

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ ИЗВЕСТИЯ

ՖԻԶԻԿԱ ФИЗИКА

ՀԱՏՈՐ ТОМ

59

№ 3

ՀՀ ԳԱԱ "ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆ" ՀՐԱՏԱՐԱԿՉՈՒԹՅՈՒՆ

ИЗДАТЕЛЬСТВО "ГИТУТЮН" НАН РА

ԵՐԵՎԱՆ

ЕРЕВАН

2024

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

#### РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

А.А. Ахумян, Э.М. Казарян, Р.Б. Костанян, Х.В. Неркарян, Е.Ш. Мамасаклисов,  
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 ԿՈՒԵՊԻՍ

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. Մամասախլիսով, Ա.Օ. Մելիքյան, Ա.Հ. Մկրտչյան, Դ.Գ. Սարգսյան,  
Հ.Ա. Սարգսյան, Ա.Ա. Սահարյան, Գ. Պիխլեր (Խորվաթիա), Ս.Գ. Կազարյան  
(Մեծ Բրիտանիա), Դ.Վ. Ռոշչուպկին (Ռուսաստան), Մ. Աուզինշ (Լատվիա),  
Դ. Բուդկեր (Գերմանիա, ԱՄՆ), Տ.Ա. Վարտանյան (Ռուսաստան)

#### EDITORIAL BOARD

Karen M. Gambaryan, 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

# ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Ա.Դ. Սարգսյան, Դ.Հ. Սարկիսյան.</b> Բարձր ինտենսիվությամբ լազերային ճառագայթման սելեկտիվ անդրադարձման առանձնահատկությունները նանոբջջի կիրառությամբ .....                                                                                                                                                                                     | 263 |
| <b>Ա. Կուտուզյան, Մ. Սուքիասյան, Ար. Կիրակոսյան, Վ. Ավետիսյան.</b> Ժամանակային մոլթ սոլիտոնների ինքնաձևավորումը օպտիկական միամոդ մանրաթելում .....                                                                                                                                                                                             | 270 |
| <b>K. Singh, K. Walia.</b> Second Harmonic Generation of High Power Cosh-Gaussian Beam in Thermal Quantum Plasma: Effect of Relativistic and Ponderomotive Nonlinearity .....                                                                                                                                                                  | 278 |
| <b>K. Singh, K. Walia.</b> Impact of High-Power Cosh-Gaussian Beam on Second Harmonic Generation in Collisionless Magnetoplasma .....                                                                                                                                                                                                          | 281 |
| <b>Ա.Ա. Ավետիսյան, Ա.Պ. Զոթյան, Կ. Մուկոպուկոս.</b> Ջրածնաման խառնուկային վիճակներ լեզիրացված երկշերտ գրաֆենում: արդյունքներ տարբեր փորձնական ֆունկցիաների համար .....                                                                                                                                                                         | 284 |
| <b>Ա.Պ. Զոթյան, Գ.Պ. Զոթյան, Ա.Ա. Ավետիսյան.</b> Միաշերտ գրաֆենում՝ ծանծաղ խառնուկի ցածր վիճակների կոհերենտ հսկողությունը փուլային մոդուլացված լազերային իմպուլսներով .....                                                                                                                                                                    | 293 |
| <b>Ժ.Ա. Աղամյան.</b> Քվանտային խճճվածությունը չպահպանվող մագնիսացվածությամբ խառը սպինային տրիմերում ( $1/2, 1/2, 1$ ) վերջավոր ջերմաստիճաններում .....                                                                                                                                                                                         | 303 |
| <b>Ա. Ասատրյան, Ա. Մովսիսյան, Լ. Վարդանյան, Ս. Հայրապետյան, Ա. Կիրակոսյան.</b> Քվազիմիաչափ ֆրյուիդյան պոլարոնի բնութագրերը ZnO նանոլարներում արտաքին դաշտերում .....                                                                                                                                                                           | 315 |
| <b>Լ.Ն. Գրիգորյան, Պ.Գ. Պետրոսյան.</b> Պեռլիտի հիմքի վրա ապակեկերամիկայից և TiO <sub>2</sub> -ից բաղկացած կոմպոզիտ նյութի ստացում և դիէլեկտրիկ հատկությունների ուսումնասիրություն .....                                                                                                                                                        | 324 |
| <b>Մ.Լ. Սարգսյան, Ռ.Ս. Հակոբյան.</b> Թափանցիկ փայտի անիզոտրոպ մեխանիկական հատկությունները .....                                                                                                                                                                                                                                                | 332 |
| <b>Ն.Ռ. Աղամյան, Ի.Ա. Ղամբարյան, Հ.Տ. Գյուլասարյան, Է.Ա. Կաֆադարյան, Մ.Ն. Ներսիսյան, Գ.Ն. Չիլինգարյան, Ա.Ս. Սաակով, Տ.Ս. Ազատյան, Ա.Ա. Սարգսյան, Վ.Վ. Բաղդասարյան.</b> Գամմա ալիքներով ճառագայթահարված բնական և արհեստական ապակիների ճառագայթման և կլանման հատկությունների ուսումնասիրություն .....                                            | 342 |
| <b>Է.Ռ. Առաքելովա, Ս.Լ. Գրիգորյան, Ս.Գ. Աղբալյան, Ա.Մ. Խաչատրյան, Ա.Բ. Միրզոյան, Լ.Ն. Մալխեճեկո, Ա.Ս. Ցոկոլակյան.</b> Մենյակային ջերմաստիճանում ապակե տակդիրների վրա DC-մագնետրոնային ձևավորմամբ ստացված <i>n</i> - և <i>p</i> -տիպի հաղորդականությամբ ZnO/Ag/Fe բարակ թաղանթների կառուցվածքային, էլեկտրաֆիզիկական օպտիկական բնութագրերը ..... | 355 |
| <b>Ա.Ա. Կուզանյան, Վ.Ռ. Նիկողոսյան, Լ.Գ. Միքայել, Ա.Ս. Կուզանյան.</b> Միաֆոտոն դետեկտորի W/La <sub>0.99</sub> Ce <sub>0.01</sub> B <sub>6</sub> /Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ջերմաէլեկտրական տվիչում ջերմության տարածման պրոցեսների առանձնահատկությունները .....                                                                         | 366 |
| <b>Վ.Վ. Սարգսյան, Ս.Ն.Նորեյան, Կ.Գ.Թրունի, Յու.Ս. Չերեպեննիկով, Մ.Հ. Մեսրոպյան, Ա.Ե. Մովսիսյան, Վ.Ն. Աղաբեկյան, Ա.Ս. Մամյան, Վ.Ռ. Քոչարյան.</b> Ջերմային գրադիենտի առկայության պայմաններում դիֆրակցիոն կալանումը կվարքի միաբյուրեղում .....                                                                                                    | 377 |
| <b>Լ.Վ. Լևոնյան, Հ.Ս. Մանուկյան.</b> Ռենտգենյան փուլային ցայտունությունը գերցանցում ջերմաստիճանային գրադիենտի առկայությամբ .....                                                                                                                                                                                                               | 384 |
| <b>Տ.Հ. Էյրամջյան, Թ.Ս. Մնացականյան.</b> Սեպաձև հայելային թիթեղով և կոշտ հիմքերով ռենտգենյան LLL տիպի ինտերֆերաչափների փորձարարական և տեսական հետազոտություններ .....                                                                                                                                                                          | 391 |
| <b>Գ.Վ. Անանյան, Ե.Բ. Դալյան, Ս.Գ. Հարությունյան, Ռ.Ս. Ղազարյան, Ն.Հ. Կարապետյան.</b> Ցածր ինտենսիվության միլիմետրանոց էլեկտրամագնիսական ալիքներով ճառագայթված ԴՆԹ-ի հետ փոքր մոլեկուլների կապման թերմոդինամիկական պարամետրերը .....                                                                                                           | 398 |

## CONTENTS

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>A.D. Sargsyan, D.H. Sarkisyan.</b> Features of Selective Reflection of High Intensity Laser Radiation using Rubidium Nanocell .....                                                                                                                                                                             | 263 |
| <b>A. Kutuzyan, M. Sukiasyan, Ar. Kirakosyan, V. Avetisyan.</b> Self-Formation of Temporal Dark Solitons in a Single-Mode Optical Fiber .....                                                                                                                                                                      | 270 |
| <b>K. Singh, K. Walia.</b> Second Harmonic Generation of High Power Cosh-Gaussian Beam in Thermal Quantum Plasma: Effect of Relativistic and Ponderomotive Nonlinearity .....                                                                                                                                      | 278 |
| <b>K. Singh, K. Walia.</b> Impact of High-Power Cosh-Gaussian Beam on Second Harmonic Generation in Collisionless Magnetoplasma.....                                                                                                                                                                               | 281 |
| <b>A.A. Avetisyan, A.P. Djotyan, K. Mouloupoulos.</b> Hydrogen-Like Impurity States in Doped Bilayer Graphene: Results for Different Trial Functions .....                                                                                                                                                         | 284 |
| <b>A.P. Djotyan, G.P. Djotyan, A.A. Avetisyan.</b> Coherent Control of Lowest States of a Shallow Impurity in Graphene Monolayer by Phase Modulated Laser Pulses .....                                                                                                                                             | 293 |
| <b>Zh.A. Adamyan.</b> Quantum Entanglement in a Mixed Spin Trimer (1/2,1/2,1) with Non-Conserved Magnetization at Finite Temperatures.....                                                                                                                                                                         | 303 |
| <b>A. Asatryan, A. Movsisyan, L. Vardanyan, S. Hayrapetyan, A. Kirakosyan.</b> Quasi-One-Dimensional Fröhlich Polaron Characteristics in ZnO Nanowires under the External Fields .....                                                                                                                             | 315 |
| <b>L.N. Grigoryan, P.G. Petrosyan.</b> Synthesis and Study of Dielectric Properties of Composite Material Consisting of Glass Ceramics Based on Pearlite and TiO <sub>2</sub> . .....                                                                                                                              | 324 |
| <b>M.L. Sargsyan, R.S. Hakobyan.</b> Anisotropic Mechanical Properties of Transparent Wood.....                                                                                                                                                                                                                    | 332 |
| <b>N.R. Aghamalyan, I.A. Ghambaryan, H.T. Gyulasaryan, E.A. Kafadaryan, M.N. Nersisyan, G.N. Chilingaryan, A.S. Saakov, A.A. Sargsyan, T.S. Azatyan, V.V. Baghrmryan.</b> Study of Emission and Absorption Properties of Natural and Artificial Glasses Exposed by Gamma Irradiation .....                         | 342 |
| <b>E.R. Arakelova, S.L. Grigoryan, S.G. Aghbalyan, A.B. Mirzoian, S.L Savchenko, A.M. Khachatryan, A.S. Tsokolakyan.</b> Structural, Electrophysical, and Optical Characteristics of ZnO/Ag/Fe Thin Films of <i>n</i> - and <i>p</i> -Type Conductivity, Obtained by DC-Magnetron Method at Room Temperature ..... | 355 |
| <b>A.A. Kuzanyan, V.R. Nikoghosyan, L.G. Mheryan, A.S. Kuzanyan.</b> Some Features of Heat Propagation in the W/La <sub>0.99</sub> Ce <sub>0.01</sub> B <sub>6</sub> /Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Thermoelectric Sensor of Single-Photon Detectors .....                                                     | 366 |
| <b>V.V. Margaryan, S.N. Noreyan, K.G. Trouni, Yu.M. Cherepennikov, M.H. Mesropyan, A.E. Movsisyan, V.N. Aghabekyan, A.M. Mamyan, V.R. Kocharyan.</b> Diffraction Absorption in a Quartz Single Crystal in the Presence of a Temperature Gradient .....                                                             | 377 |
| <b>L.V. Levonyan, H.M. Manukyan.</b> X-Ray Phase Contrast in a Superlattice in the Presence of a Temperature Gradient .....                                                                                                                                                                                        | 384 |
| <b>T.H. Eyramjyan, T.S. Mnatsakanyan.</b> Experimental Investigation of X-Ray LLL Interferometers with a Wedge-Shaped Mirror Block and with the Hard Bases .....                                                                                                                                                   | 391 |
| <b>G.V. Ananyan, Y.B. Dalyan, S.G. Haroutiunian, R.S. Ghazaryan, N.H. Karapetyan.</b> Binding Parameters of CuTAlIPyP4 and CoTAlIPyP4 Porphyrins to DNA using Adsorption Isotherms .....                                                                                                                           | 398 |

## СОДЕРЖАНИЕ

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>А.Д. Саргсян, Д.Г. Саркисян.</b> Особенности селективного отражения лазерного излучения высокой интенсивности с использованием рубидиевой наночастицы...                                                                                                                                                    | 263 |
| <b>А. Кутузян, М. Сукиасян, Ар. Киракосян, В. Аветисян.</b> Самоформирование временных темных солитонов в одномодовом оптическом волокне.....                                                                                                                                                                  | 270 |
| <b>K. Singh, K. Walia.</b> Second Harmonic Generation of High Power Cosh-Gaussian Beam in Thermal Quantum Plasma: Effect of Relativistic and Ponderomotive Nonlinearity .....                                                                                                                                  | 278 |
| <b>K. Singh, K. Walia.</b> Impact of High-Power Cosh-Gaussian Beam on Second Harmonic Generation in Collisionless Magnetoplasma .....                                                                                                                                                                          | 281 |
| <b>А.А. Аветисян, К. Мулопулос, А.П. Джотян.</b> Водородоподобные примесные состояния в легированном двухслойном графене: результаты для различных пробных функций.                                                                                                                                            | 284 |
| <b>А.П. Джотян, Г.П. Джотян, А.А. Аветисян.</b> Когерентный контроль наинизших уровней мелкой примеси в монослойном графене с помощью модулированных по фазе лазерных импульсов .....                                                                                                                          | 293 |
| <b>Ж.А. Адамян.</b> Квантовая запутанность в смешанном спиновом тримере (1/2, 1/2, 1) с несохраняющейся намагниченностью при конечных температурах .....                                                                                                                                                       | 303 |
| <b>А. Асатрян, А. Мовсисян, Л. Варданын, С. Айрапетян, А. Киракосян.</b> Характеристики квазидномерного фрёлиховского полярона в нанопроволоках ZnO во внешних полях.....                                                                                                                                      | 315 |
| <b>Л.Н. Григорян, П.Г. Петросян.</b> Синтез и исследование диэлектрических свойств композитного материала, состоящего из стеклокерамики на основе перлита и TiO <sub>2</sub>                                                                                                                                   | 324 |
| <b>М.Л. Саргсян, Р.С. Акопян.</b> Анизотропные механические свойства прозрачной древесины.....                                                                                                                                                                                                                 | 332 |
| <b>Н.Р. Агамалян, И.А. Гамбарян, А.Т. Гюласарян, Е.А. Кафадарян, М.Н. Нерсисян, Г.Н. Чилингарян, А.С. Сааков, А.А. Саргсян, Т.С. Азатян, В.В. Баграмян.</b> Исследование излучательных и абсорбционных свойств натуральных и синтетических стекол, подвергнутых гамма-облучению.....                           | 342 |
| <b>Э.Р. Аракелова, С.Л. Григорян, С.Г. Агбалин, А.Б. Мирзоян, Л.М. Савченко, А.М. Хачатрян, А.С. Цоколакян.</b> Структурные, электрофизические и оптические характеристики тонких пленок ZnO/Ag/Fe <i>n</i> - и <i>p</i> -типа проводимости, полученных ДС-магнетронным методом при комнатной температуре..... | 355 |
| <b>А.А. Кузанын, В.Р. Никогосян, Л.Г. Мгерян, А.С. Кузанын.</b> Некоторые особенности распространения тепла в W/La <sub>0.99</sub> Ce <sub>0.01</sub> B <sub>6</sub> /Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> термоэлектрическом датчике однофотонных детекторов .....                                               | 366 |
| <b>В.В. Маргарян, С.Н. Нореян, К.Г. Труни, Ю.М. Черепенников, М. Месропян, А.Е. Мовсисян, В.Н. Агабекян, А.М. Мамян, В.Р. Кочарян.</b> Дифракционное поглощение в монокристалле кварца при наличии температурного градиента ....                                                                               | 377 |
| <b>Л.В. Левонян, А.М. Манукян.</b> Рентгеновский фазовый контраст в сверхрешетке при наличии температурного градиента.....                                                                                                                                                                                     | 384 |
| <b>Т.О. Эйрамджян, Т.С. Мнацаканян.</b> Экспериментальное исследование рентгеновских LLL интерферометров с клиновидным зеркальным блоком и с жесткими основаниями.....                                                                                                                                         | 391 |
| <b>Г.В. Ананян, Н.Г. Карапетян, Е.Б. Далян, Р.С. Казарян, С.Г. Арутюнян.</b> Параметры связывания CuTAlPPyP4 и CoTAlPPyP4 порфиринов с ДНК по изотермам адсорбции.....                                                                                                                                         | 398 |

## ОСОБЕННОСТИ СЕЛЕКТИВНОГО ОТРАЖЕНИЯ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЙ ИНТЕНСИВНОСТИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РУБИДИЕВОЙ НАНОЯЧЕЙКИ

А.Д. САРГСЯН\*, Д.Г. САРКИСЯН

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

\*e-mail: sarmeno@mail.ru

(Поступила в редакцию 3 сентября 2024 г.)

Исследован эффект селективного отражения (SR) лазерного излучения от границы паров атомов  $^{87}\text{Rb}$   $D_2$ -линии и диэлектрического окна при использовании наноячейки с толщиной столба паров  $\sim 300$  нм. Продemonстрировано формирование SR, имеющего спектральную ширину 25 МГц и расположенного на атомном переходе. Это – рекордное сужение доплеровской ширины 670 МГц в 27 раз при использовании однопроходной геометрии. Сигнал SR достигает нескольких процентов от интенсивности его формирующего излучения, и линейная зависимость амплитуды SR сохраняется вплоть до  $100 \text{ мВт/см}^2$ , что почти на два порядка больше интенсивности насыщения оптических процессов при использовании ячеек с парами атомов сантиметровой длины. Такая большая величина интенсивности насыщения достигается благодаря использованию наноячейки.

### 1. Введение

Эффекту селективного отражения лазерного излучения от границы паров атомов щелочных металлов и диэлектрического окна спектроскопических ячеек толщиной 1–10 см посвящено немало работ, в частности, [1–3]. В англоязычной литературе процесс называют <<selective reflection>> (SR). Теория SR для ячейки с парами атомов сантиметровой длины приведена в работе [4]. В работе [5] показаны особенности процесса SR при больших давлениях паров атомов металла. В работе [6] приведены особенности селективного отражения от молекулярных паров  $\text{Rb}_2$ , заключенных в высокотемпературную оптическую ячейку сантиметровой длины (для получения паров  $\text{Rb}_2$  необходима высокая температура). Из приведенных результатов работы [7] следует, что ридберговские атомы могут также быть успешно использованы для практических приложений процесса SR.

Для качественного пояснения процесса SR приведем простые выражения. Для нашего случая коэффициент френелевского отражения [8] имеет вид  $R_{\text{SR}} = [(n_{\text{W}} - n_{\text{A}})/(n_{\text{W}} + n_{\text{A}})]^2$ , где  $n_{\text{W}}$  – показатель преломления окна ячейки с парами атомов (для технического сапфира  $n = 1.76$  на длине волны  $\lambda = 780$  нм),  $n_{\text{A}}$  – показатель преломления паров атомов вблизи перехода  $D_2$ -линии атомов Rb, который кратко можно записать [9] как:

$$n_{\text{A}} = 1 + (2\pi N_{\text{A}} \times d_{12}^2) / (\hbar (\omega_{\text{A}} - \omega_{\text{L}}) + \Gamma), \quad (1)$$

где  $N_{\text{A}}$  – плотность атомов Rb,  $d_{12}$  – матричный элемент дипольного момента, в

нашем случае перехода  $5S_{1/2} \rightarrow 5P_{3/2}$  [10] (фактически указывает на интенсивность атомного перехода на частоте  $\omega_A$ ),  $\Gamma$  – суммарная ширина радиационной и доплеровской ширин, которые равны 6 и 500 МГц, соответственно,  $\omega_L$  – частота лазера, которая перестраивается вблизи  $\omega_A$ . Когда частота лазера далека от атомного перехода, то есть  $|\omega_A - \omega_L| \gg \Gamma$ ,  $n_A \approx 1$ , то имеет место обычное отражение (не селективное) от границы окно ячейки–вакуум. Суб-доплеровский спектр SR формируется вблизи атомной частоты  $|\omega_A - \omega_L| < \Gamma$  и имеет дисперсионную форму, так как в случае  $\omega_A - \omega_L > 0$  или  $\omega_A - \omega_L < 0$  в формуле (1) для  $n_A$  к единице добавляется или вычитывается величина  $\Delta n$ , которая зависит от  $N$ . В этом случае имеем селективное по частоте (вблизи частоты атомного перехода) SR отражение.

Применение оптических ячеек нанометровой толщины (30–1000 нм), заполненных парами атомов щелочных металлов <<наноячейки>>, оказалось очень перспективным для процесса SR [11]. В первую очередь, это было обусловлено возможностью формирования более узких (~50 МГц) спектров SR, чем в случае использования ячеек сантиметровой длины, что обусловило их успешное практическое применение. В частности, в работе [12] SR использовалось для изучения взаимодействия атома щелочного металла с диэлектрическим окном наноячейки для измерения ван-дер-ваальсового взаимодействия, которое проявляется в виде <<красного>> (уменьшение частоты) сдвига частоты атомного перехода при расстояниях менее 100 нм атома Cs или Rb от окна. Особо отметим работу [13], в которой, используя наноячейку с толщиной столба паров ~100 нм и процесс SR, дистанционно регистрировалось расщепление атомных переходов Rb на 10 компонент в сильных магнитных полях ~3 кГс. Малая спектральная ширина SR позволила полностью разрешить и идентифицировать все 10 компонент и выявить режим Пашена–Бака на сверхтонкой структуре атомов Rb. Применение наноячейки для исследования поведения атомных переходов в сильных магнитных полях имеет следующее преимущество: постоянные сильные магниты создают поля в несколько кГс вблизи магнита, однако формируют неоднородные поля с градиентом ~100 Гс/мм, что затрудняет применение ячеек сантиметровой длины. Заметим, что в столбе паров атомов с толщиной ~100 нм магнитное поле можно считать практически однородным.

В отмеченных выше работах с применением наноячейки использовалось лазерное излучение малой мощности ~0.1 мВт, чтобы получить узкий SR спектр. В настоящей работе впервые исследовано поведение сигнала SR при больших интенсивностях лазерного излучения. Простота реализации и хорошие параметры делают SR удобным инструментом для лазерной атомной спектроскопии. Отмечены применения SR.

## 2. Эксперимент

Экспериментальная схема достаточно проста: используется излучение непрерывного диодного лазера с внешним резонатором, с  $\lambda = 780$  нм и шириной линии ~0.1 МГц. Выходная мощность лазера варьировалась в интервале 0.1–100 мВт. Для малой спектральной ширины SR падающее излучение, формирующее SR, следует направлять близко к нормали окнам наноячейки.

Оба окна наноячейки ( $w_1$  и  $w_2$ ) клиновидные (см. рис.1), что позволило разделить отраженные от внешних поверхностей окон пучки  $R_1$  и  $R_3$ . Излучение SR

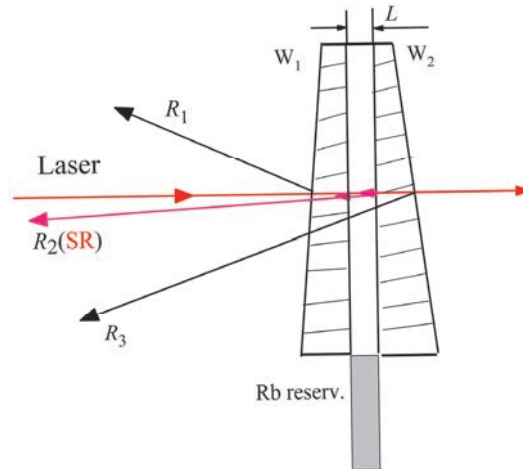


Рис.1. Схема. Описание наноячейки, приведено в тексте.

формируется в результате наложения отражений от границ внутренних поверхностей окон наноячейки и от паров атомов (расстояние между внутренними поверхностями  $L$ ) и распространяется в направлении  $R_2$ . Окон наноячейки изготовлены из отполированного кристаллического сапфира с размерами  $20 \times 30 \text{ мм}^2$  и толщиной 1.3 мм. Для минимизации двулучепреломления  $C$ -ось сориентирована перпендикулярно поверхности окна. Тонкий сапфировый отросток (резервуар), заполнен металлическим Rb и в эксперименте нагревался до температуры  $120^\circ\text{C}$ , что обеспечивало концентрацию атомов  $N \sim 1.8 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$ . В работе [14] отмечалось, что наноячейка ведет себя как низкодобротный эталон Фабри–Перо (ФП), поскольку внутренние поверхности окон наноячейки почти параллельные, и отношение отраженных излучений  $R_2/R_1$  описывается выражением для ФП. В частности, при толщине  $L = \lambda/2$  отношение  $R_2/R_1 = 0$ , однако, при отходе от толщины  $L = \lambda/2$  отношение быстро возрастает и достигает максимума  $R_2/R_1 \sim 2.9$  при  $L = \lambda/4$  или  $3\lambda/4$ . Таким образом, в случае  $L = \lambda/2$ , где  $\lambda = 780 \text{ нм}$ , вследствие деструктивной интерференции мощность SR нулевая, поэтому в настоящей работе для формирования SR толщина  $L$  подбирается на несколько десятков нанометров больше или меньше  $L = \lambda/2 = 390 \text{ нм}$  (подробные детали наноячейки приведены в работе [15]). Оптические излучения регистрировались фотодиодами ФД-24К, сигналы с которых усиливались и подавались на четырехканальный осциллограф Tektronix TDS2014B. Для формирования частотного репера часть лазерного излучения направлялась на дополнительную рубидиевую ячейку сантиметровой длины для формирования реперного спектра на основе техники насыщенного поглощения (НП) [9, 16].

Для частотной селекции сигнала SR использовался интерференционный фильтр с шириной пропускания 10 нм около  $\lambda = 780 \text{ нм}$ . Для формирования пучка диаметром 1 мм, использовалась диафрагма. На рис.2а верхняя кривая показывает дисперсионный спектр SR при толщине  $L \sim 330 \text{ нм}$  для атомных переходов  $^{87}\text{Rb}$ ,  $F_g = 2 \rightarrow F_e = 1, 2, 3$ . Мощность падающего излучения 0.2 мВт. В работе [17] показано, что в ряде случаев удобно формировать первую или вторую производную исследуемого спектра.



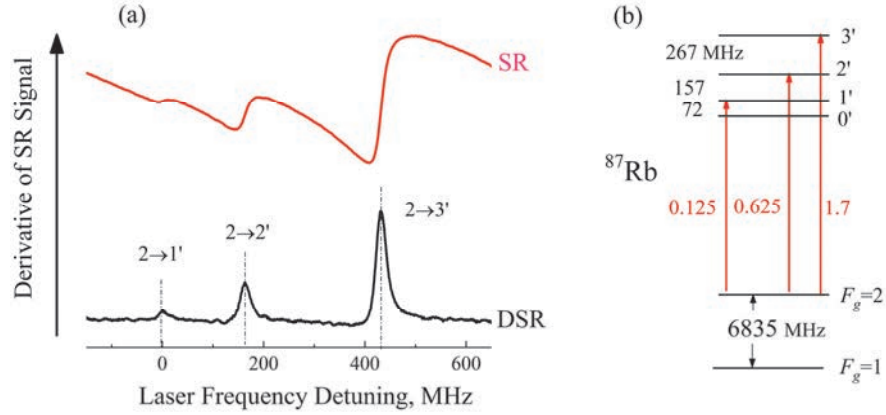


Рис.2. (а) Верхняя кривая – дисперсионный спектр SR при толщине  $L \sim 330$  нм, для переходов  $^{87}\text{Rb}$ ,  $F_g=2 \rightarrow F_e=1,2,3$ ; нижняя кривая – производная верхней кривой (DSR). (б) Диаграмма атомных переходов  $^{87}\text{Rb}$ , их относительные интенсивности и частотные интервалы между возбужденными уровнями отмечены штрихами.

На рис.2а нижняя кривая – производная верхней кривой SR. В случае, когда у атомных переходов одинаковые спектральные ширины, формируемые в спектре DSR атомные переходы имеют амплитуды, соответствующие интенсивностям переходов, показанных на рис.2б, где приведена диаграмма атомных переходов  $^{87}\text{Rb}$ , их относительные интенсивности и частотные интервалы между возбужденными уровнями (возбужденные уровни отмечены штрихами). Как следует из рис.2а, отношение амплитуд из  $A(2 \rightarrow 3')/A(2 \rightarrow 2') = 2.6$  и  $A(2 \rightarrow 2')/A(2 \rightarrow 1') = 4.6$ , а из диаграммы (теория) они равны 2.7 и 5, соответственно, то есть расхождение равно 4 и 8 %, соответственно. Отметим, что при использовании широко распространенного метода НП расхождение между экспериментом и теорией может превышать 100%, поскольку амплитуда более сильного перехода в спектре НП часто бывает меньше амплитуды более слабого перехода [16].

На рис.3а приведены производные SR спектров при изменении мощности падающего излучения в интервале от 0.05 до 83 мВт. Мощности для кривых 1–7 возрастают снизу вверх и составляют: 0.05, 0.2, 0.8, 1.4, 22, 36 и 83 мВт, соответственно. Как видно, наряду с увеличением мощности до определенных значений происходит увеличение амплитуды, которое сопровождается уширением спектра DSR. Отметим, что при мощности падающего излучения 55 мВт мощность SR составляет 2.5 мВт, то есть отражается 5% от падающего излучения. Заметим, что при больших мощностях падающего излучения включается процесс оптической накачки (ОН) [9], который приводит к тому, что часть атомов, находящихся на нижнем уровне  $F_g = 2$ , поглотив фотон, переходит на возбужденные уровни  $F_e = 1', 2'$  и  $3'$  (см. рис.2б) и далее спонтанно переходит на нижний уровень  $F_g = 1$ . Это приводит к уменьшению населенности атомов на уровне  $F_g = 2$  и, как следствие, к уменьшению амплитуд SR.

Эффективность процесса ОН определяется выражением

$$\eta \sim \Omega^2 \gamma_N t / ((\Delta + \mathbf{k}\mathbf{v})^2 + \Gamma^2), \quad (2)$$

где  $\Omega = Ed/\hbar$  – частота Раби,  $E$  – электрическое поле излучения,  $d$  – дипольный

момент,  $t$  – время взаимодействия излучения с атомом,  $k\nu$  – доплеровский сдвиг,  $k$  – волновой вектор,  $\nu$  – скорость атома,  $\Delta$  – частотная расстройка от резонанса и  $\Gamma$  – сумма однородных и неоднородных уширений. Частота Раби может быть определена из выражения  $\Omega / 2\pi = \gamma_N(I / 8)^{1/2}$  [18], где  $I$  – интенсивность лазера, выраженная в  $\text{мВт см}^{-2}$ ,  $\gamma_N$  – как и в формуле (1), радиационная ширина возбужденного состояния, равная 6 МГц. Как видно из формулы (2), эффективность ОН сильно зависит от частоты Раби, то есть от интенсивности падающего излучения  $I$ . На рис.3б приведена зависимость амплитуд производных SR-спектров при изменении интенсивности падающего излучения. Как видно, до интенсивностей насыщения  $I_{\text{sat}} \sim 100 \text{ мВт см}^{-2}$  зависимость примерно линейная, а при  $I > I_{\text{sat}}$  начинает влиять процесс оптической накачки, что приводит к уменьшению амплитуды SR. Отметим, что величина  $I_{\text{sat}}$  при использовании наноячейки на два порядка превосходит величину  $I_{\text{sat}}$  при использовании ячеек с парами атомов металла сантиметровой длины. Это обусловлено частыми столкновениями атомов с окнами наноячейки, что приводит к переносу атомов на исходный для SR нижний уровень  $F_g = 2$ , замедляя эффект ОН [19]. По этой же причине, при уменьшении толщины наноячейки величина  $I_{\text{sat}}$  возрастает.

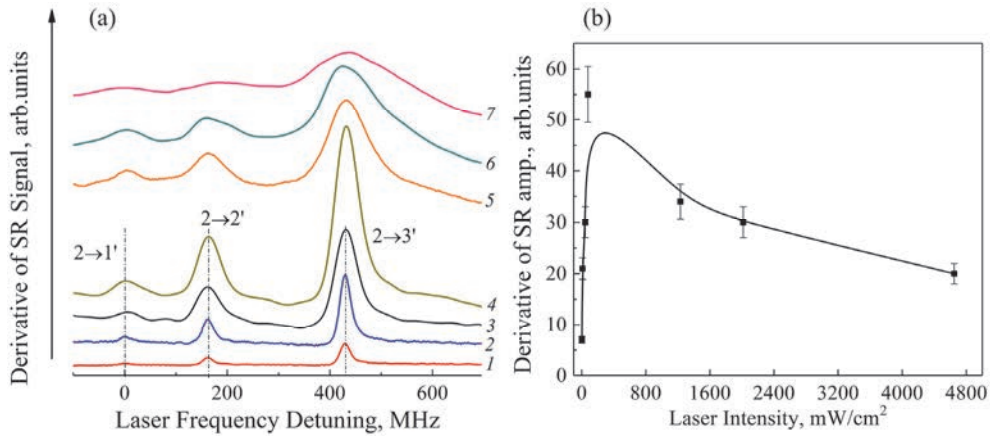


Рис.3. (а) Производные SR-спектров при изменении мощности падающего излучения в интервале 0.05–83 мВт. Мощности для кривых 1–7 возрастают снизу вверх и составляют: 0.05, 0.2, 0.8, 1.4, 22, 36 и 83 мВт, соответственно. (б) Зависимость амплитуд производных SR от интенсивности падающего излучения. Отметим, что так как на рисунке приведены производные SR резонансов, то уменьшение амплитуды происходит также вследствие увеличения спектральной ширины SR-спектров, кривая – аппроксимация функцией B-spline программы Origin.

Как видно из рис.3а, при увеличении интенсивности падающего излучения происходит уширение спектральной ширины SR-сигналов, называемое в литературе <<полевое уширение>>. На рис.4 приведена зависимость ширины производных SR-спектров при изменении интенсивности падающего излучения. Кривая хорошо аппроксимируется эмпирической формулой  $\gamma[\text{МГц}] = 7[I (\text{мВт/см}^2) / 6(\text{мВт/см}^2) + 1]^{1/2}$  (3).

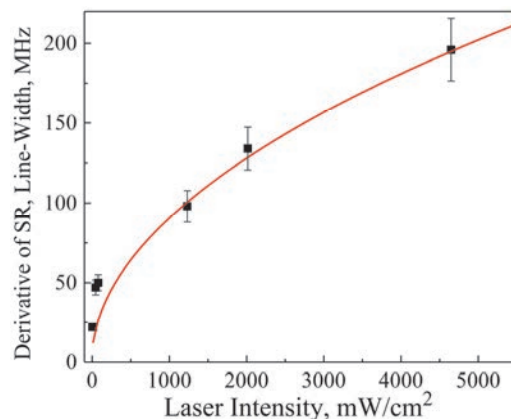


Рис.4. Зависимость спектральной ширины производных SR-спектров от интенсивности падающего излучения. Кривая – аппроксимация эмпирической формулой (см. в тексте).

### 3. Заключение

В работе впервые исследованы особенности процесса селективного отражения лазерного излучения при больших интенсивностях лазерного излучения. SR формируется на границе паров атомов  $^{87}\text{Rb}$   $D_2$ -линии и диэлектрического окна наноячейки. Толщина столба паров рубидия  $\sim 300$  нм. Вплоть до интенсивностей падающего излучения  $I_{\text{sat}} \sim 100$  мВт/см<sup>2</sup> наблюдается примерно линейный рост амплитуды сигнала SR. При интенсивностях  $> I_{\text{sat}}$  вследствие эффекта оптической накачки происходит насыщение амплитуды сигнала SR.

При использовании наноячейки величина  $I_{\text{sat}}$  на два порядка больше, чем для оптических процессов, протекающих в ячейках сантиметровой длины, что важно для практических применений. Благодаря хорошим параметрам (малая расходимость, малая спектральная ширина и достаточная мощность) SR было недавно использовано в качестве пробного излучения для формирования процесса электромагнитно-индуцированной прозрачности [20]. Это было теоретически предсказано в работе [21].

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета по науке РА в рамках научного проекта № 21Т-1С005.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. T.A. Vartanyan, D. L. Lin. Phys. Rev. A, **51**, 1959 (1995).
2. H. Failache, S. Saltiel, M. Fichet, D. Bloch, M. Ducloy. Phys. Rev. Lett., **83**, 5467(1999).
3. D. Bloch, M. Ducloy. Adv. At. Mol. Opt. Phys., **50**, 91 (2005).
4. A. Badalyan, V. Chaltykyan, G. Grigoryan, A. Papoyan, S. Shmavonyan, M. Movsesian. Eur. Phys. J. D, **37**, 157 (2006).
5. V. Sautenkov, S. Saakyan, A. Bobrov, L. Khalutornykh, B. Zelener. JQSRT, **328**, 109153 (2024).
6. S. Shmavonyan, A. Khanbekyan, A. Gogyan, M. Movsisyan, A. Papoyan. J. Molecular

- Spectroscopy, **313**, 14 (2015).
7. **B. Dutta, J. C. de Aquino Carvalho, G. Garcia-Arellano, P. Pedri, A. Laliotis, C. Boldt, J. Kaushal, S. Scheel.** Phys. Rev. Res., **6**, L022035 (2024).
  8. **М. Борн, Э. Вольф.** Основы оптики. Москва, Наука, 1973.
  9. **W. Demtroder.** Laser Spectroscopy: Basic Concepts and Instrumentation, Series in Chemical Physics, Springer, Berlin, 2004.
  10. **D.A. Steck.** Rubidium 85 *D* line data, Rubidium 87 *D* line data, <http://steck.us/alkalidata>.
  11. **A.D. Sargsyan, A.S. Sarkisyan, D.H. Sarkisyan.** J. Contemporary Physics (Armenian Academy of Sciences), **53**, 301 (2018).
  12. **A. Sargsyan, R. Momier, C. Leroy, D. Sarkisyan.** Phys. Lett. A, **483**, 129069 (2023).
  13. **A. Sargsyan, A. Papoyan, I.G. Hughes, C.S. Adams, D. Sarkisyan.** Opt. Lett., **42**, 1476 (2017).
  14. **G. Dutier, S. Saltiel, D. Bloch, M. Ducloy.** J. Opt. Soc. Am. B, **20**, 793 (2003).
  15. **J. Keaveney, A. Sargsyan, U. Krohn, I. G. Hughes, D. Sarkisyan, C. S. Adams.** Phys. Rev. Lett., **108**, 173601 (2012).
  16. **D.A. Smith, I.G. Hughes.** Am. J. Phys., **72**, 631 (2004).
  17. **A. Sargsyan, A. Amiryan, Y. Pashayan-Leroy, C. Leroy, A. Papoyan, D. Sarkisyan.** Opt. Lett., **44**, 5533 (2019).
  18. **A.J. Krmpot, M.M. Mijailovic, B.M. Panic, D.V. Lukić, A.G. Kovačević, D.V. Pantelić, B.M. Jelenković.** Opt. Express, **13**, 1448 (2005).
  19. **H.N. De Freitas, M. Oria, M. Chevrollier.** Appl. Phys. B, **75**, 703 (2002).
  20. **A. Sargsyan, A. Gogyan, D. Sarkisyan.** JQSRT, **329**, 109197 (2024).
  21. **D.N. Khachatryan, G.G. Grigoryan.** J. Contemporary Physics (Armenian Academy of Sciences) **54**, 136 (2019).

## FEATURES OF SELECTIVE REFLECTION OF HIGH INTENSITY LASER RADIATION USING RUBIDIUM NANOCELL

A.D. SARGSYAN, D.H. SARKISYAN

The effect of selective reflection (SR) of laser radiation from the boundary of  $^{87}\text{Rb}$   $D_2$ -line atomic vapors and a dielectric window was studied using a nano-cell (NC) with a vapor column thickness of  $\sim 300$  nm. The formation of an SR with a spectral width of 25 MHz, located on atomic transitions is demonstrated. This is a record narrowing of the 670 MHz Doppler width by a factor of 27 using single-pass geometry. The SR signal reaches several % of the intensity of its forming radiation and the linear dependence of the SR amplitude is maintained up to  $100 \text{ mW/cm}^2$ , which is almost two orders of magnitude greater than the saturation intensity of optical processes when using centimeter-long cells with atomic vapor. Such a high value of saturation intensity is achieved due to the use of the nanocell.

## **САМОФОРМИРОВАНИЕ ВРЕМЕННЫХ ТЕМНЫХ СОЛИТОНОВ В ОДНОМОДОВОМ ОПТИЧЕСКОМ ВОЛОКНЕ**

А. КУТУЗЯН<sup>1</sup>, М. СУКИАСЯН<sup>1,2\*</sup>, А.п. КИРАКОСЯН<sup>1</sup>, В. АВЕТИСЯН<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Институт синхротронных исследований CANDLER, Ереван, Армения

\*e-mail: minas.suqiasyan@ysu.am

(Поступила в редакцию 3 июля 2024 г.)

Исследован процесс формирования темного импульса в дисперсионной линии задержки путем амплитудно-фазовой фильтрации и, в дальнейшем, самоформирования из него темного солитона в одномодовом световоде. Дисперсионная линия задержки – это широко используемая в задачах формирования сверхкоротких импульсов система, состоящая из пары дифракционных решеток или призм и возвращающего луч зеркала, в которой лазерный импульс удлиняется и получает отрицательный чирп. Оценена величина погрешности выполнения условий, необходимых для самоформирования темных солитонов. Проведено детальное исследование особенностей спектра излучения, содержащего темный солитон. Выявлена стабильность области, соответствующей темному солитону в спектре, и ее двухпиковая природа, представляющая интерес для сверхбыстрой спектроскопии.

### **1. Введение**

Солитонные явления представляют интерес как для фундаментальной, так и для прикладной науки. Солитонные явления обнаружены во многих разделах физики. Среди них особое место занимают оптические солитоны, которые представляют большой интерес, прежде всего благодаря возможностям их экспериментальной реализации, позволяющей моделировать явления образования солитонов в оптической области. Ярким примером оптических солитонов является шредингеровский солитон в световоде. Он представляет собой импульс, для которого удлинение во времени из-за дисперсии среды точно уравнивается его нелинейной фокусировкой. Шредингеровские солитоны классифицируются как светлые, темные и серые в зависимости от значения величин пиковой интенсивности импульса. В частности, пиковые интенсивности темных или серых солитонов меньше интенсивности фонового излучения. Именно поэтому они более устойчивы к шумам и энергетическим потерям, что делает темные солитоны особенно интересными (например, для оптических телекоммуникационных систем) [1, 2]. Возможность генерации солитонов в оптоволокне впервые была теоретически предсказана еще в 1973 году авторами работы [3]. Экспериментальная генерация темных солитонов была впервые реализована в 1987 г. [4–6].

Возрастающий интерес к темным солитонам в последние годы обусловлен

также возможностью их применения в волоконных лазерах. Неопровержимым фактом является то, что волоконные лазеры могут работать и с применением темных солитонов в волокнах с положительной дисперсией, о чем свидетельствуют результаты многих теоретических и экспериментальных работ [7–12]. В частности, авторы работы [7] предложили новый метод генерации стабильной последовательности темных солитонов с высокой частотой повторения в волоконном лазере. Проведенные ими предварительные экспериментальные исследования продемонстрировали устойчивые последовательности темных солитонов на частоте 280 ГГц. Важные результаты были получены авторами работы [8]. Они впервые экспериментально продемонстрировали образование темных солитонов в волоконном кольцевом лазере, легированном эрбием, без поглотителя в резонаторе.

В этих задачах важными также являются исследования взаимодействия темных солитонов и сопутствующих нелинейных и дисперсионных эффектов высших порядков. С этой точки зрения примечательна работа [9], в которой исследовались условия образования одиночного темного солитона в области нормальной дисперсии и взаимодействие пар темных фундаментальных солитонов. Путем подбора соотношения длины дисперсии групповой скорости и нелинейной длины получены условия стабильного прохождения темных солитонов в метаматериалах. Было показано, что усиление практически не влияет на распространение темного солитона, но наличие дисперсии третьего порядка делает распространение темного солитона нестабильным. В работе показано, что при выборе соответствующих параметров модели Друде влияние дисперсии групповой скорости третьего порядка на импульс можно устранить. Кроме того показано, что пары темных фундаментальных солитонов демонстрируют разное взаимодействие при разных амплитудных и фазовых условиях, что важно для прикладных применений в лазерах.

В работе [10] впервые изучалось поведение и параметры серых солитонов, сгенерированных в результате столкновения темных солитонов (процесс четырехволнового смешивания). Лишь недавно было обнаружено, что можно контролировать форму темных солитонов как с чирпом, так и без чирпа, правильно регулируя величину дисперсионного расширения и фазовой самомодуляции [11, 12].

Однако эти импульсы с большим потенциалом применения требуют тонкой техники формирования, они должны иметь в центре скачок фазы  $\pi$  и тангенсиперболический профиль [1–3]. В наших предыдущих исследованиях было показано, что в качестве эффективного генератора темных солитонов можно использовать спектральный компрессор [13–15]. Исследования взаимодействия темных солитонов, образующихся в предложенном нами спектральном компрессоре, подтвердили их солитонно-частичные свойства и устойчивость к столкновениям [15].

В настоящей работе представлены результаты тщательного исследования, проведенного нами с целью оценки погрешности выполнения условий, необходимых для образования темных солитонов, и зависящей от этого стабильности самосформированного в волокне темного солитона.

## 2. Математическая модель

Математическое моделирование рассматриваемой задачи сводится к математическому моделированию самовоздействия лазерного излучения в системе спектральной компрессии с учетом процесса амплитудно-фазовой фильтрации [13–19]. В системе, состоящей из дисперсионной линии задержки (ДЛЗ) и оптического одномодового волокна, математическое описание последовательного самовоздействия импульса с учетом дисперсии второго порядка и керровской нелинейности сводится к нелинейному уравнению Шредингера [20]

$$i \frac{\partial q}{\partial \xi} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 q}{\partial T^2} + |q|^2 q = 0. \quad (1)$$

Здесь  $q(\xi, T) = N\psi(\xi, T)$ , где  $\psi(\xi, T)$  – медленно меняющаяся амплитуда, нормированная на свое пиковое значение на входе в систему,  $N^2 = L_D/L_{NL} = \gamma I_0 \tau_0^2 / |\beta_2|$  – солитонное число,  $\xi = z/L_D$  – безразмерное расстояние и  $T = (t - z/u)/\tau_0$  – бегущее время ( $z$  – пространственная координата,  $u$  – групповая скорость,  $L_D = \tau_0^2 / |\beta_2|$ ,  $\tau_0 = t_{FWHM} / 1.763$  – начальная длительность импульса,  $L_{NL} = (kn_2 I_0)^{-1}$  – длина фазовой самомодуляции,  $n_2 = 3.2 \times 10^{-16}$  см<sup>2</sup>/Вт – коэффициент нелинейности кварца,  $I_0$  – пиковое значение интенсивности на входе. Описание ДЛЗ приводится к уравнению (1) без третьего члена с  $\xi = -z$ , где  $z$  – длина ДЛЗ.

Солитонное решение уравнения (1) имеет следующий функциональный вид:  $q(\xi, T) = \sqrt{\rho_0} \tanh(\sqrt{\rho_0} T)$  [20], где  $\rho_0$  – амплитуда темного солитона. Это означает, что для того, чтобы импульс распространялся без изменений в области нормальной дисперсии оптических волокон, необходимо чтобы входной импульс представлял собой тангенсгиперболический профиль с провалом интенсивности в центре, а также чтобы одна половина импульсного поля имела фазовый сдвиг на  $\pi$  относительно другой половины. В реальном эксперименте такая временная фильтрация амплитуды и фазы излучения может быть заменена пространственно-спектральной фильтрацией в ДЛЗ. Для этого нужно разместить фильтры перед зеркалом, обеспечивающим двукратное прохождение излучения в ДЛЗ. А пространственное разделение спектральных составляющих излучения после первой дифракционной решетки и коллимация после второй решетки позволяют получить распределение спектра излучения в плоскости зеркала.

## 3. Численные исследования

При численном решении уравнения (1) был использован метод расщепления по физическим факторам с применением алгоритма быстрого преобразования Фурье на дисперсионном шаге. Определялись временные и спектральные распределения интенсивности на выходе ДЛЗ и волокна. На рис.1 приведены результаты численных исследований, показывающие динамику импульса и его спектра в волокне при следующих значениях параметров: длина ДЛЗ  $z = -18$ , а длина волокна  $\xi = 80$ . Физическая картина динамики распространения темного импульса с нечетным симметричным полем (рис.1а), самоформирующегося в волокне после ДЛЗ, позволяет убедиться в солитонном свойстве темного импульса. В волокне до длины до  $\xi \approx 10$  происходит процесс самоформирования темного солитона, после чего происходит его солитонное устойчивое распространение.

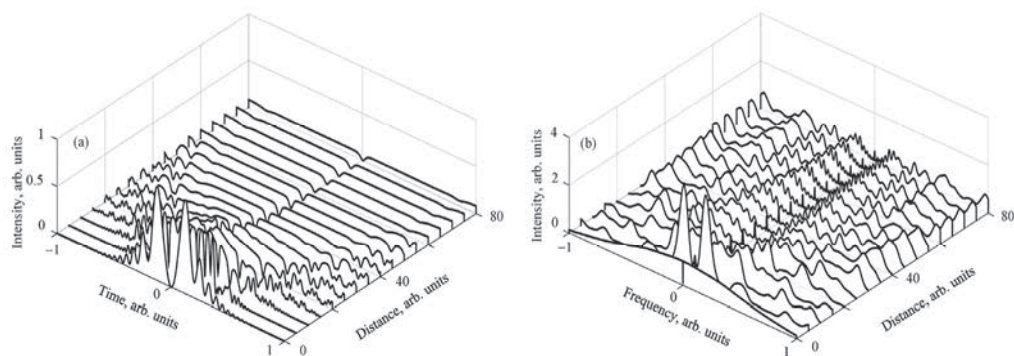


Рис.1. (a) Динамика импульса и (b) его спектра в волокне при следующих значениях параметров: длина ДЛЗ  $z = -18$  и длина волокна  $\xi = 80$ .

Чтобы наглядно представить стабильность распространения, на рис.2 показаны профили импульсов для разных значений  $\xi$ . В результате дисперсионного уширения фонового импульса пиковая интенсивность суммарного излучения снижается, но уровень крыльев темного импульса не изменяется, обеспечивая этим стабильное сохранение длины импульса. Первые три кривые рассчитаны для нормированных длин волокна  $\xi = 14, 16, 18$ , когда амплитуда фонового импульса еще больше амплитуды темного солитона, и кривые для  $\xi = 20, 22, 24$  и  $26$ , когда амплитуда светлого импульса уменьшается из-за уширения дисперсии, а величина амплитуды темного солитона практически не меняется.

Солитонное свойство сгенерированного темного импульса проявляется также на динамической картине его спектра (рис.1b). Центральный пик спектра соответствует временному темному солитону, в котором на центральной частоте интенсивность равна нулю. Как можно видеть, в области стабилизации центральные пики остаются неизменными, а общий спектр претерпевает существенное нелинейное обогащение. Стабильность центральной, высокоинтенсивной части спектра в процессе фазовой самомодуляции возможна только в случае солитонного явления.

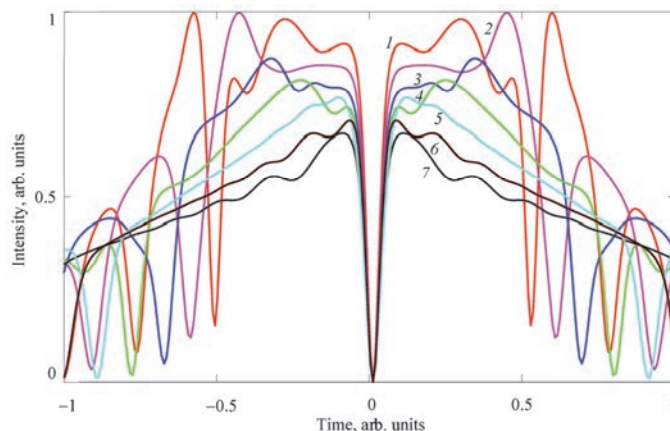


Рис.2. Профили сформированного темного солитона для различных длин волокна:  $\xi = 14-26$  (соответствующие кривые 1-7), где значения  $\xi$  изменяются с шагом 2.



На рис.3 приведены изображения центральной части спектра для различных длин  $\xi = 14\text{--}26$  (кривые 1–7) волокна. В области, соответствующей темному солитону, формируются и стабильно сохраняются 2 пика с высокой интенсивностью относительно фона.

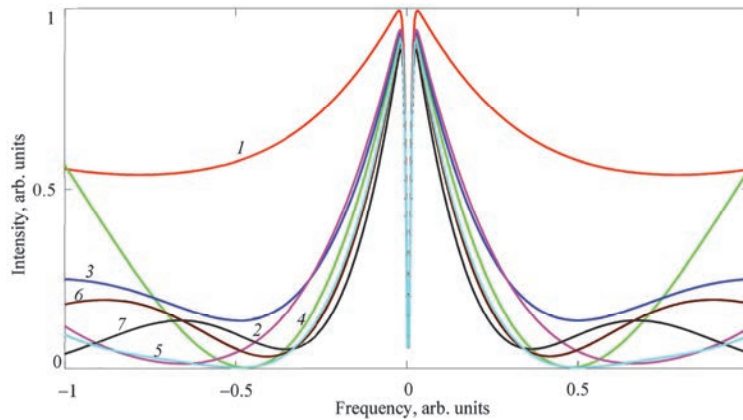


Рис.3. Профили спектра сформированного темного солитона для различных длин волокна:  $\xi = 14\text{--}26$  (соответствующие кривые 1–7), значения  $\xi$  изменяются с шагом 2.

Излучение после ДЛЗ, являясь отрицательно chirпированным, под влиянием положительной дисперсии в волокне подвергается почти десятикратному временному сжатию. На первом этапе самовоздействия в волокне наряду с сжатием происходит также процесс отделения фундаментального темного солитона от солитона высшего порядка, из-за чего на крыльях появляются полутемные – серые – солитоны, по числу которых можно определить порядок начального солитона.

Очевидно, что пространственно-спектральная фильтрация ДЛЗ-излучения, в зависимости от величины удлинения импульса трансформируется во временную область с определенным искажением. После ДЛЗ комплексное поле темного импульса, обладающее определенной флуктуацией асимметричности (нечетно-симметричность), в волокне очищается – фильтруется за счет свойства устойчивости солитонных волн к флуктуациям [1]. Процесс происходит следующим образом: на первом этапе распространения в волокне происходит переход фазовых флуктуаций на амплитуду, после чего всего на 1–10 дисперсионном расстоянии за счет дисперсионного уширения шумовой составляющей имеет место выделение солитонной волны.

С целью выяснения необходимой точности спектральной фильтрации в ДЛЗ для генерации темных солитонов в проведенных численных исследованиях рассматривался фазовый сдвиг половины спектра излучения относительно другой половины в диапазоне  $(0.5\text{--}1)\pi$ . На рис.4 приведена динамика темного импульса в волокне при значениях фазового сдвига  $0.9\pi$  (рис.4а) и  $0.8\pi$  (рис.4б). Видно, что при распространении в волокне темный импульс, имеющий скорость распространения отличный от групповой скорости фонового импульса, постепенно удаляется от центра. Наши исследования показали, что данный фазовый сдвиг  $\pi$  необходимо обеспечить с точностью до 20%. В таком случае временное смещение темного солитона меньше, чем удаление краев фонового импульса от центра,

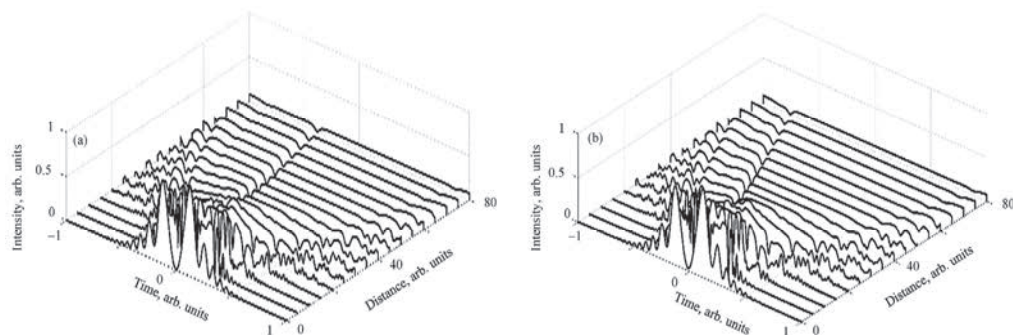


Рис.4. Динамика распространения излучения в волокне при значениях фазовых смещений между двумя половинами спектра (a)  $0.9\pi$  и (b)  $0.8\pi$ .

обусловленное дисперсионным уширением фонового импульса. Благодаря этому при распространении темный солитон остается внутри фонового импульса. В случае большей погрешности темный солитон проскальзывает по фоновому импульсу и на определенном расстоянии просто покидает фоновый импульс.

Проведено также исследование влияния отклонения амплитудно-фазовой фильтрации от центра излучения на генерацию темного солитона. На рис.5 приведены динамики распространения темного импульса в волокне в случае, когда величина смещения амплитудно-фазовой фильтрации от центра излучения составляет соответственно 20 (рис.5a) и 35% (рис.5b) ширины спектра. Как видно из рисунков, и в этом случае темный импульс в волокне имеет скорость распространения, отличную от групповой скорости фонового импульса, и снова, распространяясь, удаляется от центра. Наши исследования погрешности в пределах 0–50% показали, что при распространении временное смещение темного солитона остается меньшим, чем смещение краев фонового импульса, только при погрешности менее 40%.

Таким образом, физическая картина распространения импульса на расстояниях, составляющих десятки дисперсионных длин, позволяет удостовериться в солитонном поведении темного импульса, самосформировавшегося частично в ДЛЗ, а затем и в волокне. При погрешности более 40% генерируемый темный солитон имеет скорость, отличающуюся от групповой скорости фонового импульса, из-за чего при распространении он удаляется от центра и выходит за

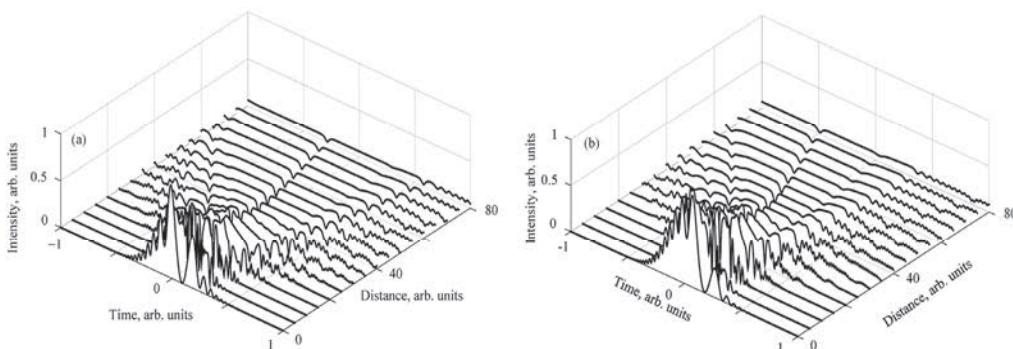


Рис.5. Динамика распространения сформированного в волокне темного импульса в случае смещения амплитудно-фазового фильтра от центра при значениях (a) 20 и (b) 35%.

пределы фонового импульса. Однако следует отметить, что даже в этом случае сохраняет солитонный характер, и длительность солитона не меняется, когда фоновый импульс претерпевает на порядок большее дисперсионное уширение.

Приведенные результаты в измеряемых величинах для начальных импульсов длительностью 1 пс соответствуют следующим значениям характеристик системы: расстояние между призмами ДЛЗ 1.2 м при длине волокна, равной 7.2 м ( $z = -18$ ,  $\xi = 80$ ).

#### 4. Заключение

Исследован процесс самоформирования темного солитона в спектральном компрессоре путем амплитудно-фазовой фильтрации. Оценена величина погрешности выполнения условий, необходимых для самоформирования темных солитонов. Показано, что необходимое для формирования темного солитона условие отклонения фазы  $\pi$  одной половины импульса относительно другой половины может удовлетворяться с погрешностью до 20%, а отклонение от центра не может превышать 40%. Для малых относительно фона значений пиковой интенсивности глубина темного импульса не ограничена. В зависимости от значений пиковой интенсивности темного импульса формируются разные типы темных солитонов: в условиях полного отсутствия интенсивности центральной части темного импульса самоформируется темный солитон, а в противном случае – самоформируются серые солитоны соответствующей глубины.

