

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ ИЗВЕСТИЯ

ՖԻԶԻԿԱ ФИЗИКА

ՀԱՏՈՐ ТОМ

60

№ 3

ՀՀ ԳԱԱ "ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆ" ՀՐԱՏԱՐԱԿՉՈՒԹՅՈՒՆ

ИЗДАТЕЛЬСТВО "ГИТУТЮН" НАН РА

ԵՐԵՎԱՆ

ЕРЕВАН

2025

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. Պիկլեր (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

Ա.Վ. Իվաշկինիչ, Վ.Մ. Ռեդկով, Մ.Կ. Մարգարյան, Ա.Մ. Իշխանյան. Ոչռելյատիվիստական մոտարկումը սպին-3/2 մասնիկի համար՝ համակցված էլեկտրամագնիսական և գրավիտացիոն դաշտերում.....	303
M.K. Srivastava, P.K. Singh, S.K. Singh. Obliq: a Novel Protocol for Oblivious Transfer.....	314
Ա.Դ. Սարգսյան, Դ. Հ. Սարկիսյան. Վան-դեր-Վալսի երևույթի ուսումնասի- րությունը կալիումի ատոմական զոլորշիներում	315
K. Walia, N. Sharma, A. Vijay, D. Tripathi. Self-Focusing of Cosh–Gaussian Laser Beam Through Collisional Plasmas: Effect of Linear Absorption.....	324
Ա.Ս. Աբրահամյան, Ռ.Յու. Չիլինգարյան, Զ.Գ. Սահակյան, Մ.Հ. Սարգսյան. Քսենոնային ակուստիկ ալիքի դիսպերսիայի փորձարարական որոշումը ոչ առանցքային ակուստիկ ռեժիմների տիրույթում	327
A. Yahalom. Variational Principles for Nonbarotropic Fluid Dynamics.....	334
Հ.Ա. Հարությունյան, Մ.Դ. Արսենտև, Ա.Հ. Դավթյան. Ջրածին, թթվածին ատոմների և հիդրոքսիլ ռադիկալի հետ ամոնիակի փոխազդեցության պոտենցիալ էներգիայի մակերրույթի քվանտաքիմիական ուսումնասիրումը	335
Ն. Աղամալյան, Ռ.Հովսեփյան, Մ. Ներսիսյան, Ս.Պետրոսյան, Գ. Բաղդասարյան, Ի.Գամբարյան, Ա. Պողոսյան, Ե. Կաֆադարյան. Ցինկի օքսիդի, արգենտումով լեգիրավորված թաղանթների օպտիկական և էլեկտրական հատկությունները.....	345
Ա.Ն. Ավագյան, Կ.Գ. Գրիգորյան, Կ.Գ. Սարգսյան, Գ.Ս. Կարախանյան, Ա.Կ. Կոստանյան. Բնական կարբոնադո տիպի բազմաբյուրեղային ալմաստի առաջացման սինթեզի տեսություն և պրակտիկա.....	355
Ս.Վ. Շմավոնյան, Ա.Ս. Խանբեկյան, Ֆ.Ա. Սարգսյան, Մ.Է. Մովսիսյան, Ա.Վ. Պապոյան. Ուժեղ ցրող օբյեկտների իմպուլսային օպտիկական պատկերագրման մեթոդ.....	372
Ա.Կ. Կոստանյան, Կ.Ա. Սարգսյան, Գ.Ս.Կարախանյան, Ա.Ա. Մուրադյան, Ա.Ն. Ավագյան, Վ.Ս. Հարությունյան. BaZr(BO ₃) ₂ կերամիկայի պինդ ֆազային սինթեզը և դիէլեկտրիկական հատկությունները.....	384
Ա.Ա. Սարգսյան, Տ.Ս.Ազատյան, Ն.Բ. Կնյազյան, Տ.Վ. Գրիգորյան, Ա.Ա. Ղազարյան, Վ.Ռ. Հարությունյան, Ա.Ս. Ասլանյան,	

Ա.Ա. Պետրոսյան, Լ.Կ. Քոչարյան, Կ.Ն. Էդիսյան, Վ.Վ. Բաղրամյան. Էքսիտոնային կլանումը և ֆոտոլյումինեսցենցիան CdSe նանոթիթեղներում՝ համասեռ էլեկտրական դաշտի ազդեցությունը ..	395
Ա.Ա. Կուզանյան, Վ.Ռ. Նիկողոսյան, Լ.Գ. Մհերյան, Ա.Ս. Կուզանյան. Բարձր արդյունավետության վոլֆրամի կլանիչով ջերմոէլեկտրական տվիչ էքստրեմալ ուլտրամանուշակագույն տիրույթում միակի ֆոտոնների գրանցման համար.....	405
Գ.Ե. Այվազյան, Լ.Մ. Լախոյան, Ա. Ուսման. Սև սիլիցիումի միջջերտով տանդեմային պերովսկիտ/սիլիցիում արևային էլեմենտների բնութագրերի մոդելավորում	413
Ա.Ս. Նիկողոսյան, Վ.Ռ. Թադևոսյան, Հ.Ա. Պարսամյան, Ա.Ա. Պողոսյան. Տերահերցային իմպուլսի մոդային բաղադրության կառուցվածքի հետազոտումը զուգահեռ թիթեղներով ալիքատարի լայնական հատույթը մասամբ զբաղեցնող ոչ գծային բյուրեղում	421
Լ.Ն. Գրիգորյան, Պ.Գ. Պետրոսյան, Ա.Ա. Մուրադյան. Պերլիտի հիմքով նանոբյուրեղային ապակեկերամիկայի դիէլեկտրիկ հատկություն- ների կախվածությունը ջերմաստիճանից և հաճախությունից	430
Ն.Գ. Մարգարյան, Գ.Ա. Օհանյան. Միկրոալիքային անցման գտիչ փոխազդող հաղորդիչ օղակաձև ռեզոնատորների միջոցով.....	438
Տ.Հ. Էյրամջյան, Թ.Ս. Մնացականյան, Լ.Ա. Հարությունյան. Դիֆրակցիայի Լաուեի երկրաչափությամբ քառաբլոկ կոշտ ռենտգենյան ինտերֆերաչափի թեստավորում	450

CONTENTS

A.V. Ivashkevich, V.M. Red'kov, M.K. Margaryan, A.M. Ishkhanyan. Nonrelativistic Approximation for a Spin-3/2 Particle in Combined Electromagnetic and Gravitational Fields.....	303
M.K. Srivastava, P.K. Singh, S.K. Singh. Obliq: a Novel Protocol for Oblivious Transfer	314
A. D. Sargsyan, D.H. Sarkisyan. Study of the Van-der-Waals Effect in Potassium Atomic Vapours.....	315
K. Walia, N. Sharma, A. Vijay, D. Tripathi. Self-Focusing of Cosh–Gaussian Laser Beam Through Collisional Plasmas: Effect of Linear Absorption.....	324
A.S. Abrahamyan, R.Yu. Chilingaryan, K.G. Sahakyan, M.H. Sargsyan. Experimental Determination of the Acoustic Wave Dispersion in Xenon Acoustoplasma, in the Region of Non-Axial Acoustic Modes	327
A. Yahalom. Variational Principles for Nonbarotropic Fluid Dynamics.....	334
H.A. Harutyunyan, S.D. Arsentev, A.H. Davtyan. Quantum-Chemical Study of the Surface of Potential Energy of Interaction of Ammonia with Atoms Hydrogen, Oxygen and Hydroxyl Radical.....	335
N. Aghamalyan, R. Hovsepyan, M. Nersisyan, S. Petrosyan, G. Badalyan, I. Gambaryan, A. Poghosyan, Y. Kafadaryan. Optical and Electrical Properties of Silver-Doped Zinc Oxide Films.....	345
A.N. Avagyan, K.G. Grigoryan, K.G. Sargsyan, G.S. Karakhanyan, A.K. Kostanyan. Theory and Practice of the Synthesis of Polycrystalline Diamond Formations of the Natural Carbonado Type.....	355
S.V. Shmavonyan, A.M. Khanbekyan, F.A. Sargsyan, M.E. Movsisyan, A.V. Papoyan. Method of Pulsed Optical Imaging of Strongly Scattering Objects.	372
A.K. Kostanyan, K.A. Sargsyan, G.S. Karakhanyan, A.A. Muradyan, A.N. Avagyan, V.S. Harutyunyan. Solid-Phase Synthesis and Dielectric Properties of BaZr(BO ₃) ₂ Ceramics	384
A.A. Sargsyan, T.S. Azatyan, N.B. Knyazyan, T.V. Grigoryan, A.B. Ghazaryan, V.R. Harutyunyan, A.M. Aslanyan, A.A. Petrosyan, L.K. Qocharyan, K.N. Edilyan, V.V. Baghranyan. Photocatalytic and Radiation-Optical Properties of Bismuth Silicate Synthesized by the Microwave Method	395
A.A. Kuzanyan, V.R. Nikoghosyan, L.G. Mheryan, A.S. Kuzanyan. High-Efficiency Thermoelectric Sensor with Tungsten Absorber for Registration of Single Photons of the Extremely Ultraviolet Range	405
G.Y. Ayvazyan, L.M. Lakhoyan, A. Usman. Simulation of Tandem Perovskite/Silicon Solar Cell Characteristics with a Black Silicon Interlayer	413
A.S. Nikoghosyan, V.R. Tadevosyan, G.A. Parsamyan, A.A. Poghosyan. Investigation of the Mode Composition of a Terahertz Pulse in a Nonlinear Crystal Partially Filling a Waveguide with Parallel Plates.....	421
L.N. Grigoryan, P.G. Petrosyan, A.A. Muradyan. Temperature–Frequency Dependence of Dielectric Properties of Perlite-Based Nanocrystalline Glass- Ceramics	430
N. Margaryan, G. Ohanyan. Microwave Band-Pass Filtering Using Interacting Conducting Ring Resonators	438
T.H. Eyramjyan, T.S. Mnatsakanyan, L.A. Haroutunyan. Testing of “Hard” Four- Block X-Ray Interferometer with Laue Geometry of Diffraction.....	450

СОДЕРЖАНИЕ

А.В. Ивашкевич, В.М. Редьков, М.К. Маргарян, А.М. Ишханян. Нерелятивистское приближение для частицы со спином 3/2 в комбинированных электромагнитных и гравитационных полях	303
M.K. Srivastava, P.K. Singh, S.K. Singh. Obliq: a Novel Protocol for Oblivious Transfer	314
А.Д. Саргсян, Д.Г. Саркисян. Исследование эффекта Ван-дер-Ваальса в парах атомов калия.....	315
K. Walia, N. Sharma, A. Vijay, D. Tripathi. Self-Focusing of Cosh–Gaussian Laser Beam Through Collisional Plasmas: Effect of Linear Absorption	324
А.С. Абраамян, Р.Ю. Чилингарян, К.Г. Саакян, М.А. Саргсян. Дисперсия акустических волн в ксеноновой акустоплазме в области неосевых акустических мод	327
A. Yahalom. Variational Principles for Nonbarotropic Fluid Dynamics	334
А.А. Арутюнян, С.Д. Арсентьев, А.Г. Давтян. Квантово-химическое исследование поверхности потенциальной энергии взаимодействия аммиака с атомами водорода, кислорода и гидроксильным радикалом	335
Н. Агамалян, Р. Овсепян, М. Нерсисян, С. Петросян, Г. Бадалян, И. Гамбарян, А. Погосян, Е. Кафадарян. Оптические и электрические свойства пленок оксида цинка, легированных серебром	345
А.Н. Авагян, К.Г. Григорян, К.А. Саргсян, Г.С. Караханян, А.К. Костанян. Теория и практика синтеза поликристаллического алмазного образования типа природного карбонадо	355
С.В. Шмавонян, А.М. Ханбекян, Ф.А. Саргсян, М.Э. Мовсисян, А.В. Папоян. Метод импульсной оптической визуализации сильно рассеивающих объектов	372
А.К. Костанян, К.А. Саргсян, Г.С. Караханян, А.А. Мурадян, А.Н. Авагян, В.С. Арутюнян. Твердофазный синтез и диэлектрические свойства $\text{BaZr}(\text{VO}_3)_2$ керамики.....	384
А.А. Саргсян, Т.С. Азатян, Н.Б. Князян, Т.В. Григорян, А.А. Казарян, В.Р. Арутюнян, А.М. Асланян, А.А. Петросян, Л.К. Кочарян, К.Н. Эдилян, В.В. Баграмян. Фотокаталитические и радиационно- оптические свойства силиката висмута, полученного микроволновым методом	395
А.А. Кузанын, В.Р. Никогосян, Л.Г. Мгерян, А.С. Кузанын. Высокоэффективный термоэлектрический датчик с вольфрамовым	

поглотителем для регистрации одиночных фотонов экстремального ультрафиолетового диапазона	405
Г.Е. Айвазян, Л.М. Лахоян, А. Усман. Моделирование характеристик тандемных перовскит/кремниевых солнечных элементов с прослойкой из черного кремния	413
А.С. Никогосян, Г.А. Парсамян, А.А. Погосян, В.Р. Татевосян. Исследование модового состава терагерцового импульса в нелинейном кристалле, частично заполняющем волновод с параллельными пластинами.....	421
Л.Н. Григорян, П.Г. Петросян, А.А. Мурадян. Температурно-частотная зависимость диэлектрических свойств перлитовой нанокристаллической стеклокерамики	430
Н.Г. Маргарян, Г.А. Оганян. Микроволновое полосно-пропускающее фильтрование с использованием взаимодействующих проводящих кольцевых резонаторов.....	438
Т.О. Эйрамджян, Т.С. Мнацаканян, Л.А. Арутюнян. Тестирование жесткого четырехблочного рентгеновского интерферометра при лауэвской геометрии дифракции	450

НЕРЕЛЯТИВИСТСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ ДЛЯ ЧАСТИЦЫ СО СПИНОМ $3/2$ В КОМБИНИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ И ГРАВИТАЦИОННЫХ ПОЛЯХ

А.В. ИВАШКЕВИЧ¹, В.М. РЕДЬКОВ¹,
М.К. МАРГАРЯН², А.М. ИШХАНИЯН^{2*}

¹Институт физики имени Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск, 220072 Беларусь

²Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

*e-mail: aishkhanyan@gmail.com

(Поступила в редакцию 8 августа 2025 г.)

В работе исследуется нерелятивистское приближение в рамках 39-компонентной теории первого порядка для частицы со спином $3/2$ в искривлённом пространстве-времени во внешних электромагнитных полях. Исходя из общеквариантных матричных уравнений, обобщённых с помощью тетрадного метода Вейля–Фока–Иваненко, применяются явные формы четырёх основных матриц Γ^a размерности 16×16 в соответствующей системе первого порядка. Анализ проводится для метрик пространства-времени, допускающих существование нерелятивистских уравнений.

Для разделения больших и малых компонент полной волновой функции из минимального многочлена четвёртой степени матрицы $\Gamma_{16 \times 16}^0$ строятся три проективных оператора. Получены явные формы этих компонент и выделен набор независимых переменных; в частности, среди больших компонент независимыми оказываются только четыре.

Следуя стандартной процедуре, выведена нерелятивистская система уравнений для четырёхкомпонентной волновой функции. Полученный гамильтониан содержит члены от электромагнитного поля, а также дополнительные геометрические вклады, выраженные через коэффициенты вращения Риччи, скаляр Риччи R и тензор Риччи R_{ab} . Отдельно выделен член, описывающий взаимодействие магнитного момента частицы со спином $3/2$ с внешним магнитным полем, выраженный через спинорные матрицы S_i и компоненты вектора магнитного поля $\mathbf{B}$.

1. Введение

После фундаментальных исследований Паули–Фирца [1,2] и Рариты–Швингера [3] теория частиц со спином $3/2$ получила широкое развитие [4–14]. В более поздних работах [15–17] для частицы со спином $3/2$ во внешних магнитных и кулоновских полях были получены точные решения и определены соответствующие энергетические спектры. Эти результаты были получены из систем 16

уравнений в полярных и радиальных координатах, полученных методом разделения переменных. Однако, насколько нам известно, явный вид соответствующих нерелятивистских гамильтонианов ранее не был представлен.

В настоящей работе эта задача решается путём получения уравнения типа Паули для частицы со спином $3/2$ в присутствии произвольных электромагнитных полей и общей метрики пространства-времени, допускающей квантово-механическое нерелятивистское описание. Мы определяем явную форму соответствующего гамильтониана и проверяем корректность и практическую применимость результата на частном примере — для частицы со спином $3/2$ во внешнем однородном магнитном поле. В этом случае полученный результат совпадает с ранее известными [15,16].

В принципе, общий вид нерелятивистского гамильтониана может быть явно установлен для произвольных внешних электромагнитных полей и метрик подходящей структуры. Аналогичный подход может быть также распространён на частицы со спином 2. В этом случае анализ становится более сложным, поскольку необходимо исходить из системы 39 уравнений первого порядка, сформулированной Фёдоровым [18] и Редже [19]. Тем не менее, общая логика вывода остаётся той же, что и для случая со спином $3/2$.

Интерес к нерелятивистскому описанию частиц высокого спина продиктован как теоретическими, так и практическими соображениями, поскольку частицы со спином $3/2$ и 2 экспериментально наблюдаются в виде резонансов.

2. Основное уравнение

Общековариантное уравнение для частицы со спином $3/2$ [1–4] имеет вид

$$\gamma^5 \epsilon_{\rho}{}^{\sigma\alpha\beta}(x) \gamma_{\sigma} \left(iD_{\alpha} - \frac{1}{2} M \gamma_{\alpha} \right) \Psi_{\beta} = 0, \quad D_{\alpha} = \nabla_{\alpha} + \Gamma_{\alpha} + ieA_{\alpha}, \quad (1)$$

и может быть эквивалентно записано в локальной тетрадной форме:

$$\gamma^5 (\mu^{[ca]})_k{}^n \gamma_c \left[i(D_a)_n{}^l - M \gamma_a \delta_n{}^l \right] \Psi_l = 0, \quad \epsilon_k{}^{can} = (\mu^{[ca]})_k{}^n, \quad (2)$$

где обобщённые ковариантные производные определяются как

$$D_a = e_{(a)}^{\alpha} (\partial_{\alpha} + ieA_{\alpha}) + \frac{1}{2} (\sigma^{\rho\sigma} \otimes I + I \otimes j^{\rho\sigma}) \gamma_{[\rho\sigma]a} = e_{(a)}^{\alpha} (\partial_{\alpha} + ieA_{\alpha}) + \Sigma_a. \quad (3)$$

3. Большие и малые нерелятивистские компоненты

Волновая функция может быть представлена в виде матрицы, где первый индекс A соответствует биспинорной компоненте, а второй индекс (n) — 4-векторной компоненте:

$$\Psi_{A(n)} = \begin{vmatrix} f_0 & f_1 & f_2 & f_3 \\ g_0 & g_1 & g_2 & g_3 \\ h_0 & h_1 & h_2 & h_3 \\ d_0 & d_1 & d_2 & d_3 \end{vmatrix}. \quad (4)$$

Полную систему Ψ удобно рассматривать как 16-мерный столбец.

Основное уравнение целесообразно записать в матричной форме:

$$(Y_0 D_0 + Y^1 D_1 + Y^2 D_2 + Y^3 D_3 + iM)\Psi = 0. \quad (5)$$

В нерелятивистском пределе большие и малые компоненты определяются при помощи проективных операторов, построенных из матрицы Y^0 . Эта матрица удовлетворяет минимальному многочлену четвёртой степени:

$$Y_0^2 (Y_0^2 - I_{16}) = 0. \quad (6)$$

Соответственно, существуют три проективных оператора (ниже приведены их явные формы),

$$P_0 = I_{16} - Y_0^2, \quad P_1 = P_+ = +\frac{1}{2}Y_0^2(Y + I_{16}), \quad P_2 = P_- = -\frac{1}{2}Y_0^2(Y - I_{16}), \quad (7)$$

которые обладают стандартными свойствами ортогональности и полноты.

$$P_0 + P_+ + P_- = I_{16}, \quad P_0^2 = P_0, \quad P_1^2 = P_1, \quad P_2^2 = P_2. \quad (8)$$

Таким образом, получаются три проективные компоненты, каждая из которых содержит определённое число независимых переменных.

$$\Psi_0 = P_0\Psi, \quad \Psi_+ = \Psi_1 = P_1\Psi, \quad \Psi_- = \Psi_2 = P_2\Psi, \quad (9)$$

$$\Psi_0 = \begin{vmatrix} f_0 \\ g_0 \\ h_0 \\ d_0 \\ (f_1 + if_2 - g_3)/3 \\ (f_3 + g_1 - ig_2)/3 \\ (-d_3 + h_1 + ih_2)/3 \\ (d_1 - id_2 + h_3)/3 \\ (-if_1 + f_2 + ig_3)/3 \\ i(f_3 + g_1 - ig_2)/3 \\ (i(d_3 - h_1) + h_2)/3 \\ i(d_1 - id_2 + h_3)/3 \\ (f_3 + g_1 - ig_2)/3 \\ (-f_1 - if_2 + g_3)/3 \\ (d_1 - id_2 + h_3)/3 \\ (d_3 - h_1 - ih_2)/3 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \\ S_7 \\ S_8 \\ -iS_5 \\ iS_6 \\ -iS_7 \\ iS_8 \\ S_6 \\ -S_5 \\ S_8 \\ -S_7 \end{vmatrix} \quad (10)$$

$$\Psi_- = \frac{1}{6} \begin{vmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ -d_3 + 2f_1 - if_2 + g_3 - 2h_1 + ih_2 \\ -2d_1 - id_2 - f_3 + 2g_1 + ig_2 + h_3 \\ d_3 - 2f_1 + if_2 - g_3 + 2h_1 - ih_2 \\ 2d_1 + id_2 + f_3 - 2g_1 - ig_2 - h_3 \\ i(d_3 + f_1 - 2if_2 - g_3 - h_1 + 2ih_2) \\ i(d_1 + 2id_2 - f_3 - g_1 - 2ig_2 + h_3) \\ -i(d_3 + f_1 - 2if_2 - g_3 - h_1 + 2ih_2) \\ -i(d_1 + 2id_2 - f_3 - g_1 - 2ig_2 + h_3) \\ d_1 - id_2 + 2f_3 - g_1 + ig_2 - 2h_3 \\ -2d_3 + f_1 + if_2 + 2g_3 - h_1 - ih_2 \\ -d_1 + id_2 - 2f_3 + g_1 - ig_2 + 2h_3 \\ 2d_3 - f_1 - if_2 - 2g_3 + h_1 + ih_2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ P_1 \\ P_2 \\ -P_1 \\ -P_2 \\ P_3 \\ P_4 \\ -P_3 \\ -P_4 \\ P_5 \\ P_6 \\ -P_5 \\ -P_6 \end{vmatrix}. \quad (11)$$

$$\Psi_+ = \frac{1}{6} \begin{vmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ d_3 + 2f_1 - if_2 + g_3 + 2h_1 - ih_2 \\ 2d_1 + id_2 - f_3 + 2g_1 + ig_2 - h_3 \\ d_3 + 2f_1 - if_2 + g_3 + 2h_1 - ih_2 \\ 2d_1 + id_2 - f_3 + 2g_1 + ig_2 - h_3 \\ -i(d_3 - f_1 + 2if_2 + g_3 - h_1 + 2ih_2) \\ -i(d_1 + 2id_2 + f_3 + g_1 + 2ig_2 + h_3) \\ -i(d_3 - f_1 + 2if_2 + g_3 - h_1 + 2ih_2) \\ -i(d_1 + 2id_2 + f_3 + g_1 + 2ig_2 + h_3) \\ -d_1 + id_2 + 2f_3 - g_1 + ig_2 + 2h_3 \\ 2d_3 + f_1 + if_2 + 2g_3 + h_1 + ih_2 \\ -d_1 + id_2 + 2f_3 - g_1 + ig_2 + 2h_3 \\ 2d_3 + f_1 + if_2 + 2g_3 + h_1 + ih_2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ L_1 \\ L_2 \\ L_1 \\ L_2 \\ L_3 \\ L_4 \\ L_3 \\ L_4 \\ L_5 \\ L_6 \\ L_5 \\ L_6 \end{vmatrix}. \quad (12)$$

При переходе к нерелятивистскому приближению компоненту Ψ_+ рассматриваем как «большую», а Ψ_- и Ψ_0 — как «малые»: $P_i \ll L_i, S_i \ll L_i$. В общей сложности имеем 20 переменных.

$$\Psi_+ : \{L_1, \dots, L_6\}; \quad \Psi_0 : \{S_1, \dots, S_8\}, \quad \Psi_- : \{P_1, \dots, P_6\}. \quad (13)$$

Между большими и малыми компонентами существуют соотношения (ограничения), которые позволяют выразить часть переменных через другие:

$$iL_3 = L_6 - L_1, \quad iL_4 = L_5 + L_2, \quad (14)$$

$$P_1 + iP_3 - P_6 = 0, \quad P_2 - iP_4 + P_5 = 0. \quad (15)$$

Введя новые обозначения $y_1, \dots, y_{12}$,

$$S_5 + P_1 = y_1, \quad S_6 + P_2 = y_2, \quad S_7 - P_1 = y_3, \quad S_8 - P_2 = y_4, \quad (16)$$

$$iS_5 + P_3 = y_5, \quad iS_6 + P_4 = y_6, \quad iS_7 - P_3 = y_7, \quad iS_8 - P_4 = y_8, \quad (17)$$

$$S_6 + P_5 = y_9, \quad -S_5 + P_6 = y_{10}, \quad S_8 - P_5 = y_{11}, \quad -S_7 - P_6 = y_{12}, \quad (18)$$

четыре независимые переменные S_5, S_6, S_7, S_8 могут быть выражены через 12 вспомогательных y -переменных. Это обеспечивает возможность построения замкнутой системы для независимых больших компонент.

4. Нерелятивистское приближение

Нерелятивистское приближение возможно только в моделях пространства-времени со следующей структурой:

$$dS^2 = (dx^0)^2 + g_{ij}(x) dx^i dx^j, \quad e_{(a)\alpha}(x) = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e_{(i)k}(x) \end{vmatrix}. \quad (19)$$

В этих моделях ненулевыми оказываются лишь четыре связи:

$$\Sigma_0 = \frac{1}{2} J^{ik} e_{(i)}^m (\nabla_0 e_{(k)m}), \quad \Sigma_l = \frac{1}{2} J^{ik} e_{(i)}^m (\nabla_l e_{(k)m}), \quad (20)$$

а вклад трёх генераторов J^{01}, J^{02}, J^{03} отсутствует.

Базовое матричное уравнение в нерелятивистской метрике для частицы со спином 3/2 имеет следующий вид:

$$(Y^0 \bar{D}_0 + Y^1 \bar{D}_1 + Y^2 \bar{D}_2 + Y^3 \bar{D}_3 + iM) \Psi = 0, \quad (21)$$

где

$$\bar{D}_0 = (\partial_0 + ieA_0) + (\sigma^{23} \otimes I + I \otimes j^{23}) \gamma_{[23]0} + \quad (22)$$

$$(\sigma^{31} \otimes I + I \otimes j^{31}) \gamma_{[31]0} + (\sigma^{12} \otimes I + I \otimes j^{12}) \gamma_{[12]0},$$

$$\bar{D}_1 = e_{(1)}^k (\partial_k + ieA_k) + (\sigma^{23} \otimes I + I \otimes j^{23}) \gamma_{[23]1} + \quad (23)$$

$$(\sigma^{31} \otimes I + I \otimes j^{31}) \gamma_{[31]1} + (\sigma^{12} \otimes I + I \otimes j^{12}) \gamma_{[12]1},$$

$$\bar{D}_2 = e_{(2)}^k (\partial_k + ieA_k) + (\sigma^{23} \otimes I + I \otimes j^{23}) \gamma_{[23]2} + \quad (24)$$

$$(\sigma^{31} \otimes I + I \otimes j^{31}) \gamma_{[31]2} + (\sigma^{12} \otimes I + I \otimes j^{12}) \gamma_{[12]2},$$

$$\begin{aligned}\bar{D}_3 = & (\partial_k + ieA_k) + (\sigma^{23} \otimes I + I \otimes j^{23})\gamma_{[23]3} + \\ & (\sigma^{31} \otimes I + I \otimes j^{31})\gamma_{[31]3} + (\sigma^{12} \otimes I + I \otimes j^{12})\gamma_{[12]3}.\end{aligned}\quad (25)$$

В этом уравнении можно выделить слагаемые, различающиеся по своему физическому смыслу: одни отвечают за динамику в электромагнитном поле, другие — за геометрические эффекты, связанные с коэффициентами Риччи. Для 12 коэффициентов Риччи, необходимых в дальнейших выводах, удобно ввести следующие специальные обозначения:

$$\begin{aligned}G_{10} &= \gamma_{230}, \quad G_{20} = \gamma_{310}, \quad G_{30} = \gamma_{120}, \\ G_{11} &= \gamma_{231}, \quad G_{21} = \gamma_{311}, \quad G_{31} = \gamma_{121}, \\ G_{12} &= \gamma_{232}, \quad G_{22} = \gamma_{312}, \quad G_{32} = \gamma_{122}, \\ G_{13} &= \gamma_{233}, \quad G_{23} = \gamma_{313}, \quad G_{33} = \gamma_{123}.\end{aligned}\quad (26)$$

В основном уравнении (21) можно выделить две части:

$$(Y^0 D_0 + Y^1 D_1 + Y^2 D_2 + Y^3 D_3 + iM)\Psi + (Q^0 \Psi + Q^1 \Psi + Q^2 \Psi + Q^3 \Psi) = 0, \quad (27)$$

где

$$D_0 = (\partial_0 + ieA_0), \quad D_1 = e_{(1)}^k (\partial_k + ieA_k), \quad D_2 = e_{(2)}^k (\partial_k + ieA_k), \quad \bar{D}_3 = (\partial_k + ieA_k), \quad (28)$$

$$Q^0 \Psi = Y^0 [(\sigma^{23} \Psi + \Psi \tilde{j}^{23})G_{10} + (\sigma^{31} \Psi + \Psi \tilde{j}^{31})G_{20} + (\sigma^{12} \Psi + \Psi \tilde{j}^{12})G_{30}], \quad (29)$$

$$Q^1 \Psi = Y^1 [(\sigma^{23} \Psi + \Psi \tilde{j}^{23})G_{11} + (\sigma^{31} \Psi + \Psi \tilde{j}^{31})G_{21} + (\sigma^{12} \Psi + \Psi \tilde{j}^{12})G_{31}], \quad (30)$$

$$Q^2 \Psi = Y^2 [(\sigma^{23} \Psi + \Psi \tilde{j}^{23})G_{12} + (\sigma^{31} \Psi + \Psi \tilde{j}^{31})G_{22} + (\sigma^{12} \Psi + \Psi \tilde{j}^{12})G_{32}], \quad (31)$$

$$Q^3 \Psi = Y^3 [(\sigma^{23} \Psi + \Psi \tilde{j}^{23})G_{13} + (\sigma^{31} \Psi + \Psi \tilde{j}^{31})G_{23} + (\sigma^{12} \Psi + \Psi \tilde{j}^{12})G_{33}]. \quad (32)$$

После проведения необходимых преобразований и разделения всех компонент на большие и малые получается 16 достаточно громоздких уравнений, которые здесь не воспроизводятся.

Известно, что при выполнении нерелятивистского приближения вовлеченным величинам приписываются следующие порядки малости:

$$L_{..} \sim 1, \quad S_{..}, \quad y_{..} \sim x, \quad \frac{D_j}{M} \sim x, \quad \frac{G_{ij}}{M} \sim x, \quad \frac{D_0}{M} \sim x^2, \quad \frac{G_{j0}}{M} \sim x^2. \quad (33)$$

В дальнейшем нам понадобятся только уравнения порядков x и x^2 . С учётом этого система разделяется на уравнения указанных порядков.

Уравнения порядка x позволяют выразить малые компоненты через производные D_0 и D_j , действующие на большие компоненты L_1, L_2, L_5, L_6 , а также через коэффициенты Риччи. Подставляя эти малые компоненты в уравнения порядка x^2 , получаем шесть уравнений для четырёх независимых больших переменных L_1, L_2, L_5, L_6 . Эти уравнения содержат члены вида $2MD_0 L_A$, где $A = 1, 2, 5, 6$. Можно показать, что лишь четыре из этих уравнений являются независимыми. В дальнейшем мы будем работать именно с этим сокращённым набором. Так как уравнения остаются достаточно громоздкими, мы временно исключаем все члены, содержащие коэффициенты вращения Риччи, что фактически соответствует возвращению к случаю декартовых координат в пространстве Минковского.

Далее преобразуем эту систему из четырёх уравнений к новому набору переменных:

$$\Psi_1 = L_1 + L_6, \quad \Psi_2 = L_2 - L_5, \quad \Psi_3 = 2L_1 - L_6, \quad \Psi_4 = 2L_2 + L_5. \quad (34)$$

При следующих обозначениях:

$$D_2 D_3 - D_3 D_2 = D_{23}, \quad D_3 D_1 - D_1 D_3 = D_{31}, \quad D_1 D_2 - D_2 D_1 = D_{12}, \quad (35)$$

$$\Delta = (D_1 D_1 + D_2 D_2 + D_3 D_3), \quad D_0 = \partial_0 + ieA_0, \quad D_j = e_{(j)}^k (\partial_k + ieA_k), \quad (36)$$

они имеют вид:

$$MiD_0 \Psi_1 + \frac{1}{2} \Delta \Psi_1 - i \frac{1}{6} D_{12} \Psi_1 + \frac{1}{2} D_{31} \Psi_2 - \frac{i}{6} D_{23} \Psi_2 + \frac{i}{3} D_{12} \Psi_3 + \frac{i}{3} D_{23} \Psi_4 + \dots = 0, \quad (37)$$

$$MiD_0 \Psi_2 + \frac{1}{2} \Delta \Psi_2 + \frac{i}{6} D_{12} \Psi_2 - \frac{1}{2} D_{31} \Psi_1 - \frac{i}{6} D_{23} \Psi_1 + \frac{i}{3} D_{23} \Psi_3 - \frac{i}{3} D_{12} \Psi_4 + \dots = 0, \quad (38)$$

$$MiD_0 \Psi_3 + \frac{1}{2} \Delta \Psi_3 + \frac{i}{2} D_{12} \Psi_3 + \frac{1}{3} D_{31} \Psi_2 + \frac{i}{3} D_{23} \Psi_2 - \frac{1}{6} D_{31} \Psi_4 - \frac{i}{6} D_{23} \Psi_4 + \dots = 0, \quad (39)$$

$$MiD_0 \Psi_4 + \frac{1}{2} \Delta \Psi_4 - \frac{i}{2} D_{12} \Psi_4 - \frac{1}{3} D_{31} \Psi_1 + \frac{i}{3} D_{23} \Psi_1 + \frac{1}{6} D_{31} \Psi_3 - \frac{i}{6} D_{23} \Psi_3 + \dots = 0, \quad (40)$$

где многоточие обозначает опущенные слагаемые. Эта система может быть записана в компактной матричной форме:

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \\ \Psi_3 \\ \Psi_4 \end{pmatrix}, \quad iMD_0 \Psi + \frac{1}{2} \Delta \Psi + (S_1 D_{23} + S_2 D_{31} + S_3 D_{12}) \Psi = 0, \quad (41)$$

$$S_1 = \begin{pmatrix} 0 & \frac{i}{2} & 0 & -i \\ \frac{i}{2} & 0 & -i & 0 \\ 0 & -i & 0 & \frac{i}{2} \\ -i & 0 & \frac{i}{2} & 0 \end{pmatrix}, \quad S_2 = \begin{pmatrix} 0 & -\frac{3}{2} & 0 & 0 \\ \frac{3}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & \frac{1}{2} \\ 1 & 0 & -\frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix}, \quad S_3 = \begin{pmatrix} \frac{i}{2} & 0 & -i & 0 \\ 0 & -\frac{i}{2} & 0 & i \\ 0 & 0 & -\frac{3i}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{3i}{2} \end{pmatrix}, \quad (42)$$

Эти матрицы удовлетворяют стандартным коммутаторным соотношениям. $S_i S_j - S_j S_i = \epsilon_{i,j,k} S_k$. С помощью подходящего линейного преобразования вводятся новые спинные матрицы

$$\bar{S}_1 = \begin{pmatrix} 0 & -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ -\frac{3}{2} & 0 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & -\frac{3}{2} \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix}, \quad \bar{S}_2 = \begin{pmatrix} 0 & -\frac{i}{2} & 0 & 0 \\ \frac{3i}{2} & 0 & -i & 0 \\ 0 & i & 0 & -\frac{3i}{2} \\ 0 & 0 & \frac{i}{2} & 0 \end{pmatrix}, \quad \bar{S}_3 = \begin{pmatrix} -\frac{3}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{3}{2} \end{pmatrix}. \quad (43)$$

Если теперь провести аналогичные вычисления, но сохранив все члены, содержащие коэффициенты Риччи, система принимает более сложный вид. Её также можно записать в матричной форме.

$$\begin{aligned} & 2M(D_0 + A_0)\Psi + (S_1 D_{23} + S_2 D_{31} + S_3 D_{12})\Psi + \\ & (D_1 A_1)\Psi + (A_1 + B_1)D_1\Psi + (D_2 A_2)\Psi + (A_2 + B_2)D_2\Psi + \\ & (D_3 A_3)\Psi + (A_3 + B_3)D_3\Psi + \Delta\Psi = 0. \end{aligned} \quad (44)$$

Матрицы A_0, A_1, A_2, A_3 и B_1, B_2, B_3 линейно зависят от девяти коэффициентов Риччи; матрица Δ зависит от произведений коэффициентов Риччи $G_{..} \times G_{..}$.

Оказывается, что все эти матрицы могут быть разложены в линейные комбинации девяти независимых базисных элементов (спиновых матриц и их произведений):

$$\begin{aligned} S_1 &= t_1, \quad S_2 = t_2, \quad S_3 = t_3, \\ S_1^2 &= t_4, \quad S_2^2 = t_5, \quad S_3^2 = t_6, \\ S_2 S_3 &= t_7, \quad S_3 S_1 = t_8, \quad S_1 S_2 = t_9, \end{aligned} \quad (45)$$

и аналогичные разложения выполняются также для матриц A_0 и Δ .

Таким образом, в нерелятивистском гамильтониане возникают дополнительные геометрические члены, которые зависят от коэффициентов вращения Риччи G_{ab} , скаляра Риччи $R(x)$ и тетрадных компонент тензора Риччи:

$$R_{\alpha\beta}(x) \Rightarrow R_{ab}(x) = e_{(a)}^\alpha e_{(b)}^\beta R_{\alpha\beta}(x). \quad (46)$$

5. Пример: частица в электрическом и магнитном полях

Используя цилиндрические координаты $x^\alpha = (t, r, \phi, z)$, рассмотрим случай однородных электрического и магнитного полей:

$$dS^2 = dt^2 - dr^2 - r^2 d\phi^2 - dz^2, \quad e_{(a)}^\alpha = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/r & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}, \quad (47)$$

$$0 \Rightarrow t, \quad 1 \Rightarrow r, \quad 2 \Rightarrow \phi, \quad 3 \Rightarrow z, \quad \gamma_{122} = \frac{1}{r}, \quad (48)$$

$$D_0 = \partial_t + ieA_0, \quad D_1 = \partial_r + ieA_r, \quad D_2 = \frac{1}{r}(\partial_\phi + ieA_\phi), \quad D_3 = \partial_z + ieA_z, \quad \gamma_{122} = \frac{1}{r}, \quad (49)$$

Обратимся к ситуации, когда магнитное и электрическое поля действуют вдоль оси z .

$$D_0 = \partial_t + ieEz, \quad D_1 = \partial_r, \quad D_2 = \frac{1}{r} \left(\partial_\phi + ie \frac{Br^2}{2} \right), \quad D_3 = \partial_z, \quad (50)$$

$$A_0 = 0, \quad \Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \left(\frac{1}{r} \partial_\phi + \frac{ieB}{2} r \right)^2 + \frac{\partial^2}{\partial z^2}, \quad (51)$$

$$D_{23} = 0, \quad D_{31} = 0, \quad D_{12} = -\frac{1}{r^2} \left(\partial_\phi - ie \frac{Br^2}{2} \right), \quad (52)$$

В этом случае основное уравнение типа Паули принимает вид:

$$\begin{aligned} i(\partial_t + ieEz)\bar{\Psi} = & -\frac{1}{2M} \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \left(\frac{1}{r} \partial_\phi + \frac{ieB}{2} r \right)^2 + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \bar{\Psi} + \frac{i}{3M} \frac{1}{r^2} \left(\partial_\phi - ie \frac{Br^2}{2} \right) \bar{S}_3 \bar{\Psi} - \\ & \frac{i}{2M} \left[(\partial_r \bar{A}_1) + (\bar{A}_1 + \bar{B}_1) \partial_r + (\bar{A}_2 + \bar{B}_2) \frac{1}{r} \left(\partial_\phi + ie \frac{Br^2}{2} \right) + (\bar{A}_3 + \bar{B}_3) \partial_z + \bar{\Sigma} \right] \bar{\Psi} = 0. \end{aligned} \quad (53)$$

При этом участвующие матрицы имеют следующий вид:

$$(\partial_r \bar{A}_1) = \frac{i}{r^2} \begin{vmatrix} 9 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 9 \end{vmatrix}, \quad \bar{A}_1 + \bar{B}_1 = -\frac{6i}{r} I, \quad \bar{A}_2 + \bar{B}_2 = -\frac{8}{r} \begin{vmatrix} -3/2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3/2 \end{vmatrix}, \quad (54)$$

$$\bar{A}_3 + \bar{B}_3 = 0, \quad \bar{\Sigma} = \frac{3i}{r^2} \begin{vmatrix} 9 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 9 \end{vmatrix}, \quad \bar{S}_3 = \begin{vmatrix} -3/2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3/2 \end{vmatrix}. \quad (55)$$

Эта структура показывает, что в цилиндрическом базисе нерелятивистское уравнение распадается на четыре несвязанных уравнения одинакового вида. Соответственно, гамильтониан принимает особо простой вид.

6. Заключение

Цель настоящей работы заключалась в разработке процедуры выполнения нерелятивистского приближения в рамках 39-компонентной теории первого порядка для частицы со спином 3/2 в искривлённом пространстве-времени при наличии внешних электромагнитных полей.

Для разделения больших и малых компонент полной волновой функции были использованы три проективных оператора, построенные на основе минимального многочлена четвёртой степени для матрицы $\Gamma_{16 \times 16}^0$. Соответствующие большие и малые компоненты получены в явном виде, среди них выделены независимые переменные; в частности, среди больших компонент независимыми оказываются только четыре.

Следуя стандартной процедуре, выведена нерелятивистская система уравнений для четырёхкомпонентной волновой функции. Полученный гамильтониан зависит от электромагнитного поля, а дополнительные геометрические члены определяются коэффициентами вращения Риччи; эти члены выражаются через скаляр Риччи R и тензор Риччи R_{ab} в тетрадной форме. Отдельно выделен член, описывающий взаимодействие магнитного момента частицы со спином 3/2 с внешним магнитным полем; этот дополнительный член построен с использованием спинных матриц S_i и компонент вектора магнитного поля $\mathbf{B}$.

Данное исследование поддержано Комитетом по Науке Армении (грант Nos. 21AG-1C064 и 23AA-1C030).

Авторы не имеют конфликт интересов.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. **W. Pauli, M. Fierz.** Helvetica Physica Acta, **12**, 297 (1939).
2. **M. Fierz, W. Pauli.** Proc. Roy. Soc. London A, **173**, 211 (1939).
3. **W. Rarita, J. Schwinger.** Phys. Rev., **60**, 61 (1941).
4. **V.L. Ginzburg.** Journal of Experimental and Theoretical Physics, **12**, 425 (1942) [in Russian].
5. **I.M. Gelfand, A.M. Yaglom.** Journal of Experimental and Theoretical Physics, **18**, 703 (1948) [in Russian].
6. **E.S. Fradkin.** Journal of Experimental and Theoretical Physics, **20**, 27 (1950) [in Russian].
7. **F.I. Fedorov.** Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR, **82**, 37 (1952) [in Russian].
8. **V. Ya. Feinberg.** Proceedings of the Lebedev Physics Institute of the Academy of Sciences of the USSR, **6**, 269 (1955) [in Russian].
9. **K. Johnson, E.C.G. Sudarshan.** Ann. Phys. (N.Y.), **13**, 121 (1961).
10. **C.R. Hagen, L.P.S. Singh.** Phys. Rev. D, **26**, 393 (1982).
11. **V.V. Kisel, et al.,** Elementary particles with internal structure in external fields. I. General theory, II. Physical problems. Nova Science Publishers, New York (2018).
12. **A.V. Ivashkevich, V.V. Kisel, V.M. Red'kov, A.M. Ishkhanyan.** Nonlinear Phenomena in Complex Systems, **26**, 257 (2023).
13. **A.V. Ivashkevich, E.M. Ovsiyuk, V.V. Kisel, V.M. Red'kov.** Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus, **63**, 282 (2019) [in Russian].
14. **A.V. Ivashkevich, E.M. Ovsiyuk, V.V. Kisel, V.M. Red'kov.** Nonlinear Phenomena in Complex Systems, **27**, 341 (2024).
15. **A.V. Ivashkevich, V.M. Red'kov, A.M. Ishkhanyan.** Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus, **68**, 18 (2024).
16. **A.V. Bury, A.V. Ivashkevich.** Vestnik of Brest University. Ser. 4. Physics and Mathematics, **1**, 22 (2024).
17. **A.V. Ivashkevich, V.M. Red'kov, A.M. Ishkhanyan.** Physics of Particles and Nuclei, **56**, 1 (2025).
18. **F.I. Fedorov.** Proceedings of Belorussian State University. Ser. phys.-math., **12**, 156 (1951) [in Russian].
19. **T. Regge.** Nuovo Cimento, **5**, 325–326 (1957).

NONRELATIVISTIC APPROXIMATION FOR A SPIN-3/2 PARTICLE IN COMBINED ELECTROMAGNETIC AND GRAVITATIONAL FIELDS

A.V. IVASHKEVICH, V.M. RED'KOV, M.K. MARGARYAN, A.M. ISHKHANYAN

This paper investigates the nonrelativistic approximation in the first-order 39-component theory for a spin-3/2 particle in curved spacetime under external electromagnetic fields. Starting from the generally covariant matrix equations, generalized via the Weyl-Fock-Ivanenko tetrad method, we employ explicit forms of the four main Γ^a matrices of dimension 16×16 within the corresponding first-order system. The analysis is carried out for spacetime metrics that permit the existence of nonrelativistic equations.

To separate the large and small components of the complete wave function, three projective operators are constructed from the fourth-order minimal polynomial of the 16×16 Γ^0 matrix. The explicit forms of these components are obtained, and the set of independent variables is identified; in particular, only four large components are independent.

Following the standard procedure, we derive the nonrelativistic system of equations for a 4-component wave function. The resulting Hamiltonian includes contributions from the electromagnetic field and additional geometric terms expressed through the Ricci rotation coefficients, Ricci scalar R and Ricci tensor R_{ab} . We also isolate the term describing the interaction between the magnetic moment of the spin-3/2 particle and the external magnetic field. This interaction term is expressed via the spin matrices S_i and the components of the magnetic field vector $\mathbf{B}$.

OBLIQ: A NOVEL PROTOCOL FOR OBLIVIOUS TRANSFER

M.K. Srivastava^{1*}, P.K. Singh¹, S.K. Singh²

¹Department of Computer Science and Engineering, Madan Mohan Malviya University
of Technology, Gorakhpur, Uttar Pradesh, India, 273010

²Department of Computer Science and Engineering, IIT(BHU), Varanasi,
Uttar Pradesh, India, 221005

*e-mail: mksgkp@gmail.com

(Поступила в редакцию 2 сентября 2025 г.)

Oblivious transfer is a type of message transfer in which a sender transmits one out of many potential pieces of information to the receiver, but she has no knowledge about the actual piece of information being received by the receiver. Oblivious transfer is a deceptively simple scheme that has many possible applications such as secure multiparty computation, private set intersection, federated learning, zero-knowledge proofs, accessing sensitive data etc. Security of most classical oblivious transfer protocols is based upon the unproven assumptions about the computational complexity of certain number theoretic problems such as integer factorization. So, existing classical protocols for oblivious transfer are only computationally secure and not unconditionally secure. Although many quantum oblivious protocols have been proposed lately, they are not simple and easy to implement. In the present work we propose a quantum oblivious transfer protocol that is efficient, simple and easily implementable with the existing quantum technology.

ЛИТЕРАТУРА

1. Agarwal, A., Bartusek, J., Khurana, D., and Kumar, N., *Adv. Cryptol. – EUROCRYPT*, 2023, vol. 14004, p. 363.
2. Damgård, I.B., Fehr, S., Salvail, L., and Schaffner, C., *SIAM J. Comput.*, 2008, vol. 37 no. 6, p. 1865.
3. Erven, C., Ng, N., Gigov, N., Laflamme, R., Wehner, S., and Weihs, G., *Nat. Commun.*, 2014, vol. 5, p. 3418.
4. Lupo, C., Peat, J.T., Andersson, E., and Kok, P., *Phys. Rev. Res.* 2023, vol. 5 no. 3, p. 033163.
5. Bernstein D.J. and Lange, T., *Nature* 2017, vol. 549 no. 7671, p. 188.
6. Lo, H.-K., *Phys. Rev. A*, 1997, vol. 56 no. 2 p. 1154.
7. Mayers, D., *Phys. Rev. Lett.*, 1997, vol. 78 no. 17, p. 3414.
8. He, G.-P., and Wang, Z.-D., *Phys. Rev. A*, 2006, vol. 73, p. 012331.
9. He, G.-P. and Wang, Z.-D., *Phys. Rev. A*, 2006, vol. 73, p. 044304.
10. Sarkar, S., Srivastava, V., Mohanty, T., Debnath, S.K., and Mesnager, S., *Clust. Comput.*, 2024, vol. 27, no. 10, p. 14037.
11. Yang, Y.-G., Sun, S.-J., Xu, P., and Tian, J., *Quantum Inf. Process.*, 2014, vol. 13, no. 3, p. 805.
12. Gao, F., Liu, B., Wen, Q.-Y., and Chen, H., *Opt. Express*, 2012, vol. 20, no. 16, p. 17411.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА В ПАРАХ АТОМОВ КАЛИЯ

А.Д. САРГСЯН*, Д.Г. САРКИСЯН

Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

*e-mail: sarmeno@mail.ru

(Поступила в редакцию 14 июля 2025 г.)

Экспериментально исследован эффект Ван-дер-Ваальса (VW) в атомарных парах ^{39}K с использованием наноячейки, изготовленной из технического сапфира. При расстояниях атома от поверхности сапфира менее 100 нм происходит сильное уширение атомных переходов и их частотные сдвиги в низкочастотную область спектра. В качестве суб-доплеровского метода был применен метод селективного отражения (SR) лазерного излучения от границы «сапфировое окно–атомные пары», что позволило измерить коэффициент VW взаимодействия C_3 для атома калия. Показано, что изменение толщины наноячейки от 100 до 50 нм приводит к уменьшению C_3 , вычисленного из «красного» VW смещения, т.е. экспериментально зарегистрировано так называемое «замедление» эффекта VW, которое предсказывалось в теоретических работах. Полученные результаты важны при разработке миниатюрных субмикронных устройств, содержащих пары атомов.

1. Введение

Известно, что в субмикронных ячейках (которые содержат атомарные пары) уменьшается нежелательное влияние процесса оптической накачки на эффективность оптических процессов [1]. Это происходит из-за частых столкновений атомов с поверхностью ячейки, ведущих к релаксации атомов на нижний исходный уровень. Заметим, однако, что с уменьшением размеров ячейки среднее расстояние между атомами и поверхностью (окнами) ячейки также уменьшается. Поэтому, важно исследовать влияние близко расположенной диэлектрической поверхности на спектроскопические характеристики атомов. Первые такие исследования были основаны на анализе формы линии селективного отражения (SR) лазерного излучения от границы «внутренняя поверхность стеклянного окна ячейки–атомарные пары металла» [2–9]. Определяющий вклад в форму линии SR вносят атомы, находящиеся на расстояниях $L < \lambda/2\pi$ от окна ячейки, где λ — длина волны резонансного перехода в атоме. Как правило, $L \sim 100$ нм, однако, такая относительно большая величина L из-за малости Ван-дер-Ваальсового (VW) взаимодействия атомов с поверхностью окна ячейки приводит к малым, в несколько МГц, «красным» сдвигам частоты перехода, которые трудно количественно определить в зашумленном спектре SR. Заметим, что VW взаимодействие также называется взаимодействием Казимира–Полдера в незапаздывающем режиме [10, 11].

Разработанные в Институте физических исследований НАН Армении оптические наноячейки, заполненные парами щелочных металлов, оказались очень удобными для исследования VW взаимодействия атомов с поверхностью, поскольку в этом случае расстояние атома от поверхности ячейки (то есть окон наноячейки) может составлять десятки нанометров. В работах [12–15] эффект VW был исследован в наноячейках, содержащих атомарные пары щелочных металлов, и были измерены коэффициенты взаимодействия C_3 .

В настоящей работе впервые приведены результаты исследования VW взаимодействия атомов ^{39}K с диэлектрической поверхностью линии D_1 с использованием метода SR. Использовалась изготовленная высокотемпературная отпаянная наноячейка с клиновидным зазором между внутренними поверхностями окон, которая содержала атомарные пары калия. В работе также зарегистрировано «замедление» эффекта VW в парах атомов калия, которое ранее было зарегистрировано как в парах атомов рубидия, так и цезия [15].

2. Эксперимент

На рис.1 приведена схема экспериментальной установки. Использовался ECDL лазер с внешним резонатором (выпускаемый под товарной маркой VitaWave [16]), с длиной волны $\lambda = 770$ нм и шириной линии 1 МГц. Ячейка, заполненная природным калием 93.3% ^{39}K и 6.7% ^{41}K и имеющая клиновидный зазор, схематически показана на вставке А рис.1. Расстояние L зазора между внутренними поверхностями наноячейки варьируется в интервале 40–2000 нм (толщина зазора изменяется по вертикали). Наноячейка помещается внутрь двухсекционного нагревателя, который обеспечивает независимый нагрев окон и отростка, где находится металлический К. Плотность атомов К определяется температурой T отростка. При вертикальном перемещении наноячейки лазерное излучение проходит через разную толщину зазора с парами атомов К. Толщина зазора определялась по методике, приведенной в работе [1]. Детали конструкции наноячейки приведены в работе [13]. Излучение лазера направлялось перпендикулярно окнам наноячейки и измерялось отражение лазерного излучения от границы «сапфировое окно–атомные пары» при сканировании частоты лазера вблизи линии D_1 атомов калия. Диаметр пучка составлял 1 мм, мощность излучения 0.3 мВт. Оптическое излучение регистрировалось фотодиодом ФД-24К, сигнал с которого усиливался и подавался на четырехканальный осциллограф Tektronix TDS2014В. Для формирования частотного репера часть лазерного излучения направлялась на узел I с целью формирования реперного спектра на основе техники насыщенного поглощения [17].

3. Результаты

Большое доплеровское уширение атомных переходов ^{39}K при $T = 185^\circ\text{C}$ превышает 900 МГц, поэтому переходы $1,2 \rightarrow 1', 2'$, показанные на диаграмме во вставке В рис.1, спектрально не разрешаются и <<перекрываются>> доплеровским уширением в ячейках сантиметровой длины. На рис.2 (кривая 1) показан спектр селективного отражения лазерного излучения от границы <<сапфировое окно–атомные пары>>. Толщина наноячейки $L = 100 \pm 5$ нм. Кривая 2 –

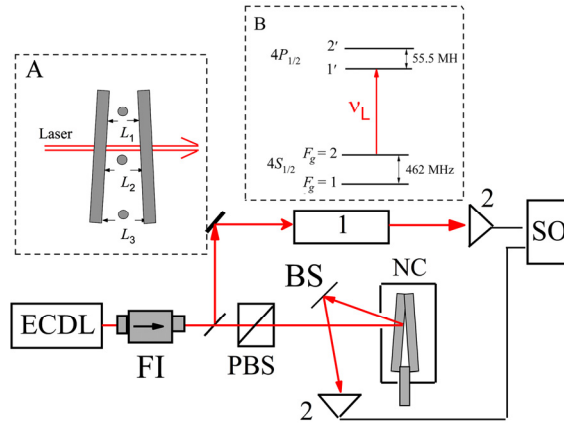


Рис.1. Схема экспериментальной установки: ECDL – диодный лазер, FI – фарадеевский изолятор, PBS – поляризационная призма, NC – наночейка с К внутри печи, 1 – узел для формирования реперного спектра, 2 – фотоприемники, SO – цифровой осциллограф, BS – делительная пластина. На вставке А схематически приведена наночейка, имеющая клиновидный зазор. На вставке В показана энергетическая структура линии D_1 атомов калия. Штрихами обозначены верхние уровни переходов.

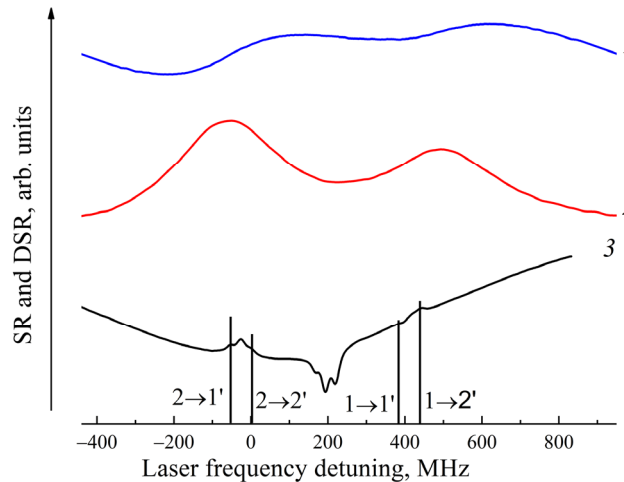


Рис.2. Наночейка с толщиной $L = 100 \pm 5$ нм: кривая 1 – спектр селективного отражения, кривая 2 – производная кривой 1, кривая 3 – реперный спектр в ячейке с К, полученный техникой насыщенного поглощения в сантиметровой ячейке [17].

производная кривой 1 (DSR – derivative of the SR). Кривая 3 – реперный спектр, полученный с помощью известной техники насыщенного поглощения, в ячейке с $L = 1$ см с калием [17]. Для измерения «красных» частотных сдвигов переходов $1, 2 \rightarrow 1', 2'$, которые возникают из-за влияния эффекта VW (на рис.3 кривая 3), приведен частотный репер-спектр насыщенного поглощения в сантиметровой ячейке [17]. Для измерения «красных» частотных сдвигов переходов $1, 2 \rightarrow 1', 2'$ на кривой 2 необходимо найти новые частотные положения этих

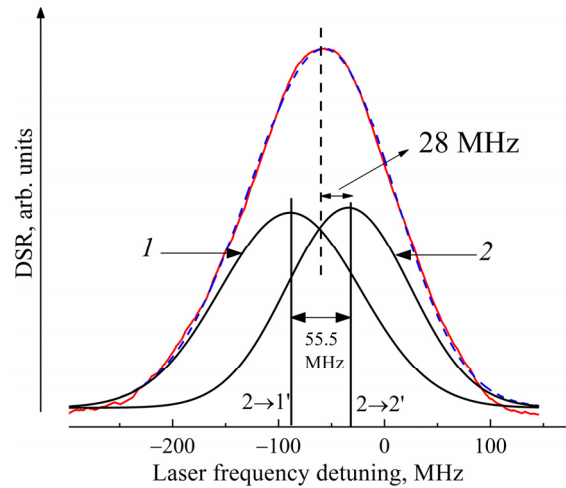


Рис.3. Низкочастотный фрагмент спектра 2 (из рис.2), содержащий атомные переходы $2 \rightarrow 1'$, $2 \rightarrow 2'$. Эти переходы имеют равные амплитуды, а частотный интервал 55.5 МГц значительно меньше спектральных ширин кривых 1 и 2. Спектр аппроксимировался гауссовыми кривыми. Кривые 1 и 2 – спектры DSR. Вертикальная линия между переходами указывает на положение максимума суммарной огибающей: переходы $2 \rightarrow 1', 2'$ находятся на частотном расстоянии ≈ 28 МГц от вертикали.

переходов. На рис.3 показано, как это осуществлено: выбран низкочастотный фрагмент спектра 2 (из рис.2) содержащий атомные переходы $2 \rightarrow 1'$, $2 \rightarrow 2'$.

