчитывались проводимость и диэлектрическая проницаемость. Действительная ( $\epsilon_r'$ ) и мнимая ( $\epsilon_r''$ ) части диэлектрической проницаемости для сэндвич-геометрии рассчитывались по формулам:  $\epsilon_r' = C_p d / S \epsilon_0$  и  $\epsilon_r'' = \epsilon_r' \tan(\delta)$ , где  $C_p$  – емкость образца,  $d$  – толщина диэлектрика,  $S$  – площадь поверхности верхнего электрода,  $\epsilon_0$  – диэлектрическая постоянная и  $\tan(\delta)$  – тангенс угла потерь.

Для исследования механизма диэлектрической релаксации диэлектрических плёнок ZnO:Li на основе экспериментальных измерений были построены зависимости действительной ( $\epsilon_r'$ ) и мнимой ( $\epsilon_r''$ ) частей диэлектрической проницаемости. Механизм диэлектрической релаксации можно получить из пика диэлектрических потерь ( $\epsilon_r''(\omega)$ ). В случае отсутствия четко определенного пика  $\epsilon_r''(\omega)$ , нами использовалось представление комплексного диэлектрического модуля  $M^*(\omega) = 1/\epsilon^*(\omega) = M' + iM''$ , где  $M' = \epsilon_r' / (\epsilon_r'^2 + \epsilon_r''^2)$  и  $M'' = \epsilon_r'' / (\epsilon_r'^2 + \epsilon_r''^2)$  – действительная и мнимая части диэлектрического модуля. Эти параметры определены по аналогии с работами [15, 16]. Преимущество использования диэлектрического модуля состоит в том, что изменения в больших пределах диэлектрической проницаемости и удельной проводимости при низких частотах минимизированы. Таким образом, трудности определения влияния емкости Шоттки-барьера (алюминиевый электрод–пленка ZnO) на мнимую часть диэлектрической проницаемости могут быть решены.

### 3. Результаты и обсуждение

На рис.1а,б показано изменение мнимой части диэлектрической проницаемости  $\epsilon''$  от частоты в диапазоне 0.1 Гц – 7 МГц ( $0.628 - 44 \times 10^6$  сек $^{-1}$ ) при различных температурах для нелегированных пленок ZnO и легированных акцепторной примесью лития (ZnO:Li), соответственно рис.1а и рис.1б. Для обеих пленок значения  $\epsilon''$  уменьшаются с увеличением частоты, однако для пленок без примеси наблюдаются локальные пики в высокочастотной области; с увеличением температуры положение пиков  $\epsilon''$  смещается. Наличие нескольких локальных максимумов обусловлено существованием нескольких механизмов релаксации, происходящих с различными скоростями. При повышении температуры скорости релаксации возрастают. Значительная дисперсия наблюдается в низкочастотных областях, которая значительно усиливается с повышением температуры и смещается в высокочастотную область. Такое поведение может быть вызвано многими факторами, в частности поведением локализованного полярона в потенциальной яме в модели СВН. На рис.1с,д приведены зависимости от температуры действительной части диэлектрической проницаемости  $\epsilon'(T)$  при различных частотах для нелегированной пленки ZnO (рис.1с) и для пленки ZnO:Li (рис.1д).

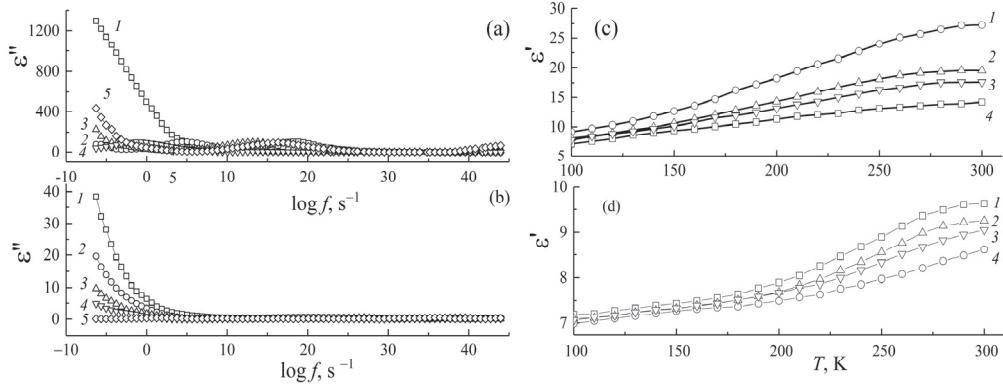


Рис.1. Зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости от частоты при различных температурах: 1 – 70°C; 2 – 60°C; 3 – 40°C; 4 – 20°C; 5 – 0°C.  
 (а) Нелегированная пленка ZnO и (б) легированная пленка ZnO:Li. Зависимость действительной части диэлектрической проницаемости  $\epsilon'(T)$  от температуры при различных частотах: 1 – 1 kHz; 2 – 50 kHz; 3 – 500 kHz; 4 – 1 MHz.  
 (с) Нелегированная пленка ZnO и (д) легированная пленка ZnO:Li.

На более высоких частотах наблюдается дипольная поляризация. Как известно, пленки ZnO:Li являются сегнетоэлектриками, и их можно рассматривать как полярный полупроводник. В зависимости от ориентации электрического поля параллельно или антипараллельно вектору спонтанной поляризации электрическое поле может приводить к сегнетоэлектрическому гистерезису и частичному переключению поляризации на высоких частотах. Дисперсия на низких частотах может быть связана также с межфазной поляризацией на границах зерен (эффект Максвелла–Вагнера). Смещение максимума связано с микроструктурой пленки, высокая проводимость на низких частотах обусловлена сильной релаксацией эффекта Максвелла–Вагнера [17–19].

Чтобы преодолеть трудности в изучении межфазной поляризации, мы использовали для описания экспериментальных данных параметр электрического модуля, применяемый для исследования электрической релаксации. На рис.2 показана частотная зависимость мнимой части  $M''$  комплексного электрического модуля от частоты при различных температурах для нелегированной пленки ZnO (рис.2а) и для легированной пленки ZnO:Li (рис.2б). Наблюданную частотную зависимость модуля можно объяснить эффектом Максвелла–Вагнера. Поэтому полученные экспериментальные зависимости были аппроксимированы функцией Кольрауша–Вильямса–Баттса (KWW) [15, 16]:

$$M'' = \frac{M''_{\max}}{\left( (1-\beta) + \frac{\beta}{1+\beta} \right) \times \left( \frac{\omega_{\max}}{\omega} + \left( \frac{\omega}{\omega_{\max}} \right)^{\beta} \right)}, \quad (2)$$

где  $\beta$  – коэффициент отклонения от экспоненциальной формы ( $\beta$  положительно в диапазоне 0–1 [19]), что отражает важность связи между подвижными ионами в процессе проводимости.

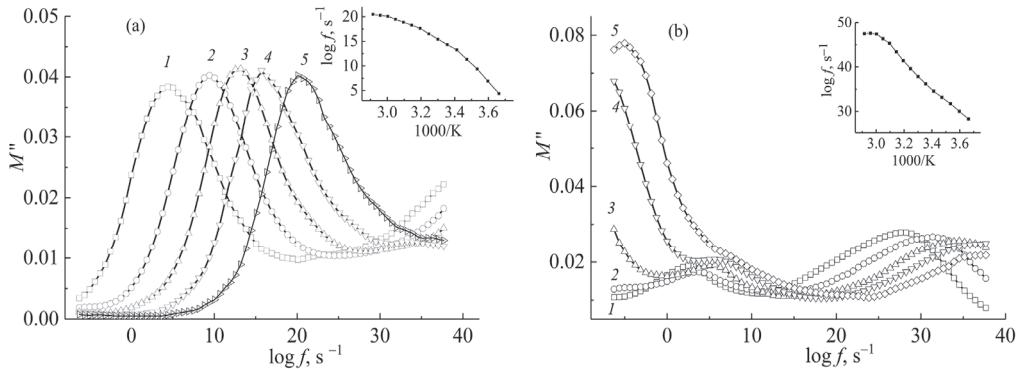


Рис.2. Зависимости мнимой части электрического модуля  $M''$  от частоты переменного тока при различных температурах: 1 –  $0^\circ\text{C}$ ; 2 –  $10^\circ\text{C}$ ; 3 –  $20^\circ\text{C}$ ; 4 –  $40^\circ\text{C}$ ; 5 –  $60^\circ\text{C}$ . (а) Нелегированная пленка ZnO и (б) легированная пленка ZnO:Li. На вставках показана температурная зависимость максимума электрического модуля  $M''$ .

На основе аппроксимаций были определены максимальные значения мнимой части комплексного электрического модуля  $M''_{\max}(T)$  и максимальная частота  $\omega_{\max}(T) = (\tau(T))^{-1}$  в диапазоне  $0\text{--}60^\circ\text{C}$ . Локальные максимумы этих параметров наблюдаются для многих широкозонных полупроводников, подъем температуры сопровождается перемещением максимума в область высоких частот. Это смещение подразумевает увеличение времени релаксации, которое обычно приписывают к гетерогенной микроструктуре широкозонного полупроводника.

Вещественная часть комплексного электрического модуля ( $M'$ ) уменьшается с ростом температуры в результате увеличения вещественной части диэлектрической проницаемости. Аналогичное поведение наблюдалось и в других композитных материалах с донорными примесями [14, 20]. При температурах выше  $0^\circ\text{C}$  наблюдается увеличение комплексного электрического модуля во всем частотном диапазоне. Этот переход подразумевает релаксационный процесс и должен сопровождаться максимумом потерь на зависимостях мнимой части электрического модуля ( $M''$ ) от частоты, что мы и наблюдаем на рис.2. Релаксационные пики сдвигаются к более высоким частотам с повышением температуры. В то же время максимум имеет тенденцию к уменьшению с уменьшением концентрации акцепторной примеси лития. Это поведение подразумевает межфазную поляризацию, что согласуется с теорией [15, 16] и предыдущими экспериментальными результатами в подобных системах. Смещение максимумов в сторону высоких частот с уменьшением концентрации акцепторной примеси связано с увеличением проводимости.

Для определения энергии активации были построены зависимости  $\log(\omega_{\max})$  от  $(1/T_k)$ . Экспериментальные зависимости аппроксимировались выражением (см. вставки на рис.2):

$$\omega_{\max} = \omega_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (3)$$

где  $E_a$  – энергия активации прыжка. Установлено, что для нелегированного образца ZnO энергия активации составляет 600 мэВ, а для легированных пленок ZnO:Li энергия активации находится в диапазоне 700–850 мэВ в зависимости от концентрации акцепторной примеси лития. Эти значения далеки от энергий глубоких ловушек электронов, но они выше, чем энергия кулоновских центров захвата  $U$ . В полупроводниках Мотт и Страт [7] использовали идею Андерсона [17] о локализации пары носителей заряда в разупорядоченных структурах, и мы предложили модель точечных дефектов с отрицательной корреляционной энергией – модель  $U^{2-}$  центров. Особенности локализации носителей на дефектах с отрицательной корреляционной энергией обусловливают их необычные генерационно-рекомбинационные свойства: отдавать и захватывать носители парами.

В соответствии с работами [18–22] эта релаксация обусловлена полярной моделью Максвелла–Вагнера. Возможно, наличие межфазных барьеров Шоттки высотой 600–800 мэВ обусловлено высокой концентрацией  $U^{2-}$  центров, которые энергетически расположены ниже зоны проводимости. На промежуточной частоте энергия активации незначительно уменьшается независимо от степени легирования акцепторной примесью и зависит от концентрации кислородных дефектов. Энергия активации на промежуточной частоте обусловлена комплексом вакансия междуузельного атома кислорода и цинка; этот кислород имеет два стабильных состояния  $O_i(0)$  нейтральное или  $O_i(1+)$  положительно заряженное. Значение 400–200 мэВ связано с состояниями электронных ловушек кислорода и прыжками поляронов в пределах зерна. Похожие результаты были получены в работах [21, 22]. Что касается пика, наблюдавшегося в высокочастотном диапазоне, то мы получили энергию активации 450 мэВ и 200 мэВ для нелегированного ZnO и ZnO:Li, соответственно. Эти величины обусловлены междуузельными атомами цинка  $Zn_i$  [20]. Наконец, для ZnO:Li значение энергии 200 мэВ присваивается положительно заряженным кислородным промежуточным состояниям ( $O_i^{1+}$ ). Подобное поведение наблюдалось в работах [21, 22].

На рис.3 приведена зависимость проводимости от циклической частоты переменного электрического поля для пленок ZnO и для ZnO:Li с различными концентрациями примеси. Проводимость пленок ZnO практически не зависит от частоты. Поэтому эти зависимости были аппроксимированы формулой Друде  $\sigma_{ac}(\omega, T) = \sigma_{dc}(T)/(1 + (\omega\tau)^2)$ , где  $\tau$  – время релаксации носителей и  $\sigma_{dc}$  – проводимость на постоянном токе. Спад проводимости наблюдается в области высоких частот  $(1–10) \times 10^{10}$  Гц, так как время релаксации носителей  $\tau$  в этих пленках  $\sim 1.6 \times 10^{-10}$  сек. Механизм проводимости этих пленок – дрейфовый, по делокализованным состояниям в зоне проводимости. Для пленок ZnO:Li зависимости были аппроксимированы выражением  $\sigma_{ac}(\omega, T) = \sigma_{dc}(T) + A(T)\omega^s$  по закону Мотта, где  $A$  – параметр, зависящий от температуры, и  $s$  – постоянная ( $0.5 < s < 1.2$ ).

Проводимость на постоянном токе  $\sigma_{dc}$ , возникающая из-за дрейфа носителей, увеличивается с увеличением температуры ( $d\sigma_{dc}/dT > 0$ ,  $0^\circ\text{C} < T < 70^\circ\text{C}$ ). Это означает, что пленки являются невырожденными полупроводниками, а концентрация носителей  $n$  в зоне проводимости зависит от температуры и проводимость описывается формулой  $\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp(-E_a/k_B T)$ .

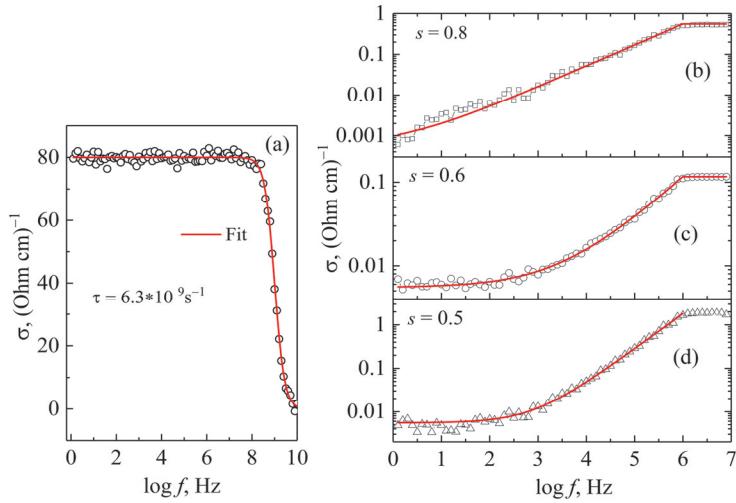


Рис.3. Зависимость проводимости от частоты для (а) нелегированных пленок ZnO (зависимость аппроксимирована согласно модели Друде;  $\tau = 6.3 \times 10^9$  сек) и легированных пленок ZnO:Li с концентрациями лития (б) 0.2%, (в) 0.5%, (г) 0.8% (зависимости аппроксимированы согласно модели Мотта: (б)  $s = 0.5$ ,  $\sigma_{ds} = 0.001$  ( $\text{Ohm cm}$ ) $^{-1}$ ; (в)  $s = 0.6$ ;  $\sigma_{ds} = 0.0056$  ( $\text{Ohm cm}$ ) $^{-1}$ ; (г)  $s = 0.8$ ;  $\sigma_{ds} = 0.005$  ( $\text{Ohm cm}$ ) $^{-1}$ ).

На рис.4 показаны зависимости показателя степени  $s$  от температуры для пленок ZnO:Li с разными концентрациями лития (0.5, 0.6 и 0.8 ат%). Для образца ZnO:Li (0.5 ат%) показатель степени  $s$  уменьшается с ростом температуры от 1.07 до 0.10. Такое поведение соответствует модели СВН, т.е. проводимость обусловлена коррелированными прыжками поляронов через барьер. Фактически наблюдается переход от прыжковой проводимости к дрейфовой с увеличением температуры. Практически такое же поведение наблюдается для пленок с концентрацией примеси 0.6 и 0.8 ат% при низких температурах 200–250 К. Уменьшение  $s$  мы приписываем этой же модели СВН, так как наблюдается линейное уменьшение параметра  $s$ . При температурах 240–320 К коэффициент  $s$  увеличивается, что соответствует модели OLPT – туннелирование большого полярона по

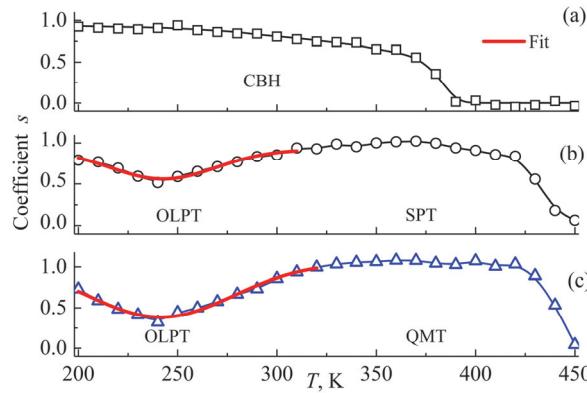


Рис.4. Зависимость показателя степени  $s$  от температуры для пленок ZnO:Li с разными концентрациями лития: (а) 0.5 ат%; (б) 0.6 ат%; (в) 0.8 ат%.

перекрывающимся волновым функциям. При температурах 350–400 К показатель степени  $s$  не меняется с температурой, что соответствует модели квантовомеханического туннелирования носителей заряда QMT. В этой модели параметр  $s$  зависит частоты, но не зависит от температуры. Модель OLPT была предложена в работе [23], в которой предполагается, что ловушки для большого полярона перекрываются на двух участках, уменьшая тем самым энергию скачка полярона  $W_H$ , которая определяется из выражения  $W_H = W_{HO}(1-r_{pol}/R_\omega)$ , где  $R_\omega$  – длина прыжка полярона или дистанция между перекрывающимися локализованными состояниями и  $r_{pol}$  – радиус полярона.  $W_{HO}$  определяется выражением  $W_{HO} = e^2 \times (4\epsilon_p r_{pol})^{-1}$ , где  $\epsilon_p$  – эффективная диэлектрическая проницаемость материала. Предполагая, что  $R_\omega$  – случайная величина, проводимость на переменном токе для этой модели может быть записана как:

$$\sigma_{as}(\omega) = \frac{1}{2} \left( \pi^4 e^2 k_B T N(E_F)^2 \right) \times \left( \frac{\omega R_\omega^4}{\alpha k_B T + W_{HO} r_{pol} / R_\omega^2} \right), \quad (4)$$

где  $1/\alpha$  – длина локализации полярона,  $N(E_F)$  – плотность локализованных состояний на уровне Ферми и  $W_{HO}$  – энергия активации, обусловленная процессом перехода носителя заряда между перекрывающимися локализованными состояниями. Введем обозначение  $W = (W_{HO} / k_B T)$ , тогда

$$R_\omega = 1/4\alpha \left[ (\ln(1/\omega\tau_0) - W) + \left[ (W - \ln(1/\omega\tau_0))^2 \right] + 8W\alpha r_{pol} \right]^{1/2}. \quad (5)$$

Зависимость параметра  $s$  от частоты и температуры можно представить в виде [11, 24]:

$$s = 1 - \left( 8\alpha R_\omega + \frac{6W}{R_\omega} r_{pol} \right) / \left[ \left( 2\alpha R_\omega + \frac{W}{R_\omega} r_{pol} \right)^2 \right]. \quad (6)$$

Из аппроксимации экспериментальных зависимостей параметра  $s$  от частоты и температуры с использованием выражений (5) и (6) были определены параметры  $W_{HO}$ ,  $1/\alpha$  и  $r_{pol}$ . Рассчитанные параметры находятся в хорошем согласии с другими методами расчета этих параметров, представленными в работах [25, 26]. Для полярона большого радиуса коэффициент  $s$  имеет тенденцию к снижению с увеличением температуры и стремится к значению коэффициента, предсказываемому моделью QMT для электронов. Однако для малого полярона на зависимости  $s$  от температуры наблюдается минимум при определенной температуре, как предсказывает модель QMT для малых поляронов. Аналогичное поведение  $s$  (малые значения радиуса полярона  $r_{pol}$ ) наблюдается для наших материалов.

Используя эти экспериментальные результаты, рассчитаем зависимость длины прыжка  $R_\omega$  от частоты для разных температур. На рис.5 показано изменение параметра  $R_\omega$  в зависимости от частоты. Видно, что  $R_\omega$  уменьшается с частотой; уменьшение длины прыжка приводит к увеличению вероятности перескока и, как следствие, к увеличению проводимости. В случае больших поляронов пространственная протяженность полярона велика по сравнению с межатомным расстоянием.

Исследуемые пленки имеют структуру вюрцита (гексагональная сингония) с параметрами элементарной ячейки  $a = 3.2501 \text{ \AA}$  и  $c = 5.206 \text{ \AA}$ . Это говорит о

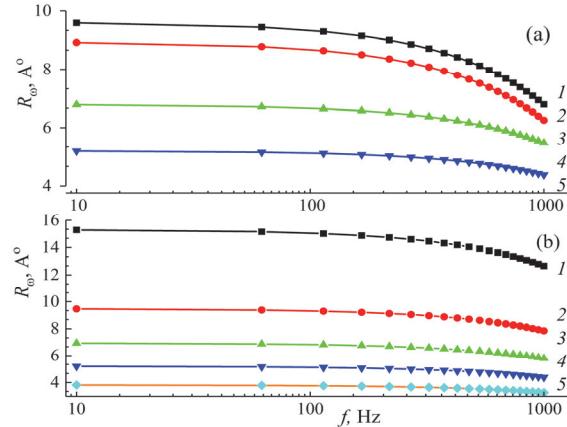


Рис.5. Зависимость длины прыжка полярона  $R_\omega$  от частоты для разных температур: 1 – 60°C; 2 – 50°C; 3 – 30°C; 4 – 10°C; 5 – 0°C. Легированные пленки (а) ZnO:Li(0.5%) и (б) ZnO:Li(0.8%).

том, что процесс проводимости наших образцов обеспечивается большим поляроном. Необходимо отметить, что межатомное расстояние намного меньше длины прыжка полярона, такое отношение параметра решётки и длины прыжка полярона свидетельствует о механизме туннелирования большого полярона в модели OLPT [27].

#### 4. Заключение

В работе исследованы диэлектрические свойства и механизмы транспорта носителей заряда в пленках ZnO, легированных акцепторной примесью лития. Обнаружена сильная дисперсия констант диэлектрической проницаемости при низких частотах. Исследованы частотные зависимости проводимости, которые интерпретированы с точки зрения различных механизмов полярной проводимости в рамках теории прыжковой проводимости Мотта. Полученные результаты могут быть использованы при создании одно-транзисторных емкостных элементов памяти и полевых транзисторов с плавающим затвором.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета по науке РА в рамках научного проекта № 21Т-1С150.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. N.R. Aghamalyan, R.K. Hovsepyan, A.R. Poghosyan, V.G. Lazaryan. Proc. SPIE, **560**, 556790 (2004).
2. S. Gupta, S. Bag, K. Ganguly, I. Sarkar, P. Biswas. New Delhi, Springer, 2015.
3. A.A. Baladin, K.L. Wang. Handbook of Semiconductor Nanostructures and Nanodevices. Los Angeles, American Scientific Publisher, 2006.
4. R.A. Street, N.F. Mott. Phys. Rev. Lett., **35**, 1293 (1975).
5. M.D.P. Ahmad, A.V. Rao, K.S. Babu, G.N. Rao. J. Advanced Dielectrics, **10**, 2050017 (2020).
6. N.F. Mott, E.A. Davis. Electronic Processes in Non-Crystalline Materials. Oxford, 1979.
7. R.A. Street, N.F. Mott. Phys. Rev. Lett., **35**, 1293 (1975).
8. A.K. Jonscher. Thin Solid Films, **36**, 1 (1976).

9. **P.W. Anderson.** Phys. Rev. Lett., **34**, 953 (1975).
10. **S.R. Elliot.** Philos. Mag. B, **37**, 553 (1978).
11. **N.R. Aghamalyan, E.A. Kafadaryan, R.K. Hovsepyan.** Effect of Lithium and Gallium Impurities on Opto-Electrical properties of ZnO Films. Chapter 4 in: Trends in Semiconductor Science, New York, Nova Science Publishers, pp.81–109, 2005.
12. **N.R. Aghamalyan, T.A. Aslanyan, E.S. Vardanyan, Y.A. Kafadaryan, R.K. Hovsepyan, S.I. Petrosyan, A. R. Poghosyan.** J. Contemp. Phys., **47**, 275 (2012).
13. **S.A. Studenikin, N. Golego, M. Cocivera.** J. Appl. Phys., **87**, 2413 (2000).
14. **K.S. Hemalatha, G. Sriprakash, M.V. Ambika Prasad, R. Damle, K. Rukman.** J Appl. Phys., **118**, 154103 (2015).
15. **Z.J. Othman, O. Hafez, A. Matoussi, F. Fabbri, F. Rossi, G. Salvetti.** J. Appl. Phys. A, **123**, 95 (2017).
16. **M. Chaari, A. Matoussi.** Appl. Phys., A, **116**, 1149 (2014).
17. **P.W. Anderson.** Phys. Rev. Lett., **34**, 953 (1975).
18. **D.R. Clarke.** J. Am. Ceram. Soc., **82**, 485 (1999).
19. **Y. Ohbuchi, J. Yoshino, Y. Okamoto, J. Morimoto.** J. Appl. Phys., **38**, 899 (1999).
20. **V. Gavryushin, G. Raciukaitis, D. Juodzbalis, A. Kazlauskas, V. Kubertavcius.** J. Cryst. Growth, **138**, 924 (1994).
21. **M. Chaari, A. Matoussi.** Physica B: Condensed Matter, **407**, 3441 (2012).
22. **N. Kilmec, L. Arda, S.O.Ö. Zteurk, Z.Z. Zteurk.** Cryst. Res. Technol., **45**, 529 (2010).
23. **A.R. Long.** Adv. Phys., **31**, 553 (1982).
24. **V. Gavryushin, G. Raciukaitis, D. Juodzbalis, A. Kazlauskas, V. Kubertavcius.** J. Cryst. Growth, **138**, 924 (1994).
25. **K.C. Kao.** Dielectric Phenomena in Solids with Emphasis on Physical Concepts of Electronic Processes, Academic Press, San Diego, 2004.
26. **S. Bhattacharya, A. Ghosh.** Phys. Rev. B, **68**, 224202 (2003).
27. **L. Murawski, C.H. Chung, J.D. Mackenzie.** J. Non-Cryst. Solids, **32**, 91 (1979).