Результаты наших исследований спектральных особенностей показали, что спектр излучения, содержащего темный солитон, имеет особый вид: помимо того, что интенсивность на центральной частоте равна нулю, формируются также 2 пика с высокой интенсивностью по сравнению с фоновыми значениями интенсивности. Эти два пика в центральной части спектра, соответствующей темному солитону, с прикладной точки зрения обладают весьма интересными свойствами: их пиковые мощности равны исходной пиковой мощности, тем самым заметно отличаясь от фонового спектра, и спектральное расстояние между ними меньше их спектральной ширины.

Полученные результаты внушают уверенность, что это исследование найдет практическое применение в системах обработки оптических сигналов и будут полезны для исследователей, занимающихся контролем характеристик импульса в ультракоротких импульсных волоконных лазерах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Y.S. Kivshar, G.P. Agrawal.** Optical Solitons: From Fibers to Photonic Crystals. San Diego. CA: Academic Press 2003.
2. **J.P. Hamaide, Ph. Emplit, M. Haelterman.** Opt. Lett., **16**, 1578 (1991).
3. **A. Hasegawa, F. Tappert.** Appl. Phys. Lett., **23**, 142 (1973).
4. **P. Emplit, J.P. Hamaide, F. Reynaud, C. Froehly, A. Barthelemy.** Opt. Commun., **62**, 374 (1987).
5. **D. Kröbel, N.J. Halas, G. Giuliani, D. Grischkowsky.** Phys. Rev. Lett., **60**, 29 (1988).
6. **A.M. Weiner, J.P. Heritage, R.J. Hawkins, R.N. Thurston, E.M. Kirschner, D.E. Leaird, W.J. Tomliso.** Phys. Rev. Lett., **61**, 2445 (1988).

7. Y.F. Song, J. Guo, L.M. Zhao, D.Y. Shen, D.Y. Tang. Opt. Lett., **39**, 3484 (2014).
8. D. Tang, J. Guo, Y. Song, H. Zhang, L. Zhao, D. Shen. Opt. Exp., **22**, 19831 (2014).
9. F. Yang, Y. Xue. Journal of Physics: Conference Series, **1815**, 012027 (2021).
10. T. Marest, C. M. Arabi, M. Conforti, A. Mussot, C. Milian, D. V. Skryabin, A. Kudlinski. *Dark solitons, dispersive waves and their collision in an optical fiber. Advanced Photonics*, NpW4C.3, Switzerland, 2018.
11. M. Annamalai, P. Annamalai, A.R. Seadawy, S. Balasubramanian. Opt. and Quant. Elect., **56**, 772 (2024).
12. A. Zafar, M. Raheel, H. Rezazadeh, M. Inc, M.A. Akinlar. Opt. and Quant. Elect., **53**, 604 (2021).
13. A.A. Kutuzyan, T.G. Mansuryan, A.A. Kirakosyan, L.Kh. Mouradian. Proc. Int. Conf. on Lasers, Appl., and Technologies, 5135, Moscow, 156–160, 2003.
14. A.A. Кутузян, А.А. Киракосян, Л.Х. Мурадян. Изв. НАН Армении, Физика, **37**, 350 (2002).
15. A. Kutuzyan, A. Kirakosyan, G. Yesayan, L. Mouradian. Conf. Laser Physics-2006, Armenia, 201 (2007).
16. E.B. Treacy. Phys. Lett. A, **28**, 34 (1968).
17. E.B. Treacy. IEEE J. Quantum Electron., **9**, 454 (1969).
18. Н.Л. Маркарян, Л.Х. Мурадян, Т. Папазян. Квантовая электроника, **18**, 865 (1991).
19. S.A. Planas, N.L.P. Mansur, C.H.B. Cruz, H.L. Fragnito. Opt. Lett., **18**, 699 (1993).
20. M.F.S. Ferreira. Solitons in Optical Fiber Systems, John Wiley & Sons, USA, 2022.

## SELF-FORMATION OF TEMPORAL DARK SOLITONS IN A SINGLE-MODE OPTICAL FIBER

A. KUTUZYAN, M. SUKIASYAN, Ar. KIRAKOSYAN, V. AVETISYAN

The process of formation of a dark pulse by phase-amplitude filtering in a dispersion delay line and self-formation of a dark soliton in a single-mode optical fiber was studied. A dispersive delay line is widely used in ultrashort pulse shaping problems, consists of a pair of diffraction gratings or prisms and a beam-returning mirror, in which the laser pulse is stretched and receives a negative chirp. The error quantity to satisfy the conditions necessary for the self-formation of dark solitons was estimated. A detailed study of the features of the beam spectrum containing the dark soliton was carried out. The stability of the range corresponding to the dark soliton in the spectrum and its double-peaked nature have been revealed, from the point of view of the interest in ultrafast spectroscopy problems.

## SECOND HARMONIC GENERATION OF HIGH POWER COSH-GAUSSIAN BEAM IN THERMAL QUANTUM PLASMA: EFFECT OF RELATIVISTIC AND PONDEROMOTIVE NONLINEARITY<sup>†</sup>

K. SINGH, K. WALIA \*

Department of Physics, DAV University Jalandhar, India

\*e-mail: keshavwalia86@gmail.com

(Поступила в редакцию 13 июня 2024 г.)

Second harmonic generation (SHG) of high power Cosh-Gaussian(ChG) beam in thermal quantum plasma (TQP) is explored in current investigation. Relativistic and ponderomotive nonlinearities are taken together in present investigation. Combination of relativistic-ponderomotive nonlinearities causes modification in electron mass, thereby producing density gradients inside plasma. This further produces self-focusing of main beam. The well-known WKB and paraxial approaches are used for solving main beam's wave equation and to obtain 2nd order ordinary differential equation (ODE). There is generation of electron plasma wave (EPW) due to these density gradients. Excited EPW interacts with main beam to generate 2nd harmonics in plasma. Effects of combined relativistic-ponderomotive nonlinearities and established laser - plasma parameters on beam's waist and SHG yield are studied in present study.

### ЛИТЕРАТУРА

1. S.C. Wilks, J.M. Dawson, W.B. Mori, T. Katsouleas, M.E. Jones. Phys. Rev. Lett., **62**, 2600 (1989).
2. K. Walia, A. Singh. Contrib Plasm Phys, **51**, 375 (2011).
3. A. Singh, K. Walia. Appl. Phys. B Lasers Opt., **101**, 617 (2010).
4. P.B. Corkum, C. Rolland, T. Rao. Phys. Rev. Lett., **57**, 2268 (1986).
5. P. Sprangle, E. Esarey, J. Krall. Phys. Plasmas, **3**, 2183 (1996).
6. W.F. Utlaut, R. Cohen. Science, **174**, 245 (1971).
7. K.A. Brueckner, S. Jorna. Rev. Mod. Phys., **46**, 325 (1974).
8. J. Faure, Y. Glinec, A. Pukhov, S. Kiselev, S. Gordienko, E. Lefebvre, J.P. Rousseau, F. Burgy, V. Malka. Nature, **431**, 541 (2004).
9. P.E. Young, H.A. Baldis, R.P. Drake, E.M. Campbell, K.G. Estabrook. Phys. Rev. Lett., **61**, 2336 (1988).
10. A. Bers, I.P. Shkarofsky, M. Shoucri. Phys. Rev. E Stat. Phys. Plasmas Fluids Relat. Interdiscip. Topics, **16**, 022104 (2009).
11. B.E. Lemoff, G.Y. Yin, C.L. GordonIII, C.P.J. Barty, S.E. Harris. Phys. Rev. Lett., **74**, 1574 (1995).

---

<sup>†</sup> Полная версия статьи публикуется в английской версии журнала (Journal of Contemporary Physics (Armenian Academy of Sciences), 2024, Vol. 59, No. 1).

12. **C. Deutsch, A. Bret, M.C. Firpo, L. Gremillet, E. Lefebvre, A. Lifschitz.** *Laser Part. Beams*, **26**, 157 (2008).
13. **X. Liu, D. Umstadter, E. Esarey, A. Ting.** *IEEE Trans. Plasma Sci. IEEE Nucl. Plasma Sci. Soc.*, **21**, 90 (1993).
14. **K. Walia, Y. Tyagi, D. Tripathi, A.M. Alshehri, N. Ahmad.** *Optik*, **195**, 163166 (2019).
15. **K. Walia.** *Commun. Theor. Phys.*, **75**, 095501 (2023).
16. **K. Walia.** *Optik*, **219**, 165040 (2020).
17. **K. Walia, S. Kaur.** *Commun. Theor. Phys.*, **65**, 78 (2016).
18. **K. Walia.** *J. Fusion Energ.*, **35**, 446 (2016).
19. **P. Kaw, G. Schmidt, T. Wilcox.** *Phys. Fluids*, **16**, 1522 (1973).
20. **K. Walia, D. Tripathi, Y. Tyagi.** *Commun. Theor. Phys.*, **68**, 245 (2017).
21. **K. Walia.** *Optik*, **277**, 170681 (2023).
22. **G.A. Askaryan.** *JETP*, **15**, 1088 (1962).
23. **U. Teubner, P. Gibbon.** *Rev. Mod. Phys.*, **81**, 445 (2009).
24. **J.A. Stamper, R.H. Lehmborg, A. Schmitt, M.J. Herbst, F.C. Young, J.H. Gardner, S.P. Obenschain.** *Phys. Rev. E Stat. Phys. Plasmas Fluids Relat. Interdiscip. Topics*, **28**, 2563 (1985).
25. **M. Gisselbrecht, D. Descamps, C. Lyng, A. L'Huillier, C.G. Wahlström.** *M. Meyer, Phys. Rev. Lett.*, **82**, 4607 (1999).
26. **M. Bauer, C. Lei, K. Read, R. Tobey, J. Gland, M.M. Murnane, H.C. Kapteyn.** *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 025501 (2001).
27. **C. Winterfeldt, C. Spielmann, G. Gerber.** *Rev. Mod. Phys.*, **80**, 117 (2008).
28. **L.N. Glandorf, M. Scheer, D.A. Samuels, A.M. Mulhisen, E.R. Grant, X. Yang, V.M. Bierbaum, S.R. Leone.** *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 193002 (2001).
29. **R.I. Tobey, M.E. Siemens, O. Cohen, M.M. Murnane, H.C. Kapteyn, K.A. Nelson.** *Opt. Lett.*, **87**, 286 (2007).
30. **S.C. Wilks, J.M. Dawson, W.B. Mori, T. Katsouleas, M.E. Jones.** *Phys. Rev. Lett.*, **62**, 2600 (1989).
31. **N. Erokhin, V.E. Zakharov, S.S. Moiseev.** *Sov. Phys. JETP*, **29**, 101 (1969).
32. **J.L. Bobin.** *Phys. Rep.*, **122**, 173 (1985).
33. **M.S. Sodha, J.K. Sharma, D.P. Tewari, R.P. Sharma, S.C. Kaushik.** *Plasma Phys.*, **20**, 825 (1978).
34. **J. Parashar, H.D. Pandey.** *IEEE Trans. Plasma Sci. IEEE Nucl. Plasma Sci. Soc.*, **20**, 996 (1992).
35. **F. Brunel.** *J. Opt. Soc. Am. B*, **7**, 521 (1990).
36. **A. Singh, K. Walia.** *J. Fusion Energy*, **33**, 83 (2013).
37. **A. Singh, K. Walia.** *Laser Part. Beams*, **29**, 407 (2011).
38. **A. Singh, K. Walia.** *J. Fusion Energy*, **30**, 555 (2011).
39. **K. Walia.** *Optik*, **127**, 6618 (2016).
40. **K. Walia, V. Kakkar, D. Tripathi.** *Optik*, **204**, 164150 (2020).
41. **S. Kaur, A.K. Sharma, H.A. Salih.** *Phys. Plasmas*, **16**, 042509 (2009).
42. **N.H. Burnett, H.A. Baldis, M.C. Richardson, G.D. Enright.** *Appl. Phys. Lett.*, **31**, 172 (1977).
43. **R.L. Carman, D.W. Forslund, J.M. Kindel.** *Phys. Rev. Lett.*, **46**, 29 (1981).
44. **H. Hora, A.K. Ghatak.** *Phys. Rev. A (Coll Park)*, **31**, 3473 (1985).
45. **P. Jha, E. Agrawal.** *Phys. Plasmas*, **21**, 053107 (2014).

46. **R.N. Agarwal, B.K. Pandey, A.K. Sharma.** Phys. Scr., **63**, 243 (2001).
47. **N. Kant, A.K. Sharma.** J. Phys. D Appl. Phys., **37**, 998 (2004).
48. **E. Ozbay.** Science, **311**, 189 (2006).
49. **L. Wei, Y. Wang.** Phys. Rev. B, **75**, 193407 (2007).
50. **G. Shpatakovskaya.** J. Exp, Theor. Phys., **102**, 466 (2006).
51. **Z. Chunyang, L. Zhanjun, Z. Shao-ping, H. Xiantu.** J. Plasma Fusion Res., **6**, 333 (2004).
52. **A.V. Andreev.** J. Exp, Theor. Phys. Lett., **72**, 238 (2000).
53. **D. Lai.** Rev. Mod. Phys., **73**, 629 (2001).
54. **Y. Jung, I. Murakami.** Phys. Lett. A, 373, 969 (2009).
55. **A.R. Niknam, M. Hashemzadeh, B. Shokri.** Phys. Plasmas, **16**, 033105 (2009).
56. **M.S. Sodha, A.K. Ghatak, V.K. Tripathi.** Progress in Optics, North Holland, Amsterdam, 1976.
57. **S.A. Akhmanov, A. Sukhorukov, R. Khokhlov.** Sov.Phys.Uspekhi, **10**, 609 (1968).

## IMPACT OF HIGH-POWER COSH-GAUSSIAN BEAM ON SECOND HARMONIC GENERATION IN COLLISIONLESS MAGNETOPLASMA<sup>†</sup>

T. SINGH, K. WALIA\*

Department of Physics, DAV University Jalandhar, India

\*e-mail: keshavwalia86@gmail.com

(Поступила в редакцию 14 июня 2024 г.)

The impact of high power Cosh-Gaussian (ChG) beam on Second harmonic generation (SHG) in Collisionless magnetoplasma is explored in present work. Whenever the input beam propagates along external magnetic field direction, then there are two propagation modes viz. extraordinary mode and ordinary mode. The modification in magnetic field strength causes redistribution of carriers. The density gradients get established in plasma in a normal direction to input wave due to ponderomotive force. Further, there is production of electron plasma wave (EPW) at input wave frequency due to density gradients. EPW nonlinearly interacts with pump wave causing generation of 2nd harmonics. The 2nd order differential equation (ODE) for beam width and efficiency of 2nd harmonics are derived through well-known paraxial theory approach. RK4 method is employed for carrying out numerical calculation of nonlinear ODE along with efficiency of 2nd harmonics. Impact of change in selective laser-plasma parameters and externally applied magnetic field on beam waist of input wave and efficiency of SHG are also explored.

### ЛИТЕРАТУРА

1. P.B. Corkum, C. Rolland, T. Rao. Phys. Rev. Lett., **57**, 2268 (1986).
2. W.F. Utlaug, R. Cohen. Science, **174**, 245 (1971).
3. A. Singh, K. Walia. J. Fusion Energ., **32**, 355 (2013).
4. A. Singh, K. Walia. J. Fusion Energ., **31**, 531 (2012).
5. K.A. Brueckner, S. Jorna. Rev. Mod. Phys., **46**, 325 (1974).
6. P. Sprangle, E. Esarey, J. Krall. Phys. Plasmas, **3**, 2183 (1996).
7. J. Faure, Y. Glinec, A. Pukhov, S. Kiselev, S. Gordienko, E. Lefebvre, J.P. Rousseau, F. Burgy, V. Malka. Nature, **431**, 541 (2004).
8. S.C. Wilks, J.M. Dawson, W.B. Mori, T. Katsouleas, M.E. Jones. Phys. Rev. Lett., **62**, 2600 (1989).
9. B.E. Lemoff, G.Y. Yin, C.L. Gordon III, C.P.J. Barty, S.E. Harris. Phys. Rev. Lett., **74**, 1574 (1995).

---

<sup>†</sup> Полная версия статьи публикуется в английской версии журнала  
(Journal of Contemporary Physics (Armenian Academy of Sciences), 2024, Vol. 59, No. 1).



10. **A. Bers, I.P. Shkarofsky, M. Shoucri.** Phys. Plasmas, **16**, 022104 (2009).
11. **K. Walia, Y. Tyagi, D. Tripathi, A.M. Alshehri, N. Ahmad.** Optik, **195**, 163166 (2019).
12. **K. Walia, D. Tripathi.** Optik, **186**, 46 (2019).
13. **K. Walia.** J. Fusion Energ., **35**, 446 (2016).
14. **K. Walia, D. Tripathi, Y. Tyagi.** Commun. Theor. Phys., **68**, 245 (2017).
15. **K. Walia, S. Kaur.** Commun. Theor. Phys., **65**, 78 (2016).
16. **K. Walia.** Optik, **225**, 165889 (2021).
17. **K. Walia.** Optik, **221**, 165365 (2020).
18. **K. Walia.** Optik, **225**, 165592 (2020).
19. **K. Walia.** Optik, **219**, 165040 (2020).
20. **K. Walia, A. Singh.** J. Fusion Energ., **33**, 83 (2014).
21. **A. Singh, K. Walia.** J. Fusion Energ., **32**, 422 (2013).
22. **C.E. Max, J. Arons, A.B. Langdon.** Phys. Rev. Lett., **33**, 209 (1974).
23. **G. Schmidt, W. Horton.** Plasma Phys. Contr. Fusion, **9**, 85 (1985).
24. **H. Hora.** Zeitschrift für Physik, **226**, 159 (1969).
25. **H. Hora.** J. Opt. Soc. Am., **65**, 882 (1975).
26. **W. Theobald, R. Habner, R. Kingham, R. Sauerbrey, R. Fehr, D.O. Gericke, M. Schlanges, W.D. Kraeft, K. Ishikawa.** Phys. Rev. E, **59**, 3544 (1999).
27. **W. Theobald, R. Hner, C. Wilker, R. Sauerbrey.** Phys. Rev. Lett., **77**, 298 (1996).
28. **S. Dobosz, G. Doumy, H. Stabile, P.D. Oliveira, P. Monot, F. Rau, S. Hller, Ph. Martin.** Phys. Rev. Lett., **95**, 025001 (2005).
29. **U. Wagner, M. Tatarakis, A. Gopal, F.N. Beg, E.L. Clark, A.E. Dangor, R.G. Evans, M.G. Haines, S.P.D. Mangles, P.A. Norreys, M.-S. Wei, M. Zepf, K. Krushelnick.** Phys. Rev. E, **70**, 026401 (2004).
30. **J.A. Stamper, R.H. Lehmberg, A. Schmitt, M.J. Herbst, F.C. Young, J.H. Gardner, S.P. Obenschain.** Phys. Fluids, **28**, 2563 (1985).
31. **N. Erokhin, V.E. Zakharov, S.S. Moiseev.** Sov. Phys. JETP, **29**, 101 (1969).
32. **J.L. Bobin.** High intensity laser plasma interaction, Phys. Rep., **122**, 173 (1985).
33. **F. Brunel.** J. Opt. Soc. Am. B, **7**, 521 (1990).
34. **S.C. Wilks, J.M. Dawson, W.B. Mori, T. Katsouleas, M.E. Jones.** Phys. Rev. Lett., **62**, 2600 (1989).
35. **M.S. Sodha, J.K. Sharma, D.P. Tewari, R.P. Sharma, S.C. Kaushik.** Plasma Phys., **20**, 825 (1978).
36. **J. Parashar, H.D. Pandey.** IEEE Trans. Plasma Sci., **20**, 996 (1992).
37. **A. Singh, K. Walia.** J. Fusion Energ., **30**, 555 (2011).
38. **A. Singh, K. Walia.** Laser Part. Beams, **29**, 407 (2011).
39. **R.I. Tobey, M.E. Siemens, O. Cohen, M.M. Murnane, H.C. Kapteyn, K.A. Nelson.** Opt. Lett., **87**, 286 (2007).
40. **M. Gisselbrecht, D. Descamps, C. Lyng, A. L'Huillier, C.G. Wahlstrm, M. Meyer.** Phys. Rev. Lett., **82**, 4607 (1999).
41. **M. Bauer, C. Lei, K. Read, R. Tobey, J. Gland, M.M. Murnane, H.C. Kapteyn.** Phys. Rev. Lett., **87**, 025501 (2001).
42. **C. Winterfeldt, C. Spielmann, G. Gerber.** Rev. Mod. Phys., **80**, 117 (2008).
43. **N. Singh, N. Gupta, A. Singh.** Opt. Commun., **381**, 180 (2016).

44. **T.S. Gill, R. Mahajan, R. Kaur, T.S. Gill, R. Mahajan, R. Kaur.** Phys. Plasmas, **18**, 033110 (2011).
45. **T.S. Gill, R. Mahajan, R. Kaur.** Laser Part. Beams, **30**, 509 (2012).
46. **M. Karlsson, D. Anderson.** J. Opt. Soc. Am. B, **9**, 1558 (1992).
47. **T.S. Gill, R. Kaur, R. Mahajan.** Optik, **126**, 1683 (2015).
48. **V. Nanda, N. Kant.** Phys. Plasmas, **21**, 042101 (2014).
49. **N. Kant, M.A. Wani, A. Kumar.** Opt. Commun., **285**, 4483 (2012).
50. **M.A. Wani, N. Kant.** Optik, **127**, 4705 (2016).
51. **S.A. Akhmanov, A.P. Sukhorukov, R.V Khokhlov.** Sov.Phys.Uspekhi., **10**, 609 (1968).
52. **M.S. Sodha, A.K. Ghatak, V.K. Tripathi.** Progress in Optics, North Holland: Amsterdam 1976.
53. **M.S. Sodha, A.K. Ghatak, V.K. Tripathi.** Self Focusing of Laser Beams in Dielectrics, Semiconductors and Plasmas, Delhi: Tata-McGraw-Hill, 1974.

## **ВОДОРОПОДОБНЫЕ ПРИМЕСНЫЕ СОСТОЯНИЯ В ЛЕГИРОВАННОМ ДВУХСЛОЙНОМ ГРАФЕНЕ: РЕЗУЛЬТАТЫ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ПРОБНЫХ ФУНКЦИЙ**

А.А. АВETИСЯН<sup>1</sup>, К. МУЛОПУЛОС<sup>2</sup>, А.П. ДЖОТЯН<sup>1\*</sup>

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

<sup>2</sup>Государственный университет Кипра, Никосия, Кипр

\*e-mail: adjotyan@ysu.am

(Поступила в редакцию 10 июля 2024 г.)

Вариационным методом, в импульсном представлении с использованием различных пробных функций, исследована энергия связи основного состояния примесного электрона в легированном двухслойном графене с учетом экранирования кулоновского потенциала. Выявлен монотонный рост энергии связи водородоподобной примеси с увеличением энергетической щели и параметра сильной связи, ответственного за взаимодействие между различными атомами в двух соседних слоях графена. Проведено сравнение результатов, полученных с использованием различных вариационных функций.

### **1. Введение**

Хорошо известно, что монослой графена представляет собой полупроводник с нулевой щелью и линейным дираковским спектром [1]. Первые же экспериментальные [1] и теоретические [2] исследования графена дали подтверждение тому, что его электроны действительно ведут себя как безмассовые дираковские частицы. Наложение слоя графена поверх другого радикально меняет дисперсию графеновой системы. В отличие от монослоя, двухслойный графен (ДСГ) имеет более сложный, чем у графена, примерно параболический спектр с массивными киральными квазичастицами и представляет собой полуметалл, подобный графиту. Как и монослой, ДСГ имеет нулевую запрещенную зону между зонами проводимости и валентной зоной. Двухслойный графен со стыковкой Бернала является наиболее часто реализуемой формой в экспериментах [3–5]. Квадратичная дисперсия справедлива для двухслойного графена с укладкой Бернала.

Использование двухслойного графена в различных технологических областях, например, в нано- и оптоэлектронике, возможно лишь при наличии энергетической щели между его зоной проводимости и валентной зоной. Энергетическая щель в спектре ДСГ возникает при создании асимметрии между двумя графеновыми слоями [6]. Последняя в спектре двухслойного графена может быть создана электрическим полем, приложенным перпендикулярно к слоям [6, 7] и регулируется от нуля до среднего инфракрасного диапазона, т.е. примерно до 250 мэВ [8]. Возможность контролирования запрещенной зоны делает

двухслойный графен единственным известным полупроводником с перестраиваемой энергетической щелью и открывает новые возможности его использования в опто- и нанотехнологиях, для разработки фотодетекторов и лазеров, перестраиваемых с помощью электрического поля. При сравнительно больших значениях щели дно зоны проводимости и потолок валентной зоны в двухслойном графене становятся более плоскими [9, 10].

Если В-подрешётка второго слоя расположена над подрешёткой А первого слоя (распространенная в природе упаковка Бернала, аналогичная упаковке графита), то слои расположены на расстоянии около 0.335 нм. В многослойных графеновых системах различные слои атомов углерода могут располагаться друг относительно друга разными способами [9, 10], и величина индуцированной электрическим полем энергетической щели зависит от варианта стыковки.

Кулоновская задача в двухслойном графене с открытой щелью рассматривалась в [11]. Экситонные эффекты в ДСГ для различных значений щели и параметров сильной связи исследовались в [12] в широком диапазоне импульсов возле точки К зоны Бриллюэна. Примесные состояния в двухслойном графене исследовались в работе [13]. ДСГ представляет интерес также для нелинейных оптических приложений и широко исследован в недавней литературе [14–17]. В частности, экситонные эффекты при нелинейном оптическом отклике в графеноподобных наноструктурах были исследованы в [17].

Интересно исследовать энергию связи основного состояния примесного электрона в легированном двухслойном, а также в многослойных графеновых системах, вариационным методом, с использованием различных пробных функций. В данной работе для нахождения энергии связи основного состояния примесного электрона в легированном ДСГ предложен вариационный метод в импульсном пространстве [18].

Для наблюдения мелких примесных уровней в ДСГ требуются большие значения диэлектрической проницаемости  $\chi$ . Широкий диапазон значений  $\chi$ , от 2 до 15, обнаружен для двухслойного графена в различных экспериментах [19]. Такие значения позволяют наблюдать мелкие водородоподобные состояния в ДСГ с энергией связанного состояния выше середины щели.

Одной из наиболее важных фундаментальных величин для понимания физических свойств ДСГ является динамическая поляризационная функция  $\Pi(\omega, k)$ , описывающая экранирование кулоновского потенциала за счет многочастичных эффектов и определяющая возникающие в нем коллективные возбуждения [20–22].

В настоящей работе вариационным методом в импульсном пространстве исследуются водородоподобные примесные состояния в легированном ДСГ с открытой энергетической щелью, где энергия связи примесного электрона и длина его локализации зависят от параметров сильной связи и могут управляться внешними полями.

## **2. Вариационный метод в импульсном пространстве для двухслойного графена**

В двухзонном приближении гамильтониан ДСГ с  $AB$  стыковкой, при наличии перпендикулярного электрического поля, приводящего к асимметрии между двумя графеновыми слоями и соответственно, к возникновению щели  $U$ , имеет вид:

$$H_0 = \begin{pmatrix} -U/2 & v_3(p_x + ip_y) - (1/2m)(p_x - ip_y)^2 \\ v_3(p_x - ip_y) - (1/2m)(p_x + ip_y)^2 & U/2 \end{pmatrix}, \quad (1)$$

где  $U$  – энергетическая щель, индуцированная статическим перпендикулярным электрическим полем [6, 9],  $v_3$  – эффективная скорость,  $v_3 = \sqrt{3}\gamma_3 a_0 / 2\hbar \approx 0.1v_F$ ; параметр  $\gamma_3 \approx 0.31\text{eV}$  описывает взаимодействие между  $A_1$  и  $B_2$  атомами в соседних слоях. Скорость Ферми определяется как  $v_F = \sqrt{3}\gamma_0 a_0 / 2\hbar \approx 10^6$  м/сек, где  $a_0$  – постоянная решетки. Параметр  $\gamma_0 \approx 3.1\text{eV}$  описывает взаимодействие между атомами  $A$  и  $B$  в одной плоскости. Масса в бислое вводится выражением  $m = \gamma_1 / 2v_F^2$  [7], где параметр сильной связи  $\gamma_1$  описывает взаимодействие между атомами  $A_2$  и  $B_1$ , находящимися друг над другом в двух соседних слоях.

Энергию электрона, связанного с примесью в ДСГ с открытой щелью, можно получить из системы двух уравнений

$$H_0 \begin{pmatrix} \phi \\ \zeta \end{pmatrix} = \left( E + \frac{Ze^2}{\chi\rho} \right) \begin{pmatrix} \phi \\ \zeta \end{pmatrix}, \quad (2)$$

с гамильтонианом  $H_0$ , определяемым уравнением (1), где  $\chi$  – диэлектрическая проницаемость ДСГ. Уравнение для спинорной компоненты  $\phi$  в ДСГ, при наличии изолированной водородоподобной примеси, можно получить из системы (2):

$$\left[ \frac{U^2}{4} + (v_3 p)^2 - \frac{v_3 p^3}{m} \cos 3\varphi + \left( \frac{p^2}{2m} \right)^2 \right] \phi = \left( E + \frac{e^2}{\chi\rho} \right)^2 \phi, \quad (3)$$

где  $\varphi(p) = \arctan(p_y / p_x)$ . Член  $(-v_3 \hat{p}^3 \cos 3\varphi / m)$  описывает азимутальную асимметрию, так называемое тригональное искривление зон, возникающее при учете параметра  $\gamma_3$ .

Потенциальная энергия кулоновского взаимодействия в двумерном импульсном пространстве определяется как интегральный оператор [18]:

$$\frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} V(q) \phi(\mathbf{k}) \mathbf{k}' d\mathbf{k}' d\varphi$$

с ядром, имеющим вид двумерного Фурье-образа кулоновского потенциала:

$$V(q) = -\frac{2\pi e^2}{\chi q} = -4\pi a_B^* R^* / q, \quad (4)$$

где  $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$  – импульс передачи,  $q = \sqrt{\mathbf{k}^2 + \mathbf{k}'^2 - 2\mathbf{k}\mathbf{k}'\cos\varphi}$ ,  $\phi(k)$  – пробная волновая функция,  $R^* = \mu e^4 / 2\chi^2 \hbar^2$  – эффективный Ридберг,  $a_B^* = \hbar^2 \chi / \mu e^2$  – эффективный боровский радиус. В выражении для эффективного Ридберга мы используем значение  $m = \mu = 0.031m_0$ , соответствующее величине  $\gamma_1^0 = 377$  мэВ,  $m_0$  – масса свободного электрона. При  $\chi = 8$  для эффективного Ридберга находим  $R^* \approx 6.5$  мэВ.

В уравнении (3) учтем также «релятивистский» кулоновский потенциал

$V_2 = -e^4 / \chi^2 \rho^2$ . Влияние этого потенциала на энергию связи примесного электрона ДСГ становится важным при больших значениях эффективной постоянной тонкой структуры, когда примесный уровень приближается к середине запрещенной зоны. Следует отметить, что кулоновский потенциал  $V_2(\rho)$  имеет особенность, когда  $\rho$  стремится к нулю. Чтобы избежать ее, учтем конечное внеплоскостное расширение волновой функции и введем параметр толщины  $b$  (порядка сотых долей  $a_B^*$ ) и заменим потенциал в реальном пространстве  $V_2(\rho) = -4/\rho^2$  на усеченный  $V_2(\rho) = -4/(\rho + b)^2$ . «Сглаженный» потенциал для кулоновского взаимодействия использовался в работах [23, 24].

Преобразование Фурье для  $V_2(\rho)$  с учетом параметра  $b$  имеет вид:

$$V_2(q) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\infty V_2(\rho) \exp(-i\mathbf{q}\rho \cos \varphi) \rho d\rho = -\frac{e^4}{k} \frac{1}{8\pi} [H_0(qb) - N_0(qb)], \quad (5)$$

где  $H_0(qb)$  – функция Струве и  $N_0(qb)$  – функция Неймана,  $b$  – параметр усечения при интегрировании в координатном пространстве;  $k = \kappa a_B^*$  безразмерный волновой вектор.

В импульсном пространстве, с учетом упомянутого выше приближения, уравнение (3) для определения энергии примесного электрона в ДСГ, в безразмерных единицах энергии и импульса, можно представить в виде:

$$\begin{aligned} (\tilde{E}^2 - \frac{\tilde{U}^2}{4})\phi + \frac{2\tilde{E}}{\pi} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \frac{\phi(k') d\varphi k' dk'}{\sqrt{k^2 + k'^2 - 2kk' \cos \varphi}} + \int_0^\infty \phi(k') k' dk' \int_0^{2\pi} K_0(qb) d\varphi \\ - k^2 \left( \frac{4}{\alpha_3^2} + \left( \frac{\mu}{m} \right)^2 k^2 \right) \phi(k) = 0, \end{aligned} \quad (6)$$

где  $\alpha_3 = e^2 / \chi \hbar v_3$  – эффективная постоянная тонкой структуры для ДСГ, связанная теперь со скоростью  $v_3$ ;

$$K_0(qb) = [H_0(qb) - N_0(qb)]. \quad (7)$$

Так как для кулоновской задачи со сложным законом дисперсии (3) нет аналитического решения, мы используем вариационный подход в импульсном пространстве с различными пробными функциями. Предложенный метод удобен для систем со сложным законом дисперсии носителей заряда, содержащим высокие степени импульса, такие как  $p^4$  в ДСГ, и  $p^6$  – в трехслойном графене.

Для нахождения энергии основного состояния примесного электрона, первую пробную функцию выберем в виде:

$$\phi_1(k) = N \exp(-\lambda k), \quad (8)$$

где  $\lambda$  – вариационный параметр и  $N$  – нормировочная постоянная.

В качестве второй пробной функции выберем водородную волновую функцию в импульсном пространстве (Фурье-образ водородной волновой функции) [18]:

$$\phi_2(k) = N / (k^2 + \lambda^2)^2, \quad (9)$$

Используя функции  $\phi_i(k)$ ,  $i=1,2$ , для энергии примесного электрона получаем уравнение:

$$\tilde{E}^2 - \frac{\tilde{U}^2}{4} + \frac{2\tilde{E}}{\pi} I_1 + I_2 - \frac{4}{\alpha_3^2} \int_0^\infty k^3 \phi_i^2(k) dk - \left( \frac{\mu}{m} \right)^2 \int_0^\infty k^5 \phi_i^2(k) dk = 0. \quad (10)$$

Входящие в (10) интегралы даются выражениями:

$$I_1 = \int_0^\infty \phi_i(k) J_1(k) k dk, \quad J_1(k) = \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \frac{k' dk' \phi_i(k') d\varphi}{\sqrt{k^2 + k'^2 - 2kk' \cos \varphi}}, \quad (11)$$

$$I_2 = \int_0^\infty \phi_i(k) J_2(k) k dk, \quad J_2(k) = \int_0^\infty \phi_i(k) k dk \int_0^{2\pi} K_0(qb) d\varphi.$$

Потенциал экранированной заряженной примеси имеет вид  $V_s(q) = 2\pi e^2 / \chi q \epsilon(q)$ , где диэлектрическая функция  $\epsilon(q) = 1 + V(q) \Pi_0(q)$ , а  $\Pi_0(q)$  – статическая поляризационная функция. Для  $q < 2k_F$  диэлектрическую функцию в легированном графене можно представить в виде  $\epsilon(q) = 1 + q_s / q$  [20–22], и для экранированного кулоновского потенциала получаем:

$$V_s(q) = \frac{2\pi e^2}{\chi(q + q_s)}. \quad (12)$$

В наших расчетах для ДСГ мы используем вместо (4) экранированный вид кулоновского потенциала (12), вводя безразмерный параметр  $a = q_s a_B^*$ . Для монослоя графена параметр экранирования  $q_s = 4ak_F$ ;  $k_F = \sqrt{\pi n}$ ,  $n$  – концентрация легированных электронов. В легированном ДСГ поведение  $\Pi_0(q)$  зависит от величины щели, и аналогичная монослою зависимость  $q_s$  от электронной концентрации становится приближенной.

### 3. Обсуждение результатов

Энергия  $E$  основного состояния примесного электрона в двухслойном графене исследована вариационным методом в импульсном пространстве с использованием двух различных пробных функций (8) и (9). Полные энергии рассчитаны при минимизирующих энергию значениях вариационных параметров  $\lambda$ , определяемых для каждого значения  $U$  и параметров  $a$  и  $b$ . Начало отсчета выбрано в середине энергетической щели.

На рис.1 представлены зависимости энергии связи  $E_b$  основного состояния (в единицах  $R^* = me^4 / 2\chi^2 \hbar^2$ ) водородоподобной примеси в ДСГ от энергетической щели. Энергия связи определяется как  $E_b = U / 2 - E$ . Приведены три группы кривых для различных значений параметра толщины  $b$ : группа 1 соответствует  $b = 0.1a_B^*$ , группа 2 –  $b = 0.075a_B^*$  и группа 3 –  $b = 0.055a_B^*$  ( $a = 0.05$  для всех кривых); в каждой группе сплошная кривая получена на основе экспоненциальной функции  $\phi_1(k)$ , а пунктирная – с использованием алгебраической функции  $\phi_2(k)$ . Как видно, лучший результат дает экспоненциальная функция.

Интересно, что при меньшем значении параметра  $b = 0.055 a_B^*$  наблюдается более медленный рост энергии связи основного состояния  $E_b^{1s}$  от щели (рис.1), а при  $b = 0.1 a_B^*$  более быстрый. Как и следовало ожидать, расстояние между тремя группами уменьшается с увеличением энергетической щели.

Кривые на рис.1 получены при отсутствии азимутальной асимметрии зон.

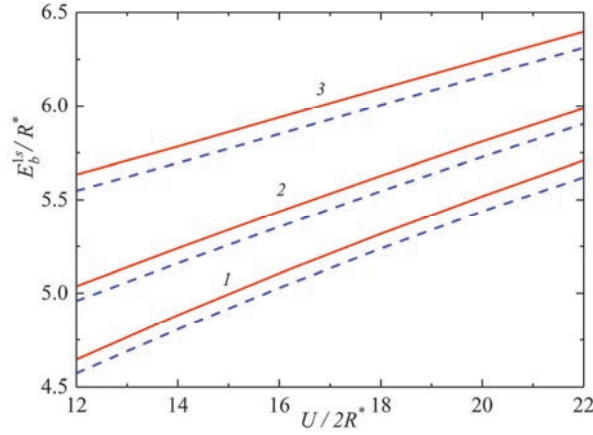


Рис.1. Энергия связи основного состояния водородоподобной примеси в двухслойном графене в зависимости от энергетической щели для  $a = 0.05$  и различных значений параметра  $b$  : на кривой 1  $b = 0.1 a_B^*$ , 2  $b = 0.075 a_B^*$ , 3  $b = 0.055 a_B^*$ ; в каждой группе сплошная линия получена с использованием пробной функции  $\phi_1(k)$ , а пунктирная линия – с использованием  $\phi_2(k)$ .

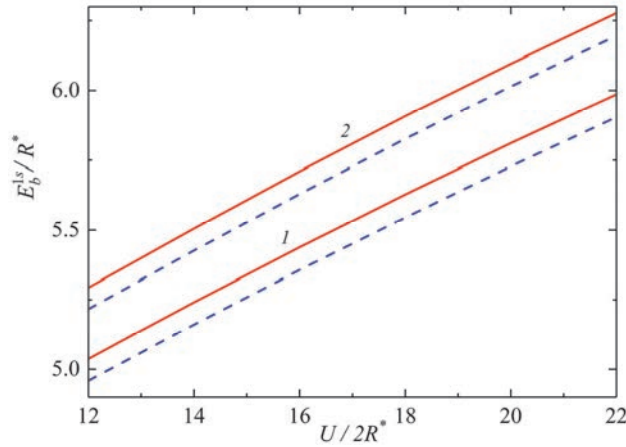


Рис.2. Энергия связи основного состояния водородоподобной примеси в двухслойном графене в зависимости от энергетической щели для различных значений параметра  $a = q_s a_B^*$  при  $b = 0.075 a_B^*$ : группа 1  $a = 0.05$ , группа 2  $a = 0.01$  в каждой группе сплошная линия получена с использованием экспоненциальной пробной функции  $\phi_1(k)$ , а пунктирная линия – с  $\phi_2(k)$ .



Для учета тригонального искривления зон в выражении  $-v_3 \hat{p}^3 \cos 3\varphi / m$  приравняем  $\cos 3\varphi$  к единице. Используя пробную функцию  $\phi_1(k)$  (8), с учетом члена  $-v_3 \hat{p}^3 \cos 3\varphi / m$ , получаем максимально возможный прирост энергии связи  $E_b$  основного состояния примесного электрона примерно на 8%. Схожий результат был получен в работе [12] для экситонного спектра.

На рис.2 представлен ход энергии связи основного состояния примеси в ДСГ от величины щели для различных значений параметра экранирования  $a = q_s a_B$  при  $b = 0.075$ .

На рис.3 показана зависимость энергии основного состояния примеси в ДСГ от отношения  $\gamma_1^0 / \gamma_1 = \mu / m$  для различных значений параметра экранирования  $a$  и при  $b = 0.075 a_B^*$ . Как видно из рис.3,  $E_b^{ls}$  монотонно растет с ростом параметра  $\gamma_1$ , т.е. с ростом массы Лифшица в ур. (3).

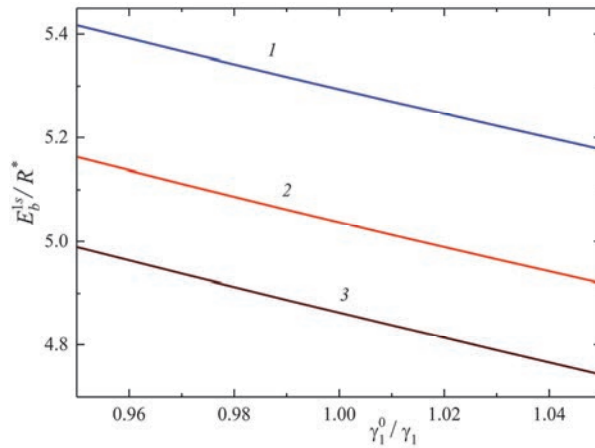


Рис.3. Зависимость энергии основного состояния водородоподобной примеси в ДСГ ( $U = 24R^*$ ,  $R^* \approx 6.5$  мэВ) от отношения  $\gamma_1^0 / \gamma_1$ , где  $\gamma_1^0 = 377$  мэВ при  $b = 0.075 a_B^*$  для различных значений параметра экранирования  $a = q_s a_B$ : кривая 1  $a=0.01$ , кривая 2  $a=0.05$ , 3  $a=0.09$ .

#### 4. Заключение

В настоящей работе исследована энергия связи водородоподобных примесных состояний в легированном ДСГ с открытой энергетической щелью. Для решения кулоновской задачи в бислое графена предложен аналитический метод, основанный на вариационном подходе в импульсном пространстве. Предложенный метод удобен для систем со сложным законом дисперсии носителей заряда, например, для ДСГ и многослойного графена. Выявлен монотонный рост энергии связи водородоподобной примеси с увеличением энергетической щели и параметра сильной связи  $\gamma_1$ . При этом примесные уровни при изменении щели в интервале от  $U = 24R^*$  (156 мэВ) до  $U = 40R^*$  (260 мэВ) для  $\chi=8$  остаются мелкими, с энергией связи порядка десятков мэВ, локализованными выше половины щели, ближе ко дну зоны проводимости.

Показано, что лучший, примерно на 5% результат, по сравнению с алгебраической функцией  $\phi_2(k)$ , дает использование экспоненциальной функции  $\phi_1(k)$ . Использование двухзонной модели с учетом двух нижележащих зон, оправдано тем, что расстояние между дальними зоной проводимости и валентной зоной, равно величине параметра сильной связи  $\gamma_1 \approx 0.38 \text{ eV}$ , намного больше характерной примесной энергии в ДСГ.

Оценено влияние азимутальной асимметрии зон ДСГ на энергию связи основного состояния примесного электрона: показано, что максимально возможный прирост энергии связи равен примерно 8%.

Известно, что член  $(v_F \hat{p})^2$  в законе дисперсии монослоя приводит к релятивистскому падению электрона на ядро при значениях эффективной постоянной тонкой структуры  $\alpha \geq 0.5$  ( $\alpha = e^2 \chi^2 / \hbar^2 v_F^2 \approx 2.5/\chi$ ) [25]. Аналогичный член  $(v_3 \hat{p})^2$  с  $v_3 = 0.1 v_F$  в ДСГ не приводит к падению для значений  $\alpha_3 = e^2 \chi^2 / \hbar^2 v_3^2 > 0.5$ . Последнее можно объяснить наличием члена  $p^4 / (2m)^2$  с массой Лифшица  $m$  в законе дисперсии бислоя.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета по высшему образованию и науке РА в рамках проекта No 21AG-1C048.

Концептуализация исследования, теоретические и численные расчеты были выполнены А. Джотян и А. Аветисяном. К. Мулопулос внес вклад в теоретическое исследование, обзор и редактирование рукописи.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, A.A. Firsov. *Nature*, **438**, 197 (2005).
2. B. Partoens, F.M. Peeters. *Phys. Rev. B*, **74**, 075404 (2006).
3. T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg. *Science* **313**, 951 (2006).
4. E. McCann, M. Koshino. *Reports on Progress in physics*, **76**, 056503 (2013).
5. A.V. Rozhkov, A. Sboyshakov, A. Rakhmanov, F. Nori. *Physics Reports* **648**, 1 (2016).
6. E. McCann. *Phys. Rev. B*, **74**, 161403(R) (2006).
7. E.V. Castro, K.S. Novoselov, S.V. Morozov, N.M.R. Peres, J.M.B. Lopes dos Santos, J. Nilsson, F. Guinea, A.K. Geim, A.H. Castro Neto. *Phys. Rev. Lett*, **99**, 216802 (2007).
8. K. Tang, R. Qin, J. Zhou, H. Qu, J. Zheng, R. Fei, H. Li, Q. Zheng, Z. Gao, J. Lu. *The Journal of Physical Chemistry C*, **115**, 9458 (2011).
9. A.A. Avetisyan, B. Partoens, F.M. Peeters. *Phys. Rev. B*, **81**, 115432 (2010).
10. M. Koshino, Ed. McCann. *Phys. Rev. B*, **80**, 165409 (2009).
11. B. Skinner, B.I. Shklovskii, M.B. Voloshin. *Phys. Rev. B*, **89**, 041405(R) (2014).
12. A.A. Avetisyan, A.P. Djotyan, K. Moulopoulos. *Physics of Atomic Nuclei*, **80**, 307 (2017).
13. K.S. Gupta, S. Sen. *Phys. Rev. B*, **78**, 205429 (2008).
14. H. Avetissian, G. Mkrtchian, K. Batrakov, S. Maksimenko, A. Hoffmann. *Phys. Rev. B*, **88**, 165411 (2013).
15. F. Yang, X. Xu, R.-B. Liu. *New Journal of Physics*, **16**, 043014 (2014).
16. R. McGouran, M. M. Dignam. *Phys. Rev. B*, **96**, 045439 (2017).

17. **H.K. Avetissian, S.S. Israelyan, H.H. Matevosyan, G.F. Mkrtchian.** Phys. Rev. B, **105**, 063504 (2022).
18. **В.М. Галицкий, Б.М. Карнаков, В.И. Коган.** Задачи по квантовой механике, Москва, Наука, 1981.
19. **R. Bessler, Urs. Duerig, E. Koren.** Nanoscale Advances, **1**, 1702 (2019).
20. **C. Triola, E. Rossi.** Phys. Rev. B, **86**, 161408 (2012).
21. **E.H. Hwang, S. Das Sarma.** Phys. Rev. Lett., **101**, 156802 (2008).
22. **X.-F. Wang, T. Chakraborty.** Phys Rev. B, **81**, 081402 (2010).
23. **M.F. Martins Quintela, N.M. Peres.** The European Physical Journal B, **93**, 1 (2020).
24. **L. Meckbach, T. Stroucken, S.W. Koch.** Phys. Rev.B, **97**, 035425 (2018).
25. **V.M. Pereira, V.N. Kotov, A.H. Castro Neto.** Phys. Rev. B, **78**, 085101 (2008).

ԶՐԱԾՆԱՆՄԱՆ ԽԱՌՆՈՒԿԱՅԻՆ ՎԻՃԱԿՆԵՐ ԼԵԳԻՐԱՅՎԱԾ ԵՐԿՇԵՐՏ  
ԳՐԱՖԵՆՈՒՄ: ԱՐԴՅՈՒՆՔՆԵՐ ՏԱՐԲԵՐ ՓՈՐՁՆԱԿԱՆ  
ՖՈՒՆԿՑԻԱՆԵՐԻ ՀԱՄԱՐ

Ա.Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ա.Պ. ԶՈԹՅԱՆ, Կ. ՄՈՒԼՈՊՈՒԼՈՍ

Վարիացիոն եղանակով՝ իմպուլսային տարածությունում ուսումնասիրվել է խառնուկային էլեկտրոնի հիմնական վիճակի կապի էներգիան լեգիրացված երկշերտ գրաֆենում՝ հաշվի առնելով կուլոնյան պոտենցիալի էկրանավորումը: Հաշվարկները կատարվել են տարբեր վարիացիոն ֆունկցիաների հիման վրա: Ստացվել է ջրածնանման խառնուկի կապի էներգիայի մոնոտոն աճ՝ արգելված գոտու լայնությունից և ուժեղ կապի պարամետրից: Համեմատվել են տարբեր փորձական ֆունկցիաների հիման վրա ստացված արդյունքները:

HYDROGEN-LIKE IMPURITY STATES IN DOPED BILAYER GRAPHENE:  
RESULTS FOR DIFFERENT TRIAL FUNCTIONS

A.A. AVETISYAN, A.P. DJOTYAN, K. MOULOPOULOS

The binding energy of the ground state of an impurity electron in doped bilayer graphene is studied by a variational approach in the momentum space using different trial functions and taking into account the screening of the Coulomb potential. A monotonic increase in the binding energy of a hydrogen-like impurity with increasing energy of the gap and the tight binding parameter is obtained. The results obtained on the basis of different trial functions are compared.

## КОГЕРЕНТНЫЙ КОНТРОЛЬ НАИНИЗШИХ УРОВНЕЙ МЕЛКОЙ ПРИМЕСИ В МОНОСЛОЙНОМ ГРАФЕНЕ С ПОМОЩЬЮ МОДУЛИРОВАННЫХ ПО ФАЗЕ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ

А. П. ДЖОТЯН<sup>1</sup>, Г. П. ДЖОТЯН<sup>2</sup>, А. А. АВЕТИСЯН<sup>1\*</sup>

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

<sup>2</sup>Научно-исследовательский центр физики имени Вигнера, Будапешт, Венгрия

\*e-mail: artakav@ysu.am

(Поступила в редакцию 11 сентября 2024 г.)

На основе вариационного подхода получены энергии основного  $1S$  и первых возбужденных состояний  $2P$ ,  $2S$  мелкой донорной примеси в монослое графена с открытой энергетической щелью в перпендикулярном магнитном поле. Показано, что энергии низших состояний и расстояние между ними можно перестраивать в области нескольких десятков мэВ, изменяя значение параметра тонкой структуры и величину магнитного поля. На основе полученных результатов рассчитаны дипольные матричные элементы для оптических переходов  $1S-2P^+$  и  $2S-2P^+$ . Далее рассматривается когерентный перенос населенности между двумя метастабильными состояниями  $1S$  и  $2S$ , создаваемый одним частотно-модулированным (чирпированным) лазерным импульсом. Показано, что такой перенос населенности может осуществляться без значительной заселенности возбужденного состояния, если изначально заселенность рассматриваемой квантовой системы была локализована в одном из метастабильных состояний. Дополнительно исследован случай, когда система изначально находилась в суперпозиции двух метастабильных состояний.

### 1. Введение

Динамика когерентных колебаний населенностей в атомных и молекулярных системах в последние годы стала предметом обширных теоретических и экспериментальных исследований, что обусловлено широким спектром ее потенциальных применений. Когерентное управление квантовыми состояниями является важной основой для реализации многих приложений в различных областях науки и техники, таких как многофотонная ионизация и генерация высоких гармоник, электромагнитно-индуцированная прозрачность, и т.д. Когерентное управление квантовыми состояниями включает когерентный перенос населенности между метастабильными состояниями или создание когерентной суперпозиции этих состояний без возбуждения системы и, таким образом, исключает возможность спонтанного распада возбужденных состояний и некогерентности, вызванной этим распадом [1–6].

В последние годы возрос интерес к изучению аналогичных явлений в

графене. Динамика носителей заряда в Ландау-квантованном графене при импульсном лазерном возбуждении исследовалась в работах [7–10]. Хорошо известно, что графен представляет собой монослой графита, в котором атомы углерода упакованы в гексагональную кристаллическую структуру, образованную двумя эквивалентными подрешетками. Безмассовые носители заряда в графене имеют бесщелевой и линейный дираковский спектр [11]. Из-за нулевой запрещенной зоны монослой графена не может быть использован в двухпозиционных устройствах. Для таких целей необходимо создать запрещенную зону между валентной зоной и зоной проводимости в графене. Один из способов открытия щели — помещение монослоя графена на полярную подложку [12–14].

Представляет интерес изучение когерентных явлений между энергетическими уровнями примесных центров в двумерных графеновых системах, где из-за сильного конфайнмента связанные состояния для электрона возникают даже при слабом значении притягивающего примесного потенциала. Кулоновская задача в графене с открытой энергетической щелью рассматривалась в работах [15, 16]. В приближении сильной связи в [17] изучалась энергия связи экситонов, создаваемых электромагнитным полем в графене с открытой энергетической щелью.

Двухслойный графен является перспективным материалом для нелинейных оптических приложений, и в последнее время интенсивно изучаются его нелинейные свойства [18–21]. В частности, в [21] исследовались экситонные эффекты в нелинейном оптическом отклике в графеноподобных наноструктурах. В работе [22] показано, что энергию связи примесного электрона в графене можно контролировать, изменяя величину щели и параметр тонкой структуры системы графен-подложка. Было найдено аналитическое выражение для дипольного матричного элемента перехода электрона из основного в первое возбужденное состояние водородоподобной примеси в графене. Приложение магнитного поля, перпендикулярного слою графена, создает дополнительную возможность управления спектром примеси и снимает вырождение кулоновских уровней.

В данной работе с использованием вариационного подхода, часто используемого многими авторами [23–28], исследованы энергии основного  $1S$  и первых возбужденных состояний  $2P$ ,  $2S$  мелкой донорной примеси в монослое графена с открытой энергетической щелью в перпендикулярном магнитном поле. При расчетах энергий используется модель «смягченного» кулоновского взаимодействия в графене, предложенная в [22]. Аналогичные модели «смягченного» кулоновского потенциала для исследования межслоевых экситонных состояний в двумерных соединениях дихалькогенидов переходных металлов предложены в работе [23].

После определения параметров низкоэнергетических состояний мелкой примеси в графеновой системе и дипольных матричных элементов для оптических переходов между  $1S$  и  $2P^+$ , а также  $2S$  и  $2P^+$  состояниями в магнитном поле, перейдем к анализу схемы когерентного переноса населенностей между метастабильными состояниями  $1S$  и  $2S$  примеси без значительного возбуждения системы с помощью фазомодулированного, частотно-чирпированного (FC) лазерного импульса. Такой вид когерентного управления состояниями важен для приложений

в самых разных областях науки и техники. Ниже мы рассмотрим перенос заселенности между двумя метастабильными состояниями 1S и 2S мелкой примеси в графеновой системе путем применения одиночного chirпированного лазерного импульса в квазирезонансе с разрешенными переходами примеси. Мы рассмотрим два случая начальных условий: когда примесный электрон локализован в одном из метастабильных состояний и когда система изначально находится в суперпозиции двух метастабильных состояний.

## 2. Теория и математический формализм

### 2.1. Определение энергий основного 1S и первых двух $2P^+$ , 2S возбужденных состояний мелкой донорной примеси в монослойном графене

При наличии асимметрии между двумя подрешетками, приводящей к появлению щели  $U$ , гамильтониан для однослойного графена имеет вид:

$$H_0 = \begin{pmatrix} -U/2 & v_F(p_x - ip_y) \\ v_F(p_x + ip_y) & U/2 \end{pmatrix}, \quad (1)$$

где скорость Ферми определяется как  $v_F = \sqrt{3}\gamma_0 a_0 / 2\hbar \approx 10^6$  м/сек, а параметр сильной связи  $\gamma_0 \approx 3.1$  эВ описывает взаимодействие между атомами  $A$  и  $B$  в одной плоскости,  $a_0$  – постоянная решетки.

В цилиндрических координатах  $\rho, \phi, z$  с осью  $OZ$  по направлению приложенного магнитного поля  $\mathbf{B}$ , векторный потенциал  $\mathbf{A}$  имеет компоненты  $A_\phi = B\rho/2$ ,  $A_z = A_r = 0$ , и уравнение для спинорной компоненты  $\phi$  для 1S и 2S состояний в монослое графена с гамильтонианом (1) в присутствии одновалентного примесного центра в перпендикулярном магнитном поле принимает вид

$$\left[ \frac{U^2}{4} + (v_F \hat{p})^2 + v_F^2 \frac{m^2 \omega^2 \rho^2}{4} \right] \phi = \left( E + \frac{Ze^2}{\chi \rho} \right)^2 \phi, \quad (2)$$

где масса электрона  $m = U/2v_F^2$  определяется величиной щели  $U$ ,  $\omega = eB/mc$  – циклотронная частота,  $\chi$  – диэлектрическая проницаемость системы графен–подложка,  $\chi = (\chi_1 + \chi_2)/2$ , где  $\chi_1$  и  $\chi_2$  – диэлектрические проницаемости сред, окружающих монослой.

Как и в работе [22], в качестве пробных функций основного и возбужденного состояний примесного электрона выберем решения для двумерного квантового гармонического осциллятора. Для основного состояния примесного электрона вариационная функция имеет вид:

$$\phi_{1S} = N \exp(-\lambda \rho^2), \quad (3)$$

где нормировочная константа равна  $N = 1/\sqrt{2\pi A}$ ,  $A = \int_0^\infty e^{-2\lambda \rho^2} \rho d\rho = 1/4\lambda$ , а вариационный параметр  $\lambda$  находится процедурой минимизации энергии. Для состояния 2S выбираем функцию в виде

$$\phi_{2S} = N(1 - \delta \rho^2) \exp(-\lambda \rho^2), \quad (4)$$

где  $\delta$  – второй вариационный параметр. Как и в работе [22], учтем конечное внеплоскостное расширение волновой функции и введем параметр «толщины»  $b$  (около сотых долей  $a_B^*$ ) в кулоновский потенциал  $V_1(\rho) = -4/\rho$ :  $V_1(\rho) \rightarrow -4/(\rho + b)$  и заменим  $V_2(\rho) = -4/\rho^2$  на эффективный потенциал  $V_2(\rho) = -4/(\rho + b)^2$ .

Полную энергию для наинизших состояний находим после процедуры минимизации энергии для различных значений эффективного параметра тонкой структуры, параметра  $b$  и магнитного поля. Мы рассматриваем одновалентные примеси, которые обычно используются в графене.

Уравнение для определения энергии  $1S$  и  $2S$  состояний водородоподобной примеси в графене в присутствии перпендикулярного магнитного поля, в безразмерных единицах энергии  $\tilde{E} = E / R^*$  и величины щели  $\tilde{U} = U / R^*$  (в эффективных Ридбергах  $R^* = me^4 / 2\chi^2 \hbar^2$ ) и длины (в эффективных боровских радиусах  $a_B^* = \hbar^2 \chi / me^2$ ) можно представить в виде:

$$\left( \tilde{E}^2 + \frac{4\tilde{E}}{(\rho + b)} + \frac{4}{(\rho + b)^2} \right) \phi = \left( \frac{\tilde{U}^2}{4} + \frac{4}{\alpha^2} \hat{\mathbf{p}}^2 + \frac{\gamma^2 \rho^2}{\alpha^2} \right) \phi, \quad (5)$$

где  $\alpha = e^2 / \chi \hbar v_F \approx 2.2 / \chi$  – параметр тонкой структуры монослоя, зависящий от диэлектрической проницаемости  $\chi$  системы графен–подложка,  $\tilde{U} = 4/\alpha^2$ ,  $\gamma = \hbar \omega / 2R^*$ .