Нетрудно увидеть, что низкочастотный фрагмент спектра 2 хорошо аппроксимируется двумя гауссовыми кривыми 1 и 2. Вертикальная пунктирная линия между переходами указывает на положение максимума суммарной огибающей, а каждый переход находится на частотном расстоянии $55.5/2 \approx 28$ МГц от вертикали. Следовательно, для правильного определения частотного сдвига необходимо из частотного сдвига, измеренного от репера и пикового резонанса, вычесть (по модулю) величину 28 МГц. Рис.5 в работе [13] наглядно поясняет физический механизм, приводящий к возникновению VW эффекта: исследуемый атом схематически изображен в виде мгновенного диполя (усредненное значения дипольного момента нулевое), и показано индуцированное этим диполем зеркальное отображение в диэлектрическом окне наноячейки. Следовательно, можно говорить, что атомы находятся в электрическом поле индуцированных диполей и испытывают постоянный штарковский сдвиг, который вызывает <<красный>> частотный сдвиг. В той же работе показано, что спектральная плотность в спектрах поглощения (то есть положение пика поглощения в спектре) всегда максимальна для атомов, находящихся вблизи центра наноячейки $z = L/2$ (z – расстояние атома от стенки – окна наноячейки). Из приведенной формулы (4) в работе [13] следует, что для центра наноячейки с $z = L/2$ полный красный частотный сдвиг, обусловленный одновременным влиянием обоих окон наноячейки составляет:

$$\Delta_{VW} = -16C_3/L^3, \quad (1)$$

где коэффициент C_3 определяет VW взаимодействие атома ^{39}K с поверхностью

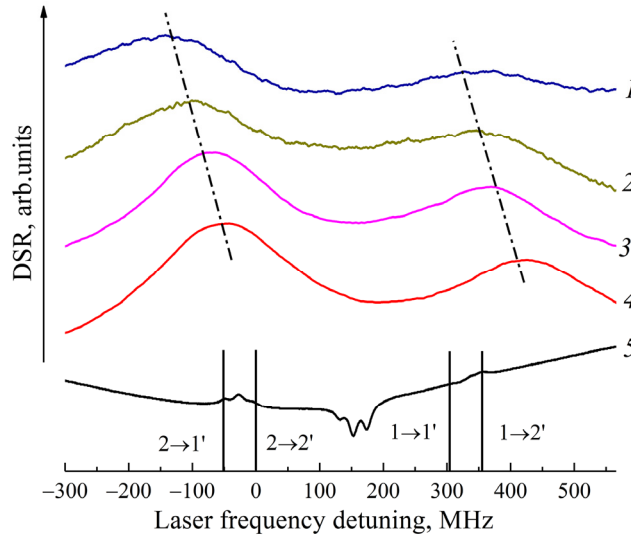


Рис.4. DSR-спектры при изменении толщины L : кривые 1–4 – 50 ± 5 , 62 ± 5 , 80 ± 5 , 100 ± 5 нм, соответственно; видно частотное «красное» смещение с уменьшением L , нижняя кривая 5 – реперный спектр калиевой ячейки с толщиной $L = 1$ см, полученный техникой насыщенного поглощения.

(отметим, что коэффициент C_3 — это разница между коэффициентами возбужденного C_3 и основного C_3 состояний). При температуре ячейки $T = 185^\circ\text{C}$ плотность атомов составляет $N_K \sim 7.7 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$. В этом случае величина $N_K/k^3 \approx 0.1 \ll 1$ (где k – волновой вектор), что означает, что диполь-дипольное взаимодействие между атомами ^{39}K не приводит к дополнительному частотному смещению [14]. Это важно для правильного определения величины $\Delta\nu_{\text{vw}}$ и, следовательно, коэффициента C_3 .

На рис.4 приведены DSR спектры при изменении толщины L наноячейки: кривые 1–4 – 50 ± 5 , 62 ± 5 , 80 ± 5 , 100 ± 5 нм, соответственно, при $T = 185^\circ\text{C}$. Отчетливо видно частотное «красное» смещение с уменьшением толщины L . Для каждой толщины L красный частотный сдвиг $\Delta\nu_{\text{vw}}$ определялся по методике, приведенной на рис.3. Погрешность в определении толщины L [1] составляла ± 5 нм, что приводит к погрешности определения величины коэффициента C_3 . На рис.5. приведена зависимость частотного «красного» сдвига от толщины наноячейки. Пунктирная кривая показывает зависимость $\sim 1/L^3$. Эти результаты хорошо согласуются с приведённой формулой (1).

В работах [19, 20] было исследовано так называемое <<замедление>> эффекта Ван-дер-Ваальса, который заключается в следующем: сигнал SR является разницей между потенциалом возбужденного и основного состояний. Потенциал возбужденного состояния не так сильно чувствует эффекты запаздывания ($-C_3/L^3$ является хорошим приближением), но основное состояние «чувствует» эффекты запаздывания. Фактически для основного состояния зависимость $-C_3/L^3$ при толщинах менее 50 нм демонстрирует другую зависимость, а именно $-C_4/L^4$. Таким образом, разница между двумя потенциалами на самом деле оказывается больше,

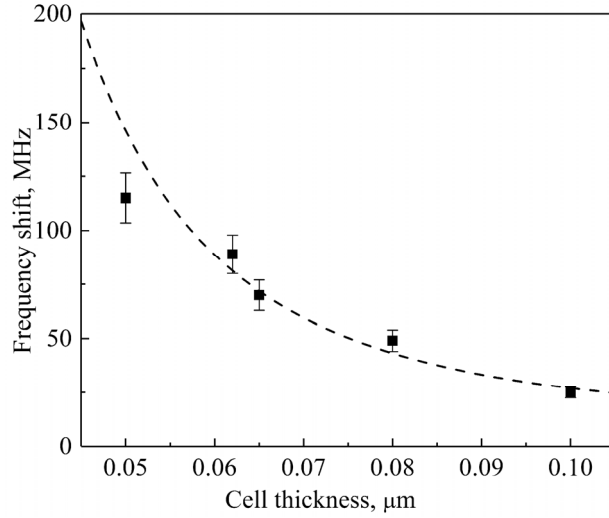


Рис.5. Зависимость частотного «красного сдвига» от толщины наноячейки. Прямоугольники – экспериментальные результаты. Ошибка измерения составила 5%. Пунктирная кривая показывает зависимость $\sim 1/L^3$ и приведена для сравнения.

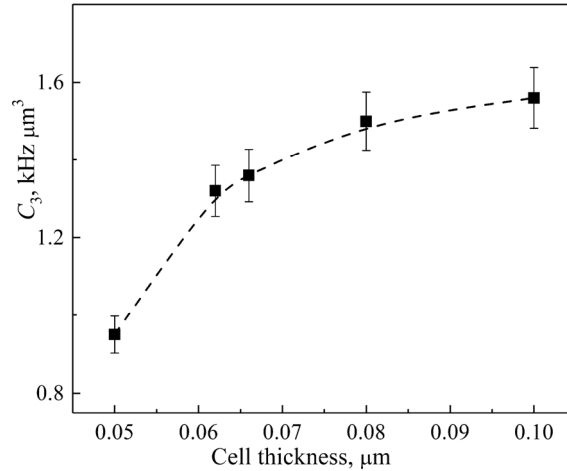


Рис.6. Экспериментальная зависимость коэффициента C_3 в зависимости от толщины L ячейки. Ошибка измерения составила 5%. Пунктирная линия приведена для удобства.

чем при простом применении приближения $-C_3/L^3$. Это приводит к тому, что коэффициент C_3 уменьшается при толщинах менее 100 нм. На рис.6. показана зависимость коэффициента C_3 от толщины ячейки. Видно, что наблюдается уменьшение коэффициента C_3 от L . Ранее эффект «замедления» был экспериментально зарегистрирован в парах атомов Rb и Cs в работе [15].

Заметим, что на сегодняшний день нет более доступных методов экспериментального определения величины C_3 , чем можно реализовать с помощью наноячейки. Величина C_3 для линии D_2 атомов ^{39}K , измеренная в работе [13],

составляет $C_3 = 1.9 \pm 0.3$ кГц мкм³, что примерно в 2 раза больше, как это предсказывалось в работе [21], для различия величин C_3 для D_1 и D_2 линий атома щелочного металла.

Стоит также заметить, что при толщинах наноячейки $L < 80$ нм с увеличением плотности N атомов, когда начинает выполняться соотношение $N/k^3 \geq 1$, регистрируется дополнительный красный $\Delta\nu_{LL}$ (называемый «Лоренц–Лоренц» частотный сдвиг) частотный сдвиг [15]. В этом случае сумарный красный частотный сдвиг состоит из двух слагаемых: $\Delta\nu_{VW} + \Delta\nu_{LL}$.

4. Заключение

Экспериментально исследован эффект Ван-дер-Ваальса в атомарных парах ^{39}K с применением метода селективного отражения лазерного излучения от границы поверхности окна наноячейки–атомные пары калия. При L менее 100 нм вследствие Ван-дер-Ваальсового взаимодействия происходит сильное уширение атомных переходов и сдвиг их частот в низкочастотную область спектра (красный сдвиг). В работе также было зарегистрировано «замедление» эффекта Ван-дер-Ваальса, которое ранее было зарегистрировано в парах атомов Rb и Cs [15]. Полученные результаты необходимо учитывать при разработке миниатюрных субмикронных устройств, содержащих пары атомов щелочных металлов [22].

Отметим, что интерес к применению наноячеек в лазерной спектроскопии растет, однако недавно разработанные стеклянные наноячейки [12, 23] не могут быть использованы, если необходимы высокие температуры, поскольку при температуре $T > 170\text{--}180^\circ\text{C}$ происходит сильное химическое взаимодействие горячих паров K со стеклом. В этом случае из стекла вытесняется кремний, который покрывает поверхности окон и внутреннюю поверхность ячейки, что приводит к почернению окон и поверхности стеклянной ячейки, в то время как химическое взаимодействие паров K с техническим сапфиром отсутствует вплоть до $T \sim 1000^\circ\text{C}$ [24].

Стоит отметить, что высокая поляризуемость высоко лежащих ридберговских уровней делает их более чувствительными к взаимодействию атом–поверхность [25–29], поэтому представляется перспективным использовать наноячейку с ^{39}K для исследования переходов $4S \rightarrow 5P$ и $4S \rightarrow 6P$ с применением узкополосных лазеров с длинами волн $\lambda = 404$ и 345 нм, соответственно. Важно отметить, что в недавно опубликованной работе [30], используя наноячейку, заполненную Cs и исследуя атомный переход $6S \rightarrow 7P$ (длина волны перехода $\lambda = 456$ нм), эффект VW был настолько силен, что был зарегистрирован даже при относительно большом расстоянии $L \sim 300$ нм атомов Cs от поверхности окон. В то время как, для атомных переходов щелочных металлов, для которых сильные атомные переходы находятся в ближней ИК области (750–850 нм), эффект регистрируется при малых расстояниях $L \leq 100$ нм [12–15].

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета по науке РА в рамках проекта № 1–6/23-I/IPR.

ЛИТЕРАТУРА

1. **J. Keaveney.** Collective Atom Light Interactions in Dense Atomic Vapours. Springer, 2014.
2. **T.A. Vartanyan, D.L. Lin.** Phys. Rev. A, **51**, 1959 (1995).
3. **H. Failache, S. Saltiel, M. Fichet, D. Bloch, M. Ducloy.** PRL, **83**, 5467 (1999).
4. **T.A. Vartanyan, A. Weis.** Phys. Rev. A, **63**, 063813 (2001).
5. **D. Bloch, M. Ducloy.** Adv. At. Mol. Opt. Phys., **50**, 91 (2005).
6. **D.N. Khachatryan, G.G. Grigoryan.** J. Contemp. Phys., **54**, 136 (2019).
7. **A.A. Bobrov, S.A. Saakyan, V.A. Sautenkov, B.B. Zelener.** JETP Lett., **114**, 524 (2021).
8. **V.A. Sautenkov, S.A. Saakyan, A.A. Bobrov, E.V. Vilshanskaya, B.B. Zelener.** Bull. Lebedev Phys. Inst., **50**, S599 (2023).
9. **A.D. Sargsyan, D.E. Bostanjan, D.H. Sarkisyan.** J. Contemp. Phys., **60**, 24 (2025).
10. **A. Laliotis, T. Passerat de Silans, I. Maurin, M. Ducloy, D. Bloch.** Nat. Commun., **5**, 4364 (2014).
11. **B. Dutta, J. C. d. A. Carvalho, G. Garcia-Arellano, P. Pedri, A. Laliotis, C. Boldt, J. Kaushal, S. Scheel.** Phys. Rev. Res. **6**, L022035 (2024).
12. **T. Peyrot, Ch. Beurthe, S. Coumar, M. Roulliy, K. Perronet, P. Bonnay, C. S. Adams, A. Browaeys, Y.R.P. Sortais.** Opt. Lett., **44**, 1940 (2019).
13. **A. Sargsyan, E. Klinger, C. Leroy, I.G. Hughes, D. Sarkisyan, C.S. Adams.** J. Phys. B, **52**, 195001 (2019).
14. **A. Sargsyan, G. Pichler, D. Sarkisyan.** JETP Lett., **115**, 312 (2022).
15. **A. Sargsyan, R. Momier, C. Leroy, D. Sarkisyan.** Phys. Lett. A, **483**, 129069 (2023).
16. **V.V. Vassiliev, A.S. Zibrov, V.L. Velichansky.** Rev. Sci. Instrum., **77**, 013102 (2006).
17. **D. Bloch, M. Ducloy, N. Senkov, V. Velichansky, V. Yudin.** Las. Phys., **6**, 670 (1996).
18. **L. Weller, R.J. Bettles, P. Siddons, C.S. Adams, I.G. Hughes.** J. Phys. B, **44**, 195006 (2011).
19. **J.C.D.A. Carvalho, P. Pedri, M. Ducloy, A. Laliotis.** Phys. Rev. A, **97**, 023806 (2018).
20. **A. Laliotis, B.-S. Lu, M. Ducloy, D. Wilkowski.** AVS Quantum Sci., **3**, 043501 (2021).
21. **M. Chevrollier, M. Fichet, M. Oria, G. Rahmat, D. Bloch, M. Ducloy.** J. Phys. II (France), **2**, 631 (1992).
22. **A. Sargsyan.** J. Appl. Spectrosc., **92**, 455 (2025).
23. **T.F. Cutler, W.J. Hamlyn, J. Renger, K.A. Whittaker, D. Pizzey, I.G. Hughes, V. Sandozghdar, C.S. Adams.** Phys. Rev. Appl., **14**, 034054 (2020).
24. **S. Shmavonyan, A. Khanbekyan, A. Gogyan, M. Movsisyan, A. Papoyan.** J. Mol. Spectr., **313**, 14 (2015).
25. **A.K. Mohapatra, T.R. Jackson, C.S. Adams.** PRL, **98**, 113003 (2007).
26. **R. Heidemann, U. Krohn, V. Bendkowsky, B. Butscher, R. Löw, L. Santos, T. Pfau.** PRL, **99**, 163601 (2007).
27. **J.D. Pritchard, D. Maxwell, A. Gauguier, K.J. Weatherill, M.P.A. Jones, C.S. Adams.** PRL, **105**, 193603 (2010).
28. **N. Sibalić, J.D. Pritchard, C.S. Adams, K.J. Weatherill.** Computer Phys. Comm., **220**, 319 (2017).
29. **K. Wadenpfuhl, C.S. Adams.** Phys. Rev. A, **111**, 062803 (2025).
30. **A. Sargsyan, E. Klinger, R. Boudot, D. Sarkisyan.** Opt. Lett., **50**, 3229 (2025).

ՎԱՆ-ԴԵՐ-ՎԱԼՍԻ ԵՐԵՎՈՒՅԹԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ
ԿԱԼԻՈՒՄԻ ԱՏՈՄԱԿԱՆ ԳՈԼՈՐՇԻՆԵՐՈՒՄ

Ա.Դ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Դ. Հ. ՍԱՐԿԻՍՅԱՆ

Փորձնականորեն ուսումնասիրվել է Վան-դեր-Վալսի երևույթը (VW) ^{39}K ատոմական գոլորշիներում տեխնիկական շափուղայից պատրաստված նանոբջջի միջոցով: Ատոմի շափուղայե մակերևույթից 100 նմ-ից փոքր հեռավորության դեպքում տեղի է ունենում ատոմական անցումների ուժեղ լայնացում և հաճախության տեղաշարժ դեպի սպեկտրի ցածր հաճախականային տիրույթ: Լազերային ճառագայթման սելեկտիվ անդրադարձման (SR) մեթոդը, շափուղայե պատուհան-ատոմական գոլորշիների սահմանից օգտագործվել է որպես ենթադրադրության մեթոդ, որը հնարավորություն է տվել չափել կալիումի ատոմի VW փոխազդեցության C_3 գործակիցը: Ցույց է տրվել, որ նանոբջջի հաստության փոփոխությունը 100-ից մինչև 50 նմ հանգեցնում է C_3 -ի նվազմանը, որը հաշվարկվում է VW «կարմիր» տեղաշարժից, այսինքն՝ փորձարարականորեն գրանցվել է VW-ի երևույթի այսպես կոչված «դանդաղեցումը», որը կանխատեսվել էր տեսական աշխատանքներում: Ստացված արդյունքները կարևոր են ատոմական գոլորշիներ պարունակող ենթամիկրոնային սարքերի մշակման աշխատանքներում:

STUDY OF THE VAN-DER-WAALS EFFECT IN POTASSIUM ATOMIC VAPOURS

A. D. SARGSYAN, D.H. SARKISYAN

The van-der-Waals effect (VW) in ^{39}K atomic vapours was experimentally studied using a nanocell made of technical sapphire. At distances of an atom from the sapphire surface of less than 100 nm, a strong broadening of atomic transitions and their frequency shifts to the low-frequency region of the spectrum occur. The method of selective reflection (SR) of laser radiation from the sapphire window-atomic vapours boundary was used as a sub-Doppler method, which made it possible to measure the VW interaction coefficient C_3 for the potassium atoms. It was shown that a change in the nanocell thickness from 100 to 50 nm leads to a decrease in C_3 calculated from the "red" VW shift, i.e. the so-called "retardation" of the VW effect, which was predicted in theoretical works, was experimentally registered. The obtained results are important in the development of miniature submicron devices containing atomic vapours.

SELF-FOCUSING OF COSH–GAUSSIAN LASER BEAM THROUGH COLLISIONAL PLASMAS: EFFECT OF LINEAR ABSORPTION

K. WALIA^{1*}, N. SHARMA¹, A. VIJAY², D. TRIPATHI³

¹DAV University Jalandhar, India

²GLA University Mathura (U.P.), India

³Guru Gobind Singh Indraprastha University, Delhi, India

*e-mail: keshavwalia86@gmail.com

(Поступила в редакцию 25 апреля 2025 г.)

The current study explores Self-focusing of Cosh–Gaussian (ChG) laser beam through collisional plasma. Here, we have also taken in to account effect of linear absorption. The non-uniform heating in collisional plasma causes carriers redistribution resulting in generation of density gradients in plasma. This density gradient in fact causes self-focusing of beam. The wave equation for electric field vector of laser beam is solved using paraxial approach to obtain 2nd order ODE for beam waist of laser beam. Since, it is not possible to solve this differential equation through direct method. So, this differential equation is numerically solved to investigate the change in beam waist of beam with dimensionless propagation distance. Effect of change in laser intensity, plasma density, decentered parameter and absorption coefficient on laser beam's waist is also explored.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wilks, S.C., Dawson, J.M., Mori, W.B., Katsouleas, T., and Jones, M.E., *Phys. Rev. Lett.*, 1989, vol. 62, p. 2600.
2. Utlaut, W.F. and Cohen, R., *Science*, 1971, vol. 174, p. 245.
3. Brueckner, K.A. and Jorna, S., *Rev. Mod. Phys.*, 1974, vol. 46, p. 325.
4. Faure, J., Glinec, Y., Pukhov, A., Kiselev, S., Gordienko, S., Lefebvre, E., Rousseau, J.P., Burgy, F., and Malka, V., *Nature*, 2004, vol. 431, p. 541.
5. Young, P.E., Baldis, H.A., Drake, R.P., Campbell, E.M., and Estabrook, K.G., *Phys. Rev. Lett.*, 1988, vol. 61, p. 2336.
6. Corkum, P.B., Rolland, C., and Rao, T., *Phys. Rev. Lett.*, 1986, vol. 57, p. 2268.
7. Hora, H., Badziak, J., Read, M.N., et al., *Phys. Plasmas*, 2007, vol. 14, p. 072701.
8. Lalouis, P., Moustazis, S., Hora, H., and Miley, G.H., *J. Fusion Energ.*, 2015, vol. 34, p. 62.
9. Hora, H., Korn, G., Giuffrida, L., Margarone D., et al., *Laser Part. Beams*, 2015, vol. 33, p. 607.
10. Hora, H., *Zeitschrift fur Physik*, 1969, vol. 226, p. 159.
11. Sauerbrey, R., *Phys. Plasmas*, 1996, vol. 3, p. 4712.
12. Bhatia, A., Walia K., and Singh, A., *Optik*, 2021, vol. 244, p. 167608.

13. Bhatia, A., Walia K., and Singh, A., *Optik*, 2021, vol. 245, p. 167747.
14. Walia, K., *Optik*, 2021, vol. 225, p. 165592.
15. Walia, K., Tripathi, D., and Tyagi, Y., *Commun. Theor. Phys*, 2017, vol. 68, p. 245.
16. Walia, K., *Optik*, 2023, vol. 277, p. 170681.
17. Walia, K. and Singh, A., *Optik*, 2021, vol. 247, p. 167867.
18. Kakkar, V., Walia, K., and Tripathi, D., *Optik*, 2021, vol. 244, p. 167597.
19. Tyagi, Y., Tripathi, D., Walia, K., and Garg, D., *Phys. Plasmas*, 2018, vol. 25, p. 043118.
20. Walia, K., Tyagi, Y., Tripathi, D., Alshehri, A.M., and Ahmad, N., *Optik*, 2019, vol. 195, p. 163166.
21. Walia, K., *Commun. Theor. Phys.*, 2023, vol. 75, p. 095501.
22. Walia, K., *Optik*, 2020, vol. 219, p. 165040.
23. Sprangle, P., Esarey, E., and Krall, J., *Phys. Plasmas*, 1996, vol. 3, p. 2183.
24. Lemoff, B.E., Yin, G.Y., GordonIII, C.L., Barty, C.P.J., and Harris, S.E., *Phys. Rev. Lett.*, 1995, vol. 74, p. 1574.
25. Deutsch, C., Bret, A., Firpo, M.C., Gremillet, L., Lefebvre, E., and Lifschitz, A., *Laser Part. Beams*, 2008, vol. 26, p. 157.
26. Liu, X., Umstadter, D., Esarey, E., and Ting, A., *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 1993, vol. 21, p. 90.
27. Kaw, P., Schmidt, G., and Wilcox, T., *Phys. Fluids*, 1973, vol. 16, p. 1522.
28. Askaryan, G.A., *Soviet Phys. JETP* 1962, vol. 15, p. 1088.
29. Ginzburg, V.N., Lozhkarev, V.V., Mironov, S.Y., Potemkin, A.K., and Khazanov, E.A., *Quantum Electron.* 2010, vol. 40, p. 503.
30. Singh, A. and Walia, K., *Opt. Commun.* 2013, vol. 290, p 175.
31. Singh, A. and Walia, K., *J. Fusion Energy.*, 2013, vol. 32, p. 422.
32. Singh, A. and Walia, K., *J. Fusion Energy.*, 2013, vol. 32, p. 355.
33. Walia, K., Kakkar, V. and Tripathi, D., *Optik*, 2020, vol. 204, p. 164150.
34. Walia, K. and Singh, T., *Commun. Theor. Phys.*, 2023, vol. 75, p. 125503.
35. Walia, K. and Singh, A., *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.*, 2013, vol. 22, p. 1350030.
36. Yu, W., Yu, M.Y., Xu, H., Tian, Y.W., Chen, J., and Wong, A.Y., *Laser Part. Beams* 2007, vol. 25, p. 631.
37. Yu, W., Yu, M.Y., Xu, H., Tian, Y.W., Chen, J., and Wong, A.Y., *Laser Part. Beams* 2007, vol. 25, p. 631.
38. Milchberg, H.M., Durfee III, C.G., and McIlrath, T.J., *Phys. Rev. Lett.* 1995, vol. 75, p. 2494.
39. Tikhonchuk, V.T., Huller, S. and Mounaix, P., *Phys. Plasmas* 1997, vol. 4, p. 4369.
40. Hora, H., *Laser Interaction and Related Plasma Phenomena*, vol.4B, Plenum: New York, 1977.
41. Kane, E.L. and Hora, H., *Laser Interaction and Related Plasma Phenomena*, Plenum, New York, 1977.
42. Bobin, J.L., *Phys. Rep.*, 1985, vol. 122, p. 173.
43. Glandorf, L.N., Scheer, M., Samuels, D.A., Mulhisen, A.M., Grant, E.R., Yang, X., Bierbaum, V.M., and Leone, S.R., *Phys. Rev. Lett.*, 2001, vol. 87, p. 193002.

44. Tobey, R.I., Siemens, M.E., Cohen, O., Murnane, M.M., Kapteyn, H.C., and Nelson, K.A., *Opt. Lett.*, 2007, vol. 87, p. 286.
45. Zhang, Y., Wang, Z., Nie, Z., Li, C., Chen, H., Lu, K., and Xiao, M., *Phys. Rev. Lett.*, 2011, vol. 106, p. 093904.
46. Zhang, Y., Wu, Z., Belic, M.R., Zheng, H., Wang, Z., Xiao, M., and Zhang, Y., *Laser Photonics Rev.* 2015, vol. 9, p. 331.
47. Gupta, D.N., Sharma, A.K., Hur, M., Hwang, I., and Suk, H., *J. Opt. Soc. Am. B*, 2007, vol. 24 p. 1155.
48. Hafizi, B., Ting, A., Sprangle, P., and Hubbard, R.F., *Phys. Rev. E*, 2000, vol. 62, p. 4120.
49. Esarey, E., Sprangle, P., Krall, J., and Ting, A., *IEEE J Quantum Electron* 1997, vol. 33, p. 1879.
50. Sodha, M.S. and Tripathi, V.K., *J. Appl. Phys.*, 1977, vol. 48, p. 1078.
51. Sodha, M.S. and Tripathi, V.K., *Phys. Rev. A*, 1977, vol. 16, p. 2101.
52. Hora, H., *J. Opt. Soc. Am.*, 1975, vol. 65, p. 882.
53. Sodha, M.S., Kaushik, S.C., and Kumar, A., *Appl. Phys.*, 1975, vol. 7, p. 187.
54. Sodha, M.S. and Kaw, P.K., *Harmonics in Plasmas*, New York, 1969.
55. M.S. Sodha, M.S., R.K. Khanna, R.K., and Tripathi, V.K., *Optoelectronics*, 1973, vol. 5, p. 533.
56. Akhmanov, S.A., Sukhorukov, A., and Khokhlov, R., *Sov. Phys. Uspekhi*, 1968, vol. 10, p. 609.
57. Sodha, M.S., Ghatak, A.K., and Tripathi, V.K., *Progress in Optics*, North Holland; Amsterdam, 1976.
58. Khandale, K.Y., Patil, S.D., and Takale, M.V., *J Opt.*, 2024 <https://doi.org/10.1007/s12596-024-02121-4> .

ДИСПЕРСИЯ АКУСТИЧЕСКИХ ВОЛН В КСЕНОНОВОЙ АКУСТОПЛАЗМЕ В ОБЛАСТИ НЕОСЕВЫХ АКУСТИЧЕСКИХ МОД

А.С. АБРААМЯН, Р.Ю. ЧИЛИНГАРЯН*, К.Г. СААКЯН, М.А. САРГСЯН

Институт прикладных проблем физики НАН Армении, Ереван, Армения

*e-mail: rychi072@gmail.com

(Поступила в редакцию 18 июля 2025 г.)

Экспериментально исследован акустоплазменный разряд, когда акустические колебания малой интенсивности находятся вдали от области интенсивностей, где существуют ударные волны. Рассмотрена область частот 20–50 кГц, когда в разрядной трубке распространяется уже не плоская продольная волна, а неосевые моды. Траектория разряда в трубке имеет вид плоской синусоиды. Приведены расчетные и экспериментально измеренные спектры акустических колебаний, возникающих при модуляции тока разряда, и график дисперсии звука для неосевых мод. Дисперсия имеет существенную величину. Спектр неосевых мод имеет полосовую структуру. В акустоплазме переход от одной полосы частот к следующей характеризуется фазовым переходом. Внутри каждой полосы дисперсия в большинстве случаев нормальная, иногда становится аномальной. При переходе от одной полосы к следующей дисперсия становится аномальной.

1. Введение

Модуляция разрядного тока приводит к созданию в разрядной трубке акустических колебаний, для которых разрядная трубка является акустическим резонатором. Эти акустические колебания взаимодействуют с током, который их создал, в результате чего в трубке создается акустоплазменная среда. На резонансных частотах (акустических модах) взаимодействие значительно возрастает [1, 2]. При низкой частоте модуляции в разрядной трубке существует продольная плоская волна, которая распространяется вдоль оси трубки. При повышении частоты, начиная с определенного значения, появляются неосевые моды – резонансные частоты, которые распространяются наклонно к оси [3, 4]. Их можно разложить на продольную и поперечную компоненты. Акустическая волна в газах и плазме – это продольная волна, а поперечная компонента – это волна, которая распространяется перпендикулярно оси разрядной трубки.

Цель работы – исследовать область частот, где существуют неосевые моды, получить их спектр и дисперсию акустических волн в разрядной трубке с акустоплазменной средой.

2. Методика эксперимента

На рис.1 представлена блок-схема экспериментальной установки, которая подробно описана в работе [5].

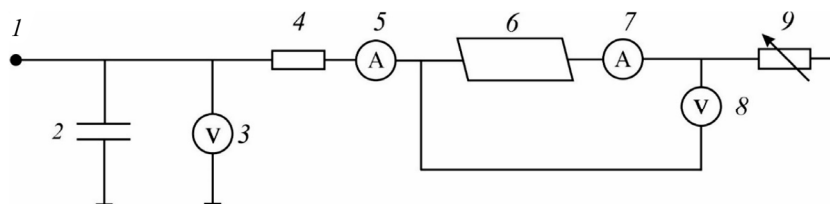


Рис.1. Блок-схема экспериментальной установки: 1 – высоковольтный источник постоянного напряжения, 2 – конденсатор, 3 и 8 – киловольтметры, 4 – балластный резистор, 5 и 7 – амперметры, 6 – разрядная трубка, 9 – переменный резистор.

В качестве разрядной трубки (6) использовалась импульсная ксеноновая лампа ИФП-5000. Внутренний диаметр кварцевой разрядной трубки лампы равен 12 мм, длина разрядного промежутка 250 мм. Давление ксенона порядка 100 торр. При таком давлении уже при токе в несколько мА происходит тепловая контракция, и разряд превращается в тонкий шнур диаметром порядка 1 мм. Переменное сопротивление (9), модулирующее разрядный ток, собрано на высоковольтной электронной лампе. Схема включения лампы, как генератора тока, обеспечивала возможность получения синусоидально-модулированного разрядного тока, содержащего постоянную и переменную компоненты. При изменении частоты и глубины модуляции получались различные траектории шнурового разряда [6]. Под глубиной модуляции M подразумевается отношение амплитуды переменной компоненты разрядного тока к величине постоянной компоненты. Траектории записывались на видеокамеру с фиксацией соответствующей частоты модуляции разрядного тока. Из видеоролика выбирались интересные кадры.

3. Результаты и обсуждение

При отсутствии акустических колебаний (питание разряда постоянным током) шнуровой разряд представляет собой прямую линию, которая из-за архимедовой силы располагается в верхней части трубки (рис.2а). При модуляции тока

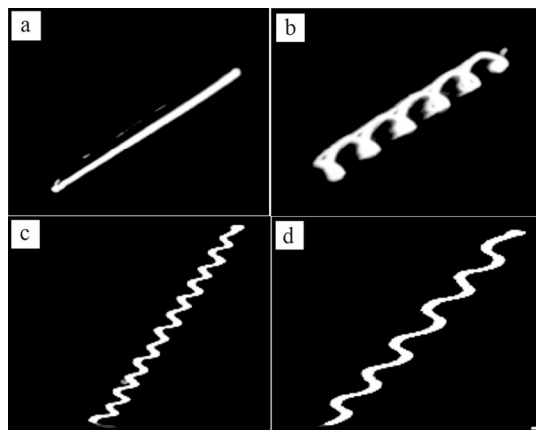


Рис.2. Различные траектории шнурового разряда: (а) разряд на постоянном токе, без акустического воздействия; (б) спиральная структура; (с) плоская синусоидальная структура при частоте f_1 ; (д) плоская синусоидальная структура при частоте $f_2 < f_1$ в одной и той же полосе частот.

в результате акустоплазменного взаимодействия траектория шнурового разряда искривляется. При большой глубине модуляции (>0.5) разрядного тока и частоте модуляции тока, равной частоте резонансных мод акустического резонатора, образованного разрядной трубкой, получают стабильно существующие спиральные структуры (рис.2b). При перестройке частоты модуляции тока соответственно меняется число витков спирали. При малой глубине модуляции тока (постоянная компонента $I_0 = 20$ мА, переменная компонента $I_{\sim} = 2-6$ мА; $M = 0.1-0.3$) спиральные структуры не возникают, однако шнуровой разряд принимает вид плоских синусоидальных структур, расположенных в верхней части разрядной трубки. При сравнительно малом изменении (уменьшении) частоты число периодов синусоиды (которые умещаются на длине разряда) изменяется от нескольких десятков до единиц (рис.2с и 2d). При дальнейшем уменьшении частоты снова возникают десятки периодов синусоиды, и снова их число уменьшается с дальнейшим понижением частоты. Таким образом, акустический спектр имеет полосовую структуру.

В эксперименте определялись резонансные частоты, для которых на длине разрядного промежутка укладывалось целое число волн синусоидального разряда (не полуволн, а целых волн). На низких частотах для плоских продольных волн, которые распространяются вдоль оси трубки, обычно считают число полуволн. В данном случае из-за неосевого распространения разряда на длине резонатора-волновода укладываются не полуволны, а целые длины волн. Длина акустической волны определялась как:

$$\lambda_z = L / n_{\lambda}, \quad (1)$$

где λ_z — длина акустической волны в направлении оси z , L — длина резонатора (длина разрядного промежутка), n_{λ} — число волн, укладывающихся на длине разрядного промежутка (n_{λ} определялось экспериментально).

В шнуровом разряде изменение разрядного тока вызывает мгновенное изменение температуры всего шнура, при этом возникает радиальный температурный градиент [7, 8]. Это приводит к возникновению цилиндрической акустической волны, распространяющейся от центра шнура к стенкам, т.е. в направлении, перпендикулярном к оси разряда. Но поскольку в резонаторе существуют также и продольные моды, направленные вдоль оси разряда, то в трубке возникают неосевые колебания и результирующий волновой вектор будет иметь величину:

$$k^2 = k_z^2 + k_r^2, \quad (2)$$

где k — скалярное значение результирующего волнового вектора, k_z — проекция волнового вектора на ось разряда z , k_r — проекция волнового вектора на плоскость, перпендикулярную оси разряда. Компонента волнового вектора k_z определяется из экспериментально измеренных значений длины волны (в направлении оси z)

$$k_z = 2\pi / \lambda_z = \omega / c_z, \quad (3)$$

где ω — круговая частота, c_z — фазовая скорость в направлении оси z . Для волноводов она может значительно превышать фазовую скорость в свободном пространстве.

На рис.3а приведены значения k_z в зависимости от соответствующих резонансных частот f .

Конкуренция мод в акустическом резонаторе, заполненном акустоплазмой

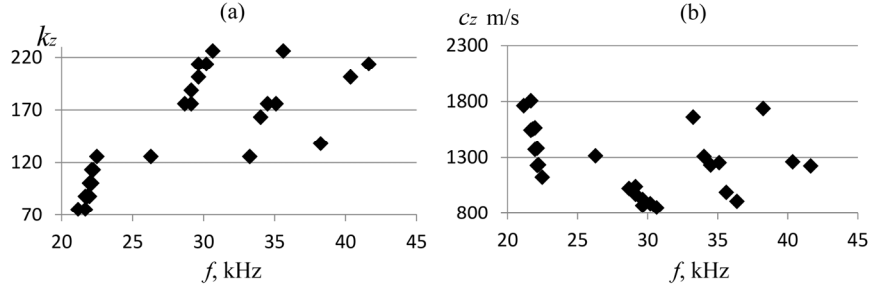


Рис.3. Зависимость от частоты значений продольных компонент волнового вектора и скорости, $I_0 = 20$ мА, $I_- = 4$ мА: (а) k_z – проекция волнового вектора вдоль оси разряда, (б) c_z – проекция фазовой скорости c вдоль оси разряда.

приводит к тому, что для одной частоты модуляции тока разряда могут существовать два разных значения компоненты фазовой скорости c_z , которая является проекцией на продольную ось разряда. Например, для $f = 21.67$ кГц $c_{z1} = 1805$ и $c_{z2} = 1547$ м/с; для $f = 21.96$ кГц $c_{z1} = 1568$ и $c_{z2} = 1372$ м/с; для $f = 29.13$ кГц, $c_{z1} = 1040$ и $c_{z2} = 971$ м/с.

Под дисперсией звуковых волн понимают зависимость фазовой скорости волн от частоты $\partial c / \partial \omega$ [9–11]. Для линейной однородной среды дисперсия связывает частоту со скалярным значением волнового вектора ($c = \omega / k$). В анизотропных средах частоту также связывают с волновым вектором k , и можно говорить о его проекции на ось z . Для неосевых мод акустоплазменная среда является анизотропной, и поэтому дисперсия характеризует изменение проекции волнового вектора k_z . Из рис.3а следует, что внутри каждой полосы $\partial k / \partial \omega > 0$, но при переходе от одной полосы к другой $\partial k / \partial \omega < 0$. На рис.3б для проекции c_z – фазовой скорости звука на продольную координату z будет иметь место обратный порядок возрастания и убывания, однако картина будет более сложной. При переходе от одной полосы к следующей всегда $\partial c / \partial \omega > 0$ и это аномальная дисперсия. Например, между соседними полосами (конец одной полосы 36.71 и начало следующей 38.24 кГц) $\partial c / \partial \omega = 0.07$. Внутри полосы картина более сложная. Если рассматривать границы полос (минимальную и максимальную частоты), то всегда $\Delta c / \Delta \omega < 0$ и это нормальная дисперсия. Например, для полосы (21.67–22.48 кГц) $\Delta c / \Delta \omega = -0.13$, для полосы (33.25–36.37 кГц) $\Delta c / \Delta \omega = -0.04$. Внутри полосы в области частот 21.67; 22.22; 33.25; 35.1 кГц $\partial c / \partial \omega = -0.07$. Но в области частот 21.67–21.96 кГц $\partial c / \partial \omega = 0.01$ и в области частоты 34.5 кГц $\partial c / \partial \omega = 0.06$. Т.е. дисперсия имеет существенную величину и для акустоплазмы имеет место аномальная дисперсия при переходе от одной полосы к следующей, а внутри полосы может быть как нормальная, так и аномальная дисперсия. При изменении знака дисперсии происходит структурная перестройка в среде, которую можно трактовать, как фазовый переход [12–15]. На рис.4 представлена дисперсионная кривая для области частот 21–41 кГц, откуда также видно, что внутри полос дисперсия может быть как положительной так и отрицательной.

Сильная дисперсия фазовой скорости звука наблюдается вблизи частот релаксации ($\omega_{\text{relax}} = 1 / \tau_{\text{relax}}$), где τ_{relax} – время релаксации. Любая релаксация соответствует фазовому переходу из возмущенного состояния в невозмущенное.

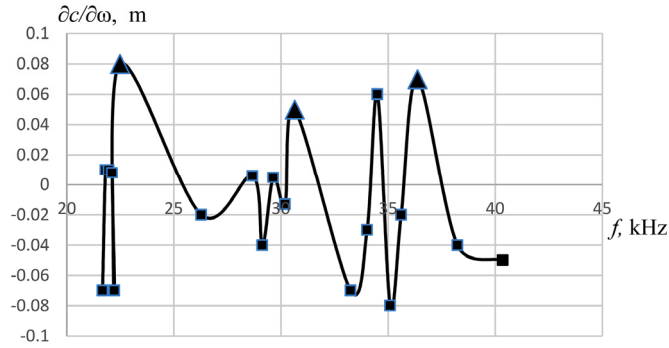


Рис.4. Дисперсионная кривая. Треугольные точки соответствуют началу полос, квадраты соответствуют экспериментально полученным частотам внутри полос.

Обычно ω_{relax} лежит в области ультра- и гиперзвуковых частот, но в случае акустоплазмы частота релаксации соответствует низкочастотным акустическим решеткам в среде, которые создаются модуляцией тока разряда [2].

Сравним полученные в эксперименте резонансные частоты с теорией. Рассмотрим теоретическое описание акустических неосевых мод в цилиндрическом резонаторе, заполненном газом. Цилиндрические волны, т.е. волны, расходящиеся из центра трубки к ее стенкам, и волны, идущие от стенок и сходящиеся в центре трубки. Как уже говорилось выше в шнуровом разряде изменение разрядного тока вызывает мгновенное изменение температуры всего шнура и это приводит к возникновению цилиндрической акустической волны, распространяющейся от центра шнура к стенкам.

Бегущие цилиндрические волны описываются функциями Ганкеля первого и второго рода, $H_0^{(1)}(kr)$ и $H_0^{(2)}(kr)$, и для радиального волнового уравнения [3]

$$\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial R}{\partial r} + k^2 R = 0 \quad (4)$$

получим

$$f_{nml} = J_{nm} c / 2\pi r_0, \quad (5)$$

где J_{nm} — корень функции Бесселя порядка nm , r_0 — радиус разрядной трубки, c — фазовая скорость звука (не ее z -компонента).

Для определения резонансных мод для твердых тел обычно используется подход через волновые векторы, но ввиду анизотропии акустоплазмы можно также его использовать. Из (2) получим

$$(\omega_{nml} / c)^2 = (\pi l / L)^2 + (J_{nm} / r_0)^2, \quad (6)$$

где $k = \omega_{nml} / c$; $k_z = \pi l / L$; $k_r = J_{nm} / r_0$; l — номер продольной моды, n и m — номера поперечных мод (радиальной и угловой).

Из (6) получим

$$f_{nml} = (c / 2\pi) [(\pi l / L)^2 + (J_{nm} / r_0)^2]^{1/2}. \quad (7)$$

На рис.5 показан частотный спектр акустических мод. Каждая из частот отмечена точкой. По линии 1 отложены экспериментально полученные значения

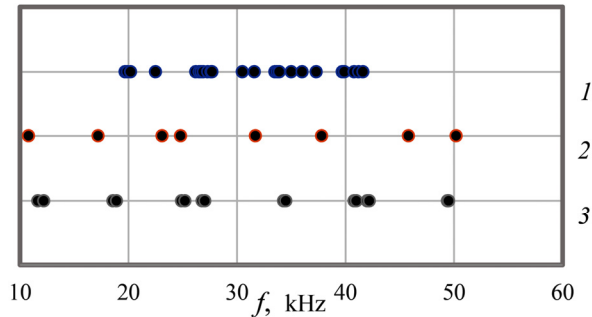


Рис.5. Частотный спектр акустических мод: 1 – эксперимент, 2 – расчет по формуле (5), 3 – расчет по формуле (7).

резонансных частот (мод). По линии 2 отложены моды, полученные из (5) для индексов $\{n, m\} = (1,0); (1,1); (1,2); (2,0); (2,1); (2,2); (3,0); (3,1)$. Для других значений индексов n и m спектр дает более высокочастотные компоненты, которые в эксперименте не наблюдались. По линии 3 отложены моды, полученные из (7). Для случая 3 точки показывают границы спектральных полос, которые получаются при постоянных индексах (n, m) и изменении индекса продольных мод от 1 до 10 ($l = 1-10$). Т.е. рассматривалась полоса, состоящая из 10 продольных мод. Согласно (7), получены полосы f_{nml} : (11.6–11.8 кГц), $n = 1, m = 0$; (18.6–18.7 кГц), $n = 1, m = 1$; (24.9–25 кГц), $n = 1, m = 2$; (26.79–26.85 кГц), $n = 2, m = 0$; (34.26–34.31 кГц), $n = 2, m = 1$; (40.84–40.89 кГц), $n = 2, m = 2$; (41.99–42.03 кГц), $n = 3, m = 0$; (49.37–49.4 кГц), $n = 3, m = 1$; Спектры рассчитаны для фазовой скорости звука в ксеноне $c = 170$ м/с.

Из рис.5 видно, что в области 30–40 кГц в эксперименте появляются частоты, которых нет в расчетах. Надо заметить, что из-за неоднородностей внутри трубы и на ее концах, и из-за нелинейности среды в ней кроме плоских однородных волн в этом случае могут распространяться также неоднородные волны, описываемые дополнительными членами более высокого порядка в формуле (4). Кроме того, в расчетах мы предполагали, что цилиндрические волны распространяются с оси трубки, а в эксперименте из-за архимедовой силы нагретый плазменный шнур располагался в верхней части трубки.

4. Заключение

Внешний вид траектории разряда определялся частотой и глубиной модуляции разрядного тока. Исследована область частот существования неосевых мод (20–45 кГц). Экспериментально и теоретически получен полосовой спектр, в пределах каждой полосы моды отстоят друг от друга на несколько герц. Для определения неосевых мод можно применить и выражение (5), и выражение (7). Но (7) точнее, поскольку учитывает и продольные моды.

В акустоплазме дисперсия проекции фазовой скорости на направление распространения $\partial c_z / \partial \omega$ имеет значительную величину и изменяется от -0.13 до $+0.08$. В области перехода от одной полосы частот к следующей дисперсия становится аномальной. Внутри каждой полосы дисперсия может быть и нормальной, и аномальной, в зависимости от резонансной частоты. Переход от одной полосы частот к следующей характеризуется фазовым переходом. Внутри каждой полосы при изменении частоты также существуют фазовые переходы.

Конкуренция мод в акустическом резонаторе, заполненном акустоплазмой, приводит к тому, что для одной частоты модуляции тока разряда могут существовать два разных значения компоненты фазовой скорости c_z , которая является проекцией фазовой скорости звука на продольную ось разряда.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г.А. Галечян, А.Р. Мкртчян А.Р. Акустоплазма. Ереван, Апага, 2005.
2. A.R. Mkrtychyan, A.S. Abrahamyan. Arm. J. Phys. **13**, 131 (2020).
3. E. Skudrzyk. The Foundation of Acoustic. Basic Mathematics and Basic Acoustics. New York, Springer, 1971.
4. W.E. Kock. Sound Waves and Light Waves. New York, Doubleday, 1965.
5. А.С. Абраамян, К.Г. Саакян, Р.Ю. Чилингарян. Известия НАН Армении, Физика, **49**, 353 (2014).
6. А.С. Абраамян, К.А. Абраамян, С.А. Геворкян, Р.Б. Костанян. Конверсионный потенциал Армении и программы МНТЦ, Междунар. семинар, 2–7 Окт. 2000, Сборник докл., ч.1, с.140 (2000).
7. А.Г. Мкртчян, Г.Ф. Хачатрян, Л.Ш. Григорян, Г.А. Арутюнян, Л.Э. Хачикян, А.Р. Арамян. Известия НАН Армении, Физика, **57**, 556, 2022.
8. A.R. Aramyan, R.A. Aramyan, G.B. Novhannesyan. IEEE Transaction on Plasma Science, **447**, 5222 (2019).
9. Акустика в задачах. Под. ред. С.Н. Гурбатова и О.В. Руденко. Москва, Наука, 1996.
10. В.А. Красильников, В.В. Крылов. Введение в физическую акустику. Москва, Наука, 1984.
11. Nonequilibrium Vibration Kinetics. (Edited by M. Capitelli), Springer, 1986.
12. R. Gilmor. Catastrophe Theory for Scientists and Engineers. Drexel University, Phila., 1981.
13. T. Poston, I. Stewart. Catastrophe Theory and its Applications. Pitman, USA, 1978.
14. В.И. Арнольд. Теория катастроф. Москва, Изд-во МГУ, 1983.
15. P. Belenger, J.P. Boeuf. Phys. Rev. A, **41**, 4447 (1990).

EXPERIMENTAL DETERMINATION OF THE ACOUSTIC WAVE DISPERSION IN XENON ACOUSTOPLASMA, IN THE REGION OF NON-AXIAL ACOUSTIC MODES

A.S. ABRAHAMYAN, R.Yu. CHILINGARYAN, K.G. SAHAKYAN, M.H. SARGSYAN

An acoustoplasma discharge is experimentally investigated when low-intensity acoustic oscillations are far from the intensity region where shock waves exist. The frequency region of 20–50 kHz is considered, when a plane longitudinal wave, rather than axial modes, propagates in the discharge tube. The discharge trajectory in the tube has the form of a plane sinusoid. The calculated and experimentally measured spectra of acoustic oscillations arising during discharge current modulation and a graph of sound dispersion for off-axis modes are presented. The dispersion has a significant value. The spectrum of off-axis modes has a band structure. In acoustoplasma, the transition from one frequency band to the next is characterized by a phase transition. Within each band, the dispersion is mostly normal, sometimes becoming anomalous. When moving from one band to the next, the dispersion becomes anomalous.

VARIATIONAL PRINCIPLES FOR NONBAROTROPIC FLUID DYNAMICS

A. Yahalom*

Ariel University, Ariel, Israel

*e-mail: asya@ariel.ac.il

(Поступила в редакцию 10 марта 2025 г.)

We describe the non-barotropic variational principle in both Lagrangian and Eulerian forms. Thus, we must consider a non-barotropic equation of state in which the internal energy is a function of both density and specific entropy. This implies an extension of our previous work on barotropic flows to the more general non barotropic flows case and may serve in the future for the study of the implications of variational analysis on the redefinition of conserved quantities of topological significance such as circulation and helicity.

ЛИТЕРАТУРА

1. Clebsch, A., *J. Reine Angew. Math.*, 1857, vol. 54, p. 293.
2. Clebsch, A., *J. Reine Angew. Math.*, 1859, vol. 56, p. 1.
3. Davydov, B., *Doklady Akad. Nauk*, 1949, vol. 69, p. 165 (in Russian).
4. Eckart, C., *Phys. Fluids*, 1960, vol. 3, p. 421.
5. Herivel, J.W., *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1955, vol. 51, p. 344.
6. Serrin, J., In: Truesdell, C. (eds) *Fluid Dynamics I / Stromungsmechanik I*. Encyclopedia of Physics, Handbuch der Physik, vol 3 / 8 / 1. Springer, Berlin, Heidelberg (1959).
7. Lin, C.C., Liquid Helium, in *Proceedings of the Enrico Fermi International School of Physics*, Course XXI, Careri, G., editor, Academic Press, New York: 93 146 (1963).
8. Seliger, R.L. and Whitham, G.B., *Proc. Roy. Soc.*, London. 1968, vol. A305, p. 1.
9. Lynden-Bell, D. and Katz, J., *Proc. R. Soc.*, Lond., 1981, vol. A 378, no. 1773, p. 179.
10. Katz, J. and Lynden-Bell, D., *Proc. R. Soc.*, Lond., 1982, vol. A 381, p. 263.
11. Yahalom, A. and Lynden-Bell, D., *Geophysical & Astrophysical Fluid Dynamics*, 2014, vol. 108, p. 6.
12. Salmon, R., *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 1988, vol. 20, p. 225.
13. Morrison, P.J., *Phys. Mod. Phys.*, 1998, vol. 70, no. 2, p. 467.
14. Lamb, H., *Hydrodynamics*, Dover Publications, 1945.
15. Moffatt, H.K., *J. Fluid Mech.*, 1969, vol. 35, p. 117.
16. Bretherton, F.P., *Journal of Fluid Mechanics*, 1970, vol. 44, no. 1, p. 19.
17. Yahalom, A., *J. Plasma Phys.*, 2016, vol. 82, p. 905820204.
18. Arnold, V.I., *Appl. Math. Mech.*, 2013, vol. 29, no. 5, p. 154.
19. Arnold, V.I., *Dokl. Acad. Nauk SSSR*, 1965, vol. 162, no. 5, p. 975.
20. Yahalom, A., *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 2011, vol. 418, p. 401.
21. Yahalom, A., *Symmetry*, 2021, vol. 13, no. 9, p. 1632.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АММИАКА С АТОМАМИ ВОДОРОДА, КИСЛОРОДА И ГИДРОКСИЛЬНЫМ РАДИКАЛОМ

А.А. АРУТЮНЯН, С.Д. АРСЕНТЬЕВ*, А.Г. ДАВТЯН

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

*e-mail: arsentiev53@mail.ru

(Поступила в редакцию 14 мая 2025 г.)

Вычислительными методами квантовой химии исследованы энергетические пути возможных реакций аммиака с атомами водорода и кислорода, а также гидроксильным радикалом. Методами B3LYP, M062X, MP2 и CBS-QB3 локализованы стационарные точки на поверхности потенциальной энергии системы, содержащей указанные реагенты. Выявлен ряд промежуточных соединений, образующихся при взаимодействии аммиака с атомами и радикалами, получена информация о структуре и термохимических параметрах образующихся интермедиатов. По результатам расчетов построены диаграммы энергетических уровней рассматриваемых систем. Полученные результаты показывают важную роль реакций NH_3+H , NH_3+O и NH_3+OH в процессах горения аммиака.

1. Введение

В условиях ускоряющегося изменения климата и острой необходимости сокращения глобальных выбросов углерода поиск альтернативных источников энергии становится все более актуальным. С этой точки зрения перспективным представляется использование аммиака, который широко используется в промышленности, в частности в качестве удобрения [1]. В то же время потенциал аммиака как безуглеродного топлива все больше привлекает внимание исследователей [2]. Его способность храниться в жидкой и твердой формах [3, 4] при относительно низких давлениях и температурах окружающей среды обеспечивает существенное преимущество по сравнению с другими видами топлива на основе водорода, которые часто требуют более сложной и дорогой инфраструктуры [5].

Исследования показали, что аммиак может использоваться непосредственно в двигателях внутреннего сгорания, газовых турбинах и даже топливных элементах, которые могут служить заменой традиционного топлива в различных секторах [6]. Кроме того, потенциальная роль аммиака в хранении энергии, особенно в системах возобновляемой энергии, привлекла интерес из-за его способности хранить энергию в течение длительного времени и использоваться при пиковом спросе [7].

Несмотря на имеющиеся достоинства, использование аммиака в качестве топлива не лишено ряда проблем, таких как его токсичность и коррозионная

активность. Также требуют решения [8] технические сложности, связанные с его получением, а также технологией сжигания. Одной из важнейших проблем является тот факт, что сжигание аммиака в качестве топлива может привести к выбросам оксидов азота NO_x [9–12], которые вредны для окружающей среды. Недавние исследования показали, что добавление водорода к аммиаку увеличивает окислительную активность последнего, создавая топливную смесь с нулевым выбросом углерода, а также улучшая интенсивность горения и снижая образование NO_x [13, 14]. В работах [14, 15] рассмотрены основные реакции, протекающие в процессе окисления аммиака.

В настоящей работе было проведено квантово-химическое исследование поверхностей потенциальной энергии систем, соответствующих взаимодействию аммиака с атомами водорода, кислорода и гидроксильными радикалами, с целью определения термохимических параметров продуктов, реагентов, переходных состояний и потенциальных короткоживущих промежуточных комплексных видов.

2. Методы расчета

Для определения термохимических параметров исследуемых реакций были использованы различные вычислительные квантово-химические методы, включающие как *ab initio* подходы, методы, основанные на теории функционала плотности (DFT), теории возмущений второго порядка Мёллера–Плессета [16, 17], а также метод полного базисного набора CBS-QB3 [18]. Кроме того, были использованы гибридные методы DFT, такие как B3LYP [19, 20] и гибридный функциональный метод более высокого уровня M06-2X, основанный на структуре meta-GGA (обобщенное градиентное приближение) [21, 22].

В расчетах использовались базисные наборы Попла, улучшенные поляризационными и диффузными функциями, в частности 6-311+G(2d,p) [23], а также расширенные корреляционно-согласованные базисные наборы Даннинга, aug-cc-pVTZ [24].

Первоначальные расчеты проводились с использованием метода B3LYP. Для проверки результатов и уточнения термохимических параметров реагентов, продуктов и переходных состояний были проведены дополнительные расчеты с использованием методов MP2, CBS-QB3 и M06-2X. Окончательные результаты, представленные в этом исследовании, были получены с использованием метода M06-2X/aug-cc-pVTZ, который обеспечивает благоприятный баланс вычислительной эффективности и точности.

Все квантово-химические расчеты проводились с использованием программного пакета Gaussian 16 [25]. Анализ и визуализация молекулярных структур и результатов вычислений были выполнены с помощью GaussView 6.1 [26].

Чтобы установить связь между переходным состоянием и соответствующими реагентами и продуктами, были выполнены дополнительные расчеты с использованием процедуры внутренней координаты реакции (IRC), реализованной в программном обеспечении Gaussian 16.

3. Результаты и обсуждение

В этом исследовании были изучены три основных реакции аммиака.

Реакция с атомом водорода, приводящая к образованию аминорадикала (NH_2) и молекулярного водорода, а также образованию аммония (NH_4):



Реакция с атомом кислорода, который может отрывать атом водорода с образованием NH_2 и гидроксильного радикала. Альтернативно, атом кислорода может присоединиться к молекуле аммиака с образованием радикального аддукта (ONH_3), который впоследствии может изомеризоваться в более стабильный гидроксилмин (NH_2OH):



Реакция с гидроксильным радикалом, где межмолекулярный перенос атома водорода происходит по следующим путям:



В тексте, таблицах и рисунках стационарные точки, соответствующие переходным состояниям (TS) реакций (1)–(3), обозначены как TS1–TS3, соответственно. Переходное состояние для реакции (4a) обозначено как TS4a, а для реакции (5) как TS5.

Если не указано иное, все обсуждаемые числовые данные были получены с использованием метода M06-2X/aug-cc-pVTZ.

3.1. Взаимодействие атома водорода с аммиаком

На рис.1 приведена диаграмма полной энергии системы, отражающей взаимодействие аммиака с атомом водорода. Можно видеть, что для реакций (1) и (2) были локализованы переходные состояния TS1 и TS2.

Термохимические параметры реагентов и интермедиатов для данной системы приведены в табл.1.

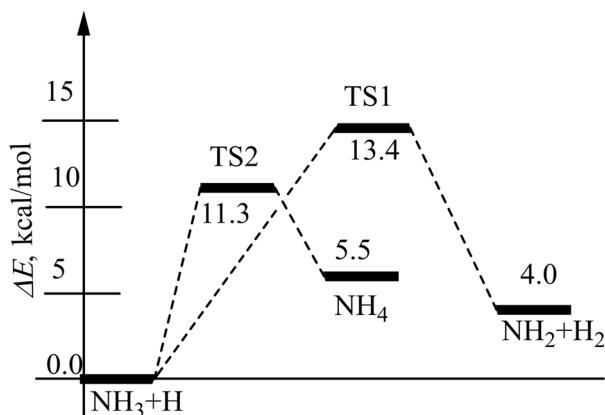


Рис.1. Диаграмма полной энергии для системы $\text{NH}_3 + \text{H}$, рассчитанная с использованием метода M062X/Aug-CC-pVTZ.

Табл.1. Значения энтальпии (ΔH , ккал/моль) локализованных стационарных точек относительно NH_3+H , рассчитанные с использованием методов M062X, CBS-QB3 и MP2

Система	ΔH , ккал/моль				
	M062X ¹⁾	MP2(full) ¹⁾	M062X ²⁾	MP2(full) ²⁾	CBS-QB3
NH_3+H	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
NH_2+H_2	3.8	8.7	4.0	9.3	2.3
NH_4	10.2	12.6	5.0	4.6	0.2
TS1	12.9	20.7	12.8	19.7	12.6
TS2	13.7	17.5	10.7	12.1	6.7

Примечание: 1) базовый набор – 6-311 + G(2d,p),

2) базовый набор – aug-cc-pVTZ

Анализ энергетических барьеров на рис.1 и данных табл.1 показывает, что в системе NH_3+H наиболее энергетически выгодным является исходное состояние, а система NH_4 более стабильна, чем NH_2+H_2 .

Значения энтальпии приведены в табл.1, причем суммарная энтальпия реагентов NH_3+H принята за ноль, а остальные значения даны относительно последней. Метод MP2 дает более высокие значения энтальпии по сравнению с методами M06-2X и CBS-QB3, особенно для переходных состояний (см. табл.1). Рассчитанные значения энтальпии для продуктов NH_2+H_2 и NH_4 показывают, что реакция $\text{NH}_3+\text{H} \rightarrow \text{NH}_4$ имеет энергию активации приблизительно 11.3 ккал/моль, тогда как реакция $\text{NH}_3+\text{H} \rightarrow \text{NH}_2+\text{H}_2$ требует более высокой энергии активации 13.4 ккал/моль. Это говорит о том, что образование NH_2+H_2 из NH_3+H более энергетически затратно, требуя большего подвода энергии для преодоления барьеров переходного состояния. Как видно из рис.1 и табл.1, реакция присоединения водорода требует меньшей энергии активации по сравнению с отрывом водорода ($\Delta E = 2.1$ ккал/моль). Однако экзотермичность реакции (2) выше на 1.5 ккал/моль.

3.2. Взаимодействие атома кислорода с аммиаком

Реакция аммиака с атомом кислорода, в частности образование аминогруппы NH_2 и гидроксильного радикала (реакция (3)), является одним из критических аспектов горения аммиака.

Для системы NH_3+O было обнаружено переходное состояние TS3, а энергетическая диаграмма реакции $\text{NH}_3+\text{O} \rightarrow \text{NH}_2+\text{OH}$ показана на рис.2.

