

ISSN 0367-6765

Том 87, Номер 12

Декабрь 2023



ИЗВЕСТИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ



www.sciencejournals.ru

В журнале "Известия Российской академии наук. Серия физическая" публикуются полнотекстовые статьи, подготовленные по материалам лучших докладов, рекомендованных программными комитетами научных конференций, симпозиумов и совещаний, созываемых Российской академией наук.



СОДЕРЖАНИЕ

Том 87, номер 12, 2023

Нанооптика, фотоника и когерентная спектроскопия

Оптотермические ловушки на основе секторных дифракционных оптических элементов <i>С. П. Котова, Н. Н. Лосевский, А. М. Майорова, С. А. Самагин</i>	1682
Исследование распространения в свободном пространстве три-Эйри пучков <i>Д. В. Прокопова, Е. Г. Абрамочкин</i>	1688
Волноведущие структуры и фотонные разветвители, созданные методом прямого (3 + 1)D лазерного письма <i>Д. А. Колымагин, Д. А. Чубич, Д. А. Щербаков, Р. М. Паттия, А. В. Гриценко, А. В. Писаренко, И. В. Душкин, А. Г. Витухновский</i>	1695
Оптические солитоны в двух связанных волноводах в плоском квадратично-нелинейном кристалле <i>А. А. Калинович, И. Г. Захарова</i>	1701
Отражательные свойства активных слоистых сред в условиях генерации второй оптической гармоники <i>И. Г. Захарова, Т. М. Лысак, А. А. Калинович, Д. А. Чайковский</i>	1707
Малопериодные двухчастотные пространственно-временные солитоны в отсутствие дисперсии групповой скорости у одной из компонент <i>К. В. Кошкин, С. В. Сазонов, М. В. Комиссарова, А. А. Калинович</i>	1713
Влияние кристаллизации раствора комплекса тербия(III) с тетра-1,3-дикетон каликс[4]ареном на параметры эмиссии ионов Tb ³⁺ <i>Д. В. Лапаев, В. Г. Никифоров, С. Н. Судакова, С. Н. Подъячев</i>	1719
Гидротермальный синтез апконверсионных наночастиц NaYF ₄ :Yb,Er и модификация их поверхности для использования в роли биосенсоров <i>Е. О. Митюшкин, Д. К. Жарков, А. В. Леонтьев, Л. А. Нуртдинова, А. Г. Шмелев, В. Г. Никифоров</i>	1724
Измерение температуры на основе композита наноразмерных люминофоров [Ru(dipy) ₃] ²⁺ @SiO ₂ и NaYF ₄ :Eu,Gd <i>Л. А. Нуртдинова, А. В. Леонтьев, Д. К. Жарков, А. Г. Шмелев, Р. Р. Заиров, А. С. Мерещенко, С. В. Федоренко, А. Р. Мустафина, В. Г. Никифоров</i>	1730
Зависимость температурной чувствительности от формы апконверсионных люминофоров NaYF ₄ :Yb,Er <i>Д. К. Жарков, О. Е. Митюшкин, А. В. Леонтьев, Л. А. Нуртдинова, А. Г. Шмелев, Н. М. Лядов, А. В. Пашкевич, А. П. Сайко, О. Х. Хасанов, В. Г. Никифоров</i>	1735
Анизотропия люминесценции апконверсионных наночастиц NaYbF ₄ :Er в большом ансамбле и одиночных частицах <i>А. Г. Шмелев, Е. О. Митюшкин, Л. А. Нуртдинова, А. В. Леонтьев, Д. Н. Петров, Д. К. Жарков, В. Г. Никифоров</i>	1744
Предельно короткие оптические импульсы в углеродных нанотрубках со случайным наклоном <i>Н. Н. Конобеева, М. Б. Белоненко</i>	1749
Плотность тока в нелинейной среде углеродных нанотрубок под действием бездифракционных лазерных импульсов <i>Ю. В. Двужилова, И. С. Двужилов, Н. Н. Конобеева, М. Б. Белоненко</i>	1754
Влияние углеродных нанотрубок на образование ударных электромагнитных волн <i>С. В. Белибихин, Н. Н. Конобеева, М. Б. Белоненко</i>	1759

Моделирование динамики лазерных пучков в массиве углеродных нанотрубок с использованием гидродинамического подхода <i>Н. Н. Конобеева, Р. Р. Трофимов, М. Б. Белоненко</i>	1763
Электронный парамагнитный резонанс примесных димеров $[\text{Cu}^{3+}-\text{Cu}^{2+}](\text{C}_{2v})$ в ионном кристалле $\text{BaF}_2:\text{Cu}$ <i>Р. Б. Зарипов, В. А. Уланов, Р. И. Калимуллин</i>	1767
Нерезонансное поглощение мощности электромагнитной волны X-диапазона в узкозонном полупроводнике PbS при температурах 2.6–8 К в диапазоне магнитных полей 0–100 мТл <i>В. А. Уланов, Р. Р. Зайнуллин, А. М. Синицин, А. А. Потапов, В. А. Шустов</i>	1773
Изменение кинетических характеристик свободных носителей заряда в узкозонном полупроводнике $\text{Pb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Te}$ под влиянием процессов электронного парамагнитного резонанса ионов Gd^{3+} <i>В. А. Уланов, Р. Р. Зайнуллин, И. В. Яцык, И. И. Фазлижанов</i>	1781
Управление оптическим нагревом кремниевого зонда с помощью ближнеполевого транспорта энергии локализованными поверхностными плазмонами <i>Э. А. Избасарова, А. Р. Газизов, С. С. Харинцев</i>	1788
Оптимизация работы генератора случайных чисел на основе InGaAs p-i-n фотодиода в гомодинной схеме с применением дискретного вейвлет-анализа <i>М. Э. Сибгатуллин, Л. Р. Гилязов, Д. А. Мавков, Н. М. Арсланов</i>	1796
Распределение свободного объема в смеси поливинилхлорида и поливинилбутираля по данным метода ИК-фурье-спектроскопии <i>Д. И. Камалова, А. Д. Захарова</i>	1802
Возможности гигантского комбинационного рассеяния для мультикомпонентной идентификации пигментов в сложной органической смеси <i>Е. А. Олейник, Е. П. Кожина, С. А. Бедин, А. В. Наумов</i>	1806
Исследование геометрии и физических характеристик FeNi нанопроволок, используемых в магнитных жидкостях <i>Ю. А. Филиппова, А. В. Папугаева, Д. В. Панов, Е. П. Кожина, И. В. Разумовская, С. А. Бедин</i>	1813
Свойства титановых фольг после облучения электронным пучком с дозами до 1 ГГр <i>П. Б. Сергеев, Н. П. Ковалец, Е. П. Кожина, С. А. Бедин</i>	1819
Контроль текущего рабочего состояния и прогнозирование остаточного ресурса высоковольтных изоляторов <i>В. А. Голенищев-Кутузов, А. В. Голенищев-Кутузов, А. В. Семенников, Р. И. Калимуллин, Д. А. Иванов</i>	1823
Оптико-модельный анализ упругого рассеяния протона на ядре ^7Li с учетом резонансного вклада <i>Л. Н. Генералов, В. А. Жеребцов, С. М. Селянкина</i>	1828

Contents

Vol. 87, No. 12, 2023

Nano-optics, Photonics, and Coherent Spectroscopy

Optothermal traps based on sector diffraction optical elements <i>S. P. Kotova, N. N. Losevsky, A. M. Mayorova, S. A. Samagin</i>	1682
Three-Airy beams propagated in free space <i>D. V. Prokopova, E. G. Abramochkin</i>	1688
Waveguide structures and photon splitters fabricated by direct (3+1)D laser writing <i>D. A. Kolymagin, D. A. Chubich, D. A. Shcherbakov, R. M. Pattia, A. V. Gritsienko, A. V. Pisarenko, I. V. Dushkin, A. G. Vitukhnovskiy</i>	1695
Optical solitons in two coupled waveguides in a planar quadratically nonlinear crystal <i>A. A. Kalinovich, I. G. Zakharova</i>	1701
Reflective properties of active layered media at second optical harmonic generation <i>I. G. Zakharova, T. M. Lysak, A. A. Kalinovich, D. A. Chaykovskii</i>	1707
Few-cycle two-frequency spatiotemporal solitons in the absence of group velocity dispersion at one of the components <i>K. V. Koshkin, S. V. Sazonov, M. V. Komissarova, A. A. Kalinovich</i>	1713
The effect of crystallization on the Tb^{3+} emission parameters in a solution of a terbium(III) complex with tetra-1,3-diketone calix[4]arene <i>D. V. Lapaev, V. G. Nikiforov, S. N. Sudakova, S. N. Podyachev</i>	1719
Hydrothermal synthesis of upconversion nanoparticles $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ and their functionalization for use as biosensors <i>E. O. Mityushkin, D. K. Zharkov, A. V. Leontyev, L. A. Nurtdinova, A. G. Shmelev, V. G. Nikiforov</i>	1724
Temperature measurements based on a composite of nanosized phosphors $[\text{Ru}(\text{dipy})_3]^{2+}@\text{SiO}_2$ and $\text{NaYF}_4:\text{Eu,Gd}$ <i>L. A. Nurtdinova, A. V. Leontyev, D. K. Zharkov, A. G. Shmelev, R. R. Zairov, A. S. Mereshchenko, S. V. Fedorenko, A. R. Mustafina, V. G. Nikiforov</i>	1730
Dependence of temperature sensitivity on the shape of upconversion phosphors $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ <i>D. K. Zharkov, E. O. Mityushkin, A. V. Leontiev, L. A. Nurtdinova, A. G. Shmelev, N. M. Lyadov, A. V. Pashkevich, A. P. Saiko, O. K. Khasanov, V. G. Nikiforov</i>	1735
$\text{NaYbF}_4:\text{Er}$ luminescence anisotropy in a large ensemble and single nanoparticles <i>A. G. Shmelev, E. O. Mityushkin, L. A. Nurtdinova, A. V. Leontyev, D. N. Petrov, D. K. Zharkov, V. G. Nikiforov</i>	1744
Propagation of extremely short optical pulses in carbon nanotubes with a random tilt <i>N. N. Konobeeva, M. B. Belonenko</i>	1749
Current density in a nonlinear medium of carbon nanotubes under the action of diffraction free laser pulses <i>Yu. V. Dvuzhilova, I. S. Dvuzhilov, N. N. Konobeeva, M. B. Belonenko</i>	1754
Influence of carbon nanotubes on the formation of shock electromagnetic waves <i>S. V. Belibikhin, N. N. Konobeeva, M. B. Belonenko</i>	1759
Simulation of the dynamics of laser beams in an array of carbon nanotubes using the hydrodynamic approach <i>N. N. Konobeeva, R. R. Trofimov, M. B. Belonenko</i>	1763