DEPENDENCE OF THE CONDUCTIVITY MECHANISM  
AND DIELECTRIC PROPERTIES OF ZINC OXIDE FILMS  
ON THE DEGREE OF LITHIUM DOPING

N.R. AGHAMALYAN, H.L. AYVAZYAN, T.A. VARTANYAN, Y.A. KAFADARYAN,  
H.G. MNATSAKANYAN, R.K. HOVSEPYAN, A.R. POGHOSYAN

The effect of lithium impurity on the dielectric characteristics and the mechanism of conductivity of zinc oxide thin films obtained by electron beam deposition method was studied. A strong dispersion of permittivity constants at low frequencies associated with interfacial polarization at grain boundaries was found. It was shown that the frequency dependences of the conductivity are well described by the Mott theory. It has been established that the mechanism of ac conductivity undergoes qualitative changes with increasing of lithium concentration: hopping conductivity is replaced by correlated hops through the barrier and, finally, tunneling of small radius polarons. The characteristics of the obtained films indicate the possibility of using them to create a capacitive memory element, as well as a channel of a field-effect transistor.

Известия НАН Армении, Физика, т.58, №3, с.387–393 (2023)

УДК 537.62

DOI:10.54503/0002-3035-2023-58.3-387

## АНАЛИЗ МАГНИТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ОДНОДОМЕННЫХ ФЕРРОМАГНИТНЫХ И СУПЕРПАРАМАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ В НАНОКОМПОЗИТЕ Ni@C

А.Т. ГЮЛАСАРЯН

Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

e-mail: gharut1989@gmail.com

(Поступила в редакцию 11 мая 2023 г.)

Исследованы магнитные размерные эффекты однодоменных наночастиц никеля, капсулированных графитоподобной углеродной оболочкой (нанокомпозиты Ni@C). Наряду с ферро- и суперпарамагнитными характеристиками образцы проявляют парамагнетизм, обусловленный поверхностными ионами никеля, образованными из-за переноса заряда с углеродной матрицы. Проведен подробный анализ суммарных кривых намагниченности  $M(H)$  и коэрцитивности при 10 К и определены соответствующие магнитные параметры.

### 1. Введение

Магнитные наночастицы металлов и их сплавов представляют большой интерес в связи с многочисленными возможными практическими применениями в различных сферах. В частности, они могут быть использованы в медицине и биотехнологии, спинtronике, катализе, сенсорах, суперконденсаторах и т.д. [1–10].

Для получения наночастиц металлов, а также наночастиц сплавов металлов, капсулированных защитной от кислорода углеродной оболочкой, в лаборатории ФТТ ИФИ НАН разработан метод твердофазного пиролиза (ТФП) различных металл-органических и чисто органических соединений, а также их твердых растворов [11–14]. Наряду с очевидными преимуществами метода ТФП (одностадийность, простота и др.), этой методикой получаются наночастицы с широким размерным распределением. Очевидно, что в этом случае приходится работать со средними значениями этого распределения. Из работ [11, 14], в которых мы исследовали магнитные характеристики наночастиц Ni и Си в зависимости от среднего значения диаметра наночастиц  $\langle d \rangle$ , однозначно следует, что такое рассмотрение вполне приемлемо. Особенно впечатляют удивительно схожие зависимости коэрцитивной силы  $H_c$  и ширины линии ферромагнитного резонанса  $\Delta H_{FMR}$  от  $\langle d \rangle$  в случае наночастиц Ni [11, 15].

В настоящей работе рассмотрены некоторые аспекты, которые также обусловлены размерным эффектом в нанокомпозитах Ni@C. Особое внимание уделено анализу кривой намагниченности в зависимости от внешнего магнитного поля при гелиевых температурах. Проведен детальный анализ этой кривой в зависимости от размеров наночастиц Ni, рассмотрены соответствующие этой

кривой аппроксимации функциями Бриллюэна, Ланжевена и модифицированной функцией Ланжевена (м-Ланжевен) и определены такие параметры, как среднее значение магнитного момента одной наночастицы –  $\mu_0$ , энергия магнитной анизотропии –  $K_{\text{eff}}$ , коэрцитивность –  $H_C$ , остаточная намагниченность –  $M_R$  и др.

## 2. СКВИД магнитометрия. Анализ экспериментальных результатов

Для исследования размерных эффектов однодоменных наночастиц, для получения их размеров в возможно широком интервале, в работе [11] использован метод ТФП твердых растворов фталоцианина никеля (NiPc) и безметалльного фталоцианина ( $H_2\text{Pc}$ ):( $\text{NiPc}$ ) $_{1-x}$ ( $H_2\text{Pc}$ ) $_x$ , где  $0 \leq x \leq 1$ . Размеры среднего диаметра наночастиц в различных образцах были от 4 до 40 нм. Это достаточно широкий размерный диапазон, который включает в себя и диапазон ультрамалых, только суперпарамагнитных частиц, с размерами  $\sim(4\text{--}12)$  нм, и средний диапазон  $\sim(15\text{--}30)$  нм, образцы которых содержат как ферромагнитные, так и суперпарамагнитные наночастицы, и диапазон больших наночастиц  $\sim(35\text{--}40)$  нм, где практически все частицы ферромагнитные.

На рис.1 представлена зависимость удельной намагниченности  $M_{\text{Tot}}$  от приложенного магнитного поля  $H$  в образцах  $S_2\text{--}S_{12}$  при  $T = 10$  К. Аббревиатура образцов в рисунке отражает как весовые проценты никеля в углеродной матрице, так и средние значения диаметра наночастиц никеля –  $S_{\text{вес.}\%}(\langle d \rangle)$ . На рис.2 приводятся петли магнитного гистерезиса, соответствующие этим образцам. Общий вид кривых на рис.1 указывает, что суммарная намагниченность  $M_{\text{Tot}}$  обусловлена двумя вкладами: ферромагнитным – регистрируемым в магнитных полях  $H < 2$  кЭ и парамагнитным при более высоких  $H$ . Ферромагнитная компонента обусловлена как большими ферро-наночастицами Ni, так и более мелкими суперпарамагнитными наночастицами Ni в ферромагнитном блокированном режиме.

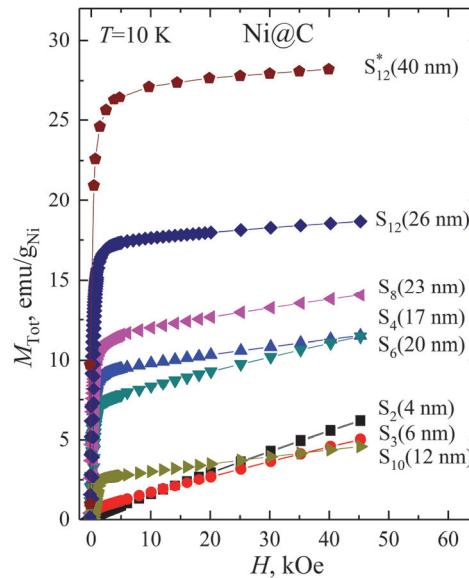


Рис.1. Зависимость  $M_{\text{Tot}}$  от  $H$  в нанокомпозитах Ni@C в образцах  $S_2\text{--}S_{12}$  при  $T = 10$  К.

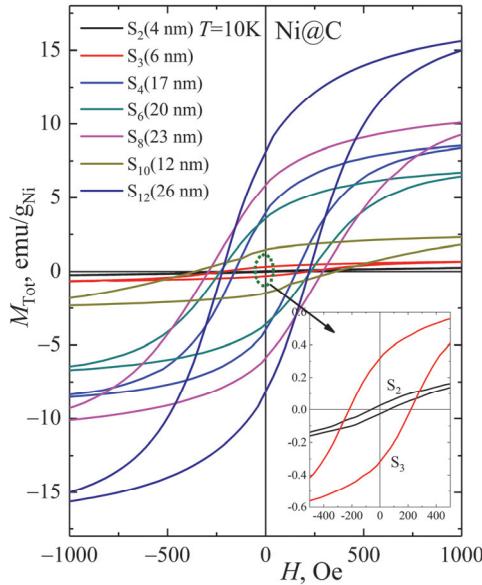
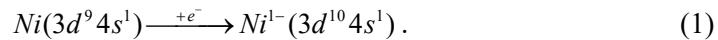


Рис.2 Петли гистерезиса в нанокомпозитах Ni@C в образцах S<sub>2</sub>–S<sub>12</sub> при  $T = 10$  К.

Резкое падение ферромагнитной компоненты суммарной намагниченности в магнитных полях  $H < 2$  кЭ с уменьшением диаметра наночастиц в диапазоне от 40 до 10 нм обусловлено уменьшением ферромагнитного ядра Ni и значительным ростом удельной концентрации поверхностных атомов Ni, которые не ферромагнитны [11]. В нанокомпозитах Ni@C имеет место перенос электронов с углеродной матрицы на поверхностные и приповерхностные атомы наночастиц никеля, что можно представить следующей квазихимической реакцией:



Все экспериментальные кривые  $M(H)$ , приведенные на рис.1, можно аппроксимировать как сумму функций м-Ланжевена и Бриллюэна (ферро- и парамагнитные компоненты). Модифицированная функция Ланжевена со смещённым на  $\pm H_C$  аргументом предложена в работах [16, 17]. Она хорошо ложится на гистерезисную часть кривых  $M(H)$ . При  $H \gg H_C$  ее можно заменить обычной формулой Ланжевена, пригодной и для суперпарамагнитных наночастиц и для однодоменных ферромагнетиков

$$M(H, T) = M_s(T) L(\mu_0 H / k_B T) = N \mu_0 L(\mu_0 H / k_B T), \quad (2)$$

где  $M_s$  – намагниченность насыщения,  $N$  – число доменов в грамме,  $\mu_0$  – среднее значение магнитного момента домена,  $k_B$  – константа Больцмана. Отметим следующее важное обстоятельство. Элементарные оценки показывают, что магнитные моменты доменов  $\mu_0$  в различных образцах находятся в интервале  $(10^3 - 10^6) \times \mu_B$ . Следовательно, даже в случае малых наночастиц зеемановская энергия намного больше тепловой  $\mu_0 H \gg k_B T$  и функция Ланжевена  $L(\mu_0 H / k_B T) \rightarrow 1$ . Поэтому намагниченность насыщается в относительно слабых магнитных полях даже при комнатной температуре [11].

В качестве примеров для подробного анализа экспериментальных данных рассмотрим образцы S<sub>12</sub> (26 нм) и S<sub>3</sub> (6 нм) на рис.3 и на рис. 4, соответственно.

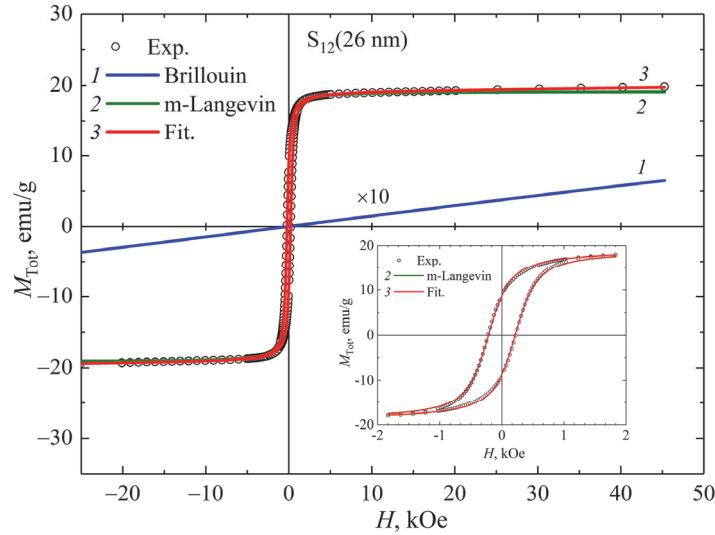


Рис.3 Зависимость  $M_{\text{Tot}}$  от  $H$  в образце  $S_{12}(26 \text{ нм})$  при  $T = 10 \text{ К}$ , фитинг-кривая 3 — сумма функций м-Ланжевена и Бриллюэна. На вставке показана петля гистерезиса в образце  $S_{12}$  (26 нм).

В образце  $S_{12}$  (26 нм) намагниченность парамагнитной компоненты при 40 кЭ примерно в 40 раз меньше, чем ферромагнитной. Парамагнетизм обусловлен  $4s^1$  электронами ионов  $\text{Ni}^{1+}(3d^{10}4s^1)$ , которые находятся на поверхности наночастиц. Для случая  $S = 1/2$  по формуле Бриллюэна  $M = (N\mu_B/(k_B T))H$  вычислено число поверхностных парамагнитных ионов никеля:  $N_{\text{surf}}^{\text{PM}} = 2.3 \times 10^{20} \text{ г}^{-1}$ . Это число составляет примерно 1/3 всех поверхностных атомов. Анализ ферромагнитной фракции сводится к определению таких параметров, как  $\mu_0$ ,  $K_{\text{eff}}$ ,  $H_C$  и  $M_R$ .

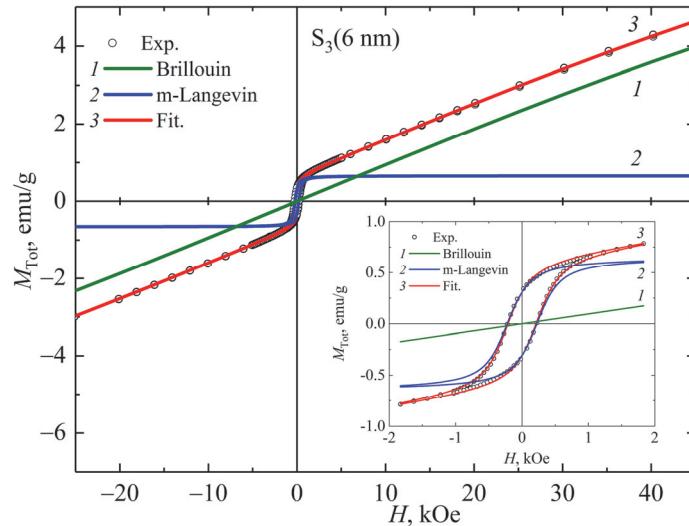


Рис.4 Зависимость  $M_{\text{Tot}}$  от  $H$  в образце  $S_3$  (6 нм) при  $T = 10 \text{ К}$ , фитинг-кривая 3 — сумма функций м-Ланжевена и Бриллюэна. На вставке показана петля гистерезиса в образце  $S_3$  (6 нм).

Значение  $\mu_0$  нетрудно оценить из уравнения (2), измерив  $M_s(T)$  и зная число доменов в грамме  $N$ . Несложные расчеты показывают, что  $N \sim 10^{16} \text{ г}^{-1}$  и  $\mu_0 \sim 2 \times 10^5 \mu_B$ . Если пересчитать магнитный момент, приходящий на один атом Ni, мы получим значение  $0.25 \mu_B$ , которое в 2–3 раза меньше, чем магнитный момент Ni в массивных образцах  $0.6 \mu_B$ . Такое расхождение, очевидно, обусловлено тем, что в наших оценках мы использовали среднее значение диаметра наночастиц (26 нм). На самом деле, так как намагниченность пропорциональна объёму (массе) образцов более корректно использовать объёмное (массовое) распределение, средние значения которых значительно больше (примерно в 2 раза [18]).

Значения коэрцитивности и остаточной намагниченности (Remanence) определены из экспериментальных кривых гистерезиса, которые приведены на вставках рис.3 и рис.4. В образце S<sub>12</sub> (26 нм)  $H_C = 210 \text{ Э}$ ,  $M_{\text{rem}} = 8.7 \text{ эме/г}$ . Интересно отметить, что во всех образцах кроме S<sub>2</sub> (4 нм) отношения остаточной намагниченности к намагниченности насыщения  $M_{\text{rem}}/M_{\text{sat}} \approx 0.5$  при  $T = 10 \text{ К}$  [11]. Значение 0.5 соответствует классической модели Стонера–Вольфарта, вычисленной для систем невзаимодействующих однодоменных эллипсоидальных наночастиц, имеющих одноосную анизотропию [19]. Значение  $H_C$  нами использовано для оценки константы энергии магнитной кристаллической анизотропии  $K_a$ . Для однодоменных наночастиц при отсутствии анизотропии формы образца коэрцитивная сила представляется известной формулой [20]

$$H_c = \frac{2K_a(T)}{I_s(T)} \left[ 1 - 5 \left( \frac{k_B T}{K_a V_0} \right)^{1/2} \right]. \quad (3)$$

Здесь  $I_s(T)$  – намагниченность насыщения на  $\text{см}^3$ ,  $V_0$  – среднее значение объёма наночастиц. При гелиевых температурах  $2K_a \approx H_C M_s \rho_0$ , где  $\rho_0$  – удельная плотность никеля. Итак,  $K_a \approx 2 \times 10^4 \text{ эрг/см}^3$  при  $T = 10 \text{ К}$ .

Магнитные параметры образца S<sub>3</sub> (6 нм) со значительно малыми наночастицами существенно отличны от S<sub>12</sub> (26 нм). При  $H > 2 \text{ кЭ}$  парамагнетизм превалирует относительно ферромагнитной составляющей. Очевидно, что это обусловлено ростом доли поверхностных парамагнитных ионов и уменьшением доли и размеров ферромагнитного ядра. Аналогичный анализ по формуле Бриллюэна  $M = (N\mu_B/(k_B T))H$  дает число поверхностных парамагнитных ионов никеля:  $N_{\text{surf}}^{\text{PM}} = 1.3 \times 10^{21} \text{ г}^{-1}$ , что составляет примерно 1/2 всех поверхностных атомов Ni. Ферромагнитные параметры:  $\mu_0 \sim 65 \mu_B$ ,  $H_C = 210 \text{ Э}$ ,  $M_{\text{rem}} = 0.32 \text{ эме/г}$ ,  $M_{\text{sat}} = 0.65 \text{ эме/г}$ .

Как видно из вставки на рис.4 сильный парамагнетизм в образце S<sub>3</sub> (6 нм) смещает  $M_s$  гистерезиса в сторону высоких значений.

### 3. Заключение

Твердофазным пиролизом твердых растворов фталоцианина никеля и безметалльного фталоцианина получены нанокомпозиты Ni@C, в которых значение среднего диаметра наночастиц в различных образцах очень разное от 4 до 40 нм. Кроме ферромагнетизма и суперпарамагнетизма, однодоменные наночастицы Ni проявляют парамагнетизм, обусловленный поверхностными ионами Ni<sup>+</sup>

образованными из-за переноса заряда с углеродной матрицы. В качестве примеров для подробного анализа экспериментальных данных рассмотрены образцы S<sub>12</sub> (26 нм) и S<sub>3</sub> (6 нм). Проведен детальный анализ кривых намагниченности M(H) и коэрцитивности при 10 К и определены соответствующие магнитные параметры.

Автор выражает глубокую признательность Э.Г. Шарояну и А.С. Манукяну за помощь при анализе многочисленных экспериментальных результатов и В. Мыхитаряну за помощь в аппроксимации магнитных кривых.

Исследование выполнено при финансовой поддержке исследовательской и инновационной программы «Горизонт 2020» Европейского Союза по грантовому соглашению № 857502 (MaNaCa), а также Комитета по науке РА в рамках проекта N 1-6/23-I/IPR.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A.H. Lu, E.L. Salabas, F. Schüth. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **46**, 1222 (2007).
2. S.P. Gubin. *Magnetic Nanoparticles*, Wiley, Weinheim, 2009.
3. A.A. Guimaraes. *Principles of Nanomagnetism*, Berlin-Heidelberg, 2009.
4. R. Skomski. *J. Phys: Condens. Matter*, **15**, 841 (2013).
5. E. Roduner. *Nanoscopic Materials: Size-Dependent Phenomena*, RSC Pub., Cambridge, UK, 2006.
6. Q.A. Pankhurst, N.T.K. Thank, S.K. Jones, J. Dobson. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **42**, 224001 (2009).
7. L. Zhentao, H. Chao, Y. Chang, Q. Jieshan. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **9**, 7473 (2009).
8. E.M.M. Ibrahim, S. Hampel, R. Kamsanipally, J. Thomas, K. Erdmann, S. Fuessel, C. Taeschner, V.O. Khavrus, T. Gemming, A. Leonhardt, B. Buechner. *Carbon*, **63**, 358 (2013).
9. H. Huang, Q. Xie, M. Kang, B. Zhang. *Nanotechnology*, **20**, 365101-1 (2009).
10. J.K. Park, J. Jung, P. Subramaniam, B.P. Shah. *Small*, **7**, 1647 (2011).
11. A. Manukyan, A. Elsukova, A. Mirzakhanyan, H. Gyulasaryan, A. Kocharian, S. Sulyanov, M. Spasova, F. Roumer, M. Farle, E. Sharoyan. *J. Magn. Magn. Mater.*, **467**, 150 (2018).
12. A.S. Manukyan, A.A. Mirzakhanyan, G.R. Badalyan, G.H. Shirinyan, E.G. Sharoyan, *J. Contemp. Phys.*, **45** 132 (2010).
13. A. Manukyan, A. Mirzakhanyan, L. Sajti, R. Khachaturyan, E. Kaniukov, L. Lobanovsky, E. Sharoyan. *NANO*, **10**, 1550089-1 (2015).
14. A. Manukyan, H. Gyulasaryan, A. Kocharian, M. Estiphanos, O. Bernal, E. Sharoyan. *J. Magn. Magn. Mater.*, **488**, 165336 (2019).
15. E.G. Sharoyan, H.T. Gyulasaryan, A.S. Manukyan. *J. Contemp. Phys.*, **58** (в печати).
16. V. Mekhitarian, *Hysteresis – Analytical Theory and Applications*, 2018, <http://dx.doi.org/10.13140/RG.2.2.19948.23686>.
17. C. Carrander, G. Engdahl. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **903**, 012039 (2017).
18. A. Manukyan, A. Mirzakhanyan, L. Sajti, R. Khachaturyan, E. Kaniukov, L. Lobanovsky, E. Sharoyan. *Nano*, **10**, 1550089-7 (2015).
19. E.C. Stoner, E.P. Wohlfarth. *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **240**, 599 (1948).
20. C.P. Bean, J.D. Livingston. *J. Appl. Phys.*, **30**, 120 (1959).

**ՄԻԱԴՈՄԵՆ ՖԵՐՈՄԱԳՆԻՍԱԿԱՆ ԵՎ ՍՈՒՊԵՐՓԱՐԱՄԱԳՆԻՍԱԿԱՆ  
ՆԱՆՈՄԱՍՆԻԿՆԵՐԻ ՄԱԳՆԻՍԱԿԱՆ ԲՆՈՒԹԱԳՐԵՐԻ  
ՎԵՐԼՈՒԾՈՒԹՅՈՒՆ Ni@C ՆԱՆՈԿՈՄՊՈԶԻՏՆԵՐՈՒՄ**

Հ.Տ. ԳՅՈՒԼԱՍԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են գրաֆիտանման ածխածնային թաղանթով պատված նիկելի միադոմեն նանոմասնիկների չափային մագնիսական երևությունները (Ni@C նանոկոմպոզիտներ): Ֆեռո- և սուպերպարամագնիսական բնութագրերի հետ մեկտեղ նմուշները ցուցադրում են պարամագնիսականություն՝ ածխածնի մատրիցից լիցքի փոխանցման արդյունքում առաջացած նիկելի մակերեսային խոնների պատճառով: Կատարվել է  $M(H)$  մագնիսացման ընդհանուր կորերի և կոերցիտիվ ուժի մանրամասն վերլուծություն 10 Կ-ում, որոշվել են համապատասխան մագնիսական պարամետրերը:

**ANALYSIS OF THE MAGNETIC CHARACTERISTICS OF SINGLE-DOMAIN  
FERROMAGNETIC AND SUPERPARAMAGNETIC NANOPARTICLES  
IN A Ni@C NANOCOMPOSITE**

H.T. GYULASARYAN

The magnetic size effects of single-domain nickel nanoparticles encapsulated by a graphite-like carbon shell (Ni@C nanocomposites) have been studied. Along with ferro- and superparamagnetic characteristics, the samples exhibit paramagnetism due to surface nickel ions formed due to charge transfer from the carbon matrix. A detailed analysis of the total curves of magnetization  $M(H)$  and coercivity at 10 K was carried out and the corresponding magnetic parameters were determined.