Для состояния  $2P^+$  выбираем пробную функцию в виде:

$$\phi_{2P^+} = N \exp(-\lambda \rho^2) \rho \exp(i\varphi), \quad (6)$$

с нормировочной константой  $N = \sqrt{1/\pi A}$ ,  $A = \int_0^\infty e^{-2\lambda \rho^2} \rho^3 d\rho = 1/8\lambda^2$ . Уравнение

для энергии состояния  $2P^+$  в магнитном поле имеет вид:

$$\left[ \frac{U^2}{4} + (v_F \hat{p})^2 + v_F^2 \frac{m^2 \omega^2 \rho^2}{4} \right] \phi_{2P^+} - i m v_F^2 \hbar \omega \frac{\partial \phi_{2P^+}}{\partial \varphi} = \left( E + \frac{e^2}{\chi(\rho + b)} \right)^2 \phi_{2P^+}. \quad (7)$$

В безразмерных единицах уравнение для энергии состояния  $2P^+$  ( $m = 1$ ) принимает вид:

$$\left( \tilde{E}^2 + \frac{4\tilde{E}}{(\rho + b)} + \frac{4}{(\rho + b)^2} \right) \phi_{2P^+} = \left( \frac{\tilde{U}^2}{4} + \frac{4}{\alpha^2} \hat{\mathbf{p}}^2 + \frac{\gamma^2 \rho^2}{\alpha^2} + \frac{4\gamma}{\alpha^2} \right) \phi_{2P^+}. \quad (8)$$

Пусть электромагнитная волна распространяется в направлении, перпендикулярном слою графена, а электрическое поле импульса, с вектором круговой поляризации  $\mathbf{e}$ , лежит в плоскости графена. Рассмотрим поглощение циркулярно поляризованного света с двумя возможными круговыми поляризациями. Для двух направлений  $\mathbf{e}_x$  и  $\mathbf{e}_y$  вектора поляризации имеем:

$$(\mathbf{e}_x \pm i\mathbf{e}_y) \cdot \boldsymbol{\rho} = x \pm iy = \rho e^{\pm i\varphi}. \quad (9)$$

Для дипольного матричного элемента перехода электрона с одного из

метастабильных (1S, 2S) состояний на возбужденное состояние  $P^+$  водородоподобной примеси в графене имеем:

$$(\mathbf{e}\mathbf{p})_{s,p} = \langle \psi_s | \mathbf{e}\mathbf{p} | \psi_p \rangle = f_{s,p}. \quad (10)$$

Используя выражения для волновых функций (3), (4) и (6), уравнения (9) и (10), находим дипольные матричные элементы для переходов  $1S-2P^+$  и  $2S-2P^+$  в перпендикулярном магнитном поле

## 2.2. Когерентный контроль популяций метастабильных состояний

Ниже мы предполагаем, что приложенный частотно chirпированный (FC) лазерный импульс достаточно короток, чтобы пренебречь всеми релаксационными процессами в системе. Это позволяет работать с уравнением Шредингера для амплитуд используемых состояний системы вместо решения основного уравнения для элементов матрицы плотности. Заметим, что это ограничение на длительность FC лазерного импульса может быть снято для случая, когда примесный электрон вначале находится в одном из метастабильных состояний, учитывая результаты взаимодействия с квантовой системой, демонстрирующие незначительное возбуждение системы в течение перемещения населенности между метастабильными состояниями.

Уравнение Шредингера для столбца атомного вектора – состояния

$$\mathbf{a} = (a_1, a_2, a_3)^T = a_1 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}^T + a_2 \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}^T + a_3 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}^T, \quad (11)$$

имеет следующую форму:

$$\frac{d}{dt} \mathbf{a} = i \hat{\mathbf{H}} \mathbf{a} \quad (12)$$

где векторы-столбцы  $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}^T$ ,  $\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}^T$ , и  $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}^T$  описывают соответственно (исходные) состояния  $|1\rangle$ ,  $|2\rangle$ , and  $|3\rangle$  (см. рис.1).

Гамильтониан в приближении вращающейся волны имеет вид

$$\hat{\mathbf{H}} = \begin{bmatrix} 0 & \Omega_{12} & 0 \\ \Omega_{21} & \varepsilon_{21} + t \frac{d}{dt} \varepsilon_{21} & \Omega_{23} \\ 0 & \Omega_{32} & \omega_R \end{bmatrix}, \quad (13)$$

где  $\Omega_{ij} = \Omega_{ij}^* = (1/2\hbar)d_{ij}A(t)$  ( $i, j = 1, 2, 3$ ) — частота Раби, а  $d_{ij}$  — дипольный матричный элемент для лазерно-индуцированного перехода из состояния  $|j\rangle$  в состояние  $|i\rangle$ . Заметим, что переход между метастабильными состояниями  $|1\rangle$  и  $|3\rangle$  запрещен, а в дипольном приближении разрешены переходы из состояний



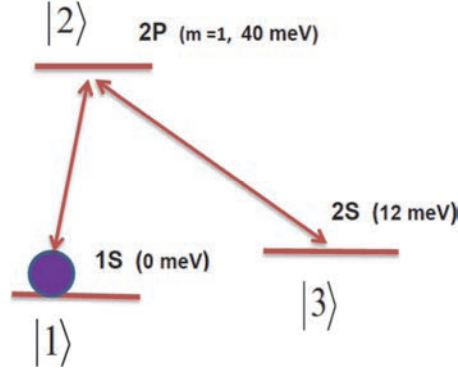


Рис.1. Схема наинизших энергетических состояний мелкой примеси в моно-слое графена в перпендикулярном магнитном поле для  $\gamma = 10$  и  $\alpha = 0.175$ .

$|1\rangle$ ,  $|3\rangle$  в возбужденное состояние  $|2\rangle$ . Итак, квантовая система на рис.1 имеет  $\Lambda$ -конфигурацию энергетических уровней.  $A(t)$  — (реальная) огибающая лазерного импульса  $A(t) = A \exp(-\tau^2 / 2\tau_p^2)$ , где  $\tau_p$  — длительность импульса;  $\varepsilon_{21} = \omega_L(t) - \omega_{21}$  и  $\varepsilon_{23} = \omega_L(t) - \omega_{23}$  — расстройки однофотонного резонанса, где  $\omega_L(t)$  — зависящая от времени несущая частота лазерного импульса,  $\omega_{21}$  and  $\omega_{23}$  — резонансные частоты перехода между соответствующими состояниями. В дальнейшем мы предполагаем линейный по времени чирп несущей частоты лазера:  $\omega_L(t) = \omega_{L0} + \beta t$ , где  $\omega_{L0}$  — центральная частота, а  $\beta$  — скорость чирпа. Заметим, что рамановская расстройка  $\omega_R = \varepsilon_{21}(t) - \varepsilon_{23}(t) = \omega_{13}$  является здесь не зависящим от времени параметром:  $\omega_{13} = (E_1 - E_3) / \hbar$  — интервал угловых частот между двумя основными состояниями атома, с энергиями  $E_1$  и  $E_3$  (см. рис. 1).

### 3. Результаты и обсуждение

В этом разделе мы представляем результаты по определению и характеристике наинизших энергетических состояний мелкой примеси в графене, а также результаты когерентного переноса населенности между метастабильными состояниями примеси одиночным чирпированным лазерным импульсом. На рис. 2. показаны зависимости энергий наинизших 1S, 2S и  $2P^+$  состояний примеси в монослойном графене в магнитном поле, полученные на основе численных расчетов. Как видно из рис. 2, наинизшие уровни примесного электрона 1S, 2S и  $2P^+$  могут образовывать в магнитном поле схему, аналогичную  $\Lambda$ -атому, исследованному в [4], в которой 1S и 2S являются двумя метастабильными состояниями.

На рис.3 представлена динамика заселенности уровней примеси под действием одиночного FC лазерного импульса, полученная в результате численного моделирования уравнения Шредингера (12) для случая, когда ширина частотного спектра огибающей лазерного импульса (без чирпа) меньше частотного расстояния между метастабильными состояниями 1S и 2S:  $1/\tau_p < \omega_{13}$ .

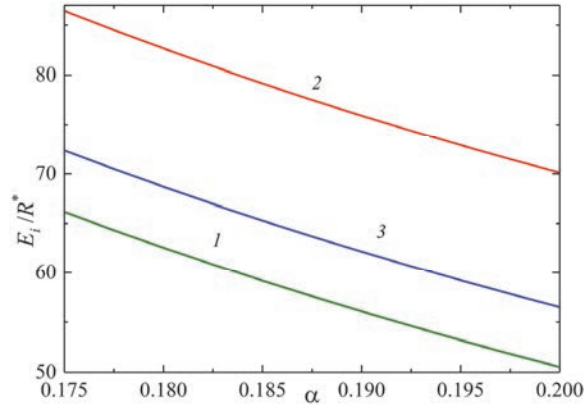


Рис.2. Зависимости энергий  $1S$ ,  $2S$  и  $2P^+$  состояний в монослойном графене в зависимости от параметра тонкой структуры в магнитном поле с  $\gamma = 2R^*/\hbar\omega = 10$  ( $R^* = 2$  мэВ): кривая 1 – состояние  $1S$ , кривая 2 – состояние  $2P^+$ , кривая 3 – состояние  $2S$ , параметр толщины  $b = 0.05$ .

Как видно из рис.3, населенность метастабильного состояния  $|1\rangle$  переходит в метастабильное состояние  $|3\rangle$  без значительного возбуждения системы (незначительное заселение возбужденного состояния  $|2\rangle$  показано красным). Важно отметить, что последовательный FC лазерный импульс с противоположным направлением частотного чирпа переводит популяцию из состояния  $|3\rangle$  обратно

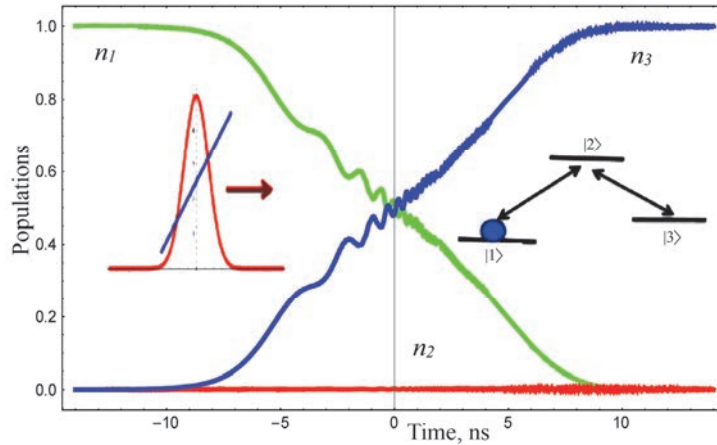


Рис.3. Динамика заселенностей квантовых состояний в поле одиночного FC лазерного импульса. Предполагается, что примесный электрон вначале находится в метастабильном состоянии  $|1\rangle$ , а лазерный импульс чирпируется таким образом, что его частота сглаживается сначала через резонанс с переходом  $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ , а затем через резонанс с переходом  $|2\rangle \leftrightarrow |3\rangle$ . Используемые параметры: длительность импульса  $\tau_p = 7$  нс, максимальная частота Раби равна 10 ГГц и скорость линейного чирпа  $\beta$  составляет 5 нс/сек. На левой вставке показана схема FC лазерного импульса, на правой- схема квантовой системы.

в состояние  $|1\rangle$ , см. рис. 4. При рассмотрении выше мы предполагали, что первоначально примесный электрон находился в одном из метастабильных состояний.

На рис. 5 приведены результаты моделирования для случая, когда рассматриваемая квантовая система вначале находилась в состоянии суперпозиции двух метастабильных состояний  $|1\rangle$  и  $|3\rangle$ . Как следует из рис. 5, воздействие на квантовую систему первого FC лазерного импульса приводит к переносу заселенности метастабильного состояния  $|1\rangle$  в другое метастабильное состояние  $|3\rangle$  и соответствующему переносу населенности метастабильного состояния  $|3\rangle$  в возбужденное состояние  $|2\rangle$ . Последовательный FC лазерный импульс, который должен прийти через период времени, намного меньший, чем времена релаксации системы и иметь направление чирпа, противоположное направлению такового в первом импульсе, выполняет реконструкцию начального распределения населенностей в системе (см. рис. 6).

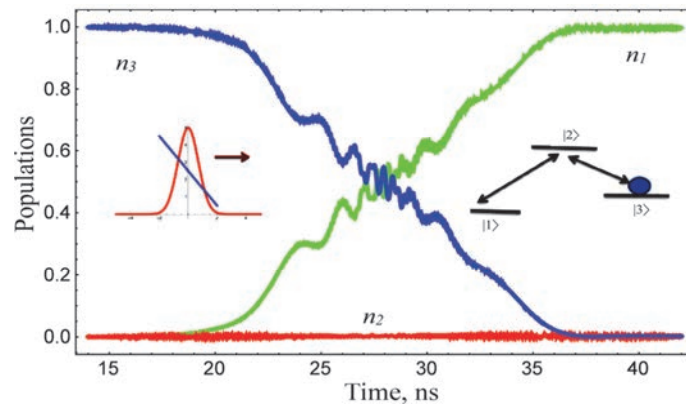


Рис.4. Динамика заселенностей квантовых состояний в поле последовательного FC лазерного импульса. Параметры те же, что на рис. 3, за исключением знака чирпа:  $\beta = -5$  нс/сек.

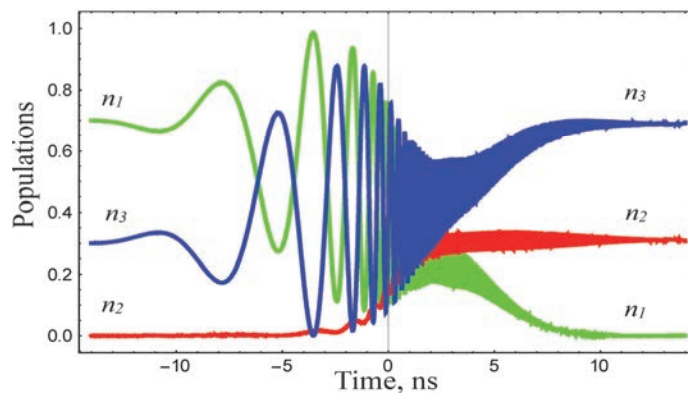


Рис.5. Динамика заселенностей квантовых состояний в поле FC лазерного импульса с начальной суперпозицией метастабильных состояний и с начальными заселенностями  $n_1(t \rightarrow -\infty) = 0.7$  и  $n_3(t \rightarrow -\infty) = 0.3$ . Примененные параметры такие же, как на рис.3.

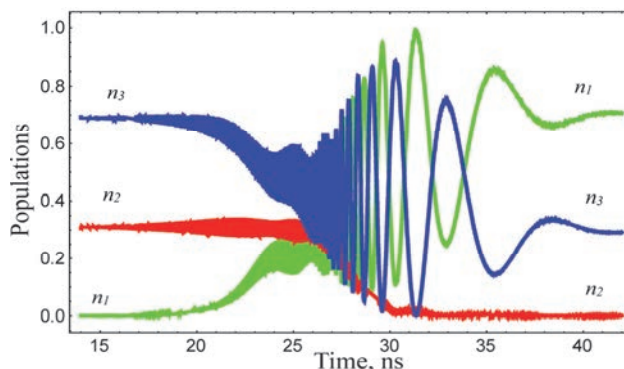


Рис.6. Динамика заселения квантовых состояний в поле последовательного FC лазерного импульса с теми же параметрами, что и на рис. 5, но с противоположным направлением чирпа частоты.

#### 4. Заключение

С использованием вариационного подхода определены энергии основного  $1S$  и первых двух возбужденных  $2S$  и  $2P^+$  состояний мелкой донорной примеси в монослое графена с открытой энергетической щелью в перпендикулярном магнитном поле. Показано, что энергии связи наинизших уровней и расстояние между ними можно регулировать, варьируя ширину щели между валентной зоной и зоной проводимости и параметра тонкой структуры системы графен-подложка. Вырождение между состояниями  $2S$  и  $2P^+$  было снято приложенным перпендикулярным магнитным поля, что дало возможность получения квантовой системы с  $\Lambda$ -конфигурацией рабочих состояний.

На следующем этапе был рассмотрен когерентный перенос населенности между двумя метастабильными состояниями  $1S$  и  $2S$  с помощью одиночного чирпированного лазерного импульса без значительной заселенности возбужденного состояния  $2P^+$  (в случае первоначального нахождения квантовой системы в одном из метастабильных состояний  $1S$ ). Обратный перенос населенности в исходное состояние осуществляется использованием аналогичного последовательного чирпированного лазерного импульса с противоположным направлением частотного чирпа.

Дополнительно исследован случай, когда система вначале находилась в суперпозиции двух метастабильных состояний, и продемонстрировано восстановление исходного суперпозиционного состояния системы под действием двух последовательных FC лазерных импульсов, имеющих противоположное направление частотного чирпа.

Работа выполнена при поддержке Комитета Науки РА в рамках научно-исследовательского проекта № 21AG-1C048.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. K. Bergmann, H. Theuer, B.W. Shore. Rev. Mod. Phys. **70**, 1003 (1998).
2. N.V. Vitanov, T. Halfmann, B.W. Shore, K. Bergmann. Annu. Rev. Phys. Chem. **52**, 763 (2001).
3. T.A. Collins, S.A. Malinovskaya. Opt. Lett. **37**, 2298 (2012).
4. G.P. Djotyan, J.S. Bakos, Z. Sörlei. Phys. Rev. A, **64**, 013408 (2001).

5. G.P. Djotyan, J.S. Bakos, Zs. Sörlei, J. Szigeti. Phys. Rev. A, **70**, 063406 (2004).
6. G.P. Djotyan, J.S. Bakos, G. Demeter, et al., JOSA, **25**, 166, (2008).
7. C. Ding, R. Yu, X. Hao, D. Zhang. Scientific Reports, **8**, 1530 (2018).
8. F. Wendler, E. Malic. Sci. Rep. **5**, 12646 (2015).
9. M. Mittendorff, F. Wendler, E. Malic, A. Knorr, M. Orlita, M. Potemski, C. Berger, W.A. De Heer, H. Schneider, M. Helm, S. Winnerl. Nature Physics, **11**, 75 (2015).
10. F. Wendler, E. Malic. Phys. Rev. B, **93**, 035432 (2016).
11. S.V. Morozov, K.S. Novoselov, A.K. Geim. Physics-Uspekhi, **51**, 744 (2008).
12. C.R. Dean, A.F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim. Nature Nanotech, **5**, 722 (2010).
13. B. Sachs, T.O. Wehling, M.I. Katsnelson, et al., Phys. Rev. B, **84**, 195414 (2011).
14. S.Y. Zhou, G.-H. Gweon, A.V. Fedorov, P.N. First, W. A. de Heer, D.H. Lee, F. Guinea, A.H. Castro Neto, A. Lanzara. Nature Mater, **6**, 770 (2007).
15. T.G. Pedersen, A.-P. Jauho, K. Pedersen. Phys. Rev. B, **79**, 113406 (2009).
16. V.M. Kuleshov, V.D. Mur, N.B. Narozhny, Y.E. Lozovik. JETP Letters, **101**, 264 (2015).
17. A.A. Avetisyan, A.P. Djotyan, K. Mouloupoulos. Physics Atomic Nuclei, **80**, 307 (2017).
18. H. Avetissian, G. Mkrtchian, K. Batrakov, S. Maksimenko, A. Hoffmann. Phys. Rev. B, **88**, 165411 (2013).
19. F. Yang, X. Xu, R.-B. Liu. New J. Physics, **16**, 043014 (2014).
20. R. McGouran, M.M. Dignam. Phys. Rev. B, **96**, 045439 (2017).
21. H.K. Avetissian, S.S. Israelyan, H.H. Matevosyan, G.F. Mkrtchian. Phys. Rev. B, **105**, 063504 (2022).
22. А.П. Джотян, А.А. Аветисян. Известия НАН Армении, Физика, **59**, 166, (2024).
23. M.F. Martins Quintela, N.M. Peres. The European Physical Journal B, **93**, 1 (2020).
24. M.A. Semina. Phys. Sol. Stat., **61**, 2218 (2019).
25. J. Planelles. Theor. Chem. Accounts, **136**, 81 (2017).
26. M. Van der Donck, F.M. Peeters. Ph.D. thesis, Universiteit Antwerpen, 2019.
27. T.G. Pedersen. Phys. Rev. B, **94**, 125424 (2016).
28. N. Lundt, E. Cherotchenko, O. Iff, X. Fan, Y. Shen, P. Bigenwald, A.V. Kavokin, S. Höfling, C. Schneider. Appl. Phys. Lett., **112**, 031107 (2018).

## COHERENT CONTROL OF LOWEST STATES OF A SHALLOW IMPURITY IN GRAPHENE MONOLAYER BY PHASE MODULATED LASER PULSES

A.P. DJOTYAN, G.P. DJOTYAN, A.A. AVETISYAN

The energies of the ground  $1S$  and first excited states  $2P$ ,  $2S$  of a shallow donor impurity in graphene monolayer with opened energy gap in a perpendicular magnetic field are obtained using a variational approach. It is shown that the energies of the lowest states and distance between them can be tuned in the region of few ten meV by changing the value of the fine structure parameter and magnitude of the magnetic field. A model of a soft Coulomb interaction is suggested. Based on the results obtained, the dipole matrix elements for optical transitions  $1S - 2P^+$  and  $2S - 2P^+$  are calculated. In the next step, coherent population transfer between the two metastable states  $1S$  and  $2S$  produced by a single frequency modulated (chirped) laser pulse is considered. It is demonstrated that such population transfer may be performed without considerable population of the excited state  $2P^+$  if initially population of the quantum system under consideration is localized in one of the metastable states. Additionally, the case when the system is in superposition of two metastable states initially is investigated.

## **КВАНТОВАЯ ЗАПУТАННОСТЬ В СМЕШАННОМ СПИНОВОМ ТРИМЕРЕ (1/2, 1/2, 1) С НЕСОХРАНЯЮЩЕЙСЯ НАМАГНИЧЕННОСТЬЮ ПРИ КОНЕЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

Ж.А. АДАМЯН\*

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

Институт синхротронных исследований, КЕНДЛ, Ереван, Армения

\*e-mail: zhirayrad99@gmail.com

(Поступила в редакцию 3 июля 2024 г.)

Рассмотрена модель молекулярного магнита, состоящего из трех магнитных ионов со спинами (1/2, 1/2, 1) и несохраняющейся намагниченностью, возникающей из-за неоднородности можителей Ланде. Основной задачей данного исследования является выяснение свойств квантовой запутанности состояний системы при процессах намагничивания (размагничивания) при конечных температурах. Показано, как наличие неоднородных можителей Ланде приводит к существенному усилению квантовой запутанности и иногда – к расширению температурного интервала, в котором спины (псевдоспины) магнитных ионов модели находятся в запутанных состояниях.

### **1. Введение**

В силу своей ключевой роли в квантово-информационных технологиях и фундаментальных исследованиях и как одно из наиболее захватывающих явлений квантовой физики квантовая запутанность привлекает к себе все больше внимания [1–5]. Это явление служит концептуальной основой для таких явлений и процессов, как квантовая телепортация [6–11], квантовые вычисления [12–14] и квантовая криптография [15, 16]. Помимо применения в квантовых технологиях изучение квантовой запутанности открыло новые возможности в исследованиях фундаментальной физики. В частности, представления о свойствах квантовой запутанности позволили лучше изучить основополагающие особенности физики черных дыр методами квантовой теории поля [17, 18]. Кроме того, квантовая запутанность как дополнительный инструмент, помогает в изучении квантовых фазовых переходов и прочих сложных явлений в теории многих тел и в физике конденсированного состояния. Явление квантовой запутанности отражает в себе самые фундаментальные отличия между классической и квантовой физикой, формально неустранимые при стремлении постоянной Планка к нулю.

Квантовая запутанность была успешно реализована в различных физических системах и экспериментах. Следует особо отметить теоретические и экспериментальные работы в области синтеза и изучения магнитно-термодинамических свойств молекулярных магнетиков [19] как носителей кубитов для квантовых компьютеров [20–22]. С формальной точки зрения молекулярные магниты или магнитные молекулы представляют собой так называемые спиновые кластеры,

систему из нескольких спинов с обменными взаимодействиями между ними [19]. В простейшем случае такая система описывается стандартным гамильтонианом Гейзенберга с определенным набором констант обменного взаимодействия, соответствующим симметрии молекулы:

$$H = \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j - B \mu_B \sum_i g_i S_i^z, \quad (1.1)$$

где  $J_{i,j}$  – константы обменного взаимодействия между спинами (псевдоспинами), находящимися в  $i$ -ом и  $j$ -ом узлах решетки (кластера),  $B$  – напряженность внешнего магнитного поля,  $\mu$  – магнетон Бора, а  $g_i$  – фактор Ланде для магнитного иона в  $i$ -ом узле. Процессы намагничивания для магнитных кластеров или магнитных молекул, состоящих из нескольких спинов, заметно отличаются от таковых для истинно многочастичных магнитных материалов. Для моделей с сохраняющейся проекцией магнитного момента на направление внешнего поля, т.е. коммутирующим с гамильтонианом оператором  $z$ -проекции магнитного момента,

$$[M^z, H] = 0, \text{ где } M^z = \sum_i g_i S_i^z, \quad (1.2)$$

кривая намагничивания при нулевой температуре будет представлять собой последовательность плато со скачками между ними. Каждое плато на такой кривой соответствует определенному собственному состоянию системы спинов, которое также является собственным и для оператора магнитного момента, что, в свою очередь, приводит к тому, что значение магнитного момента в этом состоянии строго фиксировано и не зависит от  $B$ . Скачки же обусловлены переходами между такими основными состояниями при изменении напряженности внешнего магнитного поля. Однако эта картина может измениться кардинальным образом при некоммутативности оператора магнитного момента и гамильтониана [23–29]. В такой ситуации некоторые основные состояния могут не обладать фиксированным собственным значением оператора магнитного момента, поэтому на кривой намагниченности могут наблюдаться участки монотонного роста в пределах одного основного состояния. Наиболее распространенным источником некоммутативности оператора магнитного момента с гамильтонианом является разница в значениях  $g$ -факторов магнитных ионов в системе. Таким образом, условие (1.2) может выполняться тогда и только тогда, когда  $g_1 = g_2$  для всех  $i$  и  $j$  [25, 29]. Магнитные свойства квантовых спиновых моделей с неоднородными  $g$ -факторами рассматривались во многих недавних публикациях [23–34]. Помимо необычного профиля намагниченности в этих моделях наблюдаются и другие интересные физические эффекты, в частности, в одномерных цепочках с чередующимися  $g$ -факторами [29–34] различного знака могут возникать частично упорядоченные фазы и дополнительные особенности спиновых структурных факторов [33].

В настоящей работе рассматривается модель триметаллической магнитной молекулы, в которой содержатся два иона со спином, равным  $1/2$ , и один ион со спином, равным  $1$ , с двумя различными  $g$ -факторами, причем предполагается, что у иона со спином, равным  $1$ , и одного из ионов со спином, равным  $1/2$ ,  $g$ -факторы совпадают (см. рис.1). Свойства квантовой запутанности основных состояний этой модели были подробно изучены в нашей недавней работе [29]. В частности, нас интересовал вопрос, как можно использовать несохраняющуюся

намагниченность в целях управления квантовой запутанностью и ее усиления. Основным результатом работы [29] стала возможность почти семикратного увеличения количественной меры квантовой запутанности, называемой <<отрицательностью>>, для случая  $g_1 \neq g_2$ , по сравнению со случаем однородных  $g$ -факторов при нулевой температуре. В данной работе мы продолжаем исследование нахождения оптимальных параметров для создания запутанных состояний и управления ими посредством магнитного поля в смешанном спиновом тримере  $(1/2, 1/2, 1)$ , но уже при конечных температурах.

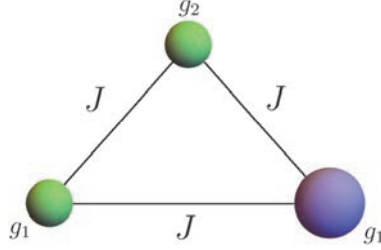


Рис.1. Модель магнитной молекулы треугольной формы. Маленькие шарики соответствуют ионам со спином, равным  $1/2$ , большой шарик изображает ион со спином, равным  $1$ .

## 2. Модель и ее точное решение

Гамильтониан модели имеет следующий вид:

$$H = J(\mathbf{s}_1\mathbf{S}_3 + \mathbf{s}_2\mathbf{S}_3 + \mathbf{s}_1\mathbf{s}_2) - B(g_2S_2^z + g_1(S_3^z + S_1^z)), \quad (2.1)$$

где  $S^{x,y,z}$  – операторы проекции спина с  $s = 1/2$ , а  $S^{x,y,z}$  – аналогичные операторы для  $S = 1$ ,  $g_1, g_2$  – множители Ланде соответствующих частиц,  $J$  – обменное взаимодействие между частицами, а  $B$  – помноженное на магнетон Бора магнитное поле, направленное по оси  $z$ . Гамильтониан (2.1) может быть диагонализирован аналитически. Соответствующие собственные значения и собственные векторы имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} E_{1,2} &= \frac{1}{4}(5J \mp 2B(3g_1 + g_2)), & E_{3,4} &= \frac{1}{4}(-3J \mp 2B(g_1 + g_2)), \\ E_{5,6} &= \frac{1}{4}(-5J \mp 2\sqrt{B^2g_1^2 + J^2}), & E_{7,8} &= \frac{1}{4}(J \mp 2\sqrt{B^2g_1^2 + 4J^2}), \\ E_{9,10} &= \frac{1}{4}(J - 4Bg_2 \mp 2Q^+), & E_{11,12} &= \frac{1}{4}(J + 4Bg_2 \mp 2Q^-), \end{aligned} \quad (2.2)$$

$$|\Psi_{1,2}\rangle = \left| \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}, \pm 1 \right\rangle, \quad |\Psi_{3,4}\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \left( \pm \sqrt{2} \left| \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}, \pm 1 \right\rangle \mp \left| \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}, 0 \right\rangle \right),$$

$$\begin{aligned} |\Psi_{5,6}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3(1 + M_{\pm}^2)}} \\ &\times \left( M^{\pm} \left( \sqrt{2} \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -1 \right\rangle - \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \right\rangle \right) + \sqrt{2} \left| -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 1 \right\rangle - \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 0 \right\rangle \right), \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
|\Psi_{7,8}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3(4+K_{\mp}^2)}} \\
&\times \left( K^{\mp} \left( \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -1 \right\rangle + \sqrt{2} \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \right\rangle \right) + 2 \left| -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 1 \right\rangle + 2\sqrt{2} \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 0 \right\rangle \right), \\
|\Psi_{9,10}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3+G_{\pm}^2}} \left( \sqrt{2} \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \right\rangle - G^{\pm} \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 1 \right\rangle + \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1 \right\rangle \right), \\
|\Psi_{11,12}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3+U_{\mp}^2}} \left( \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -1 \right\rangle + U^{\mp} \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -1 \right\rangle + \sqrt{2} \left| -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 0 \right\rangle \right),
\end{aligned} \tag{2.3}$$

где введены следующие обозначения:

$$\begin{aligned}
Q^{\pm} &= \sqrt{(Bg_{\pm} \pm J)^2 + 3J^2}, \quad M^{\pm} = \frac{-Bg_{\pm} \pm \sqrt{B^2 g_{\pm}^2 + J^2}}{J}, \\
K^{\pm} &= \frac{Bg_{\pm} \pm \sqrt{B^2 g_{\pm}^2 + 4J^2}}{2J}, \quad G^{\pm} = \frac{Bg_{\pm} + J \pm Q^{\pm}}{J}, \\
U^{\pm} &= \frac{Bg_{\pm} - J \pm Q^{\pm}}{J}, \quad g_{\pm} = g_1 - g_2.
\end{aligned} \tag{2.4}$$

Интересно отметить, что не все собственные состояния модели переходят в соответствующие векторы состояний системы с однородными  $g$ -факторами при формальном пределе  $g_{\pm} = 0$ . Собственные векторы, для которых предел однородных  $g$ -факторов необходимо рассматривать отдельно, приведены ниже:

$$\begin{aligned}
|\Psi_{3,4}\rangle_0 &= \frac{1}{2} \left( \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \pm 1 \right\rangle + \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \pm 1 \right\rangle - \sqrt{2} \left| \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}, 0 \right\rangle \right), \\
|\Psi_6\rangle_0 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \left| -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 1 \right\rangle - \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -1 \right\rangle \right), \quad |\Psi_7\rangle_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \right\rangle - \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 0 \right\rangle \right), \\
|\Psi_9\rangle_0 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1 \right\rangle - \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 1 \right\rangle \right), \quad |\Psi_{11}\rangle_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -1 \right\rangle - \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -1 \right\rangle \right).
\end{aligned} \tag{2.5}$$

Необычный выбор констант взаимодействия требует объяснения. С одной стороны, такой выбор параметров допускает аналитическое решение наиболее простым способом. С другой стороны, модель, выбранная в настоящем исследовании, может иметь физическую реализацию в оптических решетках с захваченными фермионными атомами (ионами) [35], что открывает широкие возможности для построения эффективных моделей квантовых магнетиков и сильно коррелированных электронов. Преимущество этой технологии – возможность управлять обменным взаимодействием с помощью лазера.

Исходя из того, что собственные значения и собственные векторы гамильтониана симметричны относительно знака магнитного поля, будем рассматривать только положительные значения поля. Далее, поскольку собственные векторы гамильтониана зависят только от разницы между  $g$ -факторами Ланде и так как мера запутанности зависит только от собственных векторов, мы зафиксируем

значение  $g_1 = 1$  и рассмотрим зависимость меры квантовой запутанности системы от  $g_2$ . В зависимости от знака константы обменного взаимодействия  $J$  возможны два принципиально отличных друг от друга случая магнитного поведения системы, ферромагнитный ( $J < 0$ ) и антиферромагнитный ( $J > 0$ ). В случае ферромагнитных взаимодействий в подобных системах основные состояния при всех значениях магнитного поля являются сепарабельными, следовательно, в таких моделях квантовая запутанность реализовываться не может. Однако ситуация меняется кардинально [27–30, 33, 34], если некоторые из  $g$ -факторов в кластере имеют отрицательный знак, что обычно присуще ионам редкоземельных металлов с большим значением орбитального момента  $L$  [36].

### 3. Отрицательность

Существуют различные количественные показатели для определения меры квантовой запутанности [37]. В настоящей работе мы используем меру квантовой запутанности, известную как <<отрицательность>> [38]. Отрицательность – это мера квантовой запутанности, которая является монотонной функцией запутанности и, следовательно, является подходящей мерой запутанности. Отрицательность может принимать значения в интервале от 0 (что указывает на отсутствие запутанности) до 1/2 (что соответствует максимально возможной запутанности). Так как отрицательность формулируется попарно для каждой пары подсистем (частиц) данной системы, в случае кластера из трех спинов мы имеем дело с тремя подобными величинами. Формальная процедура вычисления отрицательности заключается в следующем: необходимо найти сумму абсолютных значений отрицательных собственных значений частично транспонированной приведенной двухчастичной матрицы плотности, обозначенной  $\rho_{ij}^T$ , которая строится следующим образом:

$$\begin{aligned} \langle \widetilde{\xi}_i, \xi_j | \rho_{ij}^T | \xi_i, \widetilde{\xi}_j \rangle &= \langle \xi_i, \xi_j | \rho_{ij} | \widetilde{\xi}_i, \widetilde{\xi}_j \rangle, \\ \rho_{ij} &= \sum_{\xi_k} \langle \xi_k | \rho | \xi_k \rangle, \quad k \neq i, j. \end{aligned} \quad (3.1)$$

Здесь  $|\xi_i, \xi_j, \xi_k\rangle$  – стандартный базис собственных векторов для спиновых операторов  $\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2$  ( $\xi_i = \pm 1/2$ ) и  $\mathbf{S}_3$  ( $\xi_i = -1, 0, 1$ ). Таким образом, отрицательность для  $i$ -го и  $j$ -го спина задается следующим выражением:

$$Ne_{ij} = \sum_a |\mu_a|, \quad (3.2)$$

где  $\mu_a$  – отрицательные собственные значения  $\rho_{ij}^T$  [38]. Поскольку нас интересует квантовая запутанность термальных гиббсовских состояний (предполагается, что система находится в термодинамическом равновесии с термостатом при температуре  $T$ ), для расчета отрицательности используется стандартная гиббсовская матрица плотности,

$$\rho = \sum_{i=1}^{12} \frac{\exp(-\beta E_i)}{Z} |\psi_i\rangle \langle \psi_i|. \quad (3.3)$$

В последние годы большое количество публикаций было посвящено

изучению квантовой запутанности в различных спиновых системах при конечной температуре, в том числе и в модельных системах, соответствующих спиновым кластерам или молекулярным магнитам [39–44]. Стоит также отметить, что с формальной точки зрения, гамильтонианы спиновых кластеров с неоднородными  $g$ -факторами описывают не только молекулярные магниты, но и могут возникать в процессе описания магнито-термальных свойств особых декорированных решеточных моделей, в которых кластеры квантовых спинов взаимодействуют друг с другом посредством промежуточных узлов с изинговскими спинами [45–49].

#### 4. Результаты и их обсуждение

В данном разделе представлены основные результаты настоящей работы в виде двумерных графиков зависимости отрицательности от магнитного поля и температуры для отдельных пар спинов. При этом в случае ферромагнитной обменной энергии ( $J < 0$ ), как было указано выше, значения одного из  $g$ -факторов выбираются отрицательными, чтобы гарантировать наличие ненулевой квантовой запутанности. Для антиферромагнитных значений обменной энергии ( $J > 0$ ) все  $g$ -факторы предполагаются положительными. Для удобства отображения результатов используются безразмерные величины  $g_1 B/|J|$  и  $T/|J|$ .

##### 4.1. Антиферромагнитное взаимодействие

В случае антиферромагнитного взаимодействия  $J > 0$  запутанные состояния в системе возникают как при положительных, так и при отрицательных  $g_2 < 0$ , однако мы рассматриваем только случай  $g_2 > 0$ . В работе [29] были построены все возможные фазовые диаграммы основных состояний системы при нулевой температуре в зависимости от величины магнитного поля и отношения двух  $g$ -факторов,  $g_2/g_1$ . Процессы намагничивания системы для различных значений  $g_2/g_1$  могут сильно отличаться друг от друга по последовательности основных состояний, через которые проходит система при переходе от состояния с минимальным магнитным моментом к состоянию насыщения или квазинасыщения. Последнее возникает из-за несохраняющейся намагниченности и представляет собой ситуацию, когда при любом конечном значении напряженности магнитного поля магнитный момент системы не достигает своего максимально возможного значения, которое, в свою очередь, является асимптотическим значением квантово-механического среднего оператора магнитного момента системы при  $B \rightarrow \infty$  [25, 29]. Однако при конечных температурах все собственные состояния системы могут вносить определенный вклад в намагниченность в соответствии с принципом вычисления средних значений в каноническом ансамбле Гиббса. Рисунок 2 иллюстрирует температурное поведение отрицательности для пары частиц под номерами 1 и 2, то есть частиц одинакового спина, равного  $1/2$ , но с различными значениями  $g$ -факторов. Рисунки 2a и 2b отображают поведение отрицательности для  $g_2/g_1 = 1/2$  и  $g_2/g_1 = 1$ , соответственно. Важным результатом является как увеличение значения отрицательности для неоднородных  $g$ -факторов (рис.2a), так и расширение области значений магнитного поля и

температуры, которые соответствуют высокой степени квантовой запутанности по сравнению с однородным случаем (рис.2b). Интересным фактом также является полное отсутствие запутанности при  $g_2/g_1 > 1$ .

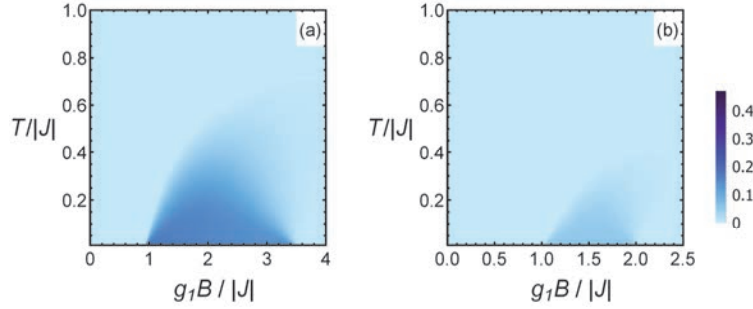


Рис.2. Зависимость отрицательности частиц под номерами 1 и 2 от магнитного поля и температуры, где рисунки (a) и (b) соответствуют значениям  $g_2/g_1 = 1/2, 1$ .

Зависимость отрицательности от безразмерного магнитного поля и температуры для пары частиц под номерами 2 и 3 представлена на рис.3. Как и в предыдущем случае, здесь мы имеем дело с магнитными ионами с различными  $g$ -факторами, однако частица под номером 3 обладает спином, равным 1. Рисунок 3 состоит из трех рисунков, соответствующих значениям  $g_2/g_1 = 1/2, 1, 2$ . Для данной пары частиц тенденция, выявленная в предыдущем случае, сохраняется и здесь. При  $g_2/g_1 < 1$  ( $g_2/g_1 = 1/2$ ) (рис.3a) наблюдается существенное усиление проявлений квантовой запутанности по сравнению с изотропным случаем (рис.3b) и ослабление при  $g_2/g_1 > 1$  ( $g_2/g_1 = 2$ ). Однако обусловленное неоднородностью  $g$ -факторов усиление свойств квантовой запутанности в данном случае касается исключительно удлинения интервала значений напряженности магнитного поля, при которых отрицательность для данных двух частиц ненулевая. Что касается температурной зависимости, то во всех случаях она примерно одинаковая.

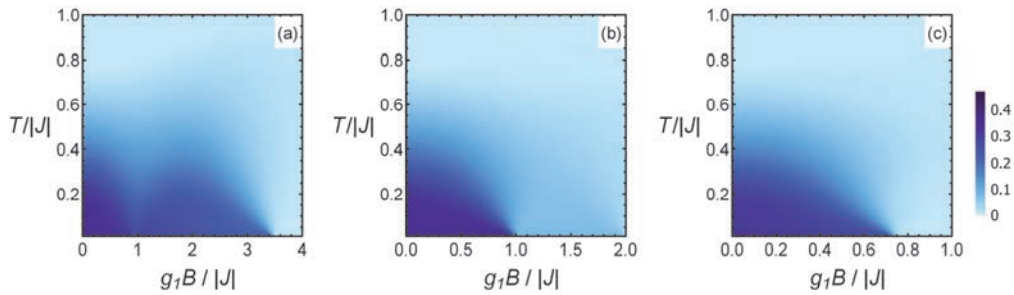


Рис.3. Зависимость отрицательности частиц под номерами 2 и 3 от магнитного поля и температуры, где рисунки (a), (b) и (c) соответствуют значениям  $g_2/g_1 = 1/2, 1, 2$ .

Зависимости значений отрицательности от безразмерного магнитного поля и температуры для пары частиц под номерами 1 и 3 представлены на рис.4 в виде трех рисунков, соответствующих тем же значениям отношения  $g$ -факторов, что

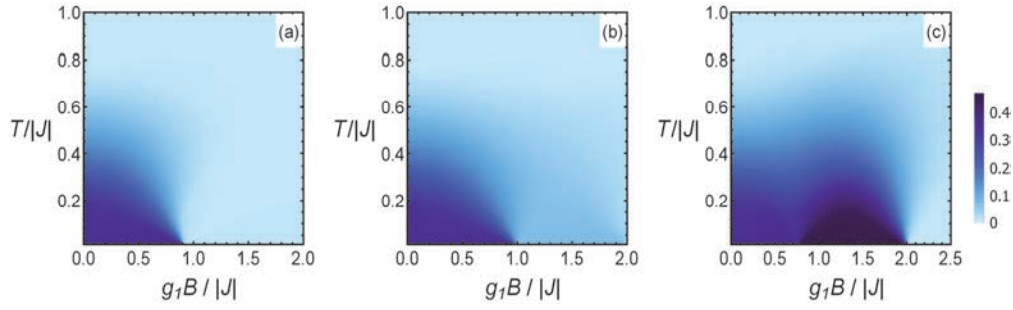


Рис.4. Зависимость отрицательности частиц под номерами 1 и 3 от магнитного поля и температуры, где рисунки (a), (b) и (c) соответствуют значениям  $g_2/g_1 = 1/2, 1, 2$ .

и на рис.3. В данном случае мы наблюдаем иную закономерность в изменении масштаба и пределов квантовой запутанности из-за неоднородности  $g$ -факторов. Наибольшее усиление квантовой запутанности по сравнению с однородным случаем здесь наблюдается для  $g_2/g_1 = 2$  (рис.4с). Как было показано в работе [29], данный эффект не зависит от величины отношения  $g$ -факторов. Для любых значений  $g_2/g_1 > 1$  в данных пределах напряженности магнитного поля основным состоянием модели является  $|\psi_5\rangle$ , для которого отрицательность не зависит ни от отношения  $g_2/g_1$ , ни от напряженности магнитного поля и равна  $\sqrt{2}/3 = 0.47$ , что достаточно близко к максимально возможному значению  $1/2$ . Отметим, что при конечных температурах данная высокая степень квантовой запутанности сохраняется почти до  $T/J = 0.2$ , прежде чем начинает затухать, оставаясь все еще достаточно существенной до  $T/J = 0.3$ . После этого при последующем повышении температуры отрицательность для данной пары частиц снижается до уровня, наблюдаемого в однородном случае (рис.4b) при нулевой температуре,  $1/16(\sqrt{17} - 3)$  [29]. Таким образом, основной результат работы [29], заключающийся в почти семикратном увеличении отрицательности для частиц под номерами 1 и 3 при любом  $g_2/g_1 > 1$  по сравнению с однородным случаем, сохраняется в полной мере и для конечных температур в пределах куполообразной области с максимумом, приблизительно соответствующим  $T/J = 0.2$ . При  $g_2/g_1 < 1$  (рис.4а) практически не наблюдается существенных улучшений свойств квантовой запутанности по сравнению с однородным случаем.

#### 4.2. Ферромагнитное взаимодействие

В случае ферромагнитной константы обменного взаимодействия  $J < 0$ , как было указано выше, нетривиальные основные состояния, отличные от полностью поляризованного, возможны только при различии в знаках  $g$ -факторов. В данном случае мы предполагаем, что  $g_1 > 0$ , а  $g_2 < 0$ . Ситуация, когда оба  $g$ -фактора отрицательны, с точностью до пространственной инверсии спинов, идентична случаю антиферромагнитной константы обменного взаимодействия с

положительными  $g$ -факторами. На рис.5. представлены зависимости отрицательности от безразмерного магнитного поля и температуры, соответствующие фиксированному значению  $g_2/g_1 = -2$  для частиц под номерами 1 и 2 (рис.5a) и 2 и 3 (рис.5b).

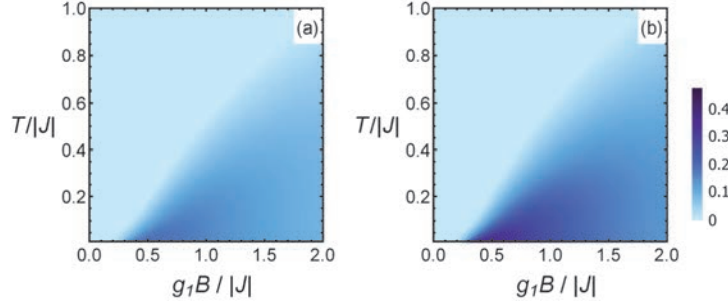


Рис.5. Зависимость отрицательности от магнитного поля и температуры при  $g_2/g_1 = -2$ , где рисунки (a) и (b) соответствуют отрицательности для частиц под номерами 1 и 2 и частиц под номерами 2 и 3.

Тут мы наблюдаем практически идентичную по структуре зависимость с той лишь разницей, что для частиц под номерами 2 и 3 значения отрицательности выше. Также можно заметить, что в данном случае квантовая запутанность сохраняется до достаточно высоких по сравнению с предыдущими графиками температур. Линия, разделяющая области относительно сильной и слабой запутанности, четко видна и прослеживается почти до  $T/J = 1$ . На заключительном рис.6 продемонстрированы графики зависимости отрицательности для частиц под номерами 1 и 3 при различных значениях отношения  $g_2/g_1 = -2, -3, -4$  (рис.6a, b, c, соответственно). Тут мы наблюдаем еще одно проявление несохраняющейся намагниченности, а именно – усиление квантовой запутанности с увеличением абсолютного значения отношения  $g_2/g_1$ . Однако данное усиление, естественно, ограничено сверху максимально возможным значением, которое в рассматриваемой системе не достигается. Но при значительной величине абсолютного значения отношения  $g_2/g_1 > 5$ , которое является нефизическим, отрицательность для данной пары частиц возможно довести до максимального для данной модели значения  $\sqrt{2}/3$ . Следует также отметить, что в случае

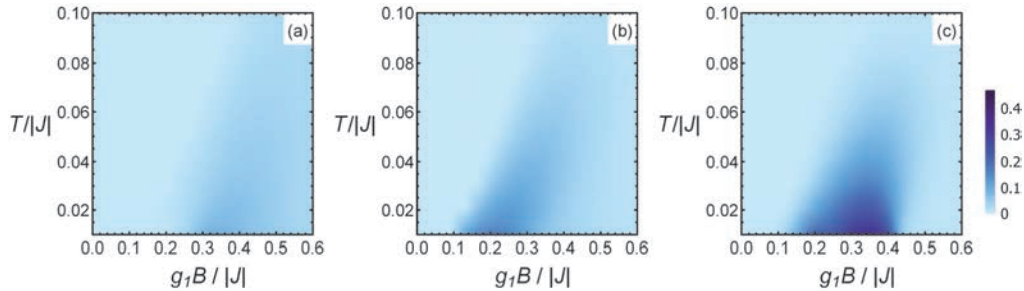


Рис.6. Зависимость отрицательности для частиц под номерами 1 и 3 от магнитного поля и температуры, где рисунки (a), (b) и (c) соответствуют значениям  $g_2/g_1 = -2, -3, -4$ .

ферромагнитного значения обменной константы квантовая запутанность очень неустойчива относительно увеличения температуры. Как видно из рис.6, даже при наиболее существенной запутанности при нулевой температуре (рис.6с) последняя значительно уменьшается уже при  $T/J = 0.03$ .

## 5. Заключение

В работе рассмотрена задача исследования квантовой запутанности при конечных температурах в квантовом спиновом тримере со смешанными значениями спинов ( $1/2$ ,  $1/2$ ,  $1$ ) и несохраняющейся намагниченностью, возникающей по причине неоднородности  $g$ -факторов. Продемонстрировано, что неоднородность  $g$ -факторов может привести к существенному усилению свойств квантовой запутанности собственных состояний модели, возникающих в процессе намагничивания системы. В оптимальном случае удастся достичь почти семикратного увеличения отрицательности при антиферромагнитной константе связи. Однако для системы с неоднородными  $g$ -факторами температурный интервал, в котором отрицательность сохраняет существенно ненулевое значение, не сильно отличается от такового для системы с однородными  $g$ -факторами несмотря на то, что внутри этой области возникает промежуток температур с существенно более высокой запутанностью (см. рис.4). Высокая степень отрицательности для частиц под номерами 1 и 3 сохраняется почти до  $T/J = 0.2$ . Для реальных молекулярных магнитов, похожих на нашу модель, абсолютное значение обменного взаимодействия  $J$  в кельвинах меняется в широком интервале от 0.1 до 200 К. Наряду с этим для случая ферромагнитной константы связи, который характеризуется полным отсутствием запутанных состояний при положительных значениях  $g$ -факторов, рассмотрение несохраняющейся намагниченности посредством введения отрицательных  $g$ -факторов приводит как к появлению запутанных состояний при нулевой температуре, так и к ощутимому расширению температурного интервала, в котором отрицательность существенно отлична от нуля.

Автор выражает благодарность В. Оганяну за полезные и плодотворные обсуждения и Комитету по науке МОНКС РА и фонду ANSEF за частичную финансовую поддержку в рамках проектов 23AA-1C032, 21AG-1C006 и PS-condmatth-2884, соответственно.

## ЛИТЕРАТУРА

1. L. Amico, R. Fazio, A. Osterloh, V. Vedral. Rev. Mod. Phys, **80**, 517 (2008).
2. O. Gühne, G. Tóth. Phys. Reports, **474**, 1 (2009).
3. C.H. Bennett, D.P. DiVincenzo, J.A. Smolin, W.K. Wootters. Phys. Rev. A, **54**, 3824 (1996).
4. C.H. Bennett, G. Brassard, S. Popescu, B. Schumacher, J.A. Smolin, W.K. Wootters. Phys. Rev. Lett, **76**, 722 (1996).
5. A.K. Ekert. Nature (London), **358**, 14 (1992).
6. C.H. Bennett, G. Brassard, C. Crépeau, R. Jozsa, A. Peres, W.K. Wootters. Phys. Rev. Lett., **70**, 1895 (1993).
7. D. Bouwmeester, J.W. Pan, K. Mattle, M. Eibl, H. Weinfurter, A. Zeilinger. Nature (London), **390**, 575 (1997).

8. **J. Cho, H.W. Lee.** Phys. Rev. Lett., **95**, 160501 (2005).
9. **X.M. Jin, J.G. Ren, B. Yang, Z.H. Yi, F. Zhou, X.F. Xu, S.K. Wang, D. Yang, Y.F. Hu, S. Jiang, T. Yang, H. Yin, K. Chen, C.Z. Peng, J.W. Pan.** Nature Photonics, **4**, 376 (2010).
10. **M. Baur, A. Fedorov, L. Steffen, S. Filipp, M.P. da Silva, A. Wallraff.** Phys. Rev. Lett., **108**, 040502 (2012).
11. **G. Björk, A. Laghaout, U.L. Andersen.** Phys. Rev. A, **85**, 022316 (2012).
12. **P. Kok, W.J. Munro, K. Nemoto, T.C. Ralph, J.P. Dowling, G.J. Milburn.** Rev. Mod. Phys., **79**, 135 (2007).
13. **J. Kim, J.S. Lee, S. Lee, C. Cheong.** Phys. Rev. A, **62**, 022312 (2000).
14. **A. Brodutch, D.R. Terno.** Phys. Rev. A, **83**, 010301(R) (2011).
15. **V. Vedral, E. Kashefi.** Phys. Rev. Lett., **89**, 037903 (2002).
16. **A. Avella, G. Brida, I.P. Degiovanni, M. Genovese, M. Gramegna, P. Traina.** Phys. Rev. A, **82**, 062309 (2010).
17. **S.N. Solodukhin.** Living Rev. Rel., **14**, 8 (2011).
18. **E. Livine, D. Terno.** Nucl. Phys. B, **741**, 131 (2006).
19. **C. Benelli, D. Gatteschi.** Introduction to Molecular Magnetism, From Transitional Metals to Lanthanides, Wiley-VCH Verlag (2015).
20. **D. Stepanenko, M. Trif, D. Loss.** Inorganica Chimia Acta, **361**, 3740 (2008).
21. **K. Sato, Sh. Nakazawa, R. Rahimi, T. Ise, Sh. Nishida, T. Yoshino, N. Mori, K. Toyota, D. Shiomi, Y. Yakiyama, Y. Morita, M. Kitagawa, K. Nakasuji, M. Nakahara, H. Hara, P. Carl, Peter Höfer, T. Takui.** J. Mater. Chem., **19**, 3739 (2009).
22. **A.I. Johnson, F. Islam, C.M. Canali, M.R. Pederson.** J. Chem. Phys., **151**, 174105 (2019).
23. **W. Van den Heuvel, L.F. Chibotaru.** Phys. Rev. B, **82**, 174436 (2010).
24. **S. Bellucci, V. Ohanyan, O. Rojas.** EPL, **105**, 47012 (2014).
25. **V. Ohanyan, O. Rojas, J. Strečka, S. Bellucci.** Phys. Rev B, **92**, 214423 (2015).
26. **J. Strečka, M. Jaščur, M. Hagiwara, Y. Narumi, K. Kindo, K. Minami.** Phys. Rev. B, **72**, 024459 (2005).
27. **Zh. Adamyan, S. Muradyan, V. Ohanyan.** J. Contemp. Phys., **55**, 292 (2020).
28. **J. Strečka, E.Sh. Shahrabadi.** Inorganics, **12**, 102 (2024).
29. **Zh. Adamyan, V. Ohanyan.** Phys. Rev. E, **110**, 034131 (2024).
30. **J. Torrico, V. Ohanyan, O. Rojas.** J. Magn. Magn. Mater., **454**, 85 (2018).
31. **G.Y. Chitov, T. Pandey, P.N. Timonin.** Phys. Rev. B, **100**, 104428 (2019).
32. **T. Pandey, G.Y. Chitov.** Phys. Rev. B, **102**, 054436 (2020).
33. **T. Krokhmalkskii, T. Verkholyak, O. Baran, V. Ohanyan, O. Derzhko.** Phys. Rev. B, **102**, 144403 (2020).
34. **W.G. Yin, Ch.R. Roth, A.M. Tselik.** Phys. Rev. B, **109**, 054427 (2024).
35. **A. Bohrdt, L. Homeier, C. Reinmoser, E. Demler, F. Grusd.** Ann. Phys. **435**, 168651 (2021).
36. **L.F. Chibotaru.** In “Advances in Chemical Physics”, S.A. Rice, A.R. Dinnered (Eds), **153**, Wiley, New Jersey, 2013, pp. 397–519.
37. **R. Horodecki, P. Horodecki, M. Horodecki, K. Horodecki.** Rev. Mod. Phys., **81**, 865 (2009).
38. **G. Vidal, R.W. Werner,** Phys. Rev. A, **65**, 032314 (2002).
39. **N.S. Ananikian, L.N. Ananikyan, L.A. Chakhmakhchyan, O. Rojas.** J. Phys.: Condens.



- Matter, **24(25)**, 256001 (2012).
40. **O. Rojas, M. Rojas, N.S. Ananikian, S.M. de Souza.** Phys. Rev. A, **86**, 042330 (2012).
  41. **O. Rojas, M. Rojas, S.M. de Souza, J. Torrico, J. Strečka, M.L. Lyra.** Physica A, **486**, 367 (2017).
  42. **H.A. Zad, A. Zoshki, N. Ananikian, M. Jaščur.** J. Magn. Magn. Mater., **559**, 169533 (2022).
  43. **K. Karlová, J. Strečka.** Molecules, **28**, 4037 (2023).
  44. **A. Ghannadan, J. Strečka.** Chin. J. Phys., **89**, 1062 (2024).
  45. **V. Ohanyan.** Condens. Matter Phys., **12**, 343 (2009).
  46. **S. Bellucci, V. Ohanyan.** Eur. Phys. J. B, **75**, 531 (2010).
  47. **V. Ohanyan, A. Honecker.** Phys. Rev. B, **86**, 054412 (2012).
  48. **S. Bellucci, V. Ohanyan.** Eur. Phys. J. B, **86**, 446 (2013).
  49. **H. Arian Zad, V. Ohanyan, A. Zoshki, J. Strečka.** Phys. Rev. E, **108**, 044132 (2023).

# QUANTUM ENTANGLEMENT IN A MIXED SPIN TRIMER (1/2,1/2,1) WITH NON-CONSERVED MAGNETIZATION AT FINITE TEMPERATURES

Zh.A. ADAMYAN

Model of a molecular magnet consisting of three magnetic ions with spins (1/2,1/2,1) and non-conserved magnetization arising from the inhomogeneity of  $g$ -factors is considered. The main objective of this study is to explain the properties of quantum entanglement of the states of the system during magnetization (demagnetization) processes at finite temperatures. The paper shows how the presence of inhomogeneous  $g$ -factors leads to a significant enhancement of quantum entanglement and sometimes to the expansion of the temperature range in which the spins (pseudospins) of magnetic ions of the model are in entangled states.

ՔՎԱՆՏԱՅԻՆ ԽՃՃՎԱԾՈՒԹՅՈՒՆԸ ՉՊԱՀՊԱՆՎՈՂ ՄԱԳՆԻՏԱՅՎԱԾՈՒԹՅԱՄԲ  
ԽԱՌԸ ՍՊԻՆԱՅԻՆ ՏՐԻՄԵՐՈՒՄ (1/2, 1/2, 1) ՎԵՐՋԱՎՈՐ  
ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆՆԵՐՈՒՄ

Ժ.Ա. ԱԴԱՄՅԱՆ

Աշխատանքը դիտարկում է մոլեկուլային մագնիսի մոդել, որը բաղկացած է երեք մագնիսական իոններից 1/2, 1/2, 1 սպիններով և չպահպանվող մագնիսացվածությամբ, որն առաջանում է  $g$ -ֆակտորների անհամասեռության պատճառով: Այս հետազոտության հիմնական նպատակն է պարզել համակարգի վիճակների քվանտային խճճվածության հատկությունները վերջավոր ջերմաստիճաններում մագնիսացման (ապամագնիսացման) պրոցեսների ժամանակ: Աշխատանքը ցույց է տալիս, թե ինչպես անհամասեռ  $g$ -ֆակտորների առկայությունը հանգեցնում է քվանտային խճճվածության զգալի աճի և երբեմն ջերմաստիճանային տիրույթի ընդլայնմանը, որում մոդելի մագնիսական իոնների սպինները (փսևվորսպինները) գտնվում են խճճված վիճակում:

## **ХАРАКТЕРИСТИКИ КВАЗИОДНОМЕРНОГО ФРЁЛИХОВСКОГО ПОЛЯРОНА В НАНОПРОВОЛОКАХ ZnO ВО ВНЕШНИХ ПОЛЯХ**

А. АСАТРЯН<sup>1\*</sup>, А. МОВСИСЯН<sup>1</sup>, Л. ВАРДАНЯН<sup>2</sup>,  
С. АЙРАПЕТАН<sup>1</sup>, А. КИРАКОСЯН<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Центр науки и передовых технологий, Ереван, Армения

\*e-mail: annaa@ysu.am

(Поступила в редакцию 10 июля 2024 г.)