Electron paramagnetic resonance impurity dimers $[\text{Cu}^{3+}-\text{Cu}^{2+}](\text{C}_{2v})$ in $\text{BaF}_2:\text{Cu}$ ionic crystal <i>R. B. Zaripov, V. A. Ulanov, R. I. Kalimullin</i>	1767
Non-resonant absorption of the X-band electromagnetic wave power in a narrow-gap PbS semiconductor at temperatures of 2.6–8 K in the range of magnetic fields 0–100 mT <i>V. A. Ulanov, R. R. Zainullin, A. M. Sinitsyn, A. A. Potapov, V. A. Shustov</i>	1773
Changes in the kinetic characteristics of free charge carriers in a narrow-gap semiconductor $\text{Pb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Te}$ under the influence of electron paramagnetic resonance processes of Gd^{3+} ions <i>V. A. Ulanov, R. R. Zainullin, I. V. Yatsyk, I. I. Fazlizhanov</i>	1781
Control of optical heating of a silicon probe using near-field energy transport by localized surface plasmons <i>E. A. Izbasarova, A. R. Gazizov, S. S. Kharintsev</i>	1788
Optimization of the random number generator based on InGaAs pi-n photodiode in a homodyne scheme using discrete wavelet analysis <i>M. E. Sibgatullin, L. R. Gilyazov, D. A. Mavkov, N. M. Arslanov</i>	1796
Study of the free volume distribution in the blend of polyvinyl chloride and polyvinyl butyral using FTIR spectroscopy <i>D. I. Kamalova, A. D. Zakharova</i>	1802
Raman spectroscopy for the identification of pigments in works of art <i>E. A. Oleinik, E. P. Kozhina, S. A. Bedin, A. V. Naumov</i>	1806
Study of the geometry and physical characteristics of FeNi nanowires used in ferrofluids <i>Yu. A. Filippova, A. V. Papugaeva, D. V. Panov, E. P. Kozhina, I. V. Razumovskaya, S. A. Bedin</i>	1813
The effects of e-beam irradiation with doses up to 1 GGy on the properties of titanium foil <i>P. B. Sergeev, N. P. Kovalets, E. P. Kozhina, S. A. Bedin</i>	1819
Monitoring of the current operating condition and forecasting of the residual life of high-voltage insulators <i>V. A. Golenishchev-Kutuzov, A. V. Golenishchev-Kutuzov, A. V. Semennikov, R. I. Kalimullin, D. A. Ivanov</i>	1823
Optical model analysis of proton elastic scattering on ^7Li nucleus with resonant part <i>L. N. Generalov, V. A. Zherebtsov, S. M. Selyankina</i>	1828

Нанооптика, фотоника и когерентная спектроскопия

Редакторы тематического выпуска

чл.-корр. РАН **А. В. Наумов**

чл.-корр. РАН **А. А. Калачев**

УДК 535.15:53.06

ОПТОТЕРМИЧЕСКИЕ ЛОВУШКИ НА ОСНОВЕ СЕКТОРНЫХ ДИФРАКЦИОННЫХ ОПТИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

© 2023 г. С. П. Котова¹, *, Н. Н. Лосевский¹, А. М. Майорова¹, С. А. Самагин¹

¹Самарский филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физического института имени П.Н. Лебедева Российской академии наук, Самара, Россия

*E-mail: kotova@fian.smr.ru

Поступила в редакцию 24.07.2023 г.

После доработки 14.08.2023 г.

Принята к публикации 28.08.2023 г.

Представлен способ реализации секторных дифракционных оптических элементов, формируемых из фазовых распределений простых оптических элементов. Продемонстрированы захват и вращение микрочастиц латекса диаметром 3–4 мкм в оптотермических ловушках с использованием сформированных элементов.

DOI: 10.31857/S0367676523702903, EDN: QPOKHC

ВВЕДЕНИЕ

Предложенные А. Эшкиным [1, 2] однопучковые оптические ловушки, известные также как лазерные пинцеты, сегодня находят свое применение в биологических, химических, медицинских и биофизических исследованиях, в областях микромеханики и охлаждения атомов [3–5]. При этом по-прежнему широко проводятся исследования, направленные на изучение новых типов структурированных световых полей [6–8] и расширение функциональных возможностей оптических пинцетов за счет их применения. Особое место занимает оптическое манипулирование ансамблем частиц. Несмотря на то, что такая возможность давно успешно реализована с помощью голографических пинцетов [9, 10], актуальной остается задача манипулирования микронными и субмикронными объектами (ансамблем частиц) с использованием одного светового пучка с возможностью контроля количества захватываемых объектов, их точным позиционированием и управлением скоростью их вращения. В работах [11–16] для манипуляций парой объектов используются весьма разнообразные пучки: циркулярно-поляризованные пучки Эйри [11], оптические вихри типа “ласточкин хвост” [13], лепестковые световые поля [14, 16], включая двухлепестковые световые пучки на основе спиральных пучков [16]. В работе [17] продемонстрировано формирование фазовых голограмм методом суперпозиции модуляций для получения набора вихревых ловушек. Показана возможность независимого управления положением ловушек и их топологическим зарядом. Однако метод характеризуется невысокой дифракционной эффективностью (не более 30%).

Для захвата большего количества микрообъектов можно использовать кольцевые оптические ловушки, формируемые с помощью пучков Бесселя высоких порядков, мод Лагера–Гаусса, пучков Эйри, а также ловушки в виде произвольных световых контуров [18–20]. В этом случае трудно регулировать количество захватываемых частиц, управлять положением частиц (а именно позиционировать их на определенном расстоянии друг от друга), “выключать” вращение частиц в вихревых световых ловушках. Для решения этих проблем З. Ву и соавторы [18] для захвата нескольких объектов предлагают использовать осесимметричные вихревые пучки (rotationally-symmetric power-exponent-phase vortex beam (RSPEPVB)) с фазовой структурой следующего вида: $\exp\{i2\pi[\text{rem}(l\varphi, 2\pi)/2\pi]^n\}$, где φ – полярный угол, $\text{rem}(l\varphi, 2\pi)$ – функция остатка от деления. Фаза RSPEPVB определяется топологическим зарядом l и порядком показателей степени n . Такие пучки позволили авторам обеспечить многочастичный захват, причем число захватываемых частиц строго контролируется и равно топологическому заряду пучка. Следует отметить многоступенчатость и наличие нескольких элементов в оптической схеме, формирующей данные пучки.

В настоящей статье мы предлагаем способ формирования ловушек для захвата и управления ансамблем микрообъектов за счет использования многосекторных дифракционных оптических элементов (ДОЭ). Метод позволил реализовать оптотермические ловушки в виде расположенных определенным образом точек либо отрезков. Подход отличается простотой реализации и достаточно высокой дифракционной эффективностью.

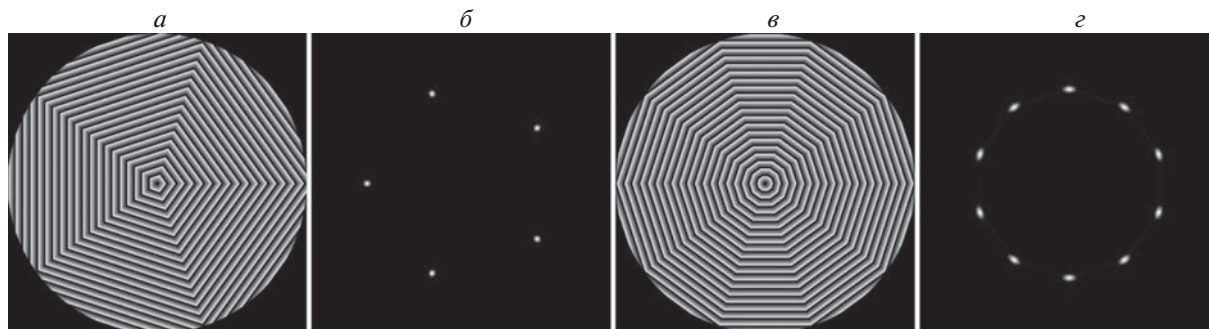


Рис. 1. Секторные ДОЭ для формирования 5- (*а, б*) и 10-точечных (*в, г*) ловушек: фазовые распределения (*а, в*) и соответствующие им рассчитанные распределения интенсивности (*б, г*).

ФОРМИРОВАНИЕ МНОГОСЕКТОРНЫХ ДИФРАКЦИОННЫХ ОПТИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Для захвата и манипулирования ансамблем микрочастиц создавались распределения в виде заданного количества точечных световых пятен, расположенных в вершинах правильного многоугольника, а также распределения в виде набора отрезков, выходящих из центра, либо образующих правильные многоугольники. Фазовая функция дифракционного оптического элемента для этих целей формируется путем деления площади многоэлементного матричного модулятора на отдельные участки. Это известный способ формирования массива отдельных ловушек. Например, в [22] мы демонстрировали возможность формирования этим методом от 8 до 32 независимых ловушек в виде точек, окружностей, отрезков и других распределений с индивидуально регулируемыми пространственными характеристиками. В настоящей статье мы реализуем не независимые ловушки различных форм, а определенные конфигурации точечных ловушек либо ловушек в виде отрезков. Для этого более удобной является секторная структура ДОЭ. Такая структура выгоднее матричной и с точки зрения энергетической эффективности. Это связано с тем, что, как правило, в лазерных пинцетах для формирования оптических ловушек в качестве освещающего пучка используется излучение с Гауссовым распределением интенсивности. Поэтому при формировании ДОЭ логично предположить, что пучок имеет осесимметричное распределение интенсивности с круглой апертурой, и соответственно использовать секторную структуру ДОЭ.