Термохимические параметры реагентов и интермедиатов для системы NH_3+O , полученные разными методами, приведены в табл.2.

Представленные в табл.2 значения энтальпий для системы NH_3+O показывают, что метод MP2, как и для системы NH_3+H , переоценивает значения энтальпии. Суммарная энтальпия NH_2+OH имеет значения 5.2 ккал/моль (M062X) и 8.4 ккал/моль (MP2), что указывает на то, что этот продукт термодинамически

более стабилен по сравнению с реагентами.

Промежуточное соединение NH_3O является высокостабильным со значениями энтальпии -34.0 ккал/моль (M06-2X) и -31.2 ккал/моль (MP2), что указывает на то, что путь реакции, ведущий к этому промежуточному соединению, является благоприятным.

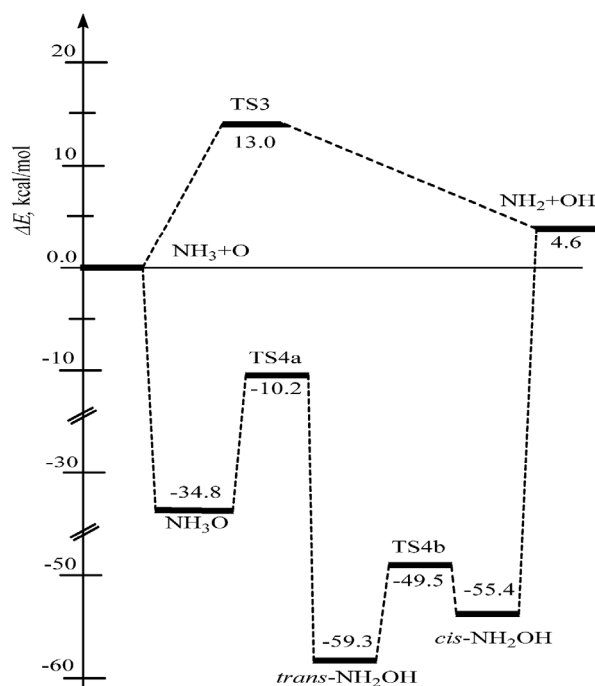


Рис.2. Диаграмма полной энергии для системы NH_3+O , рассчитанная с использованием метода M062X/Aug-CC-pVTZ.

Табл.2. Значения энтальпии (ΔH , ккал/моль) локализованных стационарных точек относительно NH_3+O , рассчитанные с использованием методов M062X, CBS-QB3 и MP2

Система	ΔH , ккал/моль				
	M062X ¹⁾	MP2(full) ¹⁾	M062X ²⁾	MP2(full) ²⁾	CBS-QB3
NH_3+O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
NH_2+OH	5.2	8.4	4.6	7.1	4.9
NH_3O	-34.0	-31.2	-35.4	-36.7	-35.6
<i>trans</i> - NH_2OH	-59.3	-57.0	-59.9	-61.9	-60.1
<i>cis</i> - NH_2OH	-54.9	-52.3	-56.0	-57.8	-55.8
TS3	7.6	15.1	12.4	13.6	8.4
TS4a	-9.3	-7.3	-10.8	-12.8	-11.1
TS4b	-49.0	-45.6	-50.1	-50.9	-49.2

Примечание: 1) базовый набор – 6-311 + G(2d,p),

2) базовый набор – aug-cc-pVTZ

3.3. Взаимодействие гидроксильного радикала с аммиаком

Взаимодействие между аммиаком и гидроксильными радикалами (OH) играет важную роль в управлении процессами горения и смягчении образования загрязняющих веществ. Ключевым каналом является образование аминорадикала и воды по реакции (5). Анализ этой реакции особенно важен для понимания механизма окисления аммиака в контролируемых условиях горения. Диаграмма полной энергии для этой системы приведена на рис.3.

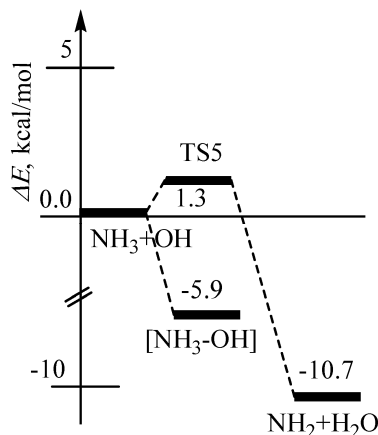


Рис.3. Диаграмма полной энергии для системы $\text{NH}_3 + \text{OH}$, рассчитанная с использованием метода M062X/Aug-CC-pVTZ.

В табл.3 приведены термохимические параметры реагентов и интермедиатов для системы $\text{NH}_3 + \text{OH}$, полученные разными методами.

Табл.3. Значения энтальпии (ΔH , ккал/моль) локализованных стационарных точек относительно $\text{NH}_3 + \text{OH}$, рассчитанные с использованием методов M062X, CBS-QB3 и MP2

Система	ΔH , ккал/моль				
	M062X1)	MP2(full) 1)	M062X2)	MP2(full) 2)	CBS-QB3
$\text{NH}_3 + \text{OH}$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-10.0	-12.0	-10.7	-13.0	-11.5
$[\text{NH}_3\text{-OH}]$	-7.1	-6.5	-6.5	-6.3	-6.2
TS4	0.9	7.0	0.7	5.6	1.4

Примечание: 1) базовый набор – 6-311 + G(2d,p),
2) базовый набор – aug-cc-pVTZ

Представленные в табл.3 значения энтальпии исходных реагентов ($\text{NH}_3 + \text{OH}$) приняты за ноль, а все остальные значения указаны относительно этой точки отсчёта. Как и в предыдущих системах, метод MP2 имеет тенденцию переоценивать значения энтальпии. Продукт реакции $\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ имеет значение энтальпии

–10.0 ккал/моль, что указывает на термодинамическую благоприятность реакции.

На рис.4 представлены структуры локализованных переходных состояний, а основные термохимические параметры переходных состояний приведены в табл.1–3.

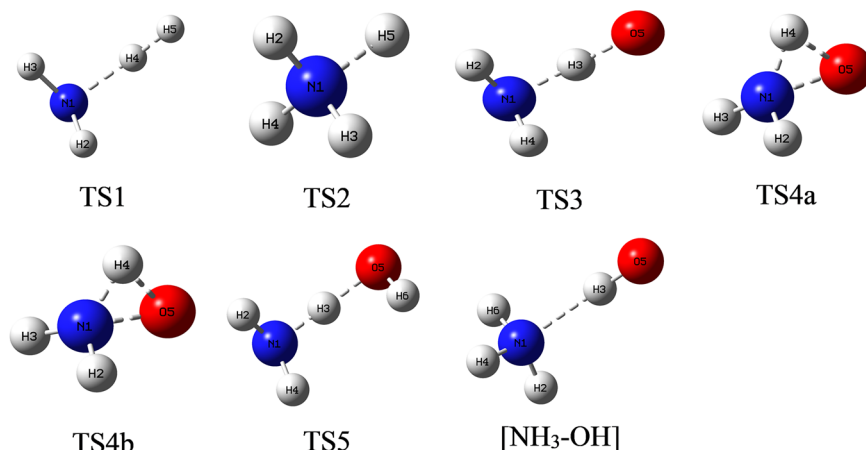


Рис.4. Оптимизированные структуры переходных состояний для реакций (1)–(5) и комплекса $[\text{NH}_3\text{--OH}]$, полученные с использованием метода M06-2X/aug-cc-pVTZ.

Также было исследовано переходное состояние реакции (6). В ходе поиска этого переходного состояния был идентифицирован комплекс $[\text{NH}_3\text{--OH}]$ (рис.4).

Энергия активации (E_a) для реакции $\text{NH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}_2$, как видно из табл.4, относительно низкая, что подтверждает вероятность более эффективного

Табл.4. Значения энергии активации (E_a , ккал/моль) для всех изученных реакций, рассчитанные с использованием методов M06-2X, CBS-QB3 и MP2

Реакция	ΔE_a , ккал/моль				
	M062X ¹⁾	MP2 ¹⁾	M062X ²⁾	MP2 ²⁾	CBS-QB3
$\text{NH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}_2$	13.5	21.3	13.4	20.3	13.2
$\text{NH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{NH}_4$	14.3	18.1	11.3	12.7	7.3
$\text{NH}_3 + \text{O} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{OH}$	8.2	15.7	13.0	14.2	9.0
$\text{NH}_3 + \text{O} \rightarrow \text{NH}_3\text{O}$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$\text{NH}_3\text{O} \rightarrow \text{trans-NH}_2\text{OH}$	24.8	23.9	24.6	23.8	24.5
$\text{trans-NH}_2\text{OH} \rightarrow \text{cis-NH}_2\text{OH}$	10.4	11.5	10.0	11.0	10.9
$\text{cis-NH}_2\text{OH} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{OH}$	59.6	60.0	60.0	64.3	60.12
$\text{NH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.5	7.6	1.3	6.2	2.0
$\text{NH}_3 + \text{OH} \rightarrow [\text{NH}_4\text{--O}]$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

Примечание: 1) базовый набор – 6-311 + G(2d,p),

2) базовый набор – aug-cc-pVTZ

протекания реакции при более низких температурах, что является более благоприятным путем в сжигании аммиака. Присутствие водорода, по-видимому, снижает барьер активации, что может привести к повышению эффективности сгорания. Энергии активации, рассчитанные с использованием метода M06-2X для реакции $\text{NH}_3 + \text{O} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{OH}$, имеют энергетический барьер около 13.0 ккал/моль и 9.0 ккал/моль с использованием метода CBS-QB3. Это говорит о том, что реакция осуществима в условиях горения, хотя энергия активации выше, чем у реакции в системе аммиак–водород. Присутствие кислорода в реакции говорит о том, что процесс окисления может быть более сложным, требуя более высоких температур для инициирования реакции.

Образование гидроксильных радикалов OH играет важную роль в развитии процесса горения аммиака и, в конечном итоге, может приводить к образованию оксидов азота. Энергии активации для этой реакции варьируются от 1.3 ккал/моль (M062X) до 7.6 ккал/моль (MP2). Такая низкая энергия активации делает реакцию $\text{NH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ одной из наиболее энергетически выгодных.

В реакциях (1), (3), (4b) и (5) образуется аминорадикальная группа NH_2 , которая представляет собой одновалентный радикал. Реакции аминорадикальной группы представляют особый интерес и могут служить предметом специальных исследований. В частности, одной из вероятных газозолевых реакций этой частицы является квадратичная рекомбинация $\text{NH}_2 + \text{NH}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4$.

Следует отметить, что вычислительное исследование обеспечивает всестороннее понимание энергетики и механизмов реакций NH_3 с H, O и OH, предоставляя ценную информацию для теоретических и экспериментальных исследований химии аммиака. В то же время необходимо учитывать, что процесс радикального присоединения к молекуле термодинамически менее выгоден с энтропийной точки зрения из-за потери внутренних степеней свободы. Поэтому для всестороннего анализа потребуется расчет соответствующих констант скорости.

4. Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что взаимодействие атомов водорода с аммиаком представляет собой сумму эндотермических реакций, в то время как его реакции с гидроксильным радикалом протекают с выделением энергии. Отрыв атома водорода атомом кислорода от аммиака является эндотермической реакцией. Присоединение атома кислорода к аммиаку протекает с выделением энергии и через промежуточный радикал NH_3O приводит к образованию *cis*- и *trans*-изомеров NH_2OH .

Данные, полученные методами квантово-химических расчетов, позволяют глубже понять механизмы начальных стадий окисления аммиака, особенно в условиях высокотемпературного горения. Проведенный анализ энергетических барьеров и термодинамической стабильности промежуточных соединений даёт возможность предсказать наиболее вероятные пути реакций в зависимости от окружающих условий.

ЛИТЕРАТУРА

1. **A. Valera-Medina, H. Xiao, M. Owen-Jones, W.I.F. David, P.J. Bowen.** *PECS*, **69**, 63 (2018).
2. **H. Kobayashi, A. Hayakawa, K.D.K.A. Somarathne, E.C. Okafor.** *Proc. Combust. Inst.*, **37**, 109 (2019).
3. **S. Giddey, S.P.S. Badwal, C. Munnings, M. Dolan.** *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **5**, 10231 (2017).
4. **A. Afif, N. Radenahmad, Q. Cheok, S. Shams, J.H. Kim, A.K. Azad.** *Renew. Sustainable Energy Rev.*, **60**, 822 (2016).
5. **C. Zamfirescu, I. Dincer.** *J. Power Sources.*, **185**, 459 (2008).
6. **X. Deng, W. Zhao, L. Ye, S. Gong, F. Zhao, L. Jing.** *Int. J. Hydrogen Energy.*, **49**, 1232 (2024).
7. **D.R. MacFarlane, P.V. Cherepanov, J. Choi, B.H.R. Suryanto, R.Y. Hodgetts, J.M. Bakker, A.N. Simonov.** *Joule*, **4**, 1186 (2020).
8. **C. Smith, A. K. Hill, L. Torrente-Murciano.** *Energy Environ. Sci.*, **13**, 331 (2020).
9. **Y. Zhang, Y. Liang, W. Zhou, L. Yu, X. Lu.** *Combustion and Flame*, **259**, 113131 (2024).
10. **S. Gubbi, R. Cole, B. Emerson, D. Noble, R. Steele, W. Sun, T. Lieuwen.** *ACS Energy Lett.*, **8**, 4421 (2023).
11. **S. Oh, C. Park, M. Ahn, H. Jang, S. Kim.** *Fuel*, **332**, 126065 (2023).
12. **W. de Vries.** *Curr. Opin. Environ. Sci. Health.*, **21**, 100249 (2021).
13. **X. Zhang, P.M. Shamjad, R.P. Rajan, M. Younes, S.M. Sarathy.** *Combustion and Flame*, **234**, 111653 (2021).
14. **K.N. Osipova, X. Zhang, S.M. Sarathy, O.P. Korobeinichev, A.G. Shmakov.** *Fuel*, **310**, 122202 (2022).
15. **Y. Song, H. Hashemi, J.M. Christensen, C. Zou, P. Marshall, P. Glarborg.** *Fuel*, **181**, 358 (2016).
16. **C. Møller, M. S. Plesset.** *Phys. Rev.*, **46**, 618 (1934).
17. **M. Head-Gordon, J.A. Pople, M.J. Frisch.** *Chem. Phys. Lett.*, **153**, 503 (1988).
18. **J.A. Montgomery, M.J. Frisch, J.W. Ochterski, G.A. Petersson.** *J. Chem. Phys.*, **112**, 6532 (2000).
19. **T. Ziegler.** *Chem. Rev.*, **91**, 651 (1991).
20. **R.G. Parr.** *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **34**, 631 (1983).
21. **Y. Zhao, D.G. Truhlar.** *J. Chem. Phys.*, **125**, 194101 (2006).
22. **Y. Zhao, D.G. Truhlar.** *TCA*, **120**, 215 (2008).
23. **J. Zheng, X. Xu, D.G. Truhlar.** *TCA*, **128**, 295 (2011).
24. **A.H. Davtyan, Z.H. Manukyan, S.D. Arsentev, L.A. Tavadyan, V.S. Arutyunov.** *Russ. J. Phys. Chem. B*, **18**, 461 (2024).
25. **M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, et al.,** *Gaussian 16*, (Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2016).
26. **R. Dennington, T.A. Keith, J.M. Millam.** *GaussView, Version 6.1.* Semichem Inc., Shawnee Mission KS. (2019).

ԶՐԱԾԻՆ, ԹԹՎԱԾԻՆ ԱՏՈՄՆԵՐԻ ԵՎ ՀԻԴՐՈՔՍԻԼ ՌԱԴԻԿԱԼԻ ՀԵՏ ԱՄՈՆԻԱԿԻ
ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՊՈՏԵՆՑԻԱԼ ԷՆԵՐԳԻԱՅԻ ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՅԹԻ
ՔՎԱՆՏԱՔԻՄԻԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ

Հ.Ա. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Ս.Դ. ԱՐՍԵՆՏԵՎ, Ա.Հ. ԴԱՎԹՅԱՆ

Քվանտային քիմիայի հաշվարկային մեթոդներով ուսումնասիրվել են ամոնիակի հնարավոր ռեակցիաների էներգետիկ ուղիները՝ ջրածնի և թթվածնի ատոմների, ինչպես նաև հիդրոքսիլ ռադիկալի հետ: B3LYP, M062X, MP2 և CBS-QB3 մեթոդները հայտնաբերել են նշված ռեակտիվները պարունակող համակարգի պոտենցիալ էներգիայի մակերևույթի վրա ստացիոնար կետեր: Հայտնաբերվել են մի շարք միջանկյալ միացություններ, որոնք առաջանում են ամոնիակի ատոմների և ռադիկալների հետ փոխազդեցության ժամանակ, և ստացվել են տեղեկություններ առաջացած միջանկյալ միացությունների կառուցվածքի և թերմոքիմիական պարամետրերի վերաբերյալ: Հաշվարկների արդյունքների հիման վրա կառուցվել են ուսումնասիրվող համակարգերի էներգետիկ մակարդակների դիագրամներ: Ստացված արդյունքները ցույց են տալիս NH_3+H , NH_3+O և NH_3+OH ռեակցիաների կարևոր դերը ամոնիակի այրման գործընթացներում:

QUANTUM-CHEMICAL STUDY OF THE SURFACE OF POTENTIAL ENERGY
OF INTERACTION OF AMMONIA WITH ATOMS HYDROGEN,
OXYGEN AND HYDROXYL RADICAL

H.A. HARUTYUNYAN, S.D. ARSENTEV, A.H. DAVTYAN

Computational methods of quantum chemistry were used to study the energy pathways of possible reactions of ammonia with hydrogen and oxygen atoms, as well as with the hydroxyl radical. The B3LYP, M062X, MP2 and CBS-QB3 methods were used to localize stationary points on the potential energy surface of the system containing the above reagents. A number of intermediate compounds formed during the interaction of ammonia with atoms and radicals were identified, and information on the structure and thermochemical parameters of the intermediates formed was obtained. Based on the calculation results, diagrams of the energy levels of the systems under consideration were constructed. The results obtained demonstrate the important role of the NH_3+H , NH_3+O and NH_3+OH reactions in the processes of ammonia combustion.

ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ОКСИДА ЦИНКА, ЛЕГИРОВАННЫХ СЕРЕБРОМ

Н. АГАМАЛЯН¹, Р. ОВСЕПЯН¹, М. НЕРСИСЯН^{1,2}, С. ПЕТРОСЯН¹,
Г. БАДАЛЯН¹, И. ГАМБАРЯН^{1,2}, А. ПОГОСЯН¹, Е. КАФАДАРЯН^{1*}

¹Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

²Армянский государственный педагогический университет
имени Хачатура Абовяна, Ереван, Армения

*e-mail: ekafadaryan@gmail.com

(Поступила в редакцию 11 сентября 2025 г.)

Оптические и электрические свойства пленок $\text{Ag}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ (AgZnO), легированных серебром с концентрациями $x = 0.05$ и 0.24 ат%, исследованы с использованием рентгеновской дифракции, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, а также измерений сопротивления, пропускания и отражения. Плёнки с содержанием серебра 0.05 ат% и неотожженные пленки с 0.24 ат% Ag проявляют n -тип проводимости, тогда как отожженные плёнки с 0.24 ат% Ag демонстрируют p -тип проводимости. Кристаллиты в плёнках AgZnO с 0.05 ат% и 0.24 ат% Ag имеют размеры 24 нм и 28 нм соответственно. В плёнке ZnO , легированной 0.24 ат% Ag, наблюдаются: красный сдвиг ширины запрещённой зоны на 0.02 эВ, проявление характерных поляронных особенностей в диапазоне $900\text{--}3700\text{ см}^{-1}$, а также фазовый переход из парамагнитного состояния в диамагнитное. Плёнка ZnO , легированная 0.05 ат% Ag характеризовалась отрицательным температурным коэффициентом сопротивления. Концентрация 0.24 ат% является оптимальной для получения p -типа проводимости и формирования поляронных состояний, тогда как плёнка с 0.05 ат% Ag перспективна для применения в тепловых сенсорах.

1. Введение

Наноструктуры и пленки оксида цинка (ZnO) рассматривается как перспективный материал для применения, включая фотокатализ, фотовольтаику и оптоэлектронику [1, 2]. ZnO кристаллизуется в гексагональной (вюрцитной) структуре с пространственной группой $P63/mc$ и симметрией $C6v-4$. Это полупроводник n -типа с относительно низкой стоимостью [3]. ZnO имеет два важных свойства: электрическая проводимость и прозрачность в видимом диапазоне, что делает его идеальным кандидатом для использования в оптоэлектронных устройствах [1–3]. Сопротивление ZnO может достигать 10^{-3} Ом см, а коэффициент поглощения в видимом диапазоне быть менее 0.0001 , благодаря широкой запрещённой зоне ($E_g = 3.3$ эВ) [4]. Это уникальное сочетание низкого сопротивления и высокой прозрачности достигается введением подходящих легирующих добавок. Легирование ZnO переходными металлами стало важным направлением исследований благодаря возможности получения проводимости p -типа [5–7], ферромагнетизма при комнатной температуре [8], а также улучшения оптических

и электронных характеристик [9].

Серебро (Ag) является одним из наиболее химически стабильных легирующих переходных металлов, которые улучшает электрические, пьезоэлектрические, оптические и магнитные свойства ZnO [10–13]. Как показано в [13], добавление 1.4 ат% наночастиц Ag в ZnO увеличивает его электропроводность до 10^3 раз благодаря формированию омического перехода на границе ZnO–Ag. Ag выступает амфотерным легирующим элементом, занимая как замещающие, так и промежуточные позиции в решетке [4,14]. В зависимости от положения в кристаллической решетке атомы серебра могут вызвать как *n*-, так и *p*-тип проводимости. Несмотря на то, что ионы Ag^+ имеют больший радиус (1.22 Å) по сравнению с ионами Zn^{2+} (0.72 Å), Ag может действовать как акцептор при замещении ионов Zn, что делает его особенно перспективным для применения в микроэлектронике и спинтронике [14, 15].

В последние десять лет исследования электрических и оптических свойств пленок ZnO, легированных Ag, значительно продвинулись благодаря чему ZnO считается весьма перспективным материалом для применения в датчиках, преобразователях, транзисторах, генераторах энергии, фотокатализаторах, а также в биомедицине и экологически безопасных системах [14, 16, 17].

Цель настоящего исследования – синтез и анализ пленок ZnO с содержанием 0.05 и 0.24 ат% Ag с целью изучения их структурных, электрических и оптических характеристик.

2. Экспериментальная часть

Плёнки оксида цинка, легированные серебром $\text{Ag}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ (AgZnO) с концентрациями $x = 0.05$ и 0.24 ат%, были нанесены на стеклянные подложки методом электронно-лучевого напыления, с последующим отжигом при температуре 350°C в течение 1 часа на воздухе.

Мишени AgZnO были получены методом твёрдофазного синтеза и отожжены на воздухе при температуре 1000°C в течение 2 часов. Образцы охарактеризованы с помощью рентгеновской дифракции (XRD), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS), УФ-видимой (UV–Vis) и инфракрасной (IR) спектроскопии. DC-сопротивление плёнки измеряли с использованием криостата Cryomech ST405 в температурном диапазоне 4–380 K двухконтактным методом в горизонтальной конфигурации вдоль длины плёнки, используя нановольтметры Keithley 181 и Keithley 2182A. В качестве материала электродов использовался алюминий. Определение типа носителей заряда осуществлялось с использованием термоэлектрических измерений, основанных на анализе знака напряжения Зеебека. Коэффициент Зеебека был определён как $S = \Delta V / \Delta T = (V_{\text{cold}} - V_{\text{hot}}) / (T_{\text{hot}} - T_{\text{cold}})$, где ΔV – разность напряжений, при этом V_{cold} – напряжение на холодной стороне (T_{cold}), а V_{hot} – напряжение на горячей стороне (T_{hot}). Отрицательные значения коэффициента Зеебека, полученные для плёнок AgZnO с 0.05 ат% Ag и неотожжённой плёнки с 0.24 ат% Ag, свидетельствуют о *n*-типе проводимости. Напротив, отожжённая плёнка с 0.24 ат% Ag демонстрирует положительный коэффициент Зеебека, что указывает на *p*-тип проводимости.

Согласно результатам измерений отражения в видимом диапазоне, толщина плёнки AgZnO с 0.05 ат% Ag составляет 740 нм, а с 0.24 ат% Ag – 810 нм.

3. Результаты и их обсуждение

Кристалличность и ориентация плёнок AgZnO были проанализированы с использованием XRD на приборе URD-6. Дифракционные пики, показанные на рис.1, были идентифицированы с использованием стандартной JCPDS карты № 36–1451, что подтверждает поликристаллическую гексагональную вюрцитную структуру, без вторичных фаз. Слабый и широкий пик, наблюдаемый около $2\theta = 21.607^\circ$, приписывается стеклянной подложке [18, 19]. Пик (002) в спектрах рентгеновской дифракции указывает на то, что ось c плёнки перпендикулярна поверхности подложки. Смещение дифракционного пика (002) от $2\theta = 34.947^\circ$ для AgZnO с 0.05 ат% Ag к $2\theta = 34.615^\circ$ для плёнки с 0.24 ат% Ag свидетельствует об увеличении параметра решетки c с 5.133 до 5.179 Å. Снижение интенсивности данного пика при увеличении содержания Ag, вероятно, обусловлено искажениями решётки, внутренними напряжениями и дислокациями в структуре материала [19]. Из-за несогласованности решёток плёнки и стеклянной подложки может развиваться напряжение во время напыления, что, в свою очередь, может повлиять на свойства плёнок. Напряжение вдоль c -оси было оценено с использованием метода, описанного в [19, 20]

$$\varepsilon = \frac{(c - c_0)}{c_0} \times 100\%,$$

где $c_0 = 5.133$ Å – постоянная решётки для плёнки 0.05 ат% AgZnO, c – постоянная решетки для 0.24 ат% AgZnO, ε – среднее напряжение в плёнке с 0.24 ат% Ag. Напряжение вдоль c -оси для данной плёнки относительно образца с 0.05 ат% Ag составляет 0.9, что указывает на положительное (растягивающее) напряжение.

Средний размер кристаллитов (t_{DS}) плёнок был определён с помощью уравнения Шеррера [21]:

$$t_{DS} = k\lambda / \beta \cos\theta,$$

где k – эмпирическая константа, обычно равная 0.9, λ – длина волны рентгеновского излучения $\text{CuK}\alpha$ (1.5414 Å), β – ширина пика на полувысоте, в радианах, θ – угол дифракции. После отжига средние размеры кристалли-

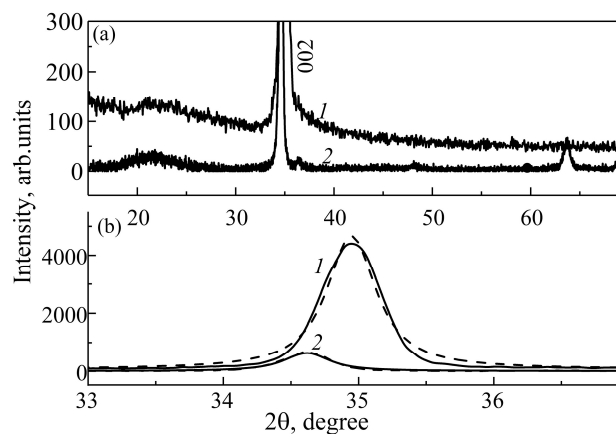


Рис.1. (а) XRD спектры отожженных пленок AgZnO с содержанием 0.05 (1) и 0.24 ат% (2) Ag на стеклянных подложках; (б) укороченный спектральный диапазон с подгоночными кривыми, показанными пунктирными линиями.

тов, определенные по дифракционным рефлексам от плоскости (002), составили 24 нм для плёнки AgZnO с содержанием 0.05 ат% Ag и 28 нм – для плёнки с 0.24 ат% Ag.

Спектры характеристического рентгеновского излучения при энергии пучка 10 кэВ для плёнок AgZnO с содержанием (а) Ag 0.05 и (b) 0.24 ат% представлены на рис.2. Данные EDS по содержанию кислорода (O), цинка (Zn) и серебра (Ag) в плёнках приведены в табл.1.

Статистические погрешности измерений составляют ± 0.52 для кислорода, ± 0.17 для цинка и ± 0.08 для серебра. Отсутствие вторичных фаз, таких как Ag₂O или других примесей, указывает на эффективное включение ионов серебра в кристаллическую решётку ZnO, в пределах чувствительности методов EDS и XRD.

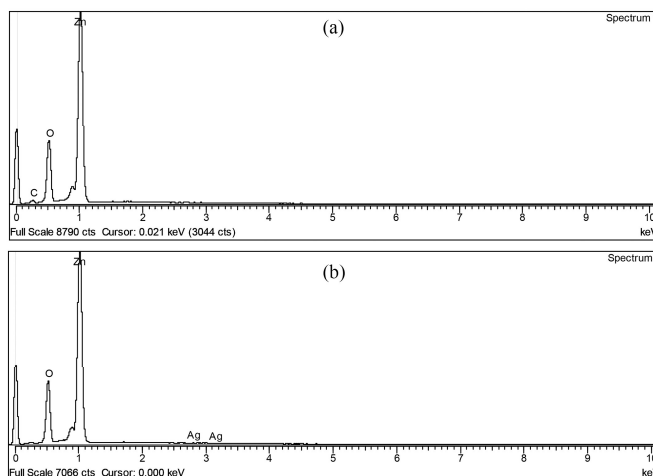


Рис.2. Спектры EDS плёнок AgZnO с содержанием (а) 0.05 и (b) 0.24 ат%.

Рис.3 демонстрирует морфологию и размеры зёрен в плёнках AgZnO с концентрацией (а,б) 0.05 и (с,д) 0.24 ат% до и после отжига, полученные методом SEM. Плёнки являются поликристаллическими с плотной и гладкой поверхностью без пористости, что подтверждают результаты рентгеновской дифракции. Размеры отдельных зёрен в плёнках 0.05 ат% AgZnO составляют 79.6 нм до отжига и 76.4 нм после отжига, в то время как для плёнки 0.24 ат% AgZnO размеры

Табл.1. Анализ EDS плёнок ZnO, легированных серебром с содержанием 0.05 и 0.24 ат%

До отжига 0.05 ат% AgZnO		После отжига 0.05 ат% AgZnO		До отжига 0.24 ат% AgZnO		После отжига 0.24 ат% AgZnO	
Элемент	Атом- ный %	Элемент	Атомный %	Элемент	Атомный %	Элемент	Атомный %
O K	49.90	O K	50.18	O K	48.19	O K	49.72
Zn L	50.10	Zn L	49.82	Zn L	51.54	Zn L	50.04
Ag L	—	Ag L	—	Ag L	0.27	Ag L	0.24
Totals	100.00	Totals	100.00	Totals	100.00	Totals	100.00

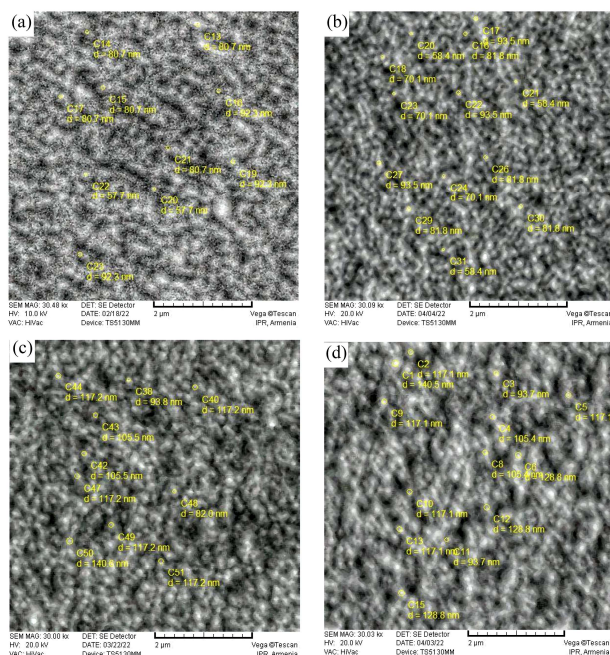


Рис.3. Микрофотографии SEM пленок AgZnO с содержанием серебра 0.05 и 0.24 ат% (а, с) до и (b, d) после отжига.

зёрен составляют 111 нм до отжига и 116 нм после отжига. Эти значения выше данных, полученных методом рентгеновской дифракции, что указывает на присутствие агрегированных частиц.

С целью выяснения, проявляет ли серебро магнитные свойства в структуре AgZnO, были измерены петли намагничивания ($M-H$) в диапазоне магнитного поля ± 20 кОэ при комнатной температуре и температуре 77 К. Ферромагнетизм не был обнаружен в исследованных плёнках. Отсутствие ферромагнетизма при комнатной температуре также было зафиксировано у плёнок ZnO, легированных Mn, Fe и Co [22–24]. Как показано в работах [8, 25], высокая концентрация дефектов является необходимым условием для реализации ферромагнетизма при комнатной температуре.

Спектры пропускания в диапазоне длин волн 300–900 нм для осаждённых (1) и отожжённых (2) плёнок (а) 0.05 и (b) 0.24 ат% AgZnO показаны на рис.4. Пропускание плёнки AgZnO с 0.05 ат.% Ag составляет около 80% при 600 нм, тогда как для плёнки с 0.24 ат.% Ag оно снижается до $\sim 70\%$, что свидетельствует о повышении оптического поглощения в видимом диапазоне при увеличении концентрации серебра. Эффект концентрации Ag и термической обработки отчётливо проявляется в ультрафиолетовом диапазоне: (i) при 0.24 ат% Ag в ZnO край оптического пропускания смещается к более длинным волнам, (ii) после отжига – в сторону более коротких волн (рис.4). Такое поведение может быть связано с введением дефектных состояний, индуцированных Ag, в запрещённую зону, что может усилить поглощение падающих фотонов. Запрещённая зона E_g определяется по формуле [25]:

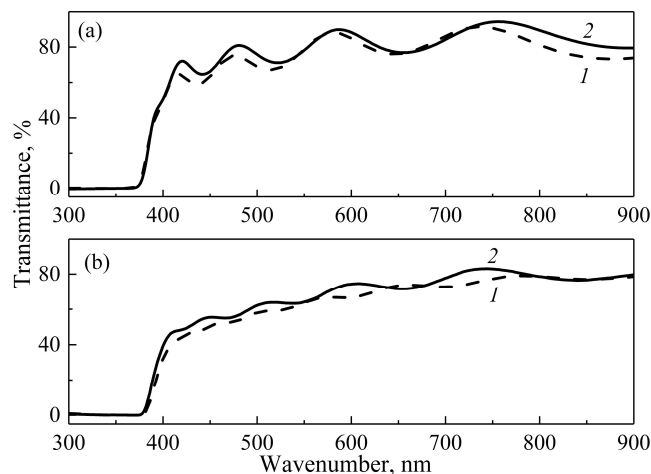


Рис.4. Спектры пропускания пленок AgZnO с содержанием (а) Ag 0.05 и (b) 0.24 ат% до (1) и после отжига (2).

$$\alpha h\omega = A (h\omega - E_g)^{1/2}, \quad (11)$$

где α – коэффициент поглощения, $h\omega$ – энергия фотонов, A – константа. Оптическая ширина запрещенной зоны (E_g) определяется экстраполяцией линейного участка кривой ($\omega \neq 0, \alpha \rightarrow 0, h\omega \rightarrow E_g$) до пересечения с осью энергии $h\omega$. Для осажденной пленки AgZnO значение E_g увеличивается с 3.26 до 3.28 эВ после отжига (рис.5а), тогда как для пленки с содержанием серебра 0.24 ат% E_g возрастает с 3.23 до 3.26 эВ (рис.5б), что может быть обусловлено улучшением кристалличности и уменьшением числа дефектов после термообработки. Смещение края поглощения пленки AgZnO с 0.24 ат% Ag в сторону длинноволновой области на 0.02 эВ по сравнению с пленкой, содержащей 0.05 ат% Ag, свидетельствует о сужении ширины оптической запрещенной зоны, обусловленном внедрением ионов Ag в кристаллическую решетку ZnO в процессе отжига. Результаты согласуются с данными, представленными в работах [7, 25, 26], в которых сдвиг объясняется взаимодействием между Ag и матрицей ZnO, приводящим к

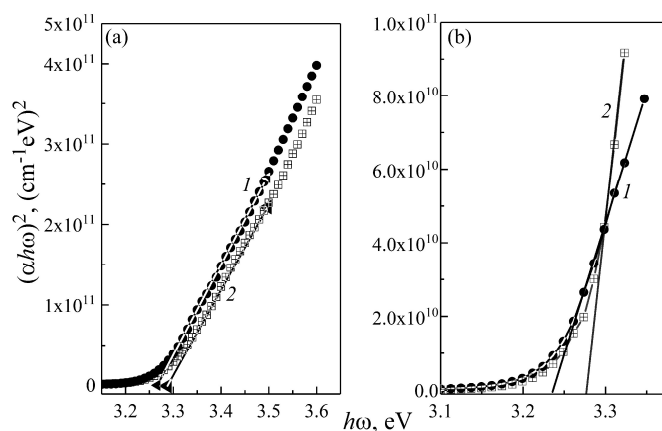


Рис.5. Зависимость $(\alpha h\omega)^2$ от энергии фотонов для пленок (а) 0.05 и (б) 0.24 ат% AgZnO до (1) и после отжига (2).

модификации ее электронной структуры.

На рис.6 представлены инфракрасные спектры плёнок, измеренные в режиме отражения в диапазоне $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре до и после отжига. Для плёнки AgZnO с 0.05 ат% Ag в ИК-спектре наблюдается пик при 545 см^{-1} , ассоциируемый с кислородными вакансиями или дефектами кристаллической решётки; после отжига данный пик исчезает, что указывает на уменьшение концентрации соответствующих дефектов.

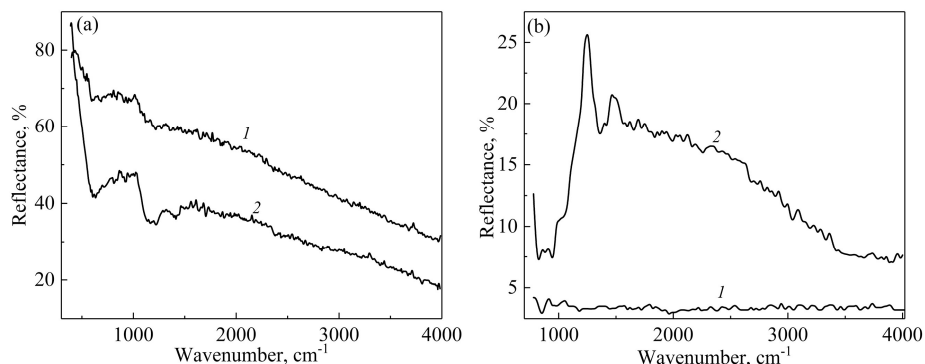


Рис.6. ИК спектры отражения пленок AgZnO с содержанием серебра (a) 0.05 и (b) 0.24 ат% до (1) и после (2) отжига.

Обнаруженная широкая полоса в диапазоне $620\text{--}1200\text{ см}^{-1}$, по-видимому, обусловлена колебаниями связей Zn–O [27,28]. Появление пиков при 840 и 1015 см^{-1} может быть связано с колебаниями функциональных групп C–O–C–O [29]. Полоса в области $\sim 1325\text{ см}^{-1}$ соответствует асимметричным валентным колебаниям связи C=O [7]. Вероятно, такие группы образуются в процессе приготовления образцов из-за сорбции CO₂ из окружающей атмосферы.

Отсутствие полос поглощения в области 3200 и 3550 см^{-1} свидетельствует об отсутствии O–H связей. Спектр плёнки AgZnO с 0.24 ат% Ag (кривая 2) на рис. 6b демонстрирует особенности поляронной структуры, возникающей в результате отжига, что соответствует ранее полученным данным [17].

На рис.7 представлены температурные зависимости сопротивления, $\rho(T)$, плёнок AgZnO с 0.05 и 0.24 ат% Ag в диапазоне температур от 4 до 380 К. Отчётливо наблюдается различие в поведении образцов: при комнатной температуре сопротивление плёнки с 0.05 ат% Ag составляет 0.017 Омсм, тогда как для плёнки с 0.24 ат% Ag достигает 7×10^5 Омсм.

$\rho(T)$ AgZnO с 0.05 ат% Ag демонстрирует металлический характер температурной зависимости с двумя отчётливо выраженными областями. В интервале температур от 5 до 54 К наблюдается резкое снижение сопротивления при увеличении температуры, что соответствует отрицательному температурному коэффициенту сопротивления (NTCR), составляющему -3.35×10^{-5} ОмсмК⁻¹. При дальнейшем повышении температуры до 380 К плёнка сохраняет поведение, характерное для NTCR-материалов, с температурным коэффициентом сопротивления -1.24×10^{-5} ОмсмК⁻¹. В случае образца с 0.24 ат% Ag температурная зависимость сопротивления демонстрирует широкую полосу в диапазоне 70–250 К с локальными максимумами при 101, 130 и 160 К. Несмотря на то, что

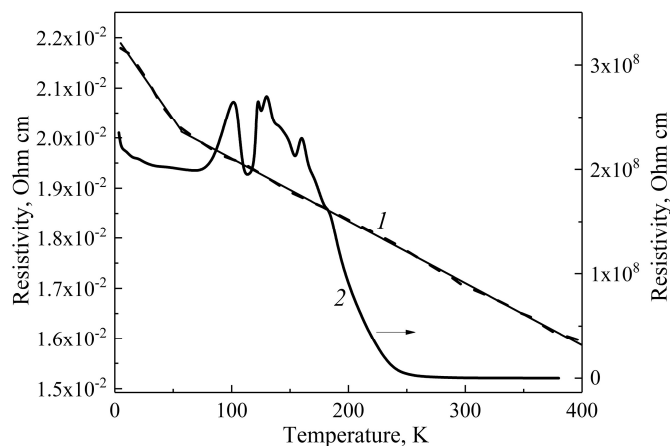


Рис.7. Температурные зависимости сопротивления пленок AgZnO с содержанием 0.05 (1) и 0.24 ат% (2) Ag; сплошная линия на кривой 1 соответствует аппроксимации.

природа наблюдаемых пиков до конца не выяснена, предполагается, что они связаны с изменениями концентрации вакансий. Согласно данным работы [20], полоса при 101 К может быть обусловлена фазовым переходом из парамагнитного состояния, характерного для низких температур, в диамагнитное состояние при повышении температуры. Такой переход объясняется конкуренцией между парамагнетизмом, обусловленным дефектами, и диамагнетизмом ZnO. Таким образом, добавление 0.24 ат% Ag в ZnO может привести к увеличению сопротивления до 10^{10} раз; однако эта тенденция не является универсальной и зависит от концентрации примеси и ряда факторов, связанных с физико-химическими свойствами Ag в ZnO. Серебро может внедряться в решётку ZnO в виде замещающих дефектов Ag-Zn, а также может сегрегировать на границах зёрен, увеличивая межзеренное сопротивление и общее сопротивление пленки. Для оптимизации свойств AgZnO требуется дальнейшее исследование динамики границ зерен и механизма фазового перехода для конкретных технологических приложений.

4. Заключение

Плётка AgZnO с содержанием 0.24 ат% Ag проявила *p*-тип проводимости, образование поляронов и фазовый переход из парамагнитного состояния в диамагнитное при 101 К, что свидетельствует об успешном замещении атомов Zn атомами Ag в решетке ZnO.

С увеличением концентрации Ag от 0.05 до 0.24 ат% наблюдается сдвиг ширины запрещённой зоны в сторону длинноволновой области (красный сдвиг).

Образец AgZnO с содержанием 0.05 ат.% проявил отрицательный температурный коэффициент сопротивления со значениями $-3.35 \times 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{см} \cdot \text{K}^{-1}$ в диапазоне 5–54 К и $-1.24 \times 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{см} \cdot \text{K}^{-1}$ в диапазоне от 54 до 380 К, что указывает на полупроводниковое поведение.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета по науке РА в рамках научного проекта № 1–6/ IPR.

ЛИТЕРАТУРА

1. **M.A. Borysiewicz.** Crystals, **9**, 505 (2019).
2. **J. Ali, S. Bibi, W.B. Jatoi, M. Tuzen, M.A. Jakhrani, X. Feng, T.A. Saleh.** Mater. Today Commun., **36**, 106840 (2023).
3. **M. Bakry, W. Ismail, M. Abdelfatah, A. El-Shaer.** Sci. Rep., **14**, 23788 (2024).
4. **F. Lekoui S. Hassani, E. Garoudja, R. Amrani, W. Filali, O. Sifi, S. Oussalah.** Revista Mexicana Fis., **69**, 051005 (2023).
5. **P. Nunes, E. Fortunato, P. Tonello, F.B. Fernandes, P. Vilarinho, R. Martins.** Vacuum., **64**, 281 (2002).
6. **I.S. Kim, E.-K. Jeong, D.Y. Kim, M. Kumar, S.Y. Choi.** Appl. Surf. Sci., **255**, 4011 (2009).
7. **O. Volnianska, P. Boguslawski, J. Kaczkowski, P. Jakubas.** Phys. Rev. B, **80**, 245212, (2009).
8. **N. Ali, V. Ar , Z.A. Khan, K. Tarafder, A. Kumar, M.K. Wadhwa, B. Singh, S. Ghosh.** Sci. Rep., **9**, 20039 (2019).
9. **Y. Li, X. Zhao, W. Fan.** J. Phys. Chem. C, **115**, 1932 (2011).
10. **N.M. Rohith, P. Kathirvel, S. Saravanakumar, L. Mohan.** Optik, **172**, 940 (2018).
11. **Z.N. Kayani, F. Manzoor, A. Zafar, M. Mahmood, M. Rasheed, M. Anwar.** Opt. Quantum Electron., **52**, 344.(2020).
12. **A. Kuzanyan, A. Sarkisian, N. Aghamalyan, M. Nersisyan, R. Hovsepyan, A. Poghosyan, S. Petrosyan, G. Badalyan, Ye. Kafadaryan.** Phys. Status Solidi A, **222**, 2400526 (2024).
13. **P.-S. Huang, F. Qin, J.-K. Lee.** ACS Applied Materials & Interfaces, **12**, 125 (2019).
14. **S.-T. Kuo, W.-H. Tuan, J. Shieh, S.-F. Wang.** J. Eur. Ceram. Soc., **27**, 4521 (2007).
15. **I.A. Brezeştean, D. Marconi, N.E. Dina, M. Suci, A. Colniţă.** Chemosensors, **11**, 441 (2023).
16. **A.K. Keshari, P. Gupta, M. Singh.** Opt. Mater., **111**, 110697 (2021).
17. **A.R. Sarkisian, N.R.Aghamalyan, M.N. Nersisyan, S.I Petrosyan, A.R. Poghosyan, I. A. Ghambaryan, G. R. Badalyan, R. K. Hovsepyan, Y. A. Kafadaryan.** Appl. Phys. A, **130**, 207 (2024).
18. **S. Mansy, H. Musleh, S. Shaat, J. Asad, N.Al. Dahoudi.** Materialstoday, **35**, 105688 (2023).
19. **O.F. Farhat, M.M. Halim, M.J. Abdullah, M.K.M. Ali, N.K. Allam.** Beilstein. J. Nanotechnol., **6**, 720 (2015).
20. **C.S. Barrer, T.B. Massalski.** Structure of Metals. Pergamon Press, Oxford, 1980.
21. **A.L. Patterson.** Phys. Rev., **56**, 978 (1939).
22. **Q. Xu, Sh. Zhou, H. Schmidt.** J. Alloys Compd., **487**, 665 (2009).
23. **G. Lawes, A.S. Risbud, A.P. Ramirez, R. Seshadri.** Phys. Rev. B, **71**, 045201 (2004).
24. **C.N.R. Rao, F.L. Deepak.** J. Mater. Chem., **15**, 573 (2005).
25. **D.R. Sahu.** Microelectron. J. **38**, 1252 (2007).
26. **Y. Zhao, W. Ding, Y. Xiao, P. Yang.** Physica B: Condensed Matter, **657**, 414810 (2023).
27. **S. Gayathri, O.S.N. Ghosh, S. Sathishkumar, P. Sudhakara, J. Jayaramudu, S.S. Ray, K. Viswanath.** Appl. Sci. Lett., **1**, 8 (2015).
28. **A.G. Kaningini, Sh. Azizi, N. Sintwa, K. Mokalane, K.C. Mohale, F.N. Mudau, M. Maaza.** ACS Omega, **7**, 31658 (2022).
29. **S. Gayathri, O.S.N. Ghosh, S. Sathishkumar, P. Sudhakara, J. Jayaramudu, S.S. Ray, K. Viswanath.** Appl. Sci. Lett., **1**, 8 (2015).

ՑԻԼԿԻ ՕՔՍԻԴԻ, ԱՐԳԵՆՏՈՒՄՈՎ ԼԵԳԻՐԱՎՈՐՎԱԾ ԹԱՂԱՆԹՆԵՐԻ
ՕՊՏԻԿԱԿԱՆ ԵՎ ԷԼԵԿՏՐԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ն. ԱՂԱՄԱԼՅԱՆ, Ռ. ՀՈՎՍԵՊՅԱՆ, Մ. ՆԵՐՍԻՍՅԱՆ, Ս. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ,
Գ. ԲԱԴԱԼՅԱՆ, Ի. ԳԱՄԲԱՐՅԱՆ, Ա. ՊՈԴՈՍՅԱՆ, Ե. ԿԱՖԱԴԱՐՅԱՆ

Արծաթով լեգիրացված ցինկի օքսիդի (AgZnO) թաղանթների՝ 0.05 և 0.24 ատ% արծաթի պարունակությամբ օպտիկական և էլեկտրական հատկությունները ուսումնասիրվել են XRD, EDS, դիմադրության, լուսաթափանցման և անդրադարձման չափումների միջոցով: 0.05 ատ% AgZnO և չմշակված 0.24 ատ.% AgZnO թաղանթները ցուցաբերել են *n*-տիպի լեգիրավորում, մինչդեռ ջերմամշակված 0.24 ատ% AgZnO թաղանթը ցուցաբերել է *p*-տիպի լեգիրավորում: 0.05 և 0.24 ատ% AgZnO թաղանթների բյուրեղիկների չափերը եղել են համապատասխանաբար 24 և 28 նմ: 0.24 ատ.% AgZnO նմուշում դիտվել է 0.02 eV կարմիր շեղում: Նույն նմուշում (0.24 ատ.% Ag) գրանցվել են պոլարոնային հատկանիշներ 900–3700 սմ⁻¹ միջակայքում և անցում՝ պարամագնիսական վիճակից դիամագնիսական վիճակի:

0.05 ատ.% AgZnO նմուշը ցուցաբերել է դիմադրության բացասական ջերմաստիճանային գործակից՝ -3.35×10^{-5} Օմ·սմ·K⁻¹ արժեքով 5–54 K միջակայքում և -1.24×10^{-5} Օմ·սմ·K⁻¹ արժեքով 54-ից 380 K միջակայքում, ինչը վկայում է կիսահաղորդչային վարքագծի մասին:

Այս արդյունքները ցույց են տալիս, որ 0.24 ատ% արծաթի պարունակությունը նպաստավոր է ZnO-ում *p*-տիպի լեգիրավորման և պոլարոնների ձևավորման համար, մինչդեռ 0.05 ատ.% AgZnO թաղանթը կարող է կիրառվել ջերմաստիճանային զգայունության կիրառություններում:

OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF
SILVER-DOPED ZINC OXIDE FILMS

N. AGHAMALYAN, R. HOVSEPYAN, M. NERSISYAN, S. PETROSYAN,
G. BADALYAN, I. GAMBARYAN, A. POGHOSYAN, Y. KAFADARYAN

The optical and electrical properties of silver-doped ZnO (AgZnO) films with Ag concentrations of 0.05 and 0.24 at% were analyzed using XRD, EDS, resistance, transmittance and reflectance measurements. The 0.05 at% AgZnO and as-deposited 0.24 at% AgZnO films exhibited *n*-type doping, whereas the annealed 0.24 at% AgZnO films showed *p*-type doping. The crystallite sizes of the 0.05 and 0.24 at% AgZnO films were 24 and 28 nm. The redshift of the band gap was 0.02 eV for 0.24 at% AgZnO. The sample with 0.24 at% Ag exhibits a polaron features in the range 900–3700 cm⁻¹, and demonstrated a paramagnetic-to-diamagnetic transition. The 0.05 at% AgZnO film showed a negative temperature coefficient of resistivity. These findings suggest that a 0.24 at% Ag concentration is favorable for achieving *p*-type doping in ZnO and for the formation of polarons, whereas the 0.05 at% AgZnO film could be used for thermal sensing applications.

ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА СИНТЕЗА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО АЛМАЗНОГО ОБРАЗОВАНИЯ ТИПА ПРИРОДНОГО КАРБОНАДО

**А.Н. АВАГЯН*, К.Г. ГРИГОРЯН, К.А. САРГСЯН,
Г.С. КАРАХАНИЯН, А.К. КОСТАНЯН**

Институт общей и неорганической химии НАН Армении, Ереван, Армения

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

(Поступила в редакцию 12 августа 2025 г.)

В настоящей работе предпринята попытка комплексного теоретического анализа и осмысления большого массива промышленного и лабораторного экспериментального материала, накопленного в области синтеза поликристаллического алмаза типа карбонадо. Исследование охватывает физико-химические механизмы фазовых переходов в углеродных системах, бародиффузионные процессы и роль каталитических компонентов, а также кинетические аспекты роста кристаллической структуры. В основу положены как экспериментальные данные, полученные в промышленных установках высокого давления и температуры (НРНТ), так и результаты целенаправленных лабораторных серий с варьированием ключевых параметров — давления, температуры, состава и времени выдержки. Особое внимание уделено согласованию промышленных и лабораторных результатов с теоретическими моделями фазового равновесия и динамики роста, что позволяет не только объяснить наблюдаемые явления, но и предложить пути целенаправленной оптимизации процесса.

1. Введение

Синтез поликристаллического алмаза типа карбонадо остаётся одной из наиболее сложных задач физики твёрдого тела и материаловедения. Карбонадо является уникальным сверхтвёрдым материалом, широко используемым в обрабатывающей промышленности. В отличие от классического синтеза алмаза в системах графит–металл–катализатор или CVD-процессов, карбонадо характеризуется специфической структурой: мозаичным строением из мелких кристаллитов, наличием пористости и радиальных текстур. Эти особенности придают материалу уникальные свойства — высокую ударную вязкость, радиационную стойкость и повышенную термостойкость, что делает его перспективным для применения в энергетике, буровой технике и ядерных источниках энергии [1]. Армения наряду с ведущими странами, такими как Великобритания (De Beers), США (General Electric), являлась крупнейшим (6×10^7 каратов) производителем поликристаллического алмаза карбонадо как в виде гаммы абразивных порошков, так и элементов режущих инструментов разных типов и назначений. Регулярный анализ научно-технической литературы показывает, что помимо экспериментальных исследований попытки сколько-нибудь глубокого физического рассмотрения данной актуальной задачи практически отсутствуют.

Цель данной работы — теоретическое осмысление накопленного промышленного и лабораторного экспериментального материала по синтезу карбонадо, построение физико-математической модели процессов фазового перехода графит–алмаз–карбонадо и анализ механизмов диффузии, бародиффузии, роста и формирования поликристаллического алмаза типа карбонадо при экстремальных давлениях и температурах.

2. Исходные условия и постановка задачи

2.1. Геометрия, материалы и режим

Реакционный объём: цилиндрический образец графита радиуса $R = 5$ мм ($\varnothing 10$ мм), осевая симметрия (2D-задача в радиусе r). Коаксиальный стержень-катализатор радиуса $a = 0.5$ мм ($\varnothing 1$ мм) по оси цилиндра, металл–растворитель Fe–Ni/Co/Cr (их промышленные составы) [2]. Давление процесса $P \approx 6.5$ ГПа, температура $T \approx 1500\text{--}1700^\circ\text{C}$, длительность технологического цикла $\tau_p \approx 60$ сек (массовое производство) [3]. Исходная матрица текстурованный поликристаллический, мелкозернистый графит марки ГМЗ–ОСЧ–7.3.

Достижение поставленной цели сводится к возможности сформулировать связанную термо-массо-транспортную физическую задачу для массового зарождения, роста алмазных кристаллитов и формирования структуры карбонадо в объёме реакционного графита в КВД (камера высокого давления) при НРНТ процессе с коаксиальным катализатором, включая бародиффузию под действием градиента ∇P и тепло-массообмен на границе катализатор–графит [4]. На рис.1 и рис.2 представлены КВД типа тороид для снаряженного и сжатого состояний, соответственно.

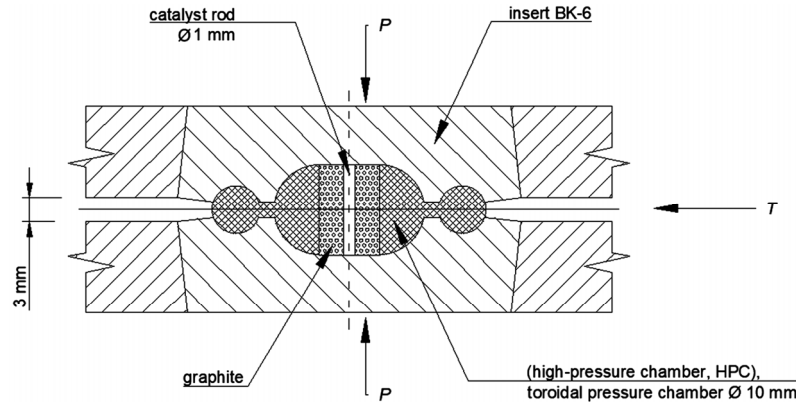


Рис.1. КВД типа тороид. Снаряженное состояние.

2.2. Параметров синтеза и граничные условия

В рамках осевой симметрии основные поля — $T(r,t)$, $P(r,t)$, $C(r,t)$ (концентрация растворённого компонента), в т. ч. эффективная концентрация каталитически активных центров $C_m(r,t)$. Граничные условия (типовой режим НРНТ): на границе катализатора ($r = a$) — $T(a,t) = T_c(t)$; $C(a,t) = C_{eq}(P(a,t), T(a,t))$ (равновесие растворения–осаждения); на внешней границе графита ($r = R$): $T(R,t) = T_w(t)$; $(-J_n)|_{r=R} = 0$ (непроницаемость по массе); начальные условия: $T(r,0) = T_0(r)$; $C(r,0) = C_0(r)$ (как правило, $C_0 \approx 0$ в графите). Здесь J_n — полный поток массы с

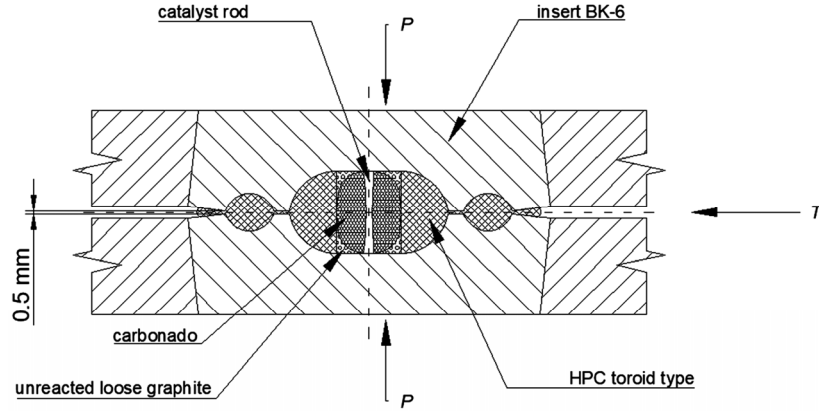


Рис.2. КВД типа тороид. Сжатое состояние.

учёт бародиффузии, который равен

$$J = -\hat{D}\nabla C - \frac{\hat{D}\Omega}{k_B T} C \nabla P,$$

где $\hat{D}$ — анизотропный тензор диффузии графита ($D_{\parallel}$, $D_{\perp}$) вдоль базисных и призматических плоскостей, Ω — молярный объём, k_B — константа Больцмана [5].

Для поликристалла используем эффективный тензор: $\hat{D}_{\text{eff}} = \langle Q_p(\theta, \varphi) \hat{D} Q^T(\theta, \varphi) \rangle$, где усреднение по текстуре (распределению ориентаций) [6].

2.3. Связанная система уравнений для физического описания формирования поликристаллического алмаза типа карбонадо

(a). Теплоперенос

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(k\nabla T) + \dot{Q}_r + \dot{Q}_{tr}, \quad (1)$$

где ρ — плотность, c_p — теплоёмкость, k — теплопроводность, $\dot{Q}_r$ — тепловыделение при фазовом превращении (скрытая теплота L) в зоне фронта, $\dot{Q}_{tr}$ — джоулево-транспортное тепло при диффузии–растворении [7].

(b). Массообмен (концентрация C)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla \left[\hat{D}\nabla C + \frac{\hat{D}\Omega}{k_B T} C \nabla P \right] + S_{\text{nuc}}(r, t), \quad (2)$$

где S_{nuc} — объёмный источник, описывающий массовое зародышеобразование. В изотропном приближении: $S_{\text{nuc}} = I_0 \exp(-\Delta G^*/(k_B T))$, где $\Delta G^* = 16 \pi \sigma^3 / (3 \Delta G v_n^2)$ [8], здесь σ — удельная поверхностная энергия, а ΔG — движущая свободная энергия.