Модифицированный вариационный метод промежуточной связи Ли–Лоу–Пайнса применен для изучения основных характеристик квазиодномерного фрёлиховского полярона в вюрцитных цилиндрических нанопроволоках ZnO. Исследовано влияние внешних электрических и магнитных полей, а также учтено пространственное ограничение спектра оптических фононов. Результаты обсуждены в сравнении с данными, полученными для цилиндрических нанопроволок со структурой цинковой обманки CdSe, GaAs и вюрцитной GaN. Оценка вкладов различных оптических фононных мод указывает на преобладающую роль интерфейсных фононов в тонких проволоках. Установлено, что влияние магнитного поля на собственную энергию и эффективную массу полярона можно пренебречь по сравнению с влиянием электрического поля. Результаты будут полезны для дальнейшего изучения электрооптических свойств вюрцитных наноструктур с участием фононов.

### **1. Введение**

Нитриды III группы и оксиды II группы имеют прямые запрещенные зоны, охватывающие диапазон энергий от ультрафиолетового до инфракрасного. В частности, широкая запрещенная зона GaN и ZnO делает их подходящими для создания коротковолновых светоизлучающих устройств. Однако ZnO имеет несколько преимуществ перед GaN, таких как доступность высококачественных объемных монокристаллов ZnO и более простые технологии их выращивания. Это приводит к снижению затрат на устройства, основанные на ZnO. Кроме того, ZnO легко травится во всех кислотах и щелочах, что важно при создании малогабаритных устройств [1].

Нанопроволочные структуры являются идеальными системами для изучения процессов переноса в квазиодномерных объектах, что важно как для понимания фундаментальных явлений в низкоразмерных системах, так и при разработке наноустройств нового поколения. Нанопроволоки (НП) ZnO являются важными функциональными элементами для оптоэлектронных устройств, предназначенных для наномасштабных приложений, и легко интегрируются в

различные наноустройства. Помимо применения в лазерах [2], светодиодах [3] и фотодетекторах УФ-диапазона [4, 5] ZnO перспективен также для использования в газовых сенсорах [6].

Недавно были опубликованы исследования по синтезу нанопроволок ZnO и новых одномерных (1D) наноструктур, таких как наногребенки, нанокольца, наноспираль/нанопружины, наноремни и наноклетки (см. [7] и ссылки в нем).

Реальными носителями заряда в ионных кристаллах являются поляроны – квазичастицы, образованные электроном и сопровождающим его полем поляризации кристаллической решетки; поэтому электрон-фононное взаимодействие и поляронные эффекты имеют решающее значение в низкоразмерных структурах на основе полярных полупроводников.

Изучение поляронов в вюрцитных наноструктурах осложняется не только анизотропией материалов и сложностью геометрии, но и необходимостью учета дополнительных воздействий, таких как влияние внешнего поля.

Внешнее электрическое поле необходимо для направленного переноса заряда, тогда как магнитное поле создает дополнительные ограничения для носителей заряда. Таким образом, эти поля можно использовать для эффективного управления локализацией носителей заряда и, тем самым, характеристик различных квазичастиц.

Влияние внешних полей на свойства поляронов в НП со структурой цинковой обманки [8–10] и вюрцитных НП GaN [11–13] было исследовано в наших предыдущих работах.

Несмотря на значительный прогресс в понимании физических процессов и технологий изготовления НП из оксида цинка и родственных материалов, многие важные аспекты, связанные с электрон-фононным взаимодействием и соответствующими физическими явлениями, остаются неизученными.

Из-за высокого содержания кислорода и более высокой степени ионности ZnO демонстрирует более сильную электрон-фононную связь по сравнению с GaN.

Цель настоящей работы – внести дальнейший вклад в понимание влияния внешних полей на свойства поляронов в вюрцитных нанопроволоках ZnO и изучить зависимость характеристик поляронов от контролируемых параметров, таких как радиус проволоки и напряженности электрического и магнитного полей.

## 2. Теория

Рассмотрим анизотропную одноосную проволоку с радиусом  $R$  и с осью  $z$ , совмещенной с кристаллографической  $c$ -осью вюрцитного материала. Полярная нанопроволока находится в неполярной диэлектрической среде.

Внешнее магнитное поле приложено параллельно оси НП, а внешнее электрическое поле – перпендикулярно ей. Проволока погружена в неполярную матрицу с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_d$ . Учитывается взаимодействие электрона с квазиограниченными (QC) и интерфейсными (IO) полярными оптическими фононами. QC фононные моды проявляются в виде осциллирующих волн, локализованных в проволоке, а IO фононные моды локализованы на гетерогранице, амплитуды которых затухают при удалении от нее. Для получения характеристик квазиодномерного полярона использован модифицированный

вариационный метод Ли–Лоу–Пайнса [12–16] и получены выражения для эффективной массы полярона в направлении оси  $z$  и собственной энергии полярона:

$$m_{\text{pol}} = m^* + \sum_{mq_z} 2\hbar^2 q_z^2 \frac{|\Gamma_{\text{QC}}^m(q_z)|^2 |M_{\text{QC}}(m, q_z, F, B, R)|^2}{\left(\hbar\omega_{\text{QC}} + \frac{\hbar^2 q_z^2}{2m^*}\right)^3} + \sum_{sq_z} 2\hbar^2 q_z^2 \frac{|\Gamma_{\text{IO}}^s(q_z)|^2 |M_{\text{IO}}(s, q_z, F, B, R)|^2}{\left(\hbar\omega_{\text{IO}} + \frac{\hbar^2 q_z^2}{2m^*}\right)^3}, \quad (1)$$

$$E_{\text{self}}^0(F, B, R) = - \sum_{mq_z} \frac{|\Gamma_{\text{QC}}^m(q_z)|^2 |M_{\text{QC}}(m, q_z, F, B, R)|^2}{\hbar\omega_{\text{QC}} + \frac{\hbar^2 q_z^2}{2m^*}} - \sum_{sq_z} \frac{|\Gamma_{\text{IO}}^s(q_z)|^2 |M_{\text{IO}}(s, q_z, F, B, R)|^2}{\hbar\omega_{\text{IO}} + \frac{\hbar^2 q_z^2}{2m^*}}, \quad (2)$$

где функция

$$\begin{aligned} \left| \Gamma_{\text{QC}(\text{IO})}^j(q_z) \right| = & \sqrt{\frac{4e^2 \hbar \omega_{\text{QC}(\text{IO})}}{L^2 (q_z R)^2}} K_j^{-1}(q_z R) \{ \gamma^2 \bar{\epsilon}_t [f_{j-1}^2(\gamma q_z R) + f_{j+1}^2(\gamma q_z R) \\ & - f_j(\gamma q_z R) [f_{j-2}(\gamma q_z R) + f_{j+2}(\gamma q_z R)] \\ & + 2\bar{\epsilon}_z [f_j^2(\gamma q_z R) - f_{j-1}(\gamma q_z R) f_{j+1}(\gamma q_z R)] \}^{-1/2} \end{aligned} \quad (3)$$

описывает связь электрона с оптической модой  $(j, q_z)$ ,

$$f_j(\gamma q_z \rho) = \begin{cases} J_j(\gamma q_z \rho) & \text{для QC мод,} \\ I_j(\gamma q_z \rho) & \text{для IO мод,} \end{cases} \quad (4)$$

$$M_{\text{QC}(\text{IO})}(j, q_z, F, B, R) = \langle \Phi | K_j(q_z R) f_j(\gamma q_z \rho) | \Phi \rangle. \quad (5)$$

Здесь  $L$  – длина проволоки,  $m^*$  – эффективная масса электрона,  $q_z$  – волновой вектор фонона вдоль направления проволоки,  $j = 0, 1, 2, \dots$  – азимутальное квантовое число,  $B$  – индукция магнитного поля,  $F$  – напряженность электрического поля,  $\Phi(\rho, \varphi, z)$  – волновая функция основного состояния электрона, движущегося вдоль оси проволоки с импульсом  $\hbar k_z$  [11],  $J_j(x)$  – функция Бесселя,  $I_j(x)$  ( $K_j(x)$ ) – модифицированная функция Бесселя первого (второго) рода,  $\bar{\epsilon}_t$  ( $\bar{\epsilon}_z$ ) – эффективная диэлектрическая проницаемость материала нанопроволоки в радиальном (аксиальном) направлении [12], а  $\gamma$  определяется частотно-зависимыми диэлектрическими функциями:  $\gamma(\omega) = \sqrt{|\epsilon_z(\omega)/\epsilon_t(\omega)|}$  [12]. Согласно работе [17], для материалов типа вюрцита, QC оптические фононные моды проявляют дисперсию и имеют частоты, распределенные в двух интервалах  $[\omega_{zT}, \omega_{tT}]$  (низкочастотные QC моды) и  $[\omega_{zL}, \omega_{tL}]$  (высокочастотные QC моды), в то время как IO моды существуют только в интервале частот  $[\omega_{tT}, \omega_{zL}]$ . Величины  $\omega_{zL}$ ,  $\omega_{zT}$ ,  $\omega_{tL}$  и  $\omega_{tT}$  являются характеристическими центрозонными частотами  $A_1(\text{LO})$ ,  $A_1(\text{TO})$ ,  $E_1(\text{LO})$  и  $E_1(\text{TO})$  фононных мод, соответственно. Дисперсионные соотношения для фононных мод, из которых определены  $\omega_{\text{QC}}$  и  $\omega_{\text{IO}}$ , приведены в [17, 18].

Следует отметить, что фононные QC и IO подсистемы можно рассматривать как независимые, что позволяет отдельно изучить электрон – QC-фононное и электрон – IO-фононное взаимодействия с использованием уравнений (1) и (2). Суммируя результаты обеих частей, можно вычислить общие вклады в

собственную энергию и эффективную массу полярона.

Присущей особенностью вюрцитных материалов является наличие внутреннего электрического поля вдоль направления  $[0001]$  (ось  $c$ ), индуцированного как спонтанной, так и пьезоэлектрической поляризациями [19]. Поскольку в направлении оси НП электрон движется свободно, перераспределение электронного заряда и изменение связи электрона с различными фоновыми модами, в первую очередь, зависят от внешних электрических и магнитных полей. Также следует отметить, что встроенное электрическое поле значительно влияет на свойства экситонов и поляронов в структурах с квантовыми ямами на основе вюрцитного ZnO [20–24].

### 3. Численные результаты и их обсуждение

Для определения сдвига энергии основного состояния полярона и его эффективной массы в вюрцитной НП ZnO, встроенной в диэлектрическую матрицу ( $\epsilon_d = 1$ ), выполнено численное интегрирование в уравнениях (1) и (2). В расчетах использованы следующие значения параметров:  $\epsilon_{t0} = \epsilon_{z0} = 8.59$ ,  $\epsilon_{t\infty} = 3.7$ ,  $\epsilon_{z\infty} = 3.78$ ,  $\hbar\omega_{tT} = 50.71$ ,  $\hbar\omega_{zT} = 47.11$ ,  $\hbar\omega_{tL} = 72.78$ ,  $\hbar\omega_{zL} = 71.17$  мэВ,  $m^* = 0.24m_e$  [25]. Результаты расчетов приведены на рис.1–4, в которых в качестве единиц длины и энергии использованы эффективный радиус Бора  $a_B \approx 18.8 \text{ \AA}$  и эффективная энергия Ридберга  $E_R \approx 44.5 \text{ мэВ}$  [26]. На рис.1а, б представлены соответственно зависимости собственной энергии и эффективной массы полярона от радиуса НП. Видно, что при взаимодействии электрона с IO и QC фоновыми модами, собственная энергия и эффективная масса полярона монотонно уменьшаются с увеличением радиуса НП. Такое поведение параметров обусловлено тем, что увеличение пространственного ограничения усиливает эффективную связь электронов с фононами [27, 28]. Аналогичное поведение этих параметров наблюдается в цилиндрических НП CdSe со структурой цинковой обманки [9] и GaN со структурой вюрцита [13] в присутствии внешних полей.

Из рис.1а можно заметить, что вклад IO фононов в собственную энергию полярона доминирует над вкладом QC оптических фононов и быстро уменьшается с ростом  $R$ . В эффективной массе полярона, наоборот, доминирует вклад QC

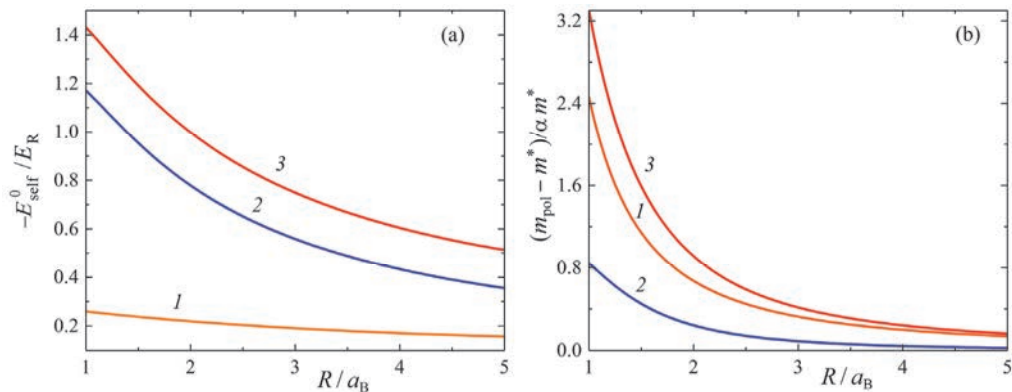


Рис.1. Зависимости (а) собственной энергии и (б) эффективной массы полярона от радиуса НП, обусловленные (1) QC, (2) IO и (3) обеими (IO и QC) фоновыми модами при  $F = 10 \text{ кВ/см}$  и  $B = 5 \text{ Т}$ .

мод (рис.1b). Аналогичный результат был получен для вюрцитной НП GaN под влиянием [13] и без [17] внешних полей, а также для цилиндрической квантовой проволоки GaAs в присутствии электрического поля [29]. Расчеты показывают, что собственная энергия (эффективная масса) полярона, обусловленная высокочастотными QC модами, примерно на два порядка (в несколько десятков раз) больше, чем соответствующие изменения, вызванные низкочастотными QC модами. Таким образом, основной вклад в исследуемые параметры полярона обусловлен более высокочастотными квазиограниченными модами.

Вклады различных фононных мод в указанные характеристики фрёлиховского полярона приведены в табл.1.

Табл.1. Вклады IO и QC фононных мод в суммарную собственную энергию и суммарную эффективную массу полярона в электрическом  $F = 10$  кВ/см и магнитном  $B = 5$  Т полях

| Вклад                             |            | $R = 2a_B$ | $R = 3a_B$ | $R = 4a_B$ | $R = 5a_B$ |
|-----------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| В собственную энергию полярона, % | IO фононов | 80.6       | 68.5       | 58.5       | 50.6       |
|                                   | QC фононов | 19.4       | 31.5       | 41.5       | 49.4       |
| В эффективную массу полярона, %   | IO фононов | 26.5       | 21.4       | 17.6       | 15.0       |
|                                   | QC фононов | 73.5       | 78.6       | 82.4       | 85.0       |

Как видно из результатов, представленных в табл.1, с уменьшением радиуса НП вклад IO фононов в собственную энергию и в эффективную массу полярона увеличивается. Такое поведение можно объяснить, если учесть, что электростатический потенциал IO фононных мод имеет максимальное значение на поверхности НП [17]. При заданных значениях внешних полей, с уменьшением  $R$  поверхность НП приближается к максимуму распределения электронного заряда, поэтому связь электронов с IO фононами усиливается.

Сравнение полученных для НП ZnO и GaN [13] результатов показывает, что для значений  $R = 50 \text{ \AA}$ ,  $F = 10$  кВ/см и  $B = 5$  Т полная собственная энергия и полная эффективная масса полярона в GaN в 1.66 и 2.48 раза, соответственно, меньше, чем в ZnO. Это объясняется более сильным фрёлиховским электрон-фононным взаимодействием в ZnO по сравнению с GaN. Согласно оценкам, константа фрёлиховской связи  $\alpha = 0.85$  для ZnO, тогда как для GaN она составляет 0.49 [30].

На рис.2а, б изображены соответственно зависимости QC фононной части собственной энергии и эффективной массы полярона от внешнего электрического поля при фиксированном значении магнитного поля для различных значений радиуса  $R$ . Из рис.2а видно, что собственная энергия полярона увеличивается с ростом напряженности электрического поля. Однако для цилиндрических НП GaAs [29] и CdSe [9] с кубической структурой зависимость собственной энергии QC полярона от электрического поля имеет противоположную тенденцию, что, возможно, обусловлено структурной анизотропией вюрцитных полупроводников [31]. На рис.2б показано, что эффективная масса полярона уменьшается с ростом напряженности электрического поля, проходит через минимум, а затем

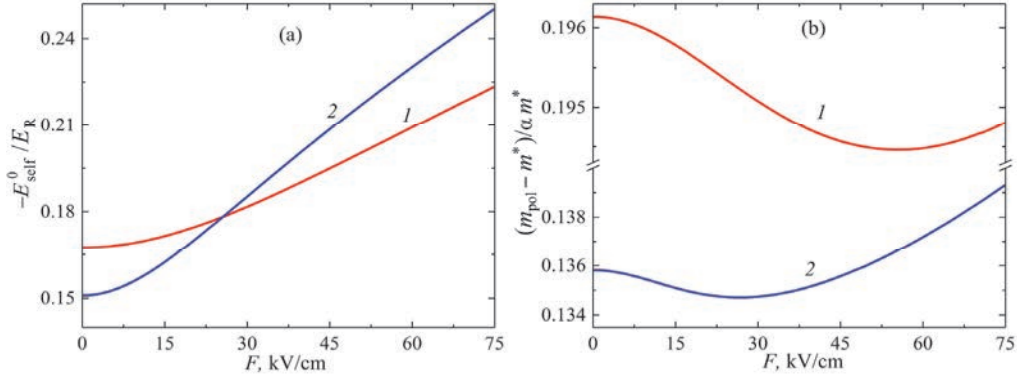


Рис.2. Зависимости QC фоновой части (а) собственной энергии и (б) эффективной массы полярона от напряженности электрического поля. Радиус НП (1)  $R = 4a_B$  и (2)  $R = 5a_B$  при  $B = 1$  Т.

увеличивается. Наличие минимума можно объяснить смещением пика электронной плотности от оси НП к интерфейсу при увеличении электрического поля и, тем самым, к ослаблению роли QC фононов. Усиление эффекта Штарка дополнительно ограничивает частицу, что приводит к увеличению электрон-фонового взаимодействия [32]. Оба эти фактора также влияют на собственную энергию (рис.2а). Однако увеличение энергии из-за штарковского ограничения больше, чем ее уменьшение из-за смещения пика электронной плотности, в результате чего кривая зависимости собственной энергии полярона от напряженности электрического поля не имеет минимума. Из кривых на рис.2а, также видно, что собственная энергия QC полярона более чувствительна к изменению электрического поля при большем значении радиуса проволоки. Изменение наклона зависимости энергии полярона при радиусе  $R = 5a_B$  и напряженности электрического поля  $\approx 20$  кВ/см обусловлено конкуренцией влияний электрического поля и размерного квантования. Дело в том, что с ослаблением размерного квантования эффект Штарка становится более выраженным. Расчеты показывают, что при увеличении напряженности электрического поля до 75 кВ/см изменение собственной энергии для НП ZnO с радиусом  $R = 5a_B$  и  $R = 4a_B$  составляет 78.5 и 41.6%, соответственно.

На рис.3а, б показаны вклады IO фононов соответственно в собственную энергию и в эффективную массу полярона. Увеличение основных характеристик интерфейсного полярона с ростом напряженности электрического поля объясняется усилением локализации электронов вблизи интерфейса, где важна роль IO фононов. Оценки показывают, что изменения собственной энергии и эффективной массы IO полярона при  $B = 1$  Т и при увеличении электрического поля до 60 кВ/см, для проволоки радиусом  $R = 5a_B$  ( $R = 4a_B$ ) составляет 3.7 (1.7%) и 14.8 (4.6%), соответственно.

Наконец, для оценки влияния магнитного поля представлены характеристики QC (рис.4) и IO (вставки на рис.4) поляронов для НП с радиусом  $R = 5a_B$  в зависимости от напряженности электрического поля при двух значениях индукции магнитного поля. Как показано на вставках рис.4, характеристики полярона с вкладом IO фононов уменьшаются с увеличением индукции магнитного поля. Такое поведение качественно согласуется с результатами, полученными для цилиндрических квантовых проволок на основе CdSe кубической структуры

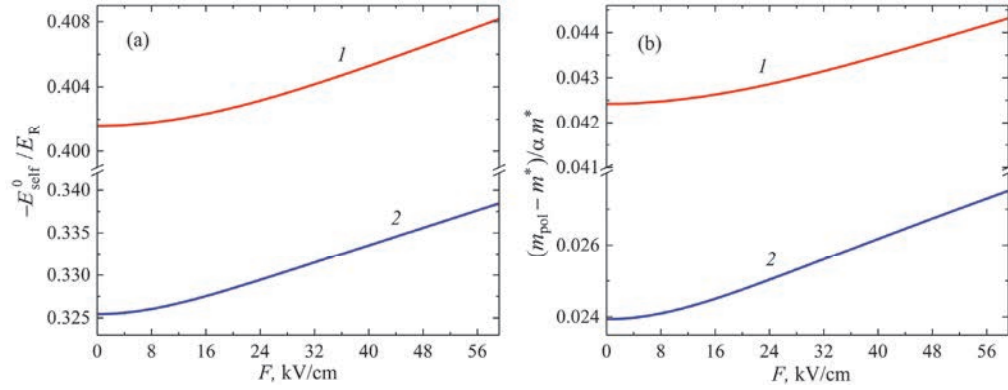


Рис.3. Зависимости IO фоновой части (а) собственной энергии и (б) эффективной массы полярона от напряженности электрического поля. Радиус НП (1)  $R = 4a_B$  и (2)  $R = 5a_B$  при  $B = 1$  Т.

в электрических и магнитных полях [9]. В случае QC фононов наблюдается изменение зависимостей от магнитного поля. Вклады QC фононов в основные параметры полярона в кубических проволоках увеличиваются с увеличением магнитного поля, в то время как из рис.4 видно, что в НП ZnO собственная энергия полярона с ростом индукции магнитного поля уменьшается, а эффективная масса сначала увеличивается при малых значениях напряженности электрического поля, а затем начинает уменьшаться. Стоит отметить, что влияние магнитного поля на свойства полярона пренебрежимо мало, поскольку при рассматриваемых значениях магнитного поля и радиуса проволоки пространственное ограничение доминирует над магнитным.

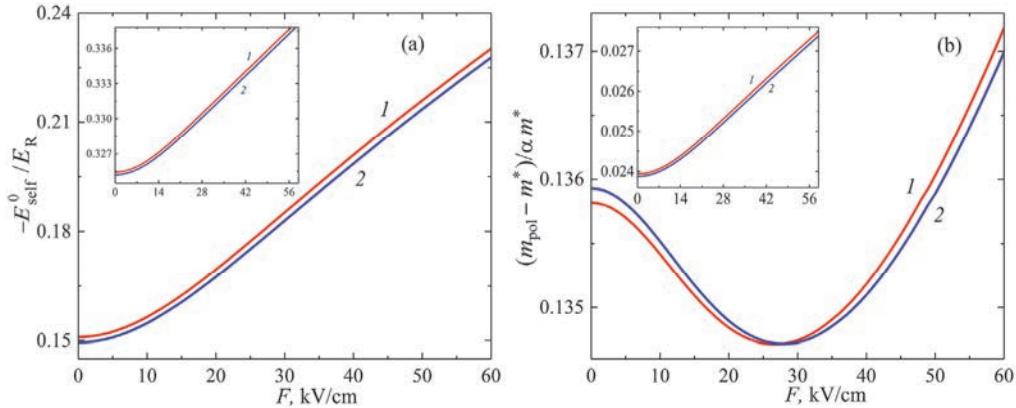


Рис.4. Зависимости QC фоновой части (а) собственной энергии и (б) эффективной массы полярона от напряженности электрического поля для НП радиуса  $R = 5a_B$  при (1)  $B = 1$  Т и (2)  $B = 15$  Т. На вставках показаны те же зависимости для IO фоновых мод.

#### 4. Заключение

В рамках вариационного метода Ли–Лоу–Пайнса, справедливого для промежуточной силы электрон-фононной связи, рассмотрена задача фрëлиховского полярона в вюрцитной нанопроволоке ZnO в перпендикулярных электрических



и магнитных полях. При расчете собственной энергии и эффективной массы полярона учтены вклады как квазиограниченных, так и интерфейсных оптических фононов. Получены зависимости искомых характеристик от радиуса проволоки, напряженности электрического поля и индукции магнитного поля. Показано, что вклад IO мод становится существенным для тонких нанопроволок. Это связано с тем, что уменьшение расстояние полярона от поверхности нанопроволоки приводит к более значительному вкладу IO фононов.

Также показано, что электрическое поле оказывает существенное влияние на собственную энергию и эффективную массу полярона, тогда как влиянием магнитного поля можно пренебречь.

В случае IO фононов зависимости основных характеристик полярона от магнитного поля качественно согласуются с результатами, полученными для цилиндрических квантовых проволок на основе CdSe с кубической структурой. В случае QC фононов наблюдается изменение зависимостей от внешних полей. Мы связываем это с анизотропией низкосимметричных кристаллов типа вюрцита. Полученные результаты могут быть полезны для дальнейшего изучения электрооптических свойств вюрцитных наноструктур с участием фононов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета по высшему образованию и науке РА в рамках проектов № 21AG-1C048 и №24WS-1C040.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ü. Özgür, Ya.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç. *J. Appl. Phys.*, **98**, 041301 (2005).
2. T. Aoki, Y. Hatanaka, D.C. Look. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 3257 (2000).
3. S.J. Jiao, Z.Z. Zhang, Y.M. Lu, D.Z. Shen, B. Yao, J.Y. Zhang, B.H. Li, D.X. Zhao, X.W. Fan, Z.K. Tang. *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 031911 (2006).
4. H. Kind, H. Yan, B. Messer, M. Law, P. Yang. *Adv. Mater.*, **14**, 158 (2002).
5. J.D. Prades, R. Jimenez-Diaz, F. Hernandez-Ramirez, L. Fernandez-Romero, T. Andreu, A. Cirera, A. Romano-Rodriguez, A. Cornet, J.R. Morante, S. Barth, S. Mathur. *J. Phys. Chem. C*, **112**, 14639 (2008).
6. J.D. Prades, F. Hernandez-Ramirez, R. Jimenez-Diaz, M. Manzanares, T. Andreu, A. Cirera, A. Romano-Rodriguez, J.R. Morante. *Nanotechnol.*, **19**, 465501 (2008).
7. Z.L. Wang. *J. Phys.: Condens. Matter*, **16**, R829 (2004).
8. A.L. Vartanian, L.A. Vardanyan. *Phys. E*, **41**, 1417 (2009).
9. A.L. Vartanian, A.L. Asatryan, L.A. Vardanyan, V.Y. Arzumanyan. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **350**, 012022 (2012).
10. A.L. Vartanian, A.L. Asatryan, L.A. Vardanyan. *Phys. E*, **47**, 134 (2013).
11. A.L. Asatryan, K.A. Vardanyan, A.L. Vartanian. *Superlatt. Microstruct.*, **77**, 286 (2015).
12. A.L. Asatryan, K.A. Vardanyan, A.L. Vartanian, A.A. Kirakosyan. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **647**, 012048 (2015).
13. A.L. Asatryan, A.H. Movsisyan, A.L. Vartanian. *Eur. Phys. J. B*, **94**, 70 (2021).
14. T.D. Lee, F.E. Low, D. Pines. *Phys. Rev.*, **90**, 297 (1953).
15. A.L. Vartanian, L.A. Vardanyan. *Phys. E*, **41**, 1417 (2009).
16. A.L. Vartanian. *Phys. Stat. Sol. B*, **246**, 2279 (2009).

17. **L. Zhang, J.-J. Shi, S. Gao.** *Semicond. Sci. Technol.*, **23**, 045014 (2008).
18. **L. Zhang, J.-J. Shi.** *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 7815 (2006).
19. **L. Zhang.** *Superlatt. Microstruct.*, **46**, 415 (2009).
20. **F.-Q. Zhao, Z.-Z. Guo.** *J. Appl. Phys.*, **118**, 195704 (2015).
21. **C. Morhain, T. Bretagnon, P. Lefebvre, X. Tang, P. Valvin, T. Guillet, B. Gil, T. Taliercio, M. Teisseire-Doninelli, B. Vinter, C. Deparis.** *Phys. Rev. B*, **72**, 241305(R) (2005).
22. **J.M. Chauveau, Y. Xia, I. Ben Taazaet-Belgacem, M. Teisseire, B. Roland, M. Nemoz, J. Brault, B. Damilano, M. Leroux, B. Vinter.** *Appl. Phys. Lett.*, **103**, 262104 (2013).
23. **T. Bretagnon, P. Lefebvre, T. Guillet, T. Taliercio, B. Gil, C. Morhain.** *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 201912 (2007).
24. **S.H. Park, D. Ahn.** *Phys. B*, **441**, 12 (2014).
25. **F.-Q. Zhao, M. Zhang, J.-H. Bai.** *Chin. Phys. B.*, **24**, 097105 (2015).
26. **Н. Ашкрофт, Н. Мермин.** *Физика твердого тела*, т. 2. Мир, Москва, 1979.
27. **S. Das Sarma.** *Phys. Rev. B*, **27**, 2590 (1986).
28. **F.M. Peeters, X.-G. Wu, J.T. Devreese.** *Phys. Rev. B*, **33**, 3926 (1986).
29. **A.L. Vartanian.** *Eur. Phys. J. B*, **83**, 481 (2011).
30. **D. Jarosz, H. Teisseyre, A. Kamińska, A. Suchocki, A. Kozanecki.** *AIP Advances*, **6**, 035106 (2016).
31. **Z.W. Yan, S.L. Ban, X.X. Liang.** *Phys. Lett. A*, **326**, 157 (2004).
32. **C.-Y. Chen, S.-D. Liang, M. Li.** *J. Phys.: Cond. Mat.*, **6**, 1903 (1994).

## QUASI-ONE-DIMENSIONAL FRÖHLICH POLARON CHARACTERISTICS IN ZnO NANOWIRES UNDER THE EXTERNAL FIELDS

A. ASATRYAN, A. MOVSISYAN, L. VARDANYAN,  
S. HAYRAPETYAN, A. KIRAKOSYAN

A modified Lee, Low, and Pines intermediate coupling variational method is used to study the basic characteristics of the quasi-one-dimensional Fröhlich polaron in wurtzite cylindrical ZnO nanowires. The influence of external electric and magnetic fields is investigated and the spatial confinement of the optical phonon spectrum is considered. The results are compared with those obtained for the zinc-blende CdSe, GaAs, and wurtzite GaN cylindrical nanowires. An assessment of the contributions of different optical phonon modes indicates the predominant role of interface phonons in thin wires. It has been found that the influence of the magnetic field on the polaron self-energy and effective mass can be neglected as compared with the ones of the electric field. The results will be useful for further exploring the phonon-assisted electro-optical properties of wurtzite nanostructures.

## **СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА, СОСТОЯЩЕГО ИЗ СТЕКЛОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ПЕРЛИТА И $\text{TiO}_2$**

Л.Н. ГРИГОРЯН, П.Г. ПЕТРОСЯН\*

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

\*e-mail: ppetros@ysu.am

(Поступила в редакцию 10 июля 2024 г.)

Предложен метод низкотемпературного синтеза композитного материала стеклокерамика –  $\text{TiO}_2$ . Исследованы частотные зависимости диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь в диапазоне частот 0–20 МГц. Показано, что увеличение содержания  $\text{TiO}_2$  в композитном материале приводит к росту диэлектрической проницаемости и к уменьшению диэлектрических потерь. Методом рентгеновской дифракции исследованы структура и фазовый состав композитного материала и показано, что во время низкотемпературной термообработки компоненты, входящие в состав композитного материала, не образуют новых фаз, и полученный материал можно представить как смесь невзаимодействующих компонентов, хаотично распределенных в пространстве.

### **1. Введение**

Важность получения стеклокерамических материалов с высокой диэлектрической проницаемостью и изучения диэлектрических свойств этих материалов обусловлена их широким применением в микроэлектронике и сверхвысокочастотной (СВЧ) электронике [1–5]. Сегодня радиосвязь, телевидение, спутниковая связь осуществляются с использованием гигагерцовых частот СВЧ диапазона. Для создания малогабаритных устройств, работающих в СВЧ диапазоне, необходимы такие материалы, которые имеют большие значения статической диэлектрической проницаемости ( $\epsilon > 10$ ), малые диэлектрические потери, маленький температурный коэффициент диэлектрической проницаемости, большую механическую прочность, химическую стабильность и т.д. [6–9]. Естественно, что вышеуказанные требования не может обеспечить один конкретный материал. Для получения диэлектриков с желаемыми параметрами используются многокомпонентные композитные материалы, в частности, стеклокерамические (СК) материалы [10–14].

Диэлектрические свойства СК материалов – диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери – определяются их составом и структурой. Значения диэлектрической проницаемости СК различного состава в основном находятся в диапазоне 5–10, а потери составляют  $10^{-2}$ – $10^{-4}$  [15, 16]. Для повышения диэлектрической проницаемости СК материалов в них вводят оксиды различных металлов в виде смесей [17, 18]. Однако процентное содержание

примесей при температуре синтеза СК 1350–1400°C не может превышать 5 масс%. Например, в стекле, синтезированном на основе перлита, степень максимальной растворимости  $\text{TiO}_2$  при 1350°C не превышает 3.5–4 мас% [19], что не может существенно изменить диэлектрические свойства получаемого материала.

Другим способом повышения диэлектрической проницаемости СК является получение композитного материала на основе СК. В этом методе смешиваются стеклокерамический порошок в стеклянной фазе и материал с высокой диэлектрической проницаемостью. В этом случае синтез композитного материала проводится при температурах 900–950°C, так как стеклянный порошок переходит в жидкое состояние до достижения указанной температуры и образует сплошную оболочку вокруг фазы с высоким значением  $\epsilon$ . Преимущество данного метода заключается в том, что он является низкотемпературным и позволяет увеличить процентное содержание материала с высокой диэлектрической проницаемостью до 75–80%. В результате такого технологического подхода можно получать композитные СК материалы с различной диэлектрической проницаемостью и диэлектрическими потерями за счет изменения количества компонентов [20–22]. В этом случае большое значение приобретает выбор материалов для смешивания. Они должны обладать высокой диэлектрической проницаемостью, не взаимодействовать друг с другом, а полученный композитный материал должен обладать необходимой механической прочностью. Для этих целей обычно используются стекла, имеющие низкую температуру стеклования. Диэлектрическая проницаемость таких стекол находится в диапазоне 6–8. Нами синтезирована СК на основе перлита, диэлектрическая проницаемость которого составляет 15–16, а температура стеклования – 680°C. При температуре 900°C она кристаллизуется с образованием мелкозернистой нанокристаллической структуры с высокой механической прочностью [23]. СК, полученная на основе перлита, может стать перспективным материалом для получения композитного материала с высокой диэлектрической проницаемостью и низкими диэлектрическими потерями.

Целью настоящей работы является получение методом низкотемпературного синтеза композитного СК материала, компонентами которого являются  $\text{TiO}_2$  и силикатное стекло, синтезированное на основе перлита, и исследование диэлектрических свойств полученного материала в диапазоне частот 0–20 МГц.

## **2. Синтез композитного стеклокерамического материала**

Синтезированный композитный СК материал состоит из силикатного стекла на основе перлита, синтезированного нами [23], и порошка  $\text{TiO}_2$ . В составе композитной СК выбор  $\text{TiO}_2$  неслучаен, так как он имеет достаточно высокую диэлектрическую проницаемость ( $\epsilon = 30\text{--}80$ ). В состав стекла входит: перлит – 40–70,  $\text{CaCO}_3$  – 30–40,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 2–3% и катализатор кристаллизации из группы фторидов  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  – 3–7%. Варка стекла произведена в корундовых тиглях при температуре 1350–1400°C в воздушной атмосфере электрической печи в течение от 1 до 3-х часов. После стекло заливается в холодную воду (процесс фриттования), в результате образуется фритта стекла. Полученная масса стеклянной фритты сушилась при температуре 60°C и измельчалась вручную в агатовой ступке. В результате получается порошок стекла с размерами частиц 3–7 мкм. Для получения определенного состава композитного СК материала фритта стекла

перемешивалась с  $\text{TiO}_2$  (с размерами частиц 5–7 мкм) в смесителе в течение 24 часов. Для гомогенизации СК композиции в состав добавили этиловый спирт (в количестве 5% от общего веса композитного состава) и перемешали вручную. Далее образцы изготавливались гидравлическим прессованием при давлении 250–280 МПа. Полученные образцы имели форму дисков с диаметром 15 мм и толщиной несколько миллиметров.

Образцы подвергались термообработке при температуре 900°C в течение 5 часов. Температура термообработки была выбрана так, чтобы она была выше температуры стеклования, которая для стекла на основе перлита составляет примерно 680°C [23]. Стекловидная фаза при температуре 900°C имеет низкую вязкость и выполняет связующую функцию.

Синтезированные образцы отличались процентным содержанием стеклянной фритты и  $\text{TiO}_2$ : L0 – фритта – 100 и  $\text{TiO}_2$  – 0%, L1 – фритта – 85 и  $\text{TiO}_2$  – 15%, L2 – фритта – 70 и  $\text{TiO}_2$  – 30%, L3 – фритта – 55 и  $\text{TiO}_2$  – 45%, L4 – фритта – 40 и  $\text{TiO}_2$  – 60%, L5 – фритта – 25 и  $\text{TiO}_2$  – 75%.

Отметим, что стекло, синтезированное на основе перлита, содержит центры кристаллизации из группы фторидов и при температуре 900°C превращается в стеклокерамику [23].

### 3. Результаты исследований и обсуждение

На рис.1 представлены частотные зависимости диэлектрической проницаемости некоторых композитных СК образцов. Диэлектрическую проницаемость  $\epsilon$  и диэлектрические потери  $\tan\delta$  в диапазоне 0–20 МГц измеряли при комнатной температуре с помощью прибора MICROTTEST PRECISION LCR METER.

Видно, что с увеличением  $\text{TiO}_2$  в композитном СК материале наблюдается увеличение диэлектрической проницаемости. В диапазоне частот 2–14 кГц существенных изменений диэлектрической проницаемости не наблюдается.

Для расчета эффективной диэлектрической проницаемости существуют разные выражения, вывод которых основан на различных теоретических представлениях и экспериментальных данных [24]. Общепринятым выражением для

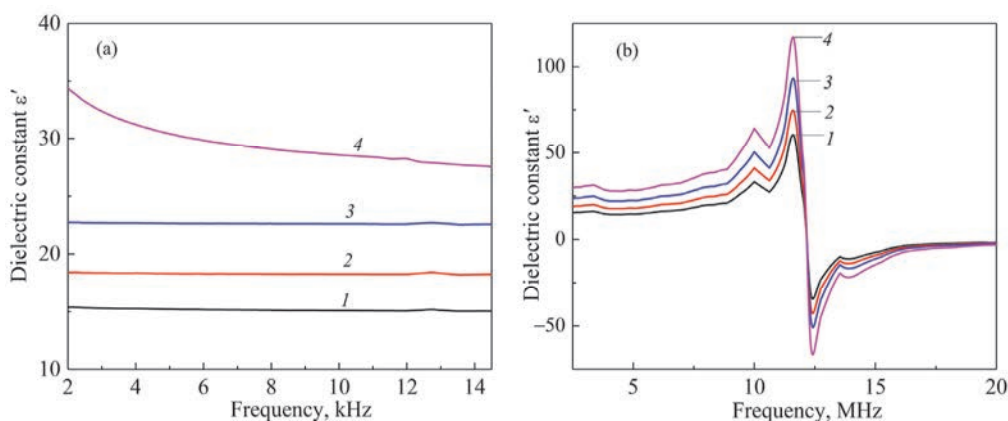


Рис.1. Зависимость диэлектрической проницаемости композитного СК материала от частоты в диапазонах (а) 2–14 кГц и (б) 2.5–20 МГц. Кривые 1–4 относятся к образцам L0–L4, соответственно.

определения  $\epsilon$  композитного материала, состоящего из смеси двух не взаимодействующих компонентов, хаотично распределенных в пространстве, является формула Лихтенеккера

$$\ln \epsilon = y_1 \ln \epsilon_1 + y_2 \ln \epsilon_2,$$

где  $\epsilon$  – эффективная диэлектрическая проницаемость смеси,  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  – диэлектрические проницаемости компонентов смеси,  $y_1$  и  $y_2$  – объёмные концентрации компонентов в смеси. Если предположить, что во время низкотемпературной термообработки компоненты, входящие в состав СК композитного материала, не образуют новых фаз, и полученный материал можно представить как смесь не взаимодействующих компонентов, то  $\epsilon$  этой смеси можно определить по формуле Лихтенеккера.

На рис.2 представлена зависимость эффективной диэлектрической проницаемости композитного СК от процентного содержания  $\text{TiO}_2$  в смеси. Диэлектрическая проницаемость СК на основе перлита составляет  $\epsilon = 15$  и достигает значения  $\epsilon = 35$  при увеличении содержания  $\text{TiO}_2$  до 75%.

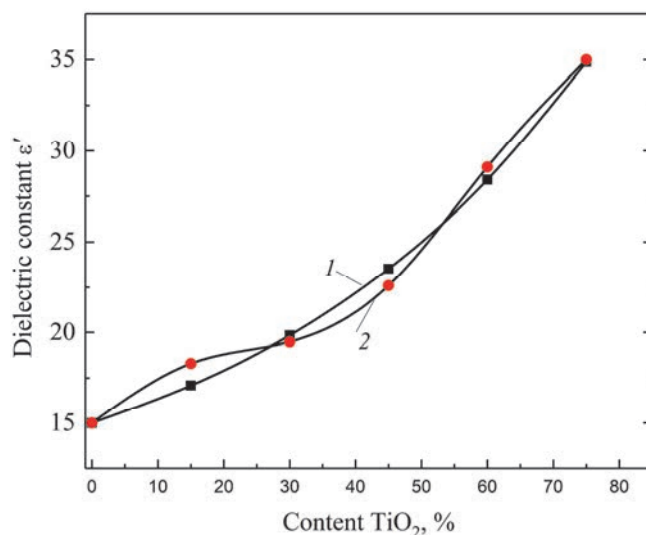


Рис.2. Зависимость эффективной диэлектрической проницаемости композитного СК от процентного содержания  $\text{TiO}_2$  при частоте 8 кГц (1 – значения  $\epsilon$ , рассчитанные по формуле Лихтенеккера, 2 – определенные из эксперимента).

Как видно из рис.2, экспериментальные значения эффективной  $\epsilon$  вполне совпадают со значениями  $\epsilon$ , рассчитанными по формуле Лихтенеккера, что позволяет предполагать, что во время низкотемпературной термообработки компоненты композитного СК материала не взаимодействуют и не образуют новых фаз.

Для того, чтобы убедиться в этом, был проведен рентгенофазовый анализ (РФА) образцов. Фазовый состав образцов был исследован методом порошковой рентгеновской дифракции. Рентгенодифракционные спектры были зарегистрированы на дифрактометре МД-10 с источником рентгеновского излучения  $\text{CuK}\alpha$  в диапазоне  $2\theta$  углов  $15^\circ < 2\theta < 70^\circ$ . На рис.3 представлены дифрактограммы СК на основе перлита,  $\text{TiO}_2$  и композитного СК материала с различным содержанием

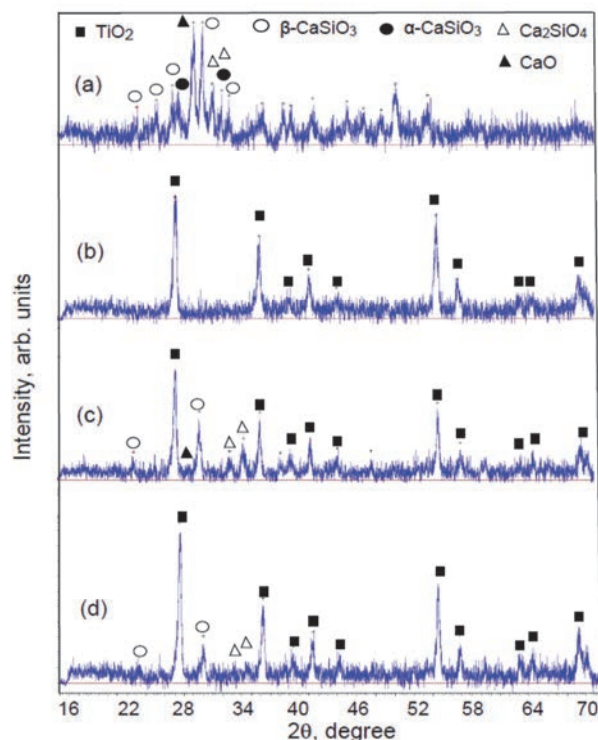


Рис.3. Дифрактограммы: (a) СК на основе перлита, (b)  $\text{TiO}_2$ , (c) композитного СК материала с  $\text{TiO}_2$  30% и (d) композитного СК материала с  $\text{TiO}_2$  60%.

$\text{TiO}_2$ . Сравнение рентгеновских дифракционных картин образцов также подтверждает, что термообработка не приводит к химическому взаимодействию компонентов.

Рентгенодифракционный спектр (рис.3а) показывает, что СК на основе перлита содержит следующие фазы:  $\alpha$  и  $\beta$  фазы волластонита ( $\alpha\text{-CaSiO}_3$  и  $\beta\text{-CaSiO}_3$ ), ларнита ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) и оксид кальция ( $\text{CaO}$ ). Рентгенодифракционные спектры рис.3с, d показывают содержание одних и тех же фаз:  $\text{TiO}_2$ ,  $\beta\text{-CaSiO}_3$  и  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ . Во всех спектрах фазы  $\alpha\text{-CaSiO}_3$ ,  $\beta\text{-CaSiO}_3$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{TiO}_2$  идентифицированы в соответствии JCPDS картам No. 74–0874, 84–0654, 28–0775 и 88–1175, а фаза  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  (ларнит) идентифицирована с использованием результатов работы [25]. Наблюдаемые рефлексы под разными углами для СК на основе перлита и для  $\text{TiO}_2$  сохраняют свое положение в дифрактограммах композитного СК материала, а интенсивности рефлексов меняются пропорционально процентному содержанию СК и  $\text{TiO}_2$  (рис.3с, d). Новые рефлексы не появляются, и это указывает, что при формировании композитного материала химическое взаимодействие между СК и  $\text{TiO}_2$  не происходит, и новые кристаллические фазы не образуются. Полученный результат имеет важное практическое значение, так как, изменяя лишь количество компонентов, можно получить композитный стеклокерамический материал с заданными диэлектрическими параметрами.

Нами также было изучено поведение диэлектрических потерь  $\tan\delta$  композитных СК материалов. На рис.4 представлены зависимости диэлектрических потерь композитных СК материалов, содержащих разное процентное содержание

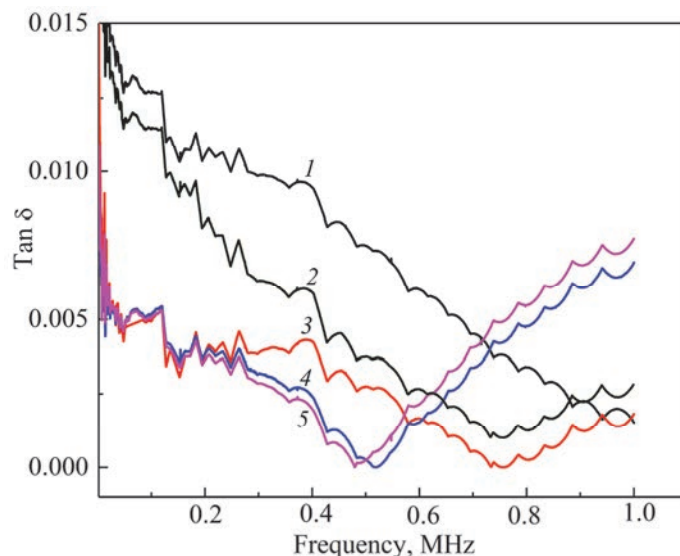


Рис.4. Зависимость  $\tan \delta$  композитных СК материалов от частоты. Кривые 1–5 относятся к образцам L0–L4, соответственно.

$\text{TiO}_2$  в диапазоне частот от 2 кГц до 1 МГц.

Для всех исследованных образцов в диапазоне частот 2–500 кГц  $\tan \delta$  монотонно уменьшается и не проявляет определенных особенностей (рис.4). В зависимости от процентного содержания  $\text{TiO}_2$  значение  $\tan \delta$  в диапазоне частот 0.48–0.75 МГц может быть почти нулевым.

На рис.5 представлены зависимости  $\tan \delta$  и удельного сопротивления от процентного содержания  $\text{TiO}_2$  в СК материале, измеренные на частотах 5, 10 и 500 кГц. Как видно из приведенных зависимостей,  $\tan \delta$  уменьшается примерно в 3–3.5 раза с увеличением процентного содержания  $\text{TiO}_2$  по сравнению с образцами

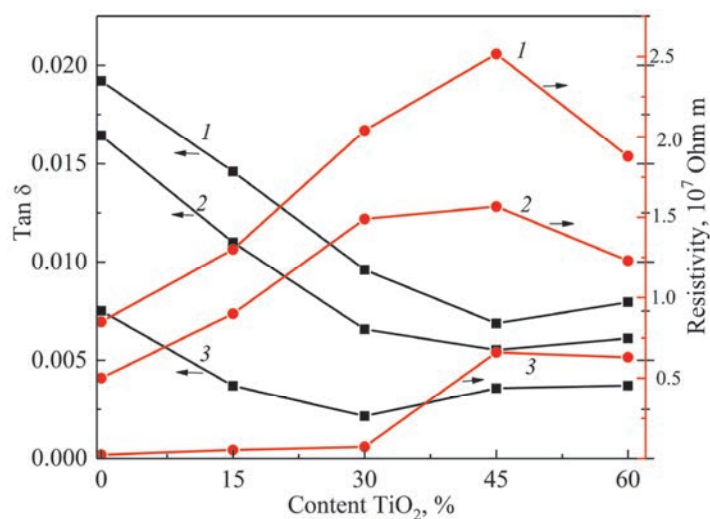


Рис.5. Зависимость  $\tan \delta$  и удельного сопротивления от процентного содержания  $\text{TiO}_2$  в композитном СК материале при частотах: 1 – 5, 2 – 10, 3 – 500 кГц.



без  $\text{TiO}_2$ . Следует также отметить, что уменьшение  $\tan\delta$  происходит в основном при увеличении процентного содержания  $\text{TiO}_2$  до 30%. В образцах с более высоким процентным содержанием  $\text{TiO}_2$   $\tan\delta$  практически не меняется. Наибольший интерес с точки зрения диэлектрических потерь представляют композитные СК материалы с содержанием  $\text{TiO}_2$  более 30%.

Для понимания поведения зависимости диэлектрических потерь от процентного содержания  $\text{TiO}_2$  была также изучена частотная зависимость удельного сопротивления образцов (рис.5). Удельное сопротивление  $\text{TiO}_2$  примерно на три порядка выше, чем у стеклокерамики на основе перлита, поэтому увеличение процентного содержания  $\text{TiO}_2$  приводит к увеличению удельного сопротивления композитного материала, что, на наш взгляд, снижает джоулевые потери и приводит к уменьшению  $\tan\delta$ .

Таким образом, можно утверждать, что добавление  $\text{TiO}_2$  в СК на основе перлита приводит к увеличению диэлектрической проницаемости и уменьшению диэлектрических потерь полученного композитного СК материала.

#### 4. Заключение

Методом низкотемпературного синтеза получен композитный стеклокерамический материал, состоящий из стеклокерамики на основе перлита и  $\text{TiO}_2$ . Проведен рентгенофазовый анализ и показано, что при формировании композитного материала химическое взаимодействие между СК и  $\text{TiO}_2$  не происходит и новые кристаллические фазы не образуются.

Исследованы зависимости диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь образцов с разным процентным содержанием  $\text{TiO}_2$ . Показано, что в диапазоне частот от 2 кГц до 1 МГц диэлектрическая проницаемость практически не меняется, а увеличение процентного содержания  $\text{TiO}_2$  в композитном СК материале до 75% приводит в этом диапазоне к увеличению  $\epsilon$  от 15 до 35. Добавка  $\text{TiO}_2$  увеличивает удельное сопротивление композитного материала, снижает джоулевые потери, при этом диэлектрические потери уменьшаются примерно в 3–3.5 раза и в диапазоне частот 0.48–0.75 МГц достигают значения  $10^{-4}$ – $10^{-5}$ .

Авторы выражают благодарность В.С. Арутюняну за проведение рентгеноструктурного анализа композитных материалов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Т.В. Переволов, В.А. Гриценко. УФН, 180, 587 (2010).
2. A.I. Kingon, J.P. Maria, S.K. Streiffer. Nature, **406**, 1032 (2000).
3. J. Robertson. Eur. Phys. J. Appl. Phys., **28**, 265 (2004).
4. Y.-C. Yeo, T.-J. King, C. Hu. IEEE Trans. Electron. Dev., **50**, 1027 (2003).
5. S. Hall. J. Telecommunications and Information Technology, **2**, 33 (2007).
6. C. Borderon, S. Ginestar, H.W. Gundel, A. Hackou, K. Nadaud, R. Renoud, A. Sharaiha. IEEE Transaction on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, **67**, 1733 (2020).
7. L. Huitema, A. Crunteana, H. Wong, A. Ghalem, M. Rammalet. Frequency Tunable Antennas Based on Innovative Materials. Japan, Intern. Conf. on Computational Electromagnetics (ICCEM), 28–34, 2017.

8. **A. Crunteanu, V. Muzzupapa, A. Ghalem, L. Huitema, D. Passerieux, C. Borderon, C. Renoud, H.W. Gundel.** Crystals., **11**, 277 (2021).
9. **Q.M. Nguyen, T.K. Anthony, A.I. Zaghlou.** IEEE Antennas and Wireless Propagatin Lett., **18**, 2751 (2019).
10. **H. Hao.** Advanced Dielectrics, **3**, 1330001 (2013).
11. **Z. Yao, Z. Song, H. Hao, Z. Yu, M. Cao, M.T. Lanagan, H. Liu.** Advanced Materials, **29**, 1601727 (2017).
12. **H. Qi, R. Zuo.** J. Materials Chemistry A, **7**, 3971 (2019).
13. **D. Zheng, R. Zuo, D. Zhang, Y. Li.** J. American Ceramic Society, **98**, 2692 (2015).
14. **А.В. Тумаркин, Е.Н. Сапего, А.Г. Гагарин, Н.Г. Тюрнина, З. Г. Тюрнина, О.Ю. Синельщикова, С.И. Свиридов.** Известия ВУЗ России. Радиоэлектроника, **25**, 86 (2022).
15. **Y. Yu, X. Hao, Lu. Song, Z. Li, Li Song.** J. Non-Crystalline Solids, **448**, 36 (2016).
16. **А.С. Толкачева, И.А. Павлова.** Технология керамики для материалов электронной промышленности. Екатеринбург, 2019.
17. **S. Kasrani, A. Harabi.** Ceramics–Silikaty, **68**, 1 (2024).
18. **И. Северенков, Е. Устюгова, Л. Алексеева, Т. Зайчук, Ю. Спиридонов.** Стекло и керамика, **94**, 3 (2021).
19. **L. Grigoryan, P. Petrosyan, S. Petrosyan.** J. Contemp. Phys., **59**, (2024) (in print).
20. **M. Zhang, J. Zhai, Bo. Shen, X. Yao.** Chemistry and Physics, **128**, 225 (2011).
21. **E. Nenosheva, A. Kanareykin, A. Dedyk, S. Karmanenko, A. Semenov.** Integrated Ferroelectrics, **70**, 107 (2005).
22. **A.E. Mahmoud, S. Moeen, M.K. Gerges.** J. Materials Science: Materials in Electronics, **32**, 13248 (2021).
23. **S.G. Petrosyan, L.N. Grigoryan, P.G. Petrosyan.** Glass and Ceramics, **80**, 429 (2024).
24. **I.G. Gurtovnik, V.I. Sokolov, N.N. Trofimov, S.I. Shalgunov.** Radiotransparent Products from Fiberglass. Moscow, Mir, 2002.
25. **M.M. Obeid.** Int. J. Mater. Chem., **4**, 79 (2014).

SYNTHESIS AND STUDY OF DIELECTRIC PROPERTIES  
OF COMPOSITE MATERIAL CONSISTING OF GLASS CERAMICS  
BASED ON PEARLITE AND TiO<sub>2</sub>

L.N. GRIGORYAN, P.G. PETROSYAN

A method of low-temperature synthesis of glassceramic – TiO<sub>2</sub> composite material is proposed. Frequency dependences of dielectric permittivity and dielectric losses in the frequency range of 0–20 MHz are investigated. It is shown that an increase in the TiO<sub>2</sub> content in the composite material leads to an increase in dielectric permittivity and to a decrease in dielectric losses. The structure and phase composition of the composite material were investigated by X-ray diffraction method, and it was shown that during low-temperature heat treatment the components of the composite material do not form new phases and the obtained material can be represented as a mixture of non-interacting components chaotically distributed in space.

## **АНИЗОТРОПНЫЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОЗРАЧНОЙ ДРЕВЕСИНЫ**

М.Л. САРГСЯН, Р.С. АКОПЯН\*

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

\*e-mail: rhakob@ysu.am

(Поступила в редакцию 14 августа 2024 г.)

Работа посвящена моделированию механических характеристик прозрачной древесины. В исследовании для упрощения математического моделирования образцов прозрачной древесины использовалось предположение о поперечной изотропии. Простые эксперименты по растяжению прозрачного древесного шпона были теоретически проанализированы с помощью выражения плотности упругой свободной энергии. В результате получены теоретические соотношения, связывающие основные упругие константы с коэффициентами упругости, входящими в выражение плотности свободной энергии. Затем были рассчитаны коэффициенты упругости прозрачного образца древесины на основе бальзы. Эти коэффициенты позволяют дать механическую характеристику материалов, что важно с точки зрения их потенциального применения.

### **1. Введение**

Прозрачная древесина (TW) – это функционализированный древесный композит, который первоначально был создан для изучения морфологии древесины [1] и оказался материалом с удивительными анизотропными механическими и оптическими свойствами.

В последнее время исследования этих материалов возобновились [2, 3]. Прозрачные образцы древесины были изготовлены путем инфильтрации различных материалов, особенно различных полимеров (например, poly(methyl methacrylate) (PMMA) [2, 4], poly(vinyl alcohol) (PVA) [5] и т.д.), в первоначально делигнифицированные образцы древесины. В дополнение к анизотропным механическим свойствам, унаследованным от натуральной древесины, изучение этих различно изготовленных образцов выявило сильные анизотропные оптические свойства [2, 3, 5, 6]. Наблюдаемый высокий оптический коэффициент пропускания и мутность, относительно низкая теплопроводность и плотность, а также световодные свойства, среди прочего, вызвали интерес инженерной общественности, благодаря их перспективности для применения в современных умных зданиях в качестве альтернативы обычному стеклу [2–10]. Изготовление прозрачных образцов древесины только на биооснове открывает путь к новым применениям, таким как экологически чистая упаковка [6].

Функционализация прозрачной древесины открыла другие возможности

применения [7, 8]. В работе [11] авторы сообщают, что включение квантовых точек в образец прозрачной древесины демонстрирует свойства диффузной люминесценции с потенциальным применением в качестве планарных источников света, дизайнерской мебели и так далее. В другом исследовании была продемонстрирована возможность создания «умного» окна с регулировкой мутности с использованием прозрачной древесины в качестве подложки [9]. На деревянную подложку был нанесен слой полимерно-дисперсной жидкокристаллической пленки. Свойства окна контролировались путем изменения ориентации жидкокристаллического слоя с помощью внешнего электрического поля. При приложении электрического поля структура становилась прозрачной, а без поля окно демонстрировало хорошие защитные свойства из-за высокой степени мутности. В работе [12] было показано, что образец прозрачной древесины, легированный молекулами органического красителя, может осуществлять генерацию излучения при соответствующих условиях накачки. Авторы работы [13] сообщили, что светорассеивающие свойства прозрачной древесины также связаны с состоянием поляризации света. Более того, полностью неполяризованный свет становится частично поляризованным после прохождения через образец прозрачной древесины. Несмотря на то, что прозрачная древесина привлекает большое внимание как новый оптический материал, выяснение взаимодействия света и древесины все еще требует дополнительных исследований.

Учитывая значительный прогресс, достигнутый в этой области, и огромный потенциал для инженерных применений, механическое моделирование образцов прозрачной древесины становится все более важным. В настоящей работе, предполагая, что рассматриваемые материалы являются поперечно изотропными, теория механических деформаций была применена к прозрачному древесному шпону для описания интересных анизотропных упругих свойств таких материалов.