Многоэлементный ДОЭ секторного типа представляет собой фазовый элемент, состоящий из набора областей в виде секторов круга, в каждом из которых задано свое распределение фазовой задержки, соответствующее простому оптическому элементу.

Например, для формирования распределения интенсивности в виде набора пятен (и соответственно набора точечных оптических ловушек

при реализации оптического пинцета) равной мощности нужно разделить область апертуры элемента на требуемое число равных секторов (количество секторов равно количеству точечных ловушек) и в каждом из них задать распределение фазовой задержки призмы (клина) (рис. 1). Направление и величина наклона волнового фронта пучка, сформированного в каждой области, будет определять положение пятна в плоскости наблюдения. Были реализованы случаи 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 и 15 равноотстоящих ловушек, расположенных по кольцу. На рис. 1 в качестве примера представлены случаи формирования 5- и 10-точечных ловушек: фазовые распределения (*а, в*) и соответствующие им рассчитанные в фокальной плоскости распределения интенсивности (*б, г*) соответственно. При расчетах здесь и в дальнейшем предполагалось, что падающий на фазовый элемент световой пучок имеет однородное распределение интенсивности и плоский волновой фронт с круглой апертурой.

Можно управлять диаметром формируемого распределения интенсивности: если использовать оптический клин меньшего наклона, получим кольцо точек меньшего диаметра.

Распределение интенсивности в самом пятне будет отличаться от осесимметричного из-за формы субэлементов. Однако в задачах манипулирования данным обстоятельством можно пренебречь, поскольку размер микрообъектов, как правило, сравним или больше пятна излучения.

Добавление в каждый сектор фазовой задержки цилиндрической линзы обеспечивает превращение фокальной точки в отрезок. Аналогично случаю формирования точечных световых пятен, из-за формы секторов наблюдается неравномерное распределение интенсивности вдоль отрезка, а за его положение отвечают направление и величина клина в фазовом распределении. Ориентация отрезка задается ориентацией распределения фазовой задержки, соответствующей цилиндрической линзе, а его длина определяется величиной оптической силы линзы.

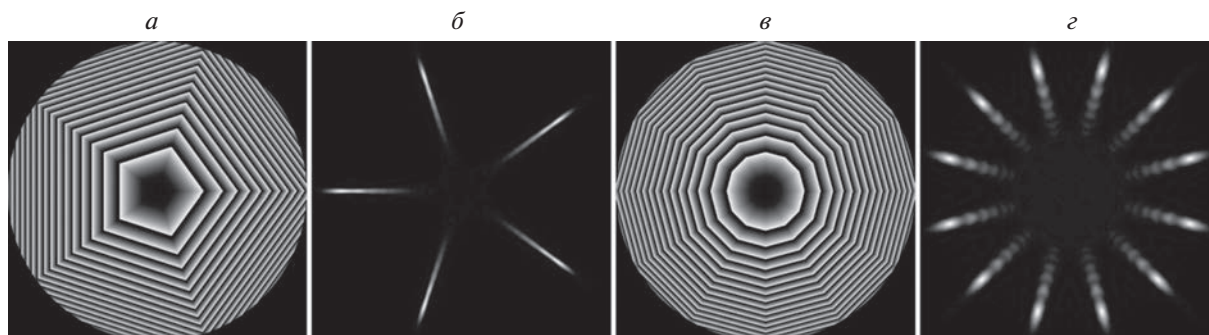


Рис. 2. Секторные ДОЭ для формирования 5- (*а, б*) и 12-лучевых (*в, г*) ловушек: фазовые распределения (*а, в*) и соответствующие им рассчитанные распределения интенсивности (*б, г*).

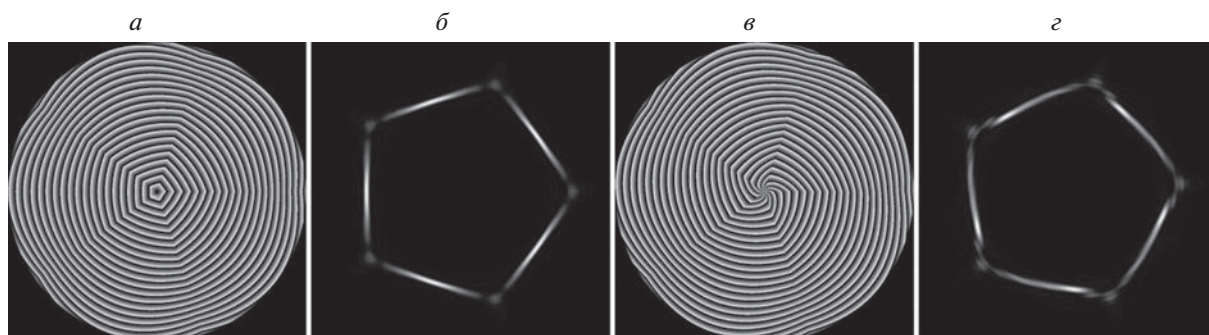


Рис. 3. Секторные ДОЭ для формирования ловушки в виде пятиугольника (*а, б*) и вихревой ловушки в виде пятиугольника (*в, г*). Фазовые распределения (*а, в*) и соответствующие им рассчитанные распределения интенсивности (*б, г*).

Были реализованы случаи 5- и 12-лучевых ловушек (5 или 12 отрезков, исходящих из одной точки) (рис. 2) и ловушек в виде правильных многоугольников, в частности пятиугольника, представленного на рис. 3*а, б*.

Интересной является возможность формирования вихревых оптических полей и соответственно вихревых оптических ловушек с помощью предлагаемой техники секторных ДОЭ. Для этого необходимо к распределению фазовой задержки сформированного секторного элемента добавить фазовую маску спиральной фазовой пластинки с требуемой величиной топологического заряда. Фазовое распределение для формирования вихревой ловушки в виде пятиугольника и соответствующее распределение интенсивности приведены на рис. 3*в* и 3*г*.

Заметим, что рассматриваемый “секционный” подход, заключающийся в делении апертуры на области (сектора), позволяет формировать более широкий круг полей: точки и отрезки можно располагать произвольным образом (не обязательно по кольцу, в виде звезд либо правильных многоугольников). На рис. 4 приведены примеры таких “произвольных распределений”. Для наглядности сектора с фазовыми распределениями (рис. 4*а* и 4*в*) и формируемые в фокальной плоскости распределения интенсивности в виде точек (*б*) и от-

резков (*г*) пронумерованы. Номер сектора на рис. 4*а* и 4*в* с определенным фазовым распределением соответствует номеру формируемой ловушки на рис. 4*б* и 4*г*. Видно, что вид фазового распределения определяет форму ловушки и задает ее положение, позволяя формировать различные конфигурации.

Сформированные маски использовались в экспериментах по манипуляции.

ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО МАНИПУЛИРОВАНИЮ МИКРООБЪЕКТАМИ

В экспериментах по манипулированию были реализованы так называемые оптотермические ловушки. В таких ловушках за счет поглощения лазерного излучения формируются конвекционные потоки, которые и обеспечивают эффективный и быстрый перенос микрообъектов различных размеров и геометрических форм в область действия сил захвата светового поля [23–26].

Схема оптотермической ловушки неоднократно описывалась нами [20, 26]. Источником излучения служил DPSS лазер с длиной волны излучения 0.53 мкм, выходная мощность лазера варьировалась от 185 до 260 мВт. Конвекционная составляющая ловушки формировалась за счет того, что в

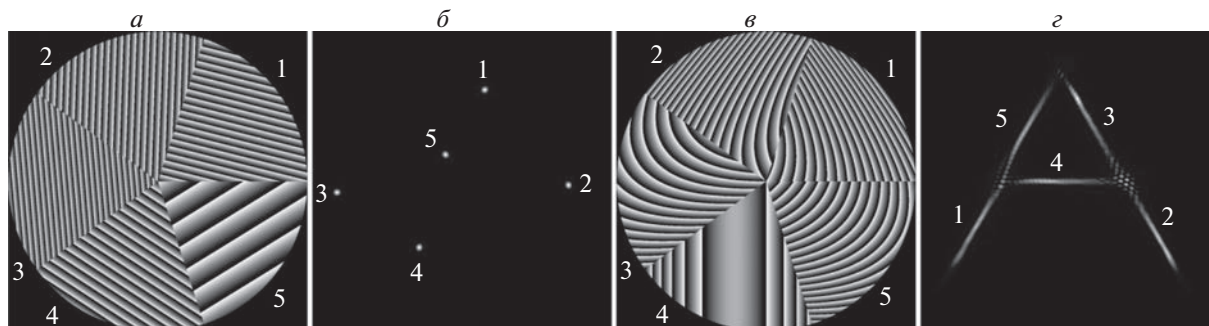


Рис. 4. Фазовые распределения (*а, в*) для формирования произвольно расположенных точек (*б*) и отрезков — в виде буквы “А” (*г*). Номер сектора на рис. (*а, в*) соответствует номеру формируемой ловушки на рис. (*б, г*).

качестве дна кюветы с образцами использовался поглощающий на длине волны 0.53 мкм светофильтр ОС 13. Расширенный коллимированный пучок лазера освещал ЖК пространственный модулятор света HOLOEYE PLUTO-2-NIR-011 (1080×1920 пикселей), работающий в режиме отражения. С помощью ЖК ПМС формировалось световое поле с заданным распределением интенсивности, которое фокусировалось микрообъективом ($40\times$) в заданную плоскость, с одной стороны формируя оптическую ловушку, а с другой, за счет поглощения светофильтром, создавая градиент температуры и соответственно конвекционные потоки. Суммарная мощность излучения в рабочей зоне пинцета составляла от 50 до 70 мВт. В качестве микрообъектов манипулирования использовались микрочастицы латекса различных диаметров (3–4 мкм), взвешенные в дистиллированной воде.