Известия НАН Армении, Физика, т.58, №3, с.394–410 (2023)

УДК 537.62

DOI:10.54503/0002-3035-2023-58.3-394

**ПАРАМАГНЕТИЗМ ПОВЕРХНОСТНЫХ АТОМОВ Ni В  
НАНОКОМПОЗИТАХ Ni@C. «АНОМАЛЬНЫЕ» МАГНИТНЫЕ  
РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В УЛЬТРАМАЛЫХ ЧАСТИЦАХ Ni.  
ПОВЕРХНОСТНАЯ МАГНИТНАЯ АНИЗОТРОПИЯ В СКВИД  
МАГНИТОМЕТРИИ И В СПЕКТРАХ ФМР**

Э.Г. ШАРОЯН, А.Т. ГЮЛАСАРЯН, А.С. МАНУКЯН\*

Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

\*e-mail: manukyan.ipr@gmail.com

(Поступила в редакцию 15 августа 2023 г.)

Исследованы размерные магнитные эффекты однодоменных наночастиц никеля Ni, капсулированные углеродной оболочкой – нанокомпозиты Ni@C. Изученные образцы получены методом твердофазного пиролиза твердых растворов фталоцианина никеля (NiPc) и безметалльного фталоцианина (H<sub>2</sub>Pc): (NiPc)<sub>x</sub>·(H<sub>2</sub>Pc)<sub>1-x</sub> где 0 ≤ x ≤ 1. Концентрация Ni в углеродной матрице варьировалась в диапазоне 0–12 вес%, размеры среднего диаметра наночастиц в различных образцах были от 4 до 40 нм. Подробно исследован парамагнетизм поверхностных и приповерхностных атомов наночастиц Ni, обусловленный переносом заряда из углеродной матрицы с образованием ионов Ni<sup>+</sup>. Рассмотрен метод определения температуры блокировки суперпарамагнетиков при температурных измерениях парамагнитной восприимчивости в случае высоких магнитных полей. Магнитные характеристики, отражающие размерные эффекты в СКВИД магнитометрии и в ФМР, проявляют «аномальные» отклонения в диапазоне ультрамалых частиц. Это – высокие значения температуры блокировки, высокие значения коэрцитивной силы и ширины линий ферромагнитного резонанса, а также значительное смещение эффективного g-фактора в спектрах ФМР. Приведены обобщающие уравнения, включающие вклады поверхностной магнитной анизотропии наряду с объемной магнитокристаллической анизотропией, которые соответствуют экспериментальным результатам во всем исследованном диапазоне от 4 до 40 нм. Показано, что параметры суммарных спектров магнитного резонанса (ФМР+ЭПР), обусловлены ферромагнетизмом ядра наночастиц никеля и парамагнетизмом поверхностных и приповерхностных ионов Ni<sup>+</sup>, а также π-электронами органической матрицы. Представлена также общая схема зависимости коэрцитивной силы от размеров частиц для температур ниже чем температура блокировки ( $T < T_b$ ).

## 1. Введение

Магнитные наночастицы металлов представляют большой интерес как с научной точки зрения, так и в связи с многочисленными возможными практическими применениями в различных сферах. В частности, они могут быть использованы в медицине и биотехнологии, спинтронике, катализе, как магнитные жидкости, сенсоры, суперкондесаторы и т.д. [1–10]. Для применений

значительный интерес представляют магнитные наночастицы металлов, капсулированные в углеродной (графитоподобной) оболочке – M@C, т.к. углеродная матрица химически и термически стабильна. Углеродная оболочка не только предохраняет наночастицы металлов от окисления, но и защищает их от агрегации. Помимо прочего углерод – биосовместимый элемент.

В работе [11] нами подробно исследованы структурные и магнитные характеристики однодоменных наночастиц никеля, полученных методом твердофазного пиролиза твердых растворов фталоцианина никеля (NiPc) и безметалльного фталоцианина (H<sub>2</sub>Pc). Концентрация Ni в углеродной матрице варьировалась в диапазоне 0–3 ат% (0–12 вес%), размеры среднего диаметра наночастиц в различных образцах были от 4 до 40 нм. Это достаточно широкий размерный диапазон, который включает в себе и диапазон ультрамалых, только суперпарамагнитных частиц, с размерами ~(4–12) нм, и средний диапазон ~(15–30) нм, образцы которых содержат как ферромагнитные так и суперпарамагнитные наночастицы, и диапазон больших наночастиц ~(35–40) нм, где практически все частицы ферромагнитные.

Настоящая работа является естественным продолжением и дополнением к работе [11], в которой особое внимание уделяется парамагнетизму поверхностных атомов никеля в нанокомпозитах Ni@C. Доля поверхностных и приповерхностных атомов резко возрастет при уменьшении диаметра наночастиц, при  $d < 10$  нм. В ультрамалых наночастицах при  $d \sim 1.5$  нм все атомы фактически становятся поверхностными. Парамагнетизм поверхностных атомов Ni при высоких температурах суммируется с парамагнетизмом тех суперпарамагнетиков Ni, которые переходят в суперпарамагнитный диапазон температур при  $T > T_b$  (температура блокировки). Мы определили температуры блокировок этих суперпарамагнетиков измеряя отклонения температурных зависимостей суммарной парамагнитной намагниченности от закона Кюри для случая высоких магнитных полей.

Проведен также детальный анализ «аномальных» отклонений ряда магнитных характеристик в случае образцов, содержащих только ультрамалые частицы Ni. Речь идет об высоких температурах  $T_b$ , превышающих комнатную температуру, высоких значениях коэрцитивной силы  $H_c$  и ширины линии ферромагнитного резонанса  $\Delta H_{FMR}$ , а также о значительном смещении эффективного  $g$ -фактора  $g_{eff}$  относительно  $g$ -фактора массивных образцов в спектрах ФМР. Рассмотрено влияние как объемной магнитной анизотропии (ОМА), так и поверхностной магнитной анизотропии (ПМА) на вышеперечисленные магнитные характеристики. Показано, что ПМА доминирует в ультрамалых частицах, в которых все атомы находятся в поверхностном и приповерхностном слое. Показано, что удивительно схожие зависимости кривых коэрцитивной силы и ширины линии ферромагнитного резонанса от диаметра наночастиц обусловлены исключительно ПМА в случае ультрамалых частиц и ОМА в случае наночастиц с  $d > 15$  нм. Рассмотрены обобщающие уравнения, которые соответствуют экспериментальным результатам: зависимостью  $T_b$ ,  $H_c$ ,  $\Delta H_{FMR}$  и  $g_{eff}$  от размеров наночастиц во всем исследованном диапазоне от 4 до 40 нм. Спектры магнитного резонанса рассмотрены как суммарный отклик ферромагнитной и парамагнитных подсистем электронов.

В ряде лекций и обзоров приводится одна и та же схема, выражающая

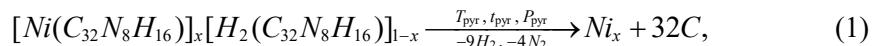
зависимость коэрцитивной силы от размеров частиц, начиная от кластеров и кончая многодоменными частицами. По существу эта известная схема верна лишь при высоких температурах при  $T_b < T < T_{\text{Curie}}$ . Учитывая поведение суперпарамагнетиков при низких температурах, нами представлена новая схема, которая пригодна при  $T < T_b$ , при которых суперпарамагнетики в блокированном диапазоне температур проявляют гистерезис с соответствующей коэрцитивной силой.

## 2. Результаты и обсуждения

### 2.1. Синтез образцов и структурные исследования

#### 2.1.1. Твердофазный пиролиз твердых растворов фталоцианина никеля и безметалльного фталоцианина

Для получения наночастиц металлов, а также наночастиц сплавов металлов в различных углеродных матрицах нами в лаборатории ФТТ ИФИ НАН Армении разработан метод твердофазного пиролиза различных металл-органических соединений [11–14]. Образцы для настоящей работы получены методом твердофазного пиролиза твердых растворов фталоцианина никеля и безметалльного фталоцианина:  $(\text{NiPc})_x(\text{H}_2\text{Pc})_{1-x}$ , где  $0 \leq x \leq 1$ . Твердофазный пиролиз этих твердых растворов можно представить в виде следующей химической реакции:



где  $T_{\text{pyr}}$  – температура пиролиза,  $t_{\text{pyr}}$  – время пиролиза и  $P_{\text{pyr}}$  – давление в реакционной ампуле. Условия пиролиза для всех исследованных образцов кроме образца  $S_{2.5}$ , были одинаковы:  $T_{\text{pyr}} = 700^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{pyr}} = 30$  мин. С целью получения наночастиц с малыми размерами, но с высокой концентрацией никеля, время пиролиза образца  $S_{2.5}$  было значительно меньше 30 мин.

$$c_{\text{Ni}} = \frac{x}{32+x} 100 \text{ at\%}. \quad (2)$$

Уравнение (2) представляет соотношение, которое связывает концентрацию никеля в полученных соединениях, выраженную в атомных процентах  $c_{\text{at\%}}$  со значениями  $x$ , используемых в реакции (1). В настоящей работе вместо атомных процентов мы будем приводить концентрацию никеля в весовых процентах. Аббревиатура образцов будет отражать как весовые проценты, так и средние значения диаметров наночастиц никеля –  $S_{\text{wt\%}}(<d>)$ . Образцы из работы [11] с аббревиатурой  $S_{0.5}$ ,  $S_{0.75}$ ,  $S_1$ ,  $S_{1.5}$ ,  $S_2$ ,  $S_{2.5}$ ,  $S_3$  и  $S_3^*$ , индексы которых являются атомными процентами, будут представлены как образцы  $S_2$ (4 нм),  $S_3$ (6 нм),  $S_4$ (17 нм),  $S_6$ (20 нм),  $S_8$ (23 нм),  $S_{10}$ (12 нм),  $S_{12}$ (26 нм) и  $S_{12}^*$ (40 нм), индексы которых – весовые проценты, а в скобках – средние значения диаметра наночастиц.

#### 2.1.2. Электронная микроскопия. Рентгеновская дифрактометрия

Морфологию и размеры синтезированных нанокомпозитов исследовали методами сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (STEM) при ускоряющем напряжении 200 кВ и автоэмиссионной просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM) – микроскоп FEI Tecnai F20

Supertwin. Структура нанокомпозитов определялась при комнатной температуре с помощью рентгеновского дифрактометра X'PERT PRO (PANalytical, Nederland's) с излучением CuKa ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). С помощью программы Profex проведен Ритвельд анализ рентгеновских спектров в диапазоне углов  $2\theta$  от 12 до  $100^\circ$  градусов.

На рис.1 представлены STEM и HRTEM изображения нанокомпозита S<sub>3</sub>(6 нм) а также гистограмма распределения частиц по размерам. Частицы имеют четко выраженную морфологию ядро-оболочка: эллипсоидообразное ядро Ni окружено графитоподобной углеродной оболочкой толщиной  $\sim(3-5)$  нм. На HRTEM изображении образца S<sub>3</sub>(6 нм) (рис.1b) отчетливо видны отражения (рефлексы) от кристаллических решеток C и Ni, а также аморфная часть углеродной матрицы. Значения 0.7 нм соответствуют (002) межкристаллическим плоскостям углеродной матрицы, а 0.2 нм соответствует наночастицам Ni(111). Размер наночастиц определяли по STEM изображениям путем анализа размеров 150–200 наночастиц. Распределение наночастиц имеет логарифмически нормальную форму: среднее значение диаметра 6 нм и стандартное отклонение 0.6.

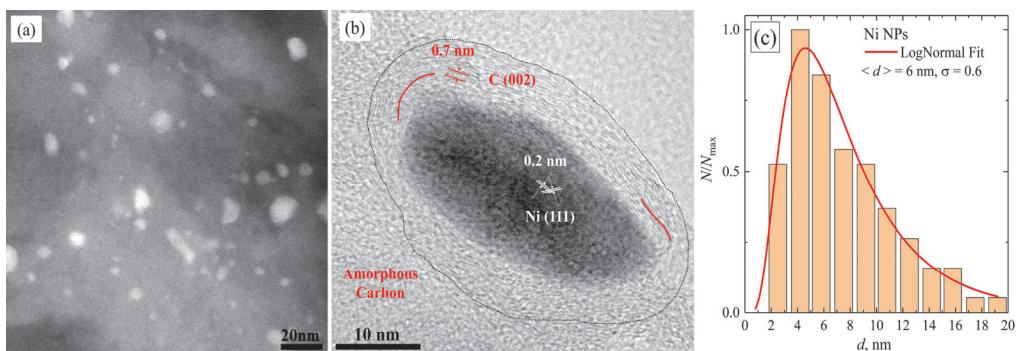


Рис.1. (a) STEM и (b) HRTEM изображения наночастиц Ni, (c) гистограмма размерного распределения наночастиц Ni в образце S<sub>3</sub> (6 нм).

На рис.2 представлены рентген-дифракционные (XRD) спектры двух образцов с наночастицами Ni в углеродной матрице. Широкий пик образца S<sub>8</sub> (23 нм) при  $2\theta = 26^\circ$  соответствует гексагональной структуре графита. Четыре узких пика при  $2\theta = 44.32^\circ$  (111),  $51.64^\circ$  (200),  $76.02^\circ$  (220) и  $92.44^\circ$  (311) соответствуют наночастицам Ni. Элементарная ячейка наночастиц никеля представляет собой гранецентрированную кубическую решетку с параметрами  $a = b = c = 3.528 \text{ \AA}$ , которые незначительно превышают параметры массивных образцов Ni ( $a = b = c = 3.524 \text{ \AA}$ ). Рассчитано также среднее значение диаметра наночастиц никеля в образце S<sub>8</sub> (23 нм) из уравнения Шеррера, учитывающего полную ширину линии на полувысоте (FWHM) в дифракционных пиках (111) и (200). Среднее значение диаметра наночастиц из рентгеновских измерений  $\langle d \rangle = 20 \pm 2 \text{ нм}$  хорошо согласуется со средними размерами наночастиц никеля, полученными с помощью электронного микроскопа.

XRD-спектры образца S<sub>3</sub> (6 нм) показывают только углеродные пики, которые уширены по сравнению с образцом S<sub>8</sub> (23 нм). Более узкие линии при более высоких весовых концентрациях никеля обусловлены тем, что никель является хорошим катализатором при графитации [11]. Коэффициенты графитации в

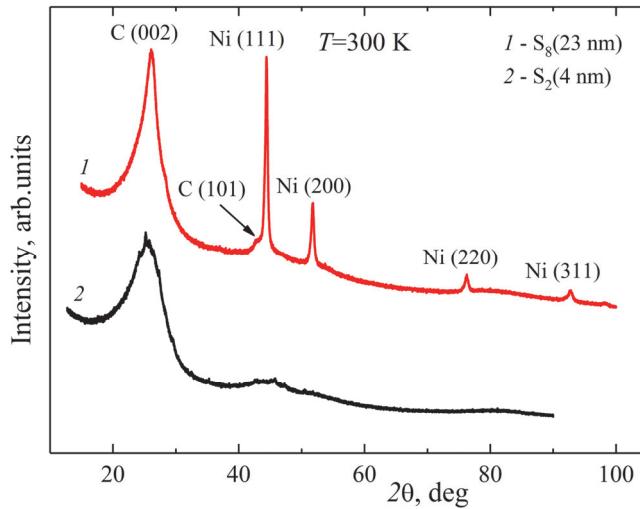


Рис.2. XRD-спектры образцов  $S_8$ (23 нм) и  $S_2$ (4 нм).

образцах  $S_8$ (23 нм) и  $S_3$ (6 нм) равны 0.6 и 0.13, соответственно [11]. Отсутствие пиков от кристаллической структуры никеля в образце  $S_3$ (6 нм), очевидно, связано с малыми размерами кластеров никеля

## 2.2. Магнитные исследования. СКВИД магнитометрия. ФМР, СПР, ЭПР

### 2.2.1. Парамагнетизм поверхностных атомов Ni в графитоподобной углеродной матрице

В работе [11] были исследованы зависимости ряда физических параметров от среднего диаметра и концентрации наночастиц никеля. Влияние размерного эффекта отчетливо демонстрируют рис.3 и рис.4. Ферромагнитная компонента на рис.3, регистрируемая в магнитных полях  $H < 2$  кЭ, обусловлена

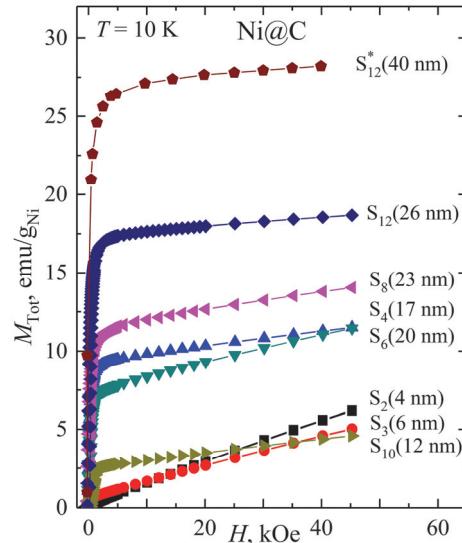


Рис.3. Зависимость  $M$  от  $H$  в нанокомпозитах  $Ni@C$  в образцах  $S_2-S_{12}$  при  $T=10$  К.

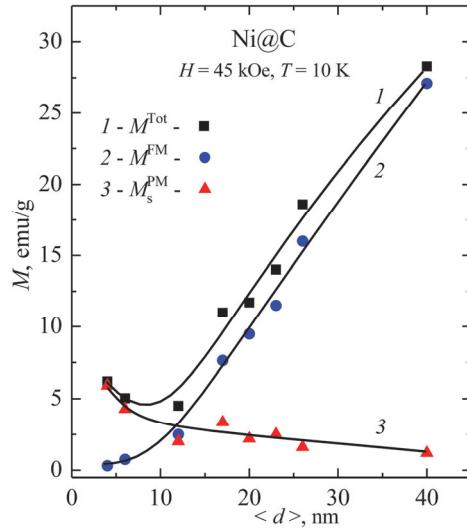
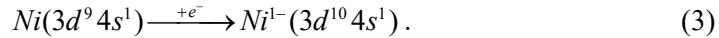


Рис.4. Размерная зависимость суммарной намагниченности (кривая 1), ферромагнитного и парамагнитного вкладов (кривые 2 и 3) в нанокомпозитах Ni@C при  $H = 45$  кЭ и  $T = 10$  К.

ферримагнитными наночастицами и суперпарамагнетиками Ni в ферромагнитном, блокированном режиме при  $T < T_b$ . Парамагнитная компонента намагниченности, регистрируемая в магнитных полях  $H > 2$  кЭ, при  $T < T_b$  обусловлена только поверхностными атомами Ni. Резкое падение ферромагнитной компоненты суммарной намагниченности в магнитных полях  $H < 2$  кЭ с уменьшением диаметра наночастиц в диапазоне от 40 до 10 нм обусловлено уменьшением ферромагнитного ядра Ni и значительным ростом удельной концентрации поверхностных атомов Ni, которые не ферромагнитны [11]. В нанокомпозитах Ni@C имеет место перенос электронов с углеродной матрицы на поверхностные и приповерхностные атомы наночастиц никеля, что можно представить следующей квазихимической реакцией:



Электронная конфигурация  $Ni^{1-}$  идентична электронной конфигурации меди – Cu( $3d^{10} 4s^1$ ), массивные металлические образцы которых диамагнитны. Как известно, в диамагнитных металлах диамагнетизм обусловлен очень низкими эффективными массами электронов в соответствующих кристаллических решетках (диамагнетизм Ландау) [15]. В поверхностном и в приповерхностных слоях наночастиц никеля нет кристаллических полей меди и мы не имеем перехода [FM(Ni)  $\rightarrow$  Dia( $Ni^{1-}$ )], как ошибочно было принято в работе [11], на самом деле имеет место переход в парамагнитное состояние, обусловленное  $4s^1$  неспаренными электронами:  $Ni_{\text{FM}}(3d^9 4s^1) \rightarrow Ni_{\text{PM}}^{1-}(3d^{10} 4s^1)$ .

Следовательно, суммарную намагниченность образцов с наночастицами никеля следует представить как сумму ферромагнитного вклада, включающего ферромагнитные наночастицы и суперпарамагнетики при  $T < T_b$ , парамагнитных вкладов от всех поверхностных ионов никеля и суперпарамагнетиков при  $T > T_b$ , а также диамагнитного – от углеродной матрицы и наночастиц никеля:

$$M^{\text{Tot}}(H, T) = M^{\text{FM}}(H, T) + M_{\text{sat}}^{\text{PM}}(T)L(\delta) + M_s^{\text{PM}}(H, T) + \chi^{\text{Dia}} H, \quad (4)$$

здесь  $M_{\text{sat}}^{\text{PM}}(T)$  – намагниченность насыщения суперпарамагнетиков,  $L(\delta) = \coth(\delta) - 1/\delta$  – функция Ланжевена где  $\delta = \mu_0 H/(k_B T)$ ,  $\mu_0$  – среднее значение магнитного момента суперпарамагнетиков и  $T > T_b$ , последнее слагаемое  $\chi^{\text{Dia}}$  – диамагнитная восприимчивость.

На рис.4 приведены зависимости суммарной, ферромагнитной и парамагнитной составляющих намагниченности от среднего диаметра наночастиц Ni в нанокомпозитах Ni@C при  $H = 45$  кЭ и  $T = 10$  К.

На рис.5а,б приведены зависимости  $M$  от  $H$  для наночастиц Ni в образцах S<sub>2</sub>–S<sub>12</sub> при 10 и 300 К. С ростом температуры только в образце S<sub>12</sub><sup>\*</sup> (40 нм) нет существенных изменений намагниченности, так как это диапазон относительно больших, только ферромагнитных наночастиц [13]. В остальных образцах отчетливо видно падение ферромагнитного вклада при низких полях при  $H < 2$  кЭ, а также соответствующие изменения суммарной составляющей парамагнитного вклада  $M_{\text{eff}}^{\text{PM}}(H, T)$ , обусловленного двумя центрами – поверхностными ионами никеля  $M_s^{\text{PM}}(H, T)$  и суперпарамагнитными наночастицами никеля при  $T > T_b$ :

$$M_{\text{eff}}^{\text{PM}}(H, T) = M_s^{\text{PM}}(H, T) + M_{\text{sat}}^{\text{PM}}(T)L(\delta). \quad (5)$$

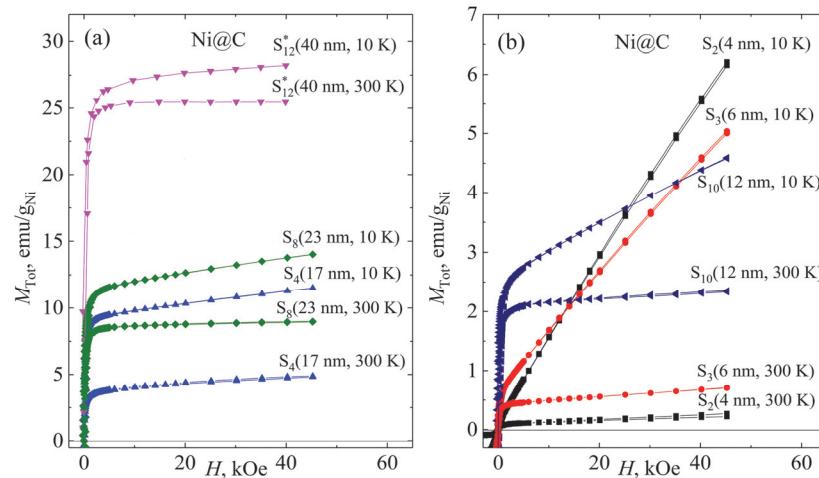


Рис.5. Зависимости  $M$  от  $H$  для наночастиц Ni@C при  $T = 10$  и 300 К в образцах: (а) S<sub>12</sub><sup>\*</sup> (40 нм), S<sub>8</sub> (23 нм), S<sub>4</sub> (17 нм) и (б) S<sub>10</sub> (12 нм), S<sub>3</sub> (6 нм), S<sub>2</sub> (4 нм).

## 2.2.2. Определение температуры блокировки суперпарамагнитного ядра Ni@C: температурные измерения магнитной восприимчивости в сильных магнитных полях

Температурная зависимость суммарной парамагнитной намагниченности  $M_{\text{eff}}^{\text{PM}}$  в образцах S<sub>8</sub>, S<sub>6</sub>, S<sub>4</sub> и S<sub>10</sub>, S<sub>3</sub> представлена на рис.6а,б при  $H = 45$  кЭ. Интересно отметить, что поведение некоторых кривых при высоких температурах отклоняется от закона Кюри. Особенно четко нарушение от закона Кюри ( $\sim C/T$ ) видно в образцах S<sub>8</sub>, S<sub>6</sub>, S<sub>4</sub> на рис.6а. В этих образцах имеет место заметный рост

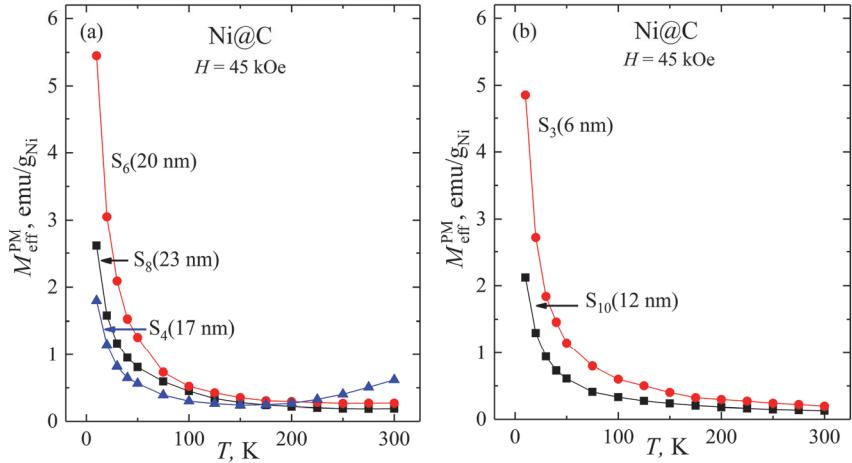


Рис.6. Температурная зависимость парамагнитной намагниченности в нанокомпозитах Ni@C при  $H = 45$  кЭ в образцах: (а) S<sub>8</sub>(23 нм), S<sub>6</sub>(20 нм), S<sub>4</sub>(17 нм) и (б) S<sub>10</sub>(12 нм), S<sub>3</sub>(6 нм).