(c). Кинематика фронта кристаллизации:

$$v_n = \frac{J_n}{\rho_d} = k \Delta \mu. \quad (3)$$

Здесь ρ_d — плотность алмаза, k — кинетический коэффициент взаимодействия, $\Delta \mu$ — разность химических потенциалов взаимодействующих фаз [9]. Фронт задаёт локальный переход графит→алмаз. Нормальная скорость v_n может задаваться балансом потоков или кинетикой взаимодействия и влияет на форму фронта и сцепку поверхностей образующегося поликристалла карбонадо.

3. Массовое зародышеобразование в реакционном объёме графита как необходимое условие формирования структуры карбонадо

3.1. Этапы синтеза поликристаллического алмаза типа природного карбонадо

Фазовый переход графит $\rightarrow$ алмаз при синтезе карбонадо является основным физическим процессом, обеспечивающим все физические, химические и механические свойства, очень близкие к свойствам природного карбонадо, технологически процесс протекает в четыре последовательных этапа.

3.1.1. Массовое зародышеобразование

В реакционном объёме графита при воздействии давления и температуры происходит прямой фазовый переход первого рода, инициирующий формирование зародышей алмаза. Это процесс мартенситного типа, сопровождающийся резкой перестройкой решётки без промежуточной фазы [10].

3.1.2. Рост кристаллитов, спровоцированный диффузией катализатора

Металл-катализатор (обычно Fe, Ni, Co или их сплавы) проникает в объём графита за счёт атомно-молекулярной и кластерной диффузии. Он снижает энергетический барьер перехода, облегчая перестройку структуры. На этом этапе происходит интенсивный рост кристаллитов алмаза [11].

3.1.3. Встреча фронтов растущих кристаллитов

Кристаллиты алмаза, растущие навстречу друг другу, образуют контактные границы. Их взаимодействие приводит к упорядочению локальных областей и формированию более крупных поликристаллических образований, как результат физического взаимодействия касающихся, упирающихся друг в друга растущих кристаллитов [12].

3.1.4. Сцепка и взаимодействие поверхностей фронтов

На завершающей стадии поверхности встречающихся кристаллитов прочно сцепляются. Образуется мозаичный каркас поликристаллического алмаза, обладающий высокой прочностью и стойкостью к разрушению. Такая структура по своим свойствам и морфологии аналогична природному карбонадо [13].

3.2. Термодинамические и физические уравнения, обеспечивающие описание процессов зарождения и роста микрокристаллитов алмаза, формирующих тип карбонадо

Для описания кинетики зарождения и роста кристаллитов используется система уравнений:

- уравнение концентрационной диффузии катализатора

$$\partial C / \partial t = D_{\text{eff}} \nabla^2 C, \quad (4)$$

- уравнение теплопереноса в реакционном объёме ρc_p

$$(\partial T / \partial t) = \nabla (k \nabla T) + Q, \quad (5)$$

- уравнение роста радиуса кристаллита

$$dr/dt = \alpha (C - C^*) f(T, P). \quad (6)$$

Здесь C — концентрация катализатора, C^* — критическая концентрация для активации зарождения, $f(T, P)$ — функция условий давления и температуры, α — коэффициент скорости роста [14]. Эти уравнения описывают взаимосвязь между

диффузией, тепловым полем и кинетикой роста, что позволяет моделировать формирование мозаичной поликристаллической структуры карбонадо.

Таким образом, образование поликристаллического алмаза карбонадо в условиях НРНТ можно рассматривать как последовательность стадий: массовое зародышеобразование → рост кристаллитов → встреча фронтов растущих кристаллитов → сцепка. Этот процесс представляет собой прямой фазовый переход первого рода, дополнительно ускоряемый атомно-молекулярной и кластерной диффузией металла-катализатора в тело реакционного графита в КВД. Полученная структура обладает свойствами природного карбонадо и может использоваться в качестве его синтетического аналога.

3.3. Роль диффузии и влияние барического поля

Эффективный коэффициент диффузии определяется зависимостью $D_{\text{eff}} = D_0 \exp(-Q/k_B T)$, где D_0 — предэкспоненциальный множитель, Q — энергия активации, T — температура.

С учётом градиента давления (барического поля) уравнение диффузии принимает вид

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D_{\text{eff}} \nabla^2 C - D_{\text{eff}} \frac{\Omega}{k_B T} (\Delta C) (\nabla P), \quad (7)$$

где C — концентрация диффундирующих частиц, Ω — молярный объём, ∇P — градиент давления [15].

3.4. Сравнение с экспериментом

По данным экспериментов [16], эффективная глубина проникновения фронта диффузии металла-катализатора составляет около 5 мм за 60 сек, что соответствует практически 96% вовлечению реакционного объёма в формирование структуры карбонадо. Фазовый переход графит → алмаз, как массовое зародышеобразование и интенсивный рост кристаллитов алмаза в реакционном объёме графита является необходимым условием формирования поликристаллического карбонадо. Интенсивность процесса обеспечивают кластерная и атомно-молекулярная диффузии сплава растворителя, что является определяющим фактором роста мозаичного каркаса карбонадо [17]. В табл.1 представлены основные параметры процесса.

4. Встреча фронтов растущих кристаллитов и формирование мозаичного каркаса карбонадо

Табл.1. Основные параметры процесса

Параметр	Значение	Комментарий
Давление синтеза	6–8 ГПа	Зона устойчивости алмаза
Температура	1500–1700°C	Интенсивный фазовый переход
Глубина диффузии	5 мм / 60 сек	Экспериментальное значение
Тип диффузии	Атомно-молекулярная и кластерная	Определяет скорость процесса
Катализаторы	Fe, Ni, Co, их сплавы	Активация фазового перехода

Рост кристаллитов алмаза в реакционном объёме графита протекает не изолированно, а в условиях взаимного сближения фронтов растущих кристаллитов. Когда размеры кристаллитов достигают определенных значений, их фронты роста начинают взаимодействовать друг с другом, формируя мозаичную структуру, аналогичную природному карбонадо. Критическое условие определяется равновесием между поверхностной энергией границы и выигрышем в объёмной свободной энергии при переходе графит $\rightarrow$ алмаз: $r_{cr} = 2\sigma/\Delta G$, где r_{cr} — критический радиус зародыша, σ — удельная поверхностная энергия, ΔG — изменение удельной свободной энергии при фазовом переходе графит $\rightarrow$ алмаз [18]. Кристаллит превышает этот радиус, дальнейший рост становится устойчивым и прекращается при столкновении ростовых фронтов, где происходит их взаимодействие. Наблюдается комплекс взаимодействий, а именно:

- упругое взаимодействие — возникающее напряжение в барическом поле стремится сместить границы;
- диффузионный обмен — атомы углерода диффундируют через тонкие прослойки расплава или графитовой матрицы;
- поверхностная реконструкция — атомы на границах переориентируются, обеспечивая сращивание, взаимную диффузию, частичную коалесценцию и возникновение хаотичных С–С связей, «сцепку» фронтов [19].

Таким образом, стыковка кристаллитов напоминает мартенситный механизм сдвига, но с участием диффузионных коалесцентных и кристаллизационных процессов.

Энергия поверхностных взаимодействий в контакте встречных ростовых фронтов определяется условием «сцепки» границ и может быть записана как баланс поверхностной и упругой энергий: $\Delta G_{сцепки} = \gamma_{gb} - \gamma_{int} - \Delta U_{el}$, где γ_{gb} — энергия границы зерна, γ_{int} — энергия межфазного взаимодействия, ΔU_{el} — уменьшение упругой энергии при совпадении решёток [20]. Сцепка границ приводит к формированию жёсткого мозаичного поликристаллического каркаса, который обеспечивает высокую прочность, равномерное распределение дефектов, а также устойчивость к трещинообразованию. Это объясняет сходство полученного поликристаллического алмаза с природным карбонадо. В табл.2 представлены параметры взаимодействия фронтов роста.

5. Критический радиус зародыша с учётом динамики барического роста

Вблизи порога фазового перехода графит $\rightarrow$ алмаз критический радиус зародыша определяется балансом поверхностной и объёмной свободной энергии. Удобно явно выделить барический вклад, как задающий «двигатель» роста через превышение внутреннего давления кристаллита над критическим: $\Delta P_{gr} = P_{cr} - P_{crit} > 0$.

В технологическом описании для НРНТ удобно записать критический радиус в барометрической форме: $r_{cr}(P) = (2\sigma/\Omega) \Delta P_{gr}$, когда основной стимул роста задаёт именно ΔP_{gr} , где σ — удельная межфазная (графит–алмаз) энергия, Ω — молярный объём в алмазной фазе, ΔP_{gr} — барический перевес относительно критического порога. Данное выражение [21] для радиуса кристаллитов карбонадо согласуется с экспериментом ($r_{cr} \leq 50$ нм) при реалистичных σ и ΔP_{gr} (десятки–сотни МПа), а также с фактором быстрого цикла (≈ 60 сек) и калиброванным D_{eff} .

Табл.2. Параметры взаимодействия фронтов роста

Параметр	Типичные значения (НРНТ)	Физический смысл
Критический радиус r_{cr}	10–20 нм	Минимальный размер стабильного зародыша
Скорость фронта v	0.1–1 мм/с	Зависит от температуры и давления
Энергия сцепки ΔG	0.1–0.5 Дж/м ²	Энергетический выигрыш при слиянии
Доля дефектов на границах	10–20%	Определяет мозаичность каркаса

Увеличение ΔP_{gr} приводит к резкому падению r_{cr} , что обеспечивает массовое зародышеобразование [22]. Однако, когда $\Delta P_{gr} \rightarrow 0$, критический радиус $r_{cr} \rightarrow \infty$ — зарождение и рост невозможны. Практическая интерпретация: повышение ΔP_{gr} (за счёт градиента барического поля как следствие геометрии КВД и локальной подпитки катализатором) уменьшает r_{cr} до диапазона 10–20 нм, что и наблюдается как средний размер кристаллитов карбонадо, и увеличивается до 50 нм за первые 20–25 сек, остальное время синтеза затрачивается на общее формирование поликристаллического карбонадо.

6. Встреча фронтов кристаллитов и сращивание под давлением

Как отмечалось выше, сближение ростовых фронтов кристаллитов алмаза происходит в барическом поле и при действии смешанного переноса — атомно-молекулярной и кластерной диффузии катализатора, а также бародиффузии катализатора под градиентом давления. Совместное действие этих механизмов приводит к сращиванию фронтов, проявлению частичной коалесценции и формированию дефектных алмазных слоев на месте множества контактов. При этом описание механизма следующее: а) при подходе фронтов на расстояния порядка нескольких нанометров возникает тонкая прослойка, насыщенная катализатором и углеродом; локально действует избыточное давление $\Delta P_{gr} = P_{cr} - P_{crit} > 0$, условие при котором возможен рост кристаллита; б) бародиффузионный дрейф и атомно-кластерная подпитка создают перенасыщение у границы контакта, что снижает эффективный барьер для перестройки графит $\rightarrow$ алмаз на соприкасающихся поверхностях; в) происходит сращивание (коалесценция) фронтов с образованием сплошного, но дефектного алмазного слоя толщиной $h \sim 5\text{--}10$ нм (типично), содержащего субграницы, двойники, вакансии и примесные включения катализатора [23–25].

Кинетическая запись (схематично) представляет вид: $V_{coal} \propto \sim (J_{am} + J_{cl} + D\Omega/RT C |\nabla P|)$, где $J_{am} = -D_{am}\nabla C$ — атомно-молекулярный поток; $J_{cl} = -D_{cl}\nabla C_{cl}$ — кластерный поток; последний член — бародиффузионный вклад. Возрастание V_{coal} при увеличении ∇P и перенасыщении у контакта приводит к быстрому замыканию зазора между фронтами. При этом на стадии сращивания формируется дефектный алмазный слой (зона коалесценции), который затем частично «подлечивается» за счёт продолжающегося притока углерода и релаксации под действием давления и температуры (частичное упорядочение, но

сохранение мозаики). Кристаллит-контактная сеть закрепляется: появляются мозаичные блоки с углами разориентации, характерные для карбонадо; распределение дефектов определяет ударную вязкость и стойкость к трещинообразованию.

Практический вывод: управление $|\nabla P|$, интенсивностью J_{am} , J_{cl} и временем выдержки задаёт толщину и дефектность слоя коалесценции. Для промышленного режима время ≈ 60 сек, $D_{eff} \approx 4.2 \times 10^{-7}$ м²/сек, условия достаточные для полного замыкания фронтов, формирования и фиксации несущего мозаичного каркаса.

7. Ростовой контакт фронтов и формирование мозаичного каркаса карбонадо

Рост кристаллитов алмаза под давлением сопровождается движением фронтов, которые рано или поздно начинают взаимодействовать друг с другом. Радиус кристаллита $R(t)$ можно описать как: $dR/dt = V_0 \exp(-\Delta G/k_B T)$, где V_0 — предэкспоненциальный коэффициент скорости, ΔG — энергия активации роста под давлением, T — температура процесса [23]. При $R(t) \rightarrow R_{av}$ (средний радиус кристаллита, до 50 нм) расстояние между фронтами уменьшается и наступает их встреча как физический контакт. При встрече фронтов происходит их **сцепка**, зависящая от разности давлений: $\Delta P = P_{crit} - P_{loc}$, где P_{crit} — критическое давление устойчивости фазы алмаза, P_{loc} — локальное давление на границе фронтов. Процесс сцепки, взаимодействие поверхностей кристаллитов выполняется в условиях $\Delta P > 0$, что одновременно означает преобладание алмазной фазы над графитовой [24]. В процесс сцепки фронтов вносят вклад атомно-молекулярная диффузия атомов металла-катализатора (Fe, Ni, Co) и кластерная диффузия, приводящая к переносу целых комплексов атомов, а также бародиффузия под градиентом давления [25]. Обе формы диффузии усиливают склонность к образованию дефектного слоя, через который соединяются поверхности растущих кристаллитов алмаза [26]. В табл.3 представлены параметры процесса встречи фронтов.

В результате множественных контактных взаимодействий фронтов формируется мозаичный поликристаллический каркас, характерный для природного карбонадо. Фронты срастаются через тонкие дефектные прослойки, взаимное давление стабилизирует сцепку, возникает трёхмерная сетка из сопряжённых кристаллитов. Такой механизм обеспечивает исключительную твёрдость и устойчивость карбонадо, а также его непрозрачность (свет рассеивается на множестве контактных границ кристаллитов) [27].

Табл.3. Параметры встречи фронтов роста

Параметр	Значение	Примечание
Средний радиус кристаллита R_{av}	до 50 нм	По данным экспериментов [5]
Давление в объёме	5–7 ГПа	Барическое поле установки
Температура	1500–1800°C	Зона устойчивости алмаза
Время сближения фронтов	~60 сек	Для $D_{eff} \approx 4.2 \times 10^{-7}$ м ² /сек
Катализатор и их сплавы	Fe, Ni, Co	Металлическая диффузия

8. Формирование эллипсоидного фронта в КВД (коаксиальная цилиндрическая геометрия)

8.1. Геометрия и исходные данные

Реакционный объём: цилиндр графита радиуса $R = 5$ мм; ось z совпадает с осью установки катализатора. Центральный катализатор: металлический стержень $\varnothing 1$ мм $\Rightarrow a_0 = 0.5$ мм (начальный характерный размер). Режим НРНТ: $P \sim 6.5\text{--}7.0$ ГПа, $T \sim 1800\text{--}1900$ К, перенос — диффузионный. Калибровка переноса (технологические параметры): 5 мм за 60 сек $\Rightarrow D_{\text{eff}} = 4.2 \times 10^{-7}$ м²/сек. Графит поликристаллический $\Rightarrow$ усредняем анизотропию диффузии до тензора $D = \text{diag}(D_r, D_z)$ в осесимметрии (r, z) ; допускаем $D_r \neq D_z$ из-за текстуры и не равномерного поля давления (рис.3).

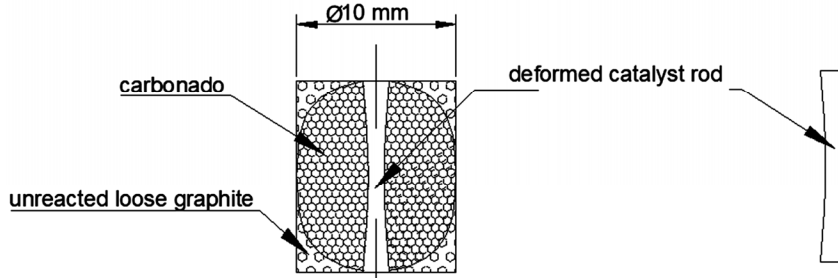


Рис.3. Синтезированный поликристалл карбонадо эллипсоидной формы и деформированный, частично растворенный стержень-катализатор.

8.2. Геометрия и исходные данные

Суммарный поток катализатора (атомно-молекулярный + кластерный + бародиффузионный) запишем в виде:

$$\mathbf{J} = -D_r \frac{\partial C}{\partial r} \hat{\mathbf{e}}_r - D_z \frac{\partial C}{\partial z} \hat{\mathbf{e}}_z - \frac{D_{\text{eff}} \Omega}{RT} C (\nabla P), \quad (8)$$

где C — концентрация переносимого катализатора (в реакционном объёме графита на межфазной границе); Ω — молярный объём, R — газовая постоянная; T — температура. Бародиффузионный вклад усиливает поток по направлению ∇P (градиент давления из центра в массу графита). Эволюцию концентрации выразим уравнением:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla \left[\frac{\partial C}{\partial r} \hat{\mathbf{e}}_r + D_z \frac{\partial C}{\partial z} \hat{\mathbf{e}}_z - \frac{D_{\text{eff}} \Omega}{RT} C (\nabla P) \right]. \quad (9)$$

8.3. Движущаяся граница (условие Стефана)

Фронт графит $\rightarrow$ алмаз представим как гладкую кривую уровня $\phi(r, z, t) = 0$. Баланс вещества на фронте (массовое превращение $\rho_g \rightarrow \rho_d$) даёт скорость нормального перемещения: $V_n = J_n / \Delta \rho$, здесь $\Delta \rho = \rho_d - \rho_g > 0$, n — внешняя нормаль к алмазной фазе.

В проекциях: $V_n \approx (-D_r \partial_n C - D_{\text{eff}} \Omega / RT C \partial_n P) / \Delta \rho$ (здесь учтён доминирующий вклад нормальной производной; тангенциальные — второго порядка). Граничные условия (осесимметрия и отсутствие утечки у стенки): $\partial C / \partial r|_{r=0} = 0$, $J e^{\wedge} r|_{r=R} = 0$, $\partial C / \partial z|_{z=\pm H/2} \approx 0$. Начальное условие: $\phi(r, z, 0) = (r^2/a_0^2 + z^2/b_0^2) - 1$,

$b_0 \sim a_0$ (тонкий затравочный эллипсоид вокруг стержня Ø1 мм).

8.4. Движущаяся граница (условие Стефана)

Опыт показывает, что из-за коаксиальной подводки катализатора и барического поля фронт близок к эллипсоиду вращения: $r^2/a^2(t) + z^2/b^2(t) = 1$, где $a(t)$ — радиальная полуось, $b(t)$ — осевая (вдоль стержня). Локальная нормаль: $n = (r/a^2, z/b^2)/(r^2/a^4 + z^2/b^4)$. Скорости роста вдоль полуосей следуют из $V_n = \dot{x}n$ на концах осей: $\dot{a} \equiv V_n|_{(r=a, z=0)} \approx (-Dr \partial_r C_{a,0} - D_{\text{eff}} \Omega / RT C_{a,0} \partial_r P) \Delta p$,

$$\dot{b} \equiv V_n|_{(r=0, z=b)} \approx (-Dz \partial_z C_{0,b} - D_{\text{eff}} \Omega / RT C_{0,b} \partial_z P) \Delta p.$$

Фактор форм-устойчивости (удлинённость эллипсоида): $\kappa(t) \equiv b(t)/a(t) \approx Dz + \chi_z/D_r + \chi_r$, $\chi_{r,z} \equiv D_{\text{eff}} \Omega / RT C / |\nabla C| |\partial_{r,z} P|$, т.е. при $\kappa > 1$ (продолговатый эллипсоид) при преобладании осевого переноса-градиента давления; при $\kappa < 1$ (сплюснутый) — при доминировании радиального переноса.

8.5. Оценка масштабов для производственного режима (60 сек)

Используем калибровку $D_{\text{eff}} = 4.2 \times 10^{-7}$ м²/сек, путь переноса $L \approx 5$ мм за 60 сек. Типичный масштаб скорости фронта (радиально): $v_r \sim D_{\text{eff}} / L \approx 4.2 \times 10^{-7} / 5 \times 10^{-3} \approx 8.4 \times 10^{-5}$ м/сек = 84 мкм/сек. Интегрируя ($a \sim v_r$) за $t = 60$ сек, получаем рост полуоси $a \sim 5$ мм, что согласуется с заполнением всего радиуса цилиндра.

При умеренной анизотропии $D_z/D_r \sim 0.7-1.3$ и сравнимых $|\partial_z P|$, $|\partial_r P|$ ожидаем $\kappa = b/a \sim 0.9-1.2$ — слабовыраженный эллипсоид. При сильном осевом градиенте давления $\kappa = 1.3-1.6$ — продолговатый эллипсоид с центральным стержнем. В табл.4 представлены параметры режимов и удлинённость κ .

Табл.4. Параметры режимов и удлинённость κ

Режим	$D_r:D_z$, отн.	$\partial_r P$, ГПа/мм	$\partial_z P$, ГПа/мм
Изотропный	1.0:1.0	0.5	0.5
Осевой-доминантный	1.0:1.3	0.4	0.8
Радиальный-доминантный	1.2:0.9	0.9	0.3

8.6. Значение эллипсоидности на практике

Коаксиальная подача катализатора (стержень Ø1 мм) создаёт осевую подпитку и барический градиент вдоль оси $\Rightarrow b_0$ растёт. Анизотропия диффузии в поликристаллическом графите (эффективные D_r , D_z) смещает баланс масс. Граничные условия у стенки $r = R$, КВД (нулевой поток) «подпирают» фронт радиально, усиливая удлинение. Микротекстура-дефекты локально меняют $|\nabla C|$ и $|\nabla P| \Rightarrow$ эллипсоид «мозаичен»; это и задаёт будущий каркас карбонадо.

Таким образом, при геометрии и режиме НРНТ за ~ 60 сек формируется эллипсоидный фронт (рис.4 и рис.5) кристаллизации мозаичного поликристаллического карбонадо с центральным катализаторным стержнем Ø1 мм.

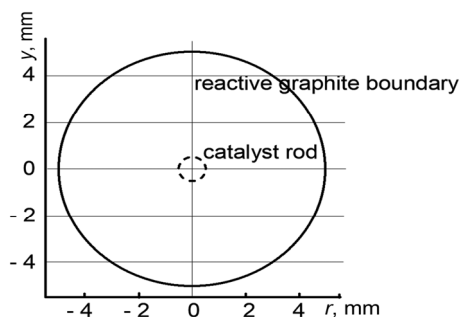


Рис.4. Геометрия: цилиндр Ø10 мм, ось z стержень-катализатор Ø1 мм в центре.

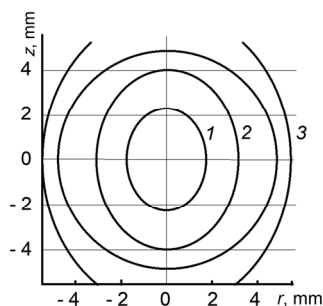


Рис.5. Эллипсоидный фронт $(r/a)^2 + (z/b)^2 = 1$ в моменты t : 1 = 15, 2 = 30, 3 = 60 сек (семейство контуров).

9. Динамика массового баланса и фазового роста в КВД

При синтезе карбонадо в коаксиальной цилиндрической ячейке высокого давления (КВД) важным является учет динамики перераспределения массы между графитом, катализатором и формирующейся алмазной фазой. Баланс массы определяет устойчивость фронта роста, скорость перехода углерода в алмазную модификацию и долю дефектных включений. Рассматривая массоперенос и рост эллипсоидного фронта, процесс роста карбонадо можно описать совместным действием трёх факторов:

- диффузионного переноса катализатора в массу реакционного углерода;
- фазового перехода на фронте катализатор $\rightarrow$ графит $\rightarrow$ алмаз;
- уменьшения объема исходного графита.

Уравнение скорости радиального роста: $dR/dt = k_d \cdot D_{\text{eff}} / R \cdot (C_{\text{graphite}} - C_{\text{diamond}})$, где: R – текущий радиус растущего эллипсоида, D_{eff} – эффективный коэффициент диффузии катализатора в графит, C_{diamond} – концентрации углерода в графите и на границе роста, k_d – коэффициент геометрии эллипсоидного фронта.

Баланс массы системы: $\Delta m(t) = \rho_{\text{diamond}} V_{\text{diamond}}(t) - \rho_{\text{graphite}} V_{\text{graphite}}(t)$, где ρ_{diamond} , ρ_{graphite} – плотности алмаза и графита, $V(t)$ – соответствующие объёмы.

Табл.5. Массовый баланс при различных условиях

Давление, ГПа	Температура, °С	Скорость роста R , мкм/сек	Δm через 1 час, мг	% углерода перешло в алмаз
5.5	1400	0.12	2.1	38
6.0	1500	0.25	4.5	61
6.5	1600	0.43	8.8	79

Энергетический вклад фазового перехода учитывается через скрытую теплоту: $Q_r = \Delta m L$, где L – удельная теплота перехода графит $\rightarrow$ алмаз. В табл.5 представлен массовый баланс при различных условиях.

10. Кинетический подход как физическое обобщение

Классическое описание процессов синтеза алмаза через термодинамику и диффузию даёт важные представления, но не охватывает динамику во времени. В реальном процессе ключевую роль играет кинетика: скорость зарождения и роста кристаллитов, конкуренция диффузии и переноса массы, а также влияние давления и температуры на активационные барьеры [28, 29]. Кинетический подход позволяет объединить термодинамический критерий ($\Delta G < 0$), диффузионный транспорт (D_{eff}), геометрию роста (эллипсоидный фронт в коаксиальном цилиндре) в единую динамическую модель.

Рост алмазных кристаллитов в условиях НРНТ можно описать через уравнения Авраами–Колмогорова [30] $X(t) = 1 - \exp[-(kt)^n]$, где: $X(t)$ — доля объёма, перешедшая в алмаз, k — эффективная константа скорости, зависящая от температуры и давления, n — показатель размерности роста (для объёмного зарождения и трёхмерного роста $n \approx 4$). Скорость роста кристаллита в выбранной модели определяется выражением [31]:

$$\frac{dr}{dt} = v_0 \exp(-\Delta G/k_B T) \frac{D_{\text{eff}}}{r}, \quad (10)$$

где v_0 — предэкспоненциальный множитель (частота атомных актов присоединения), ΔG — барьер образования алмаза, D_{eff} — эффективный коэффициент диффузии, r — текущий радиус кристаллита. Таким образом, рост кристаллита зависит от сочетания диффузии и активационной энергии, а не только от равновесных термодинамических параметров.

11. Экспериментальные данные

Переходя к обобщённой модели, используем достоверные экспериментальные значения основных параметров: эффективный коэффициент диффузии $D_{\text{eff}} = 4.2 \times 10^{-7}$ м²/сек; средний радиус кристаллитов $r \approx 50$ нм; давление процесса $P = 6.5$ ГПа; температура процесса $T = 1650^\circ\text{C}$; время $t = 60$ сек. Подставляя эти значения в уравнение (10), можно оценить характерное время удвоения радиуса (роста с 50 до 100 нм), что даёт согласие с наблюдаемыми временами порядка десятков секунд (30–40) в НРНТ экспериментах КВД типа тороид для синтеза карбонадо [32].

11.1. Обобщённая модель и вывод решения в рамках кинетического подхода

Кинетический подход объединяет три уровня описания:

- термодинамический — условие $\Delta G < 0$ обеспечивает возможность зарождения,
- диффузионный — перенос атомов углерода из растворителя-катализатора к фронту роста в массу графита,
- кинетический — скорость реального протекания процесса, включая конкуренцию роста и коалесценцию.

Обобщённое выражение для скорости прироста объёма алмазной фазы:

$$\frac{dV}{dt} = A \exp(-\Delta G/k_B T) D_{\text{eff}}^m r^n, \quad (11)$$

где A — константа, m, n — показатели, зависящие от геометрии и механизма роста.

Кинетический подход к росту кристаллитов алмаза в системе графит–металлический катализатор позволяет объединить диффузионные процессы, поверхностную энергию и барическую составляющую в единую динамическую модель. При этом скорость роста кристаллита описывается уравнением вида:

$$\frac{dr}{dt} = k \exp(-Q/k_B T) (C_{\text{gradient}} - C_{\text{equil}}), \quad (12)$$

где r — радиус кристаллита, Q — энергия активации диффузии углерода в катализаторе, C_{gradient} — локальная концентрация углерода в зоне градиента давления, C_{equil} — равновесная концентрация на границе графит–алмаз, k — предэкспоненциальный множитель, зависящий от давления и структуры катализатора.

С учётом барического поля давление в системе можно представить как суперпозицию внешнего давления P_{exter} и внутреннего градиента $\Delta P(r)$, вызванного ростом кристаллита:

$$P(r) = P_{\text{exter}} + \Delta P(r), \quad (13)$$

$$\Delta P(r) = \frac{2\gamma}{r} - \frac{2\gamma}{r_{\text{crit}}}, \quad (14)$$

где γ — поверхностная энергия фазы, r_{crit} — критический радиус зародыша.

Таким образом, эффективное давление на границе растущего кристаллита

$$P_{\text{eff}}(r) = P_{\text{exter}} + \frac{2\gamma}{r} - \frac{2\gamma}{r_{\text{crit}}}, \quad (15)$$

Подставляя (15) в (12), получаем обобщённое кинетическое уравнение роста:

$$\frac{dr}{dt} = k \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) [C(P_{\text{eff}}(r)) - C_{\text{equil}}], \quad (16)$$

где $C(P_{\text{eff}})$ — зависимость концентрации катализатора в углероде от давления. Для решения уравнения (16) используем предположение линейной зависимости растворимости от давления $C(P) = C_0 + \alpha P$, тогда:

$$\frac{dr}{dt} = k \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) [C_0 + \alpha P_{\text{eff}}(r) - C_{\text{equil}}]. \quad (17)$$

После интегрирования:

$$t = \int_{r_0}^r \frac{dr'}{k \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) [C_0 - C_{\text{equil}} + \alpha \left(P_{\text{exter}} + \frac{2\gamma}{r'} - \frac{2\gamma}{r_{\text{crit}}}\right)]}. \quad (18)$$

где r_0 — начальный радиус зародыша, r — текущий радиус кристаллита, $r'(t) = dr/dt$ — скорость радиального роста фронта карбонадо.

Из (18) видно, что рост имеет сильную нелинейную зависимость от поверхностной энергии, температуры и давления. На практике это приводит к быстрому (скачкообразному) увеличению радиуса при переходе через пороговую область r

$\approx r_{\text{crit}}$: при малых радиусах $r \lesssim r_{\text{crit}}$ скорость роста отрицательна (зародыш растворяется); при $r > r_{\text{crit}}$ вклад барического давления и диффузии создаёт интенсивный режим роста. Это объясняет резкий переход от неустойчивых нанозародышей к устойчивым (10–50 нм для карбонадо) и к стабилизированным кристаллитам. В условиях высоких градиентов давления и быстрой диффузии металла-катализатора происходит сращивание зародышей и формирование поликристаллической мозаичной алмазной матрицы [33].

11.2. Подробный вывод и решение уравнения

Напомним целевую запись:

$$\frac{dV}{dt} = A \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right) D_{\text{eff}}^m r^n.$$

Это компактная кинетическая форма, получаемая из баланса на движущейся границе + механизм подпитки (диффузия–бародиффузия) + геометрия фронта. Ниже приведем пошаговый вывод и затем замкнутое решение для $V(t)$ и $r(t)$.

Переход от баланса на границе к уравнению (11). Границей является раствор (катализатор) $\rightarrow$ алмаз: локальная скорость нормального перемещения V_n пропорциональна плотности потока вещества через границу J_n и обратно пропорциональна скачку плотности: $V_n = J_n/\Delta\rho$.

Поток складывается из диффузионного и бародиффузионного вкладов $J_n \sim D_{\text{eff}}(|\nabla C| + (\Omega/RT) C |\nabla P|)$. В рамках «эффективной» модели оба канала сводим к масштабному фактору D_{eff}^m (для чисто диффузионного контроля $m = 1$; при смешанном $m \in (0, 1.5)$ в зависимости от доли бародиффузии и кластерной диффузии).

Активационный барьер перехода графит $\rightarrow$ алмаз (формирование состояний sp^3) даёт множитель Аррениуса $\exp(-\Delta G/k_B T)$.

Геометрия фронта (эллипсоид). При почти постоянном коэффициенте формы $\kappa = b/a$ объём алмазной фазы $V(r) = 4/3 \pi \kappa r^3$ или

$$\frac{dV}{dt} = 4 \pi \kappa r^2 \frac{dr}{dt}. \quad (19)$$

Сопоставляя это с кинетикой на границе, получаем степенную зависимость по r . Для реакционно-контролируемого роста — $Vn \approx \text{const} \Rightarrow dV/dt \propto r^2$ $n = 2$; диффузионно-контролируемого роста — $Vn \propto 1/r \Rightarrow dV/dt \propto r$ $n = 1$; поток-ограниченного по объёму подводом — $Vn \propto 1/r^2 \Rightarrow dV/dt \propto r^0$ $n = 0$.

Обобщая и включая материальные коэффициенты в A , получаем уравнение (11).

11.3. Переход от уравнения (11) к уравнению для радиуса

Из (19) и (11) получаем $dr/dt = A/4\pi\kappa \exp(-\Delta G/k_B T) D_{\text{eff}}^m r^{n-2} \equiv K r^p$, где $p = n-2$; $K = A/4\pi\kappa \exp(-\Delta G/k_B T) D_{\text{eff}}^m$ — обобщённая константа режима.

Общее решение для $r(t)$ получаем путём стандартного решения ОДУ: $dr/dt = K r^p$.

В случае $p \neq 1$ ($n \neq 3$):

$$\int r^{-p} dr = \int K dt \Rightarrow 1/1-p r^{1-p} = Kt + C.$$

При $r(0) = r_0$ получаем $r(t)^{1-p} = r_0^{1-p} + (1-p) K t \Rightarrow r(t) = [r_0^{1-p} + (1-p) K t]^{1/1-p}$.

В случае $p = 1$ ($n = 3$):

$$dr/dt = K r \Rightarrow r(t) = r_0 e^{Kt}.$$

Практически важными режимами являются: $n = 2$ (контроль-взаимодействие) и $p = 0 \Rightarrow r(t) = r_0 + Kt^p$ — линейный рост радиуса поликристалла карбонадо; $n = 1$ (диффузионный контроль) и $p = -1 \Rightarrow r^2(t) = r_0^2 + 2 K t$ — квазикорневой закон (калиброван до 50 нм за 60 сек); $n = 0$ (жёсткое поток-ограничение): $p = -2 \Rightarrow r^3(t) = r_0^3 + 3 K t$ — линейный рост объёма.

11.4. Явное решение для объёма $V(t)$ и связь с кривыми Аврами–Колмогорова

Подставляем $r(t)$ в $V = 4/3 \pi \kappa r^3$, получаем при $n \neq 3$ $V(t) = 4/3 \pi \kappa [r_0^{1-p} + (1-p) K t]^{3/(1-p)}$, где $p = n-2$; при $n = 3$ $V(t) = 4/3 \pi \kappa r_0^3 e^{3Kt}$.

Эти формулы дают закрытое аналитическое решение для роста объёма-радиуса при любом течении процесса, напрямую выражают влияние D_{eff} , T , ΔG , а также геометрии κ [34]. Если рассматривать не одиночный эллипсоид, а множество центров зарождения (плотность N_0) и 3D-рост, то доля превращённого объёма из фазы графит в фазу алмаз: $X(t) = \sum_i V_i(t)/V_{\text{total}}$. Для стационарной скорости зарождения и равномерного распределения центров приходим к формуле Аврами: $X(t) = 1 - \exp[-(k t)^{n_A}]$, где $n_A \approx 4$ при объёмном зарождении и 3D-росте (ядро + оболочка), а эффективная k аккумулирует K и статистику зарождения.

Подставляя заданные производственно-технологические значения параметров синтеза в полученные решения, получим параметры синтеза для поликристалла карбонадо. Берём $D_{\text{eff}} = 4.2 \times 10^{-7} \text{ м}^2/\text{сек}$ (5 мм / 60 сек) $\rightarrow$ входит в K . Подбираем режим для диффузионного контроля в нашей ячейке $n \approx 1 \Rightarrow$ используем закон $r^2 = r_0^2 + 2 K t$. Берём осевой-доминантный режим $\kappa = b/a$, чтобы корректно связать объём и радиус.

При среднем радиусе $r_{\text{stop}} = 30 \text{ нм}$ и типичном коэффициенте упаковки $\phi \approx 0.64$ получаем

$$N/V \approx \phi 4/3 \pi r_{\text{stop}}^3 \approx 5.66 \times 10^{21} \text{ шт/м}^3 (\approx 5.66 \times 10^{12} \text{ шт/мм}^3).$$

Это число удобно приводить как оценку плотности кристаллитов при стоп-радиусе и как основной показатель качества синтезированного карбонадо.

Численные значения основных параметров $K = 1.75 \times 10^{-17} \text{ м}^2/\text{сек}$ (база из прежних калибровок): $t \approx 22.9 \text{ сек}$ для $r_0 = 10 \text{ нм} \rightarrow r_{\text{stop}} = 30 \text{ нм}$; $N/V \approx 5.66 \times 10^{12} \text{ шт/мм}^3$ при $r_{\text{stop}} = 30 \text{ нм}$ и $\phi = 0.64$. Времена достижения предельных плотностей для разных r_0 : $r_0 = 8 \text{ нм} \rightarrow t \approx 23.9$; $r_0 = 10 \text{ нм} \rightarrow t \approx 22.9$; $r_0 = 12 \text{ нм} \rightarrow t \approx 21.6$.

12. Заключение

Проведённое исследование подтвердило, что синтез карбонадо — это комплексный процесс, в котором ключевую роль играют взаимосвязанные механизмы фазового перехода, бародиффузии и кинетики роста. Теоретическая интеграция промышленного и лабораторного опыта позволила выстроить целостную модель, объясняющую особенности структуры и свойств карбонадо, включая мозаичность и высокую прочность.

Понимание роли бародиффузии как механизма доставки углеродного материала к фронту кристаллизации, а также перехода от термодинамически управляемой стадии к кинетически контролируемой даёт возможность управлять скоростью роста и структурой кристаллов. Приведённая модель также указывает на возможности использования оптимизированных составов катализаторов и

термобарических режимов для получения продукта с заданными характеристиками.

Работа формирует базу для дальнейших исследований, включая численное моделирование процессов роста, оптимизацию промышленных установок и разработку новых технологических подходов, способных повысить эффективность и предсказуемость процесса синтеза.

Кинетический подход является физическим обобщением процессов синтеза карбонадо: он связывает равновесные условия (термодинамика) и неравновесные механизмы (диффузия, скорость роста) в единую модель. Такой подход позволяет не только интерпретировать экспериментальные данные, но и прогнозировать условия, при которых возможно формирование эллипсоидных фронтов и дефектного алмазного слоя в НРНТ системах.

ЛИТЕРАТУРА

1. **F.P. Bundy, H.T. Hall, H.M. Strong, R.H. Wentorf.** Man-Made Diamonds, *Nature*, **176**, 51, (1960).
2. **R.H. Wentorf.** *J. Chem. Phys.*, **9**, 365 (1965).
3. **H.T. Hall.** *Science*, **128**, 445 (1958).
4. **H.P. Bovenkerk, F.P. Bundy, H.T. Hall, H.M. Strong, R.H. Wentorf.** *Nature*, **184**, 1094, (1959).
5. **H.M. Strong, R.M. Chrenko.** *J. Appl. Phys.*, **75**, 1838 (1971).
6. *The Properties of Natural and Synthetic Diamond.* J.E. Field (Ed.). Academ. Press, London, 1992.
7. **K.E. Spear, J.P. Dismukes.** *Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology.* Wiley, 1994.
8. **Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц.** Статистическая физика, Москва, Наука, 1976.
9. **Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц.** Физическая кинетика. Москва, Наука, 1979.
10. **Y.B. Zeldovich.** On the Theory of New Phase Formation: Cavitation. *Acta Physicochem.*, USSR, **18**, 1 (1943).
11. **M. Avrami.** *J. Chem. Phys.*, **7**, 1103 (1939).
12. **А.Н. Колмогоров.** Изв. АН СССР. Сер. Матем., **1**, 355 (1937).
13. **W.A. Johnson, R.F. Mehl.** *Trans AIME*, **135**, 416 (1939).
14. **J.W. Christian.** *The Theory of Transformations in Metals and Alloys.* Newnes, 2002.
15. **D.A. Porter, K.E. Easterling.** *Phase Transformations in Metals and Alloys.* Chapman & Hall, 2001.
16. **А.Н. Авагян, А.В. Овсепян, Г.Г. Арутюнян, М.С. Саканян.** Известия НАН Армении, Физика, **58**, 310 (2023).
17. **А.Н. Авагян, Г.Г. Арутюнян, А.В. Овсепян, А.К. Костанян.** Известия НАН Армении. Физика, **60**, 90 (2025).
18. **H. Sumiya.** *MRS Bulletin*, **42**, 729 (2017).
19. **H. Ohfujii, T. Irifune, K.D. Litasov, T. Yamashita, F. Isobe, V.P. Afanasiev, N.P. Pokhilenko.** *Scientific Reports*, **5**, 14702 (2015).
20. **L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, V.B. Prakapenka, A.M. Abakumov.** *Nature Communications*, **3**, 1163 (2012).

21. **A.R. Oganov, V. L. Solozhenko, C. Gatti, O.O. Kurakevych, Y. Le Godec.** *J. Superhard Mater.*, **33**, 363 (2011).
22. **H. Sumiya, K. Harano, K. Arimoto, H. Kagi, S. Odake, T. Irifune.** *Jap. J. Applied Physics*, **48**, 120206 (2009).
23. **M. Varga, T. Izak, A. Kromka, M. Vesely, K. Hruska, M. Michalka.** *Cent. Europ. J. Phys.*, **10**, 218 (2012).
24. **K. Turcheniuk, C. Trecuzzi, C. Deeleepojananan, V.N. Mochalin.** *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 25461 (2016).
25. **S. Zhang, Y. Wu, K. Luo, B. Liu, Y. Shu, Y. Zhang, L. Sun, Y. Gao, M. Ma, Z. Li, B. Li, P. Ying, Z. Zhao.** *Cell Report Physical Science*, **2**, 100575 (2021).
26. **G.G. Tsapyuk, V.E. Diyuk, R. Mariychuk, A.N. Panova, O.B. Loginova, L.M. Grishchenko, V.V. Lisnyak.** *Appl. Nanoscience*, **10**, 4991 (2020).
27. **S.S. Dossa, I. Ponomarev, B.N. Feigelson, M. Hainke, C. Kranert, J. Friedrich, J.J. Derby.** *J. Cryst. Growth*, **609**, 127150 (2023).
28. **B. Ratov, M. Rucki, B. Fedorov, E. Hevorkian, Z. Siemiatkowski, S. Muratova, N. Bondarenko.** *Machines*, **11**, 453 (2023).
29. **J.K. Baird, C.H. Su.** *J. Cryst. Growth*, **487**, 65 (2018).
30. **Z. Zhang, Z. Fang, H. Wu, Y. Zhu.** *Nano Letters*, **24**, 312 (2023).
31. **H. Mehrer.** *Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes.* Springer, Berlin, 2007.
32. **S.R. De Groot, P. Mazur.** *Non-Equilibrium Thermodynamics*, Courier Corporation, 2013.
33. **O.A. Shenderova, D.M. Gruen.** *Ultrananocrystalline Diamond: Synthesis, Properties and Applications.* William Andrew, 2006.
34. **P.W. May.** *Diamond Thin Films: a 21st-Century Material*, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A: Mathem., Physical Eng. Sciences*, **358**, 473 (2000).

THEORY AND PRACTICE OF THE SYNTHESIS OF POLYCRYSTALLINE DIAMOND FORMATIONS OF THE NATURAL CARBONADO TYPE

A.N. AVAGYAN, K.G. GRIGORYAN, K.G. SARGSYAN,
G.S. KARAKHANYAN, A.K. KOSTANYAN

In the present work, an attempt is made to carry out a comprehensive theoretical analysis and interpretation of a large body of industrial and laboratory experimental data accumulated in the field of the synthesis of polycrystalline diamond of the carbonado type. The study covers the physicochemical mechanisms of phase transitions in carbon systems, barodiffusion processes, and the role of catalytic components, as well as the kinetic aspects of crystal structure growth. The analysis is based both on experimental data obtained from industrial high-pressure high-temperature (HPHT) installations and on results of targeted laboratory series in which key parameters — pressure, temperature, composition, and dwell time — were varied. Particular attention is paid to correlating industrial and laboratory results with theoretical models of phase equilibrium and growth dynamics, which not only makes it possible to explain the observed phenomena but also to propose approaches for the targeted optimization of the process.

МЕТОД ИМПУЛЬСНОЙ ОПТИЧЕСКОЙ ВИЗУАЛИЗАЦИИ СИЛЬНО РАССЕИВАЮЩИХ ОБЪЕКТОВ

**С.В. ШМАВОНЯН, А.М. ХАНБЕКЯН*, Ф.А. САРГСЯН,
М.Э. МОВСИСЯН, А.В. ПАПОЯН**

Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

*e-mail: akhanbekyan@gmail.com

(Поступила в редакцию 20 августа 2025 г.)

Предложен метод просвечивающей оптической визуализации сильно рассеивающих объектов, основанный на поточечном пространственном сканировании пучка импульсно-периодического лазерного излучения по поверхности исследуемого объекта и регистрации числа прошедших импульсов света в каждой точке сканирования запатентованным фотоприемником, селективно регистрирующим короткие световые импульсы независимо от уровня фоновой засветки. Определены условия получения «пропорциональных» и «контурных» изображений модельных и биологических объектов. Особенности метода являются низкий уровень требуемой средней мощности излучения, высокая скорость регистрации изображения и широкий рабочий спектральный диапазон, что делает перспективным его использование в биомедицинской диагностике, контроле качества материалов, безопасности и других областях.

1. Введение

Визуализация – отображение внутренней структуры оптически непрозрачных (рассеивающих и/или поглощающих) объектов – представляет большой интерес в самых разных областях: биомедицине, материаловедении, машиностроении, безопасности и т. д. Объекты, непрозрачные для света, могут быть прозрачными для электромагнитного излучения в коротковолновом (рентгеновском, гамма-лучевом) и длинноволновом (микроволновом, терагерцовом) диапазонах, а также для акустических (ультразвуковых) волн и частиц высокой энергии. В настоящее время широко используется ряд методов визуализации и томографии (послойного сканирования): рентгеновская, магнитно-резонансная, ультразвуковая, позитронно-эмиссионная, терагерцовая и др. [1]. Единственным широко используемым методом оптической визуализации, особенно в биомедицинских исследованиях, является оптическая когерентная томография [2] – метод, применимый к миллиметровым слоям.

Широкому применению метода оптического просвечивания препятствует малая глубина проникновения света в исследуемый объект [3]. Выбирая длину волны света, можно найти спектральные окна относительной прозрачности конкретной среды или её компонентов, однако принципиальным ограничением для получения неискажённых изображений является сильное рассеяние. Последнее обусловлено микроструктурой исследуемого материала, пространственной неоднородностью показателя преломления и неоднородностью толщины объекта.

Тем не менее, оптическая просвечивающая визуализация, будучи безопасной, неионизирующей и относительно простой в реализации техникой, остаётся привлекательной задачей для исследователей и разработчиков.

Для смягчения ограничений, связанных с рассеянием при получении глубоко проникающих оптических изображений в сложных средах, разработан ряд методов, основанных на адаптивной оптике и формировании волнового фронта [4], регистрации одиночных фотонов с временной синхронизацией из диффузного света и анализе распределений времени пролета фотонов [5, 6], оптическом гетеродинном детектировании [7, 8] и т.д.

Проблему рассеяния можно решить, обеспечив селективную регистрацию «баллистических» фотонов (малой доли света, прошедшего через исследуемую среду без изменения направления). Поскольку оптический путь этих фотонов самый короткий, и они достигают фотодетектора раньше, чем рассеянные фотоны, которые многократно меняют направление, их можно выделить с помощью временного затвора при освещении объекта короткими (фемтосекундными) световыми импульсами [9, 10]. Баллистические фотоны сохраняют когерентность, и могут быть отделены от рассеянных с помощью интерференционных методов [11–13]. Баллистический свет также может быть отделен от общего прошедшего света с помощью пространственной фильтрации [14]. Кроме того, баллистическую визуализацию сильно рассеивающих сред можно получить, комбинируя освещение фемтосекундным суперконтинуумом с пространственным стробированием [15] или пространственной фильтрацией Фурье [16].

В недавней работе [17] был предложен простой подход для просвечивающей визуализации сильно рассеивающих объектов сантиметровой толщины, основанный на одновременном пространственном сканировании узкого пучка лазерного излучения и чувствительного одиночного (нематричного) фотоприемника, расположенного по другую сторону неподвижного исследуемого объекта. Следует отметить, что в отличие от метода регистрации с подсветкой всего объекта и одновременной регистрацией проецированного изображения матричным (ПЗС или КМОП) приемником, метод последовательной поточечной регистрации позволяет аппаратно выполнять операции, способствующие повышению чувствительности регистрации: модуляцию светового излучения, синхронное детектирование, интегрирование, усреднение и т. д. [18]. В предлагаемом методе пространственно-селективная регистрация баллистических фотонов сочеталась с амплитудной модуляцией непрерывного лазерного излучения и цифровой регистрацией числа импульсов на каждом пикселе.

Несмотря на то, что в работе [17] с применением особых методик двойной модуляции лазерного излучения были получены обнадеживающие результаты по визуализации рассеивающих объектов и была обоснована принципиальная применимость этого метода для исследования внутренней структуры биологических объектов толщиной до 30 мм, практическая ценность этой работы, особенно для применений в медицинской диагностике, ограничена рядом недостатков. Отметим наиболее существенные из них.

1. Фотоприемники, разработанные для использования в бытовых инфракрасных системах дистанционного управления (в частности, VS1838), имеют ограниченный рабочий спектральный диапазон (приблизительно 930–1000 нм), в то время как для визуализации различных структурных

- особенностей биологических объектов (костной ткани, артерий, вен, нервных волокон) требуется охватить большой диапазон длин волн.
2. Фотоприемники VS1838 работают по модуляционным протоколам RC-5 или NEC, и не предназначены для быстрой передачи и регистрации больших объёмов данных за короткое время. Из-за этого процесс визуализации реальных объектов занимает много времени (так, изображение размером 80×80 пикселей регистрируется около 4.5 минуты). Для многих задач такая низкая скорость неприемлема.
 3. Вследствие низкой рабочей скважности модуляции лазерного излучения на исследуемый объект падает около 50% начальной мощности, из-за чего уровень средней интенсивности освещения оказывается неприемлемо высоким, в частности, для биомедицинских *in vivo* исследований, где допустимым является уровень около 200 мВт/см^2 .

Все эти недостатки обусловлены характеристиками использованного фотоприемника. Обладая исключительно высокой чувствительностью и невосприимчивостью к фоновой засветке, ИК фотоприемники, используемые в системах дистанционного управления, работают в узкой спектральной области и с низким быстродействием протокола модуляции.

Задачей настоящей работы было усовершенствование метода визуализации [17] с использованием фотоприемника, специально разработанного для цифровой регистрации коротких световых импульсов в широком диапазоне длин волн (450–1650 нм), а также исследование соответствующих режимов модуляции и регистрации сигналов с целью сокращения времени регистрации изображения и уменьшения средней лазерной мощности, необходимой для получения изображения.

2. Экспериментальная установка

Принципиальная схема оптико-механической части экспериментальной установки, использованной в работе, представлена на рис. 1. Источник света (коллимированный лазерный пучок) и фотоприемник установлены напротив друг друга на расстоянии 15 см на П-образной подвижной раме. Рама установлена на

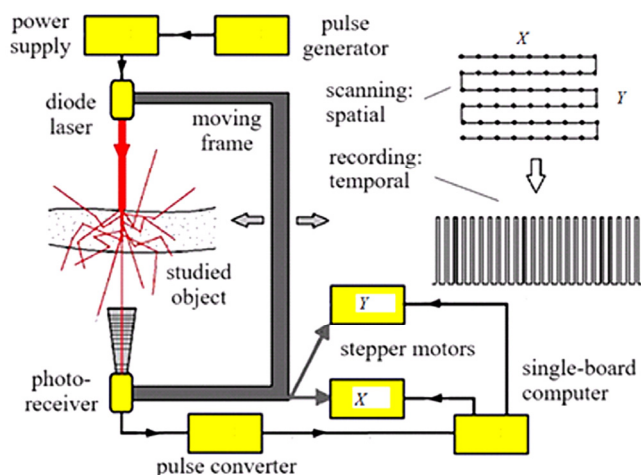


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки.

двухкоординатной подвижной платформе, управляемой шаговыми двигателями, что обеспечивает плавное пространственное перемещение (сканирование) в горизонтальной плоскости $X-Y$ с заданным шагом и в заданном диапазоне (до 30 см). Исследуемый объект располагался на неподвижной стеклянной пластине, расположенной между источником света и фотоприемником.

Для регистрации баллистических фотонов свет, прошедший через исследуемый образец, пространственно фильтруется черненой блендой с диафрагмой диаметром 2 мм и попадает на сенсор фотоприемника диаметром $d = 2$ мм, расположенного на расстоянии 10 мм от диафрагмы. Телесный угол регистрации Ω для рассеивающего объекта, установленного на стеклянной пластине, определяется средним расстоянием L между объектом и сенсором:

$$\Omega = \frac{\pi d^2}{4L^2}. \quad (1)$$

В нашем эксперименте значение L было около 50 мм и $\Omega \approx 1.3$ мср. Благодаря такому малому углу регистрации вклад в изображение почти исключительно вносит баллистический (неотклоненный) свет, в то время как рассеянный свет остаётся за пределами зоны регистрации.

В качестве лазерного источника использовался непрерывный диодный лазер на длине волны 976.4 нм в корпусе «butterfly» со световодным выходом и с максимальной мощностью 650 мВт. Диодный лазер был подключен к контроллеру Multiwave Technologies cLDD, который позволял управлять током лазера, температурой и выходной мощностью, а также модулировать мощность лазерного излучения с частотой до 500 кГц. Лазерное излучение передавалось через гибкий световод длиной 1.5 м на коллиматор, установленный на движущейся раме, что позволяло формировать световой пучок с диаметром ≈ 1 мм и малым углом расходимости (<1 мрад).

В отличие от работы [17], проведенной на том же оборудовании, в работе использовался фотодетектор собственной разработки [19]. Он предназначен для селективной регистрации слабых импульсных излучений, независимо от степени фонового освещения, что обеспечивается дифференциальным входом с трансимпедансным усилителем и специальной компенсирующей цепью обратной связи (см. рис.2). В качестве чувствительного элемента фотодетектора использовался германиевый фотодиод, который позволяет регистрировать световые сигналы в диапазоне длин волн от 450 до 1650 нм. Входная цепь фотодетектора рассчитана на регистрацию световых импульсов с энергией не менее 20 пДж и длительностью от 25 нс до 25 мкс при уровне фонового освещения до 20000 лк, что

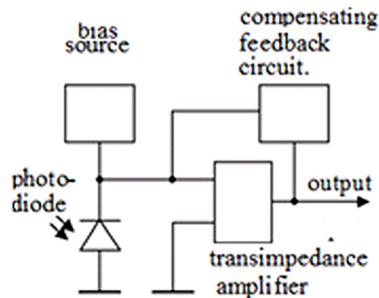


Рис.2. Структурная схема запатентованного приемника импульсных оптических сигналов.

позволяет проводить измерения даже при ярком солнечном свете.

Фотоприёмник работает по цифровому принципу, в стандарте TTL: при отсутствии светового импульса выходное напряжение равно 5 В, а при превышении импульсом пороговой мощности оно изменяется до 0. К выходу фотоприёмника подключен преобразователь импульсов (не показан на рис.2), который инвертирует импульс (0 В без света и 5 В со светом) и удлиняет импульс до определенной фиксированной длительности, независимо от длительности регистрируемого светового импульса. Для формирования коротких импульсов из непрерывного излучения диодного лазера использовался генератор произвольных импульсов Siglent SDG5082, выходной сигнал которого с выбранной формой, длительностью, периодом и шириной подавался на вход модуляции контроллера cLDD диодного лазера, формирующего импульсы лазерного излучения (как правило, прямоугольные с глубиной 100% и регулируемой скважностью). При необходимости двойной модуляции можно было использовать второй, независимый канал генератора SDG5082 с теми же функциональными возможностями.

Основным компонентом управления системой являлся одноплатный компьютер RaspberryPi 4B, установленный в электронном управляющем узле. Этот компьютер управляет движением перемещающейся рамы через драйверы шаговых двигателей, одновременно принимая и обрабатывая выходной сигнал инвертора для удлинения светового импульса.

Сигнал модуляции лазерного излучения и выходной сигнал инвертора для удлинения импульса отображались также на цифровом многоканальном осциллографе Siglent SDS5054X для визуального контроля режимов. Программное обеспечение системы реализовано с использованием кода, написанного на языке Python. После ввода данных о начальной точке измерения, шаге, диапазоне и скорости программа выполняет пошаговое перемещение подвижной рамы, на которой установлены лазерный источник и фотоприемник, по траектории, изображённой в верхней правой части рис.1. На каждом шаге (пикселе) программа вычисляет и запоминает количество импульсов зарегистрированного светового сигнала за определённый промежуток времени. По завершении цикла измерений данные сохраняются в формате CSV, и одновременно строится графическое изображение, выполненное в оттенках серого. Оттенки серого соответствуют числу подсчитанных импульсов, количество оттенков (от 1 до 32) задаётся до начала измерения. В зависимости от особенностей исследуемого объекта время регистрации на единицу пикселя составляло от 0.1 до 50 мс.

3. Результаты и обсуждение

Для модуляции лазерного излучения был выбран режим прямоугольных импульсов генератора SDG5082 с наименьшими временами подъема и спада фронта (6 нс). Использовались импульсы с неизменной амплитудой 6 В, что является минимальным значением, при котором достигается 100% глубина модуляции лазерного излучения. Другие параметры – длительность импульса τ и частота повторения f (или период T) – выбирались в зависимости от предпочтительного режима регистрации (см. ниже). Длительность импульса τ_i , сформированного преобразователем импульсов фотоприемника, также могла быть изменена, однако в процессе всех измерений она оставалась постоянной и равной $\tau_i = 540$ мкс.

Так как сигнал преобразователя импульсов формируется в момент первого убывающего фронта импульса фотоприемника, длительность модулирующих импульсов τ не оказывает значительного влияния на результат, если выполняется условие $\tau < \tau_i$. Другим важным параметром режима регистрации является время T_{meas} , за которое производится подсчет числа импульсов в каждой точке (пикселе).

Рассмотрим различные режимы модуляции и регистрации. Их наглядное представление приведено на рис.3. Когда мощность света, проходящего через исследуемый объект, ниже порога регистрации, на выходе фотоприемника и, соответственно, на выходе преобразователя импульсов сигнал не формируется (см. рис.3а), на изображении появляется черный фон.