Для экспериментальной реализации структурированных световых полей и их управления использовался специальный программный модуль [27], с помощью которого на ЖК ПМС передаются фазовые профили ДОО, которые преобразуются модулятором в пространственное распределение фазовой задержки для падающего на него излучения. Программный модуль позволяет реализовать изменение размера фазового распределения на TRANSPARANTE, что обеспечивало масштабирование — изменение расстояния между ловушками, а также вращение фазового распределения на модуляторе, за счет которого были реализованы повороты распределений интенсивности в пинцете (повороты набора ловушек как единого целого). Управление работой ЖК ПМС осуществлялось с помощью 4-ядерного ПК.

Эксперименты по захвату манипулированию микрочастицами проводились с 5-точечной ловушкой, а также 5-лучевой ловушкой. Во всех случаях микрочастицы довольно быстро с относительно больших расстояний переносились конвекционными потоками в зону действия сил захвата светового поля независимо от вида распределения интенсивности. Микрочастицы захватываются точечными ловушками, расположенными

в вершинах правильных многоугольников, либо выстраиваются вдоль отрезков лучевой ловушки. Было реализовано контролируемое вращение захваченного ловушками ансамбля микрообъектов за счет вращение фазового распределения на модуляторе.

На рис. 5 приведены кадры из видео, иллюстрирующие эксперименты по манипулированию — экспериментально реализованные ловушки: 5-точечная (*а*), 5-лучевая (*б*), в виде пятиугольника (*в*), 12-лучевая, и кадры с захваченными частицами (*д–з*). Кадры (*д, е*) иллюстрируют поворот 5-точечной ловушки с захваченными частицами, а кадры (*ж, з*) — поворот 5-лучевой ловушки с захваченными частицами. На кадре (*д*) точечные ловушки с захваченными частицами пронумерованы цифрами от 1 до 5; в правой нижней части рисунка пунктиром объединена группа микрочастиц. Из кадра (*е*), видно, что группа микрочастиц, выделенная пунктиром, остается неподвижной, в то время как все пронумерованные точечные ловушки 1–5, повернулись примерно на 30 градусов по часовой стрелке. Иными словами, на кадре (*е*) 5-точечная ловушка повернулась на 30 градусов по часовой стрелке относительно своего положения на кадре (*д*). На кадрах (*ж*) и (*з*) видно, что микрообъекты выстраиваются вдоль лучей ловушки и удерживаются при ее повороте. Стрелками 1 и 2 на кадре (*ж*) обозначены два луча с захваченными частицами. Одна из незахваченных частиц выделена пунктиром. На кадре (*з*) видно, что выделенная пунктиром частица не изменила своего положения, в то время как лучи ловушки 1–2 и соответственно захваченные ими частицы повернулись примерно на 25 градусов по часовой стрелке относительно своего положения на кадре (*ж*).

В табл. 1 представлены скорости вращения различных типов структурированных ловушек. Это максимальные скорости вращения распределения фазы, которые можно достичь на нашей установке. В общем случае скорость вращения распределения определяется скоростью работы транспаранта и скоростью вычислительной работы компьютера (т.е. его мощностью), при этом

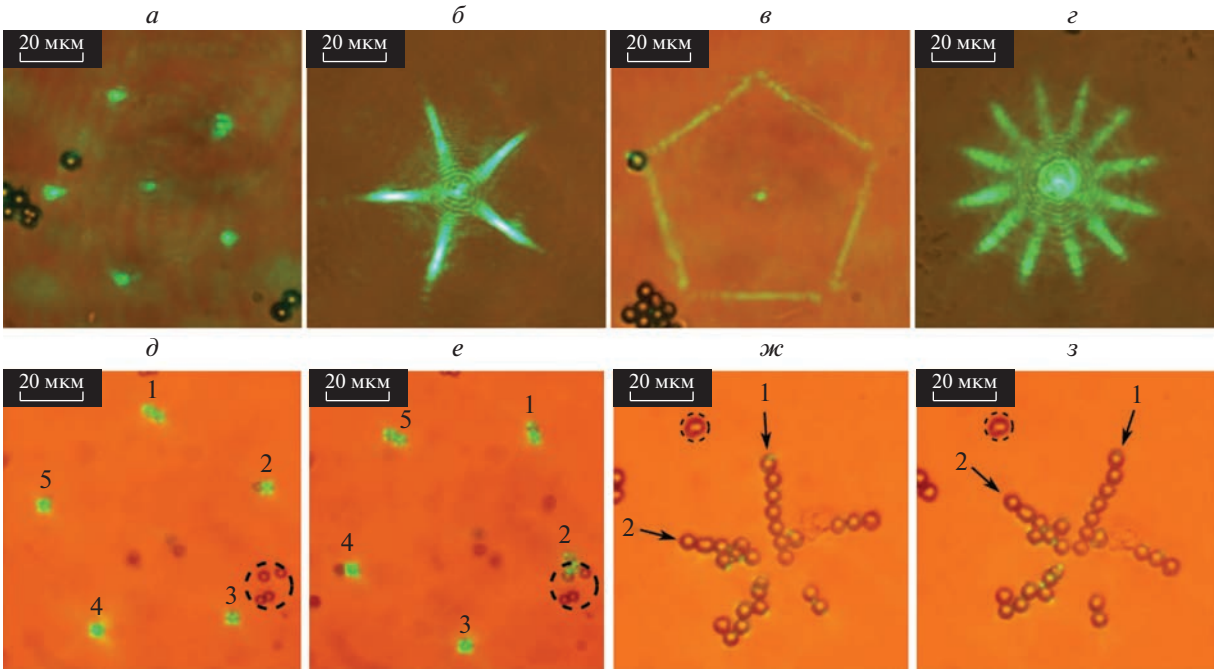


Рис. 5. Эксперименты по манипулированию микрочастицами ловушками разных типов. Верхняя строка (а–д): примеры реализованных ловушек. Нижняя строка: кадры из видео, иллюстрирующие захват и поворот микрочастиц 5-точечной ловушкой (д, е) и 5-лучевой ловушкой (ж, з).

скорость обработки каждого кадра зависит от сложности распределения. Для указанных в табл. 1 скоростей частицы латекса 3 и 4 мкм удерживались в поле ловушек. Понятно, что максимально допустимая скорость вращения, при которой микро-объекты удерживаются в ловушке, зависит от жесткости ловушек. В нашем случае скорости вращения, при которых будет зафиксирован отрыв частицы из ловушки, достигнуты не были. Также измерялись максимальные скорости поступательного перемещения ловушки, при которых микрочастицы латекса удерживаются в ней (скорости отрыва). Для 5-точечной масштабированной ловушки и микрочастиц латекса, диаметром 3 мкм эта скорость составила 7 мкм/с.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен простой способ формирования световых полей различных конфигураций за счет разделения рабочей области модулятора на участки заданной формы, в каждом из которых задается фазовая функция, соответствующая простым оптическим элементам. Полученные данным методом ДОЭ использовались для формирования оптических ловушек в виде заданного количества точек либо отрезков, расположенных определенным образом. Продемонстрированы захват, перемещение и поворот ансамбля микрочастиц размерами 3–4 мкм точечными и многолучевыми ловушками. Поворот осуществляется за счет вращения фазового распределения на модуляторе.

Таблица 1. Экспериментально измеренные скорости вращения микрочастиц латекса в ловушках разного типа

Тип скорости	Вид распределения	Размер микрочастиц, мкм	Значение скорости, град/с
Вращения	5-лучевая ловушка (рис. 5б)	4	5.5
Вращения	5-точечная ловушка (рис. 5а)	3	2.7
Вращения	5-точечная масштабированная ловушка (уменьшенный размер за счет увеличения в 1.5 раза размеров исходного фазового распределения)	3	1.6
Вращения	Ловушка в виде правильного пятиугольника (рис. 5в)	4	4