намагниченности с ростом температуры при  $T > 100$  К. Такое поведение легко понять, если учесть, что при  $T > T_b$  начинается проявление парамагнетизма суперпарамагнитного ядра наночастиц никеля.

На рис.7а,б представлены также температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости  $\chi_{\text{eff}}^{-1}$ , где

$$\chi_{\text{eff}}^{-1}(T) = \frac{H}{M_s^{\text{PM}}(H, T) + M_{\text{sat}}^{\text{PM}}(T)L(\delta)}. \quad (6)$$

Из рис.7а,б видно, что при низких температурах – от нуля до 100 К – обратная магнитная восприимчивость всех исследованных образцов следует закону Кюри. В этом диапазоне температур парамагнетизм обусловлен в основном поверхностными ионами Ni<sup>1+</sup>(3d<sup>10</sup>4s<sup>1</sup>), и линейную зависимость  $\chi_{\text{eff}}^{-1}$  от  $T$  в

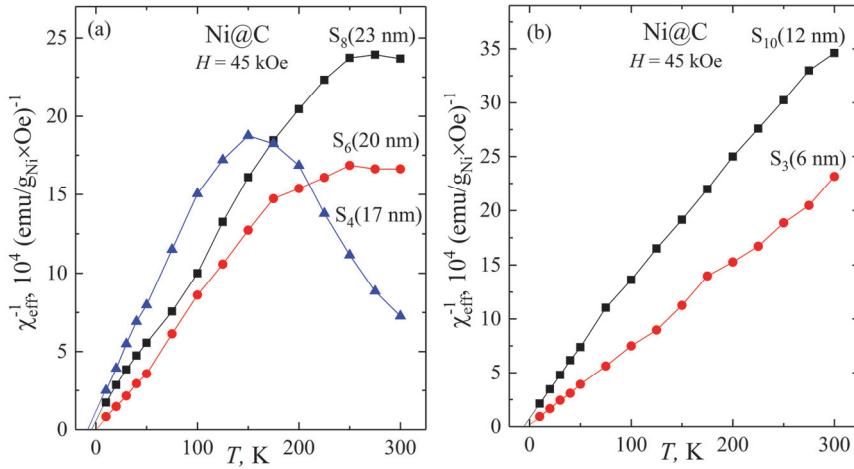


Рис.7. Температурная зависимость обратной парамагнитной восприимчивости  $1/\chi_{\text{eff}}^{\text{PM}}$  в нанокомпозитах Ni@C при  $H = 45$  кЭ в образцах: (а) S<sub>8</sub>(23 нм), S<sub>6</sub>(20 нм), S<sub>4</sub>(17 нм) и (б) S<sub>10</sub>(12 нм), S<sub>3</sub>(6 нм).

классическом приближении можно представить как  $\chi_{\text{eff}}^{-1}(T) = 3k_B T / (N_s \mu^2)$ . При  $T > T_b$ , с появлением и ростом парамагнетизма ядра суперпарамагнетиков зависимость  $\chi_{\text{eff}}^{-1}$  от  $T$  отклоняется от закона Кюри и

$$\chi_{\text{eff}}^{-1}(T) = \frac{1}{N_s \mu^2 / 3k_B T + N_{\text{SPM}}(T) \mu_{\text{SPM}}^2 / 3k_B (T - T_b)}. \quad (7)$$

Из анализа этих кривых можно оценить средние значения  $\langle T_b \rangle$  суперпарамагнитных наночастиц. Они примерно следующие:  $\langle T_b \rangle = 275, 250$  и  $150$  К в образцах  $S_8$  (23 нм),  $S_6$  (20 нм) и  $S_4$  (17 нм), соответственно. В образцах  $S_{10}$  (12 нм) и  $S_3$  (6 нм)  $\langle T_b \rangle$  намного больше, чем 300 К. Значения  $\langle T_b \rangle$  нами также были определены при измерениях в режимах ZFC и FC в случае слабых магнитных полей [11]. В обоих случаях  $\langle T_b \rangle$  ультрамалых наночастиц Ni очень высоки, больше чем 350–400 К. Известная формула, определяющая температуру блокировки  $T_b = K_a(T)V_0 / 25k_B$ , где  $K_a(T)$  – константа магнитокристаллической анизотропии,  $V_0$  – средний объем наночастиц,  $k_B$  – постоянная Больцмана, не отражает эти экспериментальные результаты, так как и значения  $V_0$  очень малы и константа магнитокристаллической анизотропии  $K_a(T)$  мала, при  $T > 300$  К она  $0.5 \times 10^4$  Дж/м<sup>3</sup>. Очевидно, что в случае ультрамалых наночастиц, следует учитывать дополнительный вклад в анизотропию, обусловленную поверхностными атомами. Для классических суперпарамагнетиков (Fe, Co, Ni) вклад поверхностных атомов на разные магнитные характеристики учитывается введением поверхностной магнитной анизотропии [16–19]. Вводится суммарная константа магнитной анизотропии  $K_{\text{eff}}$ , которая для fcc кубических кристаллов представляется следующей эмпирической формулой [16]:

$$K_{\text{eff}} = K_v + 6K_s/d, \quad (8)$$

где  $K_v$  – константа объемной магнитной анизотропии,  $K_s$  – константа поверхностной магнитной анизотропии,  $d$  – диаметр наночастиц. Из-за большой доли поверхностных атомов в ультрамалых частицах вклад поверхностной магнитной анизотропии доминирует над объемной магнитной анизотропией. В кубических материалах поверхностная магнитная анизотропия примерно на два порядка больше, чем объемная [3]. При наличии дополнительной анизотропии из-за формы образцов вводится соответствующая константа форма-анизотропии  $K_{\text{sh}}$ . В этом случае объемную магнитную анизотропию можно представить как сумму  $K_v = K_a + K_{\text{sh}}$ .

### 2.2.3. «Аномальные» эффекты ультрамалых частиц Ni, обусловленные ПМА. ФМР, СПР и ЭПР в нанокомпозитах Ni@C. Схематическое представление зависимости коэрцитивной силы от размеров частиц при температурах $T < T_b$

В предыдущем параграфе мы отметили, что известная формула  $T_b = K_a(T)V_0 / 25k_B$  не может объяснить высокие значения  $T_b$  в случае ультрамалых частиц. Аналогично известная формула коэрцитивности для суперпарамагнетиков [20]

$$H_c = \frac{2K_a(T)V_0N}{I_s(T)} \left[ 1 - 5 \left( \frac{k_B T}{K_a V_0} \right)^{1/2} \right], \quad (9)$$

где  $I_s$  – намагниченность насыщения на  $\text{см}^3$  и  $N$  – число наночастиц с объёмами  $V_0$ , также не в состоянии объяснить высокие значения  $H_c$  в случае ультрамалых объёмов.

На рис.8б приводится зависимость коэрцитивной силы от среднего диаметра наночастиц никеля при  $T = 20$  и  $T = 300$  К. Для случая почти сферических наночастиц распределение по диаметру практически эквивалентно распределению по среднему значению объема и  $\langle d \rangle \approx \sqrt[3]{V_0}$ . Значительное отклонение  $H_c$  от общей закономерности  $H_c \sim d$  имеет место в районе  $d \sim 10$  нм. Для объяснения этой «аномалии» необходимо учесть изменение энергии блокировки из-за поверхностной магнитной анизотропии, которая существенна в случае ультрамалых частиц. В этом случае суммарный энергетический барьер магнитной анизотропии можно представить как

$$E_{\text{act}} = K_a V_0 + \alpha K_s S_0, \quad (10)$$

где  $V_0$  и  $S_0$  – соответственно объём и площадь поверхностных и приповерхностных наночастиц,  $\alpha$  – отношение поверхностных и приповерхностных атомов к объёмному числу атомов. Для наночастиц с  $d > 15$  нм значения  $\alpha$  стремятся к нулю и потому вышеприведенные формулы для  $T_b$  и  $H_c$  были корректны. Однако для ультрамалых частиц при  $d < 10$  нм становится существенной ПМА – второе слагаемое в уравнении (10). Ниже мы приводим общие формулы для  $T_b$  и  $H_c$ , которые учитывают также ПМА ультрамалых частиц:

$$T_b = \frac{K_a V_0 + \alpha K_s S_0}{25k_B}, \quad H_c = \frac{2(K_a V_0 + \alpha K_s S_0)N}{I_s(T)} \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_b} \right)^{1/2} \right]. \quad (11)$$

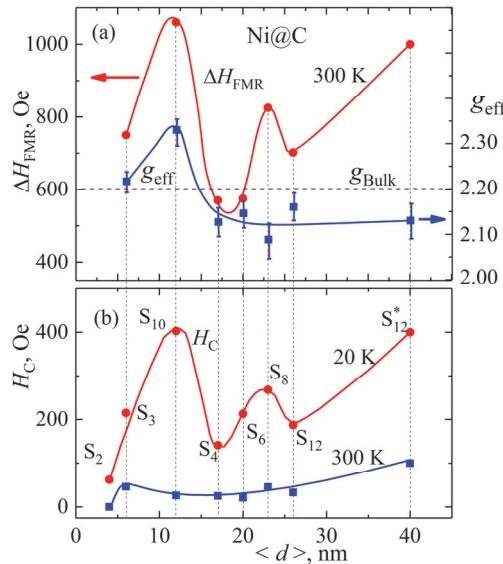


Рис.8. (а) Зависимость параметров спектров ФМР  $g_{\text{eff}}$ ,  $H_c$  от среднего диаметра наночастиц никеля при  $T = 300$  К. (б) Зависимость коэрцитивной силы от среднего диаметра наночастиц никеля при  $T = 20$  и  $T = 300$  К.

В предыдущих наших работах были исследованы ряд аспектов ФМР и ЭПР однодоменных наночастиц Ni в нанокомпозитах Ni@C [11, 21, 22]. На рис. 9 представлены спектры ФМР и ЭПР образцов S<sub>3</sub>(6 нм), S<sub>10</sub>(12 нм), S<sub>6</sub>(20 нм) и S<sub>12</sub>(26 нм), измеренные в X-диапазоне при T = 300 К. Зарегистрированные сигналы представляют собою первую производную кривой поглощения, а ширины линий – это расстояние между пиками первой производной:  $\Delta H_{\text{FMR}} \equiv \Delta H_{\text{pp}}$ . Широкий сигнал – это сигнал ФМР, обусловленный d- и s-электронами никеля в нанокомпозитах Ni@C. На рис.8а представлены зависимости эффективного g-фактора ( $g_{\text{eff}}$ ) и ширины линии ФМР –  $\Delta H_{\text{FMR}}$  от среднего диаметра наночастиц никеля при T = 300 К. Как хорошо известно, массивный образец никеля – это классический ферромагнитный металл с температурой Кюри T = 631 К, g-фактор которого равен  $2.22 \pm 0.02$  [15]. Ферромагнитный резонанс в наночастицах отличается от ФМР монокристаллов массивных образцов тем, что резонансные значения поля (соответственно g-факторы) смещены относительно величины g-фактора в монокристаллах и резонансные линии имеют большую ширину, чем в монокристаллах. Эффективное поле  $B_{\text{eff}}$ , которое действует на однодоменную частицу равно

$$B_{\text{eff}} = B_{\text{app}} + B_d + B_a, \quad (12)$$

где  $B_{\text{app}}$  – внешнее магнитное поле,  $B_d$  – размагничивающее поле,  $B_a$  – поле магнитной анизотропии [23, 24]. На рис.8а и рис.9 отчетливо видно заметное отклонение резонансного поля от g-фактора 2.22. Сильное отклонение в интервале ультрамалых частиц (в образце S<sub>10</sub> –  $g_{\text{eff}} \approx 3$ ) обусловлено магнитными полями поверхности магнитной анизотропии, которые намного превосходят магнитное поле объемной анизотропии  $K_s / M_d \gg K_v / M$  [22]:

$$H_{\text{eff}} = \frac{\omega}{\gamma} - \left( \frac{2K_v}{M} + \frac{6K_s}{M_d} \right). \quad (13)$$

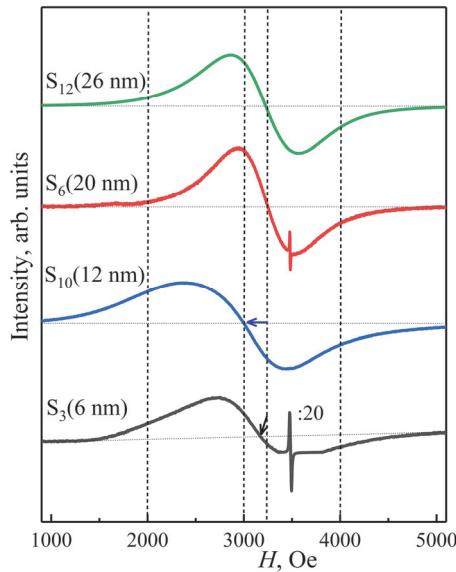


Рис.9. Спектры ФМР и ЭПР, измеренные в X-диапазоне при T = 300 К в образцах S<sub>3</sub>(6 нм), S<sub>10</sub>(12 нм), S<sub>6</sub>(20 нм) и S<sub>12</sub>(26 нм).

Магнитный резонанс в суперпарамагнетиках именуют также суперпарамагнитным резонансом (SPR). Температурная зависимость интенсивности и ширины линии суперпарамагнитных наночастиц подробно исследованы в работах [23, 24].

Для наночастиц при размерах  $d$  более чем 15 нм вплоть до 210 нм значения  $g$  существенно отличны от  $g$ -фактора ультрамалых частиц: при  $d > 15$  нм  $\langle g \rangle = 2.13 \pm 0.02$ . Мы полагаем, что это значение является усредненным значением  $g$ -фактора ферромагнитного ядра с  $g = 2.22$  и электронов поверхностных парамагнитных ионов никеля  $\text{Ni}^-(4s^1)$  с чисто спиновым  $g$ -фактором 2. Помимо поверхностных парамагнитных ионов никеля в усреднении  $g$ -фактора очевидно участвуют также парамагнитные  $\pi$ -электроны органической матрицы с чисто спиновым  $g$ -фактором 2 [25]. ЭПР сигнал органической матрицы сильно падает по интенсивности, уширяется и исчезает при увеличении концентрации Ni в образцах [22]. Итак, регистрируемый резонансный сигнал, очевидно, обусловлен обменными взаимодействиями электронных систем, проявляющихся ФМР и ЭПР.

Следует специально отметить на очень схожие зависимости ширины линии ФМР –  $\Delta H_{\text{FMR}}$  и коэрцитивной силы –  $H_c$  от среднего диаметра наночастиц на рис.8а,б. Очевидно, это следствие того, что и ширина линии  $\Delta H_{\text{FMR}}$  и коэрцитивность  $H_c$  одинаково обусловлены полями магнитной анизотропии:  $\Delta H_c \sim (K_v V_0 + \alpha K_s S_0)$  и  $\Delta H_{\text{FMR}} \sim (K_v V_0 + \alpha K_s S_0)$ . Выражение для ширины линии ФМР, но без учета ПМА, впервые было получено Дорфманом для совокупности ферромагнитных частиц, магнитные оси анизотропии которых беспорядочно ориентированы и жестко закреплены, а ширина линии ФМР каждой частицы очень мала –  $\Delta H_{\text{FMR}} = 4K_a(T) / \pi I_s(T)$  [26].

Отметим также следующий немаловажный факт. Кривая размерной зависимости ширины линии ФМР при 300 К –  $\Delta H_{\text{FMR}}(d)$  подобна кривой зависимости коэрцитивности от  $d$  –  $H_c(d)$ , измеренной при низкой температуре при 20 К (рис.8а,б). Столь существенная разница обусловлена различными температурами блокировок в зависимости от метода измерения. Обычно, температура блокировки  $T_b$  определяется как температура, при которой время измерения  $\tau_m$  равно времени нееловской релаксации  $\tau_r = \tau_0 \exp(KV/k_B T)$  [27]. Предэкспоненциальный множитель  $\tau_0$  лежит в диапазоне  $10^{-9}$ – $10^{-13}$  с [27, 28]. Характерное время измерения статической намагниченности  $\tau_m \approx 10^2$  с, а в магниторезонансных измерениях в  $X$ -диапазоне  $\tau_m \approx 10^{-10}$  с. Подставляя эти значения в равенство  $\tau_m = \tau_r$ , получим  $T_b = KV / (k_B \ln(\tau_m / \tau_0))$  и известные формулы температур блокировок:  $T_b \approx K_a(T)V_0 / 25k_B$  при СКВИД магнитометрии и  $T_b \approx K_a(T)V_0 / k_B$  для случая ФМР. Учет ультрамалых наночастиц, обладающих значительной ПМА приводит к соответствующим обобщенным уравнениям:

$$T_b^{\text{SQUID}} \approx \frac{K_a^{\text{SQUID}}(T_b)V_0 + \alpha K_s^{\text{SQUID}}(T_b)S_0}{25k_B}, \quad (14)$$

$$T_b^{\text{FMR}} \approx \frac{K_a^{\text{FMR}}(T_b)V_0 + \alpha K_s^{\text{FMR}}(T_b)S_0}{k_B}. \quad (15)$$

Еще одно проявление ПМА в интервале ультрамальных частиц – это очень низкие значения остаточной намагниченности (Remanence). Во всех образцах, в которых диаметр наночастиц Ni  $d > 10$  нм отношения остаточной намагниченности к намагниченности насыщения  $M_{\text{rem}}/M_{\text{sat}} \approx 0.5$  при  $T = 10$  К [11]. Значение 0.5 соответствует классической модели Стонера–Вольфарта, вычисленной для систем невзаимодействующих однодоменных эллипсоидальных наночастиц, имеющих одноосную анизотропию [29].

Однако в случае наночастиц Ni, имеющих ГЦК-структуру и четырехкратную магнитную симметрию (четыре легкие оси), следует ожидать отношение  $M_{\text{rem}}/M_{\text{sat}} = 0.86$ . Очевидно, что наряду с магнитокристаллической анизотропией следует также учитывать одноосную анизотропию, обусловленную несферичной формой частиц (elongated particles). В работе [30] показано, что когда вклад одноосной составляющей анизотропии в результирующую анизотропию в пределах 60–100%, величина  $M_{\text{rem}}/M_{\text{sat}}$  практически не отклоняется от значений, характерных для модели, учитывающей только одноосную магнитную анизотропию т.е. от  $M_{\text{rem}}/M_{\text{sat}} = 0.5$ . В образцах, в которых диаметр наночастиц Ni  $d < 5$  нм, остаточная намагниченность резко падает: в образце S<sub>2</sub> (4 нм, 10 К)  $M_{\text{rem}}/M_{\text{sat}} = 0.1$ . В ультрамальных частицах отсутствуют и магнитокристаллическая анизотропия и одноосная форма-асимметрия, а гистерезис очевидно обусловлен только ПМА.

В заключении рассмотрим общепринятую схему зависимости коэрцитивной силы от размеров частиц, приводимую в ряде лекций и обзоров (рис.10). В

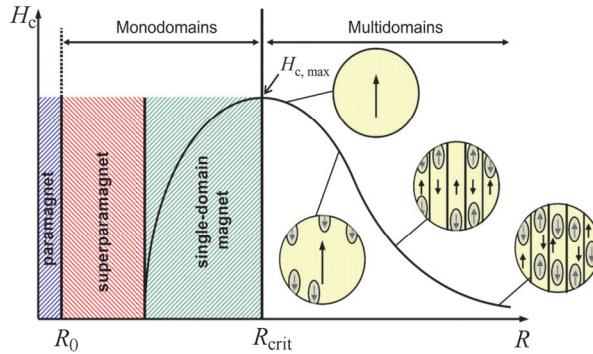


Рис.10. Схематическое представление зависимости коэрцитивной силы от размеров частиц при температурах ( $T_b < T < T_{\text{Curie}}$ ).

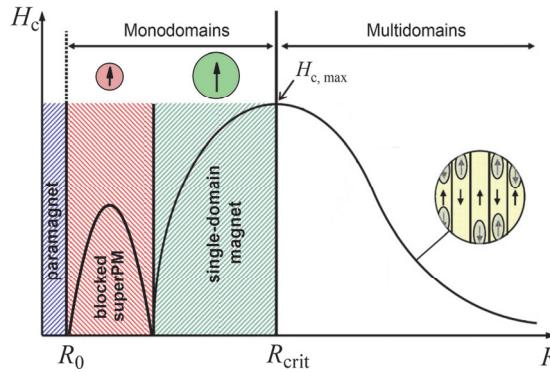


Рис.11 Схематическое представление зависимости коэрцитивной силы от размеров частиц при  $T < T_b$ .

этой схеме диапазон суперпарамагнетиков представлен для высоких температур, при температурах  $T > T_b$ , при которых  $H_c = 0$ . Учитывая поведение суперпарамагнетиков при низких температурах, при  $T < T_b$ , нами предлагается дополнительная схема (рис.11), которая пригодна для суперпарамагнетиков в блокированном режиме, когда проявляется магнитный гистерезис с соответствующей коэрцитивной силой  $H_c$ .

### 3. Заключение

- Однодоменные наночастицы никеля, капсулированные графитоподобной углеродной оболочкой – нанокомпозиты  $\text{Ni}@\text{C}$ , синтезированы методом твердофазного пиролиза твердых растворов фталоцианина никеля и безметалльного фталоцианина:  $(\text{NiPc})_x(\text{H}_2\text{Pc})_{1-x}$ , где  $0 \leq x \leq 1$ . Разбавление никель-фталоцианина безметалльным фталоцианином и варьирование параметрами твердофазного пиролиза (температура, время, давление) дает уникальную возможность получать наночастицы Ni в широком диапазоне концентраций (0–12) вес% и размеров. Размеры среднего диаметра наночастиц в различных образцах охватывают диапазон ультрамалых, только суперпарамагнитных частиц, с размерами  $\sim(4–12)$  нм, средний диапазон  $\sim(15–30)$  нм, образцы которых содержат как ферромагнитные, так и суперпарамагнитные наночастицы, и диапазон больших наночастиц  $\sim(35–45)$  нм, где практически все частицы ферромагнитные.
- Магнитные измерения показывают на резкое падение ферромагнитного вклада намагниченности с уменьшением размера наночастиц Ni в интервале 40–12 нм. Это падение обусловлено уменьшением диаметра ферромагнитного ядра Ni и с ростом доли атомов в поверхностном и приповерхностном слое наночастиц Ni, которые становятся парамагнитными ионами  $\text{Ni}^+$  из-за переноса электронов из углеродной оболочки. Предложен метод определения температуры блокировки суперпарамагнетиков при температурных измерениях парамагнитного вклада магнитной восприимчивости в случае высоких магнитных полей.
- Исследованы магнитные свойства наночастиц Ni в зависимости от их диаметра методами СКВИД магнитометрии и ФМР. Рассмотрены «аномальные» отклонения в диапазоне ультрамалых частиц: это высокие значения температуры блокировки, высокие значения коэрцитивной силы и ширины линии ферромагнитного резонанса, а также значительное смещение эффективного  $g$ -фактора в спектрах ФМР. Предложены обобщающие уравнения, включающие вклады поверхностной магнитной анизотропии наряду с объемной магнитокристаллической анизотропией, которые соответствуют экспериментальным результатам во всем исследованном диапазоне от 4 до 40 нм.
- Кривая размерной зависимости ширины линии ФМР при 300 К подобна кривой зависимости коэрцитивности от диаметра наночастиц, измеренной при низкой температуре (20 К). Очевидно, эта разница обусловлена различными температурами блокировок в зависимости от метода измерения:  $T_b^{\text{FMR}}$  значительно больше  $T_b^{\text{SQUID}}$ . Представлены соответствующие уравнения,

учитывающие как метод измерений, так и проявления ПМА и ОМА во всем исследованном диапазоне от 4 до 40 нм. Учитывая ферромагнитное поведение блокированных суперпарамагнетиков, предложена новая схема зависимости коэрцитивной силы от размеров частиц в случае температур ниже температуры блокировки ( $T < T_b$ ).

- Показано, что сильное смещение эффективного  $g$ -фактора в спектрах ФМР в интервале ультрамалых частиц ( $g_{\text{eff}} \approx 2.30$ ) относительно  $g$ -фактора массивных образцов никеля ( $g_{\text{bulk}} \approx 2.22$ ) обусловлено магнитными полями ПМА, которые намного превосходят магнитное поле кристаллической анизотропии. Экспериментальное значение  $g$ -фактора в образцах с диаметрами  $d > 15$  нм вплоть до 210 нм равно  $g = 2.13 \pm 0.02$ . Это значение практически равно среднеарифметическому значению  $g$ -фактора электронов ферромагнитного ядра наночастиц никеля с  $g_{\text{bulk}} \approx 2.22$  и чисто спиновому  $g$ -фактору 2, обусловленному электронами поверхностных парамагнитных ионов  $\text{Ni}^-(4s^1)$ , а также  $\pi$ -электронами органической матрицы. Регистрируемый резонансный сигнал поглощения в нанокомпозитах  $\text{Ni}@\text{C}$ , очевидно, обусловлен обменными взаимодействиями электронов, проявляющих и ФМР и ЭПР.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета по науке РА в рамках проекта N 1-6/23-I/IPR.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A.H. Lu, E.L. Salabas, F. Schüth. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **46**, 1222 (2007).
2. S.P. Gubin. *Magnetic Nanoparticles*. Wiley, Weinheim, 2009.
3. A.A. Guimaraes. *Principles of Nanomagnetism*, Berlin, Heidelberg, 2009.
4. R. Skomski. *J. Phys: Condens. Matter*, **15**, 841 (2013).
5. E. Roduner. *Nanoscopic Materials: Size-Dependent Phenomena*. RSC Pub., Cambridge, UK, 2006.
6. Q.A. Pankhurst, N.T.K. Thank, S.K. Jones, J. Dobson. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **42**, 224001 (2009).
7. L. Zhentao, H. Chao, Y. Chang, Q. Jieshan. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **9**, 7473 (2009).
8. E.M.M. Ibrahim, S. Hampel, R. Kamsanipally, J. Thomas, K. Erdmann, S. Fuessel, C. Taeschner, V.O. Khavrus, T. Gemming, A. Leonhardt, B. Buechner. *Carbon*, **63**, 358 (2013).
9. H. Huang, Q. Xie, M. Kang, B. Zhang. *Nanotechnology*, **20**, 365101-1 (2009).
10. J.K. Park, J. Jung, P. Subramaniam, B.P. Shah. *Small*, **7**, 1647 (2011).
11. A. Manukyan, A. Elsukova, A. Mirzakhanyan, H. Gyulasaryan, A. Kocharian, S. Sulyanov, M. Spasova, F. Roumer, M. Farle, E. Sharoyan. *J. Magn. Magn. Mater.*, **467**, 150 (2018).
12. A.S. Manukyan, A.A. Mirzakhanyan, G.R. Badalyan, G.H. Shirinyan, E.G. Sharoyan. *J. Contemp. Phys.*, **45** 132 (2010).
13. A. Manukyan, A. Mirzakhanyan, L. Sajti, R. Khachaturyan, E. Kaniukov, L. Lobanovsky, E. Sharoyan. *NANO*, **10**, 1550089-1 (2015).
14. A. Manukyan, H. Gyulasaryan, A. Kocharian, M. Estiphanos, O. Bernal, E. Sharoyan. *J. Magn. Magn. Mater.*, **488**, 165336 (2019).