## 2. Теоретический подход

Механические свойства различных видов прозрачной древесины, наряду с их захватывающими оптическими свойствами, описаны во многих работах [2, 3, 5, 6, 8]. Как и натуральная древесина, образцы прозрачной древесины демонстрируют механическую анизотропию. Хорошо известно, что натуральная древесина считается ортотропным материалом. Учитывая свойства симметрии этих материалов, для полного описания их упругих свойств требуются девять упругих постоянных [14]. В данном исследовании мы предполагаем, что прозрачный древесный шпон, представляющий собой композицию волокон в матрице, выровненной в одном направлении, может быть смоделирован как поперечно изотропный. Поэтому пяти упругих постоянных достаточно, чтобы полностью охарактеризовать относительно тонкие образцы прозрачной древесины в рамках этого предположения. Следует отметить, что такое предположение особенно хорошо работает, когда образцы натуральной древесины вырезаны на значительном расстоянии от центра дерева, что позволяет пренебречь кривизной колец роста [15]. Такое предположение принято делать для многих композитов на основе древесины [14, 16]. Например, его применимость для бальзовой древесины (рассматриваемой в данной работе) также подтверждена экспериментально в исследованиях [17].

В общем случае для линейно упругих материалов плотность свободной энергии может быть выражена в следующей форме [18]:

$$F_{el} = \frac{1}{2} \lambda_{iklm} u_{ik} u_{lm}, \quad (1)$$

здесь  $\lambda_{iklm}$  является тензором модуля упругости,  $u_{ik} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right)$ , а  $\mathbf{u}$  – вектором смещения. Учитывая симметрию тензоров деформаций и напряжений, тензор модуля упругости ( $\lambda_{iklm}$ ) может быть определен как тензор, обладающий следующими свойствами симметрии:  $\lambda_{iklm} = \lambda_{kil m} = \lambda_{ikml}$ . Кроме того, существование функции плотности свободной энергии означает, что тензор модуля упругости обладает дополнительными свойствами симметрии:  $\lambda_{ikml} = \lambda_{mlik}$ . Четырехранговый тензор, обладающий указанными выше свойствами симметрии, в общем случае имеет 21 независимую компоненту. Если рассматриваемый материал также обладает симметрией, то тензор упругости будет иметь более простую структуру (число независимых компонент будет меньше 21).

Так, для материала с поперечной изотропией тензор модуля упругости должен быть построен из единичного тензора  $\delta_{ik}$  и вектора  $\mathbf{a}$ , который в нашем случае является вектором вдоль направления волокон. Следующие пять комбинаций являются линейно независимыми:

$$\begin{aligned} & \delta_{ik} \delta_{lm}, \delta_{il} \delta_{km} + \delta_{kl} \delta_{im}, \\ & a_i a_k \delta_{lm} + a_l a_m \delta_{ik}, a_i a_l \delta_{km} + a_k a_l \delta_{im} + a_i a_m \delta_{kl} + a_k a_m \delta_{il}, a_i a_k a_l a_m. \end{aligned} \quad (2)$$

С учетом (2), для плотности упругой свободной энергии деформированного прозрачного древесного шпона имеем следующее выражение:

$$\begin{aligned} F_{el} = & \lambda_0 (u_{ik})^2 + \frac{1}{2} \lambda_1 (u_{ii})^2 + 2\lambda_2 a_i a_k u_{ip} u_{kp} \\ & + \lambda_3 a_i a_k u_{ik} u_{pp} + \frac{1}{2} \lambda_4 a_i a_k a_l a_m u_{ik} u_{lm}. \end{aligned} \quad (3)$$

Соответствующий тензор напряжений может быть получен из уравнения (3) путем дифференцирования плотности свободной энергии по тензору деформаций:

$$\begin{aligned} \sigma_{ik} = \frac{\partial F_{el}}{\partial u_{ik}} = & 2\lambda_0 u_{ik} + \lambda_1 u_{pp} \delta_{ik} + 4\lambda_2 a_i a_f u_{fk} + \lambda_3 a_i a_k u_{pp} \\ & + \lambda_3 a_q a_f u_{qf} \delta_{ik} + \lambda_4 a_i a_k a_l a_m u_{lm}. \end{aligned} \quad (4)$$

Для поперечно изотропных материалов соотношения между напряжением и деформацией могут быть представлены в следующем виде [14]:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{xz} \\ \sigma_{zy} \\ \sigma_{yx} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2\lambda_0 + \lambda_1 & \lambda_1 & \lambda_1 + \lambda_3 & 0 & 0 & 0 \\ \lambda_1 & \lambda_1 + 2\lambda_0 & \lambda_1 + \lambda_3 & 0 & 0 & 0 \\ \lambda_1 + \lambda_3 & \lambda_1 + \lambda_3 & 2\lambda_0 + \lambda_1 + 4\lambda_2 + 2\lambda_3 + \lambda_4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \lambda_0 + 2\lambda_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \lambda_0 + 2\lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \lambda_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_{xx} \\ u_{yy} \\ u_{zz} \\ 2u_{xz} \\ 2u_{zy} \\ 2u_{yx} \end{pmatrix} \quad (5)$$

Ниже мы кратко рассмотрим простые эксперименты на растяжение. Проведя эти эксперименты, как описано, можно определить компоненты матрицы податливости. Поскольку матрицы податливости и жесткости взаимно обратны, можно получить компоненты матрицы жесткости, представленной в уравнении (5), что позволит определить пять коэффициентов упругости, входящих в выражение плотности свободной энергии.

### 2.1. Простое растяжение вдоль направления волокон древесины

В качестве первого эксперимента мы рассмотрим простое растяжение образца прозрачного древесного шпона (рис. 1а), когда напряжение прикладывается вдоль направления волокон. Ось симметрии материала и единичный вектор вдоль направления волокон расположены вдоль оси  $z$  ( $a_x = a_y = 0, a_z = 1$ ).

Используя соотношение между напряжением и деформацией (4) и процедуры, описанные в [19], основные постоянные упругости, характеризующие материал, могут быть определены через коэффициенты свободной энергии.

Так, модуль Юнга, который представляет собой отношение растягивающего напряжения к деформации, будет иметь следующий вид:

$$E_{\parallel} = \frac{p}{u_{zz}^{\parallel}} = \frac{\Lambda_{\parallel}}{\lambda_0 + \lambda_1}, \quad (6)$$

где  $\Lambda_{\parallel} = 2\lambda_0^2 + 3\lambda_0\lambda_1 + 4\lambda_0\lambda_2 + 4\lambda_1\lambda_2 + 2\lambda_0\lambda_3 - \lambda_3^2 + \lambda_0\lambda_4 + \lambda_1\lambda_4$ , а сила, действующая на единицу площади, равна  $p$ . Что касается коэффициентов Пуассона (отношения поперечной деформации к продольной деформации), то они могут быть получены следующим образом:

$$\nu_{\parallel} = -\frac{u_{xx}^{\parallel}}{u_{zz}^{\parallel}} = -\frac{u_{yy}^{\parallel}}{u_{zz}^{\parallel}} = \frac{\lambda_1 + \lambda_3}{2(\lambda_0 + \lambda_1)}. \quad (7)$$

### 2.2. Простое растяжение, перпендикулярное направлению волокон древесины

На рис. 1б показан простой эксперимент с растяжением, проведенный перпендикулярно направлению волокон древесины ( $a_y = a_z = 0, a_x = 1$ ). В этом эксперименте основные упругие константы определяются аналогичным образом. Для модуля Юнга мы получаем следующее выражение:

$$E_{\perp} = \frac{p}{u_{zz}^{\perp}} = \frac{4\lambda_0\Lambda_{\perp}}{\Lambda_{\perp}}, \quad (8)$$

где  $\Lambda_{\perp} = 4\lambda_0^2 + 4\lambda_0\lambda_1 + 8\lambda_0\lambda_2 + 4\lambda_1\lambda_2 + 4\lambda_0\lambda_3 - \lambda_3^2 + 2\lambda_0\lambda_4 + \lambda_1\lambda_4$ .

Коэффициенты Пуассона будут иметь следующий вид:

$$\nu_{\perp x} = -\frac{u_{xx}^{\perp}}{u_{zz}^{\perp}} = \frac{2\lambda_0(\lambda_1 + \lambda_3)}{\Lambda_{\perp}}, \quad \nu_{\perp y} = -\frac{u_{yy}^{\perp}}{u_{zz}^{\perp}} = \frac{2\Lambda_{\parallel} - \Lambda_{\perp}}{\Lambda_{\perp}}. \quad (9)$$

Проведя два описанных выше эксперимента с растяжением, можно определить коэффициенты  $\lambda_0, \lambda_1, \lambda_3$  и  $\lambda = 4\lambda_2 + \lambda_4$ . Для определения всех пяти коэффициентов упругости необходимо также провести третий эксперимент, чтобы

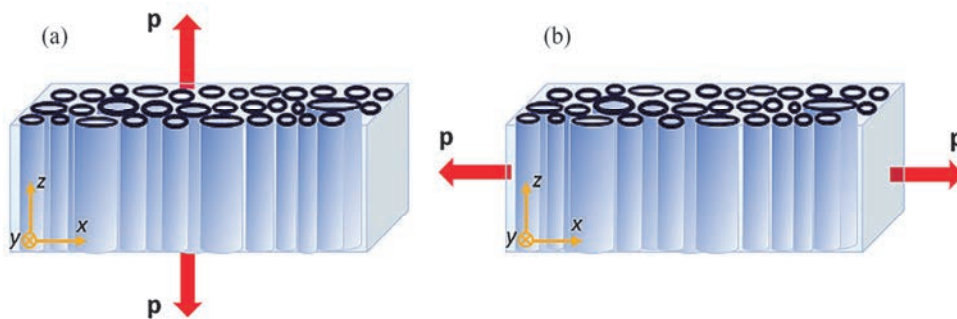


Рис.1. Схематическое изображение экспериментов. Силы приложены (а) параллельно и (б) перпендикулярно направлению волокон древесины.

получить оставшуюся главную постоянную упругости  $G_{\parallel} = \lambda_0 + 2\lambda_2$  (модуль сдвига в плоскости, параллельной волокнам древесины). Она может быть определена из третьего эксперимента с растяжением, когда направление волокон древесины образует угол  $45^\circ$  с направлением нагрузки (путем измерения деформации вдоль направления нагрузки и использования соотношений преобразования модуля [14]).

### 2.3. Ограничения на постоянные упругости

Основной принцип положительной плотности энергии деформации [20] может быть использован для получения ограничений на упругие константы. Обобщая основные ограничения, для случая с поперечной изотропией мы получаем следующее:

$$\begin{cases} v_{\perp x} = \frac{E_{\perp}}{E_{\parallel}} v_{\parallel}, \\ v_{\parallel}^2 < E_{\parallel}/E_{\perp}, \\ v_{\perp y}^2 < 1, \\ v_{\perp y} < 1 - 2v_{\parallel}^2 \left( \frac{E_{\perp}}{E_{\parallel}} \right). \end{cases} \quad (10)$$

Экспериментальные значения, полученные для различных типов прозрачной древесины, должны удовлетворять ограничениям, записанным в уравнении (10).

### 3. Применение подхода к образцу прозрачной древесины на основе бальзы

Прозрачная древесина – относительно новый материал, но её свойства привлекают большое внимание из-за потенциала применения в инженерии. Её механические свойства наряду с интересными оптическими характеристиками были изучены в ряде работ для различных образцов прозрачной древесины. Как и ожидалось, механические свойства прозрачной древесины зависят от свойств древесины, из которой она была изготовлена [7]. Кроме того, механические характеристики этих структур можно регулировать, изменяя объемную долю древесины/целлюлозы [2]. Есть несколько работ, свидетельствующих о том, что механические свойства таких функционализированных образцов древесины выше, чем у инфильтрованного полимера или у образца делигнифицированной древесины (например, для образца РММА TW (объемная доля целлюлозы 19%); прочность при растяжении 90.1 МПа, модуль упругости 3.59 ГПа, в то время как для чистого РММА прочность при растяжении 44.1 МПа, модуль упругости 1.8 ГПа, а для образца делигнифицированной древесины прочность при растяжении 3 МПа, а модуль упругости 0.22 ГПа) [2, 7]. Важно также отметить, что прочность при растяжении инфильтрованного полимера вносит значительный вклад в прочность образца TW [21]. Для сравнения стоит упомянуть, что существуют и другие образцы функционализированной древесины, которые также демонстрируют выдающиеся механические свойства. В частности, некоторые из них, такие как уплотненная древесина (с пределом прочности на растяжение 587 МПа) [22], демонстрируют даже более высокие механические свойства. Кроме того, при сравнении прозрачной древесины с обычным стеклом следует отметить, что прозрачная древесина демонстрирует потенциальные преимущества, особенно в

вопросах безопасности, благодаря большей дуктильности и более высокой (на порядок) вязкости разрушения [5, 7].

До сих пор проводимые эксперименты по механической характеристике изготовленных образцов прозрачной древесины сводились к измерению кривых напряжение–деформация. Для данной работы этих экспериментальных данных недостаточно для расчета всех коэффициентов упругости, необходимых для полной характеристики механического поведения этих материалов. Некоторые недостающие данные были рассчитаны с помощью аналитических микромеханических моделей для однонаправленных композитных материалов [23, 24]. Из феноменологических моделей применялись модель правила смеси (rule of mixture) и модель обратного правила смеси (inverse rule of mixture), как описано в работах [23–25]. В этом случае основные постоянные упругости будут определяться из следующих соотношений:

$$E_{\parallel} = E_{f\parallel} V_f + E_m V_m \quad (11)$$

$$\nu_{\parallel} = V_f \nu_{f\parallel} + V_m \nu_m, \quad (12)$$

$$E_{\perp} = \frac{E_{f\perp} E_m}{E_m V_f + E_{f\perp} V_m}, \quad (13)$$

$$\nu_{\perp y} = \frac{\nu_{f\perp y} \sigma_m}{\nu_m V_f + \nu_{f\perp y} V_m}, \quad (14)$$

где  $V_f$  является объемной долей волокна,  $E_{f\parallel}$ ,  $E_{f\perp}$  – модули Юнга волокна,  $\nu_{f\parallel}$ ,  $\nu_{f\perp y}$  – коэффициенты Пуассона волокна,  $E_m$ , и  $\nu_m$  представляют модуль Юнга и коэффициент Пуассона матрицы, а  $V_m$  – объемная доля матрицы.

В частности, в работе [8] были экспериментально определены модули Юнга ( $E_{\parallel} = 4.3$  и  $E_{\perp} = 2.4$  ГПа) для прозрачного древесного шпона на основе древесины бальзы. Используя экспериментально полученные значения модулей Юнга, измеренный модуль Юнга  $E_m = 2.3$  ГПа и коэффициент Пуассона  $\nu_m = 0.38$  для матрицы РММА [8], а также объемные доли древесного волокна ( $V_f = 12$  об%) и матрицы ( $V_m = 88$  об%), из уравнений (11) и (12) можно оценить продольный ( $\sim 18.97$  ГПа) и поперечный ( $\sim 3.52$  ГПа) модули Юнга древесного волокна. Учитывая, что коэффициенты Пуассона бальзовой древесины существенно не зависят от плотности, и предполагая, что эти коэффициенты остаются неизменными после делигнификации [8], мы приняли результаты, представленные в [15] для коэффициентов Пуассона бальзовой древесины ( $\nu_{f\perp y} \approx 0.2$ ,  $\nu_{f\parallel} \approx 0.1$ ), для дальнейших оценок в рамках данного исследования. Таким образом, для коэффициентов Пуассона прозрачной древесины из бальзы, используя уравнения (13) и (14), получаем:  $\nu_{\parallel} = 0.3464$ ,  $\nu_{\perp y} = 0.343$ .

Некоторые из основных упругих констант были оценены с помощью полупырической микромеханической модели Чамиса [23, 24]. С помощью этой модели постоянные упругости могут быть определены из следующих соотношений:

$$E_{\parallel} = E_{f\parallel} V_f + E_m V_m, \quad (15)$$

$$\nu_{\parallel} = V_f \nu_{f\parallel} + V_m \nu_m, \quad (16)$$

$$E_{\perp} = \frac{E_m}{1 - \sqrt{V_f} \left(1 - \frac{E_m}{E_{f\perp}}\right)}, \quad (17)$$

$$\nu_{\perp y} = \frac{E_{\perp}}{2G_{\perp y}} - 1, \quad (18)$$



$$G_{\perp y} = \frac{G_m}{1 - \sqrt{V_f(1 - \frac{G_m}{G_{f\perp y}})}}, \quad (19)$$

где  $G_{\perp y}$  представляет собой модуль сдвига прозрачной древесины, а  $G_{f\perp y} = \frac{E_{f\perp}}{2(1+\nu_{f\perp y})}$  – модуль сдвига древесины. В этом случае мы можем оценить продольный (~18.97 ГПа) и поперечный (~2.61 ГПа) модули Юнга древесного волокна из экспериментальных данных, используя уравнения (15) и (16). Используя заданные значения коэффициента Пуассона для бальзового сердечника ( $\nu_{f\perp y} \approx 0.2$ ,  $\nu_{f\parallel} \approx 0.1$ ), определяем коэффициенты Пуассона прозрачной бальзовой древесины с помощью уравнений (17)–(19):  $\nu_{\parallel} = 0.3464$ ,  $\nu_{\perp y} = 0.323$ .

В табл.1 приведены подробные сведения о составе прозрачного образца древесины и суммированы экспериментальные и рассчитанные с помощью микро-механической модели значения его основных упругих констант. Таким образом, применяя описанный выше теоретический подход и используя значения некоторых основных упругих констант из табл.1, можно оценить коэффициенты упругости  $\lambda_0$ ,  $\lambda_1$ ,  $\lambda_3$  и  $\lambda = 4\lambda_2 + \lambda_4$ .

Табл.1. Основные упругие константы рассматриваемого материала

| Название материала | Тип древесины | Метод производства | $E_{\parallel}$ , ГПа | $E_{\perp}$ , ГПа | $\nu_{\perp y}^a$ | $\nu_{\perp y}^b$ | $\nu_{\parallel}^c$ |
|--------------------|---------------|--------------------|-----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------------|
| Шпон РММА TW [8]   | бальза        | NaClO <sub>2</sub> | 4.3                   | 2.4               | 0.343             | 0.323             | 0.3464              |

Важно отметить, что полученные значения основных упругих констант хорошо удовлетворяют всем теоретическим неравенствам для материалов с поперечной изотропией, приведенным выше (уравнение (10)).

В табл.1  $\nu_{\perp y}^a$  рассчитано с использованием обратного правила смеси,  $\nu_{\perp y}^b$  – с помощью модели Чамиса, а  $\nu_{\parallel}^c$  – с использованием правила смеси.

В табл.2 приведены расчетные значения коэффициентов упругости для прозрачного образца древесины, изготовленного из бальзы. Это первые оценки коэффициентов упругости для подобных материалов. Для того, чтобы определить все пять коэффициентов, входящих в выражение плотности упругой свободной энергии, и, следовательно, провести полную характеристику упругих свойств материала, необходимо выполнить все описанные выше эксперименты. В результате все константы, необходимые для расчета коэффициентов, будут измерены

Табл.2. Результаты оценки для образца прозрачной древесины из бальзы

| Образец      | Примененные модели            | Коэффициенты, ГПа |             |             |           |
|--------------|-------------------------------|-------------------|-------------|-------------|-----------|
|              |                               | $\lambda_0$       | $\lambda_1$ | $\lambda_3$ | $\lambda$ |
| Шпон РММА TW | Феноменологическая            | 0.8935            | 1.4         | 0.189       | 1.836     |
| Шпон РММА TW | Полуэмпирический метод Чамиса | 0.907             | 1.3         | 0.228       | 1.787     |

экспериментально, что позволит произвести более точный расчет для данного образца. Ожидается, что значения коэффициентов упругости будут несколько отличаться в зависимости от состава образцов и процедур, использованных для их изготовления. В будущем материалы с определенными целевыми свойствами будут синтезироваться по аналогичным технологиям и станут доступны для промышленного применения. Можно ожидать, что в этом случае расчетные коэффициенты для разных образцов при одинаковых условиях (влажность, температура и т.д.) будут одинаковыми.

Следует также отметить, что для ряда перспективных применений необходимы толстые образцы с высоким оптическим коэффициентом пропускания. Однако развитие технологий изготовления более толстых (сантиметровых) образцов прозрачной древесины остается сложной задачей [9]. Известно, что, когда толщина древесины соответствует ее продольному направлению (свет распространяется вдоль волокон), можно получить относительно толстую прозрачную древесину с высоким коэффициентом пропускания по сравнению с образцами, где толщина древесины соответствует перпендикулярному направлению (свет распространяется в поперечной плоскости) [3, 7, 9, 26]. Но при этом прозрачная древесина с толщиной в продольном направлении имеет значительно худшие механические свойства, а также размеры образцов ограничены поперечным сечением древесины [3, 9]. Таким образом, структура (а не толщина) толстых образцов может оказать существенное влияние как на их свойства, так и на применение предположения о поперечной изотропии для этих материалов. После дальнейшего технологического прогресса в этой области можно будет изучить применимость этого предположения к образцам прозрачной древесины большей толщины – это направление для будущих исследований. Еще один важный момент: в отличие от натуральной древесины, которая является неоднородным материалом, а значит, эти постоянные будут отличаться от точки к точке, прозрачные образцы древесины, как показали эксперименты, имеют значительно более однородные поля деформации [27]. Таким образом, рассмотренная модель, полагающая образцы однородными, не является обычным упрощением.

#### 4. Заключение

В данной работе, насколько нам известно, мы впервые сообщаем об оценке коэффициентов упругости, входящих в выражение упругой свободной энергии для образца прозрачной древесины. Во-первых, мы разработали связь между основными упругими константами и коэффициентами упругости на основе предположения о поперечной изотропии. Предположение о таких свойствах симметрии является обычным подходом для уменьшения количества коэффициентов при характеристике материала. Применимость этого предположения в случае более толстых образцов прозрачной древесины остается невыясненной, и это важная тема для будущих исследований, особенно с учетом того, что технологический прогресс будет способствовать изготовлению таких образцов. Затем эти коэффициенты были оценены для прозрачной древесины, изготовленной из бальзы, с использованием имеющихся экспериментальных данных. Некоторые недостающие данные были рассчитаны с помощью микромеханических моделей для однонаправленных композитных материалов. Определение коэффициентов

упругости позволит охарактеризовать эти относительно новые материалы с точки зрения упругости, что важно для их моделирования и применения в технике, материаловедении и т.д.

Все подтверждающие данные можно получить у авторов по соответствующему запросу.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета по высшему образованию и науке РА в рамках научного проекта № 21AG–1C088.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. S. Fink. *Holzforschung*, **46**, 403 (1992).
2. Y. Li, Q. Fu, S. Yu, M. Yan, L. Berglund. *Biomacromolecules*, **17**, 1358 (2016).
3. M. Zhu, J. Song, T. Li, A. Gong, Y. Wang, J. Dai, Y. Yao, W. Luo, D. Henderson, L. Hu. *Adv. Mater.*, **28**, 5181 (2016).
4. J. Wu, Y. Wu, F. Yang, C. Tang, Q. Huang, J. Zhang. *Composites Part A*, **117**, 324 (2019).
5. R. Mi, T. Li, D. Dalgo, C. Chen, Y. Kuang, S. He, X. Zhao, W. Xie, W. Gan, J. Zhu, J. Srebric, R. Yang, L. Hu. *Adv. Funct. Mater.*, **30**, 1907511 (2020).
6. L. Van Hai, R.M. Muthoka, P.S. Panicker, D.O. Agumba, H.D. Pham, J. Kim. *Carbohydr. Polym.*, **264**, 118012 (2021).
7. Y. Li, E. Vasileva, L. Sychugov, S. Popov, L. Berglund. *Adv. Opt. Mater.*, **6**, 1800059 (2018).
8. Q. Fu, M. Yan, E. Jungstedt, X. Yang, Y. Li, L.A. Berglund. *Compos. Sci. Technol.*, **164**, 296 (2018).
9. Y. Li, X. Yang, Q. Fu, R. Rojas, M. Yan, L. Berglund. *J. Mater. Chem. A*, **6**, 1094 (2018).
10. T. Li, M. Zhu, Z. Yang, J. Song, J. Dai, Y. Yao, W. Luo, G. Pastel, L. Hu. *Adv. Energy Mater.*, **6**, 1601122 (2016).
11. Y. Li, S. Yu, J.G.C. Veinot, J. Linnros, L. Berglund, I. Sychugov. *Adv. Opt. Mater.*, **5**, 1600834 (2017).
12. E. Vasileva, Y. Li, L. Sychugov, M. Mensi, L. Berglund, S. Popov. *Adv. Opt. Mater.*, **5**, 1700057 (2017).
13. E. Vasileva, A. Baitenov, H. Chen, Y. Li, I. Sychugov, M. Yan, L. Berglund, S. Popov. *Opt. Lett.*, **44**, 2962 (2019).
14. J. Bodig, B.A. Jayne. *Mechanics of Wood and Wood Composites*. Krieger Publishing Company: Malabar, FL, USA, 1993.
15. V.L. Tagarielli, V.S. Deshpande, N.A. Fleck, C. Chen. *Int. J. Mech. Sci.*, **47**, 666 (2005).
16. J.F. Davalos, J.R. Loferski, S.M. Holzer, V. Yadama. *J. Mat. Civil. Eng.*, **3**, 125 (1991).
17. K.E. Easterling, R. Harrysson, L.J. Gibson, M.F. Ashby. *Proc. R. Soc. Lond. A: Math. Phys. Eng. Sci.*, **383**, 31 (1982).
18. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Теория упругости*. Москва, Наука, 1987.
19. M.R. Hakobyan, R.S. Hakobyan. *J. Contemp. Phys. (Armenian Ac. Sci.)*, **52**(3), 295 (2017).
20. B.M. Lempriere. *AIAA J*, **6**, 2226 (1968).
21. T.B. Jele, J. Andrew, M. John, B. Sithole. *Cellulose*, **30**, 5447 (2023).
22. J. Song, C. Chen, S. Zhu, M. Zhu, J. Dai, U. Ray, Y. Li, Y. Kuang, Y. Li, N. Quispe, Y. Yao, A. Gong, U.H. Leiste, H.A. Bruck, J.Y. Zhu, A. Vellore, H. Li, M.L. Minus, Z.

- Jia, A. Martini, T. Li, L. Hu.** Nature, **554**, 224 (2018).
23. **M.A. Kaddaha, R. Younes, P. Lafon.** Eng, **2**, 416 (2021).
24. **R. Younes, A. Hallal, F. Fardoun, F.H. Chehade.** Comparative Review Study on Elastic Properties Modeling for Unidirectional Composite Materials. Comp. Prop., InTech. (2012).
25. **J. Lanteigne, C. de Turreil.** Comput. Math. Appl., **11**, 1007 (1985).
26. **Y. Li, Q. Fu, X. Yang, L. Berglund.** Philos. Trans. A: Math. Phys. Eng. Sci., **376**, 182 (2018).
27. **E. Jungstedt, C. Montanari, S. Östlund, L. Berglund.** Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf., **133**, 105853 (2020).

## ԹԱՓԱՆՑԻՎ ՓԱՅՏԻ ԱՆԻՉՈՏՐՈՂ ՄԵԽԱՆԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Մ.Լ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Ռ.Ս. ՀԱԿՈԲՅԱՆ

Սույն հոդվածը նվիրված է թափանցիկ փայտի հետաքրքիր մեխանիկական հատկությունների մոդելավորմանը: Տվյալ հետազոտության շրջանակում կիրառվել է լայնական իզոտրոպության ենթադրությունը՝ թափանցիկ փայտի նմուշների մաթեմատիկական մոդելավորման պարզեցման նպատակով: Իրականացվել է թափանցիկ փայտի նմուշի պարզ առաձգական փորձերի տեսական վերլուծություն՝ օգտագործելով առաձգական ազատ էներգիայի խտության արտահայտությունը: Արդյունքում ստացվել են տեսական արտահայտություններ, որոնք կապում են հիմնական առաձգական հաստատունները ազատ էներգիայի խտության արտահայտության մեջ մտնող առաձգականության գործակիցների հետ: Այնուհետև մենք գնահատել ենք առաձգականության գործակիցները բալզայի հիման վրա պատրաստված թափանցիկ փայտի նմուշի համար: Այս գործակիցները հնարավորություն են տալիս իրականացնել այդ նյութերի մեխանիկական բնութագրում, ինչը կարևոր է դրանց հնարավոր կիրառությունների տեսանկյունից:

## ANISOTROPIC MECHANICAL PROPERTIES OF TRANSPARENT WOOD

M.L. SARGSYAN, R.S. HAKOBYAN

Transparent wood, which is a type of functionalized wood, is attracting increasing attention from the research community, given its enormous potential for applications in emerging technologies, as it combines high optical transmittance with impressive mechanical properties. The modelling of their interesting mechanical performance is the focus of this article. In this study, the assumption of transverse isotropy has been used to simplify the mathematical modeling of transparent wood samples. Simple tensile experiments of transparent wood veneer have been theoretically analyzed using elastic free energy density expression. As a result, theoretical relations are obtained linking the main elastic constants with the elasticity coefficients that enter the expression of the free energy density. Then we have estimated elasticity coefficients of a transparent wood sample based on balsa. These coefficients enable mechanical characterization of these materials, which is important from the perspective of their potential applications.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫХ И АБСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ НАТУРАЛЬНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ СТЕКОЛ, ПОДВЕРГНУТЫХ ГАММА-ОБЛУЧЕНИЮ**

Н.Р. АГАМАЛЯН<sup>1\*</sup>, И.А. ГАМБАРЯН<sup>1</sup>, А.Т. ГЮЛАСАРЯН<sup>1</sup>,  
Е.А. КАФАДАРЯН<sup>1</sup>, М.Н. НЕРСИСЯН<sup>1</sup>, Г.Н. ЧИЛИНГАРЯН<sup>1</sup>,  
А.С. СААКОВ<sup>2</sup>, А.А. САРГСЯН<sup>3</sup>, Т.С. АЗАТЯН<sup>3</sup>, В.В. БАГРАМЯН<sup>3</sup>

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

<sup>2</sup>Институт геологических наук НАН Армении, Ереван, Армения

<sup>3</sup>Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

\*e-mail: natagham@gmail.com

(Поступила в редакцию 26 августа 2024 г.)

Образцы натурального стекла (полупрозрачный обсидиан) и синтетического стекла, полученного из природного перлитового сырья и близкого по составу с обсидианом, были облучены при комнатной температуре  $\gamma$ -фотонами со средней энергией 1.25 MeV различными дозами вплоть до 1300 кГр от источника излучения  $^{60}\text{Co}$ . Известно, что  $\gamma$ -излучение влияет на оптические свойства стекла в зависимости от состава, а также от наличия дефектов в стеклянном каркасе. Анализ проводился методами абсорбционной, люминесцентной, КР и ЭПР спектроскопии в зависимости от доз  $\gamma$ -облучения. Проведено сравнение спектров пропускания, фотолюминесценции, КР и ЭПР для обсидиана и перлитового стекла. Разностные спектры пропускания между необлученными и облученными образцами позволили выделить полосы поглощения, за которые ответственны ионы  $\text{Fe}^{3+}$  в различном окружении. При возбуждении лазером с длиной волны 473 нм наблюдали видимую глазом зелено-красную фотолюминесценцию в природных и синтетических стеклах до и после облучения. Спектры КР при возбуждении лазером с длиной волны 785 нм в обоих типах исследуемых стекол до и после облучения показали колебательные частоты, характерные для стеклянных матриц, и полосу, связанную с водой в силикатной сетке стекла. Кроме того, в процессе регистрации спектров КР наблюдали интенсивную асимметричную полосу фотолюминесценции в области 850–950 нм. ЭПР измерения показали характерные для ионов  $\text{Fe}^{3+}$  три сигнала с  $g$ -факторами  $\sim 6.0$ ,  $\sim 4.2$  и  $\sim 2.0$  для натурального и синтетического стекла. В области указанных доз  $\gamma$ -облучения обсидиан и перлитовое стекло оказались стойкими к созданию парамагнитных дефектов NVОНС.

### **1. Введение**

Сравнительное исследование физических свойств близких по составу натуральных и синтетических стекол, представляет интерес с точки зрения процессов, происходящих в процессе образования этих материалов в природных и лабораторных условиях.

Фотолюминесценция (ФЛ) является мощным методом для исследования малого количества примесей и дефектов в кристаллических и аморфных силикатных оксидных материалах [1, 2] наряду с абсорбционными [3, 4], КР [5, 6], ЭПР [7, 8] и другими методами для получения информации о координационном окружении и валентном состоянии излучающих центров.

В природе в процессе образования и в последующем горные породы и минералы испытывают воздействие ионизирующего излучения, поэтому изучение процессов воздействия такого излучения в лабораторных условиях на натуральные и синтетические стекла представляет научный и практический интерес [9–11].

Целью настоящей работы являлось исследование абсорбционных и излучательных свойств натуральных и синтетических стекол, подвергнутых воздействию гамма-излучения, с целью получения информации о радиационно-защитных свойствах этих материалов.

## 2. Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись натуральный полупрозрачный обсидиан из Артени и синтетическое стекло, исходным материалом для которого служил перлит Арагацкого месторождения РА (в дальнейшем, перлитовое стекло). Средний химический состав перлитов:  $\text{SiO}_2$  (73–74.5);  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (13.2–14.9);  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0.8–1.2);  $\text{TiO}_2$  (0.15–0.22);  $\text{CaO-MgO}$  (0.88–1.2);  $\text{SO}_3$  (0.1–0.12);  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  (7.2–7.8); ппп + влага (2.2–3.7) [12, 13]. Технология получения синтетического стекла из перлитового сырья состояла в следующем. Шихту готовили следующим образом: предварительно высушенный при  $T = 120\text{--}130^\circ\text{C}$  исходный перлит просеивали через сито с отверстиями 0.63 мм, взвешивали необходимое количество и перемешивали с определенными добавками в течение 10 минут до получения однородной смеси. Плавка горных пород осуществлялась в корундовых тиглях при температуре  $1400\text{--}1450^\circ\text{C}$ . Изготовление стекол проводили в лабораторной электрической печи NABERTHERM при температуре  $1430\text{--}1450^\circ\text{C}$  в течение 2–2.5 часов. Выработка расплавов стекла осуществлялась путем выливания стекломассы на стальную плитку. Образцы отжигались в электрической муфельной печи при  $550^\circ\text{C}$ , после чего шлифовались и полировались. Полученные стекла имеют плотность  $2.51\text{ г/см}^3$ .

Химический состав обсидиана из Артени и синтетического перлитового стекла определяли методами количественного химического анализа согласно методике НСАМ (Научный Совет по Аналитическим Методам) №138-Х. Методика служит для определения кремния, железа, алюминия, титана, кальция, магния, марганца и фосфора в силикатных и карбонатных горных породах. Результаты химического анализа приведены в табл.1.

Табл.1. Химический состав обсидиана из Артени и перлитового стекла (в мас%)

| Основные элементы | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO  | CaO  | MgO  | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | MnO   | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | H <sub>2</sub> O <sup>-</sup> | ппп  | Сум-ма |
|-------------------|------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------|------|------|-------------------------------|-------|-------------------|------------------|-------------------------------|------|--------|
| Обсидиан          | 76.10            | 13.09                          | 0.05             | 0.41                           | 0.14 | 2.09 | 0.72 | 0.036                         | 0.054 | 3.33              | 3.54             | 0.12                          | 0.32 | 100    |
| Перлитовое стекло | 63.14            | 8.99                           | 0.10             | 1.28                           | 0.56 | 9.90 | 3.90 | 0.112                         | 0.058 | 7.11              | 4.00             | 0.07                          | 0.78 | 100    |

Кроме того, ранее для определения содержания в исследуемом обсидиане количества общего железа и других элементов, а также содержания оксидов использовали комбинированный метод быстрого гамма-активационного анализа (PGAA) и инструментальный метод нейтронно-активационного анализа (NAA) [14].

Оптическая абсорбционная спектроскопия проводилась с использованием двойных спектрофотометров СФ-8 и SHIMADZU UV-1800. Образцы обсидиана представляли собой полированные прямоугольные призмы с сечением 3×3 и 2×2 мм<sup>2</sup> и высотой ~20 мм соответственно для оптических и ЭПР измерений. Возбуждение спектров ФЛ и КР осуществляли твердотельным лазером MLL-N с диодной накачкой с длиной волны 473 нм в 90°-геометрии и регистрировали с помощью модифицированного спектрометра ДФС-24. Сбор данных и управление экспериментом осуществляли с помощью DAQ системы фирмы National Instruments. Для регистрации сигнала использовался 8-канальный виртуальный анализатор фирмы National Instruments и специально разработанное для него программное обеспечение на основе пакета прикладных программ LabVIEW. Кроме того, для регистрации спектров КР использовался спектрометр BRUKER SENTERRA II Comfocal Raman Microscope с диодным лазером с длиной волны 785 нм и максимальной мощностью 100 мВт.

Гамма-облучение образцов обсидиана и перлитового стекла осуществляли источником <sup>60</sup>Со при комнатной температуре со средней энергией 1.25 МэВ и с дозами от 5 до 1300 кГр для обсидиана и до 900 кГр для перлитового стекла.

Наличие Fe<sup>3+</sup> и влияние облучения на формирование парамагнитных центров в исследуемых образцах изучали посредством электронного парамагнитного резонанса (ЭПР-спектроскопии) с использованием спектрометра ЭПР10-МИНИ в X-диапазоне (~9.5 ГГц) с модуляцией поля 100 кГц, амплитудной модуляцией 5 Гс, мощностью микроволнового излучения 3 мВт при низких температурах (85 К) и 5 мВт при комнатной температуре (300 К) и постоянной времени 0.05 с.

### 3. Результаты и их обсуждение

#### 3.1. Фотолюминесценция в натуральном обсидиане и синтетическом перлитовом стекле

Фотолюминесценцию природных и синтетических стекол до и после облучения изучали, возбуждая лазером с длиной волны 473 нм в 90°-геометрии, и наблюдали видимую глазом зелено-красную ФЛ. На рис.1 показаны спектры ФЛ перлитового стекла (рис.1а, b) и обсидиана (рис.1с, d)

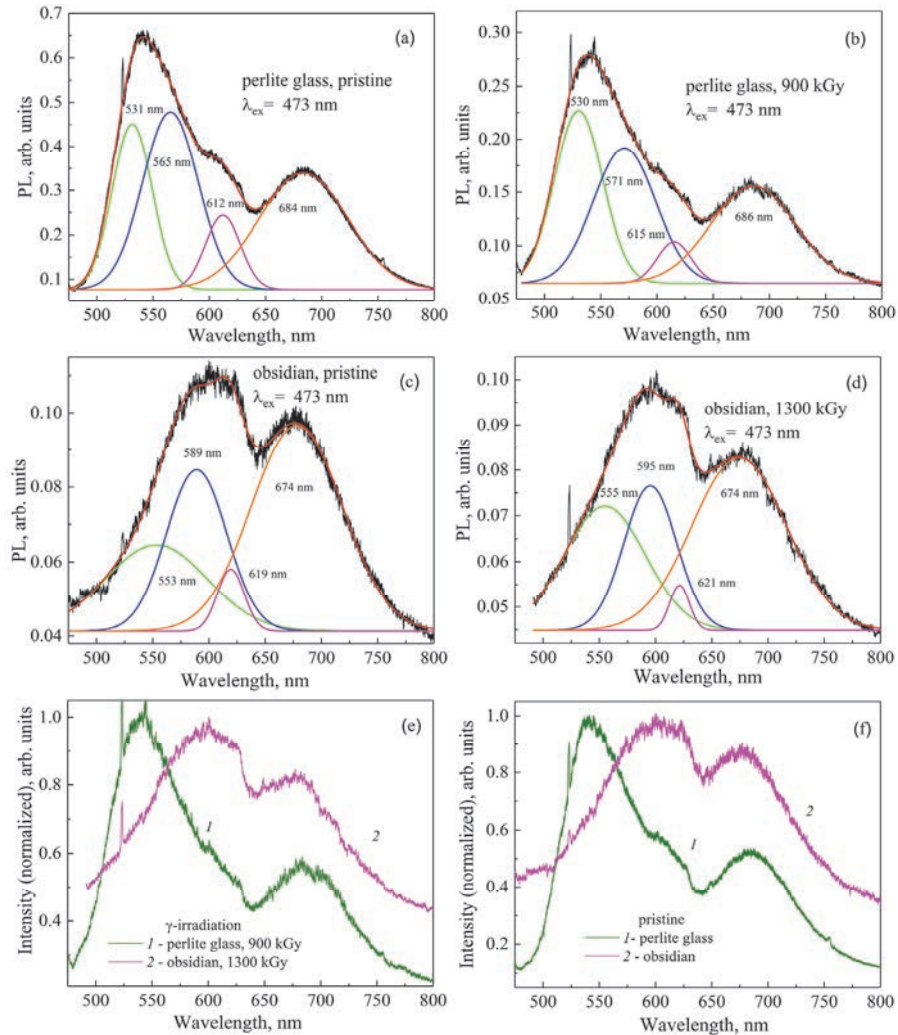


Рис.1. Спектры ФЛ перлитового стекла (а, b) и обсидиана (с, d) при возбуждении лазером с длиной волны 473 нм с разложением линий на гауссовские составляющие до и после  $\gamma$ -облучения дозами 900 и 1300 кГр, соответственно. Нормированные спектры ФЛ обсидиана и перлитового стекла при возбуждении лазером с длиной волны 473 нм (f) до облучения и (e) после  $\gamma$ -облучения максимальными дозами 1300 и 900 кГр, соответственно. Линия на 552 нм соответствует побочной линии возбуждающего лазера.



с разложением линий на гауссовские составляющие до облучения и после  $\gamma$ -облучения дозами 900 и 1300 кГр, соответственно. В образцах обсидиана (рис. 1с, d) зеленая ФЛ ( $\sim 550$  нм) уменьшилась по сравнению с красной ФЛ, состоящей из двух широких линий с максимумами на  $\sim 600$  и  $\sim 675$  нм. Ответственность за красную ФЛ приписывают ионам  $\text{Fe}^{3+}$ . В спектрах ФЛ перлитовых стекол имеет место другая картина – в них преобладает зеленая ФЛ (широкая линия с максимумом на  $\sim 540$  нм), однако и красная ФЛ с максимумами на  $\sim 600$  и  $\sim 685$  также присутствует. Для сравнения спектров на рис. 1f, e представлены нормированные спектры ФЛ обсидиана и перлитового стекла до облучения и после  $\gamma$ -облучения максимальными дозами 1300 и 900 кГр, соответственно. Как видно из рис. 1,  $\gamma$ -облучение образцов практически не сказывается на интенсивности ФЛ и не наблюдается перераспределение энергии между линиями.

Согласно данным нашей прежней публикации по изучению спектроскопических свойств железа в полупрозрачном обсидиане [14], длина волны возбуждающего излучения лазера 473 нм ( $\sim 21140 \text{ см}^{-1}$ ) приходится на переходы  ${}^6\text{A}_1(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_2(\text{G})$  и  ${}^6\text{A}_1(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{A}_1, {}^4\text{E}(\text{G})$  ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в тетраэдрическом и октаэдрическом кислородном окружении, соответственно. Поэтому можно считать, что энергии возбуждения достаточно, чтобы наблюдать видимую глазом ФЛ в зелено-красной области спектра.

В работе [15] при исследовании образцов обсидиана с острова Хоккайдо при возбуждении излучением 2-, 3- и 4-й гармоник импульсного YAG-Nd лазера, а также непрерывного He-Cd-лазера (325 нм) наблюдали три полосы ФЛ в голубой-красной области в зависимости от длины волны возбуждающего излучения. Возбуждение второй гармоникой YAG-Nd лазера (540 нм) не приводит к регистрации ФЛ, что объясняется незначительным поглощением возбуждающего излучения на этой длине волны. В то же время при УФ возбуждении в область фундаментального поглощения (4-я гармоника,  $\sim 270$  нм) или в область вблизи запрещенной зоны (3-я гармоника,  $\sim 350$  нм) наблюдается видимая невооруженным глазом интенсивная ФЛ в голубой области (380–410 нм), которая интерпретируется как рекомбинация электронно-дырочных пар, и в красной области с пиками на 600 и 700–720 нм, которая приписывается ионам  $\text{Fe}^{3+}$  в стеклянной матрице. Интенсивность ФЛ демонстрирует существенную зависимость от температуры.

В работе [16] исследовались алюмосиликатные стекла, изготовленные из измельченного кавказского обсидиана, образцы перлита разного цвета (черный, белый, зеленый и красно-коричневый) и натуральный обсидиан. При исследовании натуральных и синтетических вулканических стекол наблюдали ФЛ в трех областях: голубой (380–460 нм), зеленой (500–560 нм) и красной (700–760 нм). Голубую полосу приписывали переходам  ${}^4\text{T}_2({}^4\text{D}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$  и  ${}^4\text{A}_1(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{A}_1, {}^4\text{E}(\text{G})$  ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в поле лигандов. Зеленая

ФЛ возникает в результате переходов  ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$  ионов  $Mn^{2+}$  в вулканических стеклах. В исследуемых нами образцах обсидиана и перлитового стекла при возбуждении лазером с длиной волны 473 нм присутствуют как зеленая, так и красная ФЛ, видимая глазом. Количество  $Mn^{2+}$  в обсидиане и перлитовом стекле (см. табл.1) сравнимо с тем, которое было определено в работе [16].

### 3.2. Спектры комбинационного рассеяния в натуральном обсидиане и синтетическом перлитовом стекле

Спектры комбинационного рассеяния (луч лазера направлялся перпендикулярно к поверхности образца, а рассеянное обратное излучение направлялось в спектрометр) в обсидиане и перлитовом стекле до и после  $\gamma$ -облучения максимальными дозами соответственно 1300 и 900 кГр при возбуждении лазером на длине волны 785 нм представлены на рис.2. На первых двух из них (рис.2а, b) показаны нормированные спектры для необлученных и  $\gamma$ -облученных максимальными дозами образцов обсидиана и перлитового стекла, из которых видно, что они не претерпевают изменений из-за облучения. На вторых двух из них (рис.2с, d) представлены реальные спектры образцов после облучения максимальными дозами; в

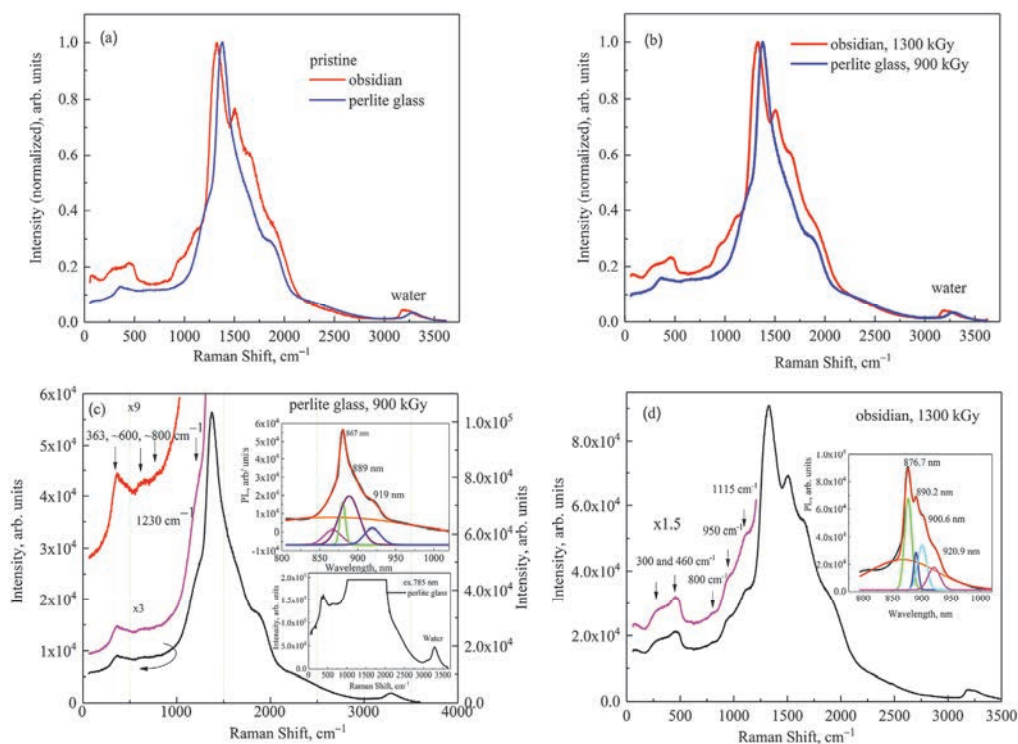


Рис.2. Спектры КР в обсидиане и перлитовом стекле до и после  $\gamma$ -облучения максимальными дозами соответственно 1300 и 900 кГр при возбуждении лазером с длиной волны 785 нм.

левой части выделены те участки спектров, где видны колебательные частоты стеклянных матриц. Низкочастотную группу полос ( $300\text{--}600\text{ см}^{-1}$ ) связывают с делокализованными валентными и деформационными колебаниями связей  $\text{Si-O-Si(Al)}$  стеклянного каркаса. Группа полос в высокочастотной области спектра ( $700\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ ) состоит из валентных колебаний изолированного тетраэдра  $\text{SiO}_4$  ( $800\text{ см}^{-1}$ ) и характерного для стекол с сетевыми модификаторами (ионы Na, K, Ca и др.) комплекса из полос  $Q^n$  ( $950\text{--}1150\text{ см}^{-1}$ ), которые интерпретируются как колебания связей (валентных и деформационных) в силикатной сетке стекла с немостиновыми атомами кислорода [17, 18]. На нижней вставке рис.2с показаны многократно увеличенные спектры для лучшей визуализации левого (колебательный спектр стеклянной матрицы) и правого крыла (с выделенной полосой на  $\sim 3200\text{ см}^{-1}$ , за которую ответственна вода). Центральная часть спектров (рис.2с, d) дополнительно выделена на вставках в виде спектров ФЛ в длинах волн и с гауссовским разложением на составляющие полосы люминесценции. В работе [19] похожую полосу ФЛ наблюдали в обсидиане при возбуждении спектров КР лазерами с длиной волны 785 и 830 нм с выделенными пиками на  $1358, 1523, 1661\text{ см}^{-1}$ . Согласно этой работе широкая полоса ФЛ предположительно является результатом электронных переходов, связанных с переходными металлами, которые присутствуют в некоторых исследуемых образцах обсидиана. Указанные пики оказались близки к определенным нами в результате разложения на гауссовские составляющие.

### *3.3. Абсорбционная спектроскопия в гамма-облученных натуральном обсидиане и перлитовом стекле*

Перлитовые стекла подвергались воздействию  $\gamma$ -излучения в области доз от 5 до 900 кГр, спектры пропускания которых в УФ и ближней ИК области приведены на рис.3а. В УФ диапазоне на спектрах виден сдвиг пропускания  $T$  в область длинных волн в зависимости от дозы облучения. Разностные спектры пропускания между образцами стекла до облучения и после облучения дозами 275 и 900 кГр, при которых изменения наиболее заметные, показаны на рис.3б. Изначально, в спектрах стекла до облучения проявляются полосы поглощения на длинах волн 383, 423 и 440 нм, которые близки к похожим полосам в обсидиане [20] и за которые ответственны ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , а при дозе облучения 275 кГр проявляется полоса на  $\sim 530\text{ нм}$ . Результаты наших исследований образцов обсидиана, подвергнутых воздействию гамма-излучения в области доз от 5 до 500 кГр, методами абсорбционной и ЭПР спектроскопии приведены в работе [20]. Поэтому в настоящей работе приводятся дополнительные данные по обсидиану для доз облучения 800 и 1300 кГр. УФ край фундаментального поглощения формируется за счет поглощения ионов железа в том числе

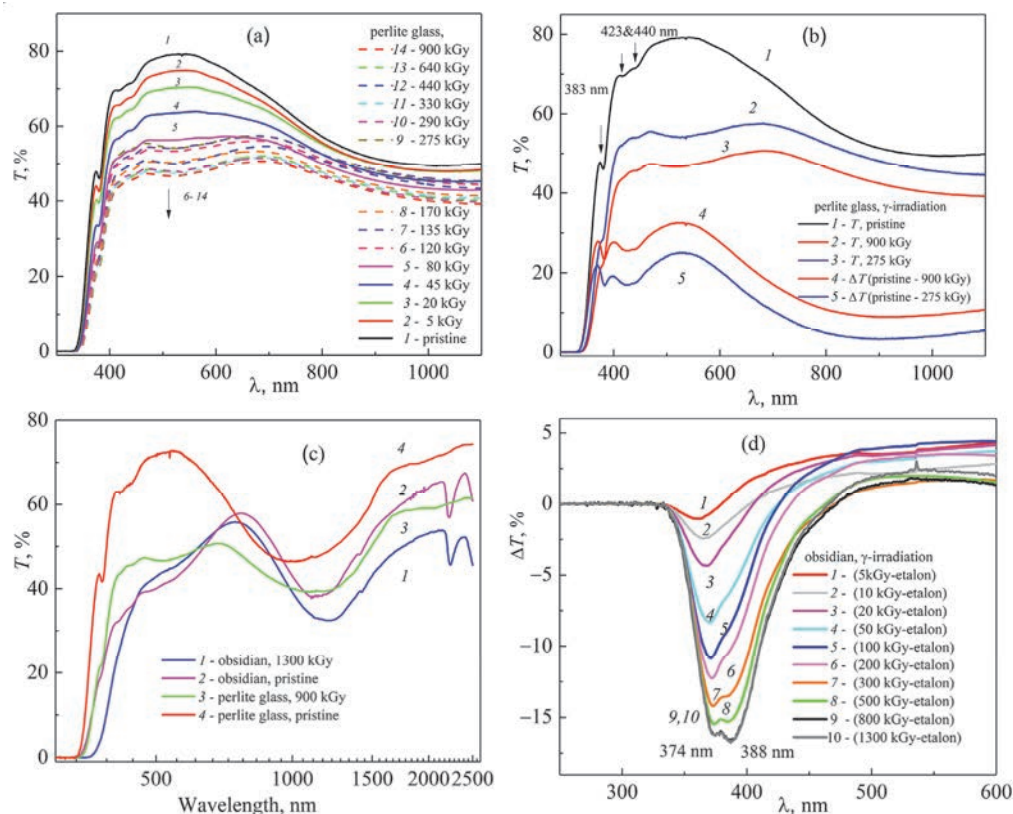


Рис.3. Спектры пропускания  $T$  перлитового стекла (а) до и после  $\gamma$ -облучения дозами от 5 до 900 кГр, (б) разностные спектры пропускания между начальным и после  $\gamma$ -облучения дозами 275 и 900 кГр, (с) сравнительные спектры пропускания обсидиана и перлитового стекла до облучения и после  $\gamma$ -облучения максимальными дозами соответственно 1300 и 900 кГр и (д) разностные спектры пропускания  $\Delta T$  обсидиана между начальным пропусканием и после облучения различными дозами вплоть до 1300 кГр.

поглощения, вызванного переносом заряда кислород–металл (ОМСТ) с участием ионов  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{O}^{2-}$  и  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{O}^{2-}$ . Для сравнения на рис.3с приведены спектры пропускания в УФ и ближней ИК области для образцов обсидиана и перлитового стекла до облучения и при максимальных дозах облучения для каждого из них. Из рисунков видно, что в спектрах пропускания образцов обсидиана присутствуют полосы, связанные с содержанием в обсидиане гидроксильных ОН-групп, в то время как в спектрах стекла их практически не видно. Кроме того, в обоих случаях (обсидиан и перлитовое стекло) видна широкая и интенсивная полоса поглощения с центром на  $\sim 1000$  нм и выше, хорошо известная и приписываемая разрешенному переходу  ${}^5T_2(D) \rightarrow {}^5E(D)$  ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , занимающих искаженные октаэдрические позиции [21]. На рис.3д представлены разностные спектры пропускания обсидиана между начальным пропусканием и после облучения

различными дозами вплоть до 1300 кГр, из которых видно наличие широкой и асимметричной полосы поглощения, которая увеличивается по интенсивности в зависимости от дозы облучения вплоть до 800 кГр (при 1300 кГр полосы совпадают) и при больших дозах расщепляется на две с максимумами 374 и 388 нм, которые могут быть приписаны  $\text{Fe}^{3+}$  в разных позициях. Сравнение спектров пропускания обсидиана и перлитового стекла в зависимости от  $\gamma$ -облучения разными дозами показывают сходное поведение, а именно: сдвиг края фундаментального поглощения в красную область длин волн и появление полосы поглощения в зеленой области спектра при больших дозах облучения.

#### *3.4. ЭПР спектроскопия в гамма-облученных натуральном обсидиане и перлитовом стекле*

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) является чувствительным методом для исследования  $\text{Fe}^{3+}$  и других парамагнитных центров в природных и искусственных стеклах. Хотя химический состав обсидианов включает в себя и другие парамагнитные элементы в дополнение к железу, их концентрации относительно низки, поэтому спектры ЭПР в значительной степени обусловлены ионами Fe. Спектр ЭПР в X-диапазоне ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в силикатных стеклах характеризуются интенсивным асимметричным сигналом с  $g$ -фактором  $\sim 4.2$  и сопровождающимися двумя более слабыми сигналами с  $g$ -факторами  $\sim 2.0$  и  $\sim 6.0$ . Резонансы с  $g$ -факторами 4.2 и 6.0 возникают от парамагнитных переходов изолированных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в позициях с ромбическими и аксиальными искажениями, соответственно. Атрибуция сигнала с  $g$ -фактором  $\sim 2$  менее ясна [22], предложены различные объяснения: 1) сигнал является результатом обменного взаимодействия пар или кластеров из более чем двух атомов  $\text{Fe}^{3+}$ , в том числе и в обсидиановых стеклах [8]; 2) парамагнитный сигнал, вызванный  $\text{Fe}^{3+}$  в аксиально-искаженных местах. Соотношение этих двух вкладов зависит от состава стекла и окислительного состояния железа. В работе [22] полагают, что вклад в широкий сигнал с  $g$ -фактором  $\sim 2$  дают и кластеризованные, и изолированные ионы  $\text{Fe}^{3+}$ .

На рис.4 показаны полученные спектры ЭПР для образцов перлитового стекла при 85 (рис.4а) и 300 К (рис.4б, в) до и после облучения дозами от 5 до 900 кГр. При низких температурах (85 К) в спектрах ЭПР наблюдаются все три перечисленных выше сигнала с  $g$ -факторами  $\sim 6.0$ ,  $\sim 4.2$  и  $\sim 2.0$ , характерных для ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , и спектры образцов до и после облучения вплоть до 80 кГр практически совпадают. При 300 К они также не демонстрируют особых изменений, кроме возможно максимальной дозы 900 кГр. Немостиковые кислородные дырочные центры  $\text{NBOHC}$ , связанные с дефектами в силикатной сетке стекла дают в спектрах ЭПР некоторых образцов вулканического стекла узкий пик при 3500 Гс [7, 23]. Исследуемые здесь образцы перлитового стекла и обсидиана при  $\gamma$ -

облучении в области указанных доз оказались стойкими к созданию подобных дефектов.

В дополнение к тем результатам ЭПР измерений, которые были получены и опубликованы нами ранее [20] для образцов обсидиана, подвергнутых воздействию  $\gamma$ -облучения в области доз от 5 до 500 кГр, на рис.5 показаны спектры ЭПР обсидиана для доз 800 и 1300 кГр.

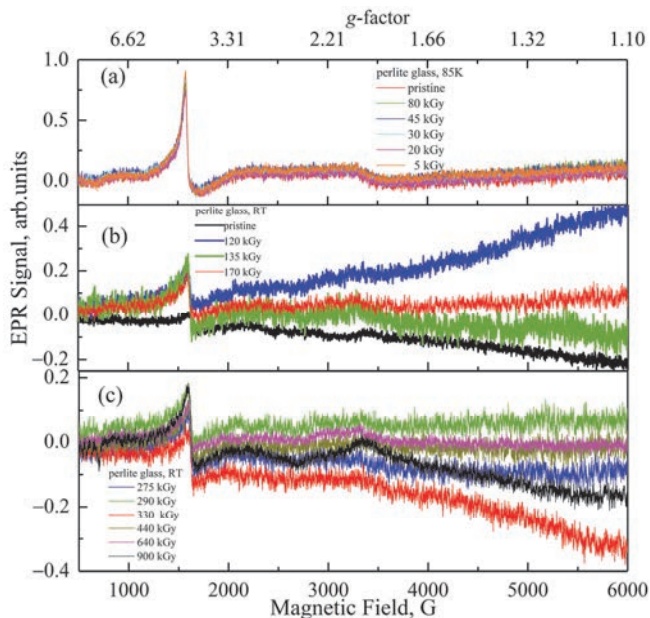


Рис.4. Спектры ЭПР для образцов перлитового стекла при 85 К (а) и 300 К (b, c) до и после облучения дозами от 5 до 900 кГр.