При этом обеспечивается контролируемый поворот сформированного ансамбля микрочастиц на заданный угол. Предлагаемый способ формирования ансамбля точечных ловушек можно рассматривать как более простую с точки зрения экспериментальной реализации альтернативу способу, рассматриваемому в [21]. Точечные ловушки можно располагать произвольным образом (не обязательно по кольцу), варьировать расстояния как от центра ансамбля, так и между точками. К достоинствам метода можно отнести возможность создания как вихревой (за счет добавления фазового распределения спиральной фазовой пластинки), так и безвихревой конфигураций. Наряду с точечными ловушками были реализованы оптические ловушки в виде отрезков, расположенных в различных конфигурациях. Метод может быть полезен в задачах биомедицины, а также при создании оптоэлектронных микророботов [28]. Возможности секторных ДОО для формирования более сложных конфигураций оптических ловушек, в том числе вихревых, требует дальнейших исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ashkin A., Dziedzic J.M., Bjorkholm J.E., Chu S. // Opt. Lett. 1986. V. 11. P. 288.
2. Ashkin A. // IEEE J. Sel. Top. Quant. Electron. 2000. V. 6. No. 6. P. 841.
3. Favre-Bulle I.A., Stilgoe A.B., Scott E.K., Rubinsztein-Dunlop H. // Nanophotonics. 2019. V. 8. No. 6. P. 1023.
4. Cheng K., Guo J., Fu Y., Guo J. // Sens. Actuators A. 2021. V. 322. Art. No. 112616.
5. Zemánek P., Volpe G., Jonáš A., Brzobohatý O. // Adv. Opt. Photon. 2019. V. 11. P. 577.
6. Forbes A., de Oliveira, M. and Dennis M.R. // Nature Photonics. 2021. V. 15. P. 253.
7. Котляр В.В., Ковалев А.А., Стафеев С.С. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 10. С. 1400; Kotlyar V.V., Kovalev A.A., Stafeyev S.S. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 10. P. 1158.
8. Воляр А.В., Абрамочкин Е.Г., Брецько М.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 10. С. 1392; Volyar A.V., Abramochkin E.G., Bretsko M.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 10. P. 1151.
9. Curtis J.E., Koss B.A., Grier D.G. // Opt. Commun. 2002. V. 207. P. 169.
10. Chapin S.C., Germain V., Dufresne E.R. // Opt. Express. 2006. V. 14. No. 26. P. 13095.
11. Chen Z., Jiang Y. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2020. V. 244. Art. No. 106851.
12. Jiang J., Xu D., Mo Z. et al. // Opt. Express. 2022. V. 30. No. 7. P. 11331.
13. Wen J., Gao B., Zhu G. et al. // Opt. Laser. Engin. 2022. V. 148. P. 106773.
14. Shahabadi V., Madadi E. // JOSA B. 2020. V. 37. No. 12. P. 3665.
15. Qiu Z., Cao B., Huang K.K. et al. // Opt. Commun. 2022. V. 510. P. 127915.
16. Котова С.П., Лосевский Н.Н., Майорова А.М., Прокопова Д.В. // Кр. сообщ. по физике ФИАН. 2022. Т. 49. № 11. С. 9; Kotova S.P., Losevsky N.N., Mayorova A.M., Prokopova D.V. // Bull. Lebedev Phys. Inst. 2022. V. 49. No. 11. P. 362.
17. Ikonnikov D.A., Vyunisheva S.A., Prokopova D.V. et al. // Laser Phys. Lett. 2023. V. 20. Art. No. 086002.
18. Rodrigo J., Angulo M., Alieva T. // Opt. Express. 2018. V. 26. No. 14. P. 18608.
19. Котова С.П., Лосевский Н.Н., Майорова А.М. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 12. С. 1685; Kotova S.P., Losevsky N.N., Mayorova A.M. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 12. P. 1434.
20. Коробцов А.В., Котова С.П., Лосевский Н.Н. и др. // Квант. электрон. 2022. Т. 52. № 9. P. 856; Korobtsov A.V., Kotova S.P., Losevsky N.N. et al. // Bull. Lebedev Phys. Inst. 2023. Vol. 50. Suppl. 1. P. 856.
21. Wu Z., Zhao J., Dou J. et al. // Opt. Express. 2022. V. 30. No. 24. P. 42892.
22. Afanasiev K., Korobtsov A., Kotova S. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2013. V. 414. No. 1. Art. No. 012017.
23. Zenteno-Hernandez J.A., Lozano J.V., Sarabia-Alonso J.A. et al. // Opt. Lett. 2020. V. 45. No. 14. P. 3961.
24. Lin L., Hill E.H., Peng X., Zheng Y. // Acc. Chem. Res. 2018. V. 51. No. 6. P. 1465.
25. Hosokawa C., Tsuji T., Kishimoto T. et al. // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. No. 15. P. 8323.
26. Kotova S.P., Korobtsov A.V., Losevsky N.N. et al. // J. Quant. Spectrosc. 2021. V. 268. Art. No. 107641.
27. Самагин С.А. Программа управления изображением распределения фазовой задержки дифракционного оптического фазового элемента при работе с жидкокристаллическим пространственным модулятором света дисплейного типа. Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ № 2022611374, 2022.
28. Zhang S., Scott E.Y., Singh J., Chen Y. et al. // PNAS. 2019. V. 116. P. 14823.

Optothermal traps based on sector diffraction optical elements

S. P. Kotova^a*, N. N. Losevsky^a, A. M. Mayorova^a, S. A. Samagin^a

^aLebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Samara Branch, Samara, 443011 Russia

*e-mail: kotova@fian.smr.ru

A method for implementing sectoral diffractive optical elements formed from phase distributions of simple optical elements is presented. The capture and rotation of latex microparticles with a diameter of 3–4 μm in optothermal traps using formed elements has been demonstrated.

УДК 535.42

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРОСТРАНЕНИЯ В СВОБОДНОМ ПРОСТРАНСТВЕ ТРИ-ЭЙРИ ПУЧКОВ

© 2023 г. Д. В. Прокопова¹, *, Е. Г. Абрамочкин¹

¹Самарский филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Физического института имени П.Н. Лебедева Российской академии наук, Самара, Россия

*E-mail: prokopovadv@gmail.com

Поступила в редакцию 24.07.2023 г.

После доработки 14.08.2023 г.

Принята к публикации 28.08.2023 г.

Теоретически, численно и экспериментально исследуется распространение в свободном пространстве три-Эйри пучков при наличии оптического вихря и без него. Такие поля интересны для задач современной фотоники благодаря компактной локализации интенсивности поля при распространении, самовосстановлению, автофокусировке и изменению структуры интенсивности строго определенным образом, что полезно для различных приложений.

DOI: 10.31857/S0367676523702915, EDN: QUWYXX

ВВЕДЕНИЕ

Начиная с 2004 г., когда были теоретически получены и экспериментально реализованы пучки Эйри, световые поля, построенные на основе интегралов дифракционных катастроф, вызывают все больший интерес у исследователей в области оптики и фотоники, благодаря свойствам, которые сильно отличают их от обычных Гауссовых пучков. Сама теория катастроф — это раздел математики, появившийся в конце 60-х годов и получивший свое развитие в 80-е годы XX в. [1, 2]. Функция Эйри — простейший представитель семейства интегралов дифракционных катастроф и обычно определяется как преобразование Фурье чисто фазовой экспоненты с показателем кубического вида:

$$\text{Ai}(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{\mathbb{R}} \exp\left(\frac{it^3}{3} + ixt\right) dt. \quad (1)$$

Легко доказать, что функция $\text{Ai}(x)$ вещественна и стремится к нулю при $x \rightarrow \pm\infty$. Разнообразные свойства функции Эйри Ai приведены в [3]. Световые пучки Эйри [4] обладают такими экзотическими свойствами как самофокусировка [5–7] и самовосстановление [8–10]. В работе [11] были рассмотрены двумерные световые поля, заданные в исходной плоскости как произведение трех одномерных пучков Эйри, которые смещены из центра координат и повернуты так,

чтобы итоговое поле обладало инвариантностью к повороту на 120° :

$$\begin{aligned} \text{Ai}_3(x, y, a) = \\ = \text{Ai}\left(\frac{x\sqrt{3}-y}{2} + a\right) \text{Ai}\left(\frac{-x\sqrt{3}-y}{2} + a\right) \text{Ai}(y+a). \end{aligned} \quad (2)$$

(Заметим, что экспоненциальный множитель, характерный для одномерных пучков Эйри, отсутствует в (2), поскольку сумма аргументов всех трех функций Эйри не зависит от переменных x, y .) Световые поля (2) были названы три-Эйри пучками (Ai_3). В 2010 г. в работе [11] было получено аналитическое выражение Фурье-образа таких пучков:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}[\text{Ai}_3(\vec{\rho}, a)](\vec{r}) = \frac{1}{3^{5/6}\pi} \exp\left(-\frac{2i}{27}(3x^2y - y^3)\right) \times \\ \times \text{Ai}\left(3^{2/3}a + \frac{2|\vec{r}|^2}{3^{4/3}}\right), \end{aligned} \quad (3)$$

где

$$\mathcal{F}[f(\vec{\rho})](\vec{r}) = \frac{1}{2\pi} \iint_{\mathbb{R}^2} e^{-i\langle \vec{r}, \vec{\rho} \rangle} f(\vec{\rho}) d^2\vec{\rho} \quad (4)$$

— двумерное преобразование Фурье. Здесь и далее мы используем векторную символику: $\vec{r} = (x, y)$, $\vec{\rho} = (\xi, \eta)$.

Кроме того, в [11] была численно исследована эволюция три-Эйри пучков при распространении в свободном пространстве для некоторых значений a . В последующие годы были опублико-

ваны работы [12, 13] с экспериментальной реализацией три-Эйри пучков при $a \in [-5.5; -1.1]$.

Пучки Эйри нашли разнообразное применение в современной оптике и фотонике. В 2008 г. вышла статья [14], в которой представлены результаты применения Эйри пучков для оптической сортировки микрообъектов. Благодаря особому распределению интенсивности микро-частицы притягиваются к основному максимуму, из которого частицы направляются вверх по параболической траектории. Такое устройство получило название “optically mediated particle clearing” (оптически опосредованная очистка частиц) и послужило основой для новых микрофлюидных приложений в коллоидной химии и биологии. В 2009 г. было продемонстрировано создание искривленных плазменных каналов (филаментов) при помощи фемтосекундных импульсов Эйри [15]. Филаментация востребована для дистанционного зондирования концентрации загрязняющих веществ в атмосфере Земли, создания терагерцового излучения. Также интересной и актуальной задачей является создание устойчивых световых пульс [16] и исследование их распространения в различных средах [17, 18]. Пучки Эйри также были использованы для расширения возможностей различных систем наноскопии (оптической микроскопии сверхвысокого пространственного разрешения). В работах [19, 20] пучки Эйри применялись для расширения возможностей микроскопии световых листов (или плоскостного освещения, “light-sheet microscopy”). Инвариантность интенсивности пучков Эйри при распространении и более компактный главный максимум (по сравнению с пучками Бесселя) открывает новые возможности данного метода наноскопии. В работе [21] изложен новый метод локализации микроскопии с использованием двойного пучка Эйри. Предложенный метод обеспечивает точную трехмерную локализацию с большим осевым диапазоном по сравнению с другими методами данного класса микроскопии, обладает потенциалом для визуализации при большой плотности излучателей. Точность локализации 30 нм и меньше была достигнута в рабочем диапазоне глубин свыше 7 мкм при использовании объектива с увеличением 60 и числовой апертурой 1.4. Также в работе [21] показаны возможности метода при визуализации кровотока в живых рыбах данио. В работе [22] исследовались вопросы создания и управления плазмонными пучками Эйри (plasmonic Airy beams).