15. C. Kittel. Introduction to Solid State Physics. Wiley, New York, 2005.
16. F. Bødker, S. Mørup, S. Linderoth. Phys. Rev. Lett., **72**, 282 (1994).
17. D.A. Dimitrov, G.M. Wysin. Phys. Rev. B, **50**, 3077 (1994).
18. D.A. Dimitrov, G.M. Wysin. Phys. Rev. B, **51**, 11947 (1995).
19. M. Respaud, J.M. Broto, H. Rakoto, A.R. Fert, L. Thomas, B. Barbara, M. Verelst, E. Snoeck, P. Lecante, A. Mosset, J. Osuna, T.O. Ely, C. Amienis, B. Chaudret. Phys. Rev. B, **57**, 2925 (1998).
20. C.P. Bean, J.D. Livingston. J. Appl. Phys., **30**, 120 (1959).
21. 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).
22. E.G. Sharoyan, A.A. Mirzakhanyan, H.T. Gyulasaryan, A.N. Kocharian, A.S. Manukyan. J. Contemp. Phys., **52**, 147 (2017).
23. R. Berger, J. Kliava, J.-C. Bissey. J. Appl. Phys. **87**, 7389 (2000).
24. R. Berger, J.-C. Bissey, J. Kliava, H. Daubric, C. Estournes. J. Magn. Magn. Mater., **234** 535 (2001).
25. A. Manukyan, H. Gyulasaryan, A. Kocharian, P. Oyala, R. Chumakov, M. Avramenko, C. Sanchez, O. Bernal, L. Bugaev, E. Sharoyan. J. Phys. Chem. C, **126**, 493 (2022).
26. Y.G. Dorfman. JETP, **21**, 472 (1965).
27. J.L. Dormann, D. Fiorani, E. Tronc. in: I. Prigogine, S.A. Rice (Eds.), Advances in Chemical Physics, vol. 98, Wiley, New York, 1997.
28. D. Leslie-Pelecky, R.D. Rieke. Chem. Mater., **8**, 1770 (1996).
29. E.C. Stoner, E.P. Wohlfarth. Phil. Trans. Roy. Soc., **240**, 599 (1948).
30. S.I. Smirnov, S.V. Komogortsev. J. Magn. Magn. Mater., **320**, 1123 (2008).

ՄԱԿԵՐԵՎՈՒԹՅԱՅԻՆ Ni ԱՏՈՄՆԵՐԻ ՊԱՐԱՄԱԳՆԻՍԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆԸ Ni@C ՆԱՆՈԿՈՄՊՈԶԻՏՆԵՐՈՒՄ: “ԱՆՈՄԱԼ” ՄԱԳՆԻՍԱԿԱՆ ՉԱՓԱՅԻՆ ՔՖԵԿՏՆԵՐ Ni ՈՒԼՏՐԱՄԱՆՐ ՄԱՍՆԻԿՆԵՐՈՒՄ: ՄԱԿԵՐԵՎՈՒԹՅԱՅԻՆ ՄԱԳՆԻՍԱԿԱՆ ԱՆՀՋՈՏՐՈՊԻԱՅԻ ԱՐՏԱՀԱՅԱՑՈՒՄԸ ՍԿՎԻԴ ՄԱԳՆԻՍԱԿԱՆ ԱՆՀՋՈՏՐՈՊԻԱՆ ԵՎ ՖՄՌ ՍՊԵԿՏՐՆԵՐՈՒՄ

Է.Գ. ՇԱԽԵՎԱՆ, Հ.Տ. ԳՅՈՒՂԱՍԱՐՅԱՆ, Ա.Ս. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են ածխածնային թաղանթով պատված նիկելի միադրմեն նանոմասնիկների չափային մազնիսական երևույթները: Հետազոտվող նմուշները պատրաստվել են նիկելի ֆտալացիանինի (NiPc) և անմետադ ֆտալացիանինի պինդ խառնուրդների՝ ( $H_2Pc$ ):(NiPc) $_{x}$ ( $H_2Pc$ ) $_{1-x}$ , որտեղ  $0 \leq x \leq 1$ , այնդ ֆազային այրույղի եղանակով: Նիկելի քաշային կոնցենտրացիան ածխածնային մատրիցայում փոփոխվել է 0–12 % միջակայքում, իսկ նանոմասնիկի միջին տրամագիծը տարբեր նմուշներում եղել է 4–40 նմ: Մանրամասն ուսումնասիրվել է Ni-ի նանոմասնիկների մակերևույթային և մերձմակերևութային ասումների պարամագնիսականությունը՝ պայմանավորված ածխածնի մատրիցից լիցքի տեղափոխմամբ Ni<sup>+</sup> իոնների առաջացմամբ: Դիտարկվել է սուլերպարամագնիսների արգելափակման ջերմաստիճանի որոշման մեթոդը բարձր մագնիսական դաշտերի դեպքում պարամագնիսական ընկալունակության

շերմաստիճանային չափումների ժամանակ: ՈՒլտրափոքք մասնիկների միջակայքում չափային էֆեկտները արտացոլող մագնիսական բնութագրերը ցուցադրում են «անոմալ» շեղումներ ՍՔՎԻԴ մագնիսաչափության և ՖՄՌ սպեկտրներում: Դրանք են արգելափակման շերմաստիճանի, կուրցիտիվ ուժի և ֆեռոմագնիսական ռեզոնանսի զծի լայնության մեծ արժեքները, ինչպես նաև արդյունավետ ց-ֆակտորի զգալի տեղաշարժը ՖՄՌ սպեկտրներում: Բերված են ընդհանրացված հավասարումներ, որոնցում համատեղված է մակերևույթի մագնիսական անիզոտրոպիան մագնիսական բյուրեղային անիզոտրոպիայի հետ, որոնք համապատասխանում են փորձարարական արդյունքներին ամբողջ հետազոտված միջակայքում՝ 4 նմ-ից մինչև 40 նմ: Ցույց է տրվել, որ ընդհանուր մագնիսական ռեզոնանսային սպեկտրների (ՖՄՌ, ԷՊՌ) պարամետրերը պայմանավորված են նիկելի նանոմասնիկների ֆեռոմագնիսականությամբ և մակերևութային ու մերձմակերևույթային  $Ni^-$  իոնների, ինչպես նաև օրգանական մատրիցի  $\pi$ -էլեկտրոնների պարամագնիսականությամբ: Ներկայացված է նաև ընդհանուր զծապատկեր կուրցիտիվ ուժի կախվածությունը մասնիկների չափերից՝ արգելափակման շերմաստիճանից ցածր շերմաստիճանների համար ( $T < T_b$ ):

**PARAMAGNETISM OF SURFACE Ni ATOMS IN Ni@C NANOCOMPOSITES.  
“ANOMALOUS” MAGNETIC SIZE EFFECTS IN ULTRASMALL Ni  
PARTICLES: MANIFESTATIONS OF SURFACE MAGNETIC ANISOTROPY  
IN SQUID MAGNETOMETRY AND IN FMR SPECTRA**

E.G. SHAROYAN, H.T. GYULASARYAN, A.S. MANUKYAN

The size magnetic effects of single-domain Ni nanoparticles encapsulated by a carbon shell (Ni@C nanocomposites) have been studied. The studied samples were obtained by solid-phase pyrolysis of solid solutions of nickel phthalocyanine (NiPc) and metal-free phthalocyanine (H<sub>2</sub>Pc): (NiPc)<sub>x</sub>(H<sub>2</sub>Pc)<sub>1-x</sub> where  $0 \leq x \leq 1$ . The Ni concentration in the carbon matrix varied in the range of 0–12 wt %, the sizes of the average diameter of nanoparticles in different samples were from 4 to 40 nm. The paramagnetism of the surface and near-surface atoms of Ni nanoparticles, which is due to charge transfer from the carbon matrix with the formation of Ni<sup>+</sup> ions, has been studied in detail. A method for determining the blocking temperature of superparamagnets in temperature measurements of the paramagnetic susceptibility in the case of high magnetic fields is considered. The magnetic characteristics, which reflect size effects in SQUID magnetometry and in FMR, exhibit “anomalous” deviations in the range of ultrasmall particles. These are high values of the blocking temperature, high values of the coercive force and the ferromagnetic resonance linewidth, as well as a significant shift of the effective g-factor in the FMR spectra. Generalizing equations are presented that include the contributions of the surface magnetic anisotropy along with the bulk magnetocrystalline anisotropy, which are consistent with the experimental results over the entire investigated range from 4 nm to 40 nm. It is shown that the parameters of the total magnetic resonance spectra (FMR + EPR) are due to the ferromagnetism of the core of nickel nanoparticles and the paramagnetism of surface and near-surface Ni<sup>+</sup> ions, as well as  $\pi$ -electrons of the organic matrix. A general diagram of the dependence of the coercive force on particle sizes for temperatures lower than the blocking temperature ( $T < T_b$ ) is also presented.

Известия НАН Армении, Физика, т.58, №3, с.411–418 (2023)

УДК 542.942.9; 538.221

DOI:10.54503/0002-3035-2023-58.3-411

## ПОЛУЧЕНИЕ ФЕРРОМАГНИТНОГО ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ $\text{Ni}_3\text{Fe}$ МЕТОДОМ СИНТЕЗА ГОРЕНИЕМ РАСТВОРОВ

Н.Г. АМИРХАНЯН<sup>1</sup>, Е.Г. ГРИГОРЯН<sup>1</sup>, М.К. ЗАКАРЯН<sup>1</sup>,  
А.С. ХАРАТЯН<sup>1</sup>, А.Т. ГЮЛАСАРЯН<sup>2</sup>, А.Б. АРУТЮНЯН<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН РА, Ереван, Армения

<sup>2</sup>Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

<sup>\*</sup>e-mail: arkadi@ichph.sci.am

(Поступила в редакцию 17 мая 2023 г.)

Интерметаллическое соединение  $\text{Ni}_3\text{Fe}$  получено методом синтеза горением растворов (СГР), основанным на нагреве водного раствора, содержащего нитраты соответствующих металлов и гексаметилентетрамин (ГМТА) в среде азота. Определены пределы осуществления самораспространяющейся реакции в системе нитраты металлов–ГМТА в зависимости от количества последнего в реагирующей смеси ( $n$ ). Установлено, что изменением величины  $n$  можно регулировать фазовый состав и микроструктуру получаемых продуктов процесса СГР. Рентгенофазовым анализом показано, что при  $n = 6$  получается однофазный цеплевой продукт  $\text{Ni}_3\text{Fe}$ , а электронно-микроскопические исследования свидетельствуют, что полученный продукт характеризуется ярко выраженной пористой структурой, обусловленной обильным газовыделением по ходу СГР. По результатам термогравиметрического анализа как индивидуальных соединений, так и смеси реагентов (нитратов железа и никеля с ГМТА) обсуждается возможный механизм образования цепевого интерметаллического соединения  $\text{Ni}_3\text{Fe}$ . Исследованы магнитные характеристики синтезированного вещества.

### 1. Введение

Сплавы и интерметаллические соединения на основе железа и никеля в силу каталитической активности и уникальных свойств многофункциональности представляют большой интерес с точки зрения науки о новых материалах, в результате чего продолжаются интенсивные фундаментальные и прикладные исследования этих соединений [1–12]. Быстро развивающейся сферой применения, в частности, наноразмерного  $\text{Ni}_3\text{Fe}$  является катализ, где это вещество рассматривается в качестве замены дорогостоящих металлов в разработке бифункциональных электрокатализаторов в электролизерах для реакций выделения водорода и кислорода при расщеплении воды [1–4], а также в реакции восстановления и выделения кислорода в цинк-воздушных батареях [5–8].

Другой важный аспект исследований системы железо–никель связан с интересными магнитными свойствами сплавов и интерметаллического соединения  $\text{Ni}_3\text{Fe}$ . Магнитомягкие сплавы на основе Fe–Ni обладают высокой магнитной проницаемостью, электропроводимостью и хорошими показателями

механических свойств [9–12]. Из-за высоких показателей магнитной проницаемости интерметаллическое соединение Ni<sub>3</sub>Fe находит свое применение в слабых магнитных полях, в создании магнитных сенсоров, трансформаторов, в деталях электродвигателей и т.д. [12].

В работе [11] интерметаллическое соединение Ni<sub>3</sub>Fe получено с помощью длительного (десятков часов) механического перемешивания порошков железа и карбонила никеля в планетарной мельнице, с последующей термической обработкой при 330°C в течение часа. Ввиду длительности и энергоемкости вышеописанного процесса поиск более простых и производительных методов получения этого соединения является актуальной задачей.

В основе предлагаемого в настоящей работе метода синтеза горением растворов (СГР) лежит экзотермическая самораспространяющаяся реакция, которая протекает в насыщенном растворе металлсодержащего окислителя (как правило, нитрата металла) и горючего, какими являются водорастворимые органические соединения: амины, кислоты, аминокислоты и т.д. [13, 14]. При нагреве подобного раствора до определенной температуры (в среднем не превышающей 650–700 K), происходит разложение компонентов системы (нитратов и органического горючего), а также инициируется самораспространяющаяся экзотермическая реакция, сопровождающаяся выделением большого количества газообразных продуктов. Главные особенности данного метода, заключаются в следующем: а) исходные вещества перемешиваются в растворе на молекулярном уровне, что благоприятствует получению гомогенного продукта; б) сам процесс СГР простой в реализации и его длительность не превышает несколько минут; в) выделение большого количества газообразных продуктов позволяет в качестве твердых продуктов реакции получать наноразмерные материалы [15–17]. Получаемые продукты, как правило, представляют собой оксиды металлов [18, 19] или их смеси, а при достаточном количестве горючего возможно и восстановление соответствующих металлов [20–22].

Целью настоящей работы являлось изучение возможности одностадийного синтеза мелкодисперсного порошка интерметаллического соединения Ni<sub>3</sub>Fe с помощью одного из современных и эффективных методов получения многокомпонентных материалов – синтезом при горении растворов [13, 14], а также исследование некоторых физико-химических характеристик полученного материала.

## 2. Методика эксперимента

Для получения интерметаллического соединения Ni<sub>3</sub>Fe в экспериментах использовались следующие реагенты: гексагидрат нитрата никеля (II) (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, ГГНН, Alfa Aesar 98%), нонагидрат нитрата железа (III) ((Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O)), НГНЖ, Alfa Aesar 98%) и гексаметилентетрамин (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>, ГМТА, Sigma, 99%). Синтез проводился в среде азота (чистота 99.97%), чтобы исключить возможное окисление получаемого продукта.

Для реализации процесса СГР в вышеуказанной системе исходные нитраты металлов (НГНЖ и ГГНН) были предварительно переведены в состояние насыщенных растворов путем растворения последних в минимальном количестве дистilledированной воды, обеспечивающем их полное растворение.

Синтез проводился в кварцевом стакане посредством нагрева

предварительно приготовленных и заранее перемешанных насыщенных растворов НГНЖ и ГГНН с ГМТА. В процессе нагрева измерение температуры проводилось с помощью хромель-алюмелевых термопар. Температурно-временные профили регистрировались с помощью автоматизированной системы сбора данных (частота измерений составляла 100 замеров в секунду).

Состав и микроструктура продуктов горения исследовались с помощью рентгенофазового анализа (дифрактометр MiniFlex 600, Rigaku, Japan) и сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Prisma E (ThermoFisher Scientific) с возможностью энергодисперсионного анализа элементов. Термогравиметрические исследования как отдельных реагентов, так и механической смеси реагентов проводились с помощью термического анализатора TGA 8000 (Perkin Elmer).

Магнитные характеристики образца измерялись с помощью вибрационного магнитометра (VSM 220, China) в диапазоне полей до 1.5 Тесла. Измерения проводились при комнатной температуре. Экспериментальная погрешность измерения намагниченности образца не превышала  $0.5 \text{ Ам}^2/\text{кг}$ .

### 3. Результаты и их обсуждение

#### 3.1. Синтез

Исходя из соотношения никеля и железа в интерметаллическом соединении  $\text{Ni}_3\text{Fe}$ , мольное соотношение между кристаллогидратами нитратов никеля и железа в приготовленном растворе было выбрано как 3:1. Эксперименты проводились с различными составами реакционной смеси (раствора)  $3\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} - n\text{ГМТА}$ , в зависимости от величины  $n$  (моли горючего-восстановителя). Установлены концентрационные пределы горения (рис.1). Согласно приведенным на рис.1 данным, СГР в системе  $3\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} - n\text{ГМТА}$  реализуется в интервале значений  $n = 1 - 12$  моль. Ниже значения  $n = 1$  отсутствие горения обусловлено недостатком горючего-восстановителя для реализации самораспространения экзотермического взаимодействия (нижний предел горения). При значениях  $n > 1$  температура протекания самораспространяющейся реакции превышает значение 1300 К. Дальнейшее увеличение величины  $n$  снижает температуру горения (до  $\sim 600$  К), и при  $n > 12$  регистрируется верхний предел горения по концентрации ГМТА.

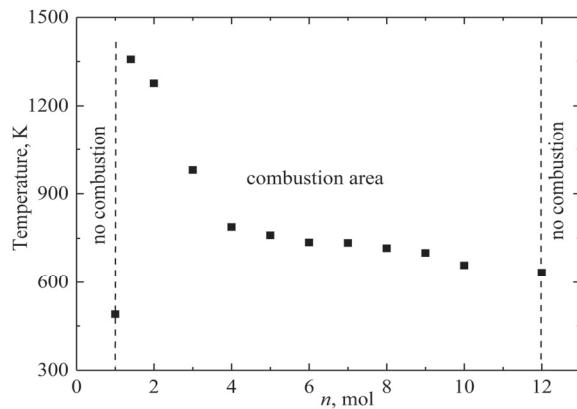


Рис.1. Концентрационные пределы горения в зависимости от величины  $n$ .

### 3.2. Рентгенофазовый анализ

Для установления оптимального состава реакционной смеси, приводящего к образованию целевого соединения  $\text{Ni}_3\text{Fe}$ , проведен рентгенофазовый анализ продуктов реакции (рис.2). Из приведенных на рис.2 данных следует, что однофазный продукт, содержащий единственное соединение  $\text{Ni}_3\text{Fe}$ , образуется при значении  $n = 6$ . Следует также отметить, что при  $n = 4$ , наряду с  $\text{Ni}_3\text{Fe}$  зарегистрирована фаза антиперовскита  $\text{Ni}_3\text{FeN}$ , получение которого представляет самостоятельный интерес [23].

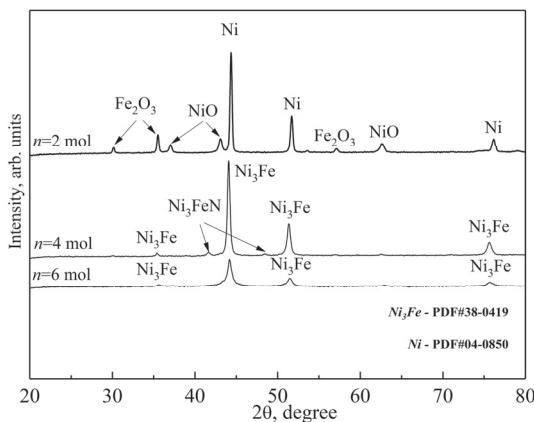


Рис.2. Рентгеновские дифрактограммы продуктов СГР в системе ГГНН–НГНЖ– $n$ ГМТА при  $n = 2, 4$  и  $6$  моль.

### 3.3. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Снимок, полученный с помощью сканирующего электронного микроскопа (рис.3) указывает на пористую структуру продукта превращения, а по данным локального рентгеноспектрального анализа атомное соотношение элементов составляет  $\text{Ni}:\text{Fe} \approx 2.7:1$ . Такое соотношение, согласно равновесной фазовой диаграмме системы железо–никель [24], соответствует области существования однофазного интерметаллического соединения  $\text{Ni}_3\text{Fe}$ . Из приведенных данных также следует, что в условиях проведения экспериментов образовавшийся продукт представляет собой агломерат, включающий более мелкие частицы микронного размера (рис.3а). Этот факт, по-видимому, связан с малой скоростью охлаждения продукта по ходу СГР, в результате чего при достаточно высоких температурах мелкие частицы успевают сращиваться. Так, средняя скорость охлаждения, рассчитанная из приведенной на рис.4 термограммы в области быстрого охлаждения (от 740 до 460 К), составляет приблизительно 25 градусов в секунду. Для сравнения отметим, что при получении наноразмерных (порядка 15 нм) частиц сплава Fe-Ni при СГР той же системы ГГНН–НГНЖ–ГМТА, измеренная в работе [22] скорость охлаждения составляла 170 градусов в секунду.

### 3.4. Термогравиметрический анализ

Возможный механизм превращений в процессе СГР был исследован с помощью термогравиметрического (ТГ) анализа (данные приведены на рис.5),

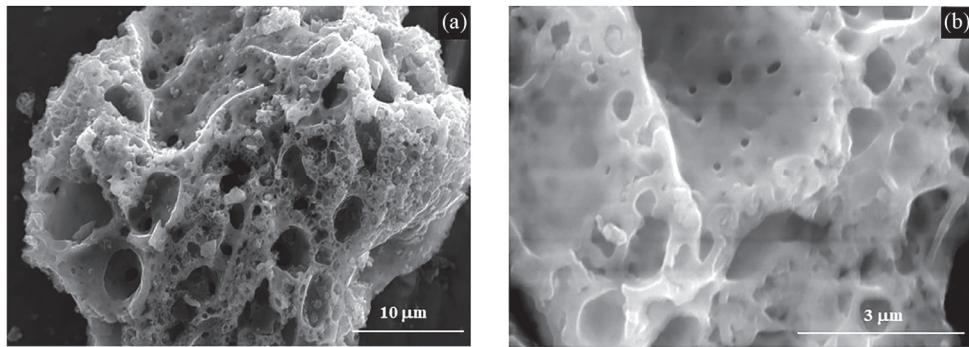


Рис.3. СЭМ-изображения полученного материала.

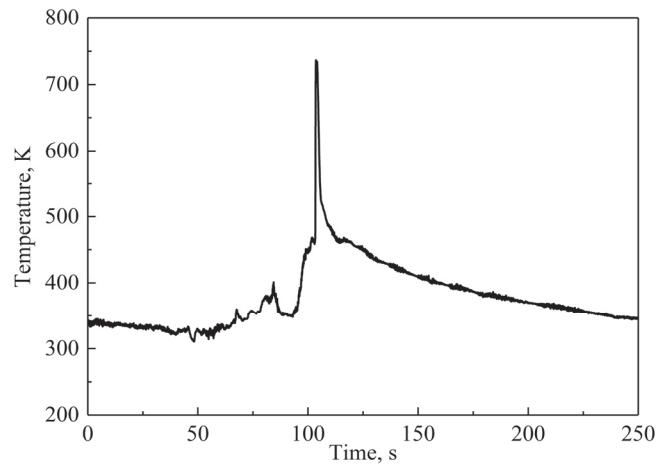


Рис.4. Характерная картина изменения температуры во времени при горении смеси 3ГГНН–НГНЖ–6ГМТА.

обеспечивающего контролируемый нагрев реагентов в более мягких и управляемых условиях.

Согласно ТГ кривой, нагрев ГМТА в среде азота (рис.5, кривая 1) сопровождается разложением в температурном интервале от 413 до 513 К, в результате чего ГМТА полностью превращается в газообразные продукты, на что указывают также результаты работ [25, 26].

Процесс разложения НГНЖ в аналогичных условиях начинается при температуре 323 К, характеризуется двумя стадиями и приводит к образованию оксида железа (III) при температуре 473 К (рис.5, кривая 2).

При нагреве ГГНН, начиная с 403 К наблюдается ряд последовательных стадий, сопровождающихся потерей массы образца (рис.5, кривая 3). Согласно литературным данным [25, 27], этим превращениям соответствует стадийная дегидратация ГГНН до образования  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , с последующим разложением последнего до формирования оксида NiO в температурном интервале 583–653 К.