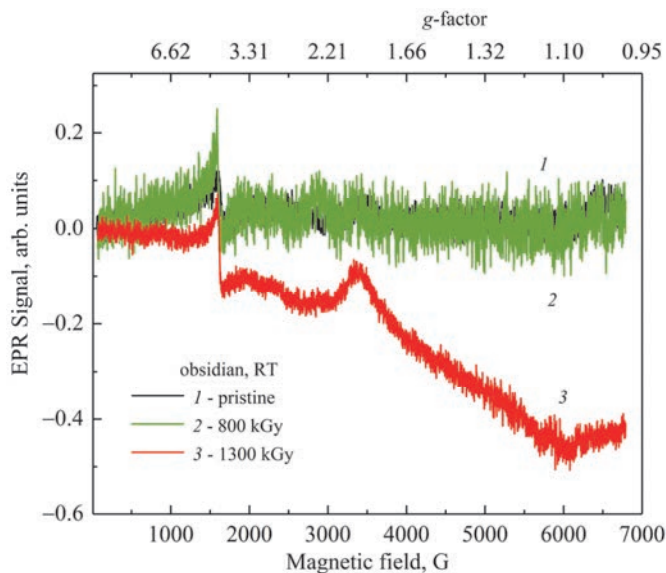


Рис.5. Спектры ЭПР для образцов обсидиана при 300 К до (кривая 1) и после  $\gamma$ -облучения дозами 800 (кривая 2) и 1300 кГр (кривая 3).

#### 4. Заключение

Изучены образцы натурального стекла (полупрозрачный обсидиан) и синтетического алюмосиликатного стекла, полученного из природного перлита, близкого по составу с обсидианом, подвергнутые  $\gamma$ -облучению. В результате воздействия  $\gamma$ -облучения на образцы обоих типов происходит сдвиг края фундаментального поглощения в область длинных волн. Разностные спектры пропускания между необлученным и облученными разными дозами образцами обоих типов позволили выделить полосы поглощения, за которые ответственны ионы  $\text{Fe}^{3+}$  в различном окружении.

В процессе исследования при возбуждении лазером с длиной волны 473 нм наблюдали видимую глазом зелено-красную фотолюминесценцию в природных и синтетических стеклах до и после облучения. Проведено сравнение спектров ФЛ и КР для обсидиана и перлитового стекла. Спектры КР при возбуждении лазером с длиной волны 785 нм в обоих типах исследуемых стекол до и после облучения показали колебательные частоты, характерные для стеклянных матриц, и полосу, связанную с водой в силикатной сетке стекла. Кроме того, в процессе регистрации спектров КР наблюдали интенсивную асимметричную полосу фотолюминесценции в области 850–950 нм.

Сигналы ЭПР, характерные для ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , были обнаружены при исследовании обсидиана и синтетического алюмосиликатного стекла, синтезированного из перлитового сырья. Немостиковые кислородные дырочные центры NBOHC, связанные с дефектами в силикатной сетке и возникающие в некоторых стеклах под воздействием ионизирующего излучения, в исследуемых нами образцах перлитового стекла и обсидиана не были обнаружены, т.е. исследуемые стекла оказались стойкими к созданию подобных дефектов в области указанных доз  $\gamma$ -облучения.

Исследуемые здесь натуральные и синтетические стекла – полупрозрачный обсидиан и алюмосиликатное стекло – показали многообещающие характеристики защиты от гамма-излучения и могут быть полезны в качестве материалов, используемых в области радиационной защиты.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета по науке Армении в рамках научного проекта №21T-2F024.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Acikgoz, G. Ceyhan, B. Aktas, S. Yalcin, G. Demircan. J. Non-Crystalline Solids, **572**, 121104 (2021).
2. D. Ehrт. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, **2**, 012001 (2009).
3. D. Möncke, D. Ehrт. Optical Materials: X, **12** 100092 (2021).
4. T.T. Volotinen, J.M. Parker, P.A. Bingham. Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B, **49**, 258 (2008).
5. D. Giordano, D. González-García, J.K. Russell, S. Raneri, D. Bersani, L. Fornasini, D. Di Genova, S. Ferrando, M. Kaliwoda, P.P. Lottici, M. Smit, D.B. Dingwell. J. Raman Spectroscopy, **51**, 1822(2019).
6. D. Di Genova, D. Morgavi, K.-U. Hess, D.R. Neuville, N. Borovkov, D. Perugini,

- D.B. Dingwell.** *J. Raman Spectroscopy*, **46**, 1235 (2015).
7. **V. Vercamer, G. Lelong, H. Hijiya, Y. Kondo, L. Galois, G. Calas.** *J. Non-Crystalline Solids*, **428**, 138 (2015).
  8. **M. Duttine, G. Villeneuve, G. Poupeau, A.M. Rossi, R.B. Scorzelli.** *J. Non-Crystalline Solids*, **323**, 193 (2003).
  9. **P.L. Antonio, R.A.P. Oliveira, H.J. Khoury, L.V.E. Caldas.** *Radiation Physics and Chemistry*, **155**, 115(2019).
  10. **M.I. Teixeira, G.M. Ferraz, L.V.E. Caldas.** *Applied Radiation and Isotopes*, **62**, 365 (2005).
  11. **M.V. Kortmiš, N. Maltar-Strmečki.** *Radiation Physics and Chemistry*, **170**, 108665 (2020).
  12. **N.M. Arutyunyan, N.B. Knyazyan, V.P. Toroyan, K.A. Kostanyan.** *Glass and Ceramics*, **54**, 311 (1997).
  13. **О.А. Добринская, Н.И. Минько.** *Физика и химия стекла*, **48**, 607 (2022).
  14. **N.R. Aghamalyan, Y.A. Kafadaryan, A.A. Manukyan, H.T. Gyulasaryan, H.A. Smbatyan, V. Szilágyi, I. Harsányi, K. Gmáling.** *J. Contemp. Phys. (Armenian Academy of Sciences)*, **56**, 13 (2021).
  15. **K. Tanaka, N. Nemoto.** *Phys. Stat. Sol. C*, **9**, 2308 (2012).
  16. **N. Zotov, Y. Yanev, B. Piriou.** *Phys. Chem. Minerals*, **29**, 291 (2002).
  17. **W.J. Malfait.** *Vibrational Properties of Glasses and Melts*, Chapter 8, pp. 211–236, *in book: Magmas under Pressure*, Elsevier, (2018).
  18. **N.R. Aghamalyan, Y.A. Kafadaryan, M.N. Nersisyan, H.A. Smbatyan, V.V. Bagramyan, M. Kohút, S. Milovská.** *J. Contemporary Physics (Armenian Academy of Sciences)*, **54**, 368 (2019).
  19. **S.J. Kelloway, N. Kononenko, R. Torrence, E.A. Carter.** *Vibrational Spectroscopy*, **53**, 88 (2010).
  20. **N.R. Aghamalyan, I.A. Ghambaryan, E.A. Kafadaryan, M.N. Nersisyan, H.T. Gyulasaryan, G.N. Chilingaryan.** *J. Contemporary Physics (Armenian Academy of Sciences)*, **58**, 172 (2023).
  21. **P.A. Bingham, J.M. Parker, T.M. Searle, I. Smith.** *J. Non-Crystalline Solids*, **353**, 2479 (2007).
  22. **E.S. Dunaeva, I.A. Uspenskaya, K.V. Pokholok, V.V. Minin, N.N. Efimov, E.A. Ugolkova, E. Brunet.** *J. Non-Crystalline Solids*, **358**, 3089 (2012).
  23. **B. Engin, C. Aydaş, H. Demirtaş.** *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **243**, 149 (2006).

#### STUDY OF EMISSION AND ABSORPTION PROPERTIES OF NATURAL AND ARTIFICIAL GLASSES EXPOSED BY GAMMA IRRADIATION

N.R. AGHAMALYAN, I.A. GHAMBARYAN, H.T. GYULASARYAN,  
 E.A. KAFADARYAN, M.N. NERSISYAN, G.N. CHILINGARYAN,  
 A.S. SAAKOV, A.A. SARGSYAN, T.S. AZATYAN, V.V. BAGHRAMYAN

Samples of natural glass (translucent obsidian) and artificial glass obtained from natural perlite raw material and similar in composition to obsidian were irradiated at room temperature by  $\gamma$ -photons with an average energy of 1.25 MeV in different doses up to 1300 kGy from a  $^{60}\text{Co}$  radiation source. It is known that  $\gamma$ -radiation affects the optical properties of glass depending on the composition as well as on the presence of defects in the glass framework. The analysis was carried out using the methods of absorption, luminescence, Raman, and EPR spectroscopy



depending on the  $\gamma$ -irradiation doses. A comparison of the transmission, photoluminescence, Raman, and EPR spectra for obsidian and perlite glass was carried out. The difference transmission spectra between non-irradiated and irradiated samples made it possible to isolate the absorption bands for which  $\text{Fe}^{3+}$  ions in different coordination are responsible. Upon excitation with a laser with a wavelength of 473 nm, visible to the naked eye green-red photoluminescence was observed in natural and synthetic glasses before and after irradiation. Raman spectra upon excitation with a wavelength of 785 nm in both types of studied glasses before and after irradiation showed vibrational frequencies characteristic of glass matrices and a band associated with water in the silicate network of glass. In addition, during the registration of the Raman spectra, an intense asymmetric photoluminescence band was observed in the 850–950 nm region. EPR measurements showed three signals characteristic for  $\text{Fe}^{3+}$  ions with  $g$ -factors of  $\sim 6.0$ ,  $\sim 4.2$  and  $\sim 2.0$  in natural and synthetic glasses. In the region of the specified doses of  $\gamma$ -irradiation, obsidian and perlite glass turned out to be resistant to the formation of NBOHC paramagnetic defects.

ԳԱՄՄԱ ԱԼԻՔՆԵՐՈՎ ՃԱՌԱԳԱՅԹԱՀԱՐՎԱԾ ԲՆԱԿԱՆ ԵՎ ԱՐՀԵՍՏԱԿԱՆ  
ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ՃԱՌԱԳԱՅԹՄԱՆ ԵՎ ԿԼԱՆՄԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ն.Ռ. ԱՂԱՄԱԼՅԱՆ, Ի.Ա. ՂԱՄԲԱՐՅԱՆ, Հ.Տ. ԳՅՈՒԼԱՍԱՐՅԱՆ,  
Է.Ա. ԿԱՖԱՂԱՐՅԱՆ, Մ.Ն. ՆԵՐՍԻՍՅԱՆ, Գ.Ն. ԶԻԼԻՆԳԱՐՅԱՆ,  
Ա.Ս. ՍԱԱԿՈՎ, Տ.Ս. ԱԶԱՏՅԱՆ, Ա.Ա. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Վ.Վ. ԲԱՂՐԱՄՅԱՆ

Բնական ապակու (կիսաթափանցիկ օբսիդիան) և օբսիդիանի բաղադրությամբ մոտ, բնական պեռլիտի հումքից ստացված, արհեստական ապակու նմուշները, սենյակային ջերմաստիճանում, ճառագայթահարվել են  $^{60}\text{Co}$  ճառագայթման աղբյուրի միջոցով՝ միջինում 1.25 ՄԷՎ էներգիայով  $\gamma$ -ֆոտոններով, տարբեր չափաբաժիններով, ընդհուպ մինչև 1300 կԳր: Հայտնի է, որ  $\gamma$ -ճառագայթումը ազդում է ապակու օպտիկական հատկությունների վրա՝ կախված բաղադրությունից, ինչպես նաև ապակե ցանցի թերությունների առկայությունից: Վերլուծությունն իրականացվել է կլանման, լյումինեսցենտային, կոմբինացիոն ցրման և ԷՊՌ սպեկտրոսկոպիայի մեթոդներով՝ կախված  $\gamma$ -ճառագայթման դոզաներից: Կատարվել է օբսիդիանի և պեռլիտային ապակու թափանցելիության, ֆոտոլյումինեսցենցիայի, Raman և ԷՊՌ սպեկտրների համեմատություն: Չճառագայթված և ճառագայթված նմուշների թափանցելիության սպեկտրների տարբերությունը հնարավորություն տվեց գրանցել կլանման գոտիներ, որոնց համար պատասխանատու են տարբեր կոորդինացման մեջ գտնվող  $\text{Fe}^{3+}$  իոնները: Բնական և արհեստական ապակիներում, 473 նմ ալիքի երկարությամբ լազերային գրգռման ժամանակ, նկատվել է, աչքի համար տեսանելի, կանաչ-կարմիր ֆոտոլյումինեսցիա ճառագայթահարումից առաջ և հետո: Ուսումնասիրված երկու տեսակի ապակիներում, ճառագայթումից առաջ և հետո, Raman սպեկտրներում, երբ գրգռվում է 785 նմ ալիքի երկարությամբ լազերով, գրանցվել են, ապակե մատրիցներին բնորոշ տատանողական հաճախականություններ և ապակու սիլիկատային ցանցում առկա ջրի հետ կապված կլանման գոտի: Բացի այդ, նկատվել է ֆոտոլյումինեսցենցիայի ինտենսիվ ասիմետրիկ գոտի 850–950 նմ տիրույթում: ԷՊՌ չափումներում ստացվել են  $\text{Fe}^{3+}$  իոններին բնորոշ երեք ազդանշան, համապատասխանաբար  $\sim 6.0$ ,  $\sim 4.2$  և  $\sim 2.0$   $g$ -գործոններով:  $\gamma$ -ճառագայթման նշված չափաբաժինների շրջանում, օբսիդիանն ու պեռլիտային ապակին դիմացկուն են եղել NBOHC պարամագնիսական արատների ստեղծմանը:

## **СТРУКТУРНЫЕ, ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОНКИХ ПЛЕНОК ZnO/Ag/Fe *n*- И *p*-ТИПА ПРОВОДИМОСТИ, ПОЛУЧЕННЫХ ДС-МАГНЕТРОННЫМ МЕТОДОМ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ**

Э.Р. АРАКЕЛОВА<sup>1\*</sup>, С.Л. ГРИГОРЯН<sup>1</sup>, С.Г. АГБАЛЯН<sup>1</sup>, А.Б. МИРЗОЯН<sup>1</sup>,  
Л.М. САВЧЕНКО<sup>1</sup>, А.М. ХАЧАТРЯН<sup>2</sup>, А.С. ЦОКОЛАКЯН<sup>3</sup>

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

<sup>2</sup>Институт радиофизики и электроники НАН Армении, Аштарак, Армения

<sup>3</sup>Институт химической физики имени А.Б. Налбандяна, Ереван, Армения

\*e-mail: emma\_arakelova@yahoo.com

(Поступила в редакцию 19 июня 2024 г.)

Получены легированные (Ag+Fe) цинковые мишени: Zn/Ag/Fe (Zn96, Ag2, Fe2%; Zn94, Ag2, Fe4% и Zn90, Ag2, Fe8%). Методом ДС-магнетронного распыления Zn/Ag/Fe мишеней, в смеси газов Ar:O<sub>2</sub>, в вакууме порядка 0.666 Па были получены пленки ZnO/Ag/Fe с *n*- и *p*-типом проводимости на стеклянных подложках при комнатной температуре. Изучены структурные, электрофизические, оптические и морфологические характеристики полученных плёнок. Исследования проведены с использованием рентгеновской дифрактометрии (XRD), атомно-силовой микроскопии, UV/VIS спектроскопии и холловских измерений. Дифрактограммы плёнок ZnO/Ag/Fe с *n*- и *p*-типом проводимости показали характерные рефлексы межплоскостных расстояний на стеклянных подложках вдоль кристаллографических направлений 100, 002 и 101. Пропускание этих плёнок составляет около 85–95% в диапазоне длин волн 400–930 нм. Пленки ZnO/Ag/Fe с *p*-типом проводимости обладают концентрацией свободных носителей порядка 10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup>. Пленки ZnO/Ag/Fe, полученные при комнатной температуре подложки, могут быть применены при создании функциональных элементов оптоэлектроники.

### **1. Введение**

Полупроводниковые оксиды металлов обладают такими свойствами, как высокое оптическое пропускание в ультрафиолетовом, видимом и ближнем инфракрасном диапазонах и высокой концентрацией свободных носителей [1]. Оксид цинка (ZnO) – прозрачный полупроводник *n*-типа с широкой запрещенной зоной 3.37 эВ кристаллизуется в структуре вюрцита и имеет энергию связи экситона ~60 мэВ [2]. Тонкие пленки ZnO использовались как для разработки прозрачных электродов для солнечных элементов [3–5], так и для создания различных типов сенсоров (химических, био, газовых), тонкопленочных транзисторов [6–8], фотопроводящих детекторов [9] и пьезоэлектрических преобразователей [10, 11]. Важными характеристиками плёнок ZnO являются разнообразие методов синтеза, нетоксичность и высокая стабильность. Тонкие пленки ZnO были

синтезированы с использованием различных физических и химических методов, включая DC- и RF-магнетронное распыление [12, 13], гидротермальный метод [14], спрей-пиролиз [15], термический и золь-гель методы [16–18]. Среди существующих технологий особое место занимают методы RF- и DC-магнетронного распыления благодаря их широким возможностям управления процессом получения качественных пленок при относительно низких температурах подложки.

Ранее в [19–21] методом DC-магнетронного распыления цинковой мишени, варьированием технологических параметров (мощность магнетронного источника, соотношение рабочих газов  $\text{Ar}:\text{O}_2$ , расстояние мишень–подложка) нами были получены оптимальные технологические параметры осаждения тонких пленок оксида цинка на разных подложках при комнатной температуре. Изучены их структурные, оптические, электрофизические характеристики. Сформированы ориентированные, кристаллические, стехиометрические пленки оксида цинка на стеклянных, кремниевых и композитных подложках, на основе поли-3,4-этилендиокситиофена, легированного полистирол сульфоновой кислотой (PEDOT-PSS), композитных гибких подложках PEDOT-PSS в полимерной матрице поливинилового спирта (ПВС). Пленки ZnO, полученные в температурном интервале  $-30^\circ\text{C} \leq T \leq 30^\circ\text{C}$ , на всех подложках были ориентированы вдоль кристаллографического направления (002) и имели коэффициент пропускания около 80–90% в области длин волн 340–1000 нм. В нашей опубликованной работе [22] было показано, что DC-магнетронным распылением цинковой мишени на подложки с антибактериальным препаратом доксициклин (DOXY) при комнатной температуре были получены цинкоксидные композиты с высокой антибактериальной активностью при использовании меньших доз препарата в композиции. В работе [23] нами было продемонстрировано образование легированной (Ag+Fe) цинковой мишени состава  $\text{Zn}_{96}\text{Ag}_2\text{Fe}_2\%$  и DC-магнетронное формирование при комнатной температуре ZnO/Ag/Fe композиций DOXY, которые в *in vitro* исследованиях проявили более высокую активность по сравнению с исходным антибиотиком DOXY.

Оптические и электрические свойства ZnO можно модифицировать, включив в его кристаллическую решетку ионы переходных металлов. Легирование является мощным методом модификации электронных и оптических свойств полупроводниковых материалов, таких как ZnO. Известно, что наноразмерные структуры Ag/ZnO [24–26] и Fe/ZnO [27–29] проявляют оптические, электрические и фотокаталитические свойства, а также обладают антимикробной и антибактериальной активностью. Получение легированных пленок ZnO на стеклянных и гибких полимерных подложках при комнатной температуре с *p*-типом проводимости представляет большой интерес в мире [30–32] для формирования стабильных и воспроизводимых во времени наноразмерных пленок, которые могут стать альтернативой дорогостоящим прозрачным электродам для создания прозрачных транзисторов, приборов оптоэлектроники.

Материалы с широкой запрещенной зоной, такие как ZnO, трудно подаются контролю легирования из-за структурных дефектов в решетке. В данной работе представлена технология введения двух примесей Ag+Fe в решетку цинка, изготовлены мишени Zn/Ag/Fe с незначительным изменением параметров решетки. Введение двух акцепторных примесей Ag+Fe в решетку Zn, ZnO обусловлено эффектом компенсации разницы в размерах ионов легирующих элементов с целью

уменьшения напряжений в кристаллической решётке одновременным введением примесей, ионный радиус которых меньше ( $\text{Fe}^{3+}$ ) и больше ( $\text{Ag}^+$ ) радиуса катиона  $\text{Zn}^{2+}$ . DC-магнетронным распылением мишеней с заданным стехиометрическим составом  $\text{Zn96, Ag2, Fe2\%}$ ;  $\text{Zn94, Ag2, Fe4\%}$ ;  $\text{Zn90, Ag2, Fe8\%}$  получены наноразмерные плёнки  $\text{ZnO/Ag/Fe}$  с  $n$ - и  $p$ -типом проводимости на стеклянных подложках при комнатной температуре.

Актуальность представленной работы обусловлена простотой технологии контролируемого легирования цинка ионами серебра и железа ( $\text{Ag+Fe}$ ), что позволяет получать наноразмерные плёнки  $\text{ZnO/Ag/Fe}$  с заданными кристаллографическими, оптическими и электрофизическими характеристиками при использовании метода DC-магнетронного распыления мишени  $\text{Zn/Ag/Fe}$ .

Формирование легированных ( $\text{Ag+Fe}$ ) наноразмерных пленок оксида цинка с  $n$ - и  $p$ -типом проводимости, полученных на стеклянных подложках при комнатной температуре, с высокой концентрацией носителей является актуальной задачей с целью использования их в оптоэлектронике.

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Формирование легированных ( $\text{Ag+Fe}$ ) цинковых мишеней

Получены легированные ( $\text{Ag+Fe}$ ) цинковые мишени путем трехкратного смешивания порошков следующего состава:  $\text{Zn96, Ag2 и Fe2\%}$ ;  $\text{Zn94, Ag2 и Fe4\%}$ ; и  $\text{Zn90, Ag2 и Fe8\%}$ . Эти мишени были приготовлены по технологии, описанной в нашей работе [23], в которой показано получение мишени состава:  $\text{Zn96\%, Ag2 и Fe2\%}$ . Использован цинковый порошок марки ОСЧ 7–3 фракционного состава 250–300 мкм, железный порошок чистотой 99.99% и порошок серебра чистотой 99.99%. Получена порошковая композиция из металлов ( $\text{Zn, Ag и Fe}$ ) путём перемешивания смеси в керамическом механохимическом реакторе в течение одного часа при комнатной температуре в атмосфере аргона. Горячим прессованием  $\text{Zn/Ag/Fe}$  композиций при температуре 470°C, давлении 500 кг/см<sup>2</sup> в матрицах из жаропрочного чугуна получены сплавы. Изготовлены круглые плоские мишени с размером 55×5 мм для использования в магнетронной установке. На рис.1 представлены дифрактограммы порошковых образцов, взятых из цинковой мишени (1) и легированных ( $\text{Ag+Fe}$ ) цинковых мишеней (2,3,4). На дифрактограммах легированных ( $\text{Ag+Fe}$ ) цинковых мишеней наблюдается незначительный сдвиг рефлексов межплоскостных расстояний и изменение периодов решётки  $\text{Zn}$ .

### 2.2. DC-Магнетронное распыление $\text{Zn/Ag/Fe}$ мишеней и формирование $\text{ZnO/Ag/Fe}$ плёнок на стеклянной подложке

DC-магнетронным методом получены легированные ( $\text{Ag+Fe}$ ) наноразмерные плёнки  $\text{ZnO(ZnO/Ag/Fe)}$  на поверхности стеклянной подложки при комнатной температуре в аргоно-кислородной среде при парциальном давлении 80 см<sup>3</sup>/мин для  $\text{Ar}$  и 17.5 см<sup>3</sup>/мин для  $\text{O}_2$  на модернизированной установке УВН-71ПЗ при рабочем вакууме 0.666 Па. Установка представляет собой DC-магнетронное устройство для ионно-плазменного распыления металлической

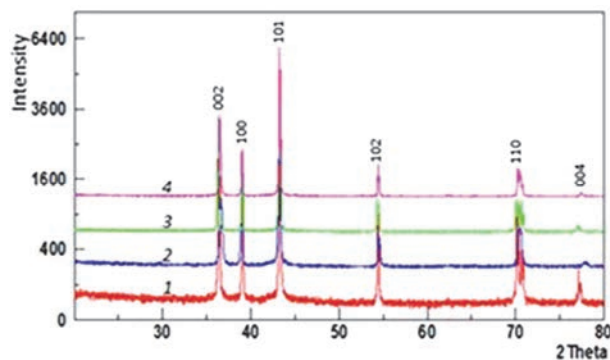


Рис.1. Дифрактограммы цинковой (Zn) и Zn/Ag/Fe мишеней: (1) Zn; (2) Zn96, Ag2, Fe2%; (3) Zn94, Ag2, Fe4% и (4) Zn90, Ag2, Fe8%.

мишени, оснащенное системой измерения и контроля расхода рабочего газа, включающей блок питания и индикацию PR4000F, а также два регулятора расхода газа MFC 1179 для газов Ag и O<sub>2</sub>. Они обеспечивают точное измерение и контроль (с точностью  $\pm 1\%$ ) содержания и уровня вакуума в камере в течение всего процесса формирования пленки. Одновременно обеспечивается стабильность параметров процесса и, следовательно, воспроизводимость свойств, получаемых легированных (Ag+Fe) плёнок оксида цинка. Для проведения экспериментов при комнатной температуре использовалась система на основе элемента Пельтье, обеспечивающая снижение и стабилизацию температуры подложки. Откорректирована методика нанесения тонких пленок ZnO и ZnO/Ag/Fe на стеклянные подложки. Ранее тонкие плёнки ZnO наносились на стеклянные подложки при 400 мА и 120 Вт [19–22]. В данной работе выбраны технологические режимы нанесения ZnO/Ag/Fe наноразмерных плёнок на поверхность подложки, включающие соотношение рабочих газов O<sub>2</sub> и Ag, рабочий ток магнетронного источника, расстояние от мишени до подложки, которая находится при комнатной температуре. Тонкие плёнки ZnO/Ag/Fe определенной толщины были нанесены на подложки DC-магнетронным распылением Zn/Ag/Fe мишени при мощности магнетронного устройства 200 Вт, рабочем токе 500 мА, вакууме 0.666 Па и расстоянии от мишени до подложки 12 см. Получены ZnO/Ag/Fe плёнки с характерными рефlekсами 100, 002 и 101 (рис.2). В качестве рабочих газов использовали Ag и O<sub>2</sub> в соотношении 70:30%. Для чистоты процесса напыления вакуумная камера была предварительно дегазирована до  $2.66 \times 10^{-4}$  Па. Измерение и контроль толщины пленки ZnO/Ag/Fe, осуществлялись как системой автоматического управления «Микрон-7», так и на спектрофотометре TF-C-UVIS-SR. с точностью  $\pm 0.1$  нм.

### 2.3. Структурные, электрофизические, оптические и морфологические характеристики ZnO /Ag/Fe наноразмерных плёнок

Рентгеновские дифрактограммы (XRD) получены на дифрактометре Empyrean, PANalytical Company (CuK $\alpha$ ), спектры пропускания на спектрофотометре TF-C-UVIS-SR 220–1100 нм, StellarNet Inc. com. Электрофизические исследования проведены на установке Escoria HMS-5000 (South Korea). Морфологические исследования проведены с использованием атомно-силовой микроскопии (ACM, HORIBA AFM-Raman LabRAM Nano system).

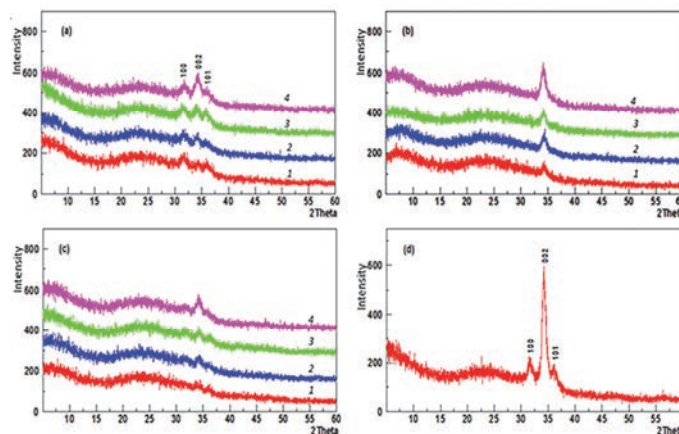


Рис.2. Дифрактограммы образцов плёнок ZnO/Ag/Fe для мишеней состава: (a) Zn96, Ag2, Fe2%, (b) Zn94, Ag2, Fe4%, (c) Zn90, Ag2, Fe8% с толщами плёнок: (1) 90, (2) 130, (3) 180 и (4) 250 нм; (d) дифрактограмма образца плёнки ZnO/Ag/Fe *p*-типа толщиной 400 нм.

### 3. Результаты эксперимента и их обсуждение

Установлены оптимальные технологические параметры формирования легированных Ag+Fe тонких пленок ZnO. Получены плёнки ZnO/Ag/Fe толщиной от 90 до 250 нм, ориентированные вдоль кристаллографического направления 002 (рис.2), с характерными рефлексами межплоскостных расстояний 100, 002, 101. Осаждение производилось на стеклянные подложки при комнатной температуре 25°C, расстояние мишень–подложка 12 см, мощности магнетронного источника 200 Вт и соотношении рабочих газов Ar:O<sub>2</sub> = 3:1. Методом ДС-магнетронного распыления Zn/Ag/Fe мишени получены наноразмерные пленки ZnO/Ag/Fe определённой толщины (90, 130, 180, 250 нм), сформированные при давлении ~0.666 Па. Методом XRD анализа исследована кристаллическая структура пленок ZnO/Ag/Fe (рис.2), показано, что пленки ZnO/Ag/Fe текстурированы вдоль кристаллографического направления (002).

Для проведения электрических измерений омические контакты к *n*-ZnO/Ag/Fe, изготавливались импульсно-лазерным осаждением. В качестве омического контакта был использован молибден (Mo). Осаждение Mo проводилось на вакуумной установке ВУП-4, где достигалось предельное остаточное давление  $2 \times 10^{-6}$  мм рт. ст. Использовался импульсный лазер с длиной волны излучения 1.06 мкм, длительностью импульса  $\sim 3 \times 10^{-8}$  сек, интенсивностью в зоне облучения мишени от  $10^8$  до  $10^9$  Вт/см<sup>2</sup>. Вольтамперные характеристики контактов линейные. Контактное сопротивление  $\rho_c$  (*n*-ZnO/Ag/Fe) составляет  $1.7 \times 10^{-5}$  Ом·см<sup>2</sup>. В табл.1 представлена зависимость электрофизических параметров ZnO и ZnO/Ag/Fe плёнок *n*-типа от их толщины и концентрации свободных носителей. Золото (Au) было использовано для создания омического контакта с *p*-ZnO/Ag/Fe. Контактное сопротивление  $\rho_c$  (*p*-ZnO/Ag/Fe) составляет  $2.5 \times 10^{-4}$  Ом см<sup>2</sup>. В табл.2 показана зависимость электрофизических параметров плёнок ZnO/Ag/Fe от их толщины, процентного содержания Fe в решётке Zn и концентрации свободных носителей для образцов с *n*- и *p*-типом проводимости.

Табл.1. Электрофизические характеристики ZnO и ZnO/Ag/Fe плёнок *n*-типа проводимости для мишеней с составами: Zn (1) и Zn96, Ag2, Fe2% (2)

| Толщина плёнок, нм | Тип проводимости |           | Объёмная концентрация носителей, см <sup>-3</sup> |                       | Удельное сопротивление, Ом·см |                    | Подвижность, см <sup>2</sup> /В·с |           |
|--------------------|------------------|-----------|---------------------------------------------------|-----------------------|-------------------------------|--------------------|-----------------------------------|-----------|
|                    | ZnO              | ZnO/Ag/Fe | ZnO                                               | ZnO/Ag/Fe             | ZnO                           | ZnO/Ag/Fe          | ZnO                               | ZnO/Ag/Fe |
|                    | Мишени           |           |                                                   |                       |                               |                    |                                   |           |
|                    | 1                | 2         | 1                                                 | 2                     | 1                             | 2                  | 1                                 | 2         |
| 60                 | <i>n</i>         | <i>n</i>  | $1.53 \times 10^{12}$                             | $2.14 \times 10^{14}$ | $2.21 \times 10^5$            | $1.71 \times 10^3$ | 190.12                            | 17.1      |
| 90                 | <i>n</i>         | <i>n</i>  | $1.05 \times 10^{12}$                             | $1.51 \times 10^{14}$ | $6.84 \times 10^5$            | $1.65 \times 10^3$ | 230.21                            | 25.01     |
| 130                | <i>n</i>         | <i>n</i>  | $8.31 \times 10^{11}$                             | $0.65 \times 10^{14}$ | $3.04 \times 10^5$            | $1.85 \times 10^3$ | 247.31                            | 52.21     |
| 180                | <i>n</i>         | <i>n</i>  | $6.11 \times 10^{11}$                             | $0.45 \times 10^{14}$ | $5.58 \times 10^4$            | $1.97 \times 10^3$ | 277.17                            | 71.34     |
| 250                | <i>n</i>         | <i>n</i>  | $4.04 \times 10^{11}$                             | $0.44 \times 10^{14}$ | $5.37 \times 10^4$            | $2.01 \times 10^2$ | 287.11                            | 71.38     |

Табл.2. Электрофизические характеристики ZnO/Ag/Fe плёнок *n*- и *p*-типа проводимости для мишеней с составами: Zn94, Ag2, Fe4% (3); Zn90, Ag2, Fe8% (4)

| Толщина плёнок, ZnO/Ag/Fe, нм | Тип Проводи-мости |          | Объёмная концентрация носителей, см <sup>-3</sup> |                       | Удельное сопротивление, Омсм |      | Подвижность см <sup>2</sup> /В·с |       |
|-------------------------------|-------------------|----------|---------------------------------------------------|-----------------------|------------------------------|------|----------------------------------|-------|
|                               | ZnO/Ag/Fe         |          |                                                   |                       |                              |      |                                  |       |
|                               | Мишени            |          |                                                   |                       |                              |      |                                  |       |
|                               | 3                 | 4        | 3                                                 | 4                     | 3                            | 4    | 3                                | 4     |
| 60                            | <i>n</i>          | <i>p</i> | 7.34×10 <sup>12</sup>                             | 5.34×10 <sup>17</sup> | 7.73×10 <sup>4</sup>         | 1.26 | 11.02                            | 9.27  |
| 90                            | <i>n</i>          | <i>p</i> | 3.78×10 <sup>12</sup>                             | 2.58×10 <sup>18</sup> | 1.37×10 <sup>5</sup>         | 0.22 | 12.11                            | 11.11 |
| 130                           | <i>p</i>          | <i>p</i> | 1.34×10 <sup>15</sup>                             | 3.47×10 <sup>18</sup> | 5.61×10 <sup>2</sup>         | 0.16 | 8.31                             | 11.34 |
| 180                           | <i>p</i>          | <i>p</i> | 3.41×10 <sup>15</sup>                             | 4.52×10 <sup>18</sup> | 1.64×10 <sup>2</sup>         | 0.12 | 11.17                            | 11.57 |
| 250                           | <i>p</i>          | <i>p</i> | 5.38×10 <sup>15</sup>                             | 5.74×10 <sup>18</sup> | 0.95×10 <sup>2</sup>         | 0.10 | 12.11                            | 12.01 |

Установлено, что концентрация свободных носителей заряда в ZnO/Ag/Fe от 2 до 6 порядков выше по сравнению с легированным ZnO (табл.1 и 2).

Уменьшение концентрации носителей заряда в ZnO (от  $1.53 \times 10^{12}$  до  $4.04 \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$ ) и ZnO/Ag/Fe, при концентрации примеси Fe2, Ag2% (мишень 2, от  $2.14 \times 10^{14}$  до  $0.44 \times 10^{14}$ ), наблюдалось при увеличении толщины плёнки от 60 до 250 нм (табл.1). Все эти явления связаны с особенностями морфологии плёнок ZnO, наличием собственных дефектов решётки, как донорного, так и акцепторного типа, которые присутствуют как в объеме, так и на поверхности плёнок. В работах [33, 34] показано, что вакансии Zn являются глубокими акцепторами, но с низкой энергией образования, которые действуют как компенсирующие

центры в решётке ZnO *n*-типа, а вакансии кислорода – глубокими донорами с высокой энергией образования. Возможно, с ними связано уменьшение концентрации носителей заряда как в ZnO, так и в ZnO/Ag/Fe (мишень 2) с увеличением толщины плёнок. С увеличением концентрации Fe от 2 до 4% в ZnO/Ag/Fe (мишень 3) эффективность встраивания примесных атомов в кристаллическую решётку ZnO (замещением цинка железом или в междоузельные пространства цинка) увеличивается, а концентрация собственных дефектов внутри зерен и на поверхности уменьшается с увеличением толщины плёнок от 130 до 250 нм. Переход от *n*-типа проводимости к *p*-типу в плёнках ZnO/Ag/Fe с содержанием Fe4% (мишень 3) сопровождается значительным уменьшением концентрации носителей при малых толщинах плёнок от 60 до 90 нм, что объясняется большим рассеянием на границах зёрен. При толщине плёнки ZnO/Ag/Fe 130 нм наблюдается переход в *p*-тип проводимости и увеличение концентрации носителей от  $10^{12} \text{ см}^{-3}$  до  $10^{15} \text{ см}^{-3}$  (табл.2). В плёнке ZnO/Ag/Fe *p*-типа проводимости, с содержанием Fe8% (мишень 4) при толщине 60 нм концентрация носителей уже составляет  $10^{17} \text{ см}^{-3}$ . С увеличением толщины пленки от 90 до 250 нм концентрация носителей заряда достигает  $5.74 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$  ввиду уменьшения рассеяния на границах зёрен.

Оптическими исследованиями показано, что пленки ZnO, полученные на стеклянных подложках прозрачны, пропускают ~80–90% света в диапазоне длин волн 400–930 нм. Для плёнок с составами мишеней 2 (Zn96, Ag2, Fe2%), 3 (Zn94, Ag2, Fe4%) и 4 (Zn90, Ag2, Fe8%) прозрачность составляет 85–95% (рис.3). Определена ширина запрещенной зоны ZnO и ZnO/Ag/Fe плёнок (табл.3). На основе измеренных коэффициентов пропускания и отражения исследован край фундаментальной полосы поглощения для пленок ZnO и ZnO/Ag/Fe, полученных при комнатной температуре подложки. Очевидна зависимость ширины запрещённой зоны для ZnO/Ag/Fe плёнок *n*- и *p*-типа от уровня легирования и толщины плёнок (табл.3). Из анализа следует, что значение ширины запрещённой зоны для ZnO близко к теоретическому значению 3.3 эВ для стехиометрического объемного ZnO [4] и находится в удовлетворительном согласии с экспериментальными значениями 3.42–3.47 эВ для ZnO/Ag/Fe и с данными работы [35].

АСМ микрофотографии поверхности пленок ZnO/Ag/Fe *n*- и *p*-типа

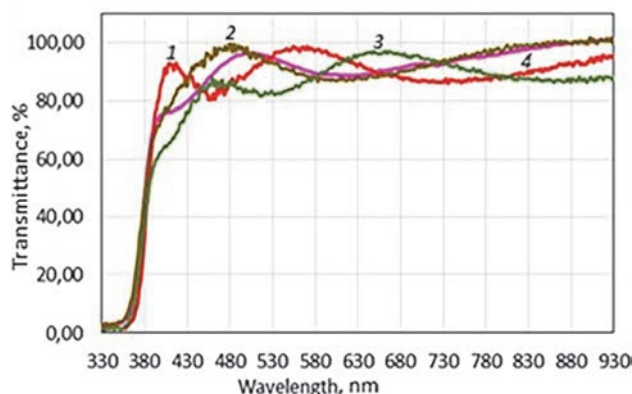


Рис.3. Пропускание плёнок ZnO (1) и ZnO/Ag/Fe (кривые 2,3 и 4) для мишеней 2 (Zn96, Ag2, Fe2%), 3 (Zn94, Ag2, Fe4%) и 4 (Zn90, Ag2, Fe8%) толщиной 250 нм.



Табл.3. Ширина запрещённой зоны наноразмерных плёнок ZnO и ZnO/Ag/Fe для мишеней состава: Zn(1), Zn96, Ag2, Fe2%(2), Zn 94, Ag2, Fe 4% (3), Zn90, Ag2, Fe8%(4)

| Толщина плёнок, нм | Ширина запрещённой зоны, эВ |           |      |      |
|--------------------|-----------------------------|-----------|------|------|
|                    | Мишени                      |           |      |      |
|                    | 1                           | 2         | 3    | 4    |
|                    | ZnO                         | ZnO/Ag/Fe |      |      |
| 60                 | 3.45                        | 3.52      | 3.55 | 3.54 |
| 90                 | 3.43                        | 3.51      | 3.52 | 3.52 |
| 130                | 3.40                        | 3.48      | 3.49 | 3.51 |
| 180                | 3.35                        | 3.45      | 3.47 | 3.48 |
| 250                | 3.30                        | 3.42      | 3.45 | 3.47 |

проводимости представлены на рис.4а,b. Морфологические исследования проведены на атомно-силовом микроскопе (АСМ, HORIBA AFM-Raman Lab RAM Nano system). Сбор данных от образцов, обработка и измерения проведены с использованием программного обеспечения LabSpec 6, которое позволяет измерять поверхностные характеристики пленок. Морфология пленок представляет компактные и текстурированные пленки с шероховатостью порядка 5.63 и 4.18 нм, а среднеквадратичное отклонение составляет 6.43 и 5.62 нм. По гистограммам поверхности определены размеры частиц. Результаты исследований показали, что наноразмерные частицы имеют зернистую структуру с характерными размерами 130 нм (рис.4а) и 110 нм (рис.4b) для плёнок *n*- и *p*-типа, соответственно. Выявлена зависимость размеров частиц и шероховатости поверхности от содержания Fe в пленках. Увеличение содержания Fe(8%) приводит к снижению шероховатости поверхности (рис.4b) и уменьшению размера частиц (110 нм). Ионный радиус Fe<sup>3+</sup> (0.64 Å) меньше, чем у Zn<sup>2+</sup> (0.74 Å), что может способствовать образованию меньших наноразмерных частиц в случае увеличения содержания Fe(8%), ввиду большего вхождения в

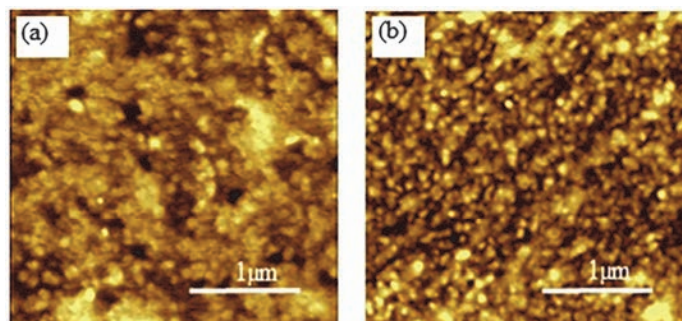


Рис.4. АСМ-микрофотографии поверхности тонких наноструктурированных пленок (а) *n*-типа ZnO/Ag/Fe и (б) *p*-типа ZnO/Ag/Fe.

узлы решётки Zn, минимально искажая её, как видно из рис.1, и внося большее количество носителей заряда. Увеличение содержания Fe(8%) приводит к снижению шероховатости поверхности (рис.4b). Уменьшение шероховатости поверхности, уменьшение размера частиц (110 нм) при увеличении содержания Fe приводит к снижению рассеяния носителей заряда на границах зёрен и увеличению концентрации свободных носителей до  $10^{18}$ .

#### 4. Заключение

Достигнут контроль стехиометрического состава мишеней введением двух акцепторных примесей Ag+Fe в решётку Zn. Методом DC-магнетронного распыления Zn/Ag/Fe мишеней и варьированием технологических параметров (мощность магнетронного источника, соотношение рабочих газов Ar:O<sub>2</sub>, расстояние мишень–подложка) выбраны оптимальные параметры для осаждения тонких плёнок ZnO/Ag/Fe, при которых формируются ориентированные, кристаллические, стехиометричные пленки на стеклянных подложках. Введение двух примесей Ag+Fe в решётку цинка сопровождается эффектом компенсации разницы в размерах ионов легирующих элементов и ионов цинка, что позволяет достичь больших величин внесения допирующей примеси Fe(8%) при сохранении структуры вюрцита. Определено влияние легирующих примесей (Ag+Fe) на электрофизические и оптические свойства оксида цинка на стеклянной подложке. Показана возможность получения легированных Ag и Fe тонких плёнок ZnO *n*- и *p*-типа проводимости при комнатной температуре подложки. Ширина запрещённой зоны составляет приблизительно 3.42–3.47 эВ, прозрачность порядка 85–95% и концентрация носителей в интервале от  $10^{14}$  для *n*-типа до  $10^{18}$  см<sup>-3</sup> *p*-типа.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов № 10-4/1-8 и № 22АА-2J029 Государственного комитета по науке.

Авторы внесли равный вклад в работу.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. H.Y. Sohn, A. Murali. *Molecules*, **26**, 1456 (2021).
2. M.A. Borysiewicz. *Crystals*, **9**, 505 (2019).
3. E Y Muslih, K H Kim. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, **214**, 012001 (2017).
4. F. Rahman. *Opt. Eng.*, **58**, 010901 (2019).
5. M. Ding, Z. Guo, L. Zhou, X. Fang, L. Zhang, L. Zeng, L. Xie, and H. Zhao. *Crystals*, **8**, 223 (2018).
6. L.E. Ocola, Y. Wang, R. Divan, J. Chen. *Sensors*, **19**, 2061 (2019).
7. L. Qin, F.J. Mawignon, M. Hussain, N.K. Ange, S. Lu, M. Hafezi, G. Dong. *Materials*, **14**, 4083 (2021).
8. A. Ogurcovs, K. Kadiwala, E. Sledevskis, M. Krasovska, I. Plaksenkova, E. Butanovs. *Sensors*, **22**, 3408 (2022).
9. C. Zhou, Q. Ai, X. Chen, X. Gao, K. Liu, D. Shen. *Chinese Physics B*, **28**, 048503 (2019).
10. Y. Li, J. Feng, J. Zhang, B. He, Y. Wu, Y. Zhao, C. Xu, J. Wang. *Appl. Surf. Sci.*, **556**, 149798 (2021).
11. M. Laurenti, V. Cauda. *Coatings*, **8**, 67 (2018).

12. **R.S. Gonçalves, P. Barrozo, G.L. Brito, B.C. Viana, F. Cunha.** Thin Solid Films, **661**, 40 (2018).
13. **L. Radjehi, L. Aissani, A. Djelloul, A. Saoudi, S. Lamri, K. Nomenyo, G. Lerondel, F. Sanchette.** Metall. Mater. Eng., **29**, 37 (2023).
14. **N. Ekthammathat, S. Thongtem, T. Thongtem, A. Phuruangrat.** Powder Technol., **254**, 199, (2014).
15. **M. Rabeel, S. Javed, R. Khan, M.A. Akram, S. Rehman, D. Kim, M.F. Khan.** Materials, **15**, 3364 (2022).
16. **E. Nowak, M. Szybowicz, A. Stachowiak, W. Koczorowski, D.Schulz, K. Paprocki, K. Fabisiak, S. Los.** Appl. Phys. A, **126**, 552 (2020).
17. **A. Amari, A. Mahroug, A. Boukhari, B. Deghfel, N. Selmi.** Chin. Phys. Lett., **35**, 016801 (2018).
18. **D.T. Speaks.** Int. J. Mech. Mater. Eng., **15**, 2 (2020).
19. **E.R. Arakelova, A.M. Khachatryan, K.E. Avjyan, N.S. Aramyan, V.A. Gevorkyan, S.G. Grigoryan, G.N. Mirzoyan.** J. Contemp. Phys., **46**, 293 (2011).
20. **E.R. Arakelova, A.M. Khachatryan, K.E. Avjyan, A.A. Kteyan.** J. Contemp. Phys., **47**, 181 (2012).
21. **E.R. Arakelova, A.M. Khachatryan, K.E. Avjyan. S.LGrigoryan, A.A. Kteyan .**Thin Solid Films, **612**, 407 (2016).
22. **E.R. Arakelova, A.M. Khachatryan, A.A. Mirzoian, S.L. Grigoryan, R.E. Muradyan, H.R. Stepanyan, S.G. Grigoryan, M.A. Yeranossyan.** Applied Physics A, **130**, 152 (2024).
23. **E.R. Arakelova, A.A. Mirzoyan, S.L. Grigoryan, A.B. Mirzoyan, A.M. Khachatryan, R.E. Muradyan, V.B. Goginyan, N.R. Mangasaryan.** Proceedings Metallurgy, Material.Science, Mining Engineering, **1**, 53 (2022).
24. **S. Vikal, Y.K. Gautam, A.K. Ambedkar, DGautam, J. Singh, D. Pratap, A. Kumar, S. Kumar, M. Gupta, B.P. Singh.** J. Semiconductors, **43**, 032802 (2022).
25. **L. Xu, J. Miao, Y. Chen, J. Su, M. Yang, L. Zhang, L. Zhao, S. Ding.** Optik, **170**, 484 (2018).
26. **N.M. Basith, J.J. Vijaya, L.J. Kennedy, M. Bououdina, R. Shen-bhagaraman, R. Jayavel.** J. Nanosci. Nanotechnol., **16**, 1567 (2016).
27. **T. Srinivasulu, K.Saritha, K.T.R. Reddy.** Mod. Electron. Mater., **3**, 76 (2017).
28. **J.J. Beltrán, C.A. Barrero, A. Punnoose.** Phys. Chem. Chem. Phys., **17**, 15284 (2015).
29. **K. Kumar, M. Chitkara, I.S. Sandhu, D. Mehta, S Kumar.** J. Alloys Comp., **588**, 681, (2014).
30. **A.R. Contreras, M.H. Farías, W. De La Cruz.** Applied Surface Science, **640**, 158393 (2023).
31. **R. Ramos, M.P.F Godoy, E.C Rangel, N.C. da Cruz, S.F. Durrant, and J.R. Ribeiro Bortoleto.** Materials Research, **23**, e20200049 (2020).
32. **K. Tian, B. Tudu, A. Tiwari.** Vacuum, **146**, 483, (2017).
33. **A. Janotti, C.G. Van de Walle.** Physical Review B, **76**, 165202 (2007).
34. **I. Ayoub, V. Kumar, R. Abolhassani, R. Sehgal, V. Sharma, R. Sehgal, H.C. Swart, Y.K. Mishra.** Nanotechnology Reviews, **11**, 575 (2022).
35. **N. Üzar, U. Abdulaziz.** J. Mater Sci: Mater Electron., **35**, 1136 (2024).

ՄԵՆՅԱԿԱՅԻՆ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆՈՒՄ ԱՊԱԿԵ ՏԱԿԴԻՐՆԵՐԻ ՎՐԱ  
DC-ՄԱԳՆԵՏՐՈՆԱՅԻՆ ՋԵՎԱՎՈՐՄԱՄԲ ՍՏԱՅՎԱԾ *n*- ԵՎ *p*-ՏԻՊԻ  
ՀԱՂՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅԱՄԲ ZnO/Ag/Fe ԲԱՐԱԿ ԹԱՂԱՆԹՆԵՐԻ  
ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԱՅԻՆ, ԷԼԵԿՏՐԱՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ՕՊՏԻԿԱԿԱՆ ԲՆՈՒԹԱԳՐԵՐԸ

Է.Ռ. ԱՌԱՔԵԼՈՎԱ, Ս.Լ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ս.Գ. ԱՂԲԱԼՅԱՆ Ա.Մ. ԽԱՉՍՏՐՅԱՆ,  
Ա.Բ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ, Լ.Մ. ՍԱՎՉԵՆԿՈ, Ա.Ս. ՅՈԿՈԼԱԿՅԱՆ

Ստացվել են Ag+Fe լեգիրացված ցինկի թիրախներ , Zn/Ag/Fe (Zn96 Ag Fe 2%), Zn94 Ag 2 Fe 4%, և Zn-90 Ag 2, Fe 8%): Օգտագործելով ZnO/Ag/Fe թիրախների DC-մագնետրոնային ցրման մեթոդը՝ Ar:O<sub>2</sub> գազերի խառնուրդում, 0.666 Pa կարգի վակուումում, ձևավորվել են *n*- և *p*-տիպի հաղորդունակությամբ ZnO/Ag/Fe թաղանթներ: ապակե հիմքերի վրա սենյակային ջերմաստիճանում: Ուսումնասիրվել են ստացված թաղանթների կառուցվածքային, մորֆոլոգիական, օպտիկական և էլեկտրական բնութագրերը: Հետազոտություններն իրականացվել են ռենտգենյան դիֆրակտոմետրիայի, ատոմաուժային մանրադիտակի, ուլտրամանուշակագույն UV/VIS սպեկտրոմետրիայի և Հոլլի ուսումնասիրությունների միջոցով: Արձանագրվել է 100, 002 և 101 բյուրեղագրական ուղղությունների երկայնքով միջհարթությունային հեռավորությունների բնորոշ անդրադարձումներով *n*- և *p*- տիպի ZnO/Ag/Fe թաղանթների ձևավորում ապակե հիմքերի վրա, 400-930 նմ տիրույթում մոտ 85-95% թափանցելիության գործակցով: *p*-տիպի հաղորդականությամբ ZnO/Ag/Fe թաղանթները օժտված են  $5.74 \times 10^{18}$  սմ<sup>-3</sup> կարգի ազատ կրիչների կոնցենտրացիայով: Տակդիրի սենյակային ջերմաստիճանում ստացված ZnO/Ag/Fe թաղանթները կարող են օգտագործվել օպտոէլեկտրոնիկայի ֆունկցիոնալ տարրեր ստեղծելու համար:

# STRUCTURAL, ELECTROPHYSICAL, AND OPTICAL CHARACTERISTICS OF ZnO/Ag/Fe THIN FILMS OF *n*- AND *p*-TYPE CONDUCTIVITY, OBTAINED BY DC-MAGNETRON METHOD AT ROOM TEMPERATURE

E.R. ARAKELOVA, S. L. GRIGORYAN, S.G. AGHBALYAN, A.B. MIRZOIAN,  
S.L. SAVCHENKO, A.M. KHACHATRYAN, A.S. TSOKOLAKYAN

Doped (Ag+Fe) zinc targets were obtained: Zn/Ag/Fe (Zn96, Ag2, Fe2%; Zn94, Ag2, Fe4%; and Zn90, Ag2, Fe8%). ZnO/Ag/Fe films with *n*- and *p*- type conductivity were obtained on glass substrates at room temperature using the method of DC-magnetron sputtering of Zn/Ag/Fe targets in a gas mixture of Ar:O<sub>2</sub>, in a vacuum of about 0.666 Pa. The structural, electrophysical, optical, and morphological characteristics of the obtained films were studied. The research was conducted using X-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy, UV/VIS spectroscopy, and Hall measurements. The X-ray diffraction patterns of the ZnO/Ag/Fe films with *n*- and *p*-type conductivity showed characteristic reflections of interplanar distances on glass substrates along the crystallographic directions 100, 002, and 101. The transmittance of these films is about 85–95% in the wavelength range of 400-930 nm. The ZnO/Ag/Fe films with *p*-type conductivity have a concentration of free carriers on the order of  $10^{18}$  cm<sup>-3</sup>. The ZnO/Ag/Fe, films obtained at room temperature of the substrate can be used in the development of functional optoelectronic devices.

## **НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ТЕПЛА В $W/La_{0.99}Ce_{0.01}B_6/Mo/Al_2O_3$ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ДАТЧИКЕ ОДНОФОТОННЫХ ДЕТЕКТОРОВ**

А.А. КУЗАНЯН, В.Р. НИКОГОСЯН, Л.Г. МГЕРЯН, А.С. КУЗАНЯН\*

Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

\*e-mail: akuzanyan@yahoo.com

(Поступила в редакцию 16 августа 2024 г.)

Представлены результаты моделирования процессов распространения тепла в многослойном  $W/La_{0.99}Ce_{0.01}B_6/Mo/Al_2O_3$  термоэлектрическом сенсоре однофотонного детектора. Расчеты проводились трехмерным матричным методом, основанным на уравнении распространения тепла из ограниченного объема. Исследованы временные зависимости температуры различных участков сенсора. Определены максимальное значение температуры в центре поверхности и в 10 точках с фиксированным шагом от центра к краю для всех слоев, время достижения максимальной температуры, время выравнивания температуры на поверхности слоев и температура, при которой это происходит, а также время спада температуры в горячем пятне до фонового значения. Выявлены особенности и закономерности распространения тепла в термоэлектрическом сенсоре после поглощения фотонов с энергией 7.1–0.8 эВ. Полученные результаты являются необходимой основой для создания термоэлектрического детектора, способного регистрировать одиночные фотоны в широкой области электромагнитного спектра.

### **1. Введение**

Исследования в различных областях науки и передовых технологий, таких как квантовая электроника, спектроскопия, астрономия, квантовые вычисления, классическая и квантовая связь космос-Земля, биология, безопасность, медицина, метрология и визуализация, часто требуют обнаружения слабого излучения, включая детектирование одиночных фотонов [1–3].

Однофотонные детекторы (SPD) широко изучены для детектирования излучения как в инфракрасном диапазоне [4–6], так и в ультрафиолетовом [7–9]. Разработаны нанопроволочные, сверхпроводниковые SPD с рекордными характеристиками [10–12]. Однако, по-прежнему актуальна задача разработки SPD нового поколения с более высокими характеристиками, обеспечивающими их использование в экстремально быстро развивающейся науке и технологиях, предъявляющих все более высокие требования. Нами изучается возможность создания термоэлектрического однофотонного детектора (TSPD), который по теоретическим оценкам [13] и данным компьютерного моделирования [14, 15] обладает рядом преимуществ по сравнению со сверхпроводящими детекторами.

Мы разработали однослойные и многослойные конструкции термоэлектрического сенсора различной геометрии, с антиотражающим слоем, поглотителем, термоэлектрическим слоем и теплоотводом из различных материалов, изучили особенности распространения в сенсоре тепла, выделенного фотоном в горячем пятне, оценили мощность возникающего сигнала и шумов [16–19]. Наши последние исследования показали, что отношение сигнал/шум (SNR) термоэлектрического сенсора с вольфрамовым поглотителем, термоэлектрическим слоем из гексаборида лантана-церия и молибденовым теплоотводом на сапфировой подложке, при рабочей температуре 1 К, может быть значительно больше единицы для фотонов ультрафиолетовой области электромагнитного спектра [20]. Целью настоящей работы является исследование особенностей распространения тепла в термоэлектрическом сенсоре такой же конструкции при изменении рабочей температуры в области 0.5–1.5 К.

## 2. Методы исследований

Так же как в статье [20] мы исследуем многослойный термоэлектрический сенсор, состоящий из поглотителя (W), термоэлектрического слоя ( $\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{B}_6$ ) и теплоотвода (Mo). Эта многослойная конструкция имеет квадратную поверхность размерами  $1 \text{ мкм}^2$  и располагается на диэлектрической подложке  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Изучаем особенности распространения тепла в термоэлектрическом сенсоре с толщинами поглотителя, термоэлектрического слоя, теплоотвода и подложки соответственно 15, 10, 10 и 100 нм.

Компьютерное моделирование процессов распространения тепла в термоэлектрическом сенсоре проводилось на основе уравнения теплопередачи из ограниченного объема, а именно, из горячего пятна, образованного в результате поглощения фотона. Используемая методика подробно описана в работе [16]. Изучены временные зависимости температуры в зоне термализации, в центре границ всех слоев, в 10 точках на каждой границе с шагом 50 нм от центра после поглощения одиночных фотонов с энергией 0.8, 1.65, 3.1 и 7.1 эВ в центре поверхности поглотителя при рабочей температуре сенсора ( $T_0$ ) 0.5, 0.8, 1, 1.2 и 1.5 К. Физические параметры материалов, использованных в конструкции сенсора при 0.5 К приведены в табл. 1.

Табл. 1. Физические параметры использованных материалов при 0.5 К [21–28]

| Параметры                                               | Материалы              |                                              |                     |                         |
|---------------------------------------------------------|------------------------|----------------------------------------------|---------------------|-------------------------|
|                                                         | W                      | $\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{B}_6$ | Mo                  | $\text{Al}_2\text{O}_3$ |
| Плотность, $\text{кг/м}^3$                              | 19300                  | 4720                                         | 10280               | 4000                    |
| Теплоемкость, $\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$    | 0.0028                 | 0.196                                        | 0.011               | 0.001                   |
| Теплопроводность, $\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ | 720                    | 0.35                                         | 25                  | 0.7                     |
| Коэффициент Зеебека, $\text{мкВ/К}$                     | -                      | 90                                           | -                   | -                       |
| Удельное сопротивление, $\text{Ом} \cdot \text{м}$      | $1.54 \times 10^{-13}$ | $3 \times 10^{-8}$                           | $7 \times 10^{-12}$ | -                       |

С увеличением рабочей температуры термоэлектрического сенсора в интервале 0.5–1.5 К удельное сопротивление  $\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{B}_6$  несколько понижается, у вольфрама незначительно повышается (на уровне тысячных пикоомов на метр), у молибдена не изменяется, но сопротивление молибдена более чем на порядок

выше, чем у вольфрама. Коэффициент Зеебека  $\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{B}_6$  меняется незначительно, максимум 104 мкВ/К достигается при 1.2 К. Однако не приходится ожидать, что такие изменения коэффициента Зеебека могут существенно повлиять на мощность сигнала.

Теплопроводность всех трех материалов, использованных в конструкции сенсора, растет с увеличением температуры. Отметим, что наиболее низкая теплопроводность у  $\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{B}_6$ . Она меньше даже теплопроводности подложки. Теплопроводность молибдена более чем на порядок выше, чем у  $\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{B}_6$ , а у вольфрама более чем на порядок выше, чем у молибдена. С увеличением температуры теплоемкость  $\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{B}_6$  уменьшается, у W и Mo – растет. При всех рассмотренных температурах теплоемкость повышается в ряду  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , W, Mo,  $\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{B}_6$ .