Первый рабочий режим предназначен для получения «пропорционального» изображения (когда уровень серого в изображении прямо пропорционален уровню прошедшего через объект света). Рассмотрим условия реализации этого режима. Поскольку период модуляции T не должен быть меньше τ , а количество оттенков серого N_g связано с числом импульсов, зарегистрированных на образце за время T_{meas} , для данного значения N_g и T_{meas} частота модуляции $f = 1/T$ должна удовлетворять следующему условию:

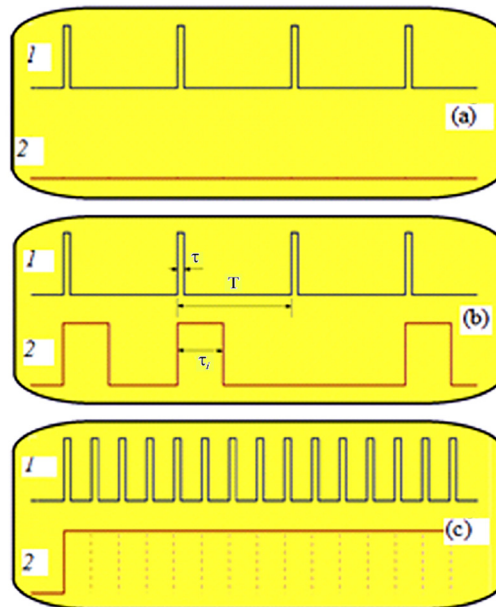


Рис.3. Периодические прямоугольные импульсы модуляции лазерного излучения (1) и сигналы преобразователя импульсов фотоприемника (2) в трех случаях: (а) мощность прошедшего через образец света ниже порога обнаружения (выходные импульсы не формируются); (б) мощность света, прошедшего через образец, выше порога регистрации, $\tau_i < T$ (регистрируемые импульсы формируются по числу импульсов, прошедших через образец), в данном примере в одном пикселе зарегистрированы 3 из 4 излученных световых импульсов, и цвет пикселя на изображении будет светло-серым; (в) мощность света, прошедшего через образец, выше порога регистрации, $\tau_i > T$ (выходные импульсы накладываются, вывода напряжение на постоянный уровень, фронты импульсов не формируются).

$$\frac{N_g}{T_{meas}} \leq f \leq \frac{1}{\tau_i}. \quad (2)$$

Теперь рассмотрим второй режим, предназначенный для получения «контурного» изображения. Это достигается наложением соседних выходных импульсов, в результате чего, даже если свет полностью проходит через образец, на выходе наблюдается постоянный уровень напряжения, фронты импульсов не формируются (см. рис.3с), и пиксель отображается черным, как в случае отсутствия света. Для реализации этого можно лишь увеличить частоту модуляции f (уменьшить период T), чтобы обеспечить выполнение неравенства $T < \tau_i$, то есть период модуляции будет больше, чем длительность сигнала, сформированного преобразователем импульсов (неравенство (2) не выполняется). В режиме «контурного» изображения выходные импульсы будут зарегистрированы, то есть пиксель не будет черным, только в промежуточном случае, когда в течение времени регистрации на одном пикселе T_{meas} частично прерывается наложение сигналов, что приводит к изменению уровня сигнала.

Таким образом, в зависимости от временных характеристик модуляции, регистрации и формирования, экспериментальная система позволяет использовать два режима оптической визуализации, применение которых для моделируемых объектов описано ниже.

Как и в работе [17], исследования оптической визуализации проводились с использованием двух типов объектов: а) неизменные по толщине, однородно рассеивающие модельные образцы, в которые введены планарные поглощающие элементы; б) сложные объекты переменной толщины с неоднородной внутренней структурой, которые обладают как рассеивающими, так и поглощающими свойствами.

В качестве удобных модельных объектов использовались стандартные листы белой бумаги плотностью 80 г/м², между которыми размещались детали из алюминиевой фольги или чёрные изображения, напечатанные на той же бумаге. В этих объектах белая бумага является однородным рассеивающим элементом с равной толщиной, а деталь из фольги или напечатанное изображение – это поглощающий элемент, при этом толщина объекта не изменяется по апертуре.

На рис.4 приведены примеры изображений, полученных с использованием двух режимов, описанных выше. В качестве модельного объекта использовалась стопка из 20 листов формата А4, на одном из которых напечатан рисунок ключа

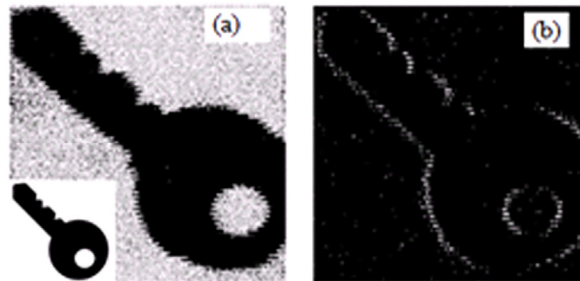


Рис.4. Изображения символа ключа размером 12 × 12 см, спрятанного в стопке белой бумаги, полученные методами (а) «пропорционального» и (б) «контурного» сканирования. Подробности в тексте.

(см. вставку в нижнем левом углу изображения). Измерения проводились с шагом 1 мм и диапазоном рассеяния 120×120 пикселей. Другими неизменными параметрами эксперимента были: длительность сигнала, сформированного преобразователем импульсов $\tau_i = 540$ мкс, время счета числа импульсов в каждой точке $T_{\text{meas}} = 20$ мс, и количество оттенков серого $N_g = 8$.

Отметим, что благодаря использованному в нашем эксперименте фотоприемнику с высокой скоростью отклика удалось удвоить скорость сканирования (соответственно уменьшив в два раза T_{meas} по сравнению с экспериментом [17]). Характеристики фотоприемника позволяют увеличить скорость сканирования еще примерно в 10 раз, но этому мешала механическая нестабильность системы и резонансные колебания рамы при больших скоростях сканирования.

Изображение на рис.4а получено при частоте модуляции $f = 10$ кГц, длительность отдельных импульсов $\tau = 25$ мкс. Подставляя заданные параметры в формулу (2), можно убедиться, что выполняются оба неравенства формулы, необходимые для формирования «пропорционального» изображения. Общий светло-серый оттенок фона обусловлен тем, что из-за сильного рассеяния бумаги не все баллистические фотоны от лазерных импульсов регистрируются фотоприемником.

Характер изображения значительно изменяется, когда частота модуляции лазерного излучения увеличивается до $f = 100$ кГц (для сохранения скважности также изменена длительность отдельных импульсов: $\tau = 9$ мкс). В этом случае не выполняется условие по правой части неравенства (2), и вместо «пропорционального» изображения (режим на рис.3b) реализуется режим, показанный на рис.3а,с, когда в случае отсутствия света или его полного прохождения выходные импульсы не регистрируются, и получается черное изображение. В этом режиме ненулевой счет имеет место только в промежуточном случае, когда соседние выходные импульсы не перекрываются. Это происходит в пикселях контуров изображения, где наблюдается резкое изменение уровня проходящего света (рис.4b). Отметим, что такой «контурный» режим изображения может проявляться наиболее ярко в случае сильно контрастных объектов.

Таким образом, для контрастного поглощающе-рассеивающего объекта переход от «пропорционального» к «контурному» изображению с использованием предложенного метода можно получить, изменяя всего один параметр эксперимента – частоту модуляции лазерного излучения.

Задача выбора оптимальных режимов модуляции и регистрации значительно усложняется при переходе от простых модельных объектов к сложным, неоднородным и изменяющимся по толщине объектам. Следует отметить, что практическая ценность оптической визуализации особенно высока именно для таких объектов (в частности, биомедицинских). Для просвечивающей оптической визуализации объектов с неоднородным распределением рассеивающих и поглощающих свойств в работе [17] использовалась двойная модуляция с «плавающим окном». Несмотря на то, что эффективность этого подхода была успешно подтверждена, его недостатком является значительное ограничение скорости сканирования.

В нашей работе для выявления структурных особенностей сложных объектов использовался тот же подход, что и для простых модельных объектов, а именно, одиночная управляемая по частоте импульсная модуляция.

В качестве исследуемого образца была выбрана центральная часть ладони человека с небольшим охватом области пальцев размером 8×8 см, а измерения были проведены в трёх режимах, два из которых имели те же настройки, что и для изображений на рис.4. Фактически, основное различие между этими режимами заключается в частоте модуляции f : (a) 1, (b) 10 и (c) 100 кГц. Результаты измерений приведены на рис.5 (пальцы обращены вниз). Проанализируем эти изображения.

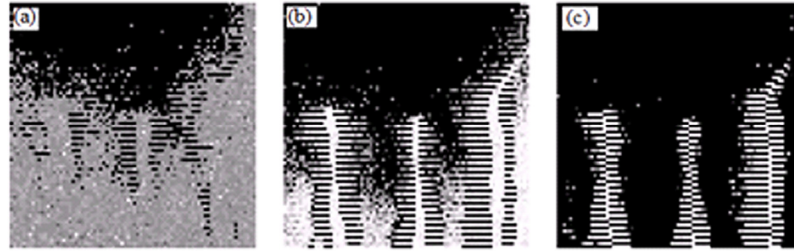


Рис.5. Изображение участка ладони человека размером 8×8 см, полученное при трёх режимах модуляции лазерного излучения: (a) $f = 1$ кГц, $\tau = 50$ мкс, (b) $f = 10$ кГц, $\tau = 25$ мкс, (c) $f = 100$ кГц, $\tau = 9$ мкс. Подробности в тексте.

Как и в случае с модельными объектами, с увеличением частоты модуляции происходит переход от «пропорционального» режима регистрации (рис.5а) к «контурному» режиму (рис. 5с). Основной проблемой при «пропорциональной» визуализации сложных объектов, таких как ладонь, является изменение толщины образца h по мере сканирования (в нашем случае – от $h_1 = 17$ до $h_2 = 24$ мм). В биологических тканях коэффициент ослабления баллистического света из-за рассеяния обычно составляет $\mu_s \sim 1 \text{ мм}^{-1}$ [20], и интенсивности света I_1, I_2 , прошедшего через самые тонкие и самые толстые участки образца, вычисляются по формуле:

$$I_{1,2} = I_0 e^{-\mu_s h_{1,2}}, \quad (3)$$

где I_0 – интенсивность падающего лазерного излучения. Доли прошедшего излучения для предельных толщин составляют соответственно 4.1×10^{-8} и 3.8×10^{-11} , а отношение I_1/I_2 равно примерно 1100. В условиях такой значительной разницы в уровнях фона сигнала становится проблематичным выявить какие-либо структуры с относительно равномерно выраженной текстурой (костную, сосудистую, хрящевую или другую).

Это ясно видно на рис.5а, где можно выделить два участка: верхнюю черную часть, где из-за большой толщины ладони свет не регистрируется фотоприемником, и среднюю-нижнюю часть, примыкающую к пальцам, где свет практически полностью проходит и регистрируется фотоприемником. Контур структуры практически не выражены, поскольку изменение интенсивности света при сканировании (более чем в 1000 раз) слишком велико, значительно превышая возможное количество оттенков серого для изображения.

С увеличением частоты модуляции происходит постепенный переход от «пропорционального» режима к «контурному», что позволяет повысить контраст скрытых структур в объекте. При $f = 1$ кГц (рис.5а) структура не обнаруживается,

при $f = 10$ кГц (рис.5b) уже видна костная структура, но в нижней части (в области пальцев) ее выраженность слабая. Структура становится контрастной и полностью выраженной при $f = 100$ кГц (рис.5c), при мощности проходящего света, превышающей пороговую для регистрации по всему диапазону.

Следует отметить, что задачи данной работы ограничиваются исключительно разработкой оптических методов и режимов визуализации. Структурные исследования биологических объектов как таковые в работе не проводились.

Важно, что благодаря использованию лазерной модуляции короткими прямоугольными импульсами удалось существенно снизить среднюю мощность лазерного излучения P_m , направленного на объект. В «пропорциональном» режиме при соотношении $\tau/T = 5\%$ (рис.5a) эта мощность составила $P_m = 12$ мВт, что в 25 раз меньше по сравнению с работой [17] (при этом возможно уменьшить мощность до 0.5 мВт без потери качества изображения). Однако с увеличением частоты модуляции соотношение τ/T возрастает (до 25% для рис.5b и до 90% для рис.5c), и значения P_m достигают соответственно 46 и 430 мВт, что превышает среднюю мощность, использованную в работе [17].

4. Заключение

Усовершенствована методика оптической просвечивающей визуализации, разработанная в работе [17], с целью устранения выявленных ограничений и недостатков, таких как ограниченный спектральный диапазон, низкая скорость регистрации изображений и высокая требуемая мощность лазерного излучения.

Указанные проблемы были решены благодаря использованию нового патентованного фотодетектора и соответствующему выбору оптимальных режимов модуляции лазерного излучения. Исследования показали, что изменение всего одного параметра – частоты модуляции периодическими прямоугольными импульсами – позволяет получать как «пропорциональное» изображение, где уровень серого зависит от уровня проходящего света, так и «контурное» изображение, где выделяются только те пиксели, в которых происходит резкое изменение уровня проходящего света. Условия получения «пропорциональных» и «контурных» изображений были исследованы и оптимизированы для как модельных объектов (с неизменной толщиной, однородным рассеиванием, в которые встроены планарные поглощающие элементы), так и объектов с более сложной структурой (неоднородных и пространственно изменяющихся по толщине образцов). В качестве таких объектов использовались соответственно пачки белой бумаги с введенными тонкими поглощающими элементами и ладонь человека. Показано, что для объектов со сложной структурой наиболее информативен режим «контурной» регистрации, который позволяет выявить скрытые структурные особенности объекта толщиной до 20 мм, даже при сильно изменяющемся уровне фонового пропускания во время сканирования.

Результаты исследования показали, что спектральный диапазон регистрации изображений может быть расширен с 930–1000 до 450–1650 нм, скорость регистрации изображений увеличена в два раза (дальнейшему увеличению скорости еще на порядок препятствовала нестабильность механической системы сканирования), а средняя мощность требуемого лазерного излучения уменьшена как минимум в 25 раз для получения «пропорционального» изображения. В режиме

«контурного» изображения не было зафиксировано снижения средней мощности.

Будущие работы по развитию метода связаны с точной синхронизацией процессов сканирования и регистрации с использованием единой задающей частоты, что позволит повысить эффективную чувствительность метода и качество изображений. Результаты, полученные в работе, могут быть использованы для применения в биомедицинской диагностике, контроле качества материалов, безопасности и других областях.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета по высшему образованию и науке РА в рамках научного проекта № 21AG-1C082.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sh. Hussain, I. Mubeen, N. Ullah, S.S.U.D. Shah, B.A. Khan, M. Zahoor, R. Ullah, F.A. Khan, M.A. Sultan. *Biomed. Res. Int.*, **2022**, 5164970 (2022).
2. B.E. Bouma, J.F. de Boer, D. Huang, I.K. Jang, T. Yonetsu, C.L. Leggett, R. Leitgeb, D.D. Sampson, M. Suter, B.J. Vakoc, M. Villiger, M. Wojtkowski. *Nat. Rev. Methods Primers*, **2**, 79 (2022).
3. S. Yoon, S.Y. Cheon, S. Park, D. Lee, Y. Lee, S. Han, M. Kim, H. Koo. *Biomater. Res.*, **26**, 57 (2022).
4. S. Gigan S., O. Katz, H. Barbosa de Aguiar, E. Andresen, A. Aubry, J. Bertolotti, E. Bossy, D. Bouchet, J. Brake, S. Brasselet. *J. Phys. Photonics*, **4**, 042501 (2022).
5. A. Dalla Mora, Di L. Sieno, R. Re, A. Pifferi, D. Contini. *Appl. Sci.*, **10**, 1101 (2020).
6. A. Lyons, F. Tonolini, A. Bocolini, A. Repetti, R. Henderson, Y. Wiaux, D Faccio. *Nat. Photonics*, **13**, 575 (2019).
7. K. Chan, M. Yamada, B. Devaraj, H. Inaba. *Opt. Lett.*, **20**, 492 (1995).
8. P. Zhan, W. Tan, J. Si, J. Tong, Sh. Xu, X. Hou. *Appl. Phys. Lett.*, **104**, 211907 (2014).
9. J. Cho, S. Kang, B. Lee, J. Moon, Y. Lim, M. Jang, W Choi. *Opt. Express*, **29**, 35640 (2021).
10. M. Tanner, T. Choudhary, T. Craven, B. Mills, M. Bradley, R. Henderson, K. Dhaliwal, R.R. Thomson. *Biomed. Opt. Express*, **8**, 4077 (2017).
11. F. Corral, M. Strojnik, G. Paez. *Opto-Electron. Rev.*, **23**, 44 (2015).
12. E. Ipus, B. Bravo-Medina, M. Strojnik. *Proc. SPIE*, **11128**, 111280W (2019).
13. J. Dykes, Z. Nazer, A. Mosk, O. Muskens. *Opt. Express*, **28**, 10386 (2020).
14. A. Mok, J. Shea, Ch. Wu, F. Xia, R. Tatarsky, N. Yapici, C Xu. *Biomed. Opt. Express*, **13**, 438 (2021).
15. Y. Zheng, W. Tan, X. Liu, J. Tong. *Opt. Express*, **25**, 20431 (2017).
16. J. Tong, Y. Zheng, W. Tan, C. Li, J. Si. *Photonics*, **9**, 624 (2022).
17. S. Shmavonyan, A. Khanbekyan, M. Movsisyan, A. Papoyan. *Opt. Lasers Eng.*, **184**, 108633 (2025).
18. F. He, R. Li., X. Tian. *Opt. Lasers Eng.*, **161**, 107388 (2023).
19. A. Papoyan. Patent of RA 720Y/G01J, Industrial Property (in Armenian), No.3/2, 7 (2022).
20. J. Hebden, S. Arridge, D. Delpy. *Phys. Med. Biol.*, **42**, 825 (1997).

ՈՒԺԵՂ ՅՐՈՂ ՕԲՅԵԿՏՆԵՐԻ ԻՄՊՈՒԼՍԱՅԻՆ ՕՊՏԻԿԱԿԱՆ
ՊԱՏԿԵՐԱԳՐՄԱՆ ՄԵԹՈԴ

Ս.Վ. ՇՄԱՎՈՆՅԱՆ, Ա.Մ. ԽԱՆԲԵԿՅԱՆ, Ֆ.Ա. ՍԱՐԳՍՅԱՆ,
Մ.Է. ՄՈՎՍԻՍՅԱՆ, Ա.Վ. ՊԱՊՈՅԱՆ

Առաջարկվել է ուժեղ ցրված օբյեկտների թափանցող օպտիկական պատկերագրման մեթոդ, որը հիմնված է ուսումնասիրվող օբյեկտի մակերևույթի վրայով իմպուլսային-պարբերական լազերային ճառագայթման փնջի կետ առ կետ տարածական ծրման և յուրաքանչյուր կետում անցած լուսային իմպուլսների քանակի գրանցման վրա՝ օգտագործելով արտոնագրված ֆոտոընդունիչ, որն ընտրողաբար գրանցում է կարճ լուսային իմպուլսները՝ անկախ ֆոնային լուսավորության մակարդակից: Որոշվել են մոդելային և կենսաբանական օբյեկտների «համաչափ» և «կոնտուրային» պատկերներ ստանալու պայմանները: Մեթոդի առանձնահատկություններն են պահանջվող միջին ճառագայթման հզորության ցածր մակարդակը, պատկերի գրանցման բարձր արագությունը և լայն աշխատանքային սպեկտրալ տիրույթը, ինչը այն խոստումնալից է դարձնում կենսաբժշկական ախտորոշման, նյութերի որակի վերահսկման, անվտանգության և այլ ոլորտներում օգտագործման համար:

METHOD OF PULSED OPTICAL IMAGING OF
STRONGLY SCATTERING OBJECTS

S.V. SHMAVONYAN, A.M. KHANBEKYAN, F.A. SARGSYAN,
M.E. MOVSISYAN, A.V. PAPOYAN

A method of optical transmission imaging of strongly scattering objects is proposed, based on point-by-point spatial scanning of a beam of pulsed-periodic laser radiation over the surface of the object under study and recording the number of transmitted light pulses at each scanning point using a patented photoreceiver that selectively registers short light pulses regardless of the level of background illumination. The conditions for obtaining "proportional" and "contour" images of model and biological objects are determined. The features of the method are a low level of required average radiation power, high image recording speed and a wide operational spectral range, which makes it promising for use in biomedical diagnostics, materials quality control, security, and other areas.

ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$ КЕРАМИКИ

А.К. КОСТАНЯН¹, К.А. САРГСЯН¹, Г.С. КАРАХАНИЯН¹,
А.А.МУРАДЯН², А.Н. АВАГЯН¹, В.С. АРУТЮНЯН^{3*}

¹Институт общей и неорганической химии им. Манвеляна
НАН Армении, Ереван, Армения

²Институт прикладных проблем физики НАН Армении, Ереван, Армения

³Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

*e-mail: vharut@ysu.am

(Поступила в редакцию 3 сентября 2025 г.)

Проведены исследования структуры, морфологии и диэлектрических свойств поликристаллических образцов боратного соединения $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$, синтезированных методом твердофазных реакций. Изучено влияние термического обжига в температурном интервале 1000–1250°C на морфологию зерен, пористость, объемную плотность и диэлектрические свойства образцов $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$. Диэлектрические свойства исследовались в радиочастотном диапазоне 1–10 МГц. Проанализированы частотные зависимости диэлектрической константы и диэлектрических потерь и влияние температуры обжига на эти зависимости. Для образца с наибольшей объемной плотностью (обжиг при температуре 1250°C в течение 2 час) получено, что диэлектрическая константа и диэлектрические потери при 1 МГц соответственно равны 22.36 и 10.5×10^{-3} . Синтезированная керамика $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$ может рассматриваться как перспективный материал для изготовления подложек интегральных схем и керамических конденсаторов.

1. Введение

Бораты состава $\text{MN}(\text{BO}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$, а $\text{N} = \text{Sn}, \text{Zr}, \text{Ti}$) с доломитоподобной структурой [1] обладают диэлектрическими свойствами [2]. Эти боратные соединения, а также керамические композитные материалы, синтезированные на их основе, относятся к классу диэлектриков с низкой микроволновой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon_r \sim 5\text{--}25$) и малым тангенсом угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta \sim 10^{-5}\text{--}10^{-2}$) [2–6] и представляют большой практический интерес для разработки 5G коммуникационных устройств в миллиметровом диапазоне, а также в качестве стабильных подложек для СВЧ-интегральных схем [5–7]. Установлено, что низкая диэлектрическая проницаемость боратных соединений $\text{MN}(\text{BO}_3)_2$ в основном обусловлена очень низкой поляризуемостью ($0.05 \text{ \AA}^3$) ионов бора [5], что очень важно при интерпретации диэлектрических свойств этих материалов. В разработках различных технических устройств боратные соединения $\text{MN}(\text{BO}_3)_2$ используются как в чистом виде [5, 7], так и в виде композиционных материалов с малой добавкой $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{CuO}$ [2, 4, 8]. Оптимальное содержание этих добавок (порядка нескольких процентов) в соединениях $\text{MN}(\text{BO}_3)_2$ способствует существенному снижению эффективной температуры

спекания зерен при термическом обжиге, что делает эти соединения востребованными в LTCC технологиях композитных материалов, требующих низких температур обжига ($< 900^\circ$) [2, 4, 6, 8].

Среди боратных соединений $MN(BO_3)_2$ наименее изучены диэлектрические свойства соединения $BaZr(BO_3)_2$, которые исследованы только в двух работах [2, 3]. В работе [2] показано, что для обожженных при температурах $1100\text{--}1300^\circ\text{C}$ образцов $BaZr(BO_3)_2$ в микроволновом диапазоне частот $7.4\text{--}16$ ГГц диэлектрическая проницаемость изменяется в узкой области $10.7\text{--}12$, в то время как для диэлектрических потерь разброс довольно существенный. В работе [3] исследованы диэлектрические характеристики $BaZr(BO_3)_2$ при частоте 1 МГц и показано, что при изменении температуры обжига синтезированных образцов этого материала в интервале $1080\text{--}1250^\circ\text{C}$ величины диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь варьируют соответственно в интервалах $11\text{--}13$ и $0.08\text{--}0.85$. Важно отметить, что в работе [3] во всех образцах наряду с основной фазой $BaZr(BO_3)_2$ содержались также вторичные фазы $BaZrO_3$ и ZrO_2 , влияние которых на измеренные диэлектрические характеристики $BaZr(BO_3)_2$ в этом исследовании не проанализированы (не исключено, что это влияние существенное). В работе же [2] значительное возрастание диэлектрических потерь в образцах $BaZr(BO_3)_2$, обожженных при температурах 1250 и 1300°C , предположительно обусловлено содержанием также вторичной фазы $BaZrO_3$. Таким образом, из обсуждения результатов вышеотмеченных работ [2, 3] следует, что возникает необходимость разработок таких условий синтеза соединения $BaZr(BO_3)_2$, которые бы позволили получить образцы без содержания вторичных фаз и нежелательных примесей. Это даст возможность для исследований различных физических свойств и, в частности, диэлектрических характеристик соединения $BaZr(BO_3)_2$, данные о которых в широких радиочастотных и микроволновых диапазонах отсутствуют в литературе. В свою очередь, знание надежных данных о диэлектрических характеристиках соединения $BaZr(BO_3)_2$ позволит с высокой точностью установить степень влияния этих характеристик на общие диэлектрические свойства широко используемых микроволновых диэлектрических керамик (например, диэлектрических керамик на основе $Ba_2Ti_9O_{20}$ и $BaZrO_3$), содержащих $BaZr(BO_3)_2$ в качестве вторичной фазы [9, 10].

Целью настоящей работы является разработка методики твердофазного синтеза соединения $BaZr(BO_3)_2$ высокой чистоты, а также исследование структурных свойств и диэлектрических характеристик этого материала в радиочастотном диапазоне $1\text{--}10$ МГц.

2. Эксперимент

2.1. Процедура изготовления образцов

Синтез образцов $BaZr(BO_3)_2$ осуществлялся методом твердофазного спекания с использованием реагентов $BaCO_3$, ZrO_2 и H_3BO_3 аналитической чистоты. Взвешенные в стехиометрическом соотношении реагенты смешивались и подвергались мокрому помолу в керамической мельнице с циркониевыми шарами диаметром 10 мм в течение 12 час с использованием дистиллированной воды в качестве диспергатора. Средний размер частиц после помола составлял $2\text{--}2.5$ мкм. Смешанный и измельченный порошок после сушки подвергался обжигу

в воздушной атмосфере при 1000°C в течение 2 час для синтеза фазы $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$. Для измерения физических параметров (плотность, термический коэффициент линейного расширения, диэлектрические характеристики) обожженный при температуре 1000°C порошок $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$ перемалывался в течение 12 час в шаровой мельнице до получения мелкодисперсного порошка с размером частиц приблизительно 1–1.5 мкм. К мелкодисперсному порошку добавлялся водный раствор связующего поливинилового спирта с концентрацией 2.5 вес%, и из полученного пресс-порошка методом прессования при давлении 100 МПа были изготовлены образцы в виде дисков диаметром 20 и 30 мм и толщиной до 2 мм, а также цилиндрические образцы диаметром 10 мм и высотой 25 мм. Изготовленные образцы были подвергнуты термообработке в муфельной печи Nabertherm LT 5/13 при температуре 500°C в течение 0.5 час для удаления связующего материала, а затем обжигались в воздушной атмосфере при температурах 1000, 1150 и 1250°C в течение 2 час. В процессе обжига образцов скорость повышения температуры составляла 5°C/мин. Охлаждение образцов проводили в режиме выключенной печи. Для простоты изложения в последующих разделах настоящей статьи образцы, обожженные при температурах 1000, 1150 и 1250°C, обозначаются соответственно как образцы А, В и С.

2.2. Методы исследования образцов

Качественный фазовый анализ образцов проведен с использованием рентгенодифракционных измерений на дифрактометре Rigaku SmartLab с источником излучения $\text{CuK}\alpha$. Изображения образцов получены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Prisma E (Thermo Fisher Scientific) при ускоряющем напряжении 20 кВ. Инфракрасные (ИК) спектры образцов зарегистрированы на спектрометре Nicolet iS50 FTIR. Термический коэффициент линейного расширения образцов измерен на dilatометре Linseis L75 HX 1600. Объемная плотность образцов определялась методом Архимеда. Диэлектрические характеристики образцов измерены с использованием прибора LCR Meter 6630 на дискообразных образцах с нанесенным слоем серебра.

Цилиндрические образцы использованы в СЭМ исследованиях и для измерения коэффициента термического линейного расширения, а образцы в виде дисков – в остальных исследованиях.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Рентгенодифракционные исследования

Рентгенодифракционные спектры, полученные от образцов А, В и С очень схожи по угловым положениям и интенсивностям дифракционных пиков. Поэтому ограничимся анализом спектра, полученного от образца С (рис.1), предполагая, что результаты этого анализа в равной степени относятся и к образцам А и В. Рентгенодифракционный спектр, приведенный на рис.1, показывает формирование боратного соединения $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$ [1] в результате твердофазной реакции исходных реагентов. В этом спектре все дифракционные пики, кроме слабого пика с угловым положением 28.5°, принадлежат соединению $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$. Наиболее интенсивные дифракционные пики с угловыми положениями 22.49, 29.10, 34.49, 41.79 и 47.75° соответствуют отражениям (104), (1–18), (110), (2 –24) и

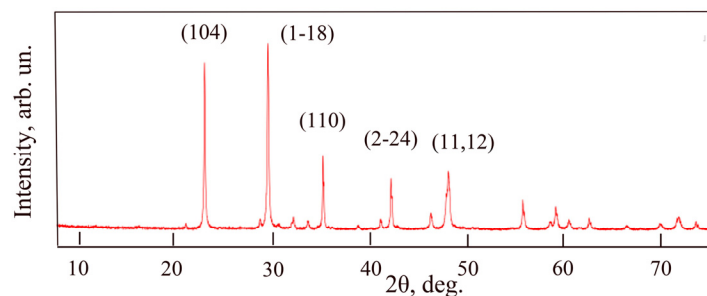


Рис.1. Рентгенодифракционный спектр образца С.

(11,12) соединения $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$ [1]. Слабый дифракционный пик спектра с $2\theta = 28.5^\circ$ принадлежит соединению ZrO_2 с моноклинной структурой (согласно JCPDS файлу No. 81–1314), то есть одному из исходных реагентов, очень малая остаточная часть которого (~1 вес%) сохранилась в образце. Таким образом, рентгенодифракционный анализ показывает во всех трех образцах А, В и С практически одинаковое содержание доминирующей фазы $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$ и вторичной фазы ZrO_2 (~1 вес%).

3.2. СЭМ изображения

На рис.2 приведены СЭМ изображения, полученные от образцов А и С. Для изучения морфологии зерен и пористости в объемных областях образцов СЭМ изображения на рис.2 были получены от поверхностей сколов. СЭМ исследования показали морфологическую схожесть образцов В и С, поэтому данные СЭМ

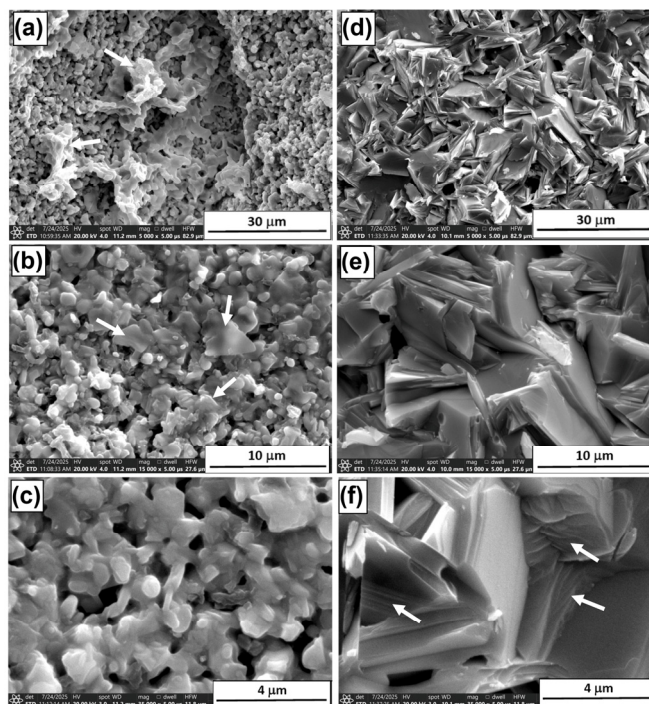


Рис.2. СЭМ изображения различного увеличения, полученные от образцов А (a–c) и С (d–f).

исследований образца В не приводятся.

На рис.2а–с приведены СЭМ изображения, полученные от образца А при трех различных увеличениях. Изображение с наименьшим увеличением (рис.2а) показывает, что образец состоит из двух типов объёмных областей: областей, в которых индивидуальные зерна различимы, и областей сильного спекания зерен (области второго типа указаны стрелками). На изображении со средним увеличением (рис.2б) видно, что морфология частиц неоднородна: большая часть зерен обладает округлой либо нерегулярной формой, а остальная их часть имеет пластинчатую форму (некоторые пластинчатые зерна указаны стрелками). Изображение с наибольшим увеличением (рис.2с) показывает, что несмотря на то, что на определенной части границ зерен имеет место их сильное срастание, пористость образца очень высокая с размером пор в интервале $\approx 0.1\text{--}1$ мкм. Из анализа СЭМ изображений на рис.2а–с следует, что размер большей части зерен в образце А варьирует в интервале $\approx 0.3\text{--}2$ мкм.

На рис.2d–f приведены СЭМ изображения, полученные от образца С при тех же трех различных увеличениях, как и в случае СЭМ изображений на рис.2а–с. Изображение с наименьшим увеличением (рис.2d) показывает, что этот образец состоит из пластинчатых зерен с нерегулярной формой боковой поверхности, размеры которых варьируют в интервале $\approx 4\text{--}10$ мкм. На изображении со средним увеличением (рис.2е) видно, что в этом образце имеет место сильное уплотнение материала в результате срастания смежных пластинчатых зерен. Изображение с наибольшим увеличением (рис.2f) показывает, что некоторые крупные зерна в образце (эти зерна указаны стрелками) состоят из параллельно ориентированных и плотно прилегающих слоев (субзерен). Слоистая структура этих зерен сформирована либо в результате срастания пластинчатых субзерен благодаря процессу высокотемпературного спекания образца, либо возникла вследствие термической пластической деформации из-за действия касательных механических напряжений со стороны смежных зерен.

О формировании пластинчатых зерен в образце $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$ при температуре обжига 1250°C в течение 2 час сообщается также в работе [3]. Фракция пластинчатых зерен в результате термического обжига была сформирована в изоструктурных с $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$ боратных соединениях: в соединении $\text{SrSn}(\text{BO}_3)_2$ при обжиге в температурном интервале $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$ в течение 8 час [5] и в соединении $\text{CaZr}(\text{BO}_3)_2$, обожженном при температуре 1075°C в течение 2 час [8]. Формирование зерен с пластинчатой морфологией в боратных поликристаллических соединениях $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$, $\text{SrSn}(\text{BO}_3)_2$ и $\text{CaZr}(\text{BO}_3)_2$, подверженных термическому обжигу, предположительно обусловлено анизотропией поверхностной энергии различных кристаллографических плоскостей/поверхностей зерен этих материалов [11].

3.3. Инфракрасные спектры

На рис.3 представлены ИК спектры поглощения образцов А и С. Эти спектры получены в интервале изменения волнового числа $400\text{--}1600\text{ см}^{-1}$, который содержит все основные спектральные пики поглощения соединения $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$ [12]. В ИК спектре образца А (рис.3а) шесть пиков поглощения с положениями максимумов 1267.99 , 1207.94 , 994.78 , 759.36 , 723.17 и 611.37 см^{-1} соответствуют

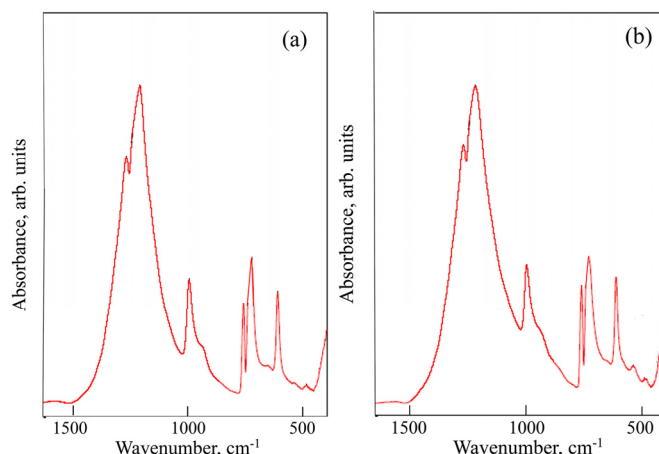


Рис.3. ИК спектры поглощения образцов А (а) и С (b).

различным колебательным модам боратных групп BO_3 соединения $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$ [12]. Широкие перекрывающиеся спектральные пики (полосы поглощения) с положениями 1267.99 и 1207.94 см^{-1} соответствуют антисимметричным растягивающим колебательным модам, пик с положением 994.78 см^{-1} соответствует симметричной растягивающей колебательной моде, а пики с положениями 759.36 , 723.17 и 611.37 см^{-1} – изгибающим колебательным модам. В этом ИК спектре два слабых пика с положениями максимумов 538.70 и 485.65 см^{-1} вызваны поглощением соединения ZrO_2 и соответствуют растягивающим колебательным модам молекулярных групп Zr-O и $\text{Zr-O}_2\text{-Zr}$ [13]. ИК спектр образца С (рис.3b) также содержит шесть пиков поглощения $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$ с положениями максимумов 1267.04 , 1216.54 , 995.11 , 759.62 , 730.11 и 611.48 см^{-1} и два пика поглощения ZrO_2 с положениями 538.83 и 488.80 см^{-1} . Положения всех пиков в ИК спектре образца В (этот спектр в работе не приводится) совпадают с большой точностью $\pm 0.5 \text{ см}^{-1}$ с положениями соответствующих пиков в ИК спектре образца С. Важно также отметить, что в ИК спектрах (рис.3а, b) интенсивность пиков $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$ значительно больше интенсивности пиков ZrO_2 , что в определенной степени указывает на то, что в образцах соединение $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$ является доминирующей фазой. Таким образом, результаты ИК спектроскопических и рентгенодифракционных исследований всех трех образцов А, В и С, обожженных соответственно при температурах 1000 , 1150 и 1250°C , согласуются.

3.4. Объемная плотность и пористость образцов

В табл.1 приведены данные измерений объемной плотности ρ , относительной плотности ρ_r и пористости P исследованных образцов. Величины относительной плотности ρ_r вычислены из выражения $\rho_r = (\rho / \rho_0) 100\%$, где ρ_0 – это плотность соединения $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$ при отсутствии пор, а ρ – это величина объемной плотности образца, измеренная методом Архимеда. Для плотности ρ_0 использовано значение 4.4 г/см^3 [1]. Соответственно, пористость образцов P определялась из выражения $P = (1 - (\rho / \rho_0)) 100\%$. Согласно вышеприведенным выражениям для ρ_r и P эти величины задаются объемной плотностью ρ . Данные табл.1 показывают, что при увеличении температуры обжига от 1000 до 1250°C

Табл.1. Результаты измерений объемной плотности ρ , относительной плотности ρ_r , пористости P , диэлектрической проницаемости ε и тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta$ (при частоте 1 МГц) образцов А, В и С, синтезированных в настоящей работе, и соответствующие литературные данные. T – это температура обжига. Обжиг всех приведенных в таблице синтезированных материалов проводился в течение 2 час

Образец	$T, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$\rho_r, \%$	$P, \%$	ε	$\operatorname{tg}\delta$	Ссылка
A / $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$	1000	3.15	71.60	28.40	13.89	6.34×10^{-3}	настоящая работа
B / $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$	1150	4.08	92.73	7.27	20.55	11.2×10^{-3}	настоящая работа
C / $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$	1250	4.13	93.86	6.14	22.36	10.5×10^{-3}	настоящая работа
$\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$	1250	–	–	–	11.85	8×10^{-2}	[3]
$\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2^*$	925	–	–	–	11.51	10^{-5}	[2]
$\text{Ba}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})(\text{BO}_3)_2$	1150	–	–	–	11.96	1.3×10^{-3}	[2]

* Образец содержал 5 вес. % добавки $\text{CuO} + \text{Bi}_2\text{O}_3$.

объемная плотность ρ и относительная плотность ρ_r образцов монотонно возрастают соответственно от 3.15 до 4.13 г/см³ и от 71.60 до 93.86%, а пористость P монотонно убывает от 28.40 до 6.14%. Данные в табл.1 также показывают, что параметры ρ , ρ_r и P для образцов В и С довольно близки и значительно отличаются от соответствующих параметров образца А.

3.5. Термический коэффициент линейного расширения

Для максимального уменьшения эффекта влияния пористости на величину термического коэффициент линейного расширения (ТКЛР) измерения этого параметра были проведены на образце с наименьшей пористостью, то есть на образце С (табл.1). Измерения показали, что параметр ТКЛР в температурном диапазоне 20 – 700 $^\circ\text{C}$ практически остается постоянным и равен $(8.0 \pm 0.1) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Это значение хорошо согласуется с литературными данными для соединения $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$ $7.9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [14]. Слабая чувствительность параметра ТКЛР соединения $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$ к температурным изменениям особенно важна для возможного использовании этого материала в качестве подложек СВЧ-интегральных схем [5–7].

3.6. Измерения диэлектрических характеристик

На рис.4а представлены зависимости диэлектрической константы от частоты в радиочастотном диапазоне 1–10 МГц для образцов А, В и С (на рисунке это соответственно зависимости 1, 2 и 3). Для всех трех температур обжига приведенные зависимости показывают тенденцию увеличения диэлектрической константы с возрастанием частоты и что с возрастанием температуры обжига образца диэлектрическая константа увеличивается во всем частотном диапазоне измерений. Во всем диапазоне частот возрастание температуры обжига от 1000 до 1150 $^\circ\text{C}$ приводит к увеличению диэлектрической константы на $\approx 48\%$, а возрастание температуры обжига от 1150 до 1250 $^\circ\text{C}$ – к намного меньшему увеличению $\approx 8.8\%$. В исследованном диапазоне частот для образцов А, В и С при

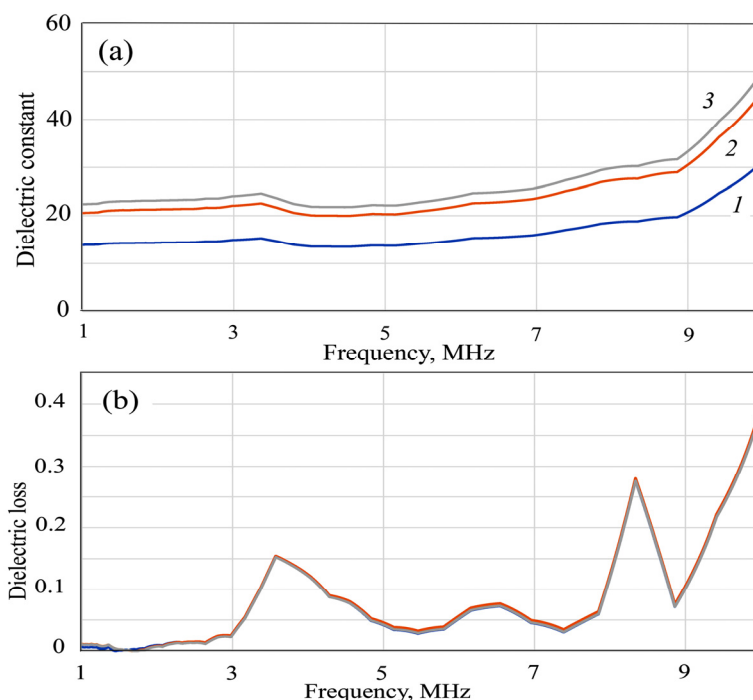


Рис.4. Зависимости диэлектрической константы ϵ (a) и тангенса угла диэлектрических потерь $\tan\delta$ (b) от частоты в радиочастотном диапазоне 1–10 МГц для образцов А (1), В (2) и С (3).

частоте 1 МГц диэлектрическая константа принимает минимальные значения 13.89, 20.55 и 22.36, а при частоте 10 МГц – максимальные значения 31.37, 46.12 и 50.42 соответственно (рис.4а).

На рис.4б приведены зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ($\tan\delta$) от частоты, которые в большей части исследованного диапазона частот для всех трех температур обжига практически совпадают. Лишь в области частот 1–2 МГц относительное изменение параметра $\tan\delta$ в зависимости от температуры обжига значительно. Как видно из рис.4б, характер изменения параметра $\tan\delta$ с вариацией частоты носит сложный характер, с тремя локальными сильно выраженными максимумами при частотах 3.57, 6.54 и 8.34 МГц. В диапазоне частот 1–3 МГц для всех трех образцов А, В и С величина параметра $\tan\delta$ на минимальном уровне и варьирует с изменением частоты в пределах $9.1 \times 10^{-6} - 2.7 \times 10^{-2}$, $5.7 \times 10^{-7} - 2.9 \times 10^{-2}$ и $1.1 \times 10^{-6} - 2.6 \times 10^{-2}$, соответственно. Для всех трех образцов параметр $\tan\delta$ достигает максимального значения ≈ 0.39 при частоте 10 МГц (рис.4б).

Для синтезированных образцов соответствующие значения диэлектрической константы и параметра $\tan\delta$, достигаемые при стандартной частоте 1 МГц, приведены в табл.1 с целью сравнительного анализа. Данные, приведенные в табл.1, показывают, что возрастание температуры обжига образца приводит к увеличению объемной плотности (соответственно – к уменьшению пористости), что в свою очередь обуславливает монотонный рост диэлектрической константы. Такая тенденция согласуется с результатами работы [3] и обусловлена предполо-

жительно увеличением среднего размера зерен (рис.2) и улучшением поляризационных свойств соединения $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$ с возрастанием температуры обжига. Данные табл.1 также показывают, что величина диэлектрических потерь 6.34×10^{-3} в образце А меньше уровня диэлектрических потерь $\approx 10^{-2}$ в образцах В и С. Такую зависимость параметра $\text{tg}\delta$ от температуры обжига сложно объяснить без дополнительных исследований с учетом сильной/сложной зависимости этого параметра от пористости, а также от типа и относительной концентрации кристаллических и примесных дефектов в объеме и на границах зерен керамического материала [15].

С целью сравнительного анализа полученных в настоящей работе результатов с литературными данными в табл.1 приведены также данные для диэлектрической константы и параметра $\text{tg}\delta$ (при стандартной частоте 1 МГц), полученные для синтезированного в работе [3] соединения $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$ и для керамических материалов $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2 + 5 \text{ вес\% добавки } (\text{CuO} + \text{Bi}_2\text{O}_3)$ и соединения $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})(\text{BO}_3)_2$, синтезированных на основе $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$ [2]. Данные в табл.1 показывают, что диэлектрическая константа образца А близка к величинам литературных данных, в то время как для образцов С и В этот параметр значительно превышает эти данные. В частности, по сравнению с образцами С и В сравнительно малая диэлектрическая константа соединений $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$, синтезированных в работах [2, 3], в работе [2] может быть обусловлена содержанием добавки $\text{CuO} + \text{Bi}_2\text{O}_3$, а в работе [3] – высоким содержанием вторичных фаз BaZrO_3 и ZrO_2 , сформировавшихся в результате обжига. Также можно предположить, что наибольшая диэлектрической константа 22.36 образца С достигается благодаря сравнительно крупным размерам и пластинчатой морфологии зерен этой керамики.

3.7. Возможные практические применения керамики $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$

Из полученных частотных зависимостей диэлектрической константы ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ (рис.4) и анализа этих зависимостей (раздел 3.6 настоящей работы) следует, что синтезированная керамика $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$ может рассматриваться как перспективный материал для использования в качестве подложки для интегральных схем, работающих в диапазоне 1–3 МГц. В указанном диапазоне частот для всех трех температур обжига диэлектрическая константа практически остается постоянной (рис.4а), а параметр $\text{tg}\delta$ – на достаточно низком уровне (рис.4б). Для применения керамики $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$ в качестве материала подложек также важно, что термический коэффициент линейного расширения этого материала стабилен в широком температурном диапазоне 20–700°C (раздел 3.5 настоящей работы).

Диэлектрические характеристики ϵ и $\text{tg}\delta$ в радиочастотном диапазоне 1–3 МГц (рис.4) и температурная стабильность термического коэффициента линейного расширения керамики $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$ также открывают перспективу применения этого материала в керамических конденсаторах [16, 17].

4. Заключение

Разработана методика твердофазного синтеза соединения $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$ высокой чистоты. При температурах обжига 1000, 1150 и 1250°C в течение 2 час в

синтезированном материале доминирующей фазой являлось соединение $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$, а вторичной фазой – ZrO_2 (~1вес%).

Возрастание температуры обжига от 1000 до 1250 °C привело к монотонному увеличению объемной плотности и уменьшению пористости синтезированной керамики $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$. Обжиг при температурах 1150 и 1250 °C способствует значительному возрастанию размеров и формированию пластинчатой формы зерен керамики.

В радиочастотном диапазоне 1–10 МГц диэлектрическая константа образцов проявляет тенденцию увеличения с возрастанием частоты, в то время как частотные зависимости диэлектрических потерь носят резко выраженный немонотонный характер. Повышение температуры обжига приводит к значительному увеличению диэлектрической константы во всем частотном диапазоне 1–10 МГц, что в основном обусловлено возрастанием объемной плотности керамики. Относительные изменения диэлектрических потерь с повышением температуры обжига существенны лишь в области частот 1–2 МГц.

В исследованном радиочастотном диапазоне 1–10 МГц практический интерес представляет частотная область 1–3 МГц, в которой для синтезированной керамики $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$ диэлектрическая константа практически остается постоянной, а диэлектрические потери на достаточно низком уровне $\sim 10^{-7}$ – 10^{-2} . Синтезированное соединение $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$ может рассматриваться как потенциальный материал для использования в качестве подложки для интегральных схем, работающих в радиочастотном диапазоне 1–3 МГц. Также представляется возможность применения этого керамического материала в керамических конденсаторах

ЛИТЕРАТУРА

1. V. Hornebecq, P. Gravereau, J. P. Chaminade, E. Lebraud. *Mater. Res. Bulletin*, **37**, 2165 (2002).
2. X.T. Kim, J.H. Kim, M.H. Nam. Patent US № 20100120607A1, 2010.
3. Y.C. Lee, W.H. Lee, C.L. Hu, F.S. Shieu. *Jap. J. Appl. Phys.*, **43**, 4306 (2004).
4. M.H. Nam, H.T. Kim, J.C. Hwang, J.H. Nam, D.H. Yeo, J.H. Kim, S. Nahm. *J. Korean Cer. Soc.*, **43**, 92 (2006).
5. Y. Yu, X. Wang, Z. An, F. Song, W. Zhu, Z. Yao, J. Zhao, Y. Shen, H. Liu, F. Shi, Z.M. Qi. *Sci. Reports*, **15**, 9283 (2025).
6. M.T. Sebastian, R. Uvic, H. Jantunen. *Intern. Mater. Rev.*, **60**, 392 (2015).
7. Y. Yang, M. Li, G. Chen. *J. Mater. Sci.*, **59**, 15168 (2024).
8. H.T. Kim, M.H. Nam, J.H. Kim. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **6**, 587 (2009).
9. Y.C. Lee, K.W. Weng, W.H. Lee, Y.L. Huang. *J. Cer. Soc. Japan*, **117**, 402 (2009).
10. C. Dewei, S. Hui, T. Chen, M. Jian. *Piezoelectrics & Acoustooptics*, **45**, 326 (2023).
11. C.V. Thompson, R. Carel. *Mater. Sci. Engin. B*, **32**, 211 (1995).
12. M. Maczka, K. Szyborska-Malek, A. Gabor, A. Majchrowski. *J. Sol. State Chem.*, **225**, 330 (2015).
13. S.B. Patel, N. Baker, I. Marques, A. Hamlekhan, M.T. Mathew, C. Takoudis, C. Friedrich, C. Sukotjo, T. Shokuhfar. *RSC Adv.*, **7**, 30397 (2017).
14. G. Bayer. *Z. Kristallogr.*, **133**, 85 (1971).

15. W. Guo, Y. Lu, Z. Ma, H. Wu, Z. Yue. Acta Mater., **255**, 119093 (2023).
16. Y.J. Wong, J. Hassan, M. Hashim. J. Alloys Comp., **571**, 138 (2013).
17. S. Demirezen, A. Kaya, S.A. Yeriskin, M. Balbas, I. Uslu. Res. Phys., **6**, 180 (2016).

BaZr(BO₃)₂ ԿԵՐԱՄԻԿԱՅԻ ՊԻՆԴ ՖԱԶԱՅԻՆ ՄԻՆԹԵԶԸ
ԵՎ ԴԻԷԼԵԿՏՐԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա.Կ. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ, Կ.Ա. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Գ.Ս.ԿԱՐԱԽԱՆՅԱՆ,
Ա.Ա. ՄՈՒՐԱԴՅԱՆ, Ա.Ն. ԱՎԱԳՅԱՆ, Վ.Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են պինդ ֆազային ռեակցիաների մեթոդով սինթեզված BaZr(BO₃)₂ բազմաբյուրեղային բորատային միացության կառուցվածքը, մորֆոլոգիան և դիէլեկտրիկական հատկությունները: Ջերմաստիճանային 1000 – 1250°C տիրույթում հետազոտվել է ջերմամշակման ազդեցությունը BaZr(BO₃)₂ նմուշների՝ մասնիկների մորֆոլոգիայի, խոռոչների խտության, ծավալային խտության և դիէլեկտրիկական հատկությունների վրա: Դիէլեկտրիկական հատկությունները ուսումնասիրվել են 1–10 ՄՀ-ի ռադիոհաճախականության տիրույթում: Վերլուծվել է դիէլեկտրիկական հաստատունի և դիէլեկտրիկական կորուստների կախվածության բնույթը հաճախականությունից և ջերմամշակման ջերմաստիճանից: Ամենաբարձր ծավալային խտություն ունեցող նմուշի համար (ջերմամշակում 1250°C ջերմաստիճանում 2 ժամվա ընթացքում) դիէլեկտրիկական հաստատունի և դիէլեկտրիկական կորուստների համար 1 ՄՀ-ի հաճախականության դեպքում ստացվել են համապատասխանաբար 22.36 և 10.5×10⁻³ արժեքները: Սինթեզված BaZr(BO₃)₂ կերամիկան կարող է դիտարկվել որպես պոտենցիալ նյութ ինտեգրալ սխեմաների տակդիրների և կերամիկական կոնդենսատորների պատրաստման համար:

SOLID-PHASE SYNTHESIS AND DIELECTRIC PROPERTIES OF BaZr(BO₃)₂ CERAMICS

A.K. KOSTANYAN, K.A. SARGSYAN, G.S. KARAKHANYAN,
A.A.MURADYAN, A.N. AVAGYAN, V.S. HARUTYUNYAN

The structure, morphology and dielectric properties of the polycrystalline BaZr(BO₃)₂ borate compound synthesized by solid-phase reactions were studied. The effect of thermal annealing in the temperature range of 1000–1250°C on the grain morphology, porosity, bulk density and dielectric properties of BaZr(BO₃)₂ samples was studied. The dielectric properties were studied in the radio frequency range of 1–10 MHz. The nature of the dependence of the dielectric constant and dielectric loss on the frequency and annealing temperature was analyzed. For the sample with the highest bulk density (annealing at 1250°C for 2 hours), the dielectric constant and dielectric loss at 1 MHz were found to be 22.36 and 10.5×10⁻³, respectively. The synthesized BaZr(BO₃)₂ ceramics can be considered as a potential material for preparation of ceramic capacitors and substrates for integrated circuits.

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ И РАДИАЦИОННО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИЛИКАТА ВИСМУТА, ПОЛУЧЕННОГО МИКРОВОЛНОВЫМ МЕТОДОМ

А.А. САРГСЯН*, Т.С. АЗАТЯН, Н.Б. КНЯЗЯН, Т.В. ГРИГОРЯН,
А.А. КАЗАРЯН, В.Р. АРУТЮНЯН, А.М. АСЛАНЯН, А.А. ПЕТРОСЯН,
Л.К. КОЧАРЯН, К.Н. ЭДИЛЯН, В.В. БАГРАМЯН

Институт общей и неорганической химии им М.Г. Манвеляна
НАН Армении, Ереван, Армения

*e-mail: asargis@mail.ru

(Поступила в редакцию 12 августа 2025 г.)

Разработан гидротермально-микроволновый метод синтеза метасиликата висмута из водорастворимых соединений висмута и силиката натрия. Полученный в виде нанодисперсного порошка силикат висмута имеет высокую фотокаталитическую активность и радиационную стойкость. Определены характеристики синтезированного силиката висмута методами дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), UV–VIS и ИК-спектроскопического анализов. В температурном интервале 600–800°C получаются кристаллические фазы силикатов висмута составов Bi_2SiO_5 , $\text{Bi}_4\text{Si}_2\text{O}_{12}$ и $\text{Bi}_2\text{SiO}_{20}$. Фотокаталитическая активность образцов изучена в реакции деградации метиленового синего под УФ излучением. Физико-химические исследования показали, что синтезированный силикат висмута является перспективным материалом для применения в различных областях в качестве широкозонного полупроводника, фотокатализатора, а также материала для радиационной защиты. Проведенные исследования показывают эффективность микроволнового синтеза силикатов висмута: сокращается время синтеза и термообработки (3–5 раз), снижаются энергетические затраты (на 70–80%) в сравнении с традиционными методами синтеза.

1. Введение

Композиционные материалы на основе силиката висмута в последнее время привлекают интерес исследователей из-за своих особых свойств. Интерес к силикату висмута обусловлен рядом преимуществ, таких как высокая электрохимическая стабильность, термостойкость, стойкость к радиации, высокая прозрачность в видимой и ближней ИК-области, высокая диэлектрическая проницаемость, ферроэлектрические свойства, широкая запрещённая зона, фотокаталитическая активность. Материалы на основе силикатов висмута благодаря экологической безопасности по сравнению с тяжёлыми металлами перспективны для замены токсичного свинца, используемого в сцинтилляторах, гамма-экранах и экологически чистых бессвинцовых сегнетоэлектриках, для радиационной защиты [1–12].

Актуальным направлением в области альтернативной энергетики является разработка новых фотокаталитических процессов получения водорода, ценных

органических соединений и т. д. [13, 14]. На сегодняшний день основными проблемами в области фотокатализа являются малое поглощение света и рекомбинация носителей заряда, которые образуются под воздействием света в фотокатализаторе, что вызывает низкую активность катализатора. Так как способ синтеза значительно влияет на функциональные свойства материалов (состав, размер и форма частиц, морфология, структура), то он является определяющим фактором для их дальнейшего применения. На сегодняшний день силикаты висмута синтезируются различными методами, причем наиболее часто используются методы, основанные на твердофазных реакциях при температурах выше температур плавления силикатов висмута ($>900^{\circ}\text{C}$), такие как метод Бриджмена, Чохральского, метод твердофазных реакций, а также гидротермальный, сольво-термический, золь-гель, темплатный, метод Печини или метод осаждения с последующей гидротермальной обработкой [10–17].

Новые методы получения силиката висмута могут расширить область их применения, а также предоставить лучшие альтернативы в существующих областях исследований. Перспективным методом является микроволновая (МВ) химия, которая открывает новые возможности в технологии синтеза [18–23]. МВ синтез эффективный способ получения неорганических материалов благодаря равномерному и быстрому нагреву реакционной смеси по всему объему, контролю за временем процесса, а также условиям высокой чистоты процесса. Цель настоящей работы – разработка микроволнового метода получения силиката висмута из водных растворов метасиликата натрия и нитрата висмута.

2. Экспериментальная часть

2.1. Получение силиката висмута

Для синтеза силиката висмута использованы растворы $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ и Na_2SiO_3 марки «хч». Синтез силиката висмута (Bi_2SiO_5) осуществляли в МВ печи CE1073AR (частота микроволн 2.45 ГГц, выходная мощность 600 Вт) в открытой колбе из пирексового стекла, снабженной обратным холодильником и мешалкой. Колбу объемом 1 л загружали исходными растворами: 200 мл нитрата висмута (0.5 моль/л) и 300 мл силиката натрия (0.5 моль/л); температура реакции $95\text{--}100^{\circ}\text{C}$, время 30 минут. Исходные вещества взяты в молярном соотношении 2:3 с целью получения соединения состава Bi_2SiO_5 . Полученный осадок, силикат висмута отфильтровывали и многократно промывали дистиллированной водой ($70\text{--}80^{\circ}\text{C}$) для удаления ионов Na^+ и NO_3^{2-} и сушили при 120°C .

После сушки проводили термообработку силиката висмута в электрической печи марки LHT 08/17 фирмы Nabertherm при различных температурах в течение двух часов. Для установления образовавшихся фаз проведены рентгенофазовые анализы термообработанных образцов.

2.2. Методы анализа

Состав исходных и конечных продуктов определяли физико-химическими методами анализа (весовым, спектроскопическим, фотокolorиметрическим, пламенно-фотометрическим). Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили порошковым методом на установке RIGAKU SMARTLAB, $\text{CuK}\alpha$ излучением, дифференциально-термический и термогравиметрический анализ – на приборе METTLERTOLEDO STAR System TGA/DSC 3+. Диффузное отражение Bi_2SiO_5 и

оптическая плотность растворов метиленового синего (МС) определены на спектрометре Cary 60, оснащённом интегрирующей насадкой DRA Barrelino. ИК-спектры пропускания образцов в области $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ измерялись на спектрометре Cary 630. Измерение удельной поверхности и объема пор образцов проводилось адсорбцией азота методом БЕТ на приборе AccuSorb 2300E (Micromeritics, США) и адсорбцией паров бензола весовым методом. Радиационную стойкость образцов изучали в условиях облучения протонами, которое проводилось в Центре производства радиоизотопов (Ереван, Армения) с использованием Циклотрона С-18 (ток пучка 0.6 мкА). Облучение проводилось пучком протонов с энергией 18 МэВ. Средняя плотность потока протонов поддерживалась на уровне 10^{14} р/см^2 , $\sim 1\text{ мкА}$, 50 секунд. Фотокаталитическую активность силиката висмута определяли реакцией деградации МС под УФ излучением. Исходная концентрация МС составляла 10 мг/л, количество раствора МС 100 мл, количество катализатора 100 мг, время УФ облучения 10–80 мин. Реакцию разложения проводили со свободным доступом воздуха. Для получения гомогенной массы раствор с катализатором перемешивали магнитной мешалкой в течение 30 минут в темноте и полученную суспензию облучали УФ-лампой Navigator. В каждые 10 мин брали пробы (около 2 мл), центрифугировали и анализировали. Концентрацию МС до и после облучения в присутствии катализатора определяли измерением оптической плотности центрифугата при 664 нм, т.е. при максимальном поглощении излучения.