Наряду с изучением световых пучков Эйри, в оптике присутствует постоянный интерес к разного рода пучкам с фазовыми сингулярностями. Они широко применяются для оптического захвата и манипуляции микрообъектами [23, 24]. В данной работе мы численно и экспериментально исследуем три-Эйри пучки (2), в центр которых

добавлен оптический вихрь первого порядка. Мы обсудим возможности эффективной численной реализации распространения в зоне Френеля такого вида световых полей на основе разложения по базису мод Эрмита—Гаусса. Экспериментально три-Эйри пучки были сформированы голографическим методом с помощью пространственного модулятора света.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ

Разложение три-Эйри поля по базису мод Эрмита—Гаусса

Известно [25], что моды Эрмита—Гаусса, $\mathbf{HG}_{n,m}(\vec{r})$,

$$\mathbf{HG}_{n,m}(\vec{r}) = \frac{\mathcal{H}_{n,m}(\vec{r})}{\|\mathcal{H}_{n,m}(\vec{r})\|},$$

$$\mathcal{H}_{n,m}(\vec{r}) = \exp(-|\vec{r}|^2) H_n(\sqrt{2}x) H_m(\sqrt{2}y), \quad (5)$$

$$\|\mathcal{H}_{n,m}(\vec{r})\| = \sqrt{\pi 2^{n+m-1} n! m!},$$

образуют ортонормированный базис в пространстве двумерных световых полей с конечной энергией. Тем самым, любое поле с конечной энергией можно разложить в ряд

$$F(\vec{r}) = \sum_{n,m \geq 0} c_{n,m} \mathbf{HG}_{n,m} \left(\frac{\vec{r}}{w} \right), \quad (6)$$

где коэффициенты разложения определяются равенством

$$c_{n,m} = \frac{1}{w^2} \iint_{\mathbb{R}^2} F(\vec{r}) \mathbf{HG}_{n,m} \left(\frac{\vec{r}}{w} \right) d^2 \vec{r}. \quad (7)$$

Распространение двумерного параксиального светового поля в свободном пространстве описывается интегральным преобразованием Френеля:

$$\begin{aligned} \mathbf{FR}_z[F(\vec{\rho})](\vec{r}) &= \\ &= \frac{k}{2\pi i z} \iint_{\mathbb{R}^2} \exp\left(\frac{ik}{2z} |\vec{r} - \vec{\rho}|^2\right) F(\vec{\rho}) d^2 \vec{\rho} = F(\vec{r}, z), \end{aligned} \quad (8)$$

где $F(\vec{\rho})$ — комплексная амплитуда светового поля в плоскости $z = 0$, $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ — волновое число, λ — длина волны света.

Для мод Эрмита—Гаусса преобразование Френеля хорошо известно:

$$\begin{aligned} \mathbf{FR}_z \left[\mathbf{HG}_{n,m} \left(\frac{\vec{\rho}}{w} \right) \right] (\vec{r}) &= \\ &= |\sigma| \exp \left(\frac{2iz|\vec{r}|^2}{kw^4|\sigma|^2} - i(n+m+1)\arg\sigma \right) \mathbf{HG}_{n,m} \left(\frac{\vec{r}}{w|\sigma|} \right), \end{aligned} \quad (9)$$

где $\sigma = 1 + \frac{2iz}{kw^2}$ — вспомогательный комплексный параметр, введенный для краткости. Следова-

тельно, эволюция поля (6) в свободном пространстве может быть записана в виде

$$\mathbf{FR}_z[F(\vec{r})](\vec{r}) = |\sigma| \exp\left(\frac{2iz|\vec{r}|^2}{kw^4|\sigma|^2}\right) \times \sum_{n,m \geq 0} c_{n,m} e^{-i(n+m+1)\arg\sigma} \mathbf{HG}_{n,m}\left(\frac{\vec{r}}{w|\sigma|}\right). \quad (10)$$

Таким образом, после нахождения коэффициентов $c_{n,m}$ поля $F(\vec{r})$ в начальной плоскости по формуле (7), можно подставить их в разложение (10) и исследовать поведение поля $F(\vec{r})$ при распространении в зоне Френеля. Тот факт, что коэффициенты разложения при переходе от одной плоскости z к другой не нужно пересчитывать (они только домножаются на чисто фазовую экспоненту в соответствующей степени), позволяет сильно уменьшить время счета. Тем не менее, остается открытым вопрос выбора наиболее оптимального значения ширины Гауссова пучка w и, как следствие, верхних пределов изменения индексов суммирования $0 \leq n \leq N$, $0 \leq m \leq M$ при замене двойного ряда в (10) конечной суммой для получения приемлемой точности вычислений.

Для нахождения w использовался метод наименьших квадратов (МНК) применительно к разности амплитуд световых полей по норме пространства функций, интегрируемых с квадратом. В исходной плоскости величина w по МНК для три-Эйри пучка получается, как решение задачи на минимум:

$$f(w) = \iint_{\mathbb{R}^2} \left\{ |\text{Ai}_3(\vec{r}; a)| - \text{Ai}^3(a) \exp\left(-\frac{r^2}{w^2}\right) \right\}^2 d^2\vec{r} \rightarrow \min_w, \quad (11)$$

где параметр смещения выбран как $a = 3^{-2/3}a'_1 \approx -0.489$. Здесь $a'_1 \approx -1.018$ — первый нуль функции $\text{Ai}'(x)$, т.е. точка, в которой достигается глобальный максимум функции Эйри. Такой выбор параметра смещения связан с тем, что, несмотря на треугольную структуру интенсивности пучка $\text{Ai}_3(\vec{r}, a)$ при $a = 3^{-2/3}a'_1$, он наиболее похож на Гауссово пятно. Численное решение задачи (11) приводит к значению $w \approx 1.313$. Аналогичная постановка задачи для поля в Фурье плоскости,

$$f(w) = \iint_{\mathbb{R}^2} \left\{ \left| \text{Ai}\left(a'_1 + \frac{2r^2}{3^{4/3}}\right) - \text{Ai}(a'_1) \exp\left(-\frac{r^2}{w^2}\right) \right| \right\}^2 d^2\vec{r} \rightarrow \min_w, \quad (12)$$

приводит к значению $w \approx 1.846$. Оба варианта дают очень хорошие аппроксимации три-Эйри пучка для всех значений $z \in [0, +\infty)$, хотя весьма предсказуемо, что при замене бесконечного ряда (6) конечной суммой выбор $w \approx 1.846$ выгоднее в окрестно-

сти исходной плоскости, а выбор $w \approx 1.313$ — в окрестности плоскости Фурье.

Замена бесконечного ряда (6) конечной суммой, т.е. переход от $n, m \geq 0$ к $0 \leq n \leq N$, $0 \leq m \leq M$ и выбор значений N, M осуществлялся из следующих соображений. Ширина одномерного Гауссова пучка — это положительное решение уравнения

$$\exp\left(-\frac{x^2}{w^2}\right) = \frac{1}{e}.$$

Для двумерного поля $F(\vec{r})$ находим уровень $F_0 = \max_{\vec{r} \in \mathbb{R}^2} \frac{|F(\vec{r})|}{e}$ и строим “псевдоноситель”:

$$S(\vec{r}) = 1, \text{ если } |F(\vec{r})| \geq F_0 \text{ и } S(\vec{r}) = 0, \text{ если } |F(\vec{r})| < F_0.$$

Этот псевдоноситель может иметь слишком причудливую форму, поэтому для простоты предпочтительно заключить его в прямоугольник $\{|x| \leq x_{\max}, |y| \leq y_{\max}\}$. Теперь в разложении (6) оставляем только те моды Эрмита–Гаусса, глобальный максимум которых находится внутри этого прямоугольника. Известно, что простейшая кольцевая мода Лагерра–Гаусса $\mathcal{L}_{0,K}(\vec{r}) = \exp(-|\vec{r}|^2)(x + iy)^K$

разлагается по модам $\mathbf{HG}_{j,K-j}(\vec{r})$, где индекс j пробегает значения от 0 до K . Кроме того, интенсивность моды Лагерра–Гаусса достигает максимума на окружности $r_{\max} = \sqrt{\frac{K}{2}}$. Тем самым, $x_{\max} = y_{\max} = r_{\max}$ и для диапазонов индексов $0 \leq n \leq N$, $0 \leq m \leq M$ в двойной конечной сумме верхние пределы пре-

вращаются в $N = 2x_{\max}^2$ и $M = 2y_{\max}^2$. По порядку величины это согласуется с известным результатом [26], что глобальный максимум x_n одномерной моды Эрмита–Гаусса $h_n(x) = \exp(-x^2)H_n(\sqrt{2}x)$ асимптотически находится около $\sqrt{n}$ (например, $x_{16} \approx 3.737$; $x_{36} \approx 5.759$). Для три-Эйри пучка (2) с параметром смещения $a = -0.489$ прямоугольник вокруг псевдоносителя имеет размеры $x_{\max} = y_{\max} = 4$. Поэтому $N = M = 32$. На самом деле значений $N = M = 20$ уже достаточно, чтобы получить точность вычислений в 3 знака после запятой (рис. 1).

По-видимому, это вызвано супер-Гауссовым убыванием интенсивности Фурье-образа (4). Как видно из рисунка, в областях с близкой к нулю интенсивностью есть некоторые различия в распределении фазы, когда сравнивается три-Эйри пучок Ai_3 и его конечная аппроксимация на основе разложения (6), но для распределения амплитуды получено хорошее согласие результатов. Следует отметить, что верхние границы $N = 2x_{\max}^2$ и $M = 2y_{\max}^2$ для конечной аппроксимации остаются справедливыми и при изменении параметра a , когда интенсивность три-Эйри пучка уже далека по форме от Гауссова пятна. Более того, эти же границы сохраняются и для три-Эйри пучка с оптическим вихрем, который будет рассмотрен далее.