Согласно приведенным данным, интенсивное превращение в реакционной смеси протекает в температурном интервале 483–493 К (рис.5, кривая 4). Из приведенных выше результатов ТГ анализа следует, что при этом в системе

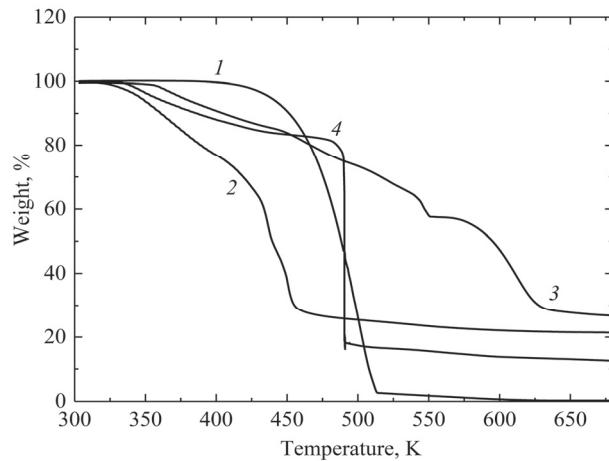


Рис.5. Рентгеновские дифрактограммы продуктов СГР в системе ГГН–НГНЖ– $n$ ГМТА при  $n = 2, 4$  и 6 моль.

присутствуют: оксид железа (III), образовавшийся разложением НГНЖ, частично обезвоженный ГГН и продукты разложения ГМТА. Таким образом, формирование фазы  $\text{Ni}_3\text{Fe}$  происходит предположительно посредством взаимодействия между вышеуказанными веществами. Данное предположение в определенной степени согласуется с механизмом, предложенным в работе [25], где изучено взаимодействие в двухкомпонентной системе ГГН–ГМТА. В то же время в работе [22] предлагается иной механизм образования сплава  $\gamma$ - $\text{FeNi}$  в системе ГГН–НГНЖ–ГМТА, согласно которому между компонентами в системах металлсодержащий окислитель (в данном случае – нитраты) и горючее (ГМТА), возможно образование координационных комплексных соединений. В процессе разложения эти соединения высвобождают металлы, прямым взаимодействием которых формируется целевой продукт – сплав  $\gamma$ - $\text{FeNi}$ .

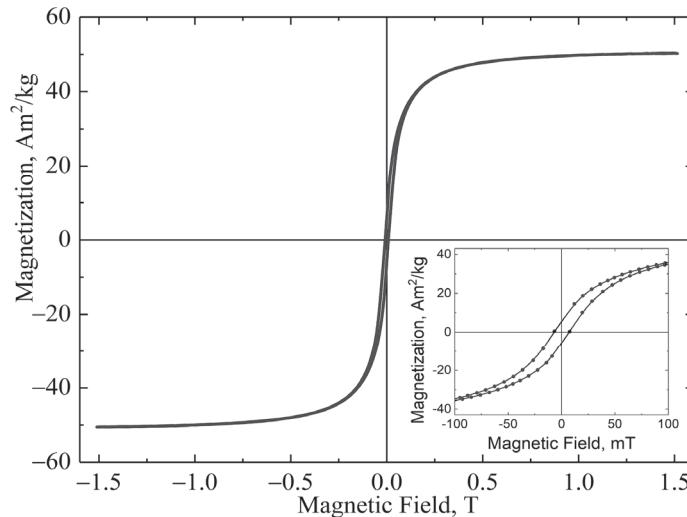


Рис.6. Зависимость намагниченности от магнитного поля и петля гистерезиса (вставка) образца  $\text{Ni}_3\text{Fe}$  при комнатной температуре.

### *3.5. Измерение намагниченности*

Намагниченность порошка образца измерена при комнатной температуре (рис.6), откуда следует, что намагниченность достигает насыщения при значениях внешнего поля, превышающих значение 1 Тесла. Намагниченность насыщения составляет примерно  $50 \pm 0.5$  Ам<sup>2</sup>/кг. Полученная величина меньше, чем известные в литературе значения для отдельно взятых никеля и железа: 55.1 и 217.6 Ам<sup>2</sup>/кг, соответственно [28]. Этот факт, согласно результатам [29], можно связать со способом получения соединения Ni<sub>3</sub>Fe и особенностью его кристаллической структуры. Измеренная коэрцитивная сила ( $H_c$ ) образца при комнатной температуре составляет около 7 мТ. Форма петли магнитного гистерезиса (см. вставку на рис.6) указывает на ферромагнитное состояние исследуемого образца, а с учетом также величины коэрцитивной силы, синтезированное вещество может быть отнесено к магнитомягким материалам.

## **4. Заключение**

Предложен простой способ получения интерметаллического соединения Ni<sub>3</sub>Fe на основе синтеза горением растворов, содержащих нитраты соответствующих металлов и органический восстановитель (гексаметилентетрамин). Определены пределы горения по концентрациям реагентов, позволяющим осуществить процесс в контролируемых условиях и синтезировать однофазный целевой продукт. Основываясь на данных термогравиметрических исследований, обсужден вероятный механизм формирования конечного интерметаллического соединения. Измерения магнитных характеристик синтезированного материала позволяют заключить, что получено ферромагнитное вещество, обладающее свойствами магнитомягкого материала.

М. Закарян и Н. Амирханян выражают благодарность Фонду «Инкубатор предприятий» (“Enterprise Incubator” Foundation) за поддержку.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета по науке РА в рамках научных проектов № 21Т-1Д227 и 1-6/23-І/IPR.

## **ЛИТЕРАТУРА**

1. **M. Guo, H. Meng, J. Jin, J. Mi.** J. Mater. Chem. A, **11**, 6452 (2023).
2. **Zh. Li, X. Wu, X. Jiang, B. Shen, Zh. Teng, D. Sun, G. Fu, Y. Tang.** Adv. Powder Mat., **1**, 100020 (2022).
3. **G. Wei, Y. Shen, X. Zhao, Y. Wang, W. Zhang, C. An.** Adv. Funct. Mater., **32**, 2109709 (2022).
4. **Y. Wang, Y. Shang, Zh Cao.** Chem. Eng. J., **439**, 135722 (2022).
5. **J. Tan, T. Thomas, J. Liu, L. Yang, L. Pan, R. Cao, H. Shen, J. Wang, J. Liu, M. Yang.** Chem. Eng. J., **395**, 125151 (2020).
6. **H. Gong, X. Zheng, K. Zeng, B. Yang, X. Liang, L. Li, Y. Tao, R. Yang.** Carbon, **174**, 475 (2021).
7. **Ch. Lai, J. Wang, W. Lei, C. Xuan, W. Xiao, T. Zhao, T. Huang, L. Chen, Y. Zhu, D. Wang.** ACS Appl. Mater. Interfaces, **10**, 38093 (2018).
8. **Z. Li, H. Jang, D. Qin, X. Jiang, X. Ji, G. Kim, L. Zhang, X. Liu, J. Cho.** J. Mater. Chem. A, **9**, 4043 (2021).
9. **A.K. Mazeeva, M.V. Staritsyn, V.V. Bobyr, S.A. Manninen, P.A. Kuznetsov, V.N. Klimov.** J. Alloys Compd., **814**, 152315 (2020).

10. I. Chicinas, O. Geoffroy, O. Isnard, V. Pop. J. Magn. Magn. Mater., **290-291**, 1531 (2005).
11. I. Chicinaş, V. Pop, O. Isnard, M. Le Breton, J.M. Juraszek. J. Alloys Compd., **352**, 34 (2003).
12. J.M.D. Coey. J. Alloys Compd., **326**, 2 (2001).
13. S.T. Aruna, A.S. Mukasyan. Solid State Mater. Sci., **12**, 44 (2008).
14. K.C. Patil, S.T. Aruna, T. Mimani. Solid State Mater. Sci., **6**, 507 (2002).
15. Kh.V. Manukyan, A. Cross, S. Roslyakov, S. Rouvimov, A.S. Rogachev, E.E. Wolf, A.S. Mukasyan. J. Phys. Chem. C, **117**, 24417 (2013).
16. A. Varma, A.S. Mukasyan, A.S. Rogachev, Kh.V. Manukyan. Chem. Rev., **23**, 14493 (2016).
17. A. Khort, S. Roslyakov, P. Loginov. Nano-Structures & Nano-Objects, **26**, 10072 (2021).
18. K. Deshpande, A.S. Mukasyan, A. Varma. Chem. Mater., **16**, 4896 (2004).
19. E. Carlos, R. Martins, E. Fortunato, R. Branquinho. Chem. Eur. J., **26**, 9099 (2020).
20. P. Erri, J. Nader, A. Varma. Adv. Mater., **20**, 1243 (2008).
21. A. Kumar, E.E. Wolf, A.S. Mukasyan. AIChE J., **57**, 3473 (2011).
22. Z. Yermekova, S. I. Roslyakov, D.Y. Kovalev, V. Danghyan, A.S. Mukasyan. J. Sol-Gel Sci. Technol., **94**, 310 (2020).
23. Sh. Zhao, M. Li, M. Han, D. Xu, J. Yang, Y. Lin, N. Shi, Y. Lu, R. Yang, B. Liu, Zh. Dai, J. Baoet. Adv. Funct. Mater., **28**, 1706018 (2018).
24. G. Cacciamani, J. De Keyzer, R. Ferro, U.E. Klotz, J. Lacaze, P. Wollants. Intermetallics, **14**, 1312 (2006).
25. E.A. Gusev, S.V. Dalidovich, L.I. Krasovskaya. Thermochim. Acta, **93**, 21 (1985).
26. A.S. Arzumanyan, N.G. Amirkhanyan, Y.G. Grigoryan, S.L. Kharatyan. Russ. J. Phys. Chem. B., **17**, 122 (2023).
27. W. Brockner, C. Ehrhardt, M. Gjikaj. Thermochim. Acta, **456**, 64 (2007).
28. J. Crangle, G.M. Goodman. Math. Phys. Sci., **321**, 477 (1971).
29. M. Wack, M. Volk, Q. Wei, H. Lühr, J. Wicht, S.A. Gilder, M. Holschneider. Astrophys. Space Sci. Lib., **448**, 383 (2018).

#### PREPARATION OF THE FERROMAGNETIC INTERMETALLIC COMPOUND Ni<sub>3</sub>Fe BY SOLUTION COMBUSTION SYNTHESIS

N.H. AMIRKHANYAN, Y.G. GRIGORYAN, M.K. ZAKARYAN,  
A.S. KHARATYAN, H.T. GYULASARYAN, A.B. HARUTYUNYAN

The intermetallic compound Ni<sub>3</sub>Fe was obtained using the solution combustion synthesis (SCS) method, based on heating an aqueous solution containing nitrates of the corresponding metals and hexamethylenetetramine (HMTA) in a nitrogen atmosphere. The limits for the implementation of a self-propagating reaction in the metal nitrates - HMTA system were determined depending on the amount of HMTA in the reacting mixture (n). It has been established that by changing the value of n it is possible to control phase composition and microstructure of the obtained products of the SCS. X-ray examinations have shown that at n=6, a single-phase target product Ni<sub>3</sub>Fe is obtained, and electron microscopic studies indicated that the product is characterized by a pronounced porous structure, due to abundant gas evolution during the SCS process. Based on thermogravimetric analyses of both the individual compounds and the mixture of reagents (iron and nickel nitrates with HMTA), a possible mechanism for the formation of the target Ni<sub>3</sub>Fe intermetallic compound is discussed. The magnetic characteristics of the synthesized substance have been studied.

Известия НАН Армении, Физика, т.58, №3, с.419–429 (2023)

УДК 536.2

DOI:10.54503/0002-3035-2023-58.3-419

## ОТНОШЕНИЕ СИГНАЛ/ШУМ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ОДНОФОТОННОГО ДЕТЕКТОРА С РАЗНЫМИ ЗНАЧЕНИЯМИ ФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МАТЕРИАЛА СЕНСОРА

А.А. КУЗАНЯН, В.Р. НИКОГОСЯН, А.С. КУЗАНЯН\*, С.Р. АРУТЮНЯН

Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

\*e-mail: akuzanyan@yahoo.com

(Поступила в редакцию 15 июня 2023 г.)

Методом компьютерного моделирования изучены процессы распространения тепла в трехслойном детектирующем элементе термоэлектрического однофотонного детектора, состоящем из поглотителя (W), термоэлектрического сенсора ( $\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{B}_6$ ) и теплоотвода (W). Исследовано поглощение УФ фотонов с энергией 7.1–124 эВ. Моделирование проводилось на основе уравнения распространения тепла из ограниченного объема. Изучены временные зависимости возникающего на сенсоре сигнала и определена его мощность. Рассчитаны эквивалентная мощность Джонсоновского и теплового шума. Определены значения отношения сигнал/шум с использованием различных значений теплопроводности, коэффициента Зеебека материала сенсора. Показано, что отношение сигнал/шум может быть значительно больше единицы. Полученные результаты выявляют перспективность использования термоэлектрических однофотонных детекторов в качестве элементов фотонных интегральных схем.

### 1. Введение

Разработки последних лет в области фотонных квантовых схем на основе чипов радикально повлияли на развитие квантовых технологий. Фотонные интегральные схемы генерируют, транспортируют, обнаруживают и обрабатывают свет. Они способны интегрировать множество функций в одном устройстве [1]. Прогресс в интеграции гибридной квантовой фотоники, аспекты разработки и успешной реализации фотонных квантовых схем на основе чипов подытожены в обзоре [2]. Некоторые из последних достижений в области фотонных интегральных схем на основе нитрида кремния, в частности методы осаждения материалов, представлены в работе [3]. Основными элементами квантовой интегрированной фотоники являются квантовые излучатели, память, детекторы и реконфигуруемые фотонные схемы. Одним из компонентов оптических микрочипов могут являться однофотонные детекторы [4]. Примеры интеграции сверхпроводящих нанопроволочных однофотонных детекторов (SNSPDs) в оптических чипах приведены в работах [5, 6]. Ранее нами было показано, что термоэлектрические однофотонные детекторы (TSPD) обладают рядом преимуществ по сравнению со сверхпроводящими [7]. Для использования в оптических чипах, наиболее

важными преимуществами TSPD являются не жесткие требования к рабочей температуре и отсутствие дополнительного источника тока в максимально простой конструкции детектирующего элемента. Компьютерное моделирование позволило нам выяснить особенности распространения в детектирующем элементе тепла, выделенного фотоном в поглотителе [8, 9]. В некоторых исследованиях, чтобы получить высокое отношения сигнал/шум (SNR) в конструкцию детектирующего элемента был включен поглотитель из сверхпроводника (Nb, Pb, YBCO [10] и Bi-2223 [11]). Однако для достижения значений  $SNR > 1$  более важен выбор материала сенсора [12]. Обнадеживающие результаты были получены моделированием процессов распространения тепла в детектирующем элементе с  $\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{B}_6$  сенсором при рабочей температуре 1 К [13, 14].

В настоящей работе изучены процессы распространения тепла в трехслойном детектирующем элементе, состоящем из последовательно расположенных на сапфировой подложке вольфрамового теплоотвода, термоэлектрического сенсора  $\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{B}_6$  и вольфрамового поглотителя. Вольфрамовые поглотитель и теплоотвод, расположенные сверху и снизу сенсора, являются одновременно контактами для регистрации возникающего на сенсоре электрического напряжения. Исследована зависимость мощности сигнала и шума детектирующего элемента от теплоемкости, теплопроводности и коэффициента Зеебека материала сенсора при поглощении УФ фотонов.

## 2. Конструкция детектирующего элемента и параметры моделирования

Мы продолжаем начатые в работах [13, 14] исследования трехслойного детектирующего элемента W/ $\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{B}_6$ /W, расположенного на диэлектрической подложке  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Для краткости, в последующем изложении используем обозначение WLCW этого детектирующего элемента. Рассматриваем поглощение УФ одиночных фотонов с энергией 7.1, 12.4, 30, 60 и 124 эВ в центре поверхности детектирующего элемента WLCW с площадью поверхности  $1 \text{ мкм} \times 1 \text{ мкм}$  и толщинами слоев: поглотитель 40 нм, сенсор 10 нм, теплоотвод 100 нм. Толщина подложки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  во всех расчетах составляла 1 мкм. Выбранная толщина вольфрамового поглотителя позволяет эффективно поглощать УФ фотоны [15]. Оптимальной рабочей температурой детектирующего элемента WLCW является 1 К, т. к. при этой температуре высок коэффициент Зеебека термоэлектрика  $\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{B}_6$  и низки шумы. Многие физические параметры материалов при низких температурах различаются по данным разных авторов. Для исследования взаимосвязи характеристик детектирующего элемента WLCW и физических свойств материала сенсора мы выбрали по два значения теплоемкости, теплопроводности и коэффициента Зеебека гексаборида  $\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{B}_6$ . Физические параметры материалов, использованных в конструкции WLCW приведены в табл.1.

Компьютерное моделирование процессов распространения тепла в детектирующем элементе WLCW проводилось на основе уравнения теплопередачи из ограниченного объема с использованием трехмерного матричного метода. Использованная методика позволяет определить температуру в любой области детектирующего элемента в любой момент времени после термализации фотона, и она подробно описана в работе [9]. Изучены временные зависимости температуры в зоне термализации, в центре границ всех слоев, в 10 точках на каждой

Табл.1. Физические параметры материалов при 1 К

Параметры	Материал		
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	W	La <sub>0.99</sub> Ce <sub>0.01</sub> B <sub>6</sub>
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	4000	19300	4720
Удельная теплоемкость, Дж/(кг К)	0.00196[16]	0.0054 [18]	0.13 [20], 0.1 [24]
Теплопроводность, Вт/(м К)	20 [17]	1440 [19]	1.1 [20], 10 [25]
Коэффициент Зеебека, мкВ/К			105 [20], 65 [21]
Удельное сопротивление, Ом м		1×10 <sup>-12</sup> [23]	2×10 <sup>-8</sup> [22]

границе с шагом 50 нм от центра и усредненной температуры поверхности слоев.

В фотонных тепловых сенсорах превалируют тепловой и Джонсоновский шум. Эквивалентная мощность шума описывается уравнениями, приведенными в работах [26–30]. Мощность суммарного шума ( $P_N$ ) и возникающего на сенсоре сигнала ( $P_S$ ), а также отношение сигнала к шуму (SNR) определялись нами для случаев регистрации фотонов с различной энергией детектирующим элементом WLCW с различными физическими параметрами материала сенсора. Для этой цели нами использовались уравнения Джонсовского и теплового шума трехслойного детектирующего элемента термоэлектрического детектора. Эквивалентная мощность теплового шума рассчитывалась по уравнению

$$NEP_p^2 = 4k_B T^2 (4A\epsilon\sigma_{SB}T^3 + k_3 d_3),$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – рабочая температура,  $A$  – площадь поверхности детектирующего элемента,  $\sigma_{SB}$  – постоянная Стефана–Больцмана,  $k_3$  и  $d_3$  – теплопроводность и толщина теплоотвода. Для эквивалентной мощности Джонсоновского шума нами получено уравнение

$$NEP_J^2 = 4k_B T (\rho_1 d_1 / A + \rho_2 d_2 / A) (4A\epsilon\sigma_{SB}T^3 + k_1 d_1 + k_2 d_2)^2 / |S|^2,$$

где  $S$  – коэффициент Зеебека материала сенсора,  $\rho_1$ ,  $d_1$ ,  $k_1$  и  $\rho_2$ ,  $d_2$ ,  $k_2$  это удельное сопротивление, толщина и теплопроводность поглотителя и сенсора, соответственно.

### 3. Результаты и обсуждение

#### 3.1. Различная теплоемкость материала сенсора

Здесь представлены результаты исследования процессов распространения тепла, происходящих в детектирующем элементе WLCW с теплоемкостью La<sub>0.99</sub>Ce<sub>0.01</sub>B<sub>6</sub> равной 0.13 и 0.1 Дж/(кг К). Рассмотрим численные данные анализа временной зависимости усредненной температуры на границах слоев детектирующего элемента WLCW после поглощения фотонов с энергиями 7.1–124 эВ. В табл.2 указаны энергия фотона  $E$ , теплоемкость материала сенсора  $C$ , максимум усредненной температуры в центре поверхности поглотителя  $T_{1m}$ , сенсора –  $T_{2m}$ , теплоотвода –  $T_{3m}$  и подложки –  $T_{4m}$ . В каждой ячейке таблицы приведены также время достижения максимума  $t_m$  и время спада временной зависимости усредненной температуры до уровня фона  $t_b$ .

Из данных табл.2 видно, что максимумы температуры и время достижения максимума в центре поверхности поглотителя, сенсора, теплоотвода и подложки с уменьшением теплоемкости сенсора практически не меняются для всех

Табл.2. Данные временной зависимости средней температуры поверхности слоев WLCW для двух значений теплоемкости  $\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{B}_6$

$E, \text{эВ}$	$C = 0.1 \text{ Дж}/(\text{кг К})$				$C = 0.13 \text{ Дж}/(\text{кг К})$			
	$T_{1m}, \text{К}/t_{1m}, \text{пс}/t_{1b}, \text{пс}$	$T_{2m}, \text{К}/t_{2m}, \text{пс}/t_{2b}, \text{пс}$	$T_{3m}, \text{К}/t_{3m}, \text{пс}/t_{3b}, \text{пс}$	$T_{4m}, \text{К}/t_{4m}, \text{пс}/t_{4b}, \text{пс}$	$T_{1m}, \text{К}/t_{1m}, \text{пс}/t_{1b}, \text{пс}$	$T_{2m}, \text{К}/t_{2m}, \text{пс}/t_{2b}, \text{пс}$	$T_{3m}, \text{К}/t_{3m}, \text{пс}/t_{3b}, \text{пс}$	$T_{4m}, \text{К}/t_{4m}, \text{пс}/t_{4b}, \text{пс}$
7.1	1.41051 $3\times 10^{-5}$ 1.8136	1.34193 $1.8\times 10^{-4}$ 1.8136	1.00308 0.01911 0.79362	1.00256 0.01968 0.75462	1.41052 $3\times 10^{-5}$ 2.3521	1.34201 $1.8\times 10^{-4}$ 2.3521	1.00241 0.02046 0.95406	1.002 0.02106 0.90006
	12.4	1.71696 $3\times 10^{-5}$ 1.9366	1.59718 0.01923 0.91662	1.00538 0.01965 0.87762	1.71696 $3\times 10^{-5}$ 2.5133	1.59731 $1.8\times 10^{-4}$ 2.5133	1.00421 0.02034 1.1123	1.0035 0.02094 1.0613
	30	2.73457 $3\times 10^{-5}$ 2.1308	2.44479 1.8x10^-4 2.1308	1.01302 0.01911 1.1138	1.0108 0.01965 1.0718	2.73457 $3\times 10^{-5}$ 2.7659	2.44511 $1.8\times 10^{-4}$ 2.7659	1.0102 0.02034 1.3679
60	4.46914 $3\times 10^{-5}$ 2.285	3.88958 1.8x10^-4 2.285	1.02603 0.01911 1.265	1.0216 0.01965 1.226	4.46914 $3\times 10^{-5}$ 2.9651	3.89022 $1.8\times 10^{-4}$ 2.9651	1.02039 0.02034 1.5671	1.01692 0.02094 1.5131
	124	8.16955 $3\times 10^{-5}$ 2.446	6.9718 1.8x10^-4 2.446	1.0538 0.01911 1.426	1.04464 0.01965 1.387	8.16957 $3\times 10^{-5}$ 3.1739	6.97311 $1.8\times 10^{-4}$ 3.1739	1.04215 0.02034 1.7729
								1.03498 0.02094 1.7219

рассмотренных энергий фотонов. Величина этих параметров в первую очередь обуславливается характеристиками поглотителя. То же самое можно утверждать относительно параметров, характеризующих максимум разности температур на границах сенсора и теплоотвода. В то же время, с уменьшением теплоемкости сенсора в значительной степени уменьшается время спада до фонового значения как усредненной температуры на границах слоев, так и разности температур на границах сенсора и теплоотвода.

Значения параметра  $t_b$  временной зависимости разности температур на границах сенсора для случаев поглощения фотонов с различной энергией при двух значениях теплоемкости материала сенсора приведены на рис.1.

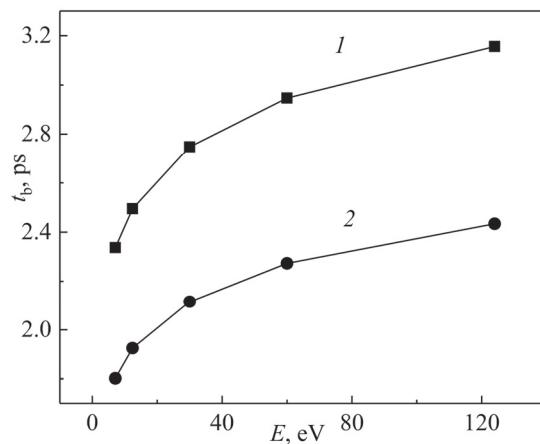


Рис.1. Зависимость параметра  $t_b$  функции  $\Delta T_{ns}(t)$  от энергии фотона  $E$  для двух различных значений удельной теплоемкости материала сенсора: 1 –  $C = 0.13 \text{ Дж}/(\text{кг К})$ , 2 –  $C = 0.1 \text{ Дж}/(\text{кг К})$ .

Параметр  $t_b$  увеличивается с увеличением энергии поглощенного фотона и при всех энергиях меньше по результатам расчетов с использованием меньшего значения удельной теплоемкости материала сенсора. Это логично, т.к. в материале с меньшей теплоемкостью, при прочих равных условиях, распространение тепла происходит с большей скоростью. Параметр  $t_b$  имеет важное значение при определении характеристик детектирующего элемента, т.к. определяет мощность и сигнала, и шума.

Максимальная разность температур на границах сенсора от теплоемкости сенсора не зависит и растет линейно с увеличением энергии фотона. Ширина на полувысоте ( $t_{FWHM}$ ) зависимости  $\Delta T_{ms}(t)$  не меняется с изменением энергии фотона, но больше для расчетов с большей теплоемкостью материала сенсора (рис.2).