3. Результаты и их обсуждение

Химический анализ показал, что состав полученного силиката висмута соответствует формуле $\text{Bi}_2\text{SiO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, влажность 68–70%, а после сушки 8–10%. Результаты термического анализа высушенных образцов $\text{Bi}_2\text{SiO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ приведены на рис.1. Эндотермические эффекты обусловлены постепенным удалением воды. Широкий температурный интервал удаления воды указывает на то, что вода в синтезированных гидросиликатах находится в структурно неэквивалентных позициях. Как видно из приведённой термограммы, в режиме непрерывного повышения температуры до 600°C исследуемый образец теряет

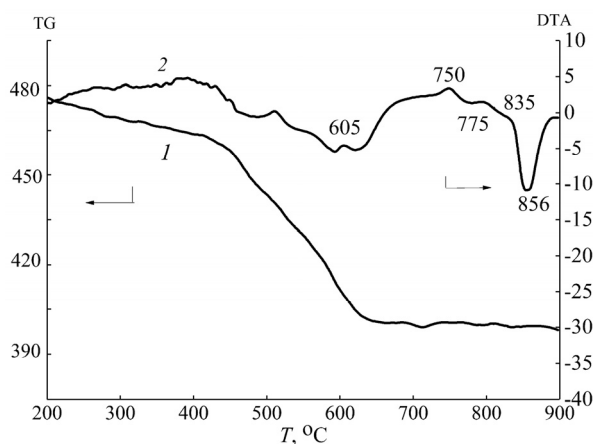


Рис.1. Кривые термогравиметрического анализа образца $\text{Bi}_2\text{SiO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$: TG (1), DTA (2).

адсорбционную воду, что приводит к перестройке структуры. Анализ кривых потерь массы образцов вследствие удаления адсорбированной и кристаллизационной воды и дегидратации гидроксида висмута (удаление физически и химически связанной воды) указывает, что структурно связанная вода удаляется при более высоких температурах. До температуры 600°C происходит уплотнение аморфной силикатной матрицы. По данным DTA (рис.1, кривая 2) экзоэффекты в температурном интервале 600–800°C обусловлены твёрдофазным превращением – образованием кристаллических Bi_2SiO_5 , $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, о чём свидетельствуют и данные РФА (рис.2). При 856°C идет образование жидкой фазы – плавление силиката висмута, что фиксируется выраженным эндотермическим эффектом на DTA (рис.1, кривая 2). Таким образом, гидротермальным МВ методом синтезирован аморфный силикат висмута $\text{Bi}_2\text{SiO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. После сушки при 100–120°C он представляет собой высокодисперсный аморфный (рис.2а) белый порошок, называемый в данной работе – исходный.

Изучено влияние термообработки на структуру Bi_2SiO_5 . Рентгенограмма термообработанного силиката висмута при 600 и 700°C (рис.2б, в) указывает на образование орторомбической фазы Bi_2SiO_5 (JCPDS №36–0287). При увеличении температуры термообработки от 700 до 800°C (рис.2в, г) наблюдались четкие структурные изменения на рентгенограммах: Bi_2SiO_5 постепенно переходит в $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (JCPDS № 80–1596) и, частично, в $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (JCPDS № 80–0627) [24].

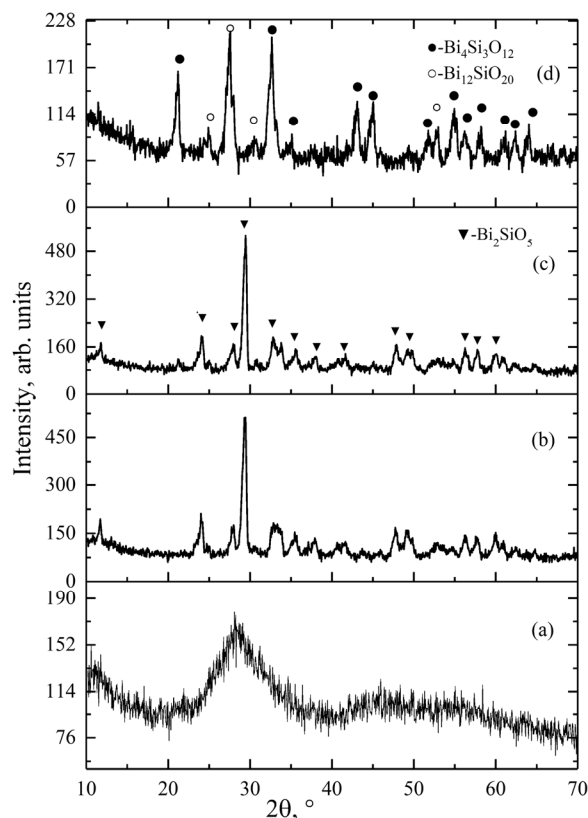


Рис.2. Рентгенограммы термообработанных образцов $\text{Bi}_2\text{SiO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$: (а) – исходный, (б) – 600, (в) – 700, (д) – 800°C.

Выше 800°C кристаллические фазы исчезают, идет плавление силикатов висмута, как показано при температуре 856°C на рис. 1 (кривая 2).

На рис.3 представлены ИК-спектры пропускания исходного (кривая 1) и термообработанного при 700°C (кривая 2) образцов. Анализ этих спектров показывает, что исходный образец характеризуется наличием широкой полосы поглощения в области 3410 см^{-1} и узкой полосы при 1628 см^{-1} , относящихся соответственно к валентным и деформационным колебаниям ОН-групп. После обработки этих образцов при 700°C полосы поглощения ОН групп, связанных с адсорбированной, гидратированной водой и слабосвязанных гидроксидов, исчезают. Пики полос поглощения при 430, 472, 531, 576, 817, 829, 887, 924 и 939 см^{-1} представляют собой валентные колебания связей Bi–O, групп $(\text{SiO}_4)^{4-}$, связей Bi–O–Si, изолированных групп $(\text{SiO}_5)^{6-}$ и связей Si–O.

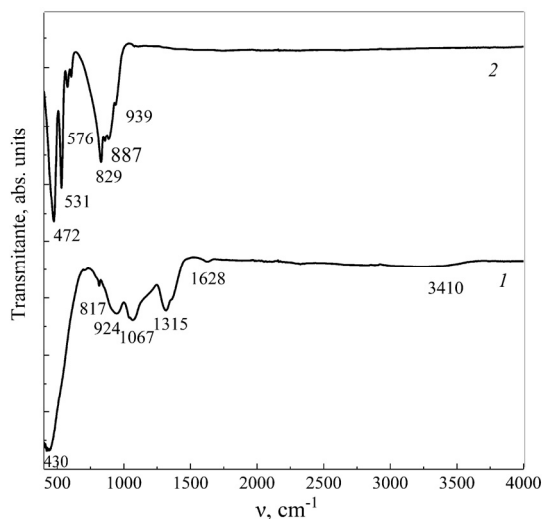


Рис.3. ИК спектры образцов $\text{Bi}_2\text{SiO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$: исходного (кривая 1) и термообработанного при 700°C (кривая 2).

Поглощение в области 817–939 см^{-1} (рис.3) соответствуют асимметричным валентным колебаниям Si–O связей в SiO_4 тетраэдрах, характерных для силикатных структур. Полосы поглощения в области 430 и 472 см^{-1} вызваны колебаниями Bi–O связей в Bi_2SiO_5 . Поглощение при 1315 см^{-1} , возможно, вызвано деформационными колебаниями связей Bi–O или Si–O. Таким образом, пики 1067 см^{-1} и ниже типичны для колебаний Si–O и Bi–O связей и указывают на структуру Bi_2SiO_5 с SiO_4 тетраэдрами и BiO полиэдрами [25, 26].

Из рентгенограмм по методу Шеррера рассчитаны размеры частиц образцов: термообработанных при 100°C – 55, при 600°C – 20–33, при 700°C – 27–30, при 800°C – 20–35 нм. Определена удельная поверхность образцов 30–46 $\text{м}^2/\text{г}$. Таким образом, МВ синтез обеспечивает получение наноразмерного порошка силиката висмута минимальными энергетическими затратами (при температуре кипения водного раствора в течение 30 минут).

Изучены спектры диффузного отражения исходного и термообработанного при 700°C образцов Bi_2SiO_5 в области 200–1000 нм до и после протонного облучения (рис.4). Очевидно, что синтезированный МВ методом исходный образец

силиката висмута имеет высокую отражательную способность: коэффициент отражения $>93\%$ в видимой области спектра (рис.4а, кривая 1).

Путем преобразования коэффициента диффузного отражения R в эквивалентный коэффициент поглощения [22].с использованием модифицированной функции Кубелки–Мунка $F(R)=(1-R)^2/2R$ (рис.4с,d) были получены кривые зависимости $(F(R) h\nu)^2$ от энергии света $h\nu$ (рис.4е,f), из которых экстраполяцией линейного участка кривых до их пересечения с осью $h\nu$ определены значения ширины запрещенной зоны E_g для исследуемых образцов. Для исходных образцов (рис.4е, кривая 1) $E_g= 3.58$ эВ, термообработанных при 700°C (рис.4е, кривая 2) $E_g= 3.23$ эВ. Таким образом, синтезированный МВ методом силикат

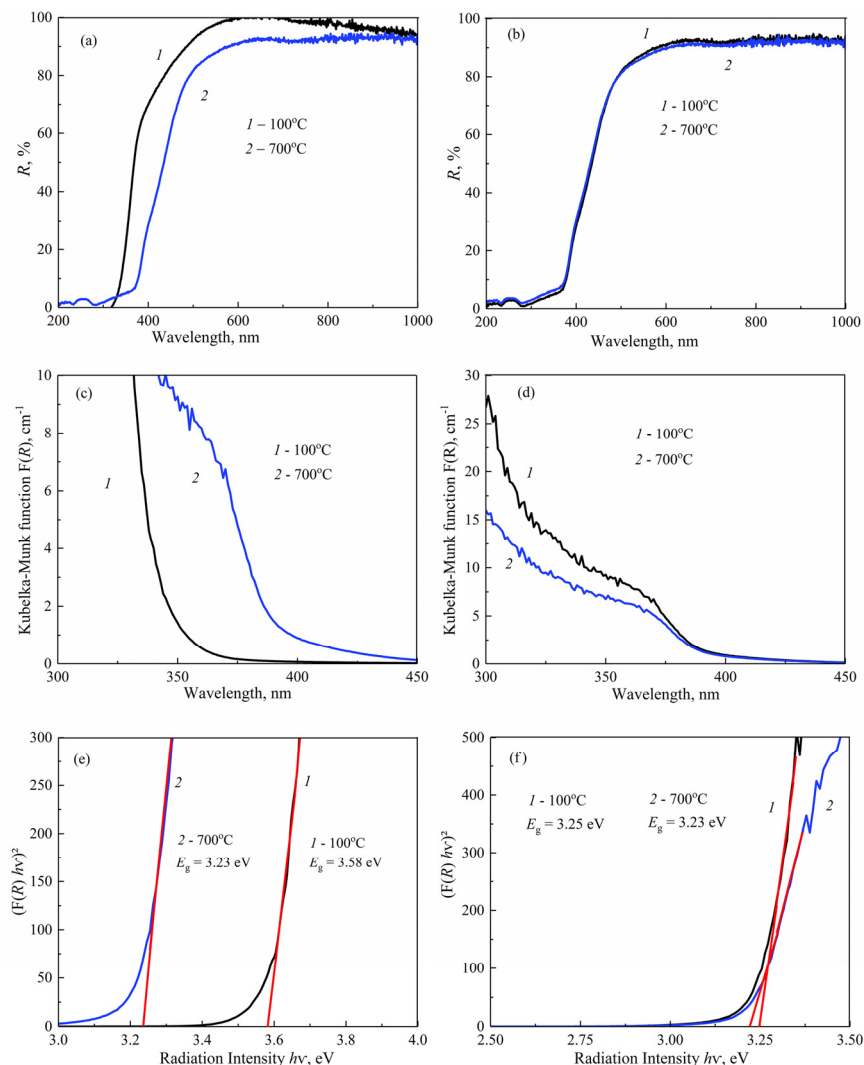


Рис.4. Спектральные характеристики образцов Bi_2SiO_5 , исходного (кривые 1) и термообработанного при 700°C (кривые 2), до (а, с, е) и после (b, d, f) протонного облучения: (а, b) спектры диффузного отражения; (с, d) пересчитанные спектры поглощения (функция Кубелки–Мунка $F(R)$); (е, f) зависимость $(F(R) h\nu)^2$ от энергии излучения $h\nu$.

висмута является широкозонным полупроводником.

Изучено влияние протонного излучения на ширину запрещенной зоны полупроводящего диэлектрика. Изменение значений коэффициентов диффузного отражения под воздействием протонного облучения ранее исследовалось [27] на образцах ортосиликата цинка, полученного нами аналогичным МВ методом. В данном исследовании показано, что протонное излучение влияет и на образцы силиката висмута. Так, сравнивая рис.4а и 4б видно, что диффузная отражательная способность силиката висмута, термообработанного при 700°C и имеющего кристаллическую структуру, не изменяется после облучения протонами, в то время как отражательная способность аморфного образца после облучения снижается и совпадает с отражательной способностью кристаллического образца. Таким образом, протонное облучение в данном случае оказывает на отражательную способность аморфного материала такое же воздействие, как и температурная обработка. Значение ширины запрещенной зоны E_g подверженных облучению образцов (рис.4f) совпадает со значением E_g необлученного, термообработанного при 700°C образца Bi_2SiO_5 , и остаётся в пределах 3.23–3.25 eV.

Ширина запрещённой зоны E_g представляет собой ключевую характеристику электронного строения материала, что особенно важно при оценке фотокаталитической или фотоэлектронной активности материала. Она осталась почти неизменной, следовательно облучение не привело к значительному нарушению электронных свойств, таких как проводимость и оптические переходы.

Каталитическая активность полученного силиката висмута изучена по реакции разложения метиленового синего (МС) при УФ-облучении. Конверсия МС определена оптическим методом. На рис.5. представлены оптические плотности растворов метиленового синего в присутствии синтезированного катализатора Bi_2SiO_5 при различных значениях длины волны спектра до и после УФ облучения.

В присутствии синтезированного Bi_2SiO_5 разложение МС под УФ облучением достигает 72–96% через 60–80 минут облучения, при размерах частиц катализатора: исходный – 55 нм, при 600°C – 20–33 нм, при 700°C – 27–30 нм. Реакция разложения МС на исходном и термообработанном при 600°C катализаторе практически завершается за 80 минут под УФ облучением. Термообработанный при 700°C образец проявляет сравнительно низкую активность (рис.5с) Экспериментальные данные фотокаталитического разложения МС под УФ излучением показывают, что синтезированный силикат висмута обладает высокой фотокаталитической активностью.

Фотокаталитическое разложение МС на поверхности катализатора можно объяснить следующим механизмом. Процесс гетерогенного фотокаталитического разложения вещества в водной среде можно условно разделить на следующие этапы: перенос вещества из водной среды на поверхность фотокатализатора, адсорбция вещества, фотокаталитическое разложение адсорбированного вещества, десорбция и удаление продуктов разложения с поверхности фотокатализатора. При действии УФ-излучения на фотокатализатор с энергией равной или большей ширины запрещенной зоны происходит генерация электронно-дырочной пары (e^- и h^+). Фотогенерированные положительные дырки валентной зоны реагируют с адсорбированной водой на поверхности Bi_2SiO_5 , либо гидроксогруппами. Данный процесс приводит к образованию радикала $\bullet\text{OH}$, обладающего сильными окислительными свойствами. Электроны зоны проводимости

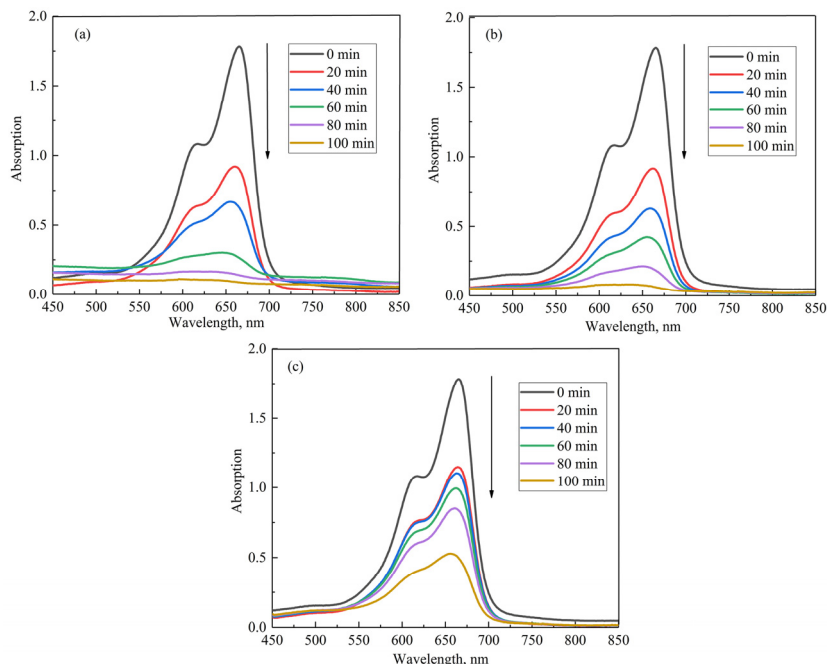
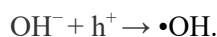
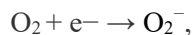
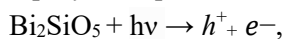


Рис.5. Зависимость оптической плотности раствора МС от длины волны при различном времени (вплоть до 100 мин) фотокаталитической деградации МС катализатора Bi_2SiO_5 : (а) исходный, (б), (с) – обработанные при температурах 600 и 700°C, соответственно.

реагируют с акцептором электронов – адсорбированным на поверхности растворенного в воде кислородом. Образуются радикалы [28]:



Образованные таким образом высокоактивные радикалы O_2^- и $\bullet\text{OH}$ окисляют МС, адсорбированного на поверхности фотокатализатора с образованием различных соединений по схеме:

- $\text{OH} + \text{MC} \rightarrow \text{промежуточные органические продукты} \rightarrow \text{неорганические продукты}$
- $\text{O}_2^- + \text{MC} \rightarrow \text{промежуточные органические продукты} \rightarrow \text{неорганические продукты}.$

4. Заключение

Разработан МВ метод получения силиката висмута из водных растворов. Определена ширина запрещённой зоны полученного силиката висмута $E_g = 3.23$ и $E_g = 3.58$ эВ, соответственно для исходного и термообработанного при 700°C. Размеры частиц синтезированного силиката составляют 20–55 нм. Полученный силикат висмута имеет высокий коэффициент диффузного отражения – более 93% в видимой области спектра. Изучена фотокаталитическая активность полученного силиката висмута по реакции разложения метиленового синего при УФ-

облучении и показана возможность применения его в качестве фотокатализатора. Физико-химические исследования показали, что синтезированный силикат висмута является перспективным материалом для применения в качестве широкозонного полупроводника, фотокатализатора, а также для защиты от ионизирующего излучения. Проведенные исследования показывают эффективность МВ синтеза силикатов висмута: сокращается время синтеза и термообработки (3–5 раз), снижаются энергетические затраты (на 70–80%) в сравнении с традиционными методами синтеза.

Исследование поддержано Комитетом по высшему образованию и науке МОНКС РА (научный проект №21Т-1Д146).

ЛИТЕРАТУРА

1. **R. Marschall.** *Adv. Funct. Mater.*, **24**, 2421 (2014).
2. **S.A.M. Issa, M.I. Sayyed, M.H.M. Zaid, K.A. Matori.** *Results Phys.*, **9**, 206 (2018).
3. **A. El-Taher, A.M. Ali, Y.B. Saddeek, R. Elsaman, H. Algarni, K. Shaaban, T.Z. Amer.** *Radiat. Phys. Chem.*, **165**, 108403 (2019).
4. **A.A.A. Darwish, S.A.M.Issa, M.M. El-Nahass.** *Synth Met.*, **215**, 200 (2016).
5. **A.M.A. Mostafa, M.H. Hesham. Zakalyb, Mariia Pyshk.** *J. Mater. Res. Technol.*, **9**, 12335 (2020).
6. **D. Liu, J. Wang, M. Zhang, Y. Liu, Y. Zhu.** *Nanoscale*, **21**, 15222 (2014).
7. **R. Bagheri, A.K. Moghaddam, S.P. Shirmardij, B. Azadbakht, M. Salehi.** *J. Non-Crystalline Solids*, **479**, 62 (2018).
8. **W. Cheewasukhanont, P. Limkitjaroenporn, J. Kaewkhao.** *J. Physics, Conf. Series*, **1485**, 012027 (2020).
9. **А.А. Водянкин, И.П. Ушаков, Ю.А. Белик, О.В. Водянкина.** *Кинетика и Катализ*, **58**, 5, 606, (2017).
10. **S.S. Batool, S. Hassan, Z. Imran, K. Rasool, M. Ahmad, M.A. Rafiq.** *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, **13**, 1497 (2016).
11. **J. Kaewkhao, K. Kirdsiri, P. Limkitjaroenporn, P. Limsuwan, J.M. Park, H.J. Kim.** *J. Korean Physical Society*, **59** 2, 661 (2011).
12. **A.O. Ibadon, P. Fitzpatrick.** *Catalysts*, **3**, 189 (2013).
13. **Z. Wang, C.Li, K. Domen.** *Chem. Soc. Rev.*, **48**, 2109 (2019).
14. **K. Kirdsiri, J. Kaewkhao, N. Chanthima, P. Limsuwan.** *Annals of Nuclear Energy*, **38**, 1438441 (2011).
15. **F. Yiting, F. Shiji, S. Renying, X. Jiayue, M. Ishii.** *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, **40**, 189 (2000).
16. **M.E.K. Wiegel, P. Becla.** *Opt. Mater.*, **26**, 471 (2004).
17. **Y. Wu, X. Chang, M. Li, X.P. Hei, C. Liu, X. Zhang.** *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **97**, 311 (2021).
18. **E.T. Thostenson, T.W. Chou.** *Microwave Processing, Fundamentals and Application, Composites, Part A*, **30**, 1055 (1999).
19. **H. Brittny.** *Microwave Synthesis*, CEM Publishing, 296 (2002).
20. **V.V. Bagramyan, A.A., Sargsyan, C. Ponzoni, R. Rosa, C. Leonelli.** *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, **49**, 731 (2015).
21. **A.A. Sargsyan, R.A. Mnatsakanyan, T.V. Grigoryan, A.A. Kazaryan, A.A. Petrosyan, V.V. Harutyunyan, A.O. Badalyan, N.R. Aghamalyan, V.V. Baghranyan.** *J. Contemp. Phys.*, **58**, 397 (2023).

22. N.R. Aghamalyan, A.A. Sargsyan, T.S. Azatyan, T.V. Grigoryan, A.A. Kazaryan, A.A. Petrosyan, H.T. Gyulasaryan, Ye.A. Kafadaryan, M.N. Nersisyan, N.B. Knyazyan, V.V. Baghramyany. *J. Contemp. Phys.*, **59**, 199 (2024).
23. N.R. Aghamalyan, H.T. Gyulasaryan, E.A. Kafadaryan, M.N. Nersisyan, A.A. Sargsyan, V.V. Baghramyany. *J. Contemp. Phys.*, **59**, 97 (2024).
24. C.-C. Chen, C.-T. Yang, W.-H. Chung, J.-L. Chang, W.-Y. Lin. *J. Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **78**, 157 (2017).
25. O. Rico-Fuentes, E. Sánchez-Aguilera, C. Velasquez, R. Ortega-Alvarado, J.C. Alonso, A. Ortiz. *Thin Solid Films*, **478**, 96 (2005).
26. Y. Dimitriev, M. Krupchanska, Y. Ivanova, A. Staneva. *J. Univ.Chem. Tech. Metall.*, **45**, 39 (2010).
27. A. Badalyan, V. Harutyunyan, E. Aleksanyan, N. Grigoryan, A. Arestakyan, V. Arzumanyan, A. Manukyan, V. Baghramyany, A. Sargsyan, O. Culicov. *Phys. Particles and Nuclei Lett.*, **20**, 5, 1259 (2023).
28. A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.-M. Herrmann. *Appl. Catalysis B: Environmental*, **31**, 145 (2001).

PHOTOCATALYTIC AND RADIATION-OPTICAL PROPERTIES OF BISMUTH SILICATE SYNTHESIZED BY THE MICROWAVE METHOD

A.A. SARGSYAN, T.S. AZATYAN, N.B. KNYAZYAN, T.V. GRIGORYAN,
A.B. GHAZARYAN, V.R. HARUTYUNYAN, A.M. ASLANYAN, A.A. PETROSYAN,
L.K. QOCHARYAN, K.N. EDILYAN, V.V. BAGHRAMYAN

A hydrothermal–microwave method for the synthesis of bismuth metasilicate from water-soluble bismuth compounds and sodium silicate has been developed. The obtained bismuth silicate is a nanodispersed powder with high photocatalytic activity and radiation resistance. The characteristics of the synthesized bismuth silicate were determined using differential thermal analysis (DTA), X-ray phase analysis (XRD), UV–VIS, and IR spectroscopic analyses. In the temperature range of 600–800°C, crystalline phases of bismuth silicates with compositions Bi_2SiO_5 , $\text{Bi}_4\text{Si}_2\text{O}_{12}$, and $\text{Bi}_2\text{SiO}_{20}$ are formed. The photocatalytic activity of the samples was studied in the degradation reaction of methylene blue under UV irradiation. Physicochemical studies showed that the synthesized bismuth silicate is a promising material for use in various fields as a wide-bandgap semiconductor, a photocatalyst, and a material for radiation shielding. The conducted studies demonstrate the efficiency of microwave synthesis of bismuth silicates: synthesis and heat treatment times are reduced by a factor of 3–5, and energy consumption is decreased by 70–80% compared with traditional synthesis methods.

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЙ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ДАТЧИК С ВОЛЬФРАМОВЫМ ПОГЛОТИТЕЛЕМ ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ ОДИНОЧНЫХ ФОТОНОВ ЭКСТРЕМАЛЬНОГО УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ДИАПАЗОНА

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 20 июня 2025 г.)

Представлены результаты компьютерного моделирования процессов распространения тепла в многослойном термоэлектрическом сенсоре после поглощения одиночных фотонов экстремального ультрафиолетового диапазона длин волн. Сенсор состоит из поглотителя (W), термоэлектрического слоя ($\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{B}_6$), теплоотвода (Mo) и диэлектрической подложки (Al_2O_3). Исследованы оптические спектры вольфрама и установлено, что сенсор с поглотителем W может обеспечить эффективную оптическую связь с фотонами экстремального ультрафиолетового диапазона. Определена оптимальная толщина поглотителя, которая обеспечит эффективное поглощение фотонов в этой области. Компьютерное моделирование проводилось с использованием метода трехмерных матриц на основе уравнения распространения тепла из ограниченного объема. Изучены временные зависимости температуры разных областей сенсора после поглощения одиночных фотонов с длинами волн 55.1, 32.627 и 27.71 нм (22.5, 38 и 44.7 эВ). Полученные результаты позволяют рассчитать отношение сигнал/шум сенсора и определить эффективность регистрации уже поглощенного фотона. Доказано, что системная эффективность термоэлектрического сенсора с вольфрамовым поглотителем может превышать 90% при регистрации одиночных фотонов экстремального ультрафиолетового диапазона.

1. Введение

В самых различных областях науки и техники проводятся исследования, включающие однофотонное детектирование [1–3]. Однофотонные детекторы широко используются как в ИК [4–6], так и в УФ диапазоне [7–9], однако мало исследовано однофотонное детектирование в области экстремального ультрафиолета (ЭУФ), хотя перспективы использования обширны. В частности, использование излучения ЭУФ диапазона для микроскопии обеспечивает наномасштабное разрешение, высокий контраст и возможность проникать на несколько микрометров в твердые образцы [10]. Одним из препятствий развития исследований по использованию ЭУФ было отсутствие удобных источников излучения. Сейчас лазеры ЭУФ диапазона на основе генерации высоких гармоник обеспечивают поток фотонов, сопоставимый с крупномасштабными синхротронами [11]. В результате стали широко исследоваться возможности как ЭУФ-визуализации [12, 13], так и спектроскопических приложений [14, 15].

Экспериментально показано, что сверхпроводящие нанопроволочные однофотонные детекторы могут быть использованы для подсчета ЭУФ фотонов [16].

Нами изучается возможность создания термоэлектрического однофотонного детектора, который по теоретическим оценкам [17] и данным компьютерного моделирования [18, 19] обладает рядом преимуществ по сравнению со сверхпроводящими детекторами. Наши исследования показали, что отношение сигнал/шум (SNR) термоэлектрического сенсора однофотонного детектора с вольфрамовым поглотителем может быть значительно больше единицы для фотонов ультрафиолетовой области электромагнитного спектра [20–22]. Это означает, что такой сенсор может обеспечить регистрацию уже поглощенного фотона с высокой эффективностью. Цель настоящей работы доказать, что термоэлектрический сенсор такой же конструкции может обладать высокой системной эффективностью в ЭУФ области спектра.

2. Методы исследований

Мы исследуем многослойный термоэлектрический сенсор WLM, состоящий из поглотителя (W), термоэлектрического слоя ($\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{B}_6$), теплоотвода (Mo) и диэлектрической подложки (Al_2O_3). Сенсор с рабочей температурой (T_0), принимающей значения 0.5, 1 и 1.5 K имеет квадратную поверхность с площадью (A), равной 1 и 100 мкм^2 . Толщина слоев сенсора, поглотителя, термоэлектрического слоя, теплоотвода и подложки не менялась и составляла 40, 10, 10 и 100 нм, соответственно.

Компьютерное моделирование процессов распространения тепла в термоэлектрическом сенсоре проводилось на основе уравнения теплопередачи из ограниченного объема, а именно, из зоны термализации фотона. Используемая методика подробно описана в работе [20]. Изучены временные зависимости температуры в зоне термализации, в центре границ всех слоев, в 10 точках на каждой границе с одинаковым шагом от центра и усредненной температуры поверхности слоев. В табл.1 приведены физические параметры материалов, которые использованы в расчетах.

Табл.1. Физические параметры материалов

Параметры	Материалы			
	(La,Ce)B ₆	W	Mo	Al ₂ O ₃
Плотность, кг/м ³	4720	19300	10280	4000
0.5 K				
Теплоемкость, Дж/(кг×K)	0.196 [23]	0.0028 [25]	1.1×10^{-2} [28]	1×10^{-3} [29]
Теплопроводность, Вт/(м×K)	0.35 [23]	720 [26]	25 [28]	0.7 [30]
Коэффициент Зеебека, мкВ/K	90 [23]			
Удельное сопротивление, Ом×м	3×10^{-8} [24]	1.54×10^{-13} [27]	0	
1 K				
Теплоемкость, Дж/(кг×K)	0.13 [23]	0.0057 [25]	1.9×10^{-2} [28]	2×10^{-3} [29]
Теплопроводность, Вт/(м×K)	1.1 [23]	1440 [26]	50 [28]	4.9 [30]
Коэффициент Зеебека, мкВ/K	103 [23]			
Удельное сопротивление, Ом×м	2×10^{-8} [24]	1.57×10^{-13} [27]	7×10^{-12} [27]	
1.5 K				
Теплоемкость, Дж/(кг×K)	0.11 [23]	0.0085 [25]	2.8×10^{-2} [28]	3×10^{-3} [29]
Теплопроводность, Вт/(м×K)	2.3 [23]	2160 [26]	75 [28]	15.5 [30]
Коэффициент Зеебека, мкВ/K	103 [23]			
Удельное сопротивление, Ом×м	1.8×10^{-8} [24]	1.6×10^{-13} [27]	7×10^{-12} [27]	

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Системная эффективность WLM сенсора

Системная эффективность (η) однофотонных детекторов определяется отношением числа достигших детектирующий элемент и зарегистрированных фотонов [31]. Она обусловлена тремя факторами: эффективностью оптической связи регистрируемого фотона и детектирующего элемента (η_1), эффективностью поглощения фотона (η_2) и эффективностью регистрации уже поглощенного фотона (η_3), и задается уравнением $\eta = \eta_1 \times \eta_2 \times \eta_3$. Значения η_1 и η_2 определяются оптическими характеристиками детектирующего элемента. При трехслойной конструкции детектирующего элемента, состоящей из поглотителя термоэлектрического сенсора и теплоотвода, величина η_1 зависит от отражения (reflectance – R) а η_2 от пропускания (transmittance – T) поглотителя. Значение R излучения определенной длины волны (λ) зависит от поляризации и угла падения излучения. Значение T зависит от толщины образца и не является монотонной функцией от длины волны излучения. По определению: $\eta_1 = 1 - R$, $\eta_2 = 1 - T$. Рассмотрим эти параметры для вольфрамового поглотителя. В табл.2 приведены значения $\eta_1 \times \eta_2$ для вольфрамового поглотителя толщиной d при поглощении фотонов с энергией E и длиной волны λ , рассчитанные по приведенным в [32] данным T и R .

Табл.2. Оптические характеристики вольфрамового поглотителя

E , эВ	λ , нм	d , нм	T	R	$\eta_1 \times \eta_2$
0.8	1550	15	0.174	0.947	0.044
		40	0.009	0.947	0.051
3.1	400	15	0.101	0.8	0.180
		40	0.002	0.8	0.199
22.5	55.1	15	0.15125	0.22	0.662
		40	0.0065	0.22	0.767
38	32.627	15	0.088	0.041	0.875
		40	0.0015	0.041	0.948
44.7	27.72	15	0.198	0.016	0.789
		40	0.013	0.016	0.971

Для фотонов ближней инфракрасной и ультрафиолетовой области спектра значения η_1 и η_2 малы. Для фотонов с энергией больше 22.5 эВ (ЭУФ) они большие, и могут обеспечить высокую системную эффективность сенсора с вольфрамовым поглотителем. Значение η_3 определяется отношением сигнал/шум детектирующего элемента и зависит как от геометрии детектирующего элемента, так и физических параметров используемых материалов: плотность, теплоемкость, теплопроводность, удельное сопротивление и коэффициент Зеебека. Если $SNR > 1$, то такой сигнал можно уверенно регистрировать, следовательно, значения $\eta_3 \sim 1$.

3.2. Эквивалентная мощность шума

Эквивалентная мощность шума тепловых детекторов (NEP) обусловлена главным образом фоновым (NEP_P) и Джонсоновским (NEP_J) шумом [33], которые для термоэлектрического сенсора определяются уравнениями [34]

$$\text{NEP} = (\text{NEP}_p^2 + \text{NEP}_j^2)^{1/2}, \quad (1)$$

$$\text{NEP}_p^2 = 4k_B T^2 (4A\varepsilon\sigma_{\text{SB}} T^3 + k_3 d_3), \quad (2)$$

$$\text{NEP}_j^2 = \frac{4k_B T (\rho_1 d_1 + \rho_2 d_2) (4A\varepsilon\sigma_{\text{SB}} T^3 + k_1 d_1 + k_2 d_2)^2}{A|S|^2}. \quad (3)$$

Здесь k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, A – площадь поверхности сенсора, ε – поглощающая способность поглотителя, σ_{SB} – постоянная Стефана–Больцмана, k_3 – теплопроводность материала теплоотвода, d_3 – толщина теплоотвода, S – коэффициент Зеебека материала термоэлектрического слоя, ρ_1 , d_1 , k_1 обозначают соответственно удельное сопротивление, толщину и теплопроводность поглотителя, а ρ_2 , d_2 , k_2 относятся к тем же параметрам термоэлектрического слоя. Эквивалентная мощность шума сенсора WLM с площадью поверхности 100 и 1 мкм² приведена в табл.3.

Табл.3. Эквивалентная мощность шума сенсора WLM

T_o , К	NEP _p	NEP _j	NEP	NEP _p	NEP _j	NEP
	$\text{фВт/Гц}^{1/2}$					
	$A = 100 \text{ мкм}^2$			$A = 1 \text{ мкм}^2$		
0.5	1.86	2.91	3.45	1.86	29.12	29.18
1	5.25	5.88	7.88	5.25	58.77	59.00
1.5	10.24	10.24	14.07	10.24	102.44	102.89

Фононный шум не изменяется с изменением площади поверхности сенсора. При одинаковой рабочей температуре Джонсоновский шум сенсора с площадью 1 мкм² на порядок больше, чем у сенсора с площадью 100 мкм², намного больше фонов шума и определяет суммарный шум, который так же как NEP_p и NEP_j, возрастает с увеличением рабочей температуры для обоих значений площади поверхности сенсора.

3.3. Моделирование процесса распространения тепла в WLM сенсоре после поглощения фотонов с энергией 22.5, 38 и 44.7 эВ

Основные закономерности распространения тепла в термоэлектрическом сенсоре WLM после поглощения одиночных ЭУФ фотонов аналогичны установленным ранее для многослойных сенсоров других конструкций, одинаковы для поверхностей всех слоев сенсора, для различных энергий фотонов и рабочих температур [19, 34]. Наиболее важные из них следующие закономерности. Максимальная температура достигается в центре поверхности слоя, при удалении от центра значения максимума уменьшаются, а время достижения максимума увеличивается; чем дальше расположен слой от поглотителя, тем меньшие температуры на нем достигаются. Целью представленных в этом параграфе исследований является определение возникающего на сенсоре сигнала, а именно, электрического напряжения. Методом компьютерного моделирования исследуется временная зависимость градиента температуры, усредненной по границам термоэлектрического слоя с поглотителем и теплоотводом, которые являются также электрическими контактами для регистрации сигнала. Фиксируются следующие параметры временной зависимости этого градиента: максимум – ΔT_m , время спада до уровня фона – t_b , который выше рабочей температуры T_o на 0.1 мК, и полоса частот

измерений системы $\Delta f = 1/t_b$. Эти параметры для сенсора с площадью поверхности 100 мкм^2 приведены в табл.4.

Табл.4. Параметры временной зависимости градиента усредненной температуры на границах термоэлектрического слоя сенсора WLM с площадью поверхности 100 мкм^2

T_0 , К	$E = 22.5 \text{ эВ}$			$E = 38 \text{ эВ}$			$E = 44.7 \text{ эВ}$		
	ΔT_m , мК	t_b , пс	Δf , ТГц	ΔT_m , мК	t_b , пс	Δf , ТГц	ΔT_m , мК	t_b , пс	Δf , ТГц
0.5	24.23	6.945	0.144	40.92	7.676	0.13	48.14	7.937	0.126
1	11.89	1.256	0.797	20.08	1.40	0.714	23.62	1.45	0.692
1.5	7.96	0.467	2.143	13.44	0.525	1.91	15.81	0.54	1.84

Параметры ΔT_m и t_b увеличиваются с понижением рабочей температуры и повышением энергии фотона. Полоса частот измерений, которую можно рассматривать, так же как скорость счета детектора, изменяется в пределах 0.13–2.14 ТГц, так что сенсор WLM с поверхностью 100 мкм^2 очень быстрый. Другие временные параметры сенсора, время достижения максимума зависимости $\Delta T(t)$ и ширина на полувысоте FWHM от энергии фотона и площади поверхности сенсора не зависят. Время достижения максимума не зависит и от рабочей температуры и имеет значение порядка 0.15 фс. Параметр FWHM уменьшается с увеличением рабочей температуры, и для T_0 , равной 0.5, 1 и 1.5 К, имеет значения 0.807, 0.107 и 0.069 пс. У сенсоров с разной площадью поверхности отличаются параметры ΔT_m и t_b , которые значительно больше у сенсора с площадью 1 мкм^2 .

Сигнал термоэлектрического сенсора и возникающее на нем электрическое напряжение, являющееся результатом поглощения фотона и возникновения градиента температуры на термоэлектрическом слое, задаются уравнением $V(t) = S \times \Delta T(t)$, где S – коэффициент Зеебека материала термоэлектрического слоя, а $\Delta T(t)$ – градиент усредненной температуры на нем. Значения возникающего на сенсоре с поверхностью 100 мкм^2 максимального электрического напряжения при различных энергиях фотона и рабочих температурах показаны на рис.1. Максимальное

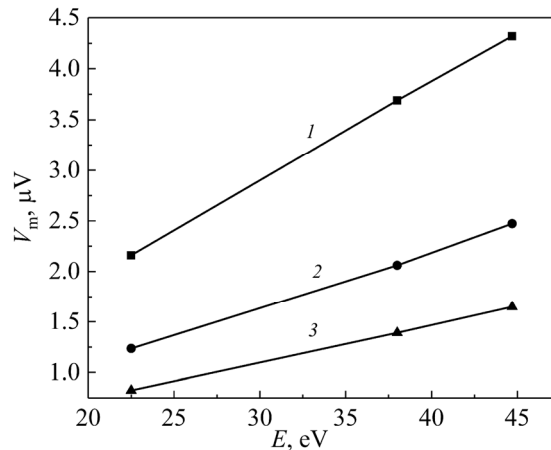


Рис.1. Зависимость возникающего на сенсоре с поверхностью 100 мкм^2 максимального электрического напряжения от энергии фотона при рабочих температурах: 1 – 0.5, 2 – 1 и 3 – 1.5 К.

напряжение V_m , имеющее значение на уровне микровольт, линейно увеличивается с ростом энергии фотона и больше при более низких рабочих температурах. Так как параметр ΔT_m сенсора с $A = 1 \text{ мкм}^2$ значительно больше, чем для сенсора с $A = 100 \text{ мкм}^2$, то и возникающий на нем сигнал будет значительно больше.

3.4. Расчет мощности сигнала, мощности шума и SNR

SNR является важнейшим параметром однофотонных детекторов. Для вычисления SNR необходимо мощности сигнала и шума определить в одной и той же полосе измерений системы Δf . Мгновенная мощность электрического сигнала устройства с сопротивлением R , на котором возникает напряжение V , равна $P(t) =$

$V^2(t)/R$. Усредненная за период τ мощность сигнала равна $P_S = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau P(t) dt$. Мощ-

ность шума в единицах ватт определяется уравнением $P_N = NEP \times \Delta f^{1/2}$. Значения SNR термоэлектрического сенсора WLM при поглощении фотонов с энергией 0.8–7.1 эВ представлены в [35]. Значения параметров P_N , P_S и SNR сенсора WLM с различной площадью поверхности при различных рабочих температурах для случаев поглощения ЭУФ фотонов приведены в табл.5. При расчетах использовались данные моделирования при спаде зависимости $\Delta T(t)$ до уровня фона ($T_0 + 0.1 \text{ мК}$). Жирным шрифтом выделены результаты, полученные с использованием значений параметра FWHM для определения полосы измерений Δf .

Можно видеть, что с увеличением T_0 параметр P_N возрастает, P_S убывает, следовательно, убывает и SNR. При фиксированном значении T_0 мощность шума больше у сенсора с меньшей площадью поверхности и при поглощении фотона с меньшей энергией. Параметр P_N от энергии фотона зависит слабо, и совсем не меняется с изменением E в расчетах с использованием FWHM. При фиксированной рабочей температуре параметры P_S и SNR больше у сенсора с меньшей площадью поверхности и при поглощении фотона с большей энергией. Значения $SNR > 1$, что можно считать критерием эффективной регистрации уже поглощенного фотона ($\eta_3 \sim 1$), реализуются при всех рассмотренных случаях. В ряде случаев получены большие значения SNR. Они особенно большие при расчетах с использованием FWHM.

Табл.5. Значения параметров P_N , P_S и SNR термоэлектрического сенсора WLM

E , эВ	T_0 , К	P_N , нВт	P_S , нВт	SNR	P_N , нВт	P_S , нВт	SNR
		$A = 100 \text{ мкм}^2$			$A = 1 \text{ мкм}^2$		
22.5	0.5	1.31	132.0	100.7	32.2	71600	2220
	1	7.04	72.4	10.30	37.7	3240	85.9
	1.5	20.6	23.2	1.13	104.8	1640	15.6
38	0.5	1.25	3400	272	32.2	205000	6350
	1	6.66	185	27.8	36.7	8750	238
	1.5	19.4	98.3	5.06	101.8	4410	43.3
44.7	0.5	1.23	455	371	32.2	227000	7050
	1	6.56	248	37.80	36.4	11900	327
	1.5	19.1	131	6.88	101	2750	27.2

4. Заключение

Представлены результат компьютерного моделирования процессов распространения тепла в термоэлектрическом WLM сенсоре, состоящем из W поглотителя, $\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{B}_6$ термоэлектрического слоя, Mo теплоотвода и Al_2O_3 подложки, с толщами 40, 10, 10 и 100 нм соответственно. Изучено поглощение ЭУФ фотонов в сенсоре с площадью поверхности 1 и 100 мкм^2 . Показано, что при рабочих температурах WLM сенсора 0.5–1.5 К системная эффективность регистрации одиночных фотонов с энергией 22.5, 38 и 44.7 эВ может достигать соответственно 95, 94 и 97 %. Высокие значения SNR, полученные в рассмотренном интервале рабочих температур позволяют надеяться, что высокая системная эффективность WLM сенсора может быть достигнута и при более высоких температурах.

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

Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета по высшему образованию и науке РА (проект № 1-6/ИФИ).

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. Shooa, G. De Paoli, I. Skandalos, S. Ilie, T. Rutirawut, W. Talataisong, J. Faneca, V. Vitali, Y. Hou, T. Bucio, I. Zeimpekis, C. Lacava, P. Petropoulos. *Sensors (Basel)*, **22**, 4227 (2022).
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. *PhotoniX*, **4**, 7 (2023).
10. F. Wiesner, M. Wünsche, J. Reinhard, J.J. Abel, J. Nathanael, S. Skruszewicz, C. Rödel, S. Yulin, A. Gawlik, G. Schmidl, U. Hübner, J. Plentz, G.G. Paulus, S. Fuchs. *Optica*, **8**, 230 (2021).
11. R. Klas, S. Demmler, M. Tschernajew, S. Hädrich, Y. Shamir, A. Tünnermann, J. Rothhardt, J. Limpert. *Optica*, **3**, 1167 (2016).
12. M.D. Seaberg, B. Zhang, D.F. Gardner, E.R. Shanblatt, M.M. Murnane, H.C. Kapteyn, D.E. Adams. *Optica*, **1**, 39 (2014).
13. M. Zürch, J. Rothhardt, S. Hädrich, et al., *Sci. Rep.*, **4**, 7356 (2014).
14. D. Popmintchev, B.R. Galloway, M.-C. Chen, F. Dollar, C.A. Mancuso, A. Hankla, L. Miaja-Avila, G. O'Neil, J.M. Shaw, G. Fan, S. Ališauskas, G. Andriukaitis, T. Balčiūnas, O.D. Mücke, A. Pugzlys, A. Baltuška, H.C. Kapteyn, T. Popmintchev, M.M. Murnane. *Phys. Rev. Lett.*, **120**, 093002 (2018).
15. B. Buades, D. Moonshiram, T.P.H. Sidiropoulos, I. León, P. Schmidt, I. Pi, N. Di Palo, S.L. Cousin, A. Picón, F. Koppens, J. Biegert. *Optica*, **5**, 502 (2018).
16. S. Fuchs, J.J. Abel, J. Nathanael, J. Reinhard, F. Wiesner, M. Wünsche,

- S. Skruszewicz, C. Rödel, D. Born, H. Schmidt, G.G. Paulus. Appl. Phys. B, **128**, 26 (2022).
17. A. Gulian, K. Wood, D. Van Vechten, G. Fritz. J. Mod. Opt., **51**, 1467 (2004).
 18. A.A. Kuzanyan, V.R. Nikoghosyan, A.S. Kuzanyan. Opt. Eng., **63**, 017105 (2024).
 19. A.A. Kuzanyan, V.R. Nikoghosyan, A.S. Kuzanyan. IEEE Sens. J., **20**, 3040 (2020).
 20. A.A. Kuzanyan, V.R. Nikoghosyan, A.S. Kuzanyan. IEEE Sens. J., **20**, 12776 (2020).
 21. A.A. Kuzanyan, V.R. Nikoghosyan, L.G. Mheryan, A.S. Kuzanyan. J. Contemp. Phys., **59**, 323 (2024).
 22. A.A. Kuzanyan, A.S. Kuzanyan, V.R. Nikoghosyan, L.G. Mheryan, V.T. Tatoyan, V.S. Kuzanyan, G.R. Badalyan. J. Contemp. Phys., **60**, 62 (2025).
 23. A. Gulian, A.M. Gulian. Mod. Phys. Lett. B, **34**, 2050403 (2020).
 24. K. Samwer, K. Winzer. Z. Physik B, **25**, 269 (1976).
 25. G.K. White, S.J. Collocott. J. Phys. Chem. Ref. Data, **13**, 1251 (1984).
 26. C.Y. Ho, R.W. Powell, P.E. Liley. J. Phys. Chem. Ref. Data, **3**, 689 (1974).
 27. P.D. Desai, T.K. Chu, H.M. James, C.Y. Ho. J. Phys. Chem. Ref. Data, **13**, 1069 (1984).
 28. W. Duffy, S. Dalal, M. Quiazon. J Appl. Phys., **81**, 6675 (1997).
 29. G.T. Furukawa, T.B. Douglas, R.E. McCoskey, D.C. Ginnings. J. Res. Nat. Bur. Stand., **57**, 67 (1956).
 30. M.W. Wolfmeyer, J.R. Dillinger. Phys. Lett., **34A**, 247 (1971).
 31. I.E. Zadeh, J. Chang, J.W.N. Los, S. Gyger, A.W. Elshaari, S. Steinhauer, S.N. Dorenbos, V. Zwiller. Appl. Phys. Lett., **118**, 190502 (2021).
 32. W.S.M. Werner, K. Glantschnig, C. Ambrosch-Draxl. J. Phys. Chem. Ref. Data, **38**, 1013 (2009).
 33. U. Dillner, E. Kessler, H.-G. Meyer. J. Sens. Sens. Syst., **2**, 85 (2013).
 34. A.A. Kuzanyan, V.R. Nikoghosyan, A.S. Kuzanyan. Opt. Eng., **63**, 067102 (2024).
 35. A. Kuzanyan, V. Nikoghosyan, A. Davoyan, A.S. Kuzanyan. Appl. Opt., **64**, 2490 (2025).

HIGH-EFFICIENCY THERMOELECTRIC SENSOR WITH TUNGSTEN ABSORBER FOR REGISTRATION OF SINGLE PHOTONS OF THE EXTREMELY ULTRAVIOLET RANGE

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

The results of computer modeling of heat propagation processes in a multilayer thermoelectric sensor after absorption of single photons of the extreme ultraviolet wavelength range are presented. The sensor consists from a W absorber, a $\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{B}_6$ thermoelectric layer, a Mo heat sink, and an Al_2O_3 dielectric substrate. The optical spectra of tungsten are examined and it is found that a sensor with a W absorber can provide efficient optical coupling with photons of extreme ultraviolet wavelengths. The optimal thickness of the absorber that will provide effective absorption of photons in this region is determined. Computer simulation was performed using the three-dimensional matrix method based on the equation of heat propagation from a limited volume. The temporal dependences of the temperature of different areas of the sensor after absorption of single photons with wavelengths of 55.1, 32.627 and 27.71 nm (22.5, 38 and 44.7 eV) were studied. The obtained results allow calculating the signal/noise ratio of the sensor and determining the efficiency of recording an already absorbed photon. It has been proven that the system efficiency of a thermoelectric sensor with a tungsten absorber can exceed 90% when recording single photons in the extreme ultraviolet range.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ТАНДЕМНЫХ ПЕРОВСКИТ/КРЕМНИЕВЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ПРОСЛОЙКОЙ ИЗ ЧЕРНОГО КРЕМНИЯ

Г.Е. АЙВАЗЯН^{1*}, Л.М. ЛАХОЯН¹, А. USMAN²

¹Национальный политехнический университет Армении, Ереван, Армения

²King Mongkut's University of Technology Thonburi, Bangkok, Thailand

*e-mail: agagarm@gmail.com

(Поступила в редакцию 17 сентября 2025 г.)

Методом численного моделирования в программной среде SCAPS-1D исследовано влияние прослойки черного кремния (black silicon, b-Si) на фотоэлектрические характеристики tandemных перовскит/кремниевых солнечных элементов. Показано, что нанотекстурированная прослойка b-Si толщиной 640 нм повышает КПД моделируемого элемента от 27.17 до 28.97%. Основной вклад в прирост КПД связан с увеличением плотности тока короткого замыкания, обусловленным исключительно низким коэффициентом отражения и улучшенным светоулавливанием в нижнем кремниевом субэлементе. Показано качественное согласие результатов моделирования с экспериментом и доминирующий вклад оптических эффектов в наблюдаемое улучшение характеристик. Методом параметрического анализа определена оптимальная толщина прослойки b-Si (~530 нм), обеспечивающая согласование токов субэлементов и максимальный КПД на уровне 29%.

1. Введение

Широко распространенные однопереходные солнечные элементы на основе кристаллического кремния (Si) вплотную приблизились к теоретическому пределу эффективности Шокли–Квайссера (Shockley–Queisser), составляющему ~29.4% [1]. Перспективным направлением для его преодоления является создание tandemных структур, объединяющих поглотители с комплементарными ширинами запрещенных зон E_g [2–4]. В частности, двухпереходные tandemные элементы на основе верхнего перовскитного ($E_g=1.5–1.8$ эВ) и нижнего кремниевых ($E_g=1.12$ эВ) субэлементов демонстрируют сертифицированный КПД (Power Conversion Efficiencies, PCE), превышающий 33% [5].

Оптические потери, особенно на границе раздела между субэлементами, остаются одной из основных проблем tandemных перовскит/Si солнечных элементов. Стандартное микронное текстурирование Si подложек в форме пирамид или V-образных канавок недостаточно эффективно снижает отражение и затрудняет последующее осаждение высококачественных перовскитных слоев [6–8]. Альтернативой является нанотекстурированный черный кремний (black silicon, b-Si), который демонстрирует исключительно низкое отражение благодаря градиентному профилю показателя преломления [9].

Несмотря на успешное применение антиотражающего слоя b-Si в однопереходных солнечных элементах [10–12], его интеграция в tandemные структуры изучена недостаточно. В предыдущих работах мы экспериментально продемонстрировали возможность осаждения однородного перовскита на кремниевую подложку со слоем b-Si [13, 14] и на основе метода переноса матриц разработали оптическую модель, предсказывающую значительное снижение отражения в структуре перовскит/b-Si/Si [15]. Однако для оценки итогового вклада в PCE tandemного солнечного элемента необходимо проведение комплексного электрического моделирования, которое позволило бы связать оптические преимущества прослойки b-Si с фотоэлектрическими характеристиками устройства.

Программная среда Solar Cell Capacitance Simulator (SCAPS) широко используется для численного моделирования процессов генерации, переноса, рекомбинации и экстракции носителей заряда в солнечных элементах, позволяя получать их вольт-амперные характеристики (ВАХ). Ряд исследований, включая наши предыдущие работы [16, 17], применял SCAPS для оптимизации однопереходных и tandemных солнечных элементов, исследуя влияние ширины запрещенной зоны, плотности дефектов и толщины составляющих слоев [18–21]. Однако анализ, связывающий оптические преимущества прослойки b-Si с прогнозируемыми фотоэлектрическими характеристиками tandemного устройства, до сих пор не проводился.

Целью данной работы является численное моделирование фотоэлектрических характеристик tandemных солнечных элементов конфигурации перовскит/b-Si/Si с использованием программного пакета SCAPS. Результаты моделирования сопоставляются с экспериментальными данными для верификации предложенной модели и определения оптимальной толщины прослойки b-Si.

2. Экспериментальные образцы и методика моделирования

На рис.1 представлено схематическое изображение структуры исследуемых tandemных солнечных элементов. Верхний субэлемент включает перовскитный фотопоглотитель с электронно/дырочно-транспортными слоями (ETL/HTL). Нижний субэлемент выполнен в виде гетероперехода на основе аморфного Si (a:SiH), сформированного на кремниевой подложке с нанотекстурированным поверхностным слоем b-Si. Электрическое соединение между субэлементами

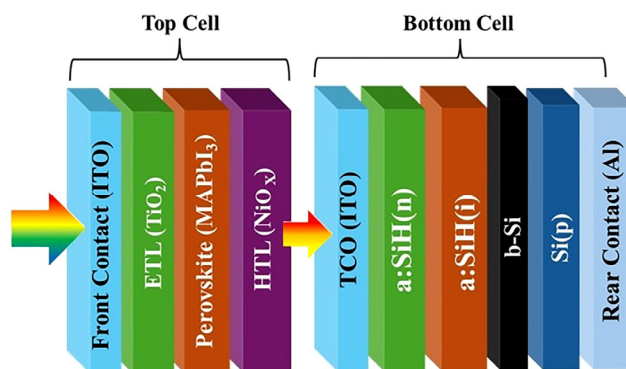


Рис.1. Структура tandemного солнечного элемента с прослойкой черного кремния.

обеспечивает прозрачный проводящий оксидный (TCO) рекомбинационный слой. Контактная система включает прозрачный фронтальный электрод (ITO) и тыльный алюминиевый (Al) контакт.

Для изготовления нижних субэлементов использовались кремниевые подложки *p*-типа с ориентацией (100) и удельным сопротивлением 3.0–5.0 Ом·см. Наноструктурирование поверхности проводили методом реактивно-ионного травления в режиме, оптимизированном для однопереходных солнечных элементов [14]. В результате формировался массив конических наностолбиков с периодом ~150, диаметром основания ~100 и высотой ~640 нм. Слои собственного/легированного аморфного Si [a-Si:H(*i*)/a-Si:H(*n*)] осаждали методом PECVD. Тыльный контакт формировали термическим испарением Al, а рекомбинационный слой наносили с помощью метода магнетронного распыления ITO. Затем подложки разделяли лазерным скрайбированием на отдельные элементы размером 1.1×1.1 см².

Для формирования перовскитного субэлемента на поверхность нижнего субэлемента напыляли слой NiO_x (HTL), затем осаждали слой смешанного галогенидного перовскита CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x (MAPbI_{3-x}) методом совместного испарения прекурсоров PbI₂ и CH₃NH₃Cl_x [13]. В качестве ETL использовали напыленный слой TiO₂, на котором затем формировали фронтальный контакт из ITO. Для сравнительного анализа также были изготовлены образцы с планарной конфигурацией (без прослойки b-Si).

В качестве платформы численного моделирования использовалось одномерное программное обеспечение SCAPS-1D. Программа основана на решении системы уравнений Пуассона и непрерывности. Первое описывает распределение электростатического потенциала в зависимости от плотности пространственного заряда (1), а уравнения непрерывности определяют поведение электронов (2) и дырок (3) [16]:

$$\nabla^2 \psi = -q/\varepsilon(p - n + N_D - N_A), \quad (1)$$

$$\nabla J_n - q \frac{\partial n}{\partial t} = +qR, \quad (2)$$

$$\nabla J_p - q \frac{\partial p}{\partial t} = -qR, \quad (3)$$

где ψ – электростатический потенциал, N_A и N_D – концентрации акцепторной и донорной примесей, ε – диэлектрическая проницаемость материала, q – элементарный заряд, R – скорость рекомбинации носителей заряда, J_n и J_p – плотности токов электронов и дырок, соответственно.

Моделирование выполнялось в три этапа. На первом этапе были смоделированы фотоэлектрические характеристики перовскитного субэлемента при стандартном спектре освещения (AM1.5G, 1000 Вт/м², 25°C). Затем моделировали нижний кремниевый субэлемент при спектре, отфильтрованном перовскитным субэлементом, в соответствии с формулой:

$$S_f(\lambda) = S_i(\lambda) \exp\left(\sum_{i=1}^4 -a_{mi}(\lambda)d_{mi}\right), \quad (4)$$

где $S_f(\lambda)$ – интенсивность света отфильтрованного спектра, $S_i(\lambda)$ – интенсивность падающего спектра, λ – длина волн света, a_{mi} и d_{mi} – коэффициент поглощения и толщина *i*-го слоя, *i* = 1, 2, 3, 4 относится к слоям ITO, TiO₂, перовскита и NiO_x, соответственно).

На заключительном этапе была смоделирована tandemная конфигурация при электрически последовательном соединении составляющих субэлементов. При этом плотность тока короткого замыкания J_{sc} tandemного элемента ограничивалась наименьшим значением фототока среди субэлементов, а напряжение холостого хода V_{oc} равнялось сумме напряжений обоих субэлементов. Коэффициент заполнения FF и PCE рассчитывали на основе смоделированной ВАХ.

В табл.1 представлены параметры, использованные в моделировании. Из них единственным переменным является толщина слоя b-Si (средняя высота наноигл). Основные физические параметры (E_g , энергия сродства к электрону χ_e , диэлектрическая проницаемость ϵ_m , эффективные плотности состояний в валентной зоне и зоне проводимости N_V и N_C , подвижность электронов и дырок μ_n и μ_p , плотность дефектов N_t) для верхнего субэлемента, гетеропереходных слоев и Si были взяты из литературных источников [16, 18, 21]. Остальные параметры (N_A и N_D , d_m) соответствовали параметрам экспериментальных образцов. Параметры прослойки b-Si были определены в соответствии с оптической моделью [15], согласно которой этот материал рассматривался как однородная эффективная среда с электронными свойствами, идентичными свойствам объемного Si. Комплексный показатель преломления слоя b-Si, промежуточный между значениями для перовскита и Si, был определен с использованием приближения эффективной среды Бруггемана (Bruggeman).