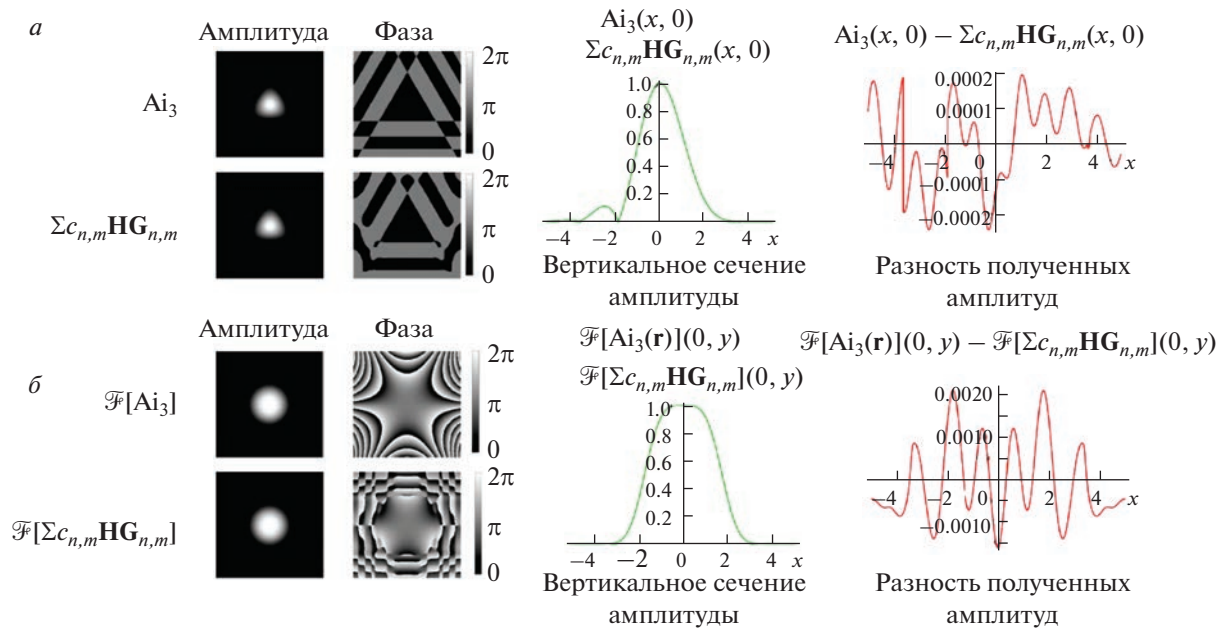


Рис. 1. Сравнение результатов расчета три-Эйри пучка Ai_3 и его разложения по модам Эрмита–Гаусса (6) с $w = 1.313$ и $N = M = 20$ в начальной плоскости (а) и в Фурье-плоскости (б). Слева направо: Распределение амплитуды и фазы полученного поля, график вертикального сечения амплитуды полученных полей (при данном масштабе точное наложение) и разность вертикальных сечений амплитуд (отклонения в третьем знаке после запятой). Верхний ряд для три-Эйри пучка Ai_3 , нижний – для его разложения по модам Эрмита–Гаусса.

Три-Эйри пучок с добавлением оптического вихря

Рассмотрим вопрос об эволюции в зоне Френеля три-Эйри пучка с внедренным топологическим зарядом величины n , что соответствует полю $(\xi + i\eta)^n Ai_3(\vec{\rho}, a)$ в исходной плоскости. Можно показать, что Фурье-образ такого пучка выражается через функцию Эйри, ее производную и некоторые полиномы от x, y . Эти полиномы удобно записать, используя комплексные переменные $q = x + iy$ и $q^* = x - iy$. Тогда равенство (3) примет вид:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}[Ai_3(\vec{\rho}, a)](\vec{r}) &= \\ &= \frac{1}{3^{5/6}\pi} \exp\left(-\frac{q^3 - q^{*3}}{27}\right) Ai\left(3^{2/3}a + \frac{2qq^*}{3^{4/3}}\right). \end{aligned} \quad (13)$$

Действие дифференциального оператора $(2i\partial_{q^*})^n = i^n(\partial_x + i\partial_y)^n$ на формулу (13) приведет к появлению под интегралом слева множителя $(\xi + i\eta)^n$:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}[(\xi + i\eta)^n Ai_3(\vec{\rho}, a)](\vec{r}) &= \\ &= \frac{(2i)^n}{3^{5/6}\pi} \partial_{q^*}^n \left\{ \exp\left(-\frac{q^3 - q^{*3}}{27}\right) Ai\left(3^{2/3}a + \frac{2qq^*}{3^{4/3}}\right) \right\} = \\ &= \frac{(2i)^n}{3^{5/6}\pi} \exp\left(-\frac{q^3 - q^{*3}}{27}\right) \left\{ P_n(q, q^*) Ai\left(3^{2/3}a + \frac{2qq^*}{3^{4/3}}\right) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{2q}{3^{4/3}} Q_n(q, q^*) Ai'\left(3^{2/3}a + \frac{2qq^*}{3^{4/3}}\right) \right\}, \end{aligned} \quad (14)$$

где $P_n(q, q^*)$ и $Q_n(q, q^*)$ – полиномы, определяемые рекуррентными соотношениями

$$\begin{aligned} P_{n+1}(q, q^*) &= \left(\frac{q^{*2}}{9} + \partial_{q^*}\right) P_n(q, q^*) + \\ &+ \frac{4q^2}{9} \left(a + \frac{2qq^*}{9}\right) Q_n(q, q^*), \quad Q_{n+1}(q, q^*) = \\ &= \left(\frac{q^{*2}}{9} + \partial_{q^*}\right) Q_n(q, q^*) + P_n(q, q^*), \end{aligned} \quad (15)$$

с начальными условиями $P_0(q, q^*) = 1$ и $Q_0(q, q^*) = 0$. Здесь индекс n полиномов обозначает порядок производной (или кратность оптического вихря), но не степень полинома. В частности, $P_1(q, q^*) = \frac{q^{*2}}{9}$ и $Q_1(q, q^*) = 1$.

Известно, что оператор Френеля (8) сохраняет вращательную симметрию исходного поля для любого значения переменной распространения z : если поле $F(\vec{\rho})$ инвариантно к повороту на угол $\frac{2\pi}{K}$ в начальной плоскости (ξ, η) , то поле $\mathbf{FR}_z[F(\vec{\rho})](\vec{r})$ инвариантно к повороту на тот же угол $\frac{2\pi}{K}$ в плоскости переменных (x, y) . Можно показать, что, если поле $F(\vec{\rho})$ инвариантно к повороту на угол $\frac{2\pi}{K}$, то поле $(\xi + i\eta)^n F(\vec{\rho})$, где $1 \leq n \leq K-1$, при рас-

пространении в зоне Френеля сохраняет свою фазовую сингулярность в центре и ее топологический заряд. Благодаря этому свойству и $2\pi/3$ -симметрии три-Эйри пучка ($K=3$), световое поле $(\xi + i\eta)^n \text{Ai}_3(\vec{r}, a)$ сохраняет при распространении фазовую сингулярность в начале координат ($\xi = \eta = 0$) с топологическим зарядом $n - 3\left[\frac{n}{3}\right]$, где $[\ast]$ — целая часть числа. Если $n = 1$ или $n = 2$, то сингулярность остается устойчивой при распространении пучка. Если $n = 3$, то вырожденный нуль интенсивности расщепляется на три простых нуля, которые из-за симметрии пучка будут располагаться в вершинах правильного треугольника.

Опишем результаты численного исследования динамики движения нулей пучка (14) при фиксированном $n = 1$ и изменении параметра смещения a от величины $a = -0.489$ в сторону все более отрицательных значений. При этом мы будем использовать стандартные обозначения: a_n — нули функции $\text{Ai}(x)$, a'_n — нули функции $\text{Ai}'(x)$. В частности, $a_1 \approx -2.338$; $a_2 \approx -4.087$; $a_3 \approx -5.520$; $a'_1 \approx -1.018$; $a'_2 \approx -3.248$; $a'_3 \approx -4.820$. Кроме того, оптические вихри с топологическим зарядом $+1$ будем называть q -нулями (набег фазы от 0 до 2π получается при обходе вокруг такого нуля против часовой стрелки), а оптические вихри с топологическим зарядом -1 будем называть q^* -нулями (для них набег фазы от 0 до 2π получается при обходе по часовой стрелке). Итак, при $a = 3^{-2/3}a'_1 \approx -0.489$ пучок (14) имеет единственный оптический вихрь — это q -нуль в центре координат. Когда параметр a проходит через точку $a = 3^{-2/3}a_1$, к q -нулю в центре добавляется два набора по три нуля в каждом, которые располагаются в вершинах правильных треугольников. Треугольник меньшего размера имеет вершины из q^* -нулей, лежащие на лучах $\varphi = \left\{\pm\frac{\pi}{3}, \pi\right\}$. Треугольник большего размера имеет вершины из q -нулей, которые лежат на лучах $\varphi = \left\{0, \pm\frac{2\pi}{3}\right\}$. Подобное появление двух треугольников будет сопровождать переход параметра a через точку $a = 3^{-2/3}a_n$: каждый раз в структуре Фурье-образа поля будут появляться два новых набора из q -и q^* -нулей.