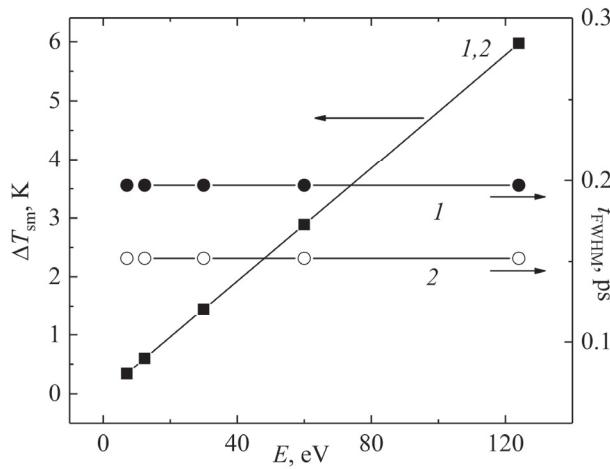


Рис.2. Зависимость параметров  $\Delta T_{ms}$  и  $t_{FWHM}$  от энергии фотона  $E$  для двух различных значений удельной теплоемкости сенсора  $\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{B}_6$ : 1 –  $C = 0.13 \text{ Дж}/(\text{кг K})$ , 2 –  $C = 0.1 \text{ Дж}/(\text{кг K})$ .

Рассмотрим SNR детектирующего элемента WLCW при двух различных значениях удельной теплоемкости материала сенсора. В табл.3 приведены следующие параметры: энергия фотона, удельная теплоемкость материала сенсора, время спада сигнала до фонового значения, полоса частот измерения сигнала

Табл.3. SNR детектирующего элемента WLCW по расчетам для двух значений теплоемкости материала сенсора

$E, \text{эВ}$	$C, \text{Дж}/(\text{кг K})$	$t_b, \text{пс}$	$\Delta f, \text{ГГц}$	$P_S, \text{мкВт}$	$P_N, \text{мкВт}$	SNR	SNR, %
7.1	0.13	2.33	429	0.149	0.084	1.77	100
	0.1	1.80	555	0.149	0.096	1.55	87.6
12.4	0.13	2.49	402	0.426	0.082	5.21	100
	0.1	1.92	520	0.425	0.093	4.57	87.7
30	0.13	2.75	364	2.26	0.078	29.0	100
	0.1	2.12	473	2.25	0.089	25.4	87.6
60	0.13	2.94	340	8.44	0.075	112	100
	0.1	2.27	441	8.41	0.086	98.3	87.8
124	0.13	3.15	317	33.4	0.073	460	100
	0.1	2.43	412	33.5	0.083	404	87.9

$(\Delta f)$ , мощность сигнала ( $P_S$ ), эквивалентная мощность шума ( $P_N$ ), и отношение сигнал/шум – SNR. Так как в таблицу включены результаты моделирования процессов распространения тепла в детектирующем элементе одинаковой конструкции, то квадрат эквивалентной мощности шума одинаков во всех случаях и равен  $NEP_J^2 = 8.67 \times 10^{-27} \text{ W}^2 \text{ Hz}^{-1}$ ,  $NEP_T^2 = 7.95 \times 10^{-27} \text{ W}^2 \text{ Hz}^{-1}$ . Джонсоновский и тепловой шум имеют приблизительно одинаковый вклад в суммарную мощность эквивалентного шума  $P_N$ , который для различных энергий отличается из-за отличия значения полосы частот измерения сигнала  $\Delta f$ .

Из таблицы видно, что с увеличением энергии фотона значение ширины полосы частот  $\Delta f$  уменьшается при обоих значениях теплоемкости. Соответственно, уменьшается эквивалентная мощность шума. С увеличением энергии фотона возрастает мощность сигнала и значительно возрастает SNR при обоих значениях теплоемкости. Для одинаковых энергий поглощенного фотона SNR больше при меньших значениях теплоемкости. Данные последнего столбца таблицы показывают, что увеличению теплоемкости материала сенсора соответствует в процентном отношении несколько большее увеличение SNR, которое практически не зависит от энергии фотона.

### 3.2. Различная теплопроводность материала сенсора

Рассмотрим результаты исследования процессов распространения тепла в детектирующем элементе WLCW с теплопроводностью  $\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{B}_6$  равной  $1.1 \text{ Вт}/(\text{м К})$  и  $10 \text{ Вт}/(\text{м К})$ . В табл.4 приведены те же параметры, что в табл.2, но по расчетам для двух значений теплопроводности материала сенсора. Из таблицы видно, что максимум температуры и время достижения максимума в центре поверхности поглотителя ( $T_{1m}$ ,  $t_{1m}$ ) и сенсора ( $T_{2m}$ ,  $t_{2m}$ ) с увеличением

Табл.4. Данные временной зависимости средней температуры поверхности слоев WLCW для двух значений теплопроводности  $\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{B}_6$

$E, \text{ эВ}$	$k = 1.1 \text{ Вт}/(\text{м К})$				$k = 10 \text{ Вт}/(\text{м К})$			
	$T_{1m}, \text{ К}/t_{1m}, \text{ пс}$	$T_{2m}, \text{ К}/t_{2m}, \text{ пс}$	$T_{3m}, \text{ К}/t_{3m}, \text{ пс}$	$T_{4m}, \text{ К}/t_{4m}, \text{ пс}$	$T_{1m}, \text{ К}/t_{1m}, \text{ пс}$	$T_{2m}, \text{ К}/t_{2m}, \text{ пс}$	$T_{3m}, \text{ К}/t_{3m}, \text{ пс}$	$T_{4m}, \text{ К}/t_{4m}, \text{ пс}$
7.1	1.41052	1.34201	1.00241	1.002	1.41049	1.34024	1.01593	1.0132
	$3 \times 10^{-5}$	$1.8 \times 10^{-4}$	0.02046	0.02106	$3 \times 10^{-5}$	$1.5 \times 10^{-4}$	0.01041	0.01095
	2.3521	2.3521	0.95406	0.90006	0.27726	0.27726	0.18936	0.18336
12.4	1.71696	1.59731	1.00421	1.0035	1.71692	1.59421	1.02781	1.02306
	$3 \times 10^{-5}$	$1.8 \times 10^{-4}$	0.02034	0.02094	$3 \times 10^{-5}$	$1.5 \times 10^{-4}$	0.01041	0.01095
	2.5133	2.5133	1.1123	1.0613	0.29616	0.29616	0.20826	0.20226
30	2.73457	2.44511	1.0102	1.00846	2.73447	2.43762	1.06729	1.05578
	$3 \times 10^{-5}$	$1.8 \times 10^{-4}$	0.02034	0.02094	$3 \times 10^{-5}$	$1.5 \times 10^{-4}$	0.01041	0.01095
	2.7659	2.7659	1.3679	1.3139	0.32598	0.32598	0.23808	0.23238
60	4.46914	3.89022	1.02039	1.01692	4.46895	3.87523	1.13458	1.11157
	$3 \times 10^{-5}$	$1.8 \times 10^{-4}$	0.02034	0.02094	$3 \times 10^{-5}$	$1.5 \times 10^{-4}$	0.01041	0.01095
	2.9651	2.9651	1.5671	1.5131	0.34968	0.34968	0.26148	0.25578
124	8.16957	6.97311	1.04215	1.03498	8.16916	6.94215	1.27813	1.23058
	$3 \times 10^{-5}$	$1.8 \times 10^{-4}$	0.02034	0.02094	$3 \times 10^{-5}$	$1.5 \times 10^{-4}$	0.01038	0.01095
	3.1739	3.1739	1.7729	1.7219	0.37428	0.37428	0.28608	0.28038

теплопроводности сенсора практически не меняются для всех рассмотренных энергий фотонов. Тогда как эти параметры в центре поверхности теплоотвода ( $T_{3m}$ ,  $t_{3m}$ ) и подложки ( $T_{4m}$ ,  $t_{4m}$ ) с увеличением теплопроводности сенсора ведут себя по-разному. Максимум средней температуры увеличивается, время достижения максимума уменьшается.

С увеличением теплопроводности  $\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{B}_6$  параметры, характеризующие максимум разности температур на границах сенсора ( $\Delta T_{ms}$ ,  $t_{ms}$ ), меняются мало, а на границах теплоотвода ( $\Delta T_{mh}$ ,  $t_{mh}$ ) изменяются существенно –  $\Delta T_{mh}$  увеличивается,  $t_{mh}$  уменьшается. С увеличением теплопроводности сенсора в значительной степени уменьшается время спада температуры до фонового значения ( $t_b$ ) как температуры на границах слоев, так и разности температур на границах сенсора и теплоотвода. Изменение  $t_b$  временной зависимости разности температур на границах сенсора с изменением теплоемкости сенсора для случаев поглощения фотонов различной энергии приведено на рис.3. Время  $t_b$  увеличивается с увеличением энергии поглощенного фотона и при всех энергиях меньше по результатам расчетов с большим значением теплопроводности материала сенсора. Изменение теплопроводности сенсора не меняет наблюдаемую ранее независимость  $t_{FWHM}$  от энергии фотона, которая составляет 197 и 21 фс при значениях теплопроводности 1.1 и 10 Вт/(м К), соответственно.

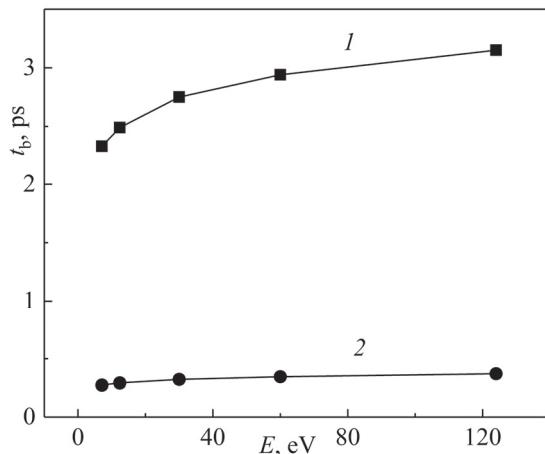


Рис.3. Зависимость параметра  $t_b$  функции  $\Delta T_{ms}(t)$  от энергии фотона  $E$  для двух различных значений теплопроводности  $k$  сенсора  $\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{B}_6$ : 1 – 1.1 Вт/(м К), 2 – 10 Вт/(м К).

В табл.5 приведены теплопроводность материала сенсора и те же параметры, что в табл.3: значения энергии фотона  $E$ , времени спада сигнала до фонового значения  $t_b$ , полосы частот измерения сигнала  $\Delta f$ , мощности сигнала  $P_s$ , эквивалентной мощности шума  $P_N$ , и отношение сигнал/шум – SNR. Параметры  $\text{NEP}_j^2$  и  $\text{NEP}_T^2$  и здесь имеют приблизительно одинаковый вклад в суммарную мощность эквивалентного шума  $P_N$ .

Из таблицы видно, что с увеличением энергии фотона значение полосы частот  $\Delta f$  уменьшается при обоих использованных значениях теплопроводности. Соответственно, уменьшается эквивалентная мощность шума. С увеличением

Табл.5. SNR детектирующего элемента WLCW по расчетам для двух значений теплопроводности материала сенсора

$E, \text{эВ}$	$k, \text{Вт}/(\text{м К})$	$t_b, \text{пс}$	$\Delta f, \text{ТГц}$	$P_s, \text{мкВт}$	$P_n, \text{мкВт}$	SNR	SNR, %
7.1	1.1	2.33	0.429	0.149	0.084	1.77	100
	10	0.273	3.66	0.132	0.247	0.536	30.3
12.4	1.1	2.49	0.402	0.426	0.082	5.21	100
	10	0.292	3.42	0.378	0.239	1.58	30.33
30	1.1	2.75	0.364	2.26	0.078	29.0	100
	10	0.322	3.11	2.01	0.227	8.82	30.41
60	1.1	2.94	0.340	8.44	0.075	112	100
	10	0.345	2.90	7.49	0.220	34.1	30.45
124	1.1	3.15	0.317	33.4	0.073	460	100
	10	0.370	2.70	29.8	0.212	141	30.65

энергии фотона возрастает мощность сигнала при обоих использованных значениях теплопроводности. Оба эти фактора приводят к увеличению SNR, причем для одинаковых энергий фотона SNR больше при меньших значениях теплопроводности. Отметим, что  $\text{SNR} > 1$  для всех рассмотренных случаев, кроме энергии фотона 7.1 эВ и теплопроводности 10 Вт/(м К). Важно то, что уменьшение теплопроводности с 10 до 1.1 Вт/(м К) приводит к увеличению SNR более, чем в 3 раза для всех рассмотренных энергий фотонов.

### 3.3. Различный коэффициент Зеебека материала сенсора

В данном параграфе приведены результаты исследования процессов распространения тепла в детектирующем элементе WLCW с коэффициентами Зеебека сенсора  $S$ , равными 65 и 105 мкВ/К. Коэффициент Зеебека входит в формулу Джонсоновского шума, следовательно мощности шума, и возникающего на сенсоре напряжения, следовательно мощности сигнала. Эквивалентная мощность

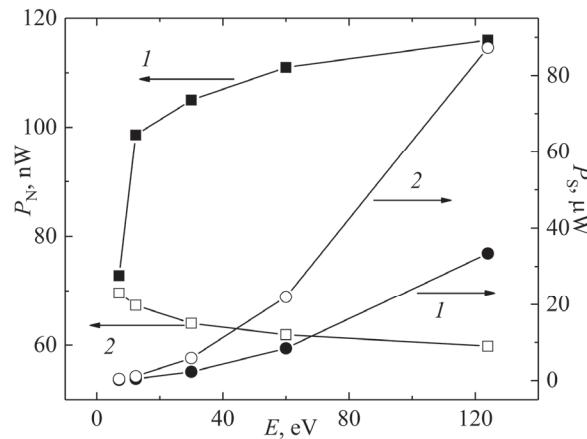


Рис.4. Зависимость мощности сигнала и шума от энергии фотона для двух значений коэффициента Зеебека  $S$  материала сенсора: 1 – 65 мкВ/К, 2 – 105 мкВ/К.

теплового шума одинакова для обоих значений  $S$  ( $\text{NEP}_T^2 = 7.95 \times 10^{-27} \text{ Вт}^2\text{Гц}^{-1}$ ). Джонсоновский шум расчетов с  $S = 105 \text{ мкВ/К}$  меньше, чем с  $S = 65 \text{ мкВ/К}$  ( $3.32 \times 10^{-27}$  и  $8.67 \times 10^{-27} \text{ Вт}^2\text{Гц}^{-1}$ , соответственно). Эквивалентная мощность суммарного шума в детектирующем элементе WLCW также меньше в случае  $S = 105 \text{ мкВ/К}$  ( $1.06 \times 10^{-13}$  и  $1.29 \times 10^{-13} \text{ Вт Гц}^{1/2}$ , соответственно). Значения эквивалентной мощности шума и мощности сигнала при разных значениях  $E$  и  $S$  представлены на рис.4, а SNR – на рис.5.

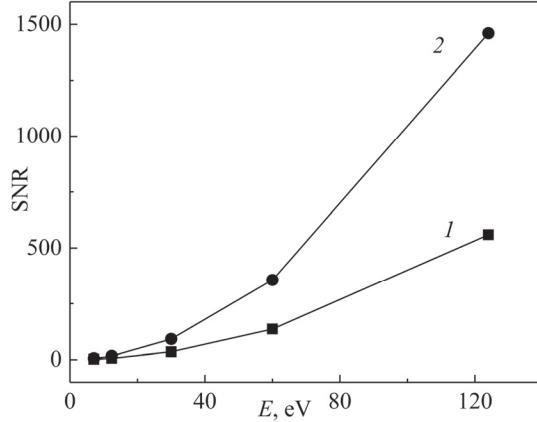


Рис.5. Зависимость SNR от энергии фотона: 1 –  $S = 65 \text{ мкВ/К}$ , 2 –  $S = 105 \text{ мкВ/К}$ .

Несколько неожиданно, что мощность шума  $P_N$  с увеличением  $E$  увеличивается, если  $S = 65 \text{ мкВт/К}$ , и уменьшается в случае  $S = 105 \text{ мкВт/К}$ . Важно, что  $P_N$  детектирующего элемента с более высоким  $S$  меньше при всех рассмотренных энергиях фотона. Как следовало ожидать, с ростом  $E$  мощность сигнала  $P_S$  и SNR растут, причем, их более высокие значения соответствуют более высокому значению  $S$ .

#### 4. Заключение

Исследована зависимость параметров трехслойного детектирующего элемента TSPD, состоящего из расположенных на сапфировой подложке теплоотвода (W), сенсора ( $\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{B}_6$ ) и поглотителя (W), от теплоемкости, теплопроводности и коэффициента Зеебека материала сенсора. Методом компьютерного моделирования изучены процессы распространения тепла в этом детектирующем элементе после поглощения фотонов с энергией 7.1–124 эВ. Определены мощность шума и сигнала, а также отношение сигнал/шум детектирующего элемента с различными значениями физических свойств  $\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{B}_6$ . Установлено, что значения SNR выше, если материал сенсора имеет низкую теплопроводность, высокую теплоемкость и большой коэффициент Зеебека.

Сравним полученные характеристики TSPD с параметрами сверхпроводящих детекторов. Разработаны сверхпроводящие нанопроволочные однофотонные детекторы УФ-диапазона с эффективностью 70–80% и времененным разрешением 60 пс [31]. Коэффициент поглощения излучения с длиной волны 175 нм в вольфраме составляет  $1.6024 \times 10^6 \text{ см}^{-1}$  [32]. Детектирующий элемент с толщиной поглотителя 0.04 мкм обеспечивает поглощение фотонов с вероятностью не ниже 99.84%. Высокие значения SNR обеспечивают эффективность

регистрации уже поглощенного фотона с вероятностью близкой к 100%. Следовательно, TSPD может иметь системную эффективность выше 95%. По данным табл.2–5 временное разрешение TSPD составляет несколько пикосекунд, что на порядок меньше, чем приведенное выше значения для сверхпроводящих детекторов.

Полученные значения SNR позволяют сделать заключение, что TSPD может уверенно регистрировать фотоны УФ диапазона и иметь высокие параметры. С учетом отмеченных во введении преимуществ TSPD, можно утверждать, что перспективы их использования в фотонных интегральных схемах весьма реальны.

Авторы благодарны А.М. Гуляну за интерес к работе и полезные дискуссии. Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета по науке РА в рамках научного проекта №21Т-1С088 «Разработка сенсора термоэлектрического детектора ультрафиолетового излучения с учетом тепловых шумов».

#### ЛИТЕРАТУРА

1. L.A. Coldren, S.W. Corzine, M.L. Mašanović. *Diode Lasers and Photonic Integrated Circuits*. John Wiley & Sons, Inc., 2012.
2. A.W. Elshaari, W. Pernice, K. Srinivasan, O. Benson, V.Zwiller. *Nat. Photonics*, **14**, 285 (2020).
3. F. Gardes, A. Shooa, G. De Paoli, I. Skandalos, S. Ilie, T. Rutirawut, W. Talataisong, J. Faneca, V. Vitali, Y. Hou, T. Bucio, I. Zeimpekis, C. Lacava, P. Petropoulos. *Sensors (Basel)*, **22**, 4227 (2022).
4. S. Gyger, J. Zichi, L. Schweickert, A.W. Elshaari, S. Steinhauer, S.F. Covre da Silva, A. Rastelli, V. Zwiller, K.D. Jöns, C. Errando-Herranz. *Nat. Commun*, **12**, 1408 (2021).
5. E. Lomonte, M.A. Wolff, F. Beutel, S. Ferrari, C. Schuck, W.H.P. Pernice, F. Lenzini. *Nat. Commun*, **12**, 6847 (2021).
6. Y. Dai, K. Jia, G. Zhu, H. Li, Y. Fei, Y. Gu, H. Yuan, H. Wang, X. Jia, Q. Zha, L. Lin Kang, J. Jian Chen, S-n. Zhu, P. Wu, Z. Zhenda Xie, L. Zhang. *Photonix*, **4**, 7 (2023).
7. A. Gulian, K. Wood, D. Van Vechten, G. Fritz. *J. Mod. Opt.*, **51**, 1467 (2004).
8. A.A. Kuzanyan, V.R. Nikoghosyan, A.S. Kuzanyan. *IEEE Sens. J.*, **20**, 3040 (2020).
9. A.A. Kuzanyan, V.R. Nikoghosyan, A.S. Kuzanyan. *IEEE Sens. J.*, **20**, 12776 (2020).
10. A.A. Kuzanyan, V.R. Nikoghosyan, A.S. Kuzanyan. *J. Contemp. Phys.*, **53**, 73 (2018).
11. A.A. Kuzanyan, V.R. Nikoghosyan, N.G. Margiani, G.A. Mumladze, S.R. Harutyunyan, A.S. Kuzanyan. *J. Contemp. Phys.*, **57**, 174 (2022).
12. A.A. Kuzanyan, A.S. Kuzanyan, V.R. Nikoghosyan, V.T. Tatoyan, V.S. Kuzanyan, S.R. Harutyunyan, G.Ts. Kharatyan, G.R. Badalyan. *J. Contemp. Phys.*, **58**, 155 (2023).
13. A.A. Kuzanyan, V.R. Nikoghosyan, A.S. Kuzanyan. Submitted to *IEEE Sens. J.*
14. A.A. Kuzanyan, V.R. Nikoghosyan, A.S. Kuzanyan, S.R. Harutyunyan. Submitted to *IEEE Sens. J.*
15. W.S.M. Werner, K. Glantschnig, C. Ambrosch-Draxl. *J. Phys Chem Ref. Data*, **38**, 1013 (2009).
16. G.T. Furukawa, T.B. Douglas, R.E. McCoskey, D.C. Ginnings. *J. Res. Nat. Bureau Stand.*, **57**, 67 (1956).
17. R. Berman, E.L. Foster, J.M. Ziman. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, **231**, No. 1184, 130-144 (1955).
18. G.K. White, S.J. Collocott. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **13**, 1251 (1984).

19. **C.Y. Ho, R.W. Powell, P.E. Liley.** J. Phys. Chem. Ref. Data, **3**, 689 (1974).
20. **A. Gulian, A.M. Gulian.** Mod. Phys. Lett. B, **34**, 2050403 (2020).
21. **H.J. Ernst, H. Gruhl, K. Winzer.** Proc. Int. Conf. Low Temperature Physics (LT-17) Part 1, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 137–138 (1984).
22. **K. Samwer, K. Winzer.** Z Physik B, **25**, 269 (1976).
23. **P.D. Desai, T.K. Chu, H.M. James, C.Y. Ho.** J. Phys. Chem. Ref. Data, **13**, 1069 (1984).
24. **M.A. Anisimov, V.V. Glushkov, A.V. Bogach, S.V. Demishev, N.A. Samarin, S.Yu. Gavrilkin, K.V. Mitsen, N.Yu. Shitsevalova, A.V. Levchenko, V.B. Filippov, S. Gabani, K. Flachbart, N.E. Sluchanko.** J. Exper. Theor. Phys., **116**, 760 (2013).
25. **Y. Peysson, C. Ayache, B. Salce, S. Kunii, T. Kasuya.** J. Magn. Magn. Mater., **59**, 33 (1986).
26. **U. Dillner, E. Kessler, H.-G. Meyer.** J. Sens. Sens. Syst., **2**, 85 (2013).
27. **J.C. Mather.** Applied Optics, **21**, 1125 (1982).
28. **P.L. Richards.** J. Appl. Phys., **76**, 1 (1994).
29. **D.G. Johnson.** 1.14 – Thermal Sensors. S. Liang (Ed.), Comprehensive Remote Sensing, Elsevier, 376–410, 2018.
30. **U. Birkholz, R. Fettig, J. Rosenzweig.** Sensors and Actuators, **12**, 179 (1987).
31. **E.E. Wollman, V.B. Verma, A.D. Beyer, R.M. Briggs, B. Korzh, J.P. Allmaras, F. Marsili, A.E. Lita, R.P. Mirin, S.W. Nam, M.D. Shaw.** Optics Express, **25**, 26792 (2017).
32. **W.S.M. Werner, K. Glantschnig, C. Ambrosch-Draxl.** J. Phys Chem Ref. Data, **38**, 1013 (2009).

SIGNAL-TO-NOISE RATIO OF A THERMOELECTRIC SINGLE-PHOTON  
DETECTOR WITH DIFFERENT VALUES OF THE PHYSICAL  
PARAMETERS OF THE SENSOR MATERIAL

A.A. KUZANYAN, V.R. NIKOGHOSYAN, A.S. KUZANYAN, S.R. HARUTYUNYAN

The processes of heat propagation in a three-layered detection pixel of a thermoelectric single-photon detector, consisting of an absorber (W), a thermoelectric sensor ( $\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{B}_6$ ), and a heat sink (W) were studied using computer simulation. The absorption of UV photons with an energy of 7.1–124 eV has been studied. The simulation was based on the heat propagation equation from a limited volume. The temporal dependencies of the signal generated on the sensor were examined, and its power was determined. The equivalent power of Johnson and thermal noise was calculated. The signal-to-noise ratio was determined using different values of heat capacity, thermal conductivity, and the Seebeck coefficient of the sensor material. It was shown that the signal-to-noise ratio can be significantly greater than one. The obtained results reveal the prospects of using thermoelectric single-photon detectors as components of photonic integrated circuit.

Известия НАН Армении, Физика, т.58, №3, с.430–437 (2023)

УДК 621.396

DOI:10.54503/0002-3035-2023-58.3-430

## УВЕЛИЧЕНИЕ ПОЛОСЫ ПРОПУСКАНИЯ И УЛУЧШЕНИЕ ИЗОЛЯЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ МИНИАТЮРИЗИРОВАННОЙ ФАЗИРОВАННОЙ АНТЕННОЙ РЕШЕТКИ

А.Г. СТЕПАНЯН

Институт радиофизики и электроники НАН Армении, Аштарак, Армения

e-mail: araratstepanyan9@gmail.com

(Поступила в редакцию 26 мая 2023 г.)