Используя результаты моделирования процессов распространения тепла в сенсоре и полученные временные зависимости температуры выбранных областей сенсора, определялись следующие параметры: максимальная температура  $T_m$ , время достижения максимума  $t_m$ , разность температур  $\Delta T_m = T_m - T_o$ , время выравнивания температуры на всей поверхности слоя  $t_e$ , температура при которой произошло выравнивание  $T_e$  и разность температур  $\Delta T_e = T_e - T_o$ . Определялось также время спада температуры горячего пятна ( $t_b$ ) до уровня фона 0.1 мК, обратное значение которого можно рассматривать как скорость счета детектора ( $R$ ).

### 3. Результаты и их обсуждение

#### 3.1. Общие закономерности распространения тепла в термоэлектрическом сенсоре

Основные закономерности временной зависимости температуры в различных участках поверхности всех слоев термоэлектрического сенсора одинаковы при всех рассмотренных энергиях фотонов и рабочих температурах. В качестве примера рассмотрим результаты моделирования распространения тепла в сенсоре при рабочей температуре 1.5 К после поглощения фотона с энергией 7.1 эВ. На рис.1 показаны графики временной зависимости температуры участков, расположенных на различном расстоянии  $d$  от центра поверхности термоэлектрического слоя. Можно видеть, что максимум этой зависимости достигается очень быстро. После максимума температура медленно спадает до рабочей температуры. Чем больше расстояние  $d$ , тем ниже максимум и тем позже он достигается. На поверхности других слоев наблюдаются аналогичные закономерности, однако, чем дальше расположен слой от горячего пятна, тем меньшие температуры на нем достигаются. Отметим, что эти закономерности наблюдались нами ранее для детектирующих элементов других конструкций.

#### 3.2. Максимальная температура и время достижения максимума

Рассмотрим сначала значения максимальной температуры  $T_m$ , время достижения максимума  $t_m$  и время  $t_b$  спада температуры до уровня фона в горячем пятне. Зависимость параметра  $T_m$  от рабочей температуры сенсора в случае поглощения фотонов с различной энергией представлена на рис.2. Можно видеть, что для фиксированной рабочей температуры параметр  $T_m$  выше для фотонов с

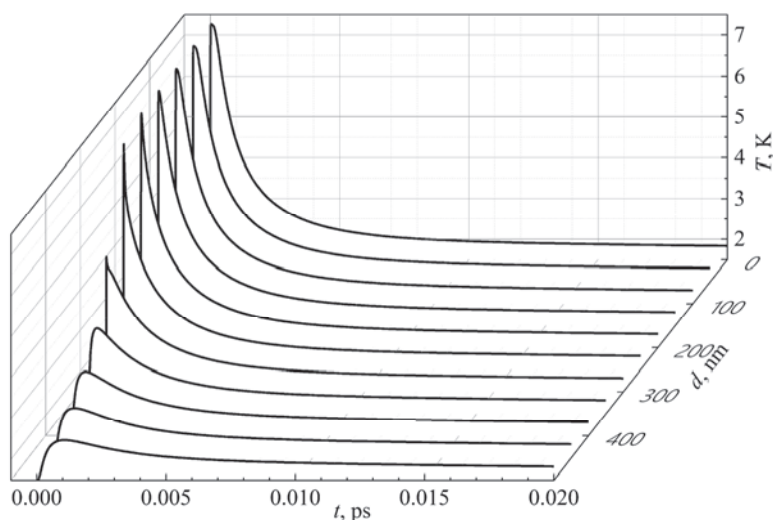


Рис.1. Временная зависимость температуры на расстоянии  $d$  от центра поверхности термоэлектрического слоя  $\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{B}_6$  после поглощения фотонов с энергией 7.1 эВ при рабочей температуре 1.5 К.

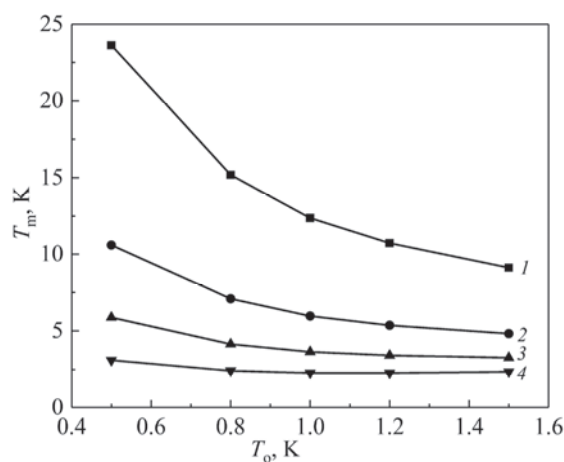


Рис.2. Зависимость максимальной температуры в горячем пятне от рабочей температуры сенсора в случае поглощения фотонов с энергией: 1 – 7.1, 2 – 3.1, 3 – 1.65, 4 – 0.8 эВ.

большой энергией, что вполне логично, и для одной и той же энергии фотона убывает с увеличением рабочей температуры. Эта закономерность обусловлена увеличением теплоемкости вольфрама с увеличением температуры в области 0.5–1.5 К. Время достижения максимума в горячем пятне фиксировалось на первом шаге расчета, и было равно  $3 \times 10^{-7}$  пс для всех расчетов. Отметим, что параметры  $T_m$  и  $t_m$  временной зависимости температуры в центре поверхности поглотителя имеют те же значения, что и в горячем пятне, т.к. горячее пятно соприкасается с поверхностью поглотителя.

Зависимости времени спада температуры горячего пятна до уровня фона и скорости счета детектора от рабочей температуры термоэлектрического сенсора



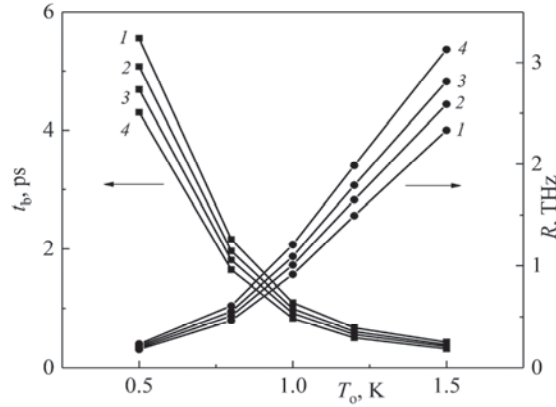


Рис.3. Зависимость параметров  $t_b$  и  $R$  временной зависимости температуры горячего пятна от рабочей температуры сенсора в случае поглощения фотонов с энергией: 1 – 7.1, 2 – 3.1, 3 – 1.65, 4 – 0.8 эВ.

приведены на рис.3. С увеличением  $T_o$  параметр  $t_b$  уменьшается, а  $R$  увеличивается для всех рассмотренных энергий фотона. Значение  $t_b$  больше, а  $R$  меньше при рассмотрении поглощения фотонов с большей энергией. Скорость счета детектора достигает нескольких терагерц. Это означает, что с использованием предложенного термоэлектрического сенсора может быть создан сверхбыстрый однофотонный детектор.

Теперь вернемся к рассмотрению параметров  $T_m$  и  $t_m$  временной зависимости температуры поверхности слоев сенсора. Значения параметров  $T_m$  и  $t_m$  поверхности термоэлектрического слоя, теплоотвода и подложки приведены в табл.2. Напомним, что значения параметров  $T_m$  и  $t_m$  поверхности поглотителя совпадают со значениями этих параметров для горячего пятна, которые представлены выше. Можно видеть, что параметр  $t_m$  уменьшается с увеличением рабочей температуры и практически одинаков, при одних и тех же значениях  $T_o$ , для разных энергий фотона. Эта закономерность выполняется как для поверхности термоэлектрического слоя, так и поверхности теплоотвода и поглотителя. При фиксированных значениях  $T_o$  и  $E$  параметр  $t_m$  увеличивается в ряду термоэлектрический слой, теплоотвод, подложка. Значения  $t_m$  близки для поверхности теплоотвода и подложки, и они на порядки больше, чем для поверхности термоэлектрического слоя.

Значения параметра  $T_m$  уменьшаются с увеличением рабочей температуры и уменьшением энергии фотона. Данная закономерность также выполняется для поверхности всех слоев. Для фиксированных значений энергии фотона и рабочей температуры значения  $T_m$  для поверхности теплоотвода и подложки отличаются на милликельвины. Отметим, что они намного меньше значений параметра  $T_m$  для поверхности термоэлектрического слоя.

В завершении данного параграфа рассмотрим зависимость параметра  $\Delta T_m = T_m - T_o$  от энергии фотона для различных значений рабочей температуры (рис.4). Представленные графики получены для временной зависимости температуры в центре поверхности термоэлектрического слоя. Можем видеть, что  $\Delta T_m$  линейно возрастает с увеличением энергии фотона для всех рабочих температур. При фиксированной энергии фотона,  $\Delta T_m$  имеет более высокое значение если  $T_o$  меньше. Из данных табл.2 следует, что значения  $\Delta T_m$  для поверхности теплоотвода и подложки будут значительно меньше представленных на рис.4.

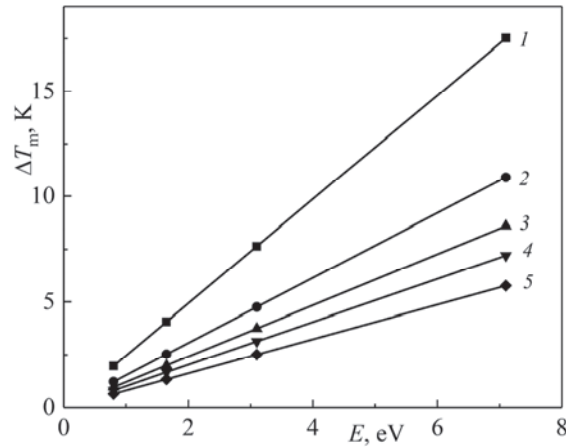


Рис.4. Зависимость параметра  $\Delta T_m$  от энергии фотона для поверхности термоэлектрического слоя при значениях рабочей температуры: 1 – 0.5, 2 – 0.8, 3 – 1, 4 – 1.2, 5 – 1.5 K.

### 3.3. Температура и время выравнивания температуры на всей поверхности слоя

На начальном этапе распространения тепла из горячего пятна в фиксированный момент времени температура на разных участках поверхности слоев термоэлектрического сенсора различная. В данном параграфе рассмотрим три параметра, которые характеризуют процесс выравнивания температур в сенсоре после поглощения фотона. Первый параметр – это время ( $t_e$ ) прошедшее с момента начала процесса распространения тепла из горячего пятна до момента, когда отличие температур на разных участках поверхности слоя становится меньше определенного значения. Второй параметр – абсолютная температура ( $T_e$ ), при которой это происходит. Третий параметр – разность температур  $\Delta T_e = T_e - T_0$ . Очевидно, что значения этих параметров зависят от выбранной величины отличия температур. По данным моделирования распространения тепла, выделенного фотоном с энергией 7.1 эВ в сенсоре с рабочей температурой 0.5 K, выравнивание температуры до уровня 1 мК на поверхности поглотителя происходит за 44 фс ( $T_e = 1.924$  K), а до уровня 0.1 мК за  $t_e = 114$  фс ( $T_e = 1.738$  K). Чем меньшее отличие температур выбирается, тем позже и при более низкой температуре достигается выравнивание. Ниже рассмотрим эти три параметра для выравнивания температуры до уровня 0.1 мК.

На рис.5 приведены графики зависимости параметров  $t_e$  (1–4) и  $T_e$  (5–8) для поверхности слоев сенсора от рабочей температуры при поглощении фотонов с энергией 7.1 эВ. Можно заметить, что значения  $t_e$  для поверхности поглотителя и сенсора практически совпадают при всех  $T_0$ . Значения  $t_e$  для поверхности тепловода немного больше, чем для подложки при всех рабочих температурах, и для обеих поверхностей  $t_e$  монотонно убывает с увеличением  $T_0$ . Зависимость  $t_e$  и  $T_e$  поверхности поглотителя и термоэлектрического слоя от  $T_0$  имеет немонотонный характер. Последнее, очевидно, обусловлено температурной зависимостью теплоемкости и теплопроводности вольфрама в области рассматриваемых

Табл.2. Значения параметров  $T_m$  и  $t_m$  временной зависимости температуры поверхности слоев термоэлектрического сенсора

| $T_o, K$ | $E, эВ$ | Термоэл. слой         |          | Теплоотвод |          | Подложка  |          |
|----------|---------|-----------------------|----------|------------|----------|-----------|----------|
|          |         | $t_m \times 10^5, пс$ | $T_m, K$ | $t_m, пс$  | $T_m, K$ | $t_m, пс$ | $T_m, K$ |
| 0.5      | 7.1     | 3.42                  | 18.01511 | 0.08214    | 0.50902  | 0.08424   | 0.50675  |
| 0.8      |         | 3.18                  | 11.69607 | 0.01224    | 0.80906  | 0.01434   | 0.80523  |
| 1        |         | 3.00                  | 9.59947  | 0.00594    | 1.01626  | 0.00714   | 1.00738  |
| 1.2      |         | 2.82                  | 8.40582  | 0.00414    | 1.22545  | 0.00474   | 1.20881  |
| 1.5      |         | 2.67                  | 7.26177  | 0.00294    | 1.53326  | 0.00372   | 1.50951  |
| 0.5      | 3.1     | 3.42                  | 8.14743  | 0.08232    | 0.50394  | 0.08412   | 0.50295  |
| 0.8      |         | 3.18                  | 5.55746  | 0.01212    | 0.80396  | 0.01452   | 0.80229  |
| 1        |         | 3.00                  | 4.75467  | 0.00582    | 1.0071   | 0.00702   | 1.00322  |
| 1.2      |         | 2.82                  | 4.34622  | 0.00414    | 1.21111  | 0.00504   | 1.20385  |
| 1.5      |         | 2.67                  | 4.01571  | 0.00294    | 1.51467  | 0.00354   | 1.50415  |
| 0.5      | 1.65    | 3.42                  | 4.57043  | 0.08214    | 0.5021   | 0.08424   | 0.50157  |
| 0.8      |         | 3.18                  | 3.3322   | 0.01224    | 0.80211  | 0.01434   | 0.80122  |
| 1        |         | 3.00                  | 2.99845  | 0.00582    | 1.00378  | 0.00732   | 1.00171  |
| 1.2      |         | 2.82                  | 2.87459  | 0.00402    | 1.20592  | 0.00492   | 1.20205  |
| 1.5      |         | 2.67                  | 2.83903  | 0.00282    | 1.5078   | 0.00342   | 1.50221  |
| 0.5      | 0.8     | 3.42                  | 2.47354  | 0.08232    | 0.50102  | 0.08412   | 0.50076  |
| 0.8      |         | 3.18                  | 2.02775  | 0.01242    | 0.80102  | 0.01452   | 0.80059  |
| 1        |         | 3.00                  | 1.96895  | 0.00582    | 1.00183  | 0.00702   | 1.00083  |
| 1.2      |         | 2.82                  | 2.01193  | 0.00402    | 1.20287  | 0.00492   | 1.20099  |
| 1.5      |         | 2.67                  | 2.14918  | 0.00282    | 1.50378  | 0.00342   | 1.50107  |

рабочих температур. Значения параметра  $T_e$  поверхности теплоотвода и подложки практически совпадают и линейно возрастают с увеличением  $T_o$ . Чем это обусловлено становится очевидным из графиков зависимости параметра  $\Delta T_e$  от рабочей температуры (рис.6).

Можно видеть, что параметр  $\Delta T_e$  поверхности теплоотвода и подложки сов-

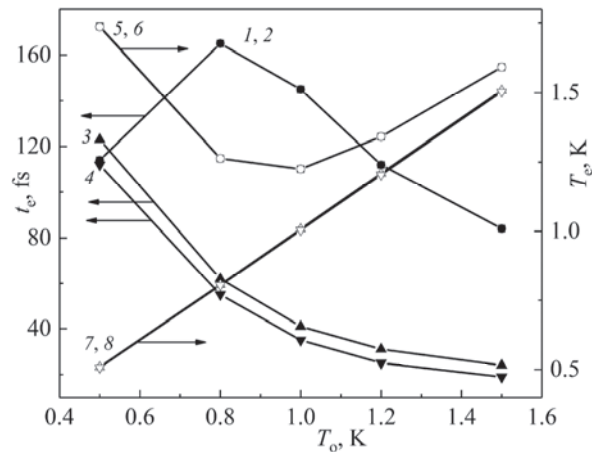


Рис.5. Зависимость параметров  $t_e$  и  $T_e$  от рабочей температуры сенсора при поглощении фотонов с энергией 7.1 эВ для поверхности слоев: 1, 5 – поглотитель, 2, 6 – термоэлектрический слой, 3, 7 – теплоотвод, 4, 8 – подложка.

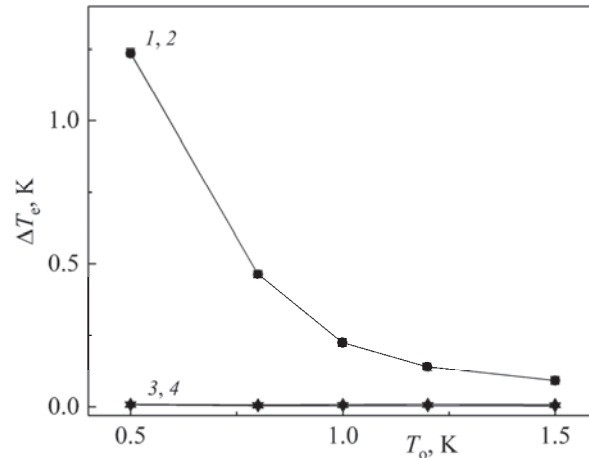


Рис.6. Зависимость параметра  $\Delta T_e$  от рабочей температуры сенсора при поглощении фотонов с энергией 7.1 эВ для поверхности слоев: 1 – поглотитель, 2 – термоэлектрический слой, 3 – теплоотвод, 4 – подложка.

падают и мало отличаются от нуля при всех рабочих температурах. Следовательно, значения  $T_e$  поверхности этих слоев определяются значениями  $T_o$ , т.к.  $T_e = T_o + \Delta T_e$ . Параметр  $\Delta T_e$  поверхности поглотителя и термоэлектрического слоя совпадают и монотонно убывают с увеличением  $T_o$ .

Значения параметров  $t_e$  и  $\Delta T_e$  для случаев поглощения фотонов с энергией 3.1, 1.65 и 0.8 эВ представлены в табл.3. Очевидно, что параметры  $t_e$  и  $\Delta T_e$  совпадают для поглотителя и термоэлектрического слоя во всех рассмотренных случаях. Причем, значения параметра  $t_e$  равны нескольким десяткам фемтосекунд, т.е. за такие короткие промежутки времени температура выравнивается во всем

Табл.3. Значения параметров  $t_e$  и  $\Delta T_e$  для поверхности поглотителя (1), термоэлектрического слоя (2), теплоотвода (3) и подложки (4) в случаях поглощения фотонов с энергией 3.1, 1.65 и 0.8 эВ

| $E$ , eV | $T_o$ , K | $t_e$ , fs |       |       |       | $\Delta T_e$ , K |       |       |       |
|----------|-----------|------------|-------|-------|-------|------------------|-------|-------|-------|
|          |           | 1          | 2     | 3     | 4     | 1                | 2     | 3     | 4     |
| 3.1      | 0.5       | 78.12      | 78.12 | 95.52 | 85.32 | 0.578            | 0.578 | 0.004 | 0.003 |
|          | 0.8       | 61.92      | 61.92 | 50.82 | 43.02 | 0.314            | 0.314 | 0.003 | 0.002 |
|          | 1         | 55.92      | 55.92 | 34.62 | 28.92 | 0.204            | 0.204 | 0.004 | 0.002 |
|          | 1.2       | 55.14      | 55.14 | 26.04 | 21.24 | 0.131            | 0.131 | 0.004 | 0.002 |
|          | 1.5       | 49.14      | 49.14 | 20.34 | 16.14 | 0.081            | 0.081 | 0.004 | 0.001 |
| 1.65     | 0.5       | 60.54      | 60.54 | 74.64 | 63.84 | 0.319            | 0.319 | 0.002 | 0.001 |
|          | 0.8       | 51.24      | 51.24 | 42.24 | 34.44 | 0.175            | 0.175 | 0.002 | 0.001 |
|          | 1         | 43.92      | 43.92 | 29.82 | 24.42 | 0.12             | 0.12  | 0.002 | 0.001 |
|          | 1.2       | 39.42      | 39.42 | 22.92 | 18.12 | 0.086            | 0.086 | 0.002 | 0.001 |
|          | 1.5       | 35.22      | 35.22 | 18.12 | 13.92 | 0.057            | 0.057 | 0.002 | 0.001 |
| 0.8      | 0.5       | 46.02      | 46.32 | 50.22 | 39.42 | 0.16             | 0.159 | 0.001 | 0.001 |
|          | 0.8       | 40.92      | 40.92 | 31.92 | 24.42 | 0.089            | 0.089 | 0.001 | 0.001 |
|          | 1         | 35.22      | 35.22 | 24.42 | 19.02 | 0.062            | 0.062 | 0.001 | 0.001 |
|          | 1.2       | 30.72      | 30.72 | 19.32 | 14.52 | 0.047            | 0.046 | 0.001 | 0.001 |
|          | 1.5       | 26.52      | 26.52 | 15.42 | 11.52 | 0.033            | 0.033 | 0.001 | 0.001 |

объеме поглотителя. Данный факт обусловлен большой теплопроводностью вольфрама, что и определяет основные особенности распространения тепла во всем объеме термоэлектрического сенсора. По сравнению с поверхностью подложки, значения параметра  $t_e$  несколько выше для поверхности теплоотвода. Это и понятно, т.к. в данной конструкции сенсора подложка является тепловым резервуаром. Параметр  $t_e$  убывает с повышением рабочей температуры для поверхности всех слоев при всех рассмотренных энергиях фотона, и убывает с уменьшением энергии фотона при одинаковых значениях  $T_0$ . Значения параметра  $\Delta T_e$  убывают с повышением рабочей температуры для поверхности поглотителя и термоэлектрического слоя при всех рассмотренных энергиях фотона, и убывает с уменьшением энергии фотона при одинаковых значениях  $T_0$ . Значения параметра  $\Delta T_e$  для поверхности теплоотвода и подложки не превышает нескольких мК.

#### 4. Заключение

Методом компьютерного моделирования изучены особенности процессов распространения тепла в термоэлектрическом сенсоре, которые протекают после поглощения фотонов с энергией 7.1–0.8 эВ. Термоэлектрический сенсор с поверхностью 1 мкм<sup>2</sup> состоит из сапфировой подложки, молибденового теплоотвода, La<sub>0.99</sub>Se<sub>0.01</sub>B<sub>6</sub> термоэлектрического слоя и вольфрамового поглотителя с толщинами 100, 10, 10 и 15 нм соответственно. Важной особенностью данной работы является то, что рабочая температура сенсора изменялась в области 0.5–1.5 К. Исследованы параметры временной зависимости температуры горячего пятна, центра поверхности слоев сенсора и разнотеленных от центра областей поверхности слоев. Установлены следующие основные закономерности: на поверхности слоев максимальная температура достигается в центре, непосредственно под горячим пятном; с удалением от центра слоя максимальная температура понижается, а время достижения максимума увеличивается; чем дальше от горячего пятна расположен слой, тем меньшая максимальная температура на нем достигается; время спада температуры в горячем пятне до уровня фона при рабочей температуре сенсора 1.5 К меньше пикосекунды, чему соответствует терагерцовая скорость счета детектора; чем меньше энергия поглощенного фотона, тем большая скорость счета достигается при всех рабочих температурах сенсора; время достижения максимальной температуры на поверхности термоэлектрического слоя, теплоотвода и поглотителя уменьшается с увеличением рабочей температуры и практически одинаков, при одних и тех же значениях  $T_0$ , для разных энергий фотона; на поверхности всех слоев значение максимальной температуры уменьшается с увеличением рабочей температуры и уменьшением энергии фотона; максимальное увеличение температуры на поверхности слоя по отношению к рабочей температуре линейно возрастает с увеличением энергии фотона при всех рабочих температурах, и, при фиксированной энергии фотона, этот параметр больше для меньшей рабочей температуры; время, за которое разница температур разных участков поверхности слоев сенсора становится меньше 0.1 мК, составляет несколько десятков фемтосекунд, и оно уменьшается с увеличением рабочей температуры и уменьшением энергии фотона.

Изученные закономерности процесса распространения тепла поглощенного фотона в термоэлектрическом сенсоре позволяют более целенаправленно вести разработку оптимальной конструкции сенсора для детектирования одиночных фотонов в области электромагнитного спектра от ближнего ИК до далекого УФ.

Авторы благодарны А.М. Гуляну за интерес к работе и полезные дискуссии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета по высшему образованию и науке РА в рамках научного проекта №24WS-1C016 «Разработка наноразмерного термоэлектрического однофотонного детектора с высокими характеристиками и широким спектральным диапазоном».

#### ЛИТЕРАТУРА

1. H. Hao, QY. Zhao, YH. Huang, J. Deng, F. Yang, SY. Ru, Z. Liu, C. Wan, H. Liu, ZJ. Li, HB. Wang, XC. Tu, LB. Zhang, XQ. Jia, XL. Wu, J. Chen, L. Kang, PH. Wu. *Light Sci Appl*, **13**, 25 (2024).
2. R. Hadfield. *Nat. Photon.*, **3**, 696 (2009).
3. D. Cornwell. *Opt. Photonics N.*, **27**, 24 (2016).
4. L.A. Coldren, S.W. Corzine, M.L. Mašanović. *Diode Lasers and Photonic Integrated Circuits*, John Wiley & Sons, Inc., 2012.
5. A.W. Elshaari, W. Pernice, K. Srinivasan, O. Benson, V.Zwiller. *Nat. Photonics*, **14**, 285 (2020).
6. F. Gardes, A. Shoaib, 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).
7. 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).
8. E. Lomonte, M.A. Wolff, F. Beutel, S. Ferrari, C. Schuck, W.H.P. Pernice, F. Lenzini. *Nat Commun*, **12**, 6847 (2021).
9. Y. Dai, K. Jia, G. Zhu, H. Li, Y. Fei, Y. Gu, H. Yuan, H. Wang, X. Jia, Q. Zha, L. Kang, J. Chen, S-n. Zhu, P. Wu, Z. Xie, L. Zhang. *PhotonX*, **4**, 7 (2023).
10. S. Dello Russo, A. Elefante, D. Dequal, D.K. Pallotti, L. Santamaria Amato, F. Sgobba, M. Siciliani de Cumis. *Photonics*, **9**, 470 (2022).
11. I. Holzman, Y. Ivry. *Adv. Quantum Technol.* **2**, 1800058 (2019).
12. F. Marsili, V.B. Verma, J.A. Stern, S. Harrington, A.E. Lita, T. Gerrits, I. Vayshenker, B. Baek, M.D. Shaw, R.P. Mirin, S.W. Nam. *Nature Photonics*, **7**, 210 (2013).
13. A. Gulian, K. Wood, D. Van Vechten, G. Fritz. *J. Mod. Opt.*, **51**, 1467 (2004).
14. K. Wood, D. Van Vechten, G. Fritz, H.-D. Wu, S. Bounak, K. Bussman, K. Winzer, S. Kunii, V. Gurin, C. Mitterer, M. Carlsson, F. Golf, A. Kuzanyan, G. Badalyantz, S. Harutyunyan, S. Petrosyan, V. Vardanyan, T. Paronyan, V. Nikoghosyan, A. Gulian. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **520**, 56 (2004).
15. A.A. Kuzanyan, V.R. Nikoghosyan, A.S. Kuzanyan. *IEEE Sens. J.*, **20**, 3040 (2020).
16. A.A. Kuzanyan, V.R. Nikoghosyan, A.S. Kuzanyan. *IEEE Sens. J.*, **20**, 12776 (2020).
17. A.A. Kuzanyan, A.S. Kuzanyan, V.R. Nikoghosyan, S.R. Harutyunyan. *J. Contemp. Phys.*, **57**, 580 (2022).
18. 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).
19. A.A. Kuzanyan, V.R. Nikoghosyan, A.S. Kuzanyan. *Opt. Eng.*, **63**, 017105 (2024).
20. A.A. Kuzanyan, V.R. Nikoghosyan, A.S. Kuzanyan. *Opt. Eng.*, **63**, 067102 (2024).
21. G.T. Furukawa, T.B. Douglas, R.E. McCoskey, D.C. Ginnings. *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **57**, 67 (1956).
22. M.W. Wolfmeyer, J.R. Dillinger. *Phys. Lett.*, **34A**, 247 (1971).
23. G.K. White, S.J. Collocott. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **13**, 1251 (1984).

24. C.Y. Ho, R.W. Powell, P.E. Liley. J. Phys. Chem. Ref. Data, **3**, 689 (1974).
25. A. Gulian, A.M. Gulian. Mod. Phys. Lett. B, **34**, 2050403 (2020).
26. W. Duffy, S. Dalal, M. Quiazon. J Appl. Phys., **81**, 6675 (1997).
27. K. Samwer, K. Winzer. Z Physik B, **25**, 269 (1976).
28. P.D. Desai, T.K. Chu, H.M. James, C.Y. Ho. J. Phys. Chem. Ref. Data, **13**, 1069 (1984).

# SOME FEATURES OF HEAT PROPAGATION IN THE W/La<sub>0.99</sub>Ce<sub>0.01</sub>B<sub>6</sub>/Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> THERMOELECTRIC SENSOR OF SINGLE-PHOTON DETECTORS

A.A. KUZANYAN, V.R. NIKOGHOSYAN, L.G. MHERYAN, A.S. KUZANYAN

The results of modeling the heat propagation processes in a multilayer W/La<sub>0.99</sub>Ce<sub>0.01</sub>B<sub>6</sub>/Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thermoelectric sensor of a single-photon detector are presented. The calculations were performed using the three-dimensional matrix method based on the equation of heat propagation from a limited volume. The temperature temporal dependences of different areas of a sensor were investigated. The maximum temperature value in the center of the surface and at 10 points with a fixed step from the center to the edge of all layers, the time to reach the maximum temperature, the time of temperature equalization on the surface of the layers and the temperature at which this occurs, as well as the time of temperature decay in the hot spot to the background value were determined. The features and patterns of heat propagation in the thermoelectric sensor after absorption of photons with an energy of 7.1 – 0.8 eV were revealed. The obtained results are the necessary basis for creating a thermoelectric detector capable of registering single photons in a wide range of the electromagnetic spectrum.

ՄԻԱՖՈՏՈՆ ԴԵՏԵԿՏՈՐԻ W/La<sub>0.99</sub>Ce<sub>0.01</sub>B<sub>6</sub>/Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ՁԵՐՄԱԷԼԵԿՏՐԱԿԱՆ  
ՏՎԻԶՈՒՄ ՁԵՐՄՈՒԹՅԱՆ ՏԱՐԱԾՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍՆԵՐԻ  
ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա.Ա. ԿՈՒԶԱՆՅԱՆ, Վ.Ր. ՆԻԿՈԴՈՍՅԱՆ, Լ.Գ. ՄԶԵՐՅԱՆ, Ա.Ս. ԿՈՒԶԱՆՅԱՆ

Ներկայացված են միաֆոտոն դետեկտորի բազմաշերտ W/La<sub>0.99</sub>Ce<sub>0.01</sub>B<sub>6</sub>/Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ջերմաէլեկտրական տվիչում ջերմության տարածման պրոցեսների մոդելավորման արդյունքները: Հաշվարկներն իրականացվել են եռաչափ մատրիցային մեթոդով, որը հիմնված է սահմանափակ ծավալից ջերմության տարածման հավասարման վրա: Ուսումնասիրվել են տվիչի տարբեր հատվածների ջերմաստիճանի ժամանակային կախվածությունները: Որոշվել են ջերմաստիճանի առավելագույն արժեքը մակերևույթի կենտրոնում և 10 կետերում՝ կենտրոնից մինչև եզր ֆիքսված քայլով բոլոր շերտերի համար, առավելագույն ջերմաստիճանին հասնելու ժամանակը, շերտերի մակերևույթի ջերմաստիճանի հավասարեցման ժամանակը և ջերմաստիճանը, ինչպես նաև տաք կետում ջերմաստիճանի մինչև ֆոնային արժեք անկման ժամանակը: Բացահայտվել են 7.1–0.8 էՎ էներգիաով ֆոտոնների կլանումից հետո ջերմաէլեկտրական տվիչում ջերմության տարածման առանձնահատկություններն ու օրինաչափությունները: Ստացված արդյունքներն անհրաժեշտ հիմք են հանդիսանում ջերմաէլեկտրական դետեկտոր ստեղծելու համար, որն ունակ է հայտնաբերել միակի ֆոտոններ էլեկտրամագնիսական սպեկտրի լայն տիրույթում:

## ДИФРАКЦИОННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ В МОНОКРИСТАЛЛЕ КВАРЦА ПРИ НАЛИЧИИ ТЕМПЕРАТУРНОГО ГРАДИЕНТА

В.В. МАРГАРЯН<sup>1</sup>, С.Н. НОРЕЯН<sup>1\*</sup>, В.Р. КОЧАРЯН<sup>1</sup>,  
Ю.М. ЧЕРЕПЕННИКОВ<sup>1,2</sup>, М. МЕСРОПЯН<sup>1</sup>, А.Е. МОВСИСЯН<sup>1</sup>,  
В.Н. АГАБЕКЯН<sup>1</sup>, А.М. МАМЯН<sup>1</sup>, К.Г. ТРУНИ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт прикладных проблем физики НАН Армении, Ереван, Армения

<sup>2</sup>Томский Политехнический Университет, Томск, Россия

\*e-mail: norser@yandex.ru

(Поступила в редакцию 24 июля 2024 г.)

Экспериментально исследовано влияние температурного градиента на аномальное поглощение (эффект Бормана) кристаллов кварца, наблюдаемое при дифракции Брэгга в геометрии Лауэ, когда ориентации векторов дифракции и температурного градиента ( $\mathbf{g} \uparrow \mathbf{V}$ ) параллельны. Исследование проводилось для различных значений  $\mu t$  от 0.5 (слабое поглощение) до 4 (сильное поглощение), где  $\mu$  – линейный коэффициент поглощения, а  $t$  – толщина кристалла. В этом диапазоне толщин кристалла с помощью сконструированной специальной схемы экспериментальной установки исследована роль аномального поглощения в формировании дифракционного поля в деформированной решетке кристалла и за кристаллом, в плоскости регистрации. Дана интерпретация наблюдаемых особенностей на основе теории динамической дифракции рентгеновских лучей в деформированных решетках.

### 1. Введение

Рентгеновские диагностические методы находят широкое применение в различных прикладных областях от неразрушающего контроля габаритных деталей до медицинских и биологических применений. При этом требования к точности и чувствительности таких методик постоянно растут, что заставляет вести поиск методов для их модернизации. Популярным путем улучшения рентгеновских аналитических методик является использование пучков монохроматического рентгеновского излучения (МРИ). Более того, некоторые из этих методик принципиально основаны на применении МРИ. Такие пучки оказываются востребованными, например, в диагностике материалов с низким линейным коэффициентом поглощения или в абсорбционной томографии и топографии некоторых кристаллов (таких как природный алмаз) [1–2] или биологических исследованиях макрообъектов [3], где использование абсорбционного и рефракционного методов рентгенодиагностики на пучках МРИ позволяет получать гораздо более качественные изображения. Монохроматическое рентгеновское излучение находит широкое применение и в исследованиях микроскопических биологических объектов, например в дешифровке белковых



кристаллов методами рентгеноструктурного анализа [4–6]. Другим направлением исследований, требующим применения высокоинтенсивных пучков монохроматического излучения, является так называемая рентгеновская абсорбционная спектроскопия (X-ray absorption spectroscopy, XAS). В настоящее время под этим термином подразумевается набор методик (EXAFS, XANES, NEXAFS) для исследования так называемой «тонкой структуры края поглощения» с целью определения атомной структуры вещества, состоящего из атомов разных химических элементов [7–8]. В большом количестве работ отмечается необходимость применения МРИ в медицинской диагностике [9–14] для целей рентгеновской визуализации, в том числе при проведении ангиографии [10, 11], компьютерной томографии [13], маммографии [14] и т.д.

Основным методом получения пучков МРИ является дифракция на кристаллах-монокроматорах. Известно, что внешние воздействия могут сильно повлиять на параметры сформированного в кристалле дифрагированного пучка [15–17], в том числе на его интенсивность. Изучение закономерностей влияния внешних воздействий на параметры дифрагированных монохроматических пучков важно с точки зрения возможных прикладных применений. В предыдущих исследованиях [18, 19] было показано увеличение суммарной интенсивности (дифрагированного и проходящего) излучения при наложении на кристаллический образец температурного градиента при условии антипараллельной ориентации векторов дифракции и температурного градиента ( $\mathbf{B} \downarrow \uparrow \mathbf{g}$ ). Данный эффект описывается в рамках динамической теории [20] и может быть интерпретирован как перераспределение интенсивности между сильно- и слабопоглощающими модами в кристалле. При этом в случае параллельной ориентации векторов должен наблюдаться обратный эффект.

Целью настоящей работы является экспериментальное изучение интенсивности рентгеновского излучения, прошедшего через кристалл кварца при дифракции на атомных плоскостях ( $10\bar{1}1$ ) в зависимости от параметров температурного градиента, приложенного к кристаллу, при параллельной ориентации векторов дифракции и температурного градиента ( $\mathbf{g} \uparrow \uparrow \mathbf{B}$ ).

## 2. Схема эксперимента

Экспериментальные исследования проводились в двух-кристальной (+n, -n) бездисперсионной схеме Брэгга–Лауэ (рис.1). Первый кристалл-монокроматор был установлен в геометрии, соответствующей симметричному отражению Брэгга от атомных плоскостей ( $10\bar{1}1$ ), в то время как второй кристаллический элемент схемы располагался в геометрии отражения Лауэ от тех же плоскостей. При этом второй кристаллический элемент представлял собой бикристаллическую сборку из двух идентичных клиновидных кристаллов, перевернутых один относительно другого так, чтобы общая толщина кристаллов в горизонтальном сечении на любой высоте сборки оставалась постоянной. При этом на краевой поверхности второго кристалла была закреплена нагревающая спираль (рис.1), которая позволяла создавать в нем температурный градиент. Вся сборка установлена на общей подставке с возможностью вертикального перемещения так, чтобы обеспечить возможность вертикального сканирования рентгеновским пучком по высоте кристалла, что обеспечивает возможность исследовать влияние

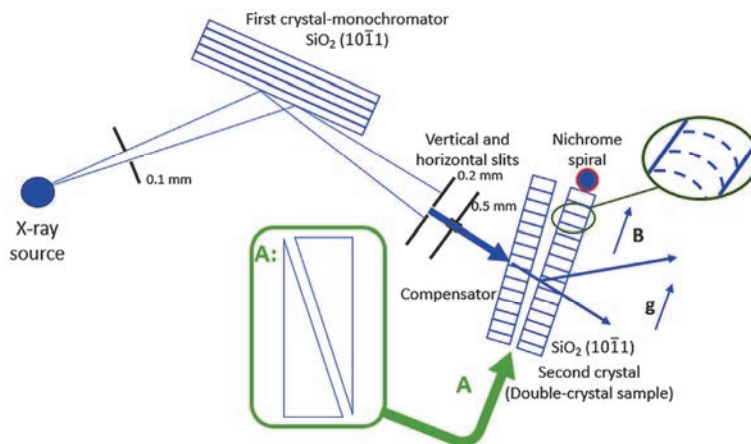


Рис.1. Схема эксперимента. В выноске увеличено – деформация отражающих плоскостей под действием температурного градиента. Вид А – вид на бикристаллическую сборку сбоку.

температурного градиента на рассеяние рентгеновского излучения в кристалле с разной толщиной. Первый кристалл бикристаллической сборки в данном случае выполняет роль компенсатора, обеспечивающего одинаковое линейное поглощение независимо от конкретной области кристалла, через которую проходит рентгеновский пучок. При этом первый кристалл установлен слегка разориентированным относительно второго, так чтобы при наблюдении дифракции узкой монохроматической линии на втором кристалле дифракция на первом кристалле (компенсаторе) не происходила. Таким образом, при вертикальном сканировании кристалла пучком возможно исследовать дифракцию рентгеновского излучения при разных размерах дифрагирующей области (толщине кристалла).

В качестве источника излучения использовалась рентгеновская трубка БСВ-27 с молибденовым анодом с рабочими параметрами 35 кВ и 20 мА. Первый кристалл-монокроматор, установленный на расстоянии 10 см от выходного окна трубки, использовался для выделения линии  $\text{MoK}\alpha$  характеристического излучения из непрерывного спектра. После монохроматизации рентгеновский пучок был дополнительно коллимирован вертикальной (0.2 мм) и горизонтальной (0.5 мм) щелями, расположенными на расстояниях 9 и 10 см от монокроматора, соответственно. Бикристаллическая сборка располагалась на расстоянии 20 см от кристалла-монокроматора.

В эксперименте регистрировались интенсивности отраженного и проходящего рентгеновских пучков от участков кристалла с разной толщиной при разных значениях температурного градиента в кристалле. Бикристаллическая сборка устанавливалась в положении, соответствующем условию Брэгга для дифракции Лауэ  $\text{MoK}\alpha$  линии характеристического излучения на втором кристалле.

Температурный градиент  $\mathbf{V}$  в кристалле создавался с использованием спирали из нихрома. Спираль располагалась вблизи края второго кристалла бикристаллической сборки так, чтобы  $\mathbf{V}$  был перпендикулярен отражающим плоскостям, при этом геометрия выбрана так, чтобы  $\mathbf{V}$  был параллелен вектору дифракции  $\mathbf{g}$  ( $\mathbf{g} \uparrow \mathbf{V}$ ). Наличие температурного градиента ведет к деформации отражающих плоскостей в кристалле (рис.1). Величина температурного градиента

задавалась током, протекающим через нихромовую спираль (0–100 мА с шагом 10 мА), напряжение на спирали составляло 20 В. Мониторинг величины температурного градиента для каждого заданного значения тока осуществлялся путем измерения температуры кристалла в разных точках от одной поверхности к другой с шагом 5 мм. Температура в каждой точке измерялась с использованием железо-константановой термопары с точностью 1 °С.

Дифрагированный и прошедший пучки для разной толщины кристалла и при разных величинах градиента температур регистрировались независимо с использованием NaI сцинтилляционного счетчика. Диапазон толщин  $t$  кристалла, для которых проводились измерения, составлял 0.5–4.1 мм. На рис.2а, б приведены зависимости интенсивностей прошедшего и отраженного пучков для двух значений толщин кристаллов 0.5 и 4.1 мм, соответственно. Также на рисунках приведена интенсивность прошедшего через кристалл рентгеновского излучения, регистрируемая для каждой из толщин при легкой разориентации кристалла относительно положения Брэгга.

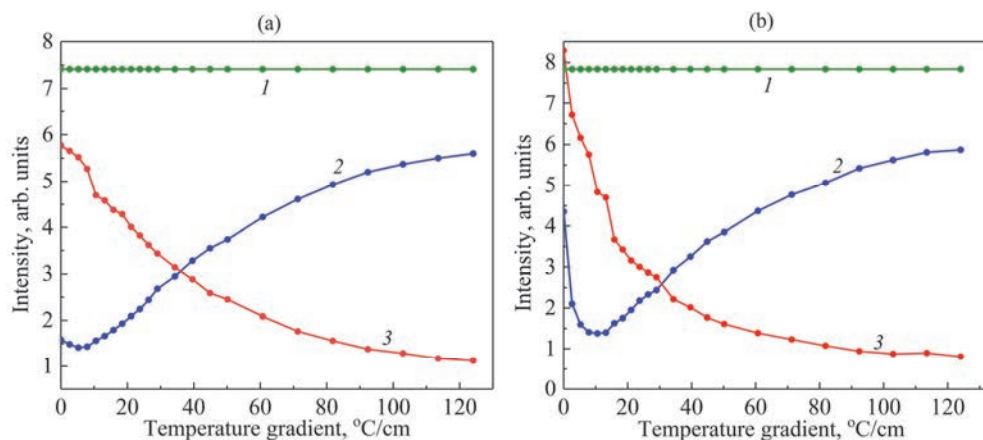


Рис.2. Интенсивности отраженного (кривая 2) и прошедшего (кривая 3) рентгеновского пучков, а также интенсивность прошедшего пучка вне условий Брэгга (кривая 1) при толщинах  $t$  кристаллов (а) 0.5 и (б) 4.1 мм.

Также в эксперименте исследовалась зависимость поглощения рентгеновского излучения в положении, соответствующем условию Брэгга от температурного градиента для разной толщины кристалла. Для этого сцинтилляционный детектор располагался так, чтобы регистрировать суммарную интенсивность прошедшего и дифрагированного пучков, при этом осуществляя сканирование рентгеновским пучком по областям кристалла с разной толщиной. Как было указано ранее, в случае антипараллельной ориентации векторов ( $\mathbf{B} \downarrow \mathbf{g}$ ) дифракционное поглощение будет уменьшаться [18, 19], и суммарная интенсивность отраженного и прошедшего пучков будет увеличиваться по сравнению с интенсивностью пучка прошедшего через ту же толщину кристалла в отсутствие температурного градиента. Такое поведение может быть объяснено деформацией отражающих плоскостей при воздействии температурного градиента. При этом с увеличением температурного градиента после определенного значения суммарная интенсивность пучков, регистрируемых в условиях дифракции, начнет

уменьшаться, асимптотически приближаясь к интенсивности прошедшего пучка вне условия Брэгга. При параллельной ( $\mathbf{g} \uparrow \mathbf{V}$ ) ориентации векторов, деформированные плоскости будут ориентированы в обратную сторону относительно пучка, что будет приводить к увеличению дифракционного поглощения [18]. Таким образом, увеличение температурного градиента приводит к уменьшению суммарной интенсивности отраженного и проходящего пучков до некоторого минимального значения, меньшего, чем интенсивность проходящего пучка вдали от условия Брэгга. Дальнейшее увеличение температурного градиента приводит к увеличению суммарной интенсивности, которая асимптотически приближается к интенсивности рентгеновского пучка, проходящего через кристалл вне условия Брэгга. Зарегистрированные в эксперименте зависимости подтверждают такое поведение (рис.3).

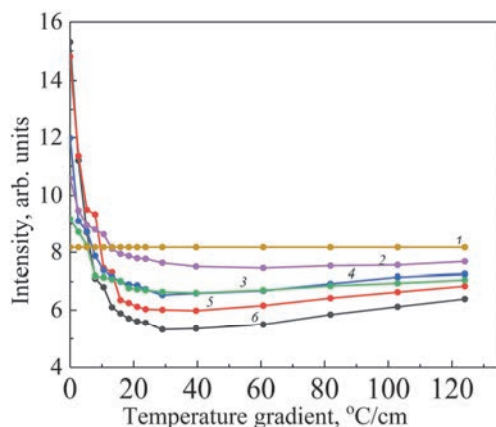


Рис.3. Зависимость суммарной (отраженного и прошедшего) интенсивности рентгеновского пучка от температурного градиента для разных толщин кристалла  $t$ . Кривая 1 соответствует значению интенсивности пучка при прохождении через кристалл вне условия Брэгга. Кривые 2,3,4,5,6 соответствуют толщинам  $t$  кристалла 0.5; 1.1; 2.3; 3.5; 4.1 мм

### 3. Обсуждение результатов

Из рис.3 (кривая 1) видно, что в нормальной ситуации (вне условия Брэгга) интенсивность пучка, проходящего через бикристаллическую сборку, не изменялась в зависимости от величины температурного градиента, приложенного к кристаллу-образцу и положения пучка (толщины кристалла), падающего на образец. Из кривых (2–6) на рис.3 видно, что при обеспечении условия Брэгга без температурных градиентов сумма интенсивностей проходящего и отраженного лучей в случае отражения от толстой части кристаллического образца больше, чем в случае отражения от тонкой части. Ясно, что это зависит от того, какую часть общей толщины клиновидной двухблочной системы составляет компенсатор (в котором излучение поглощается кристаллом в нормальном состоянии), а какую часть — образец (в котором поглощение излучения происходит по закону аномального ослабления). При сканировании падающим пучком от тонкой части образца к более толстой увеличивается размер области динамической дифракции или аномального поглощения и одновременно уменьшается диапазон линейного

поглощения в компенсаторе.

Таким образом, в отсутствии теплового градиента общее поглощение от бикристаллической сборки уменьшается с увеличением толщины кристаллического образца, что хорошо видно на рис.3 (кривые 2–6). Из этих кривых также видно, что с ростом величины температурного градиента сумма интенсивностей проходящего и отраженного лучей для всех толщин образца сначала уменьшается, достигая минимума при определенном значении градиента температуры. Так, температурный градиент, приложенный перпендикулярно плоскостям  $X$ -среза монокристалла кварца, приводит к увеличению аномального поглощения кристаллического образца, что связано с переброской энергии из слабо поглощающих мод в сильно поглощающие [10]. Дальнейшее увеличение градиента температуры приводит к уменьшению размера области динамической дифракции в кристалле для излучения с заданной энергией за счет большего искривления отражающих плоскостей, что в свою очередь приводит к уменьшению полного поглощения.

#### 4. Заключение

В работе экспериментально изучено влияние температурного градиента на аномальное поглощение кристаллов кварца, наблюдаемое при дифракции Брэгга в геометрии Лауэ, когда ориентации векторов дифракции и температурного градиента параллельны ( $\mathbf{g} \uparrow \mathbf{B}$ ). Исследование проводилось для различных значений  $ut$  (от 0.5 до 4). Результаты исследования показывают, что с увеличением градиента температуры сумма интенсивностей проходящего и отраженного пучков уменьшается и достигает минимума при определенном значении градиента температуры, при этом суммарная интенсивность становится меньше, чем интенсивность проходящего пучка вне условия Брэгга. Таким образом, аномальное поглощение в образце увеличивается. Дальнейшее увеличение градиента температуры приводит к увеличению суммарной интенсивности, стремящейся к интенсивности излучения, проходящего через кристалл вне условия Брэгга, т.е. аномальное поглощение в образце стремится к линейному поглощению.

Работа поддержана комитетом Высшего образования и науки Республики Армения (Проект № 23RL-1C037).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. V.E. Asadchikov, A.V. Buzmakov, D.A. Zolotov, R.A. Senin, A.S. Geranin. *Crystallogr. Rep.*, **55**, 158 (2010).
2. D.A. Zolotov, A.V. Buzmakov, V.E. Asadchikov, A.E. Voloshin, V.N. Shkurko, I.S. Smirnov. *Crystallogr. Rep.*, **56**, 393 (2011).
3. S.S. Rodionova, A.N. Torgashin, K.M. Podurets, D.K. Pogorelyy, L.A. Semenova, S.V. Rodionov, N.N. Priorov. *J. Traumatology and Orthopedics*, **17**, 34 (2010).
4. Ю.А. Владимиров. *Природа*, **11**, 26 (2003).
5. A. Wlodawer, Z. Dauter, M. Jaskolski. *Methods Mol. Biol.*, **1607**, 595 (2017).
6. I.P. Kuranova. *Crystallogr. Rep.*, **46**, 601 (2001).
7. B. Beckhoff, B. Kanngießer, N. Langhoff, R. Wedell, H. Wolff. *Handbook of Practical*

- X-Ray Fluorescence Analysis. Berlin: Springer, 2006.
8. **G. Bunker.** Introduction to XAFS: a Practical Guide to X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy. New York, Cambridge University Press, 2010.
  9. **P. Baldelli, A. Taibi, A. Tuffanelli, M. Gambaccini.** Phys. Med. Biol., **49**, 4125 (2004).
  10. **W.R. Dix.** Nucl. Phys. A, **654**, 1043 (1999).
  11. **T. Takeda, Y. Itai, J. Wu, S. Ohtsuka, K. Hyodo, M. Ando, K. Nishimura, S. Hasegawa, T. Akatsuka, M. Akisada.** Acad. Radiol., **2**, 602 (1995).
  12. **J. Freudenberger, E. Hell, W. Knüpfer.** Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A., **466**, 99 (2001).
  13. **F. Arfelli.** Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A., **454**, 11 (2000).
  14. **M.A. Peristup, X. Wu, V.V. Kaplan, S.R. Uglov, J.T. Cremer, D.W. Rule, R.B. Fiorito.** Rev. Sci. Instrum. **72**, 2159 (2001).
  15. **R.G. Gabrielyan, H.A. Aslanyan.** Phys. Stat. Sol. (b), **123**, K97 (1984).
  16. **A.E. Blagov, A.E., Kocharyan, V.R., Eliovich, Y.A. A.V. Targonsky, A.E. Movsisyan, V.A. Korzhov, A.V. Shahverdyan, A.H. Mkrtchyan, M.V. Kovalchuk.** J. Contemp. Phys., **57**, 192 (2022).
  17. **V.R. Kocharyan.** J. Contemp. Phys., **52**, 392 (2017).
  18. **K.G. Trouni, V.R. Kocharyan, G.R. Grigoryan.** J. Contemp. Phys., **47**, 87 (2012).
  19. **V. Margaryan, S. Noreyan, M. Mesropyan, K. Trouni, V. Aghabekyan, R. Mirzoyan, V. Kocharyan.** J. Instrum., **19**, C05044 (2024).
  20. **A. Authier.** Dynamical Theory of X-Ray Diffraction. Oxford: Science Publ., 2008.

#### DIFFRACTION ABSORPTION IN A QUARTZ SINGLE CRYSTAL IN THE PRESENCE OF A TEMPERATURE GRADIENT

V.V. MARGARYAN, S.N. NOREYAN, K.G. TROUNI, YU.M. CHEREPENNIKOV,  
M.H. MESROPYAN, A.E. MOVSISYAN, V.N. AGHABEKYAN,  
A.M. MAMYAN, V.R. KOCHARYAN

The phenomenon of anomalous absorption in dynamic diffraction of X-rays for Laue geometry in a quartz crystal with a lattice deformed by a temperature gradient parallel to the diffraction vector ( $\mathbf{g} \uparrow \mathbf{B}$ ) is experimentally investigated. The study was carried out for various values of  $\mu t$  (from  $\sim 0.5$  to 4), where  $\mu$  is the linear absorption coefficient, and  $t$  is the thickness of the crystal. In this range of crystal thicknesses. The role of anomalous absorption in the formation of the diffraction field in the deformed crystal lattice and outside the crystal in the recording plane was studied using a specially designed scheme for experimental setup. Interpretations of the observed features were given based on the dynamic diffraction theory of X-rays in deformed crystal lattices.

## **РЕНТГЕНОВСКИЙ ФАЗОВЫЙ КОНТРАСТ В СВЕРХРЕШЕТКЕ ПРИ НАЛИЧИИ ТЕМПЕРАТУРНОГО ГРАДИЕНТА**

Л.В. ЛЕВОНЯН, А.М. МАНУКЯН\*

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

\*e-mail: hasmikm@ysu.am

(Поступила в редакцию 19 июня 2024 г.)

Рекомендовано в задачах рентгеновского фазового контраста при динамической дифракции сферической волны в качестве кристалла-анализатора использовать сильнопоглощающую пластину сверхрешетки с малым периодом при геометрии Лауэ. Выбором величины температурного градиента предлагается сфокусировать все сателлиты на выходной поверхности образца, руководствуясь формулой линзы для кристаллической среды. Описан способ регистрации рефлексов без дополнительного перемещения фазового объекта.

### **1. Введение**

Изучение внутренней структуры слабопоглощающих некристаллических веществ, а также биологических объектов, обычно проводится методом рентгеновского фазового контраста [1]. Задачей рентгеновского фазового контраста является не только получение изображения фазового объекта (ФО), но и его расшифровка, т. е. решение обратной задачи [2, 3]. В настоящее время существуют разные методы получения рентгеновских фазоконтрастных изображений слабопоглощающих объектов. В работах [4–6] для получения фазового контраста использованы интерферометры, рентгеновская томография использована в работах [7, 8], голографические методы представлены в работах [9, 10]. В работе [11] представлен обзор современных методов рентгеновского фазового контраста.

В настоящей работе приведен метод рентгеновского фазового контраста при динамической дифракции сферической волны. В качестве кристалла-анализатора использована сильнопоглощающая сверхрешетка (СР) с малым периодом. Применение температурного градиента позволяет сфокусировать все сателлиты на выходной поверхности кристалла. Описан способ регистрации рефлексов без дополнительного перемещения фазового объекта.

### **2. Дифракция сферической рентгеновской волны**

Как известно, при падении на кристалл монохроматической сферической рентгеновской волны при геометрии Лауэ дифрагированное излучение фокусируется как внутри кристалла, так и за кристаллом – в вакууме [12–14].

Пусть перед входом в кристалл излучение от точечного источника  $S$ , находящегося на расстоянии  $L$  от кристалла, проходит через фазовый объект (ФО), в

котором преломляется согласно оптическому закону  $\sin \alpha / \sin \beta = n = 1 - \delta$ , где  $\alpha$  – угол падения,  $\beta$  – угол преломления,  $\delta$  – единичный декремент показателя преломления  $n$ . Величина  $\delta$  прямо пропорциональна плотности вещества и для жесткого рентгеновского излучения имеет порядок  $10^{-5}$ . Из представленного закона преломления нетрудно оценить изменение направления преломленного луча  $\xi = \beta - \alpha \approx \delta \tan \alpha$ , что для не очень больших углов падения также является величиной порядка  $10^{-5}$ . Предполагается, что ФО слабопоглощающий, т. е. интенсивность пучка при прохождении через него практически не меняется, изменяется лишь его фаза. Координатная система выбрана следующим образом: начало координат  $O$  на поверхности кристалла есть точка падения луча под точным брэгговским углом  $\theta_B$ , входная поверхность кристалла совпадает с плоскостью  $z=0$ , а отражающие плоскости соответствуют плоскостям  $x = \text{const}$ ; ось  $y$  перпендикулярна плоскости рассеяния (рис.1).

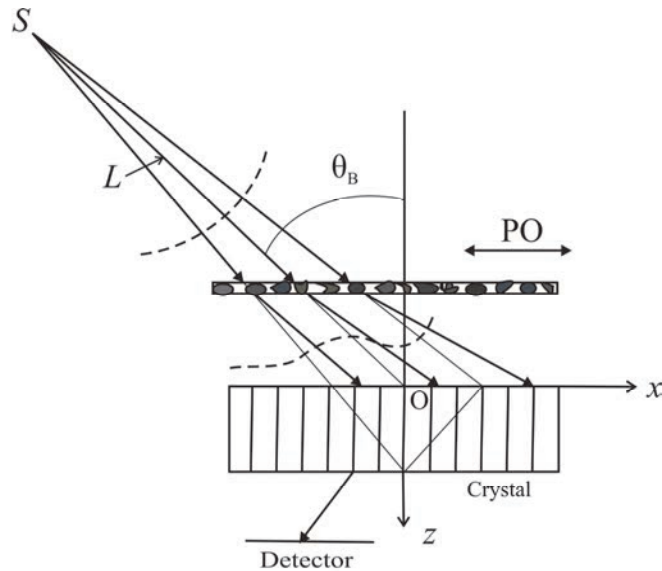


Рис.1. Схема дифракции. Пунктирными линиями изображен волновой фронт до и после ФО.

Поскольку падающее на кристалл излучение при отсутствии ФО имеет всевозможные направления вблизи угла Брэгга, то оно фокусируется на определенной глубине внутри кристалла в зависимости от расстояния  $L$  источник–кристалл.

Как известно, характерной особенностью дифракции рентгеновских лучей на СР является наличие сателлитов вокруг основного дифракционного максимума, положение которого определяется усредненными по периоду СР параметрами решетки. При  $z_0 \ll \bar{\Lambda}$ , ( $z_0$  – период СР,  $\bar{\Lambda}$  – усредненная по периоду СР экстинкционная длина кристалла) дифракционная картина представляет собой систему неперекрывающихся сателлитов, угловое расстояние между которыми обратно пропорционально периоду СР, а их ширины и интенсивности зависят от реальной структуры СР.



В работе [15] показано, что при дифракции рентгеновских лучей на СР с малым периодом как в случае Лауэ, так и в случае Брэгга в пределах  $m$ -го сателлита СР можно рассматривать как идеальный кристалл с модифицированной Фурье-компонентой поляризуемости кристалла:

$$|\chi_{hm}| = M_m |\bar{\chi}_h|, \quad (1)$$

где  $m$  – номер сателлита,  $|\bar{\chi}_h|$  – усредненная по периоду СР Фурье-компонента поляризуемости кристалла,  $M_m$  – параметр, названный в работе структурным фактором СР, представляющий из себя амплитуду отражения ячейки СР единичной длины.

Значение параметра  $M_m$  зависит как от номера сателлита, так и от модели СР. В работе [16] показано, что при дифракции сферической рентгеновской волны на СР с малым периодом фокусировка сателлитов происходит на разной глубине, поскольку разным сателлитам соответствуют разные углы Брэгга  $\theta_m$ , брэгговская угловая ширина отражения  $\Delta\theta_m$ , а следовательно и фокусная глубина  $z_{Fm}$ .