Табл.1. Параметры моделирования

Параметр	ITO	TiO ₂	NiO _x	Si(p)/ b-Si	a:SiH(i)/ a:SiH(n)	MAPbI ₃
d_m , nm	40	30	30	240/200- 1200	5	600
E_g , эВ	3.5	3.2	3.6	1.12	1.7	1.57
χ_e , эВ	4.0	4.26	2.0	4.05	3.9	3.9
ϵ_m	8.9	9	12.0	6.5	11.9	6.5
N_C , см ⁻³	2.2×10^{18}	2.0×10^{18}	2.5×10^{19}	3.2×10^{19}	2.5×10^{20}	2.2×10^{17}
N_V , см ⁻³	1.8×10^{19}	2.0×10^{18}	2.5×10^{19}	1.8×10^{19}	2.5×10^{20}	1.8×10^{19}
μ_n , см ² /Вс	20	20	0.01	1500	20	2
μ_p , см ² /Вс	10	10	0.01	450	5	2
N_A , см ⁻³	0	0	10^{17}	10^{16}	0	0
N_D , см ⁻³	10^{17}	2.1×10^{19}	0.0	0.0	$0/10^{20}$	10^{17}
N_t , см ⁻³	10^{16}	10^{15}	10^{15}	10^{14}	10^{14}	10^{13}

3. Результаты и их обсуждение

На рис.2 представлены смоделированные ВАХ tandemных перовскит/Si солнечных элементов и составляющих субэлементов для планарной и нанотекстурированной конфигурации при толщине прослойки b-Si 640 нм. В табл.2 обобщены смоделированные и экспериментальные фотоэлектрические параметры. Кроме tandemных солнечных элементов также исследовались соответствующие одиночные кремниевые солнечные элементы, измеренные до формирования перовскитного субэлемента. Измерения проводили с использованием солнечного имитатора и тестовой системы $I-V$ (Ossila) в

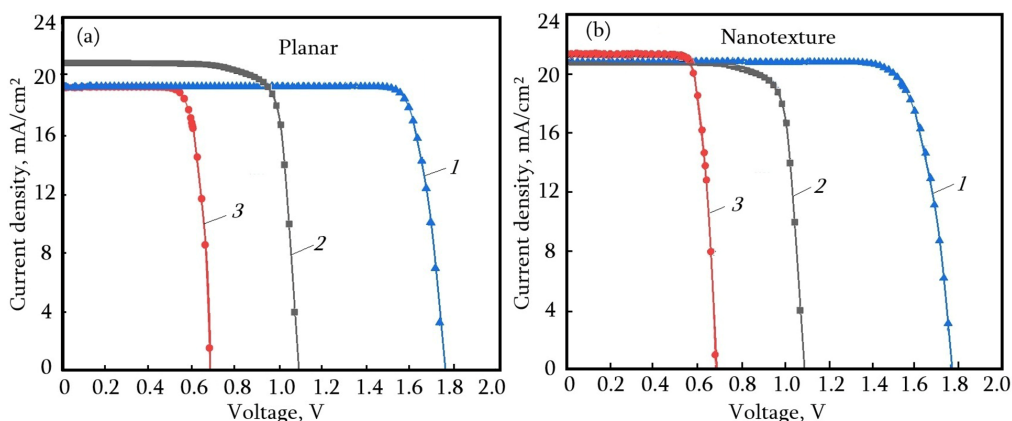


Рис.2. Смоделированные ВАХ tandemных солнечных элементов (1), перовскитных (2) и кремниевых (3) субэлементов для планарной (а) и нанотекстурированной (б) конфигураций.

стандартных условиях испытаний (AM 1.5G).

Результаты моделирования наглядно демонстрируют значительное преимущество конфигурации с прослойкой b-Si. Наличие нанотекстуры приводит к повышению PCE от 27.17 до 28.97%, что соответствует относительному приросту на 6.6%. Основной вклад в этот увеличение вносит существенный рост J_{sc} от 19.81 до 21.12 мА/см², обусловленный исключительно низким отражением и улучшенным светоулавливанием в нижнем субэлементе. Значения V_{oc} и FF остаются практически неизменными на уровне ~1.77 В и 77% для обеих конфигураций. Это согласуется с принятым в модели допущением об идентичной плотности дефектов ($N_t = 10^{14} \text{ см}^{-3}$) в слое b-Si и объемного Si, что указывает на отсутствие значительных дополнительных рекомбинационных потерь, вносимых прослойкой.

Из представленных результатов следует, что смоделированные фотоэлектрические параметры нижнего кремниевого субэлемента оказались

Табл.2. Смоделированные и экспериментальные фотоэлектрические параметры планарных и нанотекстурированных tandemных солнечных элементов

Образец	V_{oc} , мВ	J_{sc} , мА/см²	FF, %	PCE, %
Моделированный b-Si/Si	679	21.54	80.31	11.74
Экспериментальный b-Si/Si (одиночный)	661	33.24	80.66	17.72
Моделированный перовскит/Si	1772	19.81	77.42	27.17
Моделированный перовскит/b-Si/Si	1772	21.12	77.18	28.97
Экспериментальный перовскит/Si	1773	19.02	78.02	26.31
Экспериментальный перовскит/b-Si/Si	1752	20.55	77.34	27.84

существенно ниже, чем у экспериментальных одиночных (single) солнечных элементов на основе b-Si. Это объясняется тем, что при моделировании учитывалось освещение нижнего субэлемента спектром, отфильтрованным перовскитным верхним субэлементом. Кроме того, при расчетах использовался эффективный показатель преломления для слоя b-Si, промежуточный между значениями для перовскита и Si, тогда как в одиночных элементах он определяется показателями преломления воздуха и Si. Расхождение могло бы быть еще более значительным, поскольку в модели предполагалось, что процесс нанотекстурирования не приводит к значительным дополнительным рекомбинационным потерям в слое b-Si. В реальности большая площадь поверхности b-Si может способствовать повышению плотности дефектов и, как следствие, к нежелательному увеличению скорости рекомбинации носителей заряда, что ухудшает спектральный отклик и электрические характеристики элементов. В нашем случае данный эффект частично компенсируется использованием сверхтонкого слоя a-Si:H(i), который служит хорошим пассивирующим покрытием для слоев b-Si [22, 23].

Результаты моделирования tandemных солнечных элементов качественно согласуются с экспериментальными данными (табл.2), что подтверждает доминирующую роль оптических преимуществ прослойки b-Si в наблюдаемом росте PCE. Расхождение в абсолютных значениях между моделью и экспериментом, вероятно, обусловлено факторами, не полностью учтенными в одномерной модели: проблемы с латеральной проводимостью в слоях ИТО, неидеальность рекомбинационного контакта, высокая плотность дефектов и неоднородность покрытия перовскитом нанотекстуры. С другой стороны, прослойка b-Si может способствовать увеличению полезного поглощения в верхнем субэлементе за счет рассеяния света, отраженного от её поверхности [14].

В tandemных солнечных элементах общий фототок ограничивается субэлементом с наименьшим J_{sc} . В планарной конфигурации лимитирующим являлся нижний кремниевый субэлемент ($J_{sc} \sim 19.81$ мА/см² против ~ 21.12 мА/см² у перовскитного). В нанотекстурированной конфигурации, вследствие увеличения фототока нижнего субэлемента (~ 21.54 мА/см²), лимитирующим становится перовскитный субэлемент. Следовательно, для оптимизации tandemного элемента необходимо точное согласование токов (current matching) субэлементов, поскольку их несоответствие приводит к накоплению носителей заряда в рекомбинационном слое и дополнительным потерям.

Для достижения согласования токов методом параметрического анализа с использованием функций Batch и Recorder в SCAPS-1D было исследовано влияние толщины прослойки b-Si в диапазоне 200–1200 нм.

На рис.3 показаны зависимости J_{sc} субэлементов и PCE tandemного элемента от толщины прослойки b-Si. С увеличением толщины слоя b-Si фототок перовскитного субэлемента остается практически неизменным, в то время для нижнего субэлемента он монотонно возрастает, демонстрируя насыщение при толщинах ≥ 900 нм. Условие согласования токов достигается при толщине прослойки b-Si ~ 530 нм, когда оба субэлемента генерируют $J_{sc} \sim 21.12$ мА/см². Это соответствует максимальной значению PCE tandemного элемента на уровне 29%. Дальнейшее увеличение толщины b-Si нецелесообразно, так как устройство становится ограниченным по току перовскитным субэлементом, и

дополнительное поглощение в нижнем субэлементе не приводит к росту общего фототока. Примечательно, что оптимальная толщина для одиночных b-Si/Si элементов оказывается выше (640 нм) [14], поскольку в них отсутствует ограничение, накладываемое необходимостью согласования токов в тандеме. Этот контраст подчеркивает ключевой принцип проектирования тандемных элементов: индивидуальная оптимизация субэлементов недостаточна и может привести к неоптимальным характеристикам итогового устройства.

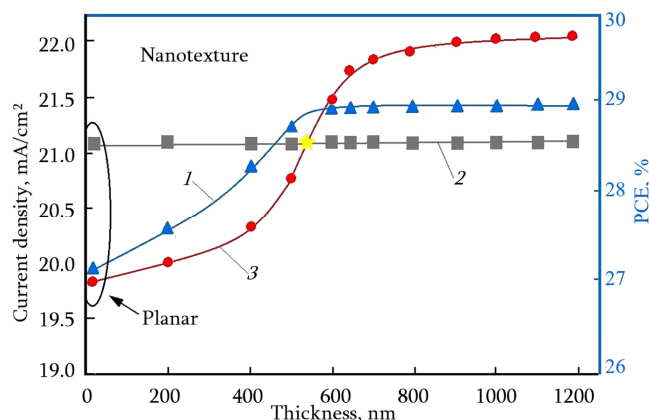


Рис.3. Зависимости PCE тандемного элемента (1), токов короткого замыкания перовскитных (2) и кремниевых (3) субэлементов от толщины прослойки b-Si.

4. Заключение

Методом численного моделирования в SCAPS-1D исследовано влияние нанотекстурированной прослойки из черного кремния (b-Si) на фотоэлектрические характеристики тандемных перовскит/кремниевых солнечных элементов. Показано, что наличие прослойки b-Si между субэлементами повышает эффективность на 1.8% преимущественно за счет увеличения плотности тока короткого замыкания, обусловленного снижением оптического отражения и улучшением светопоглощения в нижнем кремниевом субэлементе. Установлено, что в тандемной наноструктурированной конфигурации лимитирующим по току становится перовскитный субэлемент, в то время как в планарной структуре таковым являлся кремниевый субэлемент. Методом параметрического анализа определена оптимальная толщина прослойки b-Si (~530 нм), обеспечивающая согласование токов между верхним и нижним субэлементами и максимальную эффективность на уровне 29%.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Shockley, H.J. Queisser. J. Appl. Phys., **32**, 510 (1961).
2. J. Li, K. Wang, J. Liu, Y. Ye, S. Liu. Adv. Energy Mater., **15**, 202500114 (2025).
3. Y. Shi, J.J. Berry, F. Zhang. ACS Energy Lett., **9**, 1305 (2024).
4. E. Aydin, T.G. Allen, M. De Bastiani, A. Razzaq, L. Xu, E. Ugur, J. Liu, S. De Wolf. Science, **383**, 6679 (2024).

5. M.A. Green, E.D. Dunlop, M. Yoshita, N. Kopidakis, K. Bothe, G. Siefer, X. Hao, J.Y. Jiang. *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, **33**, 795 (2025).
6. D. Zhang, T. Wu, B. Li, D. Ding, R. Li, J. Wei, H. Zhang, C. Kan, Y. Yao, P. Hang, Z. Yu, Z. Ni, K. Qiu, D. Yang, X. Yu. *Nat. Commun.*, **16**, 7331 (2025).
7. Z. Ying, X. Yang, X. Wang, J. Ye. *Adv. Mater.*, **36**, 2311501 (2024).
8. L. Cojocaru, K. Wienands, T.W. Kim, S. Uchida, A.J. Bett, S. Rafizadeh, J.C. Goldschmidt, S.W. Glunz. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 26293 (2018).
9. G. Ayvazyan. *Black Silicon: Formation, Properties, and Application*. Springer, Cham, 2024.
10. J.Y.H. Chai, B.T. Wong, S. Juodkakis. *Mater. Today Energy*, **18**, 100539 (2020).
11. H. Jia, F. Xie, E. Nefzaoui, T. Bourouina, H. Jiang, X. Zhang. *Adv. Photonics*, **7**, 034004 (2025).
12. Z. Fan, D. Cui, Z. Zhang, Z. Zhao, H. Chen, Y. Fan, P. Li, Z. Zhang, C. Xue, S. Yan. *Nanomaterials*, **11**, 41 (2020).
13. G.Y. Ayvazyan, D.L. Kovalenko, M.S. Lebedev, L.A. Matevosyan, A.V. Semchenko. *J. Contemp. Phys.*, **57**, 274 (2022).
14. G. Ayvazyan, H. Dashtoyan, L. Hakhoyan. *Phys. Status Solidi RRL*, **19**, 2400235 (2025).
15. G. Ayvazyan, F. Gasparyan, V. Gasparian. *Opt. Mater.*, **140**, 113879 (2023).
16. A. Usman, T. Bovornratanaraks. *ACS Omega*, **9**, 39663 (2024).
17. A. Usman, T. Bovornratanaraks. *Sol. Energy*, **284**, 113043 (2024).
18. P.R. Jubu, Z.S. Mbalaha, E.V. Tikyaa, O.S. Obaseki, K.O. Ighodalo, O. Adedokun, A. Nathan-Abutu, M.B. Ochang, Y. Yusof, M.Z. Pakhuruddin. *Next Mater.*, **9**, 101166 (2025).
19. E. Akoto, V. Isahi, V. Odari, C. Maghanga, F. Nyongesa. *Results Opt.*, **12**, 100470 (2023).
20. R.M. Moinuddin, M. Hasan, M. Rahaman, K.S. Islam. *AIP Adv.*, **14**, 085126 (2024).
21. M. Bacha, A. Saadoune, I. Youcef. *Opt. Mater.*, **122**, 111734 (2021).
22. A.S. Gudovskikh, A.I. Baranov, A.V. Uvarov, E.A. Vyacheslavova, A.A. Maksimova, A. Salimi, D.A. Kirilenko, O. Aydın, R. Turan, H. Nasser. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **58**, 045101 (2024).
23. E. Özkol, P. Procel, Y. Zhao, et al., *Phys. Status Solidi RRL*, **14**, 1900087 (2020).

SIMULATION OF TANDEM PEROVSKITE/SILICON SOLAR CELL CHARACTERISTICS WITH A BLACK SILICON INTERLAYER

G.Y. AYVAZYAN, L.M. LAKHOYAN, A. USMAN

The influence of a black silicon (b-Si) interlayer on the photovoltaic characteristics of tandem perovskite/silicon cells was investigated by numerical modeling in the SCAPS-1D software environment. It is shown that a 640 nm thick nanotextured b-Si interlayer increases the efficiency of the modeled device from 27.17% to 28.97%. The main contribution to the efficiency gain is associated with an increase in the short-circuit current density, resulting from exceptionally low reflection and improved light trapping in the bottom silicon subcell. The qualitative agreement between the simulation results and the experiment and the dominant contribution of optical effects to the observed improvement in performance are shown. Using parametric analysis, the optimal thickness of the b-Si interlayer (~530 nm) was determined, ensuring current matching between the subcells and a maximum efficiency of 29%.

ИССЛЕДОВАНИЕ МОДОВОГО СОСТАВА ТЕРАГЕРЦОВОГО ИМПУЛЬСА В НЕЛИНЕЙНОМ КРИСТАЛЛЕ, ЧАСТИЧНО ЗАПОЛНЯЮЩЕМ ВОЛНОВОД С ПАРАЛЛЕЛЬНЫМИ ПЛАСТИНАМИ

А.С. НИКОГОСЯН^{1*}, Г.А. ПАРСАМЯН¹,
А.А. ПОГОСЯН², В.Р. ТАТЕВОСЯН¹

¹Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

²University of Manchester, Manchester, United Kingdom

*e-mail: nika@ysu.am

(Поступила в редакцию 19 марта 2025 г.)

Проведено исследование модового состава терагерцового (ТГц) импульса в волноводе с параллельными пластинами, между которыми расположен нелинейный кристалл LiNbO_3 или 4-N,N-диметиламино-4'-N'-метилстилбазолия тозилат (DAST). ТГц импульс возбуждается дистанционно в нелинейном кристалле с помощью фемтосекундного импульса лазера Ti:Sapphire. Численный анализ модового состава терагерцового импульса в структуре «волновод из металлических параллельных пластин, частично заполненный нелинейным кристаллом» был проведен с использованием программного обеспечения MATCAD и COMSOL. Показана возможность достижения одномодовой связи между входным линейно-поляризованным оптическим импульсом и терагерцовым импульсом со сверхширокой спектральной полосой 0.1–2.6 ТГц. Численным определением ширины и высоты нелинейного кристалла, при известных значениях размеров волновода и диэлектрической проницаемости кристалла ϵ , достигнута возможность одномодового распространения ТГц-импульса. По мере увеличения частоты в спектре ТГц-импульса большая часть энергии импульса распространяется внутри кристалла, а остальная часть снаружи.

1. Введение

Эффективные широкополосные ТГц волноводы необходимы для различных приложений ТГц излучения [1–5], включая зондирование, спектроскопию, а также в разработке интегральных волноводных схем, способных генерировать как непрерывное, так и импульсное ТГц-излучение и когерентно их детектировать. Широкополосные ТГц волноводы с различными преимуществами и ограничениями были разработаны и исследованы в работах [6–13]. Параллельно-пластинчатый волновод, обеспечивающий неискаженное распространение одномодовых поперечных электромагнитных (ТЕМ) терагерцовых волн, был исследован в работе [11]. Для преодоления проблемы слабой пространственной локализации ТГц поля в параллельном металлическом волноводе в работе [12] был предложен волновод с диэлектрической пластиной из линейного материала

(стекло с относительной диэлектрической проницаемостью $\epsilon_r = 5.5$), находящейся между параллельными пластинами. В таком волноводе ТГц-излучение, возбуждаемое коаксиальным штырем, распространялось в виде основной моды TE_{10} в диапазоне частот 0.4–1.0 ТГц, при этом ТГц мощность была почти полностью локализована внутри диэлектрической пластины, без излучения из волновода. Режим основной моды устраняет состояние отсечки и позволяет использовать физически более тонкие волноводы, что является важным преимуществом для применения в ТГц интегральных схемах. В прямоугольном металлическом волноводе, частично заполненном нелинейным кристаллом, возможно обеспечить фазовое согласование между групповой скоростью оптического импульса и фазовой скоростью ТГц волны [14], уменьшить потери на поглощение [15], изменить критические частоты [16] и обеспечить распространение ТГц-импульса в виде основной моды [17].

В настоящей работе впервые исследована новая волноведущая структура – волновод с параллельными пластинами и нелинейным кристаллом, расположенным между ними. В качестве нелинейных материалов рассматриваются кристаллы $LiNbO_3$ и DAST, которые являются эффективными преобразователями частоты оптического излучения. Этот волновод отличается от волноводов [6–13] тем, что ТГц-излучение возбуждается дистанционно внутри волновода (генерируется в нелинейном кристалле), а не традиционно – с помощью коаксиального зонда [12] или рупора [18]. Основной целью данной работы является исследование модового состава широкополосного ТГц-импульса в диапазоне частот от 0.1 до 2.6 ТГц. Терагерцовый импульс представлен как линейная суперпозиция связанных мод TE_{m0} (где n – нечетное целое число), распространяющихся в нелинейном кристалле, расположенном центрально-симметрично между параллельными металлическими пластинами [7].

2. Результаты и обсуждение

Терагерцовый импульс генерируется дистанционно в нелинейном кристалле (ТГц антенне) с помощью фемтосекундного импульса Ti:Sapphire лазера с длительностью импульса 100 фс и центральной длиной волны 800 нм (рис.1). Линейно-поляризованный по оси z оптический импульс распространяется вдоль

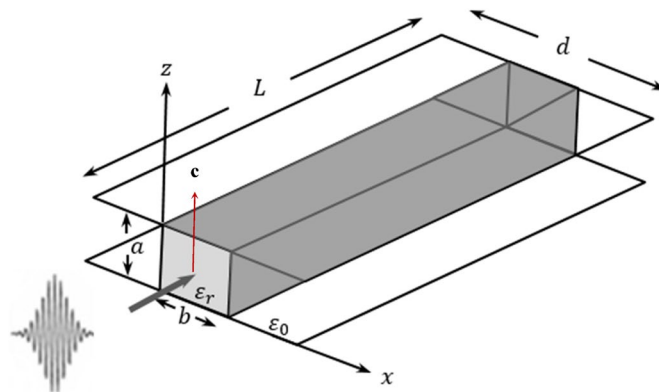


Рис.1 Нелинейный кристалл, частично заполняющий волновод с параллельными металлическими пластинами.

оси y . Терагерцовый импульс формируется в нелинейном кристалле за счет оптического выпрямления – нелинейного процесса второго порядка, при котором происходит смешивание спектральных компонент фемтосекундного оптического лазерного импульса. Оптическая ось кристалла LiNbO_3 (ось c) ориентирована вдоль оси z для обеспечения генерации ТГц излучения с линейной поляризацией, что связано с наибольшей компонентой тензора нелинейной восприимчивости кристалла χ_{33} .

Спектр ТГц-импульса, полученный путем применения быстрого преобразования Фурье к временному профилю электрического поля ТГц-импульса, в кристаллах LiNbO_3 и DAST, изменяется от 0.1 до 2.6 ТГц [19]. Когерентное детектирование линейно-поляризованного фемтосекундного ТГц-импульса в диапазоне 0.1–2.6 ТГц осуществлялось с помощью динамической электрооптической ячейки (EOSC), состоящей из кристалла ZnTe толщиной 1 мм с ориентацией (110). Для различных приложений существенное значение имеет распространение широкополосного ТГц-импульса в волноводе в виде фундаментальной моды.

Распределение нормированных электрических компонент E_z в спектре ТГц-импульса в плоскости xz волновода с кристаллами LiNbO_3 или DAST было численно исследовано с целью определения модового состава распространяющегося терагерцового импульса с широким спектром в диапазоне 0.1–2.6 ТГц. Определены условия, когда ТГц-излучение распространяется в виде фундаментальной моды TE_{10} , или линейной суперпозиции высших нечетных типов волн TE_{n0} ($n = 1, 3, 5, \dots$).

Уравнения для электрической компоненты терагерцового поля E_z (спектральной компоненты ТГц-импульса) в волноводе с параллельными пластинами с кристаллом, расположенным центрально-симметрично между пластинами, в зависимости от частоты и диэлектрической восприимчивости кристалла высотой a и шириной b ($a = b$) (рис.1), имеют вид [12]:

$$E_z(x, f) = \begin{cases} E \exp[\gamma_0(x + b/2)] & -\infty < x \leq -b/2 \\ E \left\{ \cos \gamma_r(x + b/2) + \frac{\gamma_0}{\gamma_r} \sin[\gamma_r(x + b/2)] \right\} & -b/2 \leq x \leq b/2 \\ E \left[\cos(\gamma_r b) + \frac{\gamma_0}{\gamma_r} \sin(\gamma_r b) \right] \exp[-\gamma_0(x - b/2)] & b/2 \leq x < \infty, \end{cases} \quad (1)$$

где

$$\gamma_r = \sqrt{k_0^2 \epsilon_r - \beta^2} = k_0 \sqrt{\epsilon_r - \epsilon_{\text{eff}}}, \quad (2)$$

$$\gamma_0 = \sqrt{\beta^2 - k_0^2 \epsilon_0} = k_0 \sqrt{\epsilon_{\text{eff}} - 1}, \quad (3)$$

$$\gamma_0 = \sqrt{\beta^2 - k_0^2 \epsilon_0} = k_0 \sqrt{\epsilon_{\text{eff}} - 1}. \quad (4)$$

В уравнениях (2–4) β – постоянная распространения волновода с параллельными пластинами и кристаллом, k_0 – волновое число в свободном пространстве, ϵ_{eff} – эффективная диэлектрическая проницаемость, ϵ_r – относительная диэлектрическая проницаемость кристалла, ϵ_0 – относительная диэлектрическая проницаемость внешней области (воздуха) $\epsilon_0 = 1$, и $\mu = 1$ магнитная проницаемость воздуха. Численное определение E_z проводилось с использованием программного обеспечения MATCAD.

Распределение модуля нормированных электрических полей $|E_z|$ в плоскости

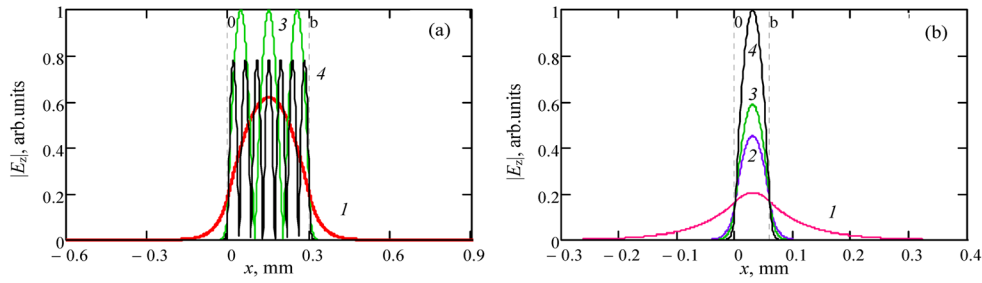


Рис.2 Распределение нормированной составляющей модуля электрического поля $|E_z|$ в волноводе с кристаллом LiNbO_3 в плоскости xz при толщине кристалла (a) $b = 0.3$ мм и (b) $b = 0.06$ мм, $d = 2.4$ мм при частотах спектральных компонент ТГц-импульса: 0.239 (1), 0.997 (2), 1.4 (3) и 2.6 ТГц (4).

xz кристалла LiNbO_3 ($\epsilon_r = 28$) показано на рис.2а,б, а для кристалла DAST ($\epsilon_r = 5.2$) – на рис.3а,б, для нескольких спектральных компонент в спектре ТГц импульса.

При толщине кристалла LiNbO_3 0.3 мм (рис.2а) волны с частотами 0.239, 1.4 и 2.6 ТГц распространяются в виде мод TE_{10} , TE_{30} и TE_{70} , соответственно. В спектральной полосе ТГц-импульса от 1.4 до 2.6 ТГц находятся частоты, которые могут распространяться как TE_{50} мода (на рис.2а они не приведены, чтобы не нагромождать рисунок). Таким образом, ТГц-импульс с шириной спектра от 0.1 до 2.6 ТГц может распространяться не как сумма $\text{TE}_{10} + \text{TE}_{30} + \text{TE}_{70}$, а как сумма $\text{TE}_{10} + \text{TE}_{30} + \text{TE}_{50} + \text{TE}_{70}$ мод. При уменьшении толщины кристалла до 60 мкм спектральные компоненты ТГц-импульса в полосе от 0.1 до 2.6 ТГц распространяются в виде основной моды TE_{10} (рис.2б).

В кристалле DAST толщиной 1.92 мм волны с произвольно выбранными частотами из спектра ТГц-импульса – 0.118, 0.81 и 2.6 ТГц распространяются в виде мод TE_{10} , TE_{50} и $\text{TE}_{11,0}$, соответственно (рис.3а). Следовательно, сверхширокополосный ТГц-импульс со спектральной полосой 0.1–2.6 ТГц распространяется в виде линейной суперпозиции типов волн $\text{TE}_{10} + \text{TE}_{30} + \text{TE}_{50} + \dots + \text{TE}_{n,0}$, где $n = 11$ – нечетное число. Как видно из рис.3б, при уменьшении толщины кристалла до 115 мкм все спектральные компоненты ТГц-импульса распространяются в виде основной моды TE_{10} .

Картины распределения электрического поля внутри волновода для волн

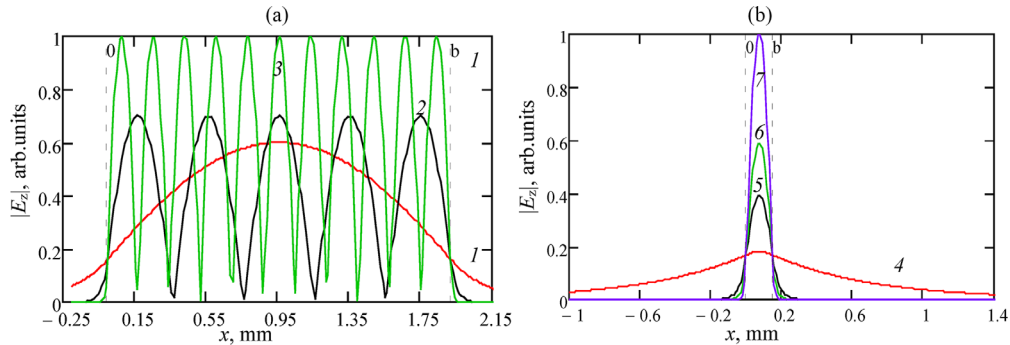


Рис.3 Распределение нормированной составляющей модуля электрического поля $|E_z|$ в кристалле DAST в плоскости xz при ширине кристалла (a) $b = 1.92$ мм для частот 0.118 (1), 0.810 (2) и 2.6 ТГц (3) и (b) $b = 115$ мкм для частот 0.118 (4), 0.810 (5), 1.4 (6) и 2.6 ТГц (7), $d = 2.4$ мм.

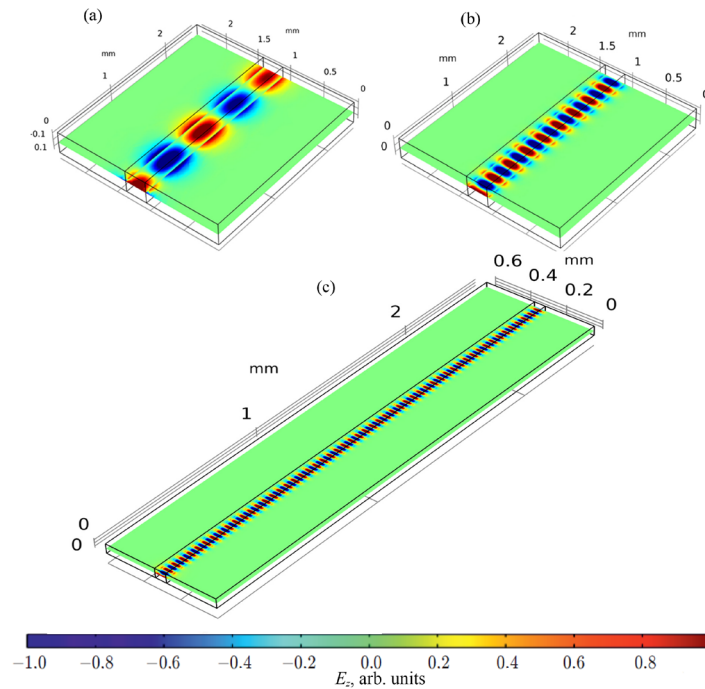


Рис.4. Распределение электрического поля моды TE_{10} внутри волновода с кристаллом $LiNbO_3$ для спектральных компонент ТГц-импульса (а) 0.14, (b) 0.24 ТГц при ширине кристалла $b = 0.3$ мм и (с) 1.4 ТГц при ширине кристалла $b = 0.06$ мм.

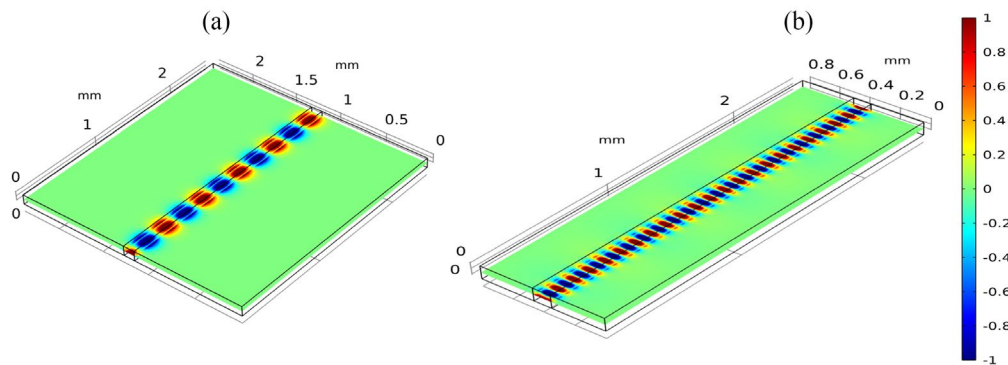


Рис.5. Распределение электрического поля в виде моды TE_{10} внутри волновода с кристаллом DAST для спектральных компонент ТГц-импульса с частотами (а) 0.81 и (b) 1.4 ТГц при ширине кристалла $b = 115$ мкм.

TE_{10} , полученные с помощью программного обеспечения COMSOL Multiphysics®, показаны на рис.4 для кристалла $LiNbO_3$ и на рис.5 для кристалла DAST.

Распределение электрического поля TE_{10} моды внутри волновода с кристаллом DAST приведено для спектральных компонент ТГц-импульса на частотах 0.8 и 1.4 ТГц, поскольку на этих частотах экспериментально наблюдаются два максимума спектральной плотности [19].

Для увеличения масштаба области, занимаемой ТГц полем внутри кристаллов, на рис.4с представлен фрагмент волновода шириной 0.6 мм с кристаллом

LiNbO₃, а на рис.5b шириной 0.8 мм с кристаллом DAST, полученные из картины распределения электрического поля внутри волновода для волн TE₁₀ при заданной ширине волновода $d = 2.4$ мм.

Из рис.2–5 видно, что с увеличением частоты ТГц-излучения возрастает доля энергии, локализованной в кристалле. Волны, распространившись внутри кристалла на всю длину волновода $L = 2.5$ мм, остаются практически неизменными. Вся ТГц-энергия сосредоточена в кристаллической области, и излучение не выходит за пределы металлических пластин.

Отношение потока мощности, передаваемого вдоль нелинейного кристалла P_c , к общему потоку мощности P , распространяющемуся на единицу длины вдоль оси z волновода (где R – коэффициент локализации мощности в кристалле), определяется следующим уравнением:

$$R = \frac{P_c}{P} = \frac{1}{t + 2/\gamma_0} \left[t + \frac{2\gamma_0}{\gamma_r^2 + \gamma_0^2} \right]. \quad (5)$$

На рис.6 показана зависимость коэффициента локализации мощности R в кристалле от частоты для различных толщин кристалла LiNbO₃: 80, 150, 240 и 300 мкм. При фиксированной частоте ТГц-волны значение коэффициента R увеличивается с ростом толщины кристалла. Ниже 0.4 ТГц часть мощности моды HE₁₀ распространяется за пределами кристалла в воздухе между параллельными пластинами, не выходя за пределы волновода. Это обусловлено большим значением диэлектрической проницаемости кристалла LiNbO₃ по сравнению с кри-

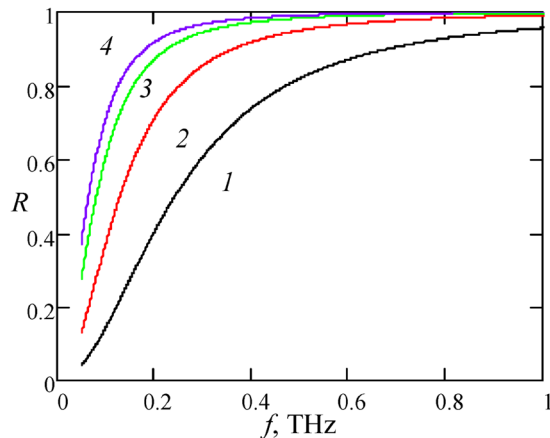


Рис.6 Зависимость коэффициента локализации мощности R в кристалле LiNbO₃ от частоты для различных значений толщины кристалла b : 0.08 (1), 0.15 (2), 0.24 (3) и 0.3 мм (4).

сталлом DAST. Распространение части ТГц-излучения в воздухе приводит к снижению потерь при распространении в волноводе и изменению эффективного показателя преломления в зависимости от толщины кристалла и частоты.

Распространение ТГц-импульса в волноводе, как фундаментальной TE₁₀ моды, имеет решающее значение в приложениях, где требуется управление пространственными и временными свойствами электромагнитной волны. Режим TE₁₀ обеспечивает четко определенное пространственное ограничение поля. При

работе в одномодовом режиме можно предотвратить дисперсию мод, а также помехи и, следовательно, ухудшение сигнала, поскольку моды высшего порядка имеют разные константы распространения, что приводит к уширению и искажению импульса.

Одномодовый источник терагерцовых-импульсов необходим для следующих современных приложений: высокоразрешающая волноводная терагерцовая спектроскопия и характеристика материалов, таких как полупроводники, сверхпроводники и биомолекулы, для обнаружения мельчайших изменений в материалах [20–22].

В ТГц-визуализации одномодовое распространение улучшает пространственное разрешение и контрастность [23, 24] при досмотре скрытых предметов в целях безопасности (например, наркотиков, взрывчаток и оружия).

В сверхширокополосных системах связи ТГц диапазона [25–28] с малыми потерями одномодовые источники в интегральных схемах обеспечивают эффективную генерацию и передачу ТГц-волн с минимальными потерями сигнала в одном компоненте. Одномодовое распространение обеспечивает низкую дисперсию и сохраняет целостность сигнала на больших расстояниях.

В квантовых вычислениях и квантовом управлении одномодовые ТГц-импульсы облегчают переходы в квантовых точках, сверхпроводящих кубитах, улучшая манипуляцию квантовым состоянием и управление им [23, 29].

В области ТГц-зондирования одномодовый ТГц-импульс позволяет проводить точные измерения показателя преломления, коэффициента поглощения и толщины тонких нанометрических пленок без многомодовых искажений, что повышает точность характеристики материалов [30–32].

3. Заключение

Проведен численный анализ распространения терагерцового импульса в волноводе с металлическими параллельными пластинами, частично заполненном нелинейным кристаллом, с использованием программных пакетов MATCAD и COMSOL.

Показано, что с уменьшением толщины нелинейного кристалла между пластинами расширяется полоса частот одномодового распространения ТГц-импульса в волноводе. В частности, для кристалла LiNbO_3 толщиной и высотой $a = b = 0.06$ мм спектральные компоненты терагерцового импульса распространяются внутри волновода с размерами $d = 2.4$ мм и $L = 2.5$ мм как основная волна TE_{10} , охватывая полосу частот от 0.239 до 2.6 ТГц. Аналогично, для кристалла DAST с $a = b = 115$ мкм терагерцовое излучение в полосе частот от 0.119 до 2.6 ТГц распространяется как волна TE_{10} . По мере увеличения диэлектрической проницаемости кристалла и частоты компонентов ТГц-импульса большая часть энергии импульса распространяется внутри кристалла, а остальная часть — снаружи. Таким образом, в волноводе с параллельными пластинами и встроенным кристаллом одномодовая связь линейно-поляризованного оптического импульса, сфокусированного на кристалле, с ТГц импульсом может быть достигнута в широком спектральном диапазоне частот (0.1–2.6 ТГц).

Выражаем благодарность Комитету по высшему образованию и науке Армении за финансовую поддержку научной работы Лаборатории субмиллиметровых волн ЕГУ.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **H.-W. Hübers, R. Eichholz, S.G. Pavlov, H. Richter.** J. Infrared Milli, Terahz. Waves, **34**, 325 (2013).
2. **N.N. Zinov'ev, A.S. Nikoghosyan, J.M. Chamberlain.** Proceedings of SPIE, **6257**, 62570P1 (2006).
3. **J.F. Federici, B. Schulkin, F. Huang, D. Gary, R. Barat, F. Oliveira, D. Zimdars.** Semicond. Sci. Technol., IETE Technical Review, **20**, S266 (2005).
4. **Yi. Huang, Y. Shen, J. Wang.** Engineering, **22**, 106 (2023).
5. **X. Yang, X. Zhao, K. Yang, Y. Liu, Y. Liu¹, W. Fu, Y. Luo.** Trends in Biotechnology, **34**, 810 (2016).
6. **R.W. McGowan, G. Gallot, D. Grischkowsky.** Opt. Lett., **24**, 1431 (1999).
7. **G. Gallot, S.P. Jamison, R.W. McGowan, D. Grischkowsky.** J. Opt. Soc. Am., **B 17**, 851 (2000).
8. **S.P. Jamison, R.W. McGowan, D. Grischkowsky.** Appl. Phys. Lett., **76**, 1987 (2000).
9. **R. Mendis, D. Grischkowsky.** J. Appl. Phys., **88**, 4449 (2000).
10. **R. Wang, N. Knepper, N. Hossain, P. Marthi, J.-F. Milithaler, M. Margala.** Proc. 20th Int. Conf. on Electron Dynamics in Semiconductors, Optoelectronics and Nanostructures (EDISON 20), Buffalo, New York, USA, 1–4 (2017).
11. **R. Mendis, D. Grischkowsky.** Opt. Lett., **26**, 846 (2001).
12. **Y. Longfang, X. Ruimin, W. Zhihui, W. Lin.** Optics Express, **18**, 21725 (2010).
13. **G. de los Reyes, A. Quema, C. Ponseca, Jr., R. Pobr, R. Quiroga, S. Ono, H. Murakami, E. Estacio, N. Sarukura, K. Aosaki, Y. Sakane, H. Sato.** Applied Physics Letters, **89**, 211119 (2006).
14. **A.S. Nikoghosyan.** Quantum Electronics, **15**, 969 (1988).
15. **A.S. Nikoghosyan, R.M. Martirosyan, A.A. Hakhounian, A.H. Makaryan, V.R. Tadevosyan, G.N. Goltsman, S.V. Antipov.** J. Contemp. Phys., **54**, 97 (2019).
16. **A.S. Nikoghosyan, V.R. Tadevosyan, G.N. Goltsman, S.V. Antipov.** J. Contemp. Phys., **56**, 366 (2021).
17. **A.S. Nikoghosyan, V.R. Tadevosyan, G.N. Goltsman, S.V. Antipov.** Contemporary Physics: Conference Series, **2548**, 012013I (2023).
18. **J.A. G. Malherbe, J.H. Cloete, I.E. Losch.** IEEE Trans. Microwave Theory Tec., MTT-**33**, 539 (1985).
19. **A.S. Nikoghosyan, R.M. Martirosyan, A.A. Hakhounian.** Armenian Journal of Physics, **11**, 263 (2018).
20. **R. Mendis.** Electron. Lett., **42**, 19 (2006).
21. **G. Gallot, S.P. Jamison, R.W. McGowan, D. Grischkowsky.** J. Opt. Soc. Am., **B 17**, 851 (2000).
22. **N. Laman, S. Sree Harsha, D. Grischkowsky, Joseph S. Melinger.** Biophysical Journal, **94**, 1010 (2008).

23. **M.M. Awad, R.A. Chevillea.** Appl. Phys. Lett., **86**, 221107 (2005).
24. **K.-E. Peiponen, J.A. Zeidler, M. Kuwata-Gonokami.** Terahertz Spectroscopy and Imaging. Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 2013.
25. **L. Ye, Y. Zhang, R. Xu, W. Lin.** Optics Express, **19**, 18910 (2011).
26. **P. Heydari.** IEEE Open J. Solid-State Circuits Soc., **1**, 18 (2021).
27. **H.-J. Song, T. Nagatsuma.** Handbook of Terahertz Technologies Devices and Applications. U.S., Taylor & Francis Group, 2015.
28. **M. Westig, H. Thierschmann, A. Katan, M. Finke, T. M. Klapwijk.** AIP Advances, **10**, 015008 (2020).
29. **K.-X. Yang, M. Abulizi, Y.-H. Li, B.-Y. Zhang, S.-L. Li, W.-Y. Liu, J. Yin, Y. Cao, J.-G. Ren, C.-Z. Peng.** arXiv:2012.04394v1 [quant-ph].
30. **J. Zhang, D. Grischkowsky.** Opt. Lett., **29**, 1617 (2004).
31. **C.H. Brode, I. Spotts, H. Reguigui, C.A. Leclerc, M.E. Mitchell, J.F. Holzman, C.M. Collier.** Optical Materials Express, **12**, 3379 (2022).
32. **K.I. Zaytsev, A.A. Gavdush, N.V. Chernomyrdin, S.O. Yurchenko.** IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology, **5**, 817, (2015).

INVESTIGATION OF THE MODE COMPOSITION OF A TERAHERTZ PULSE IN A NONLINEAR CRYSTAL PARTIALLY FILLING A WAVEGUIDE WITH PARALLEL PLATES

A.S. NIKOGHOSYAN, V.R. TADEVOSYAN, G.A. PARSAMYAN, A.A. POGHOSYAN

The modal properties of terahertz (THz) pulse propagating in a parallel-plate waveguide partially filled with a nonlinear crystal—either lithium niobate (LiNbO_3) or 4-N,N-dimethylamino-4'-N'-methylstilbazolium tosylate (DAST)—are investigated. THz pulses are generated remotely in the nonlinear crystal via optical rectification of a femtosecond Ti:sapphire laser pulse. A numerical analysis of the mode composition of the THz pulse in the structure of a "metallic parallel-plate waveguide partially filled with a nonlinear crystal" was performed using MATCAD and COMSOL software. The study demonstrates the possibility of achieving single-mode coupling between the input linearly polarized optical pulse and the THz pulse with an ultra-broad spectral bandwidth of 0.1–2.6 THz. By numerically determining the width and height of the nonlinear crystal for given waveguide dimensions and known dielectric permittivity (ϵ) of the crystal, conditions for single-mode propagation of the THz pulse were achieved. It is also shown that, as the THz frequency increases, a greater portion of the pulse energy is confined within the nonlinear crystal. At the same time, the remainder propagates in the surrounding air-filled region.

ТЕМПЕРАТУРНО-ЧАСТОТНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЕРЛИТОВОЙ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТЕКЛОКЕРАМИКИ

Л.Н. ГРИГОРЯН¹, П.Г. ПЕТРОСЯН^{1*}, А.А. МУРАДЯН²

¹Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

²Институт прикладных проблем физики НАН Армении, Ереван, Армения

*e-mail: ppetros@ysu.am

(Поступила в редакцию 9 июля 2025 г.)

В работе исследованы диэлектрические свойства нанокристаллической стеклокерамики на основе перлита в диапазоне частот $100\text{--}1 \times 10^6$ Гц и температур $25\text{--}350^\circ\text{C}$. Зафиксированы релаксационные пики на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь, смещающиеся в сторону более высоких температур с увеличением частоты, что позволило определить энергию активации релаксационного процесса. Частотная зависимость температурного коэффициента диэлектрической проницаемости дополнительно подтверждает релаксационный характер наблюдаемого явления. Полученные результаты согласуются с моделью межфазной поляризации Максвелла–Вагнера, указывая на гетерогенную структуру материала.

1. Введение

Развитие функциональных керамических материалов с контролируемыми диэлектрическими характеристиками остаётся одной из актуальных задач материаловедения [1–6]. Стеклокерамика (СК) представляет собой важный класс диэлектриков, сочетающих свойства стекла и керамики. Благодаря присутствию как аморфной, так и кристаллической фазы СК обладают высокой термостойкостью, механической прочностью, стабильностью электрических характеристик и химической инертностью [2, 3]. Эти качества делают их перспективными для применения в системах накопления и преобразования энергии, радиочастотной электронике, сенсорике и изоляционных конструкциях [4].

В последние годы выполнен ряд исследований, посвящённых формированию структуры и свойств СК, аналогичных по составу материала, исследуемого в данной работе [6–11]. Несмотря на достигнутые успехи изучение диэлектрических свойств СК, особенно полученных из природного сырья и модифицированных кристаллизационными добавками, остаётся актуальным. Это связано с необходимостью разработки новых композиционных систем, обладающих высокой диэлектрической стабильностью, низкими потерями и пригодных для масштабного промышленного применения. С этой точки зрения особый интерес представляют СК, полученные на основе природного алюмосиликатного сырья, например перлита, в состав которого дополнительно вводят соединения кальция

и натрия для регулирования процессов стеклования и кристаллизации. Такие материалы отличаются технологичностью и экономической эффективностью, а применение кристаллизационных добавок, например Na_2SiF_6 , позволяет формировать нанокристаллическую структуру [7], обладающую перспективными диэлектрическими характеристиками. Изучение механизмов поляризации в таких системах важно для понимания их поведения под воздействием внешних факторов, таких как температура и частотные изменения приложенного электрического поля.

В настоящей работе анализируется температурно-частотная зависимость диэлектрических свойств нанокристаллической стеклокерамики на основе перлита в низкочастотном диапазоне ($100\text{--}1 \times 10^6$ Гц), а также проводится анализ релаксационных процессов и механизмов поляризации, обусловленных микроструктурой материала. Следует отметить, что этот диапазон рассматривается как базовый этап исследования, позволяющий выявить релаксационные механизмы, определить характер межфазной поляризации и оценить температурную стабильность материала. Полученные результаты служат основой для дальнейшего изучения свойств в высокочастотном диапазоне (сотни МГц – десятки ГГц), что является необходимым условием для практических применений в СВЧ-технике. Кроме того, температурные исследования диэлектрических свойств имеют ключевое значение для оценки надежности материала при эксплуатации и являются важным научным аспектом настоящей работы.

2. Синтез СК материала на основе перлита

Для получения СК-материала, содержащего нанокристаллы в качестве основного сырья использовали природный перлит (48–52 мас%) в сочетании с добавками CaCO_3 (35–40 мас%), Na_2CO_3 (3–5 мас%) и Na_2SiF_6 (3–7 мас%). Предварительно измельчённая шихта подвергалась варке при температуре 1320°C в течение 2-х часов. Полученный расплав разливался в формы из предварительно нагретого чугуна. Охлаждённые образцы подвергались отжигу при $500\text{--}600^\circ\text{C}$ для снятия внутренних напряжений. Для формирования необходимой микроструктуры применялась двухступенчатая термическая обработка. На первой стадии образцы выдерживались при температуре $600\text{--}700^\circ\text{C}$ один час, в течение которого происходило образование и рост зародышей кристаллических фаз. На второй стадии температура повышалась до $930\text{--}1000^\circ\text{C}$, и производилась выдержка для кристаллизации основного объёма стекломассы. Однородность исходного стекла и строгий контроль технологических параметров кристаллообразования обеспечивают получение непористого стеклокерамического материала с равномерной мелкозернистой структурой и высокой механической прочностью [7].

С помощью изображений, полученных с использованием атомно-силовой микроскопии, было проанализировано распределение кристаллитов по размерам. Установлено, что средний размер кристаллов составляет 80–100 нм, а их распределение по размерам близко к логнормальному [7].

Диэлектрическую проницаемость (ϵ') и диэлектрические потери ($\tan \delta$) в диапазоне частот $100\text{--}1 \times 10^6$ Гц измеряли с помощью прибора MICROTTEST

PRECISION LCR METER 6630 в комплексе с термостатом. Измерения проводились в температурном диапазоне от комнатной температуры до 350°C.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь СК материала при комнатной температуре

На рис.1 представлены частотные зависимости ϵ' СК-образцов при комнатной температуре. Были синтезированы образцы с различным содержанием катализатора кристаллизации: в одном образце содержание катализатора Na_2SiF_6 составляло 7%, а в другом — 3%.

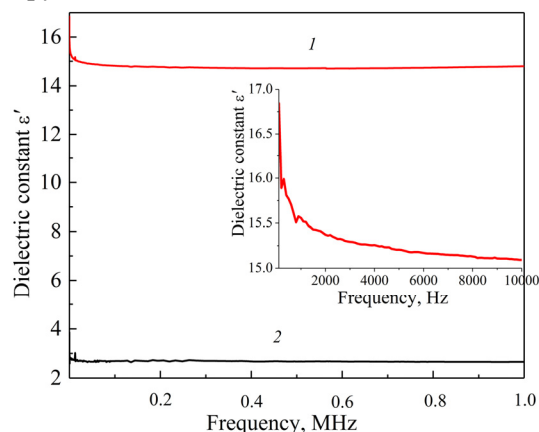


Рис.1. Зависимость диэлектрической проницаемости СК материала от частоты для образцов с различным содержанием катализатора кристаллизации (1 – 7 и 2 – 3%). На вставке показана зависимость диэлектрической проницаемости от частоты в диапазоне 100–10000 Гц.

Диэлектрическая проницаемость ϵ' в диапазоне 100–10000 Гц снижалась с увеличением частоты, особенно в образцах с повышенным содержанием катализатора кристаллизации (рис.1, вставка), что характерно для релаксационных процессов межфазной поляризации по механизму Максвелла–Вагнера. На низких частотах заряды, локализованные на границах фаз, успевают следовать за переменным полем, обеспечивая высокий вклад в ϵ' . При увеличении частоты эффективность как межфазной, так и дипольной поляризации снижается, что приводит к уменьшению ϵ' [12–14]. В высокочастотной области спад ϵ' замедляется.

Частотная зависимость $\tan \delta$ в СК при комнатной температуре показывает, что с увеличением частоты $\tan \delta$ постепенно уменьшается от 0.02 до 0.001 при 1×10^6 МГц. Подобное поведение характерно для диэлектриков с доминирующей межфазной поляризацией, где при низких частотах заряды, накопленные на границах фаз, вносят вклад в проводящие потери. По мере увеличения частоты их подвижность становится недостаточной для следования за внешним полем, что приводит к снижению потерь [12, 13, 15]. Низкие значения $\tan \delta$ во всём исследуемом диапазоне частот свидетельствуют о высокой диэлектрической добротности материала, что делает его перспективным для применения в радиочастотной технике и СВЧ-устройствах, где важна минимизация потерь энергии.

3.2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь СК материала

После анализа частотных зависимостей ϵ' и $\tan \delta$ при комнатной температуре было рассмотрено их поведение в зависимости от температуры при различных частотах. Изучение температурной зависимости ϵ' и $\tan \delta$ позволяет глубже понять механизмы поляризации и релаксации, а также определить характерные температуры и энергии активации, соответствующие тем или иным процессам в СК.

Поведение ϵ' в зависимости от температуры на разных частотах одинаково. С повышением температуры ϵ' возрастает, достигает максимума, а затем снижается (см. рис.2). До 150°C наблюдается практически линейный рост ϵ' , на основе которого определён температурный коэффициент диэлектрической проницаемости α .

На рис.3 показана зависимость α от частоты f . Видно, что с увеличением частоты α резко уменьшается. Зависимость $\ln \alpha$ от $\ln f$ имеет почти линейный характер (коэффициент детерминации $R^2 \approx 0.98$ подтверждает высокую степень

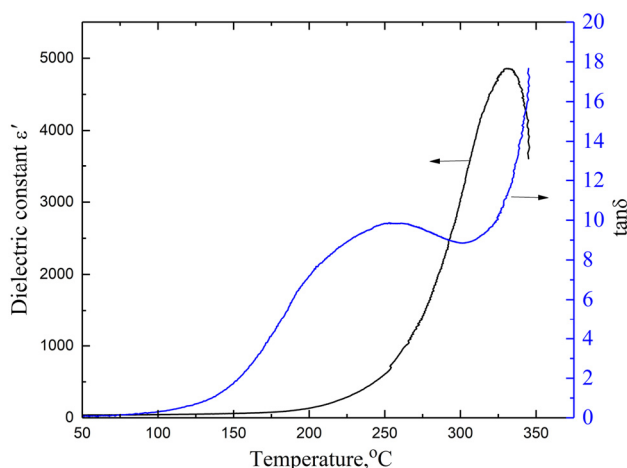


Рис.2. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ' и диэлектрических потерь $\tan \delta$ от температуры при 100 Hz.

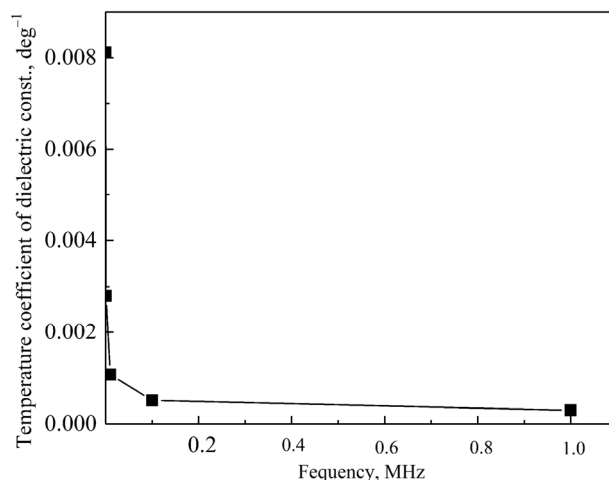


Рис.3. Зависимость температурного коэффициента диэлектрической проницаемости от частоты.

точности аппроксимации), что свидетельствует о наличии релаксационных процессов с распределением времён релаксации.

При температурах выше 150°C рост ϵ' резко усиливается на низких частотах, достигая значений более 4000 при 100 Гц (рис.2). Это указывает на вклад межфазной поляризации и дипольной релаксации, усиленных за счёт повышенной подвижности ионов (Na^+ , Ca^{2+} и др.).

Максимум ϵ' наблюдается в диапазоне температур 280–350°C, после чего происходит спад. Подобное поведение $\epsilon'(T)$ характерно для всех исследованных частот. Снижение ϵ' при высоких температурах, вероятно, связано с ростом проводимости и шунтированием поляризуемых областей, что подтверждается резким увеличением $\tan\delta$ (см. рис.4).

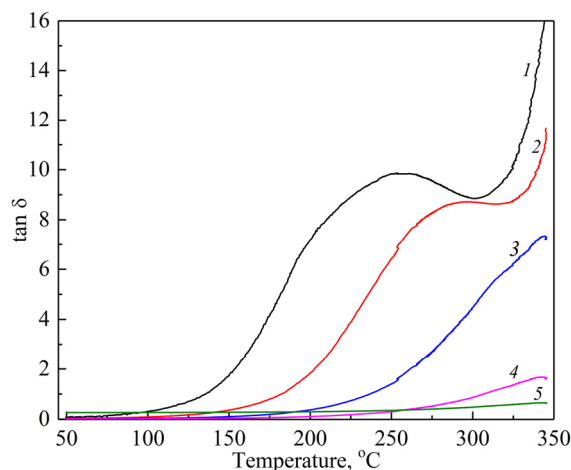


Рис.4. Зависимость $\tan\delta$ от температуры при частотах: 1 – 1×10^2 , 2 – 1×10^3 , 3 – 1×10^4 , 4 – 1×10^5 , 5 – 1×10^6 Гц.

Повышение частоты приводит к смещению максимума ϵ' в сторону более высоких температур и уменьшению его значений, что типично для диэлектриков, в которых реализуются ионная проводимость или дипольные механизмы поляризации.

На рис.4 представлена температурная зависимость $\tan\delta$ при различных частотах в диапазоне от 100 до 1×10^6 Гц. Как видно, с увеличением частоты максимумы $\tan\delta$ смещаются в область более высоких температур, что свидетельствует о наличии термически активируемого релаксационного процесса. Для количественной оценки энергии активации было использовано уравнение Аррениуса [15]:

$$f = f_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT_m}\right),$$

где f – частота, T_m – температура максимума $\tan\delta$ при разных частотах, E_a — энергия активации, k — постоянная Больцмана.

На основании экспериментальных данных построен график зависимости $\ln f$ от $1/T_m$ (рис.5). По наклону прямой определена энергия активации E_a , равная 1.64 эВ. Это значение характерно для межфазной релаксации, обусловленной накоплением и высвобождением зарядов на границах фаз и согласуется с литературными данными для межфазной поляризации, обычно находящейся в пределах

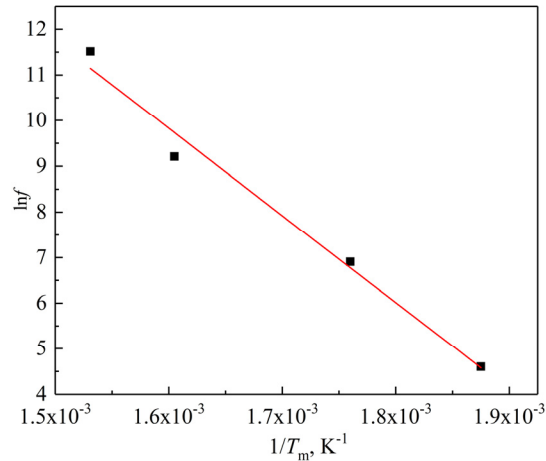


Рис.5. Зависимости $\ln f$ от $1/T_m$.