Исследована фазированная антенная решетка с электрически малыми параметрами. Для уменьшения размеров антенны в качестве материала подложки использованы диэлектрические и магнитодиэлектрические материалы (МДМ) с высокой диэлектрической проницаемостью. Чтобы проанализировать влияние материала подложки на характеристики антенны, для диэлектрика и МДМ учитывался одинаковый показатель преломления. Сравнены основные параметры микрополосковых антенных решеток на основе диэлектрических подложек с высокой диэлектрической проницаемостью и МДМ. Результаты моделирования показывают, что использование МДМ приводит к улучшению полосы пропускания, изоляции между элементами и идеальному согласованию импеданса (коэффициент стоячей волны по напряжению (КСВН)  $< 1.1$  для центральной частоты) между материалом и свободным пространством в гораздо более широкой полосе пропускания.

### 1. Введение

В последние годы появился значительный интерес к разработке электрически малых антенн и антенных решеток, которые имеют согласованный импеданс, низкую добротность и высокую эффективность излучения. Нижняя граница добротности  $Q$  электрически малой антенны, определяется пределом Чу, который устанавливает теоретическое минимальное значение  $Q$ . Данное значение зависит от занимаемого сферического объема антенны, которое определяется значением  $ka$ , где  $k$  – волновое число  $2\pi/\lambda$  в свободном пространстве,  $a$  – радиус воображаемой сферы, описывающей максимальный размер антенны [1]. В прошлом было разработано несколько методов уменьшения размера антенны, но с ограниченным успехом.

В настоящее время в качестве подложек при изготовлении миниатюрных антенн обычно используются материалы с высокой диэлектрической проницаемостью и малыми потерями. Это снижение в основном связано с возбуждением поверхностных волн, накоплением энергии в виде электрического поля и с уменьшением диэлектрических потерь. Подложка с высокой диэлектрической проницаемостью может привести к трудностям согласования импеданса антенны

и узкой полосе пропускания [2, 3]. Из-за этих поверхностных волн проблемы ответвления в антенных решетках стали заметными, и, следовательно, в последние годы возникла необходимость значительно уменьшить взаимную связь между элементами антенной решетки [4].

В последнее время в конструировании антенн привлекли внимание магнитодиэлектрические материалы, поскольку данный материал может привести к уменьшению размеров без ухудшения характеристик антенной решетки [5].

## 2. Постановка задачи

Антенны с фазированной решеткой состоят из нескольких стационарных антенных элементов с когерентным питанием и использованием переменной фазы или управлением временной задержкой в каждом элементе для сканирования луча под заданными углами в пространстве [6]. Микрополосковая антenna (МА) – это популярная недорогая низкопрофильная антennaя структура, которая применяется в приложениях, требующих наличия широкой диаграммы направленности (ДН) с высоким отношением уровня главного лепестка ДН к заднему [7].

В настоящей работе рассматривается миниатюризация фазированной антенной решетки (ФАР) с микрополосковыми патч-элементами с коаксиальным питанием. На рис.1 показана структура ФАР, где  $L$  и  $W$  – размеры патча,  $x$  – точка коаксиального облучателя,  $d_1$  и  $d_2$  – межэлементные расстояния.

Импеданс решетки определяется выражением [6]:

$$Z_a = \frac{1}{2} \left( \frac{N}{d_1 d_2} \right) \times (Z_0 + jX), \quad (1)$$

где

$$Z_0 = \sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}} \left( \frac{1 - u_0^2}{\cos \theta} \right) \quad (2)$$

и

$$X = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}} \sum_m \sum_n \frac{u_m^2 - 1}{\sqrt{u_m^2 + v_n^2 - 1}}. \quad (3)$$

Здесь  $u_m = u_0 + m\lambda/d_1$  и  $v_n = v_0 + n\lambda/d_2$  – углы соответственно по осям  $x$  и  $y$ ,  $u_0$  – начальный угол, коэффициент  $N$  – константа пропорциональности и  $d_1$  и  $d_2$  – межэлементные расстояния.

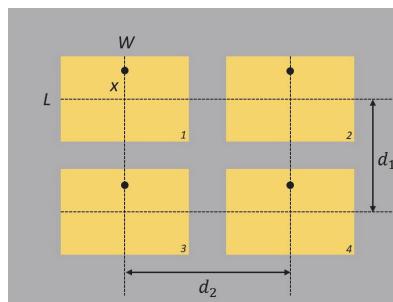


Рис.1. Структура планарной микрополосковой фазированной антенной решетки  $2 \times 2$ .

Антенны в решетке связаны друг с другом, так как они получают часть мощности, излучаемой соседними элементами. Это влияет на входной импеданс каждого элемента, который зависит от возбуждения антенной решетки [7–9]. Пренебрежение взаимной связью может иметь серьезные последствия, и особенно важно учитывать ее влияние при проектировании. Желательно, чтобы взаимная связь была как можно меньше [10]. В микрополосковых антенных решетках поверхностные волны усиливают связь между элементами. При достижении краев подложки происходит излучение поверхностных волн, и их излучение способствует нормальному излучению МА. Краевые поля от МА до плоскости заземления легко возбуждают моду поверхностной волны низшего порядка  $\text{TM}_0$ , которая не имеет низкочастотной отсечки. Диэлектрическая пластина любой толщины поддерживает этот режим. С увеличением толщины подложки или диэлектрической проницаемости возрастает и отношение мощностей поверхностных волн [7].

Полоса пропускания фазированной антенной решетки ограничена полосой пропускания микрополоскового элемента [4]. Полоса пропускания МА может быть рассчитана в зависимости от параметров подложки (высота  $h$ , диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_r$  и магнитная проницаемость  $\mu_r$ ) и длины волны  $\lambda_0$  в свободном пространстве согласно [7]:

$$BW = \frac{96 \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \frac{h}{\lambda_0}}{\sqrt{2}(4 + 17\sqrt{\epsilon_r \mu_r})}. \quad (4)$$

МА имеет длину примерно в половину длины волны в подложке [7–9]:

$$W = \frac{c}{2f\sqrt{\epsilon_r \mu_r}}. \quad (5)$$

Мода самого низкого порядка,  $\text{TM}_{10}$ , резонирует, когда эффективная длина антенны составляет половину длины волны.

$$L_{\text{eff}} = \frac{c}{2f\sqrt{\epsilon_{\text{eff}} \mu_{\text{eff}}}}. \quad (6)$$

Излучение происходит от окаймляющих полей. Эти поля расширяют эффективную разомкнутую цепь за пределы края. Расширение представляется в виде:

$$\Delta L = 0.412h \frac{\epsilon_{\text{eff}} \mu_{\text{eff}} + 0.3}{\epsilon_{\text{eff}} \mu_{\text{eff}} - 0.258} \times \frac{w/h + 0.262}{w/h + 0.813}, \quad (7)$$

где  $h$  – высота подложки,  $\epsilon_{\text{eff}}$  – эффективная диэлектрическая проницаемость.

Длина антенны рассчитывается по следующему уравнению:

$$L = L_{\text{eff}} - 2\Delta L. \quad (8)$$

Точка питания рассчитывается по формуле:

$$x = \frac{L}{\pi} \times \sin^{-1} \sqrt{\frac{R_i}{R_e}}, \quad (9)$$

где  $R_i$  – входное сопротивление,  $R_e = \frac{\eta \lambda_0}{\pi w [1 - (kh)^2 / 24]}$  – входное сопротивление

патч-антенны, питаемой с краю и  $\eta$  – эффективность излучения.

Как видно из уравнений (1) и (4), при использовании магнитодиэлектрической подложки и при почти равных значениях  $\epsilon_r$  и  $\mu_r$  можно ожидать улучшения свойств антенной решетки. Эффект добавления магнитного материала в диэлектрический уменьшает плотность поля, и среда становится менее емкостной. Таким образом, использование МДМ позволяет миниатюризировать antennную решетку, улучшить ее полосу пропускания, уменьшить взаимную связь между элементами и добиться идеального согласования импедансов между материалом и свободным пространством в гораздо более широком диапазоне частот [11, 12].

### 3. Результаты исследования

С целью минимизации размеров антенн как элементов микрополосковой ФАР на основе диэлектрика с высокой диэлектрической проницаемостью и МДМ на частоте 1 ГГц был проведен полноволновой численный анализ на основе FEM/MoM.

Для корректного сравнения параметров antennной решетки на основе диэлектрика высокой диэлектрической проницаемости с МА МДМ необходимо, чтобы для antennной решетки с МДМ  $\mu_r \epsilon_r$  был равен диэлектрической проницаемости выбранного материала с высокой диэлектрической проницаемостью  $\mu_r \epsilon_r = \epsilon_{r1}$ . В качестве подложки с высокой диэлектрической проницаемостью выбран диэлектрик с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_r = 25$  и потерями  $\tan\delta = 0.002$ .

Для анализа влияния отношения  $\mu/\epsilon$  на производительность antennной решетки рассматриваются два случая:  $\epsilon_r = \mu_r = 5$ ; и  $\epsilon_r = 3.57$ ,  $\mu_r = 7$ . Размеры МА рассчитываются по уравнениям (5)–(9), высота подложки  $h = 1.52$  мм; размер патч антennы  $W = 40.1$  мм,  $L = 28.9$  мм, расстояние точки питания от центра  $x = 6$  мм (диэлектрик) и  $x = 8$  мм (магнитодиэлектрик). Межэлементные расстояния рассчитываются при моделировании с учетом оптимального значения связи и уровня бокового лепестка. В наблюдаемых случаях  $d_1 = 1.5\lambda = 46.9$  мм и  $d_2 = 1.2\lambda = 37.5$  мм. Размеры подложки:  $L_s = 96.9$  мм и  $W_s = 117.4$  мм. Коэффициент

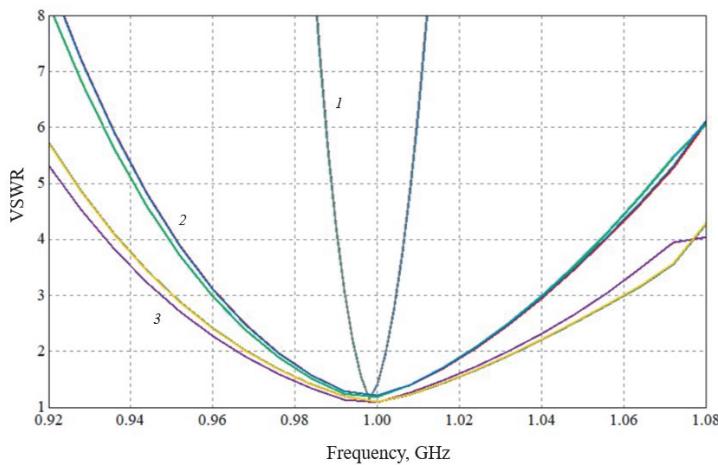


Рис.2. КСВН ФАР (VSWR – voltage standing wave ratio) в случае различных подложек (1 –  $\epsilon_r = 25$ ; 2 –  $\epsilon_r = 5$ ; 3 –  $\epsilon_r = 3.57$ ,  $\mu_r = 7$ ).

стоячей волны напряжения (KCBH) антенной решетки на основе диэлектрика с высокой диэлектрической проницаемостью на частоте 994.57–1002 МГц менее 2 (KCBH < 2), BW = 7 МГц, относительная ширина полосы  $\delta = 0.7\%$  (см. рис.2). В случае подложки  $\epsilon_r = \mu_r = 5$  абсолютная ширина полосы решетки – BW = 44.8 МГц, относительная ширина полосы  $\delta = 4.48\%$ . С увеличением проницаемости ( $\epsilon_r = 3.57$ ,  $\mu_r = 7$ ) полоса пропускания увеличивается, достигая BW = 62.3 МГц и  $\delta = 6.23\%$  (рис.2).

Из рис.3 видно, что соответствующие диаграммы направленности в плоскости  $\theta$  и плоскости  $\phi$  антенных решеток с высокой диэлектрической проницаемостью на диэлектрической и магнитодиэлектрической основе, соответственно, существенно не изменяются. Ширина диаграммы направленности в плоскости  $\theta$  на частоте 1 ГГц:  $2\theta_{0.5} = 96\text{--}100^\circ$  и в плоскости  $\phi$ :  $2\phi_{0.5} = 102\text{--}103^\circ$ . Коэффициент усиления антенной решетки на частоте 1 ГГц примерно одинаков для рассматриваемых материалов и составляет 5.9 дБ.

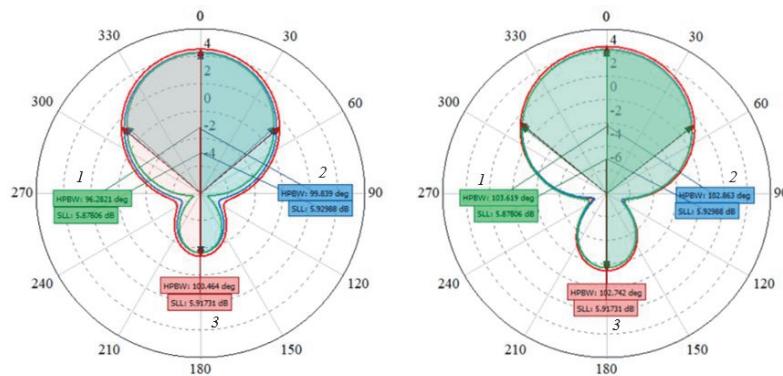


Рис.3. Диаграмма направленности фазированной антенной решетки на частоте 1 ГГц для различных подложек в плоскостях (a)  $\theta$  и (b)  $\phi$  (1 –  $\epsilon_r = 25$ ; 2 –  $\epsilon_r = \mu_r = 5$ ; 3 –  $\epsilon_r = 3.57$ ,  $\mu_r = 7$ ).

Полоса пропускания антенной решетки сравнима с отношением  $\mu/\epsilon$  (рис.4). С точки зрения полосы пропускания наихудшим случаем является диэлектрик с

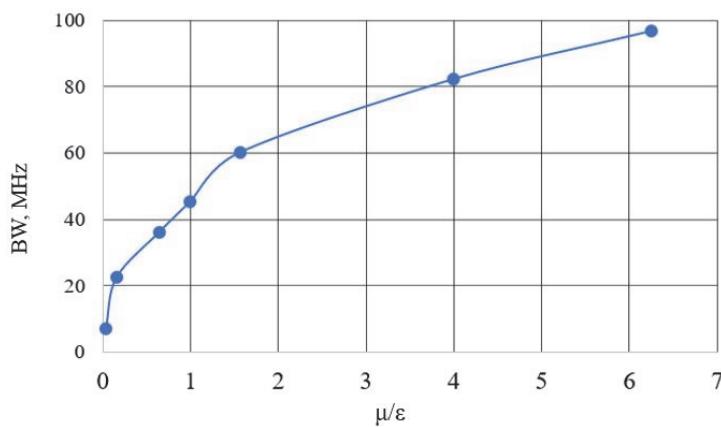


Рис.4. Зависимость полосы пропускания антенной решетки для различных подложек с различными значениями  $\mu/\epsilon$ .

высокой диэлектрической проницаемостью без магнитной составляющей ( $BW = 7$  МГц), а наилучшей точкой в нашем случае является  $\mu/\epsilon = 6.25$ , где  $BW = 96$  МГц. Из графика видно (рис.3), что он близок к функции квадратного корня, тем самым подтверждая теоретическую формулу (7).

Распределения поверхностных токов показаны на рис.5 для разных подложек. Как показано, увеличение диэлектрической проницаемости приводит к появлению сильно ограниченного поля вокруг подложки, что приводит к узкой полосе пропускания. Наоборот, увеличение магнитной проницаемости влечет за собой уменьшение поверхностного тока (рис.5b–c). В приложениях с фазированными решетками текущее разреженное распределение приводит к улучшению пропускной способности и лучшей изоляции между элементами.

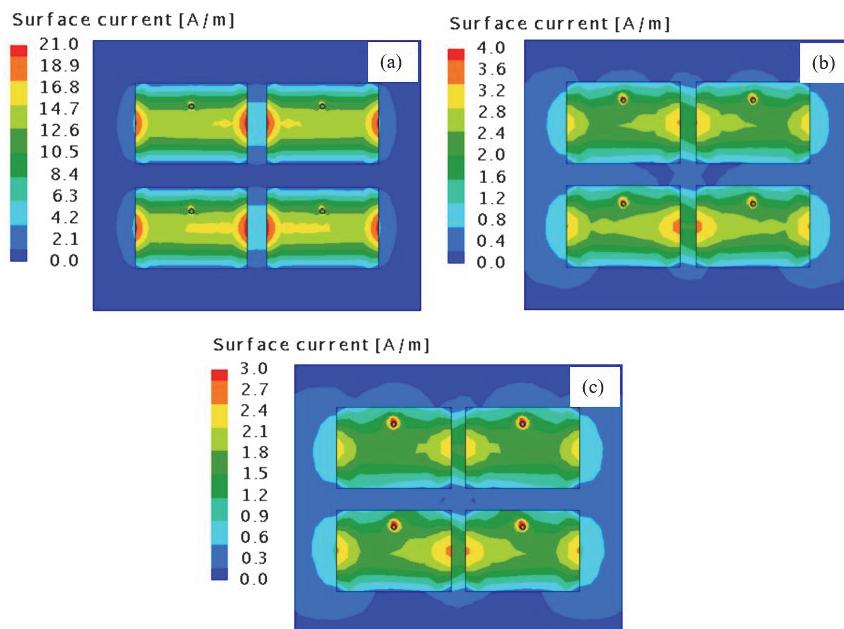


Рис.5. Распределение поверхностного тока антенны для различных подложек: (а)  $\epsilon_r = 25$ ; (б)  $\epsilon_r = \mu_r = 5$ ; (с)  $\epsilon_r = 3.57$ ,  $\mu_r = 7$ .

Взаимная связь между элементами показана на рис.6. Измерение выполняется путем подключения одного элемента, подключения нагрузки 50 Ом к остальным элементам и производится расчет S параметров. Развязка между 1–2 антеннами ниже ( $S_{21}$ ), чем между 1–3 антеннами ( $S_{31}$ ), так как поверхностная плотность электрического тока неоднородна и сильнее между 1–2 антennами. Разница между  $S_{21}$  и  $S_{31}$  составляет около 12 дБ. Это явление позволяет уменьшить расстояние между 1–3 и 2–4 антеннами, чтобы получить меньшую антеннную решетку. Связь между 1 и 4 элементом зависит от связи между 1–2, 1–3, 3–4 и 2–4 элементом ( $S_{31} \sim S_{21} + S_{31} + S_{34} + S_{24}$ ). Хорошо видно, что взаимная связь уменьшается с увеличением отношения  $\mu/\epsilon$ . Изоляция улучшена более чем на 6 дБ при использовании магнитодиэлектрического материала при  $\mu/\epsilon = 6.25$ .

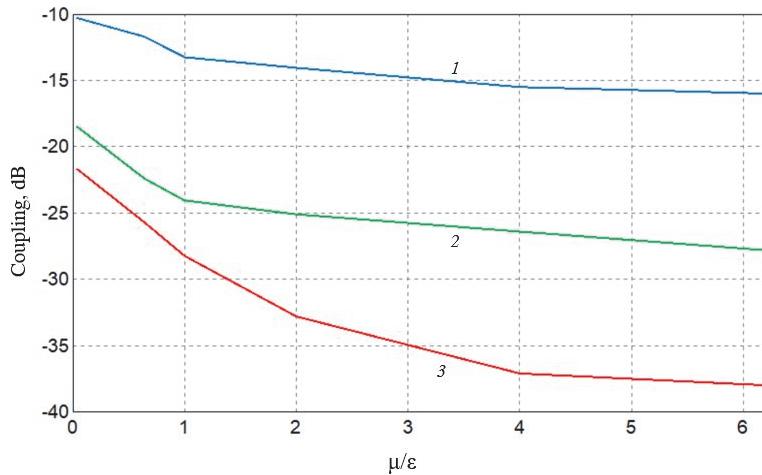


Рис.6. Зависимость связи элементов антенной решетки от параметра  $\mu/\epsilon$  (1 –  $S_{21}$ ; 2 –  $S_{31}$ ; 3 –  $S_{41}$ ).

#### 4. Заключение

Микрополосковая фазированная антенная решетка была исследована на основе диэлектрика с высокой диэлектрической проницаемостью и магнетодиэлектрика, которые позволяют получить электрически малую решетку. Антенные решетки с четырьмя элементами были исследованы и спроектированы на частоте 1 ГГц с различными подложками. Размеры матрицы составляют  $L_s = 96.9$  мм и  $W_s = 117.4$  мм при показателе преломления  $n = 5$ . Однако МДМ уменьшает размер антennы на тот же коэффициент, что и диэлектрический материал с высокой диэлектрической проницаемостью, используя умеренно-невысокие значения  $\epsilon_r$  и  $\mu_r$ . Добротность антennы изменяется в зависимости от диэлектрической и магнитной проницаемости подложки. При использовании диэлектрических материалов с высокой диэлектрической проницаемостью существование сильно ограниченного поля вокруг подложки приводит к узкой полосе пропускания ( $\delta = 0.7\%$ ) и низкой изоляции между элементами решетки. В антennах на основе МДМ сильное ограничение поля уменьшается и среда становится гораздо менее емкостной. Таким образом, использование МДМ приводит к миниатюризации антенной решетки, улучшению полосы пропускания и изоляции между элементами, идеальному согласованию импеданса между материалом и свободным пространством в гораздо более широкой полосе пропускания. В результате с помощью МДМ достигается электрически малая антенная решетка с более широкой полосой пропускания и высокой изоляцией при  $\epsilon_r > \mu_r$  ( $\delta = 9.6\%$ ,  $S_{21} = -16$  дБ,  $S_{31} = -27$  дБ,  $S_{41} = -38$  дБ).

Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета по науке РА в рамках научного проекта 20APP–1C009 и 22AA–2B014.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. S.R. Best. IEEE Antennas & Propagation Magazine, **57**, 38 (2015).
2. K. Han, M. Swaminathan, R. Pulugurtha, H. Sharma, R. Tummala, V. Nair. The 8th European Conference on Antennas and Propagation (EuCAP 2014), 397–401 (2014).

3. **F. Ferrero, A. Chevalier, J.M. Ribero.** IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters, **10**, 951 (2011).
4. **O. Sokunbi, H. Attia.** Microwave and Optical Technology Letters, **62**, 1628 (2019).
5. **A. Buerkle, K. Sarabandi.** 2005 IEEE Antennas and Propagation Society International Symposium, 2005.
6. **R.J. Mailloux.** Phased Array Antenna Handbook. Norwood, Artech House, 2018.
7. **T.A. Milligan.** Modern Antenna Design. New Jersey, John Wiley & Sons, 2005.
8. **J.R. James, P.S. Hall.** Handbook of Microstrip Antennas. London, Peter Peregrinus Ltd., 1989.
9. **L. Huitema.** Progress on Compact Antennas. London, Published by AvE4EvA, 2014.
10. **S.B. Trevor.** Fundamentals of Aperture Antennas and Arrays. Chichester, John Wiley & Sons, 2016.
11. **A. Stepanyan, H. Haroyan, A. Hakhoumian.** J. Telecomm. and Inform. Technology, **2**, 98 (2022).
12. **A. Stepanyan, H. Haroyan, A. Hakhoumian.** International Conference on Microwave & THz Technologies, Wireless Communications and OptoElectronics (IRPhE 2022), 2022, DOI: 10.1049/icp.2022.2784.

ԶԱՓԱՓՈՔՐԱՑՎԱԾ ՓՈՒԱՎՈՐՎԱԾ ԱՆՏԵՆԱՅԻՆ ՑԱՆՑՈՒՄ ՏԱՐՐԵՐԻ  
ՀԱՃԱԽԱՅԻՆ ՇԵՐՏԻ ԼԱՅՆԱՑՈՒՄ ԵՎ ՄԵԿՈՒՍԱՑՄԱՆ ԲԱՐԵԼԱՎՈՒՄ

#### Ա.Հ. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են էլեկտրականապես փոքր փուլային անտենային ցանցերը: Անտենայի չափը փոքրացնելու համար որպես տակրիր կիրառվել են բարձր թափանցելիությամբ դիէլեկտրիկական և մագնիսակելեկտրական նյութեր: Նյութի բնութագրերի ազդեցությունն անտենայի վրա վերլուծելու նպատակով՝ դիէլեկտրիկի և մագնիսադիէլեկտրիկի համար դիտարկվում է միևնույն բեկման ցուցիչը: Համեմատվել են բարձր թափանցելիությամբ դիէլեկտրիկի և մագնիսադիէլեկտրիկի հիման վրա միկրոշերտավոր անտենայի հիմնական բնութագրերը: Սողելավորման արդյունքները ցույց են տալիս, որ մագնիսադիէլեկտրիկի օգտագործումը հանգեցնում է տարրերի միջև թողունակության և մեկուսացման բարելավմանը, դիմադրության համաձայնեցում (լարման կանգուն ալիքի գործակցի (ԼԿԱԳ)  $<1.1$  կենտրոնական հաճախականության համար) նյութի և ազատ տարածության միջև շատ ավելի լայն թողունակությամբ:

#### BANDWIDTH INCREASE AND ISOLATION IMPROVEMENT OF ELEMENTS IN MINIATURIZED PHASED ANTENNA ARRAY

A.H. STEPANYAN

In this paper the electrically small phased antenna array is investigated. High permittivity dielectric and magnetodielectric materials (MDM) are used for antenna array substrate in order to miniaturize antenna size. So as to analyze material parameter influence on antenna performance, same refractive index is considered for dielectric and MDM. The basic parameters of high permittivity based, and MDM based microstrip patch antenna arrays are compared. The simulation results shows that the usage of MDM brings to the improvement in bandwidth and isolation between elements, perfect impedance matching (voltage standing wave ratio (VSWR)  $<1.1$  for center frequency) between material and free space over a much wider bandwidth.