Если ФО расположить перед СР, то для падающего излучения условия фокусировки нарушатся, поскольку в результате рефракции на неоднородностях ФО лучи меняют свои направления, и волновой фронт деформируется. Изменение направления лучей математически описывается наличием в фазе волны члена  $\varphi'(x)$ , а деформирование фронта –  $\varphi''(x)$ , где  $\varphi'(x)$  и  $\varphi''(x)$  – соответственно первая и вторая производные добавочной фазовой функции волны  $\varphi(x)$ , приобретенной при прохождении через ФО:

$$\varphi'(x) = (2\pi/\lambda)\Delta\theta(x). \quad (2)$$

Здесь  $\Delta\theta(x)$  – локальное угловое смещение падающего излучения, обусловленное рефракцией на неоднородностях ФО,  $\varphi''(x)$  связано с локальным изменением кривизны волнового фронта из-за рефракции в ФО, и  $\lambda$  – длина волны излучения.

Интенсивность  $m$ -го сателлита внутри кристалла вблизи фокальной области с учетом (1) приближенно выражается следующей формулой [17]:

$$I_{hm}(x, z) = \frac{\lambda M_m \exp[-\bar{\mu}z(1 - CM_m |\chi_{hi}|/|\chi_{oi}|)/\cos\theta_m]}{8\bar{L}_m \sin^2\theta_m \left[ (z_{Fm} - z + z\varphi''(x)(\bar{L}z_{Fm}/(M_m\pi))\tan^2\theta_m)^2 + z^2(|\chi_{hi}|/|\chi_{hr}|)^2 \right]^{\frac{1}{2}}} \times \exp\left[-\pi \frac{zM_m}{\bar{L}} \left( \frac{(x + \varphi'(x)(\bar{L}z_{Fm}/(M_m\pi))\tan^2\theta_m)^2 \cot^2\theta_m}{(z_{Fm} - z + z\varphi''(x)(\bar{L}z_{Fm}/(M_m\pi))\tan^2\theta_m)^2 + z^2(|\chi_{hi}|/|\chi_{hr}|)^2} \right)\right], \quad (3)$$

где  $\bar{\mu} = 2\pi\bar{\chi}_{0i}/\lambda$  – усредненный по периоду СР коэффициент линейного поглощения рентгеновских лучей в кристалле,  $L_m$  – расстояние источник–кристалл для  $m$ -го сателлита,  $C$  – поляризационный фактор,  $\bar{L} = (\lambda \cos\bar{\theta}_B)/(C|\bar{\chi}_{hr}|)$  – усредненная по периоду СР экстинкционная длина кристалла,  $z_{Fm} = (|\bar{\chi}_{hr}|M_m CL)/(\sin\theta_m \sin 2\theta_m)$  – фокусная глубина  $m$ -го сателлита в

отсутствие ФО.

Поскольку для рентгеновских лучей динамическое поглощение обычно мало, т.е.  $|\chi_{hi}| \ll |\chi_{hr}|$  [18], то при наличии ФО распределение интенсивности  $m$ -го сателлита имеет наиболее узкий и высокий пик на глубине  $z = z_{FPm}$ , определяемой, согласно формуле (3), из условия

$$z_{Fm} - z_{FPm} + z_{FPm} \varphi''(x) \left( \bar{\Lambda} z_{Fm} / (M_m \pi) \right) \tan^2 \theta_m = 0. \quad (4)$$

Соотношение (4) можно переписать в виде формулы линзы для кристаллической среды при динамической дифракции:

$$\frac{1}{z_{FPm}} - \frac{1}{z_{Fm}} = -\varphi''(x) \left( \bar{\Lambda} / (M_m \pi) \right) \tan^2 \theta_m. \quad (5)$$

#### 4. Влияние температурного градиента

При наличии температурного градиента, направленного по оси  $z$ , происходит деформация кристалла, описываемая в плоскости дифракции вектором  $\mathbf{u}(x, z)$  локального смещения атомов от своих положений в идеальном кристалле. Если предположить, что температурный градиент приводит к веерообразной форме расположения атомных отражающих плоскостей в плоскости рассеяния, то  $x$ -компоненту вектора смещения  $u_x(x, z)$  можно представить в виде [19]:

$$u_x(x, z) = \gamma x z, \quad (6)$$

где  $\gamma = \alpha a$  – температурный фактор,  $\alpha$  – коэффициент линейного расширения,  $a$  – величина температурного градиента.

В работе [20] показано, что в этом случае фокусная глубина внутри кристалла  $z_F$  удовлетворяет следующему соотношению:

$$\frac{L}{1 - \gamma L / \cos \theta} = \pm \frac{\sin \theta \sin 2\theta}{C |\chi_{hr}|} z_F, \quad (7)$$

где знаки плюс и минус относятся к аномально слабо и аномально сильно поглощающимся модам дифрагированного волнового поля, соответственно.

Согласно (7), выражение для фокусной глубины  $m$ -го сателлита в отсутствие ФО принимает следующий вид:

$$z_{Fm} = \frac{L_m M_m C |\bar{\chi}_{hr}|}{2(\cos \theta_m - \gamma L_m) \sin^2 \theta_m}. \quad (8)$$

Подставив (8) в (5), получим выражение для фокальной глубины  $m$ -го сателлита  $z_{FPm}$ .

Как видно из выражений (7) и (8), наличие температурного градиента позволяет плавно варьировать значения фокусных расстояний  $z_{Fm}$  и  $z_{FPm}$ . Предполагается, что значение температурного градиента недостаточно велико, чтобы привести к изменению фундаментальных констант кристалла, а может привести лишь к фазовым изменениям в дифрагированной волне, т.е. к изменению направления распространения излучения. Другими словами, изменениями межплоскостных расстояний из-за наличия температурного градиента не очень большой величины можно пренебречь, однако очень важно учитывать изменения

ориентации атомных отражающих плоскостей даже при малых значениях градиента, поскольку это приводит к изменению направлений дифрагированных лучей.

Изменение фокусных расстояний при наличии температурного градиента объясняется тем, что, когда направление температурного градиента совпадает с направлением оси  $z$  ( $\gamma > 0$ ), то кристаллическая пластинка обращена к точечному источнику вогнутой стороной, что приводит к увеличению угловой области брэгговского отражения. В результате фокусная глубина в кристалле  $z_{Fm}$  возрастает. А в случае температурного градиента, антипараллельного оси  $z$  ( $\gamma < 0$ ), кристаллическая пластинка обращена к точечному источнику выпуклой стороной, и угловая область брэгговского отражения уменьшается, глубина фокуса в кристалле  $z_{Fm}$  при этом уменьшается по сравнению со случаем отсутствия градиента ( $\gamma = 0$ ).

В настоящей работе рассматривается такое изменение фокусных расстояний сателлитов с помощью температурного градиента, чтобы все они сфокусировались на выходной поверхности СР, т.е.  $z_{Fm} = t$  в отсутствие ФО и  $z_{Fpm} = t$  в присутствии ФО для всех сателлитов, где  $t$  – толщина кристалла. Каждому сателлиту соответствует свое значение температурного фактора, приводящее к фокусировке на выходной поверхности СР.

Обозначим  $\gamma_{0m}$  величину температурного фактора, обеспечивающую фокусировку  $m$ -го сателлита на выходной поверхности СР в отсутствие ФО. Тогда фазовые изменения, обусловленные ФО, принимают вид:

$$\varphi''(x) = \frac{2\pi}{\lambda} \cos \theta_m (\gamma_{0m} - \gamma_m(x)), \quad (9)$$

$$\varphi'(x) = \frac{2\pi}{\lambda} \cos^2 \theta_m \frac{x}{L_m}, \quad (10)$$

где  $\gamma_m(x)$  – значение температурного фактора для точки  $x$  ФО, необходимое для фокусировки  $m$ -го сателлита на выходной поверхности кристалла.

## 5. Заключение

Угловое расстояние между основным максимумом ( $m = 0$ ) и  $m$ -м сателлитом определяется формулой  $(\Delta\theta_B)_m = m\lambda/z_0$ . С помощью выбора параметров СР условие  $z_0 \ll \bar{\Lambda}$  можно ослабить настолько, чтобы неперекрывающиеся дифракционные сателлиты располагались как можно ближе друг к другу, чтобы охватить как можно больший угловой интервал. В таком случае регистрацию рефлексов можно провести без дополнительного перемещения фазового объекта. Практически условие регистрации фокусировки означает наличие высокого и узкого пика интенсивности на выходной поверхности СР. При близко расположенном к кристаллу ФО (порядка см и меньше) координата  $x$  на ФО и на кристалле практически будет одинаковой (разность менее мкм). Предполагается, что отдельные неоднородности в плоскости рассеяния имеют размеры порядка усредненной по периоду СР экстинкционной длины. Плотности отдельных неоднородностей могут быть разными, но в пределах одной локальной

неоднородности плотность можно считать неизменной, тогда величина  $\xi$  в пределах отдельного рефлекса в пространственных областях, имеющих размеры порядка  $\bar{\Lambda}$ , обеспечит наличие всевозможных направлений падающего излучения вблизи направления соответствующего дифракционного максимума, а, следовательно, и фокусировку излучения в этом направлении.

В конце отметим, что полученное в работе соотношение (5), названное формулой линзы для кристаллической среды при динамической дифракции, может играть основную роль в задачах рентгеновского фазового контраста. Формула линзы может быть применена в общей форме в задачах рентгеновского фазового контраста независимо от того, какое внешнее воздействие (температурный градиент, упругий изгиб и т.д.) применено.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **В.В. Лидер, М.В. Ковальчук.** Кристаллография, **58**, 764 (2013).
2. **В.А. Бушуев, А.А. Сергеев.** Письма в ЖТФ, **25**, 1 (1999).
3. **A.V. Bronnikov.** Optics Communications, **171**, 239 (1999).
4. **D. Zverev, I. Snigireva, V. Kohn, S. Kuznetsov, V. Yunkin, A. Snigirev.** Microscopy and Microanalysis, **24**, 162 (2018).
5. **H. Takano, Y. Wu, J. Irwin, S. Maderych, M. Leibowitz, A. Tkachuk, A. Kumar, B. Hornberger, A. Momose.** Appl. Phys. Lett., **113**, 063105 (2018).
6. **A. Yoneyama, D. Takamatsu, T.T. Lwin, S. Yamada, T. Takakuwa, K. Hyodo, K. Hirano, S. Takeya.** Appl. Sciences, **13**, 5424 (2023).
7. **S. Zabler, M. Ullherr, C. Fella, R. Schielein, O. Focke, B. Zeller-Plumhoff, P. Lhuissier, W. DeBoever, R. Hanke.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, **951**, 162992 (2020).
8. **L. Birnbacher, E.M. Braig, D. Pfeiffer, F. Pfeiffer, J. Herzen.** European Journal of Nuclear Medicine and Molecular Imaging, **48**, 4171(2021).
9. **A.L. Robisch, J. Wallentin, A. Pacureanu, P. Cloetens, T. Salditt.** Optics Lett., **41**, 5519 (2016).
10. **T. Gorkhover, A. Ulmer, K. Ferguson, M. Bucher, F.R. Maia, J. Bielecki, T. Ekeberg, M.F. Hantke, B.J. Daurer, C. Nettelblad, J. Andreasson.** Nature Photonics, **12**, 150 (2018).
11. **S. Tao, C. He, X. Hao, C. Kuang, X. Liu.** Appl. Sciences, **11**, 2971 (2021).
12. **А.М. Афанасьев, В.Г. Кон.** ФТТ, **19**, 1775 (1977).
13. **V.V. Aristov, V.I. Polovinkina, A.M. Afanas'ev, V.G. Kohn.** Acta Cryst., A, **36**, 1002 (1980).
14. **Л.В. Левонян.** Письма в ЖТФ, **7**, 269 (1981).
15. **D.M. Vardanyan, H.M. Manoukian, H.M. Petrosyan.** Acta Cryst. A, **41**, 212 (1985).
16. **Л.В. Левонян, А.М. Манукян.** Известия НАН Армении, Физика, **51**, 95 (2016).
17. **Л.В. Левонян.** Нано- и микросистемная техника, № 9, 18 (2005).
18. **З.Г. Пинскер.** Рентгеновская кристаллооптика. Москва, Наука, 1982.
19. **P. Penning, D. Polder.** Philips Res. Rep., **16**, 419 (1961).
20. **L.V. Levonyan, M.K. Balyan,** Phys. Stat. Sol. (a) **140**, 247 (1993).

**ՌԵՆՏԳԵՆՅԱՆ ՓՈԻԼԱՅԻՆ ՑԱՅՏՈՒՆՈՒԹՅՈՒՆԸ ԳԵՐՑԱՆՑՈՒՄ  
ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԳՐԱԴԻԵՆՏԻ ԱՌԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ**

**Լ.Վ. ԼԵՎՈՆՅԱՆ, Հ.Մ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ**

Ռենտգենյան փուլային ցայտունության խնդիրներում գնդային ալիքի դինամիկական դիֆրակցիայի ժամանակ որպես բյուրեղ-վերլուծիչ խորհուրդ է տրվում կիրառել փոքր պարբերությամբ ուժեղ կլանող գերցանցի թիթեղ Լաուէի երկրաչափության դեպքում: Ջերմաստիճանային գրադիենտի մեծության ընտրությամբ բոլոր սատելիտների կիզակետային պատկերները առաջարկվում է ստանալ նմուշի ելքի մակերևույթին, ղեկավարվելով բյուրեղային միջավայրի համար ուսպնյակի բանաձևով: Նկարագրված է ռեֆլեքսների գրանցման եղանակ առանց փուլային օբյեկտի լրացուցիչ տեղաշարժման:

**X-RAY PHASE CONTRAST IN A SUPERLATTICE  
IN THE PRESENCE OF A TEMPERATURE GRADIENT**

**L.V. LEVONYAN, H.M. MANUKYAN**

In problems of X-ray phase contrast at dynamic diffraction of a spherical X-ray wave in Laue geometry, as an analyzer crystal it is recommended to use a highly absorbing superlattice plate with a small period. By choosing the value of the temperature gradient, it is proposed to focus all the satellites on the exit surface of the sample, guided by the lens formula for a crystalline medium. A method for recording reflections without additional movement of the phase object is described.

## **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ LLL ИНТЕРФЕРОМЕТРОВ С КЛИНОВИДНЫМ ЗЕРКАЛЬНЫМ БЛОКОМ И С ЖЕСТКИМИ ОСНОВАНИЯМИ**

Т.О. ЭЙРАМДЖЯН\*, Т.С. МНАЦАКАНЯН

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

\*e-mail: tigeuro@ysu.am

(Поступила в редакцию 17 июля 2024 г.)

Экспериментально исследованы рентгеновский LLL интерферометр с клиновидным зеркальным блоком и интерферометр с жесткими основаниями. Полученные интерференционные картины показывают, что муаровые полосы в интерферометре с клиновидным блоком налагаются на маятниковые полосы, а период маятниковых полос не меняется при прохождении пучка через блок-анализатор. Эйконоальная теория образования интерференционных полос для интерферометра с клиновидным зеркальным блоком позволяет сделать выводы, совпадающие с полученными экспериментальными результатами. Все рентгеновские интерферометры имеют предварительный муар, связанный с деформациями, возникающими в процессе их изготовления. Между тем, использование интерферометра для исследования деформаций и других физических явлений предполагает использование интерферометра без предварительного муара. Таким является новый тип рентгеновского интерферометра – жесткий LLL интерферометр, имеющий как базу, так и «потолок».

### **1. Введение**

Рентгеновский LLL интерферометр, предложенный в работах [1–5], состоит из трех кристаллических блоков, вырезанных из кристалла с почти идеальной структурой (рис.1а). Пучок рентгеновских лучей падает на кристалл-расщепитель (S) под углом Брэгга и расщепляется на два пучка – проходящий и дифрагированный, которые затем падают на второй, так называемый зеркальный блок (М), образуя два пучка на поверхности третьего кристалла-анализатора (А). На выходной поверхности анализатора образуются два пучка, в которых формируются интерференционные линии, называемые муаром, так как во всех блоках имеются деформации. Предложенный в работе [6] интерферометр Харта–Милна состоит из клиновидного тонкого кристалла и толстого поглощающего кристалла. В этой системе получают маятниковые полосы или полосы равной толщины. В работах [6, 7] был предложен рентгеновский LLL интерферометр с клиновидным зеркальным блоком. Полученные в таком интерферометре секционные топограммы показывают, что маятниковые полосы налагаются на муаровую картину.

В настоящей работе развитая в [8] теория применяется для объяснения результатов наложения маятниковых полос на муаровую картину в LLL интерферометре с клиновидным зеркальным блоком [9]. В эксперименте исследуются не только секционные картины, полученные в LLL интерферометре с клиновидным зеркальным блоком, но и сканированные картины. Теория объясняет результаты наложения маятниковых полос на муар.

В рентгеновских интерферометрах появляется предварительный муар, связанный с возникающими в процессе их изготовления деформациями [10, 11]. Целью настоящей работы является экспериментальное исследование рентгеновского LLL интерферометра с клиновидным зеркальным блоком и жесткого интерферометра.

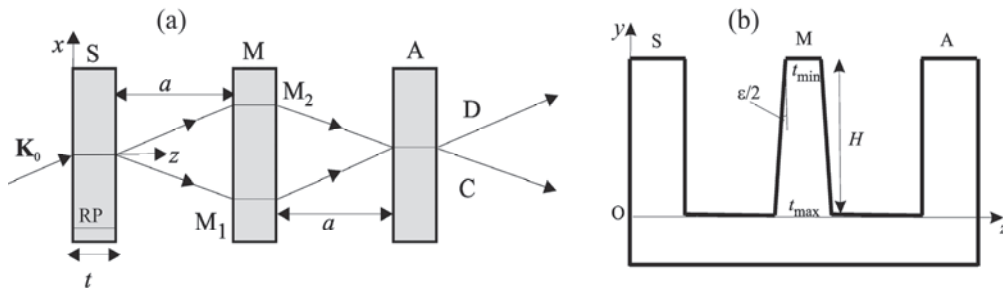


Рис.1. Схема (а) LLL интерферометра и (б) интерферометра с клинообразным блоком:  $\mathbf{K}_0$  – волновой вектор падающей волны, S – расщепитель, M – зеркало, A – анализатор,  $a$  – расстояние между блоками, C и D – выходящие из интерферометра лучи. (б) Рентгеновский интерферометр с клиновидным зеркальным блоком, клин имеет максимальную толщину у основания  $t_{\max} = 0.8$  мм, минимальную толщину у вершины  $t_{\min} = 0.2$  мм и высоту  $H = 16.2$  мм, угол преломления клинообразного зеркального блока  $\epsilon = (t_{\max} - t_{\min})/H$ .

## 2. Эксперимент

Исследования проводились на интерферометре с клиновидным зеркальным блоком, который отличается от обычного (рис.1б). Интерферометр изготовлен из бездислокационного кремния для излучения  $\text{MoK}\alpha_1$  с симметричным отражением по Лауэ (220). Толщины блоков расщепителя и анализатора равны  $t = 3.4$  мм, имеет место условие бормановского прохождения, т.е.  $\mu t \approx 5$ , где  $\mu = 1.42 \text{ мм}^{-1}$  – коэффициент линейного поглощения в блоках, через которые проходит только слабопоглощаемая мода дисперсионной поверхности. Угол преломления  $\epsilon \approx 2.1^\circ$ . Для клиновидного блока, согласно оценкам,  $\mu t_{\min} \approx 0.3$ ,  $\mu t_{\max} = 1.14$ , так что через клиновидный блок проходят обе ветви дисперсионной поверхности. В рентгеновском LLL интерферометре, все блоки которого одинаковы (рис.1а), получается обычная муаровая картина. Далее зеркальный блок с помощью ручной и химической обработок приводится к клиновидной форме, без изменения точной геометрии интерферометра.

В эксперименте использован лабораторный источник рентгеновских лучей для структурного анализа с размером точечного фокуса 0.4 мм, длиной коллиматора рентгеновской камеры 0.4 м, шириной падающего пучка на первый блок интерферометра 0.3 мм, в режиме: анодное напряжение – 40 кВ, анодный ток –

20 мА. Рентгенограммы получены на рентгеновских пленках, помещенных как после клиновидного блока, так и после блока-анализатора в пучках С и D, содержащих муар (рис. 1b).

Если закрыть один из пучков после клиновидного зеркального блока (рис. 2), то блок-расщепитель будет служить как монохроматор, а зеркальный блок и анализатор будут работать как двухблочный интерферометр Харта–Милна [6]. Соответствующие секционные интерференционные картины в дважды дифрагированном пучке после зеркального блока и в трижды дифрагированном пучке после третьего блока показаны на рис. 3а, б.

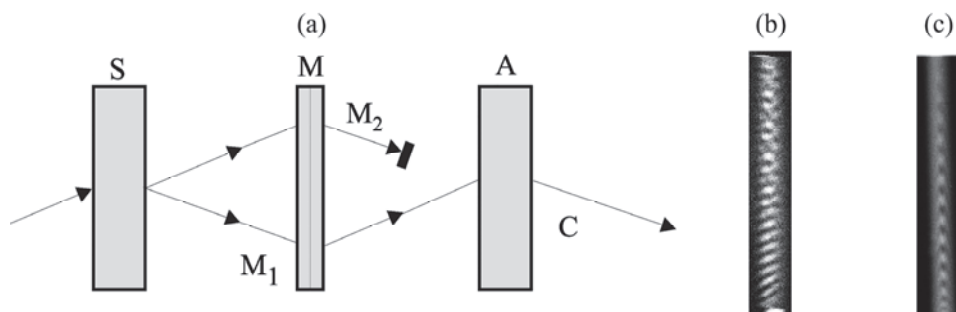


Рис. 2. (а) Ход лучей в интерферометре с закрытым пучком, (б) интерференционная картина, полученная в дважды дифрагированном пучке и (с) – полученная при закрытом пучке, выходящем из участка  $M_2$ .

При закрытом пучке  $M_2$  после клиновидного зеркального блока, в дважды дифрагированном пучке получают интерференционные линии от клиновидного образца в частично монохроматизированном пучке (рис. 3а) и секционные муаровые полосы, наложенные на маятниковые полосы в трижды дифрагированном пучке. То же будет наблюдаться и в другом пучке D, вышедшем из анализатора. Заметим, что интерференционная картина на рис. 2с без наложения пучков, существенно отличается от интерференционной картины на рис. 3б с наложенными пучками. Так как муаровые полосы на секционных топограммах на рис. 3а, б охватывают узкую область и почти параллельны маятниковым полосам,

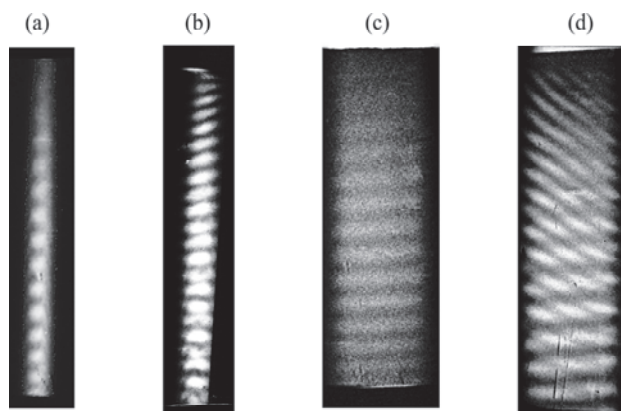


Рис. 3. (а, с) Интерференционная картина в дважды дифрагированном пучке и (б, d) в трижды дифрагированном пучке, когда пучки не закрыты (а, б) и после сканирования (с, d).



то на этих рисунках их наложение выявляется с трудом. Для четкого наблюдения интерференционного наложения муаровых полос на маятниковые было проведено сканирование, вследствие чего область наблюдения на рентгенограмме увеличивалась.

На рис.3с показана сканированная интерференционная картина в дважды дифрагированном пучке после клиновидного зеркального блока, а на рис.3d – сканированная интерференционная картина после третьего блока в трижды дифрагированном пучке. На рис.3d четко видно интерференционное наложение маятниковых и муаровых полос.

### 3. Теория

Ниже кратко описан вывод основных формул эйкональной теории LLL интерферометра со слабыми деформациями в предположении, что зеркальный блок интерферометра клиновидный, так что через него проходят обе ветви дисперсионной поверхности  $\sigma$ -поляризации. Два других блока интерферометра удовлетворяют условию бормановского прохождения  $\mu t \gg 1$ , и через них проходят только слабопоглощаемые моды  $\sigma$ -поляризации. Предполагается, что деформации существуют во всех блоках интерферометра и удовлетворяют условию эйконального приближения [8, 9]

$$\left| \frac{\partial^2 \mathbf{h}\mathbf{u}}{\partial s_0 \partial s_h} \right| \ll |\sigma^2|, \quad (1)$$

где  $\mathbf{h}$  – вектор дифракции для данного отражения,  $s_0$  и  $s_h$  – координаты вдоль направлений проходящей и дифрагированной волн,  $\mathbf{u}$  – вектор смещения атомов в блоках интерферометра из своих равновесных положений в идеальном кристалле,  $\sigma^2 = k^2 \chi_h \chi_{\bar{h}} / 4$ ,  $\chi_h$  и  $\chi_{\bar{h}}$  – Фурье-коэффициенты поляризуемости кристалла для отражений  $\mathbf{h}$  и  $\bar{\mathbf{h}}$ , соответственно,  $k = 2\pi/\lambda$  – волновое число. Кроме условия эйконального приближения предполагается также выполнение условия слабости деформаций во всех блоках интерферометра [8, 9]:

$$|\alpha| \ll |\chi_h|, \quad (2)$$

где  $\alpha = -(2/k) \partial \mathbf{h}\mathbf{u} / \partial s_h$  – локальный параметр отклонения от точного условия Брэгга. Физический смысл условия (2) заключается в том, что деформации не выводят пучки в интерферометре за пределы области отражения. На основе развитой теории, в работе [11] для интерферометра с тремя плоскопараллельными блоками получено выражение для интенсивности в интерферирующих пучках интерферометра:

$$I = \frac{E_0^{(i,e)2}}{32} \exp \left[ -\frac{3\mu t}{\cos \theta} \left( 1 - \frac{\chi_{hi}}{\chi_{oi}} \right) \right] (1 + \cos \beta), \quad (3)$$

где  $\chi_{oi}$  и  $\chi_{hi}$  – нулевая и  $\mathbf{h}$  – Фурье-коэффициенты мнимых частей поляризуемости блоков интерферометра,  $\mu = k\chi_{oi}$  – коэффициент поглощения блоков интерферометра,  $\beta$  – разность фаз интерферирующих пучков на выходе из третьего блока. Верхние индексы  $i$  и  $e$  обозначают входную и выходную поверхности блока. При описании коэффициента интерференционного поглощения было принято, что кристалл, как обычно, является centrosymmetric.

Для интерферометра с клиновидным зеркальным блоком интенсивность в двух вышедших пучках дается известным выражением [7], из которого следует, что маятниковые полосы, интенсивность которых после зеркального блока пропорциональна фактору  $|\sin \pi t(y)/\Lambda|^2$ , налагаются на муаровую картину, интенсивность которой пропорциональна  $1 + \cos \beta$ . Таким образом, период маятниковых полос после зеркального клиновидного блока

$$L = \Lambda \frac{H}{t_{\max} - t_{\min}} = \frac{\Lambda}{\varepsilon} \quad (4)$$

(см. также подпись к рис.1b). В рассматриваемом случае  $L \approx 1$  мм. Согласно формуле (4), тот же период маятниковых полос должен наблюдаться и после анализатора в пучках С и D без их смещения. Для проверки этих двух выводов теории были использованы сканированные картины (рис.3с, d). Согласно рис.3d, муаровые полосы, действительно, налагаются на маятниковые полосы, причем более ярко выражены пересечения максимумов этих двух систем полос, а маятниковые полосы не претерпевают никакого смещения. Для проверки вывода теории о постоянстве периода маятниковых полос при прохождении пучка через анализатор, были измерены периоды маятниковых полос после зеркального блока (рис.3с) и после блока-анализатора (рис.3d), для которых были получены приблизительно одинаковые значения  $L \approx 1$  мм, что согласуется с теоретически полученным значением.

#### 4. Жесткий интерферометр

Жесткий интерферометр, в отличие от стандартного LLL интерферометра (рис.1а), помимо основания, имеет еще и потолок, который скрепляет между собой монолитные блоки жесткого интерферометра [10], что обеспечивает нулевую разность фаз между интерферирующими пучками, когда на их пути нет образца и не вносятся деформации в блоки. Схема трехблочного жесткого рентгеновского интерферометра показана на рис.4а.

Тестирование жесткого интерферометра проводилось с использованием рентгеновского излучения  $\text{MoK}\alpha_1$  и для (220) симметричного отражения Лауэ с

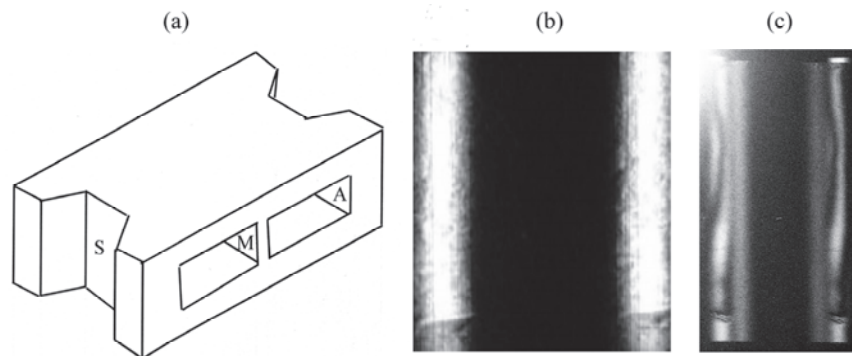


Рис.4. (а) Схема жесткого интерферометра: блок S – расщепитель, блок M – зеркало, блок A – анализатор. Рентгенограммы, полученные: (b) в случае незакрепленного к кристаллодержателю интерферометра и (с) в случае скрепления интерферометра с кристаллодержателем тонким слоем клея.

использованием бездислокационного кристалла кремния. Толщины блоков равны 2 мм. Для каждого блока  $mt \approx 5$ . Интерферометр LLL дает предварительный муар. Эксперименты с жестким интерферометром надежно свидетельствуют об отсутствии предварительного неконтролируемого муара (рис.4b, c). Распределение интенсивности, полученное с помощью жесткого рентгеновского интерферометра, практически однородно. Следует отметить, что в опытах жесткий интерферометр размещался на кристаллодержателе свободно, без крепления. Это существенно, поскольку жесткий интерферометр очень чувствителен даже к незначительным механическим воздействиям, которые могут возникнуть при креплении на кристаллодержателе. В качестве примера на (рис.4c) показан полученный с помощью жесткого интерферометра муар в случае прикрепления интерферометра к кристаллодержателю тонким слоем клея. Муаровые полосы на рентгенограмме жесткого интерферометра, вызванные слоем клея, который создает незначительные деформации в интерферометре, насколько нам известно, получены впервые. Когда в одно из плеч интерферометра помещается клин, получается управляемый муар. Благодаря такой конструкции жесткий интерферометр не дает неконтролируемого муара. Экспериментально показано, что жесткий интерферометр должен свободно располагаться на кристаллодержателе, поскольку интерферометр очень чувствителен к незначительным механическим воздействиям. Поэтому условия юстировки для жесткого интерферометра гораздо более жесткие, чем для обычного. С помощью клина, помещенного в одно из плеч жесткого интерферометра, получают также полосы постоянной толщины. Основной вывод заключается в том, что такой интерферометр может быть успешно использован для точных экспериментальных исследований. Достоинством жесткого интерферометра является управляемость муаровых полос, т.е. отсутствие предварительного муара.

## 5. Заключение

Предложен и протестирован рентгеновский LLL интерферометр с клиновидным зеркальным блоком. Экспериментально полученные сканированные картины после зеркального клиновидного блока и после блока – анализатора в пучках, содержащих муар, показывают, что две системы полос – маятниковых и муаровых – налагаются. Развита эйкональная теория образования интерференционных картин в LLL интерферометре с клиновидным зеркальным блоком. Согласно этой теории, две системы полос действительно должны налагаться, маятниковые полосы не должны смещаться, и период маятниковых полос не должен изменяться при прохождении через анализатор. Проведенные измерения указывают на весьма хорошее совпадение эксперимента с теорией. Протестирован жесткий рентгеновский интерферометр для экспериментальных исследований. По сравнению с обычным интерферометром этот тип интерферометра имеет не только основание, но и «потолок». Благодаря такой конструкции жесткий рентгеновский интерферометр не дает неконтролируемого муара, вызванного деформациями блоков, и очень чувствителен к механическим напряжениям.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **U. Bonse, M. Hart.** Appl. Phys. Lett., **6**, 155 (1965).
2. **U. Bonse, M. Hart.** Appl. Phys. Lett., **7**, 99 (1965).
3. **U. Bonse, M. Hart.** Acta Cryst., **A24**, 240 (1968).
4. **W. Graeff, U. Bonse.** Z. Phys. B, **27**, 19 (1977).
5. **Ф.О. Эйрамджян, К.Г. Труни, П.А. Безирганян.** Изв. АН Арм. ССР, Физика, **8**, 193 (1973).
6. **M. Hart, A.D. Milne.** Phys. stat. solidi, **26**, 185 (1968).
7. **Т.Н. Еурамджян, Т.С. Mnatsakanyan, М.К. Balyan.** Acta Cryst. A, **74**, p.5,595, (2018).
8. **М.К. Бальян, К.Т. Габриелян.** Известия НАН РА, **29**, 118 (1994).
9. **М.К. Balyan.** J. Contemporary Physics (Arm. Acad. Sci.). **47**, 241 (2012).
10. **А. Ростомян, М. Месропян, С. Нариманян, А. Григорян.** Патент СССР 1458781 А1.
11. **Т.Н. Еурамджян, М.Н. Mesropyan, Т.С. Mnatsakanyan, М.К. Balyan.** Acta Cryst. A, **76**, 390 (2020).

## EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF X-RAY LLL INTERFEROMETERS WITH A WEDGE-SHAPED MIRROR BLOCK AND WITH THE HARD BASES

T.H. EYRAMJYAN, T.S. MNATSAKANYAN

Two X-ray LLL interferometers are investigated experimentally and with some theoretical explanations: one with a wedge-shaped mirror block and the other one called hard. The received interference images show that the moire images are also superposed on the pendellösung fringes in the röntgenograms obtained from the interferometers with a wedge-shaped mirror block and do not interact. The period of pendellösung fringes does not change after passing through the analyzer. The theory of the eikonal approximation of interference fringes formation in the interferometer with a wedge-shaped mirror plate gives predictions that coincide with the obtained experimental results. Unlike a typical LLL X-ray interferometer, the hard one has a base and a "ceiling". The hard interferometer does not produce uncontrolled moire thanks to such structure. The latter occurs due to the interferometer plate deformations : the hard interferometer is much more sensitive to mechanical stresses and to various external factors.

## ПАРАМЕТРЫ СВЯЗЫВАНИЯ $\text{CuTAlIPyP4}$ И $\text{CoTAlIPyP4}$ ПОРФИРИНОВ С ДНК ПО ИЗОТЕРМАМ АДСОРБЦИИ

Г.В. АНАНЯН, Н.Г. КАРАПЕТЯН\*, Е.Б. ДАЛЯН,  
Р.С. КАЗАРЯН, С.Г. АРУТЮНЯН

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

\*e-mail: nelkh@ysu.am

(Поступила в редакцию 24 июля 2024 г.)

Проведено сравнительное исследование параметров связывания катионных порфиринов  $\text{CuTAlIPyP4}$  и  $\text{CoTAlIPyP4}$  с ДНК по спектроскопическим изотермам адсорбции в зависимости от ионной силы раствора. Полученные результаты показывают, что константа связывания порфирина  $\text{CoTAlIPyP4}$  с ДНК на порядок меньше, чем константа связывания  $\text{CuTAlIPyP4}$  независимо от ионной силы. Наличие жестких аллильных боковых радикалов с ростом ионной силы увеличивает склонность порфиринов к агрегации и образованию сэндвич-подобных ансамблей на макромолекуле ДНК (*H*-агрегаты), что приводит к гипсохромному смещению электронных спектров поглощения порфиринов  $\text{CuTAlIPyP4}$  и  $\text{CoTAlIPyP4}$  независимо от типа центрального металла и пространственной структуры.

### 1. Введение

Процесс регуляции генов происходит за счет согласованного воздействия различных низкомолекулярных соединений на двухцепочечную молекулу ДНК. Катионные порфирины образуют с ДНК прочные комплексы либо за счет интеркаляции, либо за счет внешне-цепочечного связывания [1, 2]. Исследование структуры, специфичности связывания, динамики комплексообразования лиганда-порфирина с ДНК проводится с целью выяснения свойств как самого лиганда, так и взаимодействующей с ним ДНК. Первостепенное значение имеет определение типа связывания порфиринов с ДНК, т.е. структуры образовавшегося комплекса. Механизм связывания зависит от температуры, *pH*, ионной силы  $\mu$  и от структурных особенностей порфирина. Следовательно, данные о структуре комплексов необходимо дополнить детальными термодинамическими и кинетическими данными, что позволит достоверно интерпретировать специфичность связывания, спектроскопические и гидродинамические характеристики комплексов.

Целью настоящей работы является определение параметров связывания водорастворимых катионных порфиринов  $\text{CuTAlIPyP4}$  и  $\text{CoTAlIPyP4}$  с молекулой ДНК, установление влияния особенностей структуры порфиринов и ионной силы раствора на способ связывания.

## 2. Материалы и методы исследования

Сверхчистая нативная ДНК тимуса теленка была приобретена у Sigma-Aldrich Ltd. Водорастворимые порфирины были синтезированы в ЕГМУ [3] (рис.1). Все исследования проводились в буферном растворе 1BPSE = 6 ммоль  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  + 2 ммоль  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  + 185 ммоль  $\text{NaCl}$  + 0.1 ммоль EDTA,  $pH$  7.0, ионная сила  $\mu$  = 0.02; 0.2. Маточные концентрации порфирина (1 ммоль) готовились за час до эксперимента. Все порфиринсодержащие растворы хранились в темноте во избежание фотохимических модификаций и деструкций порфирина. Для спектроскопических исследований использовались кварцевые кюветы (Perkin Elmer) толщиной 1 см и объемом 1.2 мл с плотно закрывающимися тефлоновыми крышками. Спектры поглощения регистрировались на спектрофотометре Lambda 800 (Perkin Elmer) с температурным блоком системы Пельтье (PTP-6 Peltie Systems) при 20°C.

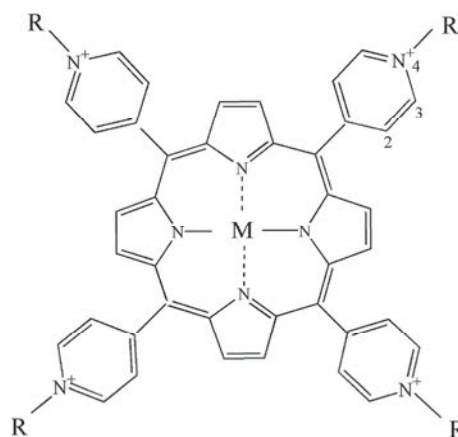


Рис.1. Схематическое изображение *мезо*-тетра(4-*N*-аллилпиридил) порфирина: R = (–CH<sub>2</sub>–CH=CH<sub>2</sub>), M = Cu, Co.

## 3. Результаты и их обсуждение

Связывание нековалентно взаимодействующих с ДНК лигандов обычно обратимо и может быть описано в рамках классической термодинамики. Важным параметром обратимого связывания является константа связывания  $K_b$ , определяемая как константа реакции ДНК + лиганд  $\xrightarrow{K_b}$  комплекс, где  $K_b$  определяется следующим отношением:

$$K_b = \frac{[\text{комплекс}]}{[\text{свободный лиганд}][\text{свободные места}]} \quad (1)$$

Лиганды могут связываться стереоспецифически с определенными участками макромолекулы, однако такие взаимодействия редки и, в основном, большинство лигандов связывается с разными участками матрицы: в этом случае один лиганд может занять определенный участок на матрице, который станет недоступным для другого лиганда. В работе [4] была предложена модель «исключенных» мест связывания, для интерпретации и анализа изотерм связывания

лигандов с протяженными макромолекулами, согласно которой любая мономерная единица полимера является потенциальным местом связывания, т.е. реакционным центром.

Так как при определенных условиях порфирины могут взаимодействовать с ДНК одновременно более чем одним способом связывания (интеркаляция, внешнее упорядоченное и внешнее неупорядоченное связывание), то становится очевидным, что изотермы связывания ДНК – порфирина комплексов в области низких заполнений целесообразнее анализировать в рамках модели Макги и фон Хиппеля [5, 6]. Простейшая модель, предложенная ими, рассматривает ДНК как бесконечную линейную структуру, состоящую из идентичных и не взаимодействующих центров связывания. Изотерма связывания для этой некооперативной модели, которая учитывает исключение соседних участков, описывается следующим уравнением:

$$\frac{r}{C_f} = K_b (1 - nr) \left[ \frac{1 - nr}{1 - (n-1)r} \right]^{n-1}, \quad (2)$$

где  $r = C_b/C_N$  – отношение концентрации связанного лиганда ( $C_b$ ) к концентрации пар оснований ДНК ( $C_N$ ),  $C_f$  – концентрация свободного лиганда,  $K_b$  – константа связывания лиганда,  $n$  – число нуклеотидов, приходящих на одно место связывания, или параметр исключения, выраженный в парах нуклеотидных оснований. В работе [7] было предложено использовать уравнение (2) в несколько модифицированном виде. Простой перестановкой можно получить зависимость  $C_f$  от остальных параметров:

$$C_f = r \left( \frac{1 - nr}{1 - nr + r} \right)^{-n} [K_b (1 - nr + r)]^{-1}. \quad (3)$$

Расчет констант связывания сводится к нахождению концентраций свободного и связанного лиганда при известной концентрации пар оснований. Наиболее удобным способом определения изменений является спектрофотометрическое титрование. На раствор лиганда с известной концентрацией последовательно добавляют кратные количества раствора ДНК и измеряются оптические параметры комплекса на каждом этапе. Добавление ДНК означает увеличение свободных мест связывания. Титрование продолжается до тех пор, пока очередное добавление ДНК не приводит к изменениям спектров поглощения, что свидетельствует о насыщении связывания. По оптическим характеристикам можно определить концентрации свободного ( $C_f$ ) и связанного ( $C_b$ ) лигандов на всех этапах титрования. Для этого обычно определяется доля связанного лиганда на каждом шагу титрования  $\alpha_i$ :

$$\alpha_i = \frac{A_i - A_f}{A_b - A_f}, \quad (4)$$

где  $A_i$  – оптическое поглощение раствора на  $i$ -том шагу титрования,  $A_f$  – поглощение раствора порфирина до начала титрования, когда все молекулы порфирина находятся в свободном состоянии, и  $A_b$  – поглощение раствора в конце титрования, когда все молекулы порфирина связаны. Концентрация связанного лиганда  $C_b^i$  на  $i$ -том шагу титрования будет равна  $C_b^i = \alpha_i C_t$ , где  $C_t$  – полная

концентрация лиганда в растворе. Концентрация свободного лиганда на  $i$ -том шагу титрования  $C_f^i$  определяется как  $C_f^i = C_t - C_b^i$  а относительная концентрация связанного лиганда как  $r_i = C_b^i / C_{\text{DNA}}^i$ , где  $C_{\text{DNA}}^i$  – концентрация добавленной ДНК на  $i$ -том шагу титрования.

В настоящей работе исследовано взаимодействие с ДНК положительно заряженных порфиринов CuTAlPyP4 и CoTAlPyP4 (рис.1). В 4-м положении этих порфиринов боковым радикалом является аллильная группа с двойной связью, что придает ему жесткость. Такой выбор порфиринов обусловлен присутствием (CoTAlPyP4) или отсутствием (CuTAlPyP4) аксиального лиганда при центральном металле, который может препятствовать или способствовать связыванию с молекулой ДНК [8, 9]. Cu-содержащие порфирины в полости кольца образуют четыре координационные связи и имеют планарную структуру. Координационное число Co-содержащих порфиринов равно пяти. Пятый аксиальный лиганд кобальта вытягивает атом металла из плоскости макрокольца, поэтому порфирин приобретает пирамидальную форму размером примерно 5–7 Å, что предотвращает интеркаляцию. Взаимодействие лигандов, связывающихся одним способом, легче поддается интерпретации и обработке численными методами. Нуклеиновые кислоты являются линейными полиэлектролитами, поскольку в широкой области  $pH$  их фосфатные группы имеют отрицательный заряд. В связи с этим следует учитывать такую характеристику среды, как ионная сила  $\mu$ , которая определяется концентрацией противоионов и влияет на размеры и форму макромолекулы ДНК.

Присутствие полиэлектролитной макромолекулы ДНК в растворе положительно заряженных молекул порфирина изменяет форму и интенсивность спектров поглощения всех порфиринов в области полосы Soret. Различные спектральные изменения указывают на разные способы связывания порфиринов с ДНК. Более того, различное поведение интенсивности поглощения комплексов в зависимости от концентрации ДНК указывает на то, что в растворе существует более чем один механизм связывания порфирина с дуплексом ДНК.

Спектры поглощения порфиринов регистрировали в области их наиболее интенсивного поглощения – полосы Soret (380–480 нм). На рис.2 показано изменение спектров поглощения исследуемых порфиринов при их титровании раствором ДНК, ионная сила раствора обеспечивается концентрацией ионов  $[\text{Na}^+]$  ( $\mu = 0.2$ ). Концентрация порфиринов в экспериментах была постоянной, а концентрация ДНК постепенно увеличивалась. В электронных спектрах поглощения порфиринов наблюдается уширение и сдвиг полосы Soret, а также значительное падение интенсивности поглощения (рис.2 и табл.1). Наблюдаемое гипохромное изменение, скорее всего, можно объяснить появлением в растворе комплексов ДНК–порфирин, где хромофоры находятся в более упорядоченной форме по сравнению со своим свободным состоянием.

Анализ кривых титрования позволяет весь процесс разделить на две стадии в зависимости от добавляемого количества ДНК, т.е. относительной концентрации порфирина  $r = C_{\text{porph}}/C_{\text{DNA}}$ . Взаимодействие CuTAlPyP4 и CoTAlPyP4 порфиринов с ДНК при низкой ионной силе ( $\mu = 0.02$ ) было исследовано в предыдущей работе [9]. В настоящей работе исследованы особенности комплексообразования порфиринов с ДНК при большей ионной силе  $\mu = 0.2$ . Определяющую роль в связывании порфиринов с ДНК играет ионная сила среды,



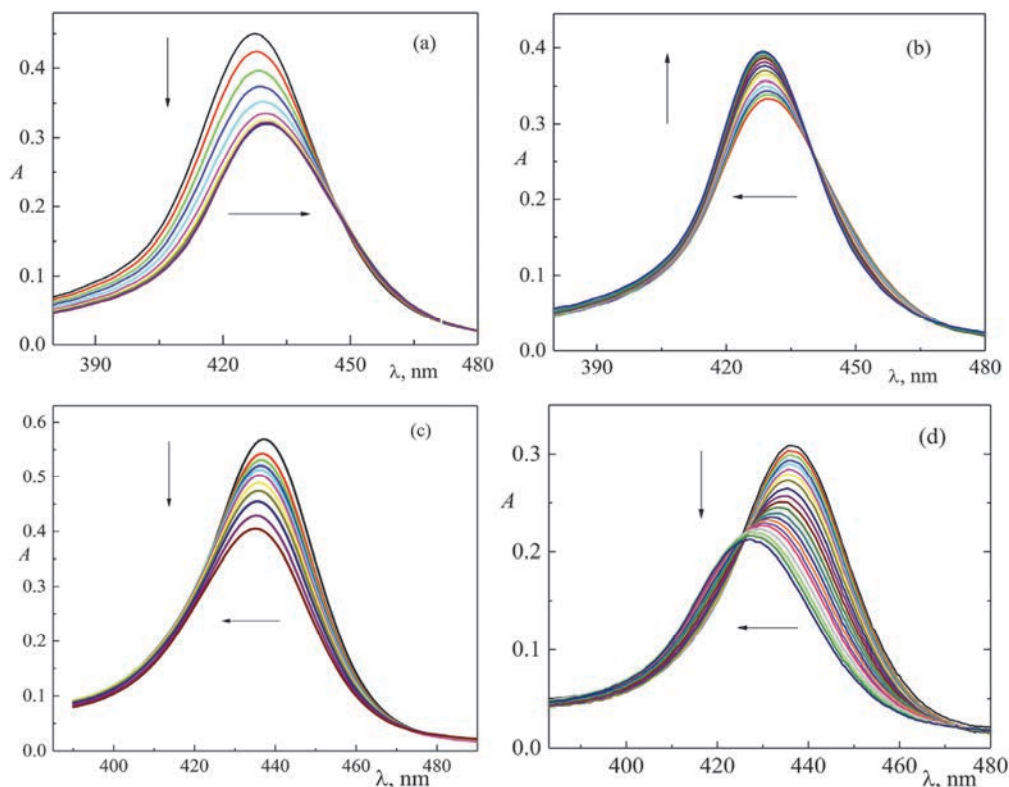


Рис.2. Спектры поглощения порфиринов (а, б) CuTAlIPyP4 и (с, d) CoTAlIPyP4 при различных концентрациях ДНК,  $\mu = 0.2$ ,  $pH\ 7.0$ . Значения относительной концентрации порфиринов  $r$  следующие: (а)  $0.8 < r < 10$ , (б)  $0.01 < r < 0.8$ , (с)  $0.7 < r < 2.7$ , (d)  $0.01 < r < 0.7$ .

поскольку она влияет на конформацию ДНК, а также на способ взаимодействия и укладки порфиринов на ДНК. В отличие от интеркаляционного и бороздочного связывания, внешнее связывание носит преимущественно энтропийный характер. Это объясняется тем, что при образовании комплекса с положительно заряженным лигандом происходит высвобождение с поверхности ДНК ранее связанных с ней молекул противоионов [10]. Наличие протонированных групп в молекулах интеркалирующих или бороздочных соединений оказывает существенное влияние на характер связывания этих соединений с ДНК и приводит к его зависимости от ионной силы среды  $\mu$ . При высокой ионной силе раствора роль катионной природы лиганда не столь существенна, так как при этих условиях наблюдается значительное экранирование фосфатных групп противоионами раствора. При низкой ионной силе преобладают электростатические взаимодействия, что может способствовать связыванию лигандов. Кроме того, на начальных стадиях титрования, когда молекулы порфирина в основном находятся в свободном состоянии, связывание обусловлено непосредственным взаимодействием положительно заряженных групп порфирина с фосфатными группами ДНК.

На первой стадии ( $0.8 < r < 10$ ) титрования раствора CuTAlIPyP4 концентрированным раствором ДНК при  $\mu = 0.2$  наблюдается гипохромизм полосы Core

( $\Delta h = 27.8\%$ , которое меньше, чем при  $\mu = 0.02$ ) и батохромный сдвиг максимума спектра  $\Delta\lambda = +3$  нм (рис.2а и табл.1). При дальнейшем добавлении ДНК (вторая стадия,  $0.01 < r < 0.8$ ) наблюдается гиперхромизм полосы Соре  $\Delta h = -17.5\%$  и гипсохромный сдвиг  $\Delta\lambda = -3$  нм (рис.2б и табл.1). Такое радикальное изменение может произойти только в том случае, если добавление ДНК приводит к изменению способа связывания, то есть к «перетеку» порфиринов от способа связывания I к способу связывания II. Комплексообразование CuTAlIPyP4 с ДНК при  $\mu=0.2$  сопровождается примерно 5-кратным уменьшением константы связывания  $K_b$  и 3-кратным уменьшением параметра исключения по сравнению с аналогичными параметрами при низкой ионной силе ( $\mu = 0.02$ ). Поскольку молекулы порфирина CuTAlIPyP4 плоские, они могут интеркалировать между нуклеотидными парами оснований ДНК [8, 9]. Но при ионной силе  $\mu = 0.2$  молекула ДНК находится в более вытянутой форме и интеркаляционный тип связывания становится почти эквивалентным внешнему упорядоченному связыванию. В этом случае возможна частичная интеркаляция или полуинтеркаляция за счет боковых радикалов с жесткими двойными связями. Маленькое значение параметра исключения ( $n = 0.52$ ) при  $\mu = 0.2$  говорит в пользу предположения, что имеет место внешнее связывание.

Титрование CoTAlIPyP4 порфирина раствором ДНК при  $\mu = 0.2$  сопровождается гипохромизмом полосы Соре ( $\Delta h = 24.4\%$ ) и выраженным гипсохромным смещением спектров поглощения ( $\Delta\lambda = -4$  и  $-10$  нм, соответственно) (рис.2с, d). Подобное поведение спектров наблюдалось и при низкой ионной силе ( $\Delta\lambda = -3$  нм) (табл.1). Поскольку кобальтсодержащие порфирины также, как и Zn(II)-, Mn(III)-, Fe(III)-содержащие порфирины, обладают одним или двумя аксиальными лигандами, они не плоские, имеют некую толщину ( $5-10$  Å). Поэтому при взаимодействии с ДНК интеркаляционный тип связывания исключается, эти порфирины однозначно проявляют внешний тип связывания. Внешнему типу связывания присущи маленький гипохромизм и незначительный батохромный сдвиг, за исключением Mn(III)-содержащих порфиринов, когда смещение максимума спектра на полосе Соре практически не наблюдается [11–13]. Константа связывания CoTAlIPyP4 порфирина с ДНК при  $\mu = 0.2$  на порядок меньше, чем при низкой ионной силе, а параметр исключения практически мало меняется,

Табл.1. Спектральные характеристики и параметры связывания порфиринов CuTAlIPyP4 и CoTAlIPyP4 с ДНК при ионной силе  $\mu = 0.02$  и  $\mu = 0.2$ , pH 7.0

| Порфирин                            | CuTAlIPyP4   |              | CoTAlIPyP4   |             |
|-------------------------------------|--------------|--------------|--------------|-------------|
|                                     | $\mu = 0.02$ | $\mu = 0.2$  | $\mu = 0.02$ | $\mu = 0.2$ |
| $\lambda_{\max}$ , нм               | 426          | 428          | 437          | 435         |
| $\Delta\lambda$ , нм                | 3            | +3 (–3)      | –3           | –4 (–10)    |
| $\Delta h$ , %                      | 33           | 27.8 (–17.5) | 31           | 24.4 (25)   |
| $K_b \times 10^7$ , M <sup>–1</sup> | 4.08         | 0.8          | 0.14         | 0.03        |
| $n$                                 | 1.81         | 0.52         | 0.54         | 0.44        |

поскольку расположение молекул порфирина на внешней поверхности макромолекулы ДНК только уплотняется.

Известно, что катионные порфирины проявляют сильную склонность к образованию агрегатов в водных растворах [14, 15]. В большинстве случаев агрегаты представляют собой смесь кластеров с различным расположением мономерных звеньев. Агрегация порфиринов обычно сопровождается расщеплением, гипсохромностью и уширением полосы *Soret*. Геометрия агрегатов определяется главным образом кулоновским отталкиванием и ван-дер-ваальсовыми контактами между порфириновыми кольцами [16]. Экситонное взаимодействие между мономерами проявляется в изменении спектров поглощения, флуоресценции, кругового дихроизма, что дает информацию о геометрии агрегатов [11]. Положение полосы *Soret* для агрегатов типа сэндвича (*H*-агрегаты) смещается в коротковолновую область спектра (гипсохромный сдвиг), тогда как для расположенных рядом друг с другом агрегатов (*J*-агрегаты) наблюдается смещение в длинноволновую область спектра (батохромный сдвиг).

Связывание с полиэлектролитной молекулой ДНК также стимулирует агрегацию катионных порфиринов [17, 18]. При увеличении концентрации ДНК число мест связывания становится выше концентрации порфирина, агрегаты распадаются и связываются с ДНК в виде мономеров. Изменение поведения спектров поглощения комплексов ДНК–порфирин при увеличении концентрации ДНК доказывает существование второго типа связывания, что можно объяснить только агрегацией порфиринов. Поэтому возможны три способа связывания порфиринов с ДНК: связывание мономеров порфирина на поверхности молекулы ДНК (внешнее связывание); интеркаляция порфиринов между парами оснований молекулы ДНК и связывание на поверхности молекулы ДНК вместе с агрегацией (самостэкинг).

#### 4. Заключение

Проведено сравнительное исследование взаимодействия двух отличающихся друг от друга по пространственной структуре положительно заряженных порфиринов с двуспиральной молекулой ДНК. Плоская молекула порфирина  $\text{CuTAPyP4}$  при низкой ионной силе связывается с ДНК предпочтительно интеркаляционным способом, однако результаты, полученные при ионной силе  $\mu = 0.2$ , свидетельствуют о внешнем типе связывания. Молекулы порфирина  $\text{CoTAPyP4}$  с аксиальным лигандом и определенной толщиной не могут интеркалировать и связываются с ДНК внешним способом независимо от ионной силы. Десятикратное увеличение ионной силы увеличивает склонность к агрегации порфиринов и к образованию сэндвич-подобных ансамблей на макромолекуле ДНК (*H*-агрегаты), что приводит к гипсохромному смещению электронных спектров поглощения порфиринов  $\text{CuTAPyP4}$  и  $\text{CoTAPyP4}$ , независимо от типа центрального металла и пространственной структуры. Полученные данные могут иметь практическое значение для понимания молекулярных механизмов взаимодействия ДНК с металлопорфиринами с различными боковыми радикалами и центральным металлом. Этот факт в дальнейшем может служить основой для разработки новых лекарственных препаратов для фотодинамической терапии.

Работа выполнена при поддержке Комитета науки РАН в рамках научно-исследовательского проекта № 21Т-1F244.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **R.F. Pasternack, E.J. Gibbs.** Metal Ions in Biological Systems, **33**, 367 (1996).
2. **Y.B. Dalyan, S.G. Haroutiunian, G.V. Ananyan, V.I. Vardanyan, D.Y. Lando, V.N. Madakyan, R.K. Kazaryan, L. Messori, P. Orioli, A.S. Benight.** J. Biomolecular Structure & Dynamics, **18**, 677 (2001).
3. **В.Н. Мадакян, Р.К. Казарян, М.А. Хачатрян, А.С. Степанян, Т.С. Куртикян, М.Б. Ордян.** Химия гетероциклических соединений, **2**, 212 (1986).
4. **D.M. Crothers.** Biopolymers, **6**, 575 (1968).
5. **J.D. McGhee, P.H. Hippel.** J. Mol. Biol., **86**, 469 (1974).
6. **Ю.Д. Нечипуренко.** Биофизика, **59**, 12 (2014).
7. **J.J. Correia, J.B. Chaires.** Methods in Enzymology, **240**, 593 (1994).
8. **V.G. Barkhudaryan, G.V. Ananyan.** J. Porphyrins and Phthalocyanines, **21**, 110 (2017).
9. **V.G. Barkhudaryan, G.V. Ananyan.** J. Porphyrins and Phthalocyanines, **22**, 1022, (2018).
10. **I. Haq, J. Ladbury.** J. Molecular Recognition, **13**, 188 (2000).
11. **G.V. Ananyan, Y.B. Dalyan, N.H. Karapetyan, V.G. Barkhudaryan, A.A. Avetisyan.** J. Biomolecular Structure and Dynamics, **41**, 7290 (2023).
12. **S.C.M. Gandini, V.E. Yushmanov, J.R. Perussi, M. Tabak, I.E. Borissevitch.** J. Inorganic Biochemistry, **73**, 35 (1999).
13. **H. Dezhampanah, A.K. Bordbar, Sh. Tangestaninejad.** J. Porphyrins and Phthalocyanines, **13**, 964 (2009).
14. **R. Weigand, F. Rotermund, A. Penzkofer.** J. Phys. Chem., **101**, 7729 (1997).
15. **K. Kano, H. Minamizono, T. Kitae, S. Negi.** J. Phys. Chem., **101**, 6118 (1997).
16. **C.A. Hunter, J.K.M. Sanders, A.J. Stone.** Chem. Phys., **133**, 395 (1989).
17. **S.C.M. Gandini, I.E. Borissevitch, J.R. Perussi, H. Imasato, M. Tabak.** J. Luminescence, **78**, 53 (1998).
18. **R.F. Pasternack, C. Bustamante, P.J. Collings, A. Giannetto, E.J. Gibbs.** J. Am. Chem. Soc., **115**, 5393 (1993).

## BINDING PARAMETERS OF CuTallPyP4 AND CoTallPyP4 PORPHYRINS TO DNA USING ADSORPTION ISOTHERMS

G.V. ANANYAN, Y.B. DALYAN, S.G. HAROUTIUNIAN,  
R.S. GHAZARYAN, N.H. KARAPETYAN

A comparative study of the binding parameters of CuTallPyP4 and CoTallPyP4 cationic porphyrins to DNA was carried out using spectroscopic adsorption isotherms depending on the ionic strength of the solution. The results obtained show that the binding constant of CoTallPyP4 porphyrin to DNA is an order of magnitude smaller than the binding constant of CuTallPyP4, regardless of ionic strength. The presence of hard allylic side radicals with increasing ionic strength increases the tendency to aggregation of porphyrins and to the formation of sandwich-like assemblies on the DNA macromolecule (*H*-aggregates), which leads to a hypsochromic shift in the electronic absorption spectra of CuTallPyP4 and CoTallPyP4 porphyrins, regardless of the central metal and spatial structure.