1–2 эВ [12, 13]. Пересечение графика с осью $\ln f$ позволило определить предэкспоненциальный множитель f_0 , из которого рассчитано характерное время релаксации $\tau_0 = \frac{1}{2\pi f_0} = 1.06 \times 10^{-16}$ с. Такое предельно малое значение τ_0 свидетельствует о высокочастотной природе релаксационного процесса и соответствует быстрому отклику системы на внешнее воздействие. Подобные значения τ_0 характерны для межфазной (или межзерновой) поляризации, возникающей на границах раздела фаз с различной проводимостью и диэлектрическими свойствами. В исследуемой стеклокерамике данный процесс, вероятно, обусловлен накоплением зарядов на границах раздела аморфной матрицы и кристаллических включений, а также миграцией подвижных ионов (таких как Na^+ и Ca^{2+}) вдоль межфазных границ. Такой тип поляризации описывается моделью Максвелла–Вагнера и является доминирующим в гетерогенных диэлектрических системах с выраженным контрастом электрофизических свойств между фазами. Аналогичные значения τ_0 наблюдались и в других исследованиях керамик с выраженной межфазной поляризацией [12, 13]. В то же время нельзя исключать вклад других механизмов: ионной проводимости, дипольной релаксации и дефектных состояний, характерных для стеклокерамических систем. В нанокристаллических материалах, к которым относится исследуемый образец, существенный вклад может также вносить проводимость самих кристаллитов, а не только межфазных границ. Таким образом, фиксируемый релаксационный процесс имеет комплексный характер, где межфазная поляризация играет ведущую роль, но сопровождается дополнительными эффектами, требующими дальнейшего анализа в более широком частотном диапазоне.

Наблюдаемые широкие и асимметричные пики $\tan \delta(T)$ (см. рис.4) свидетельствует о недебаевском характере релаксации в исследуемой СК. В классической модели Дебая предполагается, что все релаксирующие диполи обладают одинаковым временем релаксации, что приводит к узкому, симметричному пику на графике $\tan \delta(T)$. Однако в реальных гетерогенных диэлектрических системах, таких как СК с межфазной структурой, релаксационные процессы характеризуются распределением времён релаксации из-за наличия множества локальных

сред с различными энергетическими барьерами и путями ионной проводимости. Для описания такого сложного поведения применяют обобщённые модели, в частности модель Коул–Коула, учитывающую статистическое распределение времени релаксации [15]. В исследуемом случае диэлектрический спектр хорошо описывается моделью Коул–Коула с параметром неидеальности $\alpha \approx 0.4$, что указывает на значительное распределение времени релаксации.

Таким образом, совокупность экспериментальных данных — температурные зависимости $\varepsilon'(T)$ и $\tan \delta(T)$, а также частотная зависимость параметра α — свидетельствует о наличии единого релаксационного механизма, соответствующего межфазной поляризации по модели Максвелла–Вагнера.

Межфазная природа поляризации дополнительно подтверждается анализом влияния площади межфазных границ на диэлектрические характеристики материала. Как известно, увеличение площади границ между аморфной и кристаллической фазами способствует усилению межфазной поляризации. Для проверки данной гипотезы были использованы результаты предыдущих исследований [16, 17]. В работе [16] показано, что увеличение процентного содержания катализатора кристаллизации Na_2SiF_6 приводит к формированию большего количества центров кристаллизации и соответственно к развитию более плотной нанокристаллической структуры с увеличенной площадью межфазных границ.

Был синтезирован образец с 3%-ным содержанием Na_2SiF_6 при прочих равных условиях. Сравнительный анализ показал, что снижение содержания катализатора с 7 до 3% приводит к уменьшению диэлектрической проницаемости почти на порядок (рис.1). Этот результат подтверждает, что именно площадь межфазных границ определяет интенсивность поляризационного отклика, и тем самым дополнительно доказывает реализацию механизма межфазной поляризации в исследуемом СК материале. Таким образом, диэлектрическими свойствами СК можно эффективно управлять, изменяя содержание катализатора кристаллизации Na_2SiF_6 .

4. Заключение

Синтезированная нанокристаллическая СК на основе перлита демонстрирует выраженную частотную дисперсию ε' и $\tan \delta$, что свидетельствует о наличии релаксационных процессов, связанных с межфазной поляризацией. Частотные зависимости $\varepsilon'(f)$ и $\tan \delta(f)$, а также температурные кривые $\varepsilon'(T)$ и $\tan \delta(T)$ указывают на реализацию механизма межфазной поляризации, описываемого моделью Максвелла–Вагнера. Анализ температурной зависимости $\tan \delta$ при различных частотах позволил определить параметры релаксационного процесса: энергия активации составляет 1.64 эВ, характерное время релаксации — 1.06×10^{-16} с, что характерно для процессов ионной миграции на границах аморфной и кристаллической фаз. Зависимость диэлектрической проницаемости от процентного содержания катализатора кристаллизации Na_2SiF_6 показала, что уменьшение его концентрации с 7 до 3% приводит к снижению ε' в области низких частот почти на порядок. Это подтверждает ключевую роль площади межфазного раздела в формировании поляризационного отклика материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета по высшему образованию и науке Республики Армения в рамках базового финансирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. **M.N. Rahaman.** Ceramic Processing and Sintering. CRC Press, 2003.
2. **R.E. Newnham.** Properties of Materials: Anisotropy, Symmetry, Structure. Oxford University Press, 2005.
3. **R.K. Pandey, S. K. Sharma, S. K. Singh.** J. Mater. Sci. Mater. Electron., **30**, 1051 (2019).
4. **M.L.F. Nascimento, J.C. de Almeida, R.M. Nascimento, A.C. Lima.** Ceram. Int., **44**, 7385 (2018).
5. **S. Rada, M. Culea, T. Rusu.** J. European Ceramic Society, **27**, 3926 (2007).
6. **A. De Pablos Martin, G. Gorni.** Crystals, **11**, 1084 (2021).
7. **S.G. Petrosyan, L.N. Grigoryan, P.G. Petrosyan.** Glass and Ceramics, **80**, 429 (2024).
8. **N. Rastgoo, F.D. Haghighi, M.H. Sabzevar, S. Mollazadeh Beidokhti.** J. Aust. Ceram. Soc., **60**, 1053 (2024).
9. **H. Zhang, J. Ma, Y. Wang, H. Liu, Y. Wang.** J. Non-Crystalline Solids, **561**, Art. No. 120770 (2021).
10. **Z. Liu, H. Yang, W. Xia, S. Li, K. Song, X. Xu, H. Li, B. Zhang.** Ceramics International., **49**, 19242 (2023).
11. **A. Hamzawy, F.M. Ezz-Eldin, F.H. ElBatal.** Ceramics International, **27**, 3923 (2021).
12. **X. Liu, Y. Zhang, H. Zhu, J. Zhang, Y. Zhu, X. Zhu, Y. Zhou, S. Liu.** Materials. **14**, 6052 (2021).
13. **Y. Zhang, Y. Yu, X. Tang, X. Wang, J. Yu, Q. Zhang, W. Jiang, X. Chen, S. Zhao, X. Liu.** Scientific Reports, **13**, 879 (2023).
14. **S. Scherbak, I. Reshetov, V. Zhurikhina, A. Lipovski.** J. American Ceramic Society, **107**, 5569 (2024).
15. **E. Barsoukov, J.R. Macdonald.** Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications. Wiley, New Jersey, 2005.
16. **L. Grigoryan, P. Petrosyan, L. Asryan, N. Knyazyan, S. Petrosyan.** Ceramics-Silikaty, **68**, 360 (2024).
17. **L. Grigoryan, P. Petrosyan.** J. Contemp. Phys., **59**, 203 (2024).

TEMPERATURE–FREQUENCY DEPENDENCE OF DIELECTRIC PROPERTIES OF PERLITE-BASED NANOCRYSTALLINE GLASS-CERAMICS

L.N. GRIGORYAN, P.G. PETROSYAN, A.A. MURADYAN

The dielectric properties of nanocrystalline glass-ceramics based on perlite were investigated in the frequency range of 100 to 1×10^6 Hz and temperatures from 25 to 350°C. Relaxation peaks were observed in the temperature dependencies of the dielectric permittivity and dielectric loss, shifting toward higher temperatures with increasing frequency, which enabled the determination of the activation energy of the relaxation process. The frequency dependence of the temperature coefficient of dielectric permittivity further confirms the relaxation nature of the observed phenomenon. The obtained results are consistent with the Maxwell–Wagner interfacial polarization model, indicating the heterogeneous structure of the material.

МИКРОВОЛНОВОЕ ПОЛОСНО-ПРОПУСКАЮЩЕЕ ФИЛЬТРОВАНИЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ПРОВОДЯЩИХ КОЛЬЦЕВЫХ РЕЗОНАТОРОВ

Н.Г. МАРГАРЯН*, Г.А. ОГАНЯН

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

*e-mail: narek.margaryan@ysu.am

(Поступила в редакцию 29 августа 2025 г.)

В работе представлено экспериментальное исследование новой архитектуры микроволнового полосно-пропускающего фильтра, выполненного на взаимодействующих проводящих кольцевых резонаторах. Используя внутреннее резонансное поведение медных колец, конструкция формирует несколько узких полос пропускания в диапазоне частот 1–12 ГГц. Путем систематического изменения как расстояния между резонаторами, так и количества колец, определена оптимальная конфигурация. В частности, при расстоянии между кольцами 6.75 мм имеет место максимальная добротность и амплитуда пропускания. Экспериментальные результаты показывают отчетливые резонансы на частотах 2.2, 4.2, 6.6, 8.6 и 11.2 ± 0.2 ГГц, соответствующих основной и высшим гармоническим модам. Продемонстрированный механизм фильтрации, характеризующийся компактным размером оборудования, настраиваемой частотной характеристикой и низкими вносимыми потерями, предлагает масштабируемое решение для современных систем беспроводной связи. Результаты указывают на значительный потенциал для интеграции в сети 5G нового поколения и в перспективе сети 6G, обеспечивая экономически эффективную альтернативу традиционным конструкциям фильтров.

1. Введение

Экспоненциальный рост беспроводных технологий, вызванный 5G и ожидаемым 6G, усилил спрос на микроволновые фильтры с высокой эффективностью, низкими потерями и компактностью [1, 2]. Традиционные методы на сосредоточенных элементах и распределенных линиях десятилетиями доминировали в проектировании [3], но с ростом частот и интеграции они сталкиваются с проблемами масштаба, потерь и настраиваемости.

Для преодоления этого используются метаматериалы — искусственные структуры с уникальными свойствами [4], обеспечивающие контроль волн для фильтров с крутыми спадами и селективностью. Резонаторные элементы, такие как SRR и CSRR, демонстрируют потенциал миниатюризации и ограничения энергии [5]. Оптические исследования плазмонных цепочек с нанометровыми зазорами реализовали SSH-аналоги, показав ультрасильную связь и топологические состояния [6]. Это иллюстрирует роль геометрического контроля связи в

коллективном отклике и вдохновляет на изучение связанных резонаторов на микроволновых частотах, предлагая простой масштабируемый подход [7]. Резонанс зависит от размеров кольца, связь — от расстояния, оптимизируемого для фильтрации.

Предыдущие работы по кольцевым резонаторам подтвердили применимость в многополосных 5G/6G [8]. Резонансные техники подчеркивают баланс миниатюризации и производительности. Недавние исследования фокусируются на эволюции фильтров для динамичных сетей [9] и многополосных конфигурациях для 6G с акцентом на адаптивность.

В работе изучена архитектура фильтра на медных кольцевых резонаторах. Варьирование расстояния и количества проясняет механизмы связи, оптимизируя добротность и амплитуду. Анализ расширяет понимание взаимодействий и интеграцию в будущие системы. Феномен волны Зоммерфельда описывает распространение вдоль изогнутых структур. Поверхностные волны формируют локализованные моды с минимальными потерями, улучшая добротность и эффективность в резонаторах.

2. Материалы и методы

Настоящее исследование представляет собой всестороннюю экспериментальную основу, разработанную для изучения производительности микроволновых полосно-пропускающих фильтров, использующих взаимодействующие проводящие кольцевые резонаторы. Методология охватывает четыре основных компонента: изготовление резонаторов, модульная сборка и выбор межрезонаторного расстояния, экспериментальная установка и протокол измерений, а также анализ данных.

Резонаторы были тщательно изготовлены из меди высокой чистоты, чтобы обеспечить однородные электрические и механические свойства. Каждый резонатор был сформирован в виде круглой петли с внутренним диаметром 36 мм и толщиной стенки 1.75 мм, что привело к общей длине провода приблизительно 125 мм. Эта конкретная конфигурация была выбрана для достижения основной резонансной частоты около 2.4 ГГц, что соответствует стандартным частотам микроволновой связи. Геометрические параметры резонаторов были точно контролированы, чтобы обеспечить точную корреляцию между их размерами и результирующей частотной характеристикой, тем самым позволяя осуществлять точную настройку частоты.

Для систематического изучения влияния межрезонаторной связи на производительность фильтра была разработана модульная система сборки с использованием 3D-печатных пластиковых компонентов (рис.1). Были изготовлены специально разработанные рельсы (рис.1b) для обеспечения точного и повторяемого позиционирования резонаторов. Каждая рейка имела пазы шириной $l_1=1.75$ мм, соответствующей диаметру медной проволоки, и межпазовые расстояния $l_2=2.5$ мм. Такая конструкция позволяла контролируемо варьировать межрезонаторное расстояние, рассчитываемое по арифметической прогрессии: $Ln = l_2 + (n-1)d$, где $d = l_1 + l_2$.

Эта конфигурация давала конкретные межрезонаторные расстояния 2.5, 6.75, 11, 15.25 и 19.5 мм, что облегчало систематическое исследование эффектов

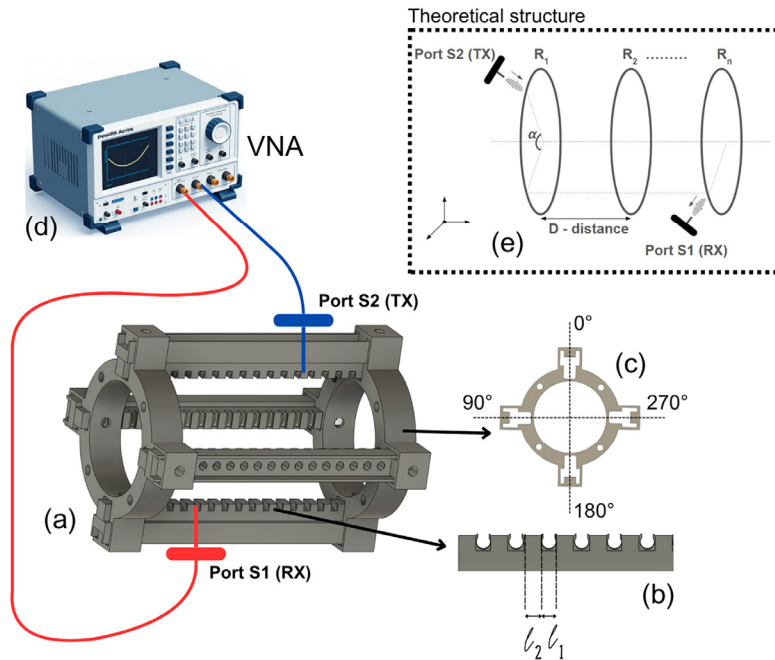


Рис.1. Общая экспериментальная схема: (a) полная собранная модель; (b) рельсы, используемые в модели, где l_1 — ширина паза (отверстия), l_2 — ширина разделительной секции между пазами; (c) крепление, используемое для закрепления рельсов и фиксации их угловых положений; (d) векторный анализатор цепей (VNA) с портами; (e) теоретическая структура системы, где R_x обозначает x -е кольцо, D — расстояние между соседними кольцами, α — угол, образуемый портами S1 и S2 относительно линии, соединяющей центры колец.

связи между резонаторами. Точность модульной сборки обеспечивала последовательное и воспроизводимое расстояние, что является критическим для анализа влияния межрезонаторных расстояний на характеристики фильтра.

Эксперимент проводился с использованием высокоточного векторного анализатора цепей Rohde & Schwarz ZNB20 (VNA) (рис.1d), в широком диапазоне частот. В каждой экспериментальной конфигурации один резонатор функционировал как передатчик (TX), подключенный к порту S2 VNA, а другой служил приемником (RX), подключенным к порту S1. Параметр передачи S21 измерялся в диапазоне частот от 1 до 12 ГГц для полного охвата характеристики фильтра. Теоретическая структура системы представлена на рис. 1e. Оценка приборной неопределённости: статическая точность частоты $\approx \pm 12$ кГц при 2.2 ГГц для 4-летнего прибора; системный динамический диапазон для ZNB20 ≥ 125 дБ, типично ~ 135 дБ в 0.1–9 ГГц; дрейф амплитуды < 0.01 дБ/°C.

В исследуемой конструкции доминируют радиационные потери: при отклонении межрезонаторного расстояния D от оптимального усиливается излучение и снижается добротность Q . Проводниковые потери (скин-эффект, шероховатость меди) и диэлектрические потери ($\tan \delta$ подложки/окружающей среды) дают дополнительный вклад, который возрастает с частотой.

Было проведено два различных набора экспериментов. 1) Переменное меж-

резонаторное расстояние. В конфигурации, состоящей из трех резонаторов. Расстояние между соседними кольцами систематически варьировалось с использованием дискретных значений, предоставляемых модульной сборкой. Были исследованы все возможные комбинации размещения TX и RX, с угловыми конфигурациями, установленными на 90° и 180° относительно линии, соединяющей центры резонаторов. Этот подход позволил провести детальный анализ того, как межрезонаторное расстояние влияет на характеристики передачи фильтра. 2) Переменное количество резонаторов. Во второй серии экспериментов межрезонаторное расстояние фиксировалось на 2.5 мм, в то время как общее количество резонаторов постепенно увеличивалось с трех до четырех, а затем до пяти. Эта методология была направлена на оценку влияния количества резонаторов на характеристики передачи и амплитуды резонансов, предоставляя представление о масштабируемости конструкции фильтра.

Для обеспечения ясности и воспроизводимости была принята систематическая маркировка для каждой измерительной конфигурации. Формат следующий: $N_R_i_R_j_ \alpha_ D$, где: N — общее количество колец в системе; R_i — индекс кольца, используемого в качестве приемника (RX); R_j — индекс кольца, используемого в качестве передатчика (TX); α — угол (в градусах) между передающим (S2) и принимающим (S1) портами относительно центра кольца; D — расстояние между соседними кольцами (в миллиметрах).

Например, обозначение 5_2_4_180_2.5 указывает на конфигурацию из пяти резонаторов, где второе кольцо является приемником, четвертое кольцо — передатчиком, угловое смещение 180° , а межрезонаторное расстояние 2.5 мм. Эта система маркировки способствовала организованному сбору и анализу данных в различных экспериментальных установках.

Сравнительные анализы проводились в различных конфигурациях для определения оптимального межрезонаторного расстояния и прояснения влияния количества резонаторов на производительность фильтра.

3. Результаты и их обсуждение

На начальном этапе исследования была рассмотрена система из трех резонаторов для оценки общего структурного поведения при систематическом изменении расстояния между кольцами. Резонаторы размещались с дискретными межкольцевыми расстояниями 2.5, 6.75, 11, 15.25 мм и 19.5 мм. Для каждой конфигурации возбуждение подавалось через порт S1 векторного анализатора цепей (VNA), обозначаемый как передающий порт (TX), в то время как принимающий порт (RX) (S1) регистрировал результирующий сигнал. Всесторонние измерения проводились для всех возможных комбинаций пар TX и RX колец с учетом угловых ориентаций 90° и 180° относительно оси, соединяющей центры колец. В общей сложности было получено 90 уникальных измерительных образцов, охватывающих все перестановки пар передатчик—приемник, межкольцевые расстояния и угловые конфигурации.

Распределения зарядов, показанные на рис.2, даны для однофазного отключения (мгновенного). Резонанс в кольце обусловлен формированием стоячих волн при выполнении условия $\beta L_{\text{eff}} \approx 2\pi m$ (где m — целое число, β — постоянная распространения в кольцевой линии, L_{eff} — эффективная длина пути по

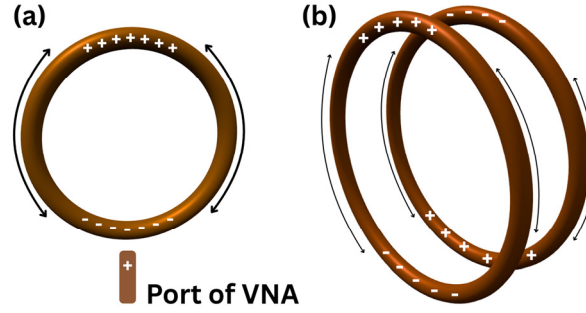


Рис.2. Показано мгновенное распределение (snapshot): при частотном обзоре VNA фаза возбуждения и направляемая длина волны λ_g меняются; знаки зарядов приведены для одного фазового среза. (a) Кольцевой резонатор при ~ 2.2 ГГц: стоящее распределение зарядов и направление токов. (b) Два кольца: связь через кулоновское взаимодействие.

периметру за один оборот). В диапазоне около 2.2 ± 0.2 ГГц выполняется $L_{\text{eff}} \approx \lambda_g$ (мода $m=1$), поэтому в кольце формируется распределение зарядов и токов. Перенос энергии вдоль проводящего кольца осуществляется поверхностной волной Зоммерфельда, локализованной у поверхности проводника; токи текут вдоль периметра. В этих условиях доминирует электрическая связь между кольцами. На рис.2а показано, что порт VNA, подведенный к сегменту кольца, создает локальный положительный потенциал/заряд. В ближайшем участке кольца индуцируется противоположный (отрицательный) заряд, а на диаметрально противоположной стороне — одноименный. Стрелками обозначены токи, поддерживающие стоячую волну. На рис.2б показаны два соседних кольца, где взаимное влияние реализуется через кулоновское взаимодействие зарядов: на сближенных участках накапливаются противоположные знаки, что эквивалентно взаимной емкости C_m . Взаимодействие ближайших колец удобно описывать теорией связанных мод: вводится коэффициент связи k , связанный с взаимной индуктивностью $M = k\sqrt{L_1 L_2}$. При слабой связи резонансы расщепляются $f_{\pm} \approx f_0\sqrt{1 \pm k}$. Экспериментально k убывает с увеличением межрезонаторного расстояния D , что адекватно аппроксимируется $k(D) \approx k_0 e^{(-D/\delta)}$ (где k_0 — связь при $D \rightarrow 0$, δ — характерная длина затухания) и объясняет наблюдаемые сдвиги частот и изменения амплитуд при варьировании D .

Передача энергии вдоль проводящего кольца поддерживается поверхностной волной (волной Зоммерфельда): поле сконцентрировано у поверхности проводника, фаза изменяется вдоль периметра, а кривизна и несоответствие оптимальному D приводят к излучательным потерям, которые в нашей конструкции являются преобладающими. Именно стоячее распределение зарядов в кольце делает магнитную составляющую связи слабой по сравнению с электрической.

Данные измерений показывают, что при угловом смещении между портами, равном 180° , система последовательно демонстрирует пять отчетливых резонансных полос, независимо от межрезонаторного расстояния. Эти резонансы наблюдаются примерно на частотах 2.2 (первая гармоника), 4.2 (вторая гармоника), 6.6 (третья гармоника), 8.6 (четвертая гармоника) и 11.2 ГГц (пятая гармоника), как показано на рис.3а. Напротив, в конфигурации с углом 90° система демонстрирует выраженную активность на четных гармониках, в частности

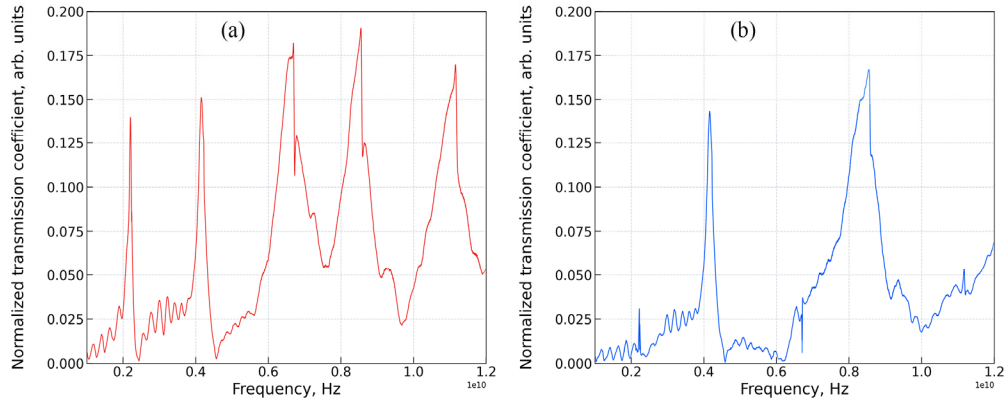


Рис.3. Зависимость нормированного коэффициента передачи от частоты для системы из трёх взаимодействующих проводящих кольцевых резонаторов (маркировка 3_1_3_90/180_2.5 мм): расстояние между соседними кольцами 2.5 мм, передающее — кольцо номер 3 (TX), принимающее — кольцо номер 1 (RX); (a) угловое смещение $\alpha = 180^\circ$, (b) угловое смещение $\alpha = 90^\circ$.

около 4.2 и 8.6 ГГц, как показано на рис.3b. Это явление указывает на формирование стоячих волн в структуре кольца, где повышенная активность соответствует выравниванию узлов или антиузлов с сегментами $\pi/4$ окружности кольца.

Из общего спектра передачи очевидно, что в диапазоне резонансных частот добротность (Q-factor) уменьшается с увеличением частоты. Это наблюдение подчеркивает тенденцию к расширению резонансных пиков и снижению их селективности на более высоких частотах.

Для представительной количественной оценки рассмотрим конфигурацию из трех колец, где возбуждение (TX) подается на третье кольцо, а принимаемый сигнал (RX) регистрируется с первого кольца. В этой конфигурации угловое расстояние между передающим и принимающим портами относительно оси, соединяющей центры колец, фиксировано на уровне 180° . Согласно принятой маркировки, эта конфигурация обозначается как: 3_1_3_180_x, где «x» указывает на одно из дискретных межкольцевых расстояний, доступных в экспериментальной модели (т.е. 2.5, 6.75, 11, 15.25 мм или 19.5 мм).

Поведение одиночного кольцевого резонатора можно аппроксимировать эквивалентной последовательной RLC-схемой с резонансной частотой $f_0 = 1/(2\pi\sqrt{LC})$ и добротностью $Q \approx \omega_0 L/R$. Связь между резонаторами с коэффициентом k вызывает расщепление частот f_+ , f_- и влияет на ширину полосы пропускания.

Наблюдаемое отклонение частоты от предсказанных резонансных значений можно в первую очередь отнести к сложному взаимодействию резонансных полей между соседними резонаторами. Когда резонаторы расположены близко друг к другу, их электромагнитные поля перекрываются, что приводит к взаимному возмущению, изменяющему эффективные условия резонанса. Это взаимодействие, регулируемое теорией связанных мод, приводит к расщеплению или сдвигу резонансных частот, поскольку суперпозиция полей создает гибридные моды, отличающиеся от мод изолированных резонаторов. В наших эксперимен-

тах степень отклонения частоты оказалась чувствительной как к пространственному расположению, так и к силе связи между резонаторами, что указывает на критическую роль межрезонаторного расстояния и выравнивания в определении общего отклика системы. Эти выводы подчеркивают важность учета взаимодействий полей при проектировании и оптимизации резонансных структур для высокопроизводительных приложений микроволновой фильтрации.

Рис.4 иллюстрирует характеристику передачи S21 для конфигурации из трех колец с межрезонаторным расстоянием 6.75 мм. Возбуждение подается на третье кольцо (TX), первое кольцо служит приемником (RX), порты ориентированы с угловым разделением 180°. Для количественной оценки производительности этой конфигурации добротность (Q-factor) определяется путем измерения ширины полосы (Δf) на уровнях -3 дБ вокруг резонансного пика. Для резонанса около 2.2 ГГц были получены следующие значения: $\Delta f = 0.011$, $f_{CF} = 2.2441$ ГГц и $Q_{6.75\text{mm}} = \frac{f_{CF}}{\Delta f} \approx 204$.

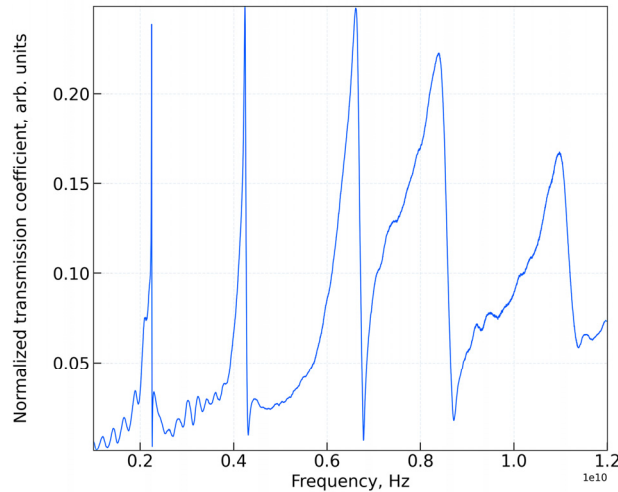


Рис.4. Зависимость нормированного коэффициента передачи от частоты для конфигурации системы из трёх взаимодействующих проводящих кольцевых резонаторов с межкольцевым расстоянием 6.75 мм (маркировка 3_1_3_180_6.75 мм). График иллюстрирует характеристику передачи S21, передающее — кольцо номер 3 (TX) и принимающее — кольцо номер 1 (RX).

Сводные значения добротности при резонансе ~ 2.2 ГГц приведены в табл. 1 для конфигурации 3_1_3_180_x и сопоставимых вариантов (3_1_3_90, 3_3_1_180, 3_3_1_90). Максимальная добротность стабильно достигается при межрезонаторном расстоянии $D = 6.75$ мм; при меньших и больших расстояниях Q снижается. Эта тенденция воспроизводится при изменении индексов TX/RX и для углов $180^\circ/90^\circ$, что указывает на оптимальность $D = 6.75$ мм для рассматриваемой структуры.

Для количественной оценки характеристик передачи на резонансе ~ 2.2 ГГц рассмотрим конфигурации 3_1_3 и 3_3_1 с угловым расположением портов 180° и 90° . Использовались реальные межрезонаторные расстояния 2.5, 6.75, 11, 15.25 и 19.5 мм. Добротность (Q-factor) рассчитывалась по ширине полосы на уровне

Табл.1. Добротность (Q) на резонансе ~2.2 ГГц для конфигураций 3_1_3 и 3_3_1 при 180° и 90°

Конфигурация	2.5 мм	6.75 мм	11 мм	15.25 мм	19.5 мм
3 1 3 180	39.96	204.01	169.76	101.55	59.24
3 1 3 90	126.19	341.35	256.14	146.01	113.12
3 3 1 180	38.44	204.01	169.76	101.55	55.97
3 3 1 90	112.12	255.89	256.14	146.15	78.39

–3 дБ вокруг пика $|S_{21}|$. В табл.1 приведены значения Q для этих четырех конфигураций.

В дополнение к анализу добротности были исследованы амплитуды резонансных пиков для дальнейшей оценки производительности системы. Для этой цели рассматривалась конфигурация 3_1_2_180_x, в которой сигнал передается со второго кольца (TX) и принимается на первом кольце (RX) с угловым смещением 180°. Пиковые амплитуды на пяти основных резонансных частотах были измерены и впоследствии нанесены на график в зависимости от межрезонаторного расстояния, как показано на рис.5.

Рис.5 иллюстрирует зависимость амплитуд резонансных пиков на пяти различных резонансных частотах от межрезонаторного расстояния. Анализ графика ясно показывает, что максимальные амплитуды передачи достигаются при межкольцевых расстояниях 6.75 и 11 мм. Когда эти наблюдения интегрируются с предыдущим анализом добротности (Q-factor), очевидно, что система демонстрирует оптимальную производительность при межрезонаторном расстоянии 6.75 мм. При этом расстоянии система не только обеспечивает высокую добротность — показатель острых и селективных резонансных пиков, — но и демонстрирует устойчивые амплитуды передачи, что устанавливает 6.75 мм как наиболее эффективный режим работы для исследованных конфигураций.

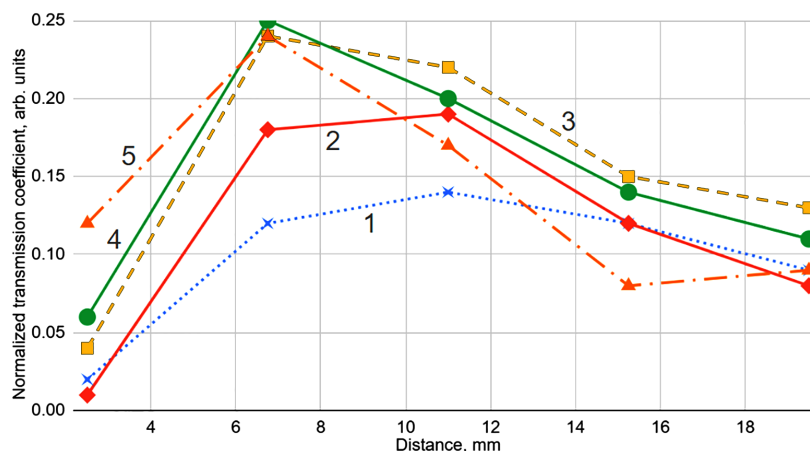


Рис.5. Зависимость амплитуд резонансных пиков (на пяти резонансных частотах) от расстояния между соседними кольцами в системе: 1 — диапазон ~2.2, 2 — диапазон ~4.2, 3 — диапазон ~6.6, 4 — диапазон ~8.6 и 5 — диапазон ~11.2 ГГц.

В последующем экспериментальном направлении исследование изучало поведение системы при увеличении числа резонаторных колец при фиксированном

межрезонаторном расстоянии 2.5 мм. В этом наборе экспериментов общее количество колец увеличивалось с трех до четырех, а затем до пяти. Из полного спектра исследованных конфигураций рассматривается представительная подгруппа, характеризующаяся маркировкой $x_3_2_180_2.5$. Здесь «х» обозначает общее количество колец в системе (т.е. 3, 4 или 5), «3» указывает на принимающее кольцо (RX), «2» соответствует передающему кольцу (TX), а угловое разделение между портами поддерживается на уровне 180° .

В этой экспериментальной установке изменялось общее количество колец при сохранении всех остальных параметров постоянными, что позволило исследовать влияние увеличения числа резонаторов на общую производительность передачи фильтра.

Графики передачи, представленные на рис.6, выявляют отчетливые тенденции в различных частотных режимах. В нижних резонансных частотных полосах конфигурация с пятью кольцами демонстрирует значительно более высокий коэффициент передачи по сравнению с системами из трех и четырех колец. Эта улучшенная производительность на низких частотах может быть объяснена увеличенной связью, обеспечиваемой дополнительным резонатором, который эффективно облегчает передачу энергии и приводит к более выраженной характеристике передачи.

Примерно на частоте 6.6 ГГц наблюдается конвергенция производительности: коэффициенты передачи для конфигураций с четырьмя и пятью кольцами становятся почти эквивалентными. Это явление предполагает, что на этой конкретной частоте дополнительный резонатор в системе с пятью кольцами не дает значительного преимущества перед конфигурацией с четырьмя кольцами с точки зрения эффективности связи или усиления резонанса.

После 6.6 ГГц поведение систем расходится. Конфигурация с четырьмя

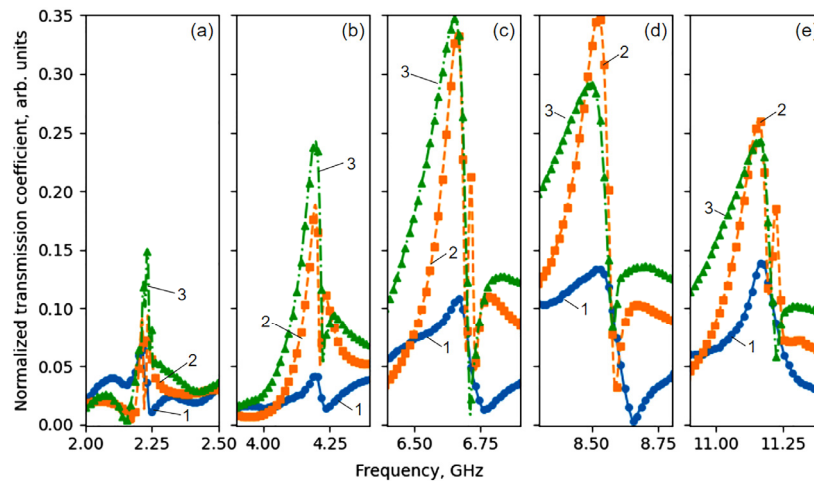


Рис.6. Зависимость нормированного коэффициента передачи от частоты для конфигураций системы сборки из трёх, четырёх и пяти взаимодействующих проводящих кольцевых резонаторов, где передающее кольцо (TX) — второе, а принимающее (RX) — третье; межрезонаторное расстояние 2.5 мм. Показаны участки в частотных диапазонах: (a) 2–2.5, (b) 3.9–4.4, (c) 6.4–6.9, (d) 8.3–8.8 и (e) 10.9–11.4 ГГц. Здесь 1 — система из 3 колец ($3_3_2_180_2.5$ мм); 2 — система из 4 колец ($4_3_2_180_2.5$ мм); 3 — система из 5 колец ($5_3_2_180_2.5$ мм).

кольцами превосходит систему с пятью кольцами, демонстрируя более высокие коэффициенты передачи в более высоких резонансных частотных полосах. Это изменение в производительности может указывать на дополнительные потери или паразитные эффекты, которые становятся более выраженными с увеличением сложности конфигурации с пятью кольцами. Вероятно, дополнительный резонатор в системе с пятью кольцами вносит дополнительные потери связи или эффекты расстройки на этих более высоких частотах, что отрицательно влияет на общую эффективность передачи.

Интересно, что конфигурация с тремя кольцами демонстрирует повышенный коэффициент передачи на более высоких резонансных частотах по сравнению с ее производительностью в нижнем частотном диапазоне. Это открытие подразумевает, что, хотя добавление дополнительных резонаторов может улучшить производительность в определенных частотных полосах, оно также может одновременно вызывать неблагоприятные эффекты связи на повышенных частотах. Такие явления, вероятно, возникают из-за сложного взаимодействия между резонаторами, при котором чрезмерная связь или несоосность электромагнитных полей приводит к увеличению вносимых потерь и ухудшению качества резонанса.

В итоге анализ характеристик передачи для различных конфигураций колец (как показано на рис.6) подчеркивает сложные компромиссы, присущие проектированию микроволновых фильтров на основе резонаторов. Экспериментальные результаты предполагают, что хотя увеличение числа резонаторов может улучшить производительность в определенных частотных полосах, оно также может вызывать дополнительные потери и осложнения в связях на других частотах. Такое нюансированное поведение подчеркивает необходимость тщательной оптимизации количества резонаторов для достижения сбалансированного и эффективного решения фильтрации, адаптированного к желаемому диапазону рабочих частот.

По сравнению с фильтрами на основе интегрированных волноводов в подложке (SIW), наша конструкция обеспечивает сопоставимые добротности при меньших габаритах и более простой реализации без многослойной подложки и решёток переходных отверстий. Микрополосковые фильтры технологически просты и тонки, но на высоких частотах более чувствительны к излучательным потерям и обычно уступают по многополосности. В представленных кольцевых резонаторах доминируют именно радиационные утечки, которые во многих конфигурациях превосходят проводниковые (джоулевы) потери; это определяет наблюдаемое снижение Q на верхних полосах. Фильтры на диэлектрических резонаторах демонстрируют максимально высокий Q и низкие вставочные потери, но, как правило, крупнее, дороже и менее удобны для интеграции в компактные многополосные фронтенды. Таким образом, предложенное решение занимает нишу компактных многополосных фильтров для сенсорных и IoT-приложений при умеренных потерях.

Масштабируемость на более высокие частоты. Хотя испытания проводились в диапазоне 1–12 ГГц, данная конструкция масштабируется на частоты 5G (например, 28 ГГц) и 6G (например, 100 ГГц) за счет пропорционального уменьшения размера кольца — уменьшение диаметра вдвое удваивает резонансные частоты, сохраняя многополосное поведение. Эта масштабируемость уменьшает необходимость в нескольких однополосных каналах, поскольку наш многополосный фильтр объединяет частотное покрытие, повышая эффективность для передовых систем беспроводной связи.

4. Заключение

В настоящем исследовании экспериментально изучено влияние межрезонаторного расстояния и количества резонаторов на производительность микроволновых полосно-пропускающих фильтров, использующих взаимодействующие проводящие кольцевые резонаторы. Результаты показывают, что межрезонаторное расстояние 6.75 мм оптимально балансирует сильную электромагнитную связь с минимальными паразитными потерями, что приводит к улучшенному качеству резонанса и амплитуде передачи. Кроме того, хотя увеличение числа резонаторов улучшает передачу на низких резонансных частотах, оно может вызывать сложные взаимодействия связи, которые отрицательно сказываются на более высоких частотах. Эти выводы способствуют разработке настраиваемых высокопроизводительных микроволновых фильтров для передовых систем беспроводной связи.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Z. Hou, C. Liu, B. Zhang, R. Song, Z. Wu, J. Zhang, D. He.** Electronics, **9**, 205 (2020).
2. **I. Stamatopoulos, I. Koutzoglou, D.I. Karatzidis, Z.D. Zaharis, P.I. Lazaridis, N.V. Kantartzis.** Sensors, **23**, 9825 (2023).
3. **G.L. Matthaei, L. Young, E.M.T. Jones.** Microwave Filters, Impedance-Matching Networks, and Coupling Structures. North Bergen, 1985.
4. **D.R. Smith, W.J. Padilla, D.C. Vier, S.C. Nemat-Nasser, S. Schultz.** Phys. Rev. Lett., **84**, 4184 (2000).
5. **W.-C. Chen, J.J. Mock, D.R. Smith, T. Akalin, W.J. Padilla.** Phys. Rev. X, **1**, 021016 (2011).
6. **B. Schurr, M. Hensen, L. Brenneis, P. Kessler, J. Qin, V. Lisinetskii, R. Thomale, T. Brixner, B. Hecht.** arXiv, 2504.02603 (2025).
7. **N.G. Margaryan.** Proceedings of the Yerevan State University, Physical and Mathematical Sciences, **58**, 66 (2024).
8. **R. Ding, W. Xuan, S. Dong, B. Zhang, F. Gao, G. Liu, Z. Zhang, H. Jin, J. Luo.** Nanomaterials, **12**, 3082 (2022).
9. **Y.I.A. Al-Yasir, N. Ojaroudi Parchin, R.A. Abd-Alhameed, A.M. Abdulkhaleq, J.M. Noras.** Electronics, **8**, 114 (2019).

ՄԻԿՐՈՍԿՈՒՊԱՆԱԿԱՆ ԱՆՑՄԱՆ ԶՏԻՉ ՓՈԽԱԶԴՈՂ ՀԱՂՈՐԴԻՉ
ՕՂԱԿԱԶԵԻ ՌԵԶՈՆԱՏՈՐՆԵՐԻ ՄԻՋՈՑՈՎ

Ն.Գ. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ, Գ.Ա. ՕՀԱՆՅԱՆ

Աշխատանքը ներկայացնում է փորձնական հետազոտություն՝ նոր միկրոհալային զտիչի ճարտարապետության վրա՝ հիմնված փոխազդող հաղորդիչ՝ օղակաձև ռեզոնատորների վրա: Օգտվելով պղնձե օղակների բնորոշ ռեզոնանսային վարքագծից՝ աշխատանքում առաջարկվող մոդելը ապահովում է մի քանի նեղ անցման շերտ 1–12 ԳՀց հաճախության տիրույթում: Փոփոխելով ինչպես ռեզոնատորների միջև գտնվող հեռավորությունը, այնպես էլ օղակների թվաքանակը, ուսումնասիրության ընթացքում հայտնաբերվեց օպտիմալ կոնֆիգուրացիան: Բարորակության գործակցը (Q) և փոխանցման ամպլիտուդը հասնում են առավելագույն արժեքի երբ օղակների միջօղակային հեռավորությունը կազմում է 6.75 մմ: Փորձնական արդյունքները ցուցադրում են տարբերակված ռեզոնանսներ՝ 2.2, 4.2, 6.6, 8.6 և 11.2 ± 0.2 ԳՀց-ում, որոնք համապատասխանում են հիմնական և ավելի բարձր կարգի հարմոնիկ ռեժիմներին: Ցուցադրված զտման մեխանիզմը՝ առանձնանալով կոմպակտ չափսով, կարգավորվող հաճախականական արձագանքով և ցածր ներդրման կորուստով, առաջարկում է պարզ լուծում ժամանակակից անլար հաղորդակցության համակարգերի համար: Այս արդյունքները ցույց են տալիս նշանակալի ներուժ հաջորդ սերնդի 5G և առաջացող 6G ցանցերի մեջ ինտեգրման նպատակով՝ տրամադրելով ծախսարդյունավետ այլընտրանք ավանդական զտիչային լուծումներին:

MICROWAVE BAND-PASS FILTERING USING INTERACTING
CONDUCTING RING RESONATORS

N. MARGARYAN, G. OHANYAN

This work presents an experimental investigation into a novel microwave band-pass filter architecture based on interacting conducting ring resonators. Leveraging the inherent resonant behavior of copper rings, the design achieves multiple narrow passbands within the 1–12 GHz frequency range. By systematically varying both the inter-resonator spacing and the number of rings, the study identifies an optimal configuration—particularly at an inter-ring distance of 6.75 mm—that maximizes the quality factor and transmission amplitude. Experimental results reveal distinct resonances at 2.2, 4.2, 6.6, 8.6, and 11.2 ± 0.2 GHz, corresponding to the fundamental and higher-order harmonic modes. The demonstrated filtering mechanism, characterized by compact size, tunable frequency response, and low insertion loss, offers a scalable solution for modern wireless communication systems. These findings indicate significant potential for integration into next generation 5G and emerging 6G networks, providing a cost-effective alternative to conventional filter designs.

ТЕСТИРОВАНИЕ ЖЕСТКОГО ЧЕТЫРЕХБЛОЧНОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ИНТЕРФЕРОМЕТРА ПРИ ЛАУЭВСКОЙ ГЕОМЕТРИИ ДИФРАКЦИИ

Т.О. ЭЙРАМДЖЯН*, Т.С. МНАЦАКАНЯН, Л.А. АРУТЮНЯН

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

*e-mail: tigeuro@ysu.am

(Поступила в редакцию 09 августа 2025 г.)

Предложен жесткий четырехблочный рентгеновский интерферометр при лауэвской геометрии дифракции. Дополнительный (по сравнению с трехблочным) блок интерферометра обеспечивает одновременное получение трех интерферограмм от разных частей интерферометра. Жесткость конструкции интерферометра обеспечивает отсутствие неконтролируемого предварительного муара (по крайней мере на центральной интерферограмме), тем самым повышая точность измерений.

1. Введение

Одним из основных методов отображения фазового контраста жесткого рентгеновского излучения является интерферометрический метод, основанный на трехблочном интерферометре при лауэвской геометрии дифракции (ЛЛЛ-интерферометр) [1, 2]. Исследуемый фазовый объект (обычно из легких элементов), для которого поглощение используемого излучения, в отличие от смещения фазы, пренебрежимо мало, размещается во втором межблочном пространстве интерферометра между зеркалом и анализатором на пути одного из интерферирующих пучков [3, 4] (рис.1). Фазовый сдвиг проходящего сквозь тестируемый

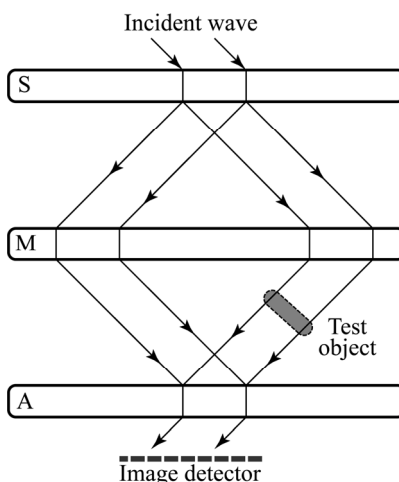


Рис.1. Схема отображения фазового контраста с помощью ЛЛЛ-интерферометра.

объект излучения регистрируется на пленке, помещенной за анализатором. Еще в 70-ых годах прошлого столетия таким методом были измерены показатели преломления различных веществ (полиметилметакрилата (оргстекло), кремния и алюминия) для характеристического излучения $\text{CuK}\alpha$ [5]. В этих измерениях тестируемый образец имел форму плоскопараллельной пластины или клина. Для неоднородных объектов или объектов сложной формы восстановление распределения фазы с помощью распределения на интерферограмме интенсивности проводится специальными алгоритмами [6, 7].

В представленной работе предложена новая модификация ЛЛЛ-интерферометра и проведено его тестирование.

2. Жесткий четырехблочный интерферометр

Предложенный жесткий вариант интерферометра, в отличие от стандартного трехблочного [1, 2] и четырехблочного [8, 9], помимо основания имеет также «потолок», жестко скрепляющий блоки интерферометра [10]. Схема четырехблочного жесткого рентгеновского интерферометра и ход лучей в нем представлены на рис.2. Интерферометр изготовлен из бездислокационного монокристалла кремния с отражающими плоскостями (220), перпендикулярными как к большим поверхностям блоков, так и к поверхности основания. Толщины отдельных блоков $t = 0.6$ мм, расстояния между соседними блоками 19.2 мм для первого и второго блоков и 9.6 мм для остальных. Общая длина интерферометра 40.8 мм, высота блоков 10.5 мм и ширина 35 мм. Геометрия интерферометра выбрана с учетом возможности функционирования в широком диапазоне длин волн излучений ($\text{CrK}\alpha$, $\text{FeK}\alpha$, $\text{CoK}\alpha$, $\text{NiK}\alpha$ и $\text{CuK}\alpha$), для которых выполняется условие аномального слабого прохождения $\mu t \gg 1$, где μ – коэффициент линейного поглощения рентгеновского излучения. В случае рассматриваемого интерферометра для излучения $\text{CuK}\alpha$ значение μt равно 8.6.

Исходя из геометрии интерферометра и хода лучей в нем, его можно назвать мультиинтерферометром, поскольку он представляет комбинацию трех интерферометров – ABICA, BDHEB и CFJGC, что позволяет увеличивать размер тестируемых объектов. Другое преимущество такого интерферометра, по сравнению с

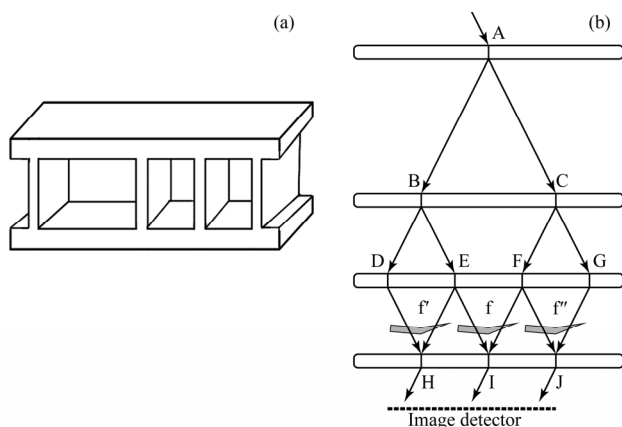


Рис.2. (а) Схема жесткого четырехблочного интерферометра, (б) ход лучей в нем (f , f' и f'' – фазовые объекты).

трехблочным, заключается в том, что объект можно исследовать с помощью трех различных интерферограмм одновременно.

Рассмотрим некоторые отличия рассматриваемого жесткого четырехблочного интерферометра при использовании излучения $\text{CuK}\alpha$ от представленного ранее жесткого трехблочного [10] для излучения $\text{MoK}\alpha$.

Толщины блоков четырехблочного интерферометра в 3.3 раза меньше толщин трехблочного, в результате чего жесткие соединения блоков интерферометра с основанием и потолком по краям ослаблены. Вследствие этого на краях блоков возникают механические напряжения, приводящие к появлению слабых муаровых линии на боковых интерферограммах Н и J в отличие от центральной интерферограммы I (обозначения интерферограмм Н, I, и J представлены на рис.2b).

Возможность получения сразу трех интерферограмм на четырехблочном интерферометре позволяет без сканирования освещать почти весь анализатор. Сканирование – результат механического синхронно-поступательного движения, поэтому независимо от точности сканирования имеет место потеря разрешающей способности интерферометра, что отражается на точности измерений.

3. Тестирование интерферометра

Тестирование интерферометра проведено с использованием лабораторной рентгеновской трубки, размещенной на расстоянии 47.5 см от интерферометра, с характеристическим излучением $\text{CuK}\alpha$ и размером фокуса трубки 400 мкм. Ширина входной щели перед входной поверхностью первого блока интерферометра равна 300 мкм.

Для исследования центральной интерферограммы I на пути одного из интерферирующих пучков, перед анализатором был установлен клин из органического стекла с преломляющим углом 5.3° . Клин соединен с плоскопараллельной пластиной и наклонен на угол θ , где θ – угол Брэгга (объект f на рис.2b). Один из интерферирующих пучков проходит через клин, а другой – через плоскопараллельную пластину. Лучи налагаются на входе анализатора, в результате чего на фотопленке за анализатором регистрируется интерференционная картина. На рис.3 представлена центральная интерферограмма: (a) при отсутствии и (b) при

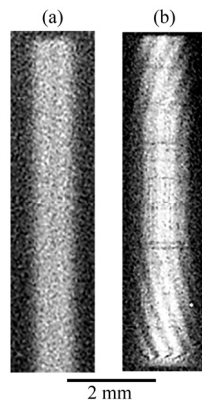


Рис.3. Центральная интерферограмма I (a) при отсутствии и (b) при наличии фазового объекта f.

наличии указанного фазового объекта. Как видно из рисунка, наличие фазового объекта приводит к образованию почти параллельных интерференционных полос с определенным периодом, что свидетельствует об отсутствии деформаций в срединных частях блоков интерферометра, принимающих участие в образовании центральной интерферограммы. Из интерферограммы с клинообразным фазовым объектом можно определить показатель преломления рентгеновских лучей с гораздо большей точностью, чем это было сделано ранее в работе [5], в которой показатель преломления определялся из изменений периода муара при отсутствии и наличии клина путем предварительной фиксации соответствующих координат на рентгенограмме, что, в свою очередь, приводило к определенным погрешностям. При использовании жесткого четырехблочного интерферометра проводится только одно измерение, без необходимости указанной фиксации.

Образование вышеуказанных параллельных интерференционных полос показано на рис.4, где представлен численно моделированный срез центральной интерферограммы плоскостью рассеивания при наличии фазового объекта f (рис.2b). Расчеты проведены численным интегрированием уравнений Такаги [11], методом CSA [12, 13]. В расчетах учтена ограниченная пространственная когерентность и немонохроматичность исходного рентгеновского излучения.

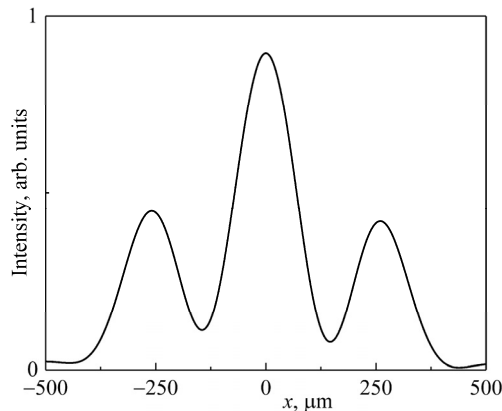


Рис.4. Численно моделированный срез центральной интерферограммы I плоскостью рассеивания. Ось x направлена вдоль линии пересечения плоскости интерферограммы с плоскостью рассеивания.

Сравнение экспериментальной интерферограммы (рис.3b) с результатами численного моделирования показывает: (i) при выбранной ширине входной щели в обоих случаях на интерферограмме наблюдаются три интерференционные полосы; (ii) период интерференционных полос в первом случае составляет 310, а во втором — 260 мкм. По мнению авторов, такое совпадение можно считать удовлетворительным, учитывая значительную погрешность определения периода полос по интерферограмме с тремя полосами, а также точность изготовления клина с настолько малым углом.

На рис.5а представлены боковые интерферограммы (интерферограммы Н и J на рис.2b) при отсутствии фазовых объектов. На них видны полосы, предположительно являющиеся муаром, образованным от вышеупомянутых напряжений на краях третьего блока (области D и G на рис.2b). Для подтверждения этого

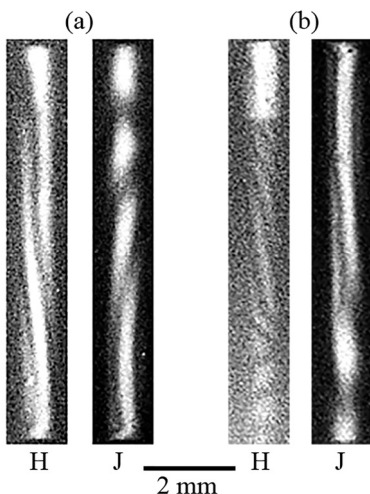


Рис.5. Боковые интерферограммы H и J (a) при отсутствии и (b) при наличии фазовых объектов f' и f'' (рис.2b).

предположения аналогичные интерферограммы были получены при наличии фазовых объектов f' и f'' . Как видно из полученных интерферограмм (рис.5b), наличие фазовых объектов приводит к перераспределению интенсивности в зарегистрированных интерферограммах, что свидетельствует в пользу предположения о наличии напряжений на боковых краях интерферометра.

4. Заключение

Исследован жесткий четырехблочный рентгеновский интерферометр при лауэвской геометрии дифракции с использованием характеристического излучения $\text{CuK}\alpha$.

Наличие дополнительного четвертого блока в интерферометре позволяет на выходе интерферометра получить три независимых интерферограммы вместо одной в случае трёхблочного интерферометра. Это позволяет освещать большую часть анализатора без использования схемы со сканированием, что повышает точность измерений.

В отличие от обычного интерферометра, жесткий интерферометр имеет не только основание, но и «потолок». Вследствие этого такой интерферометр обычно не приводит к образованию неконтролируемого муара. Однако в данном интерферометре из-за малой толщины блоков возникают механические напряжения на краях блоков, что приводит к слабому муару на боковых интерферограммах в отличие от центральной.

ЛИТЕРАТУРА

1. U. Bonse, M. Hart. Applied Physics Letters, **6**(8), 155 (1965).
2. U. Bonse, M. Hart. Zeitschrift für Physik, **188**, 154 (1965).
3. A. Momose. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A, **352**, 622 (1995).
4. A. Momose. Optics Express, **11**, 2303, (2003).

5. **Փ. Էյրամджյան, Դ. Էյրամджյան, Ս. Безирганян.** Изв. АН Арм. ССР, Физика, **9**, 477 (1974).
6. **M. Takeda, I. Hideki, S. Kobayashi.** J. Opt. Soc. Am., **72**, 156 (1982).
7. **J. Bruning, D. Herriott, J. Gallagher, D. Rosenfeld, A. White, D. Brangaccio.** Applied optics, **13**, 2693 (1974).
8. **Փ. Էյրամджյան, Կ. Դруни, Ս. Безирганян.** Изв. АН Арм. ССР, Физика, **8**, 193 (1973).
9. **P. Besirganyan, F. Eiramshyan, K. Truni.** physica status solidi (a), **20**, 611 (1973).
10. **T. Eyrarmjyan, M. Mesropyan, T. Mnatsakanyan, M. Balyan.** Acta Cryst. A, **76**, 390 (2020).
11. **S. Takagi.** J. Phys. Soc. Japan, **26**, 1239 (1969).
12. **Y. Epelboin.** Materials Science and Engineering, **73**, 1 (1985).
13. **Y. Epelboin, A. Soyer.** Acta Cryst. A, **41**, 67 (1985).

**ԴԻՖՐԱԿՑԻԱՅԻ ԼԱՈՒԵԻ ԵՐԿՐԱԶԱՓՈՒԹՅԱՄԲ ՔԱՌԱԲԼՈՎ ԿՈՇՏ
ՌԵՆՏԳԵՆՅԱՆ ԻՆՏԵՐՖԵՐԱԶԱՓԻ ԹԵՍՏԱՎՈՐՈՒՄ**

S.Ն. ԷՅՐԱՄԺՅԱՆ, Թ.Ս. ՄՆԱՏԱԿԱՆՅԱՆ, Լ.Ա. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Առաջարկված է դիֆրակցիայի Լաուեի երկրաչափությամբ կոշտ քառաբլոկ ռենտգենյան ինտերֆերաչափ: Լայն տարածում ստացած եռաբլոկ ինտերֆերաչափի համեմատությամբ չորրորդ՝ լրացուցիչ բլոկի առկայությունը հնարավորություն է ստեղծում միաժամանակ ստանալու երեք ինտերֆերագրեր ինտերֆերաչափի տարբեր մասերից: Ինտերֆերաչափի կոշտ կառուցվածքը կենտրոնական ինտերֆերագրում ապահովում է չվերահսկվող նախնական մուարի բացակայությունը, որը մեծացնում է սարքի ճշգրտությունը:

**TESTING OF “HARD” FOUR-BLOCK X-RAY INTERFEROMETER
WITH LAUE GEOMETRY OF DIFFRACTION**

T.H. EYRAMJYAN, T.S. MNATSAKANYAN, L.A. HAROUTUNYAN

A “hard” four-block Laue-case X-ray interferometer is proposed. The additional block, compared to the three-block design, enables simultaneous generation of three interferograms from different parts of the interferometer. The rigidity of the interferometer structure ensures the absence of uncontrolled preliminary moiré (at least in the central interferogram), thereby improving measurement accuracy.