Орбитальный угловой момент три-Эйри пучка с топологическим зарядом

Вычислим орбитальный угловой момент три-Эйри пучка с добавлением оптического вихря кратности n . Известно, что орбитальный угловой момент двумерного светового поля $F(\vec{r})$ опреде-

ляется как отношение двух интегралов: $\text{OAM}[F] = \frac{L[F]}{E[F]}$, где $L[F]$ — интеграл от плотности углового момента и $E[F]$ — энергия пучка:

$$L[F] = \text{Im} \iint_{\mathbb{R}^2} F^*(r) \{x \partial_y - y \partial_x\} F(r) d^2 r, \quad (16)$$

$$E[F] = \iint_{\mathbb{R}^2} |F(r)|^2 d^2 r.$$

Для светового поля вида $F(\vec{r}) = (x + iy)^n f(\vec{r})$, где функция $f(\vec{r})$ вещественна, отношение величин $L[F]$ и $E[F]$ легко находится, если перейти к полярным координатам: $F(\vec{r}) = r^n e^{in\varphi} f(\vec{r})$, поэтому

$$E[F] = \iint_{\mathbb{R}^2} |F(\vec{r})|^2 d^2 \vec{r} = \iint_{\mathbb{R}^2} r^{2n} f^2(\vec{r}) d^2 \vec{r},$$

$$L[F] = \iint_{\mathbb{R}^2} \text{Im} \{F^*(\vec{r}) \partial_\varphi f(\vec{r})\} d^2 \vec{r} =$$

$$= n \iint_{\mathbb{R}^2} r^{2n} f^2(\vec{r}) d^2 \vec{r} +$$

$$+ \iint_{\mathbb{R}^2} r^{2n} \text{Im} \{f(\vec{r}) \partial_\varphi f(\vec{r})\} d^2 \vec{r} = n E[F],$$

т.к. $\text{Im} \{f(\vec{r}) \partial_\varphi f(\vec{r})\} = 0$ из-за вещественности функции $f(\vec{r})$. Световое поле $\text{Ai}_3(\vec{r}, a)$ вещественно, поэтому

$$\text{OAM}[(x + iy)^n \text{Ai}_3(\vec{r}, a)] = n. \quad (18)$$

Можно доказать это равенство, непосредственно вычисляя интегралы $L[F]$ и $E[F]$, однако итоговые формулы выглядят достаточно громоздко. Например, для поля $F(\vec{r}) = (x + iy) \text{Ai}_3(\vec{r}, a)$

$$E[F] = L[F] = \frac{4}{3^{5/3} \pi} \left\{ \left(\frac{13}{40} - \frac{A^3}{5} \right) \text{Ai}^2(A) + \right.$$

$$\left. + \frac{A}{10} \text{Ai}(A) \text{Ai}'(A) + \frac{A^2}{5} \text{Ai}'^2(A) \right\}, \quad (19)$$

где $A = 3^{2/3}a$. Поскольку $L[F]$ и $E[F]$ являются инвариантами для любого поля с конечной энергией, то в (16) можно заменить $F(\vec{r})$ на $F(\vec{r}, z)$ при любом z (см. равенство (8)) или на $\mathcal{F}[F(\vec{r})](\vec{r})$. Как следствие, для три-Эйри пучков получаются весьма нетривиальные интегралы от произведений нескольких функций Эйри.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые световые поля были реализованы голографическим методом. Рассчитанная голограмма три-Эйри пучка физически воспроизводилась при помощи фазового жидкокристаллического пространственного модулятора света HoloEye НЕО 1080Р, работающего на отражение, восстановление голограммы производилось пучком

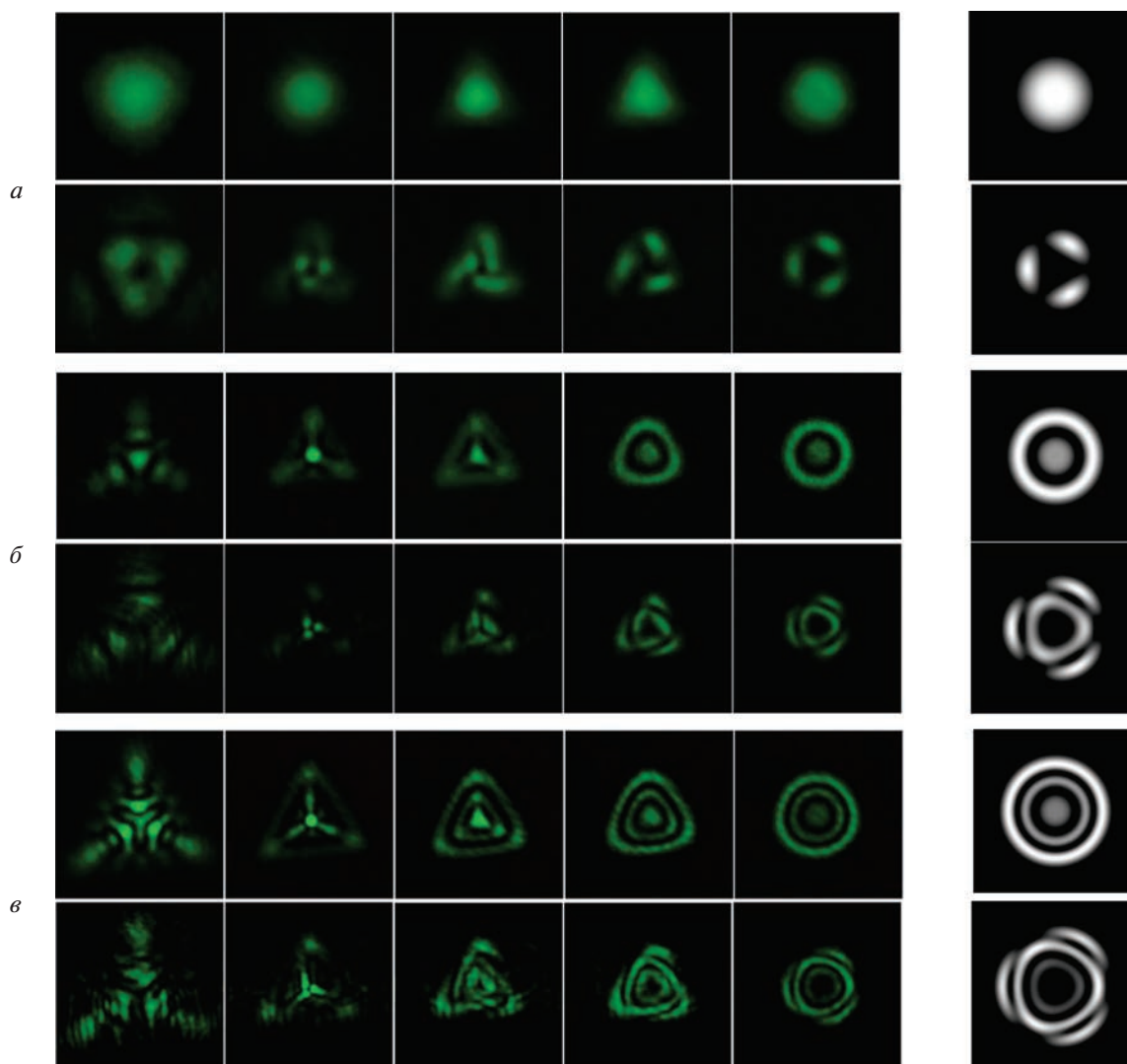


Рис. 2. Результаты экспериментальной реализации пучков $Ai_3(\vec{r}, a)$ (верхний ряд) и $(x + iy)Ai_3(\vec{r}, a)$ (нижний ряд) при различных значениях параметра смещения a : -0.489 (a), -1.562 ($б$), -2.317 ($в$). Крайние изображения справа – результат численного моделирования распределения интенсивности в Фурье плоскости.

твердотельного лазера на длине волны $\lambda = 532$ нм. Распределения интенсивности восстановленного поля фиксировались при помощи камеры. Экспериментально зарегистрированные картины распределения интенсивности и их сравнение с результатами численного моделирования эволюции три-Эйри пучков в зоне Френеля приведены на рис. 2. Наблюдается хорошее согласие между теорией и экспериментом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, теоретически, численно и экспериментально исследовано распространение в свободном пространстве двумерных световых три-Эйри пучков, а также три-Эйри пучков с до-

бавлением оптического вихря. Было получено аналитическое выражение Фурье-образа три-Эйри пучка с добавлением оптического вихря кратности n . Описаны обнаруженные закономерности местоположения нулей интенсивности (оптических вихрей) Фурье-образа три-Эйри поля с единичным топологическим зарядом в зависимости от величины параметра смещения a . Определена величина орбитального углового момента для три-Эйри пучков с добавлением оптических вихрей. Экспериментальная реализация исследуемых полей проводилась голографическим методом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-22-00314 “Интегралы дифракционных катастроф для задач современной фотоники”).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гилмор Р. Прикладная теория катастроф. Т. 1 и Т. 2. М.: Мир, 1984.
2. Арнольд В.И. Теория катастроф. М.: Наука, 1990. 128 с.
3. Olver F.W.J., Lozier D.W., Boisvert R.F., Clark C.W. NIST handbook of mathematical functions. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2010.
4. Siviloglou G.A., Christodoulides D.N. // Opt. Lett. 2007. V. 32. No. 8. P. 979.
5. Chremmos I., Efremidis N.K., Christodoulides D.N. // Opt. Lett. 2011. V. 36. No. 10. P. 1890.
6. Papazoglou D.G., Efremidis N.K., Christodoulides D.N., Tzortzakakis S. // Opt. Lett. 2011. V. 36. No. 10. P. 1842.
7. Khonina S.N., Porfirev A.P., Ustinov A.V. // J. Optics. 2018. V. 20. No. 2. Art. No. 025605.
8. Broky J., Siviloglou G.A., Dogariu A., Christodoulides D.N. // Opt. Express. 2008. V. 16. No. 11. P. 12880.
9. Gu Y., Gbur G. // Opt. Lett. 2010. V. 35. No. 20. P. 3456.
10. Chu X. // Opt. Lett. 2011. V. 36. No. 14. P. 2701.
11. Abramochkin E., Razueva E. // Opt. Lett. 2011. V. 36. No. 19. P. 3732–3734.
12. Liang Y., Ye Z., Song D. et al. // Opt. Express. 2013. V. 21. No. 2. P. 1615.
13. Liang Y., Chen Y., Wan L. // Opt. Commun. 2017. V. 405. P. 120.
14. Baumgartl J., Mazilu M., Dholakia K. // Nature Photonics. 2008. V. 2. P. 675.
15. Polynkin P., Kolesik M., Moloney J.V. et al. // Science. 2009. V. 324. P. 229.
16. Chong A., Renninger W.H., Christodoulides D.N. et al. // Nature Photonics. 2010. V. 4. P. 103.
17. Белоненко М.Б., Мостовая Е.И. // Опт. и спектроскоп. 2019. Т. 126. № 5. С. 563; Belonenko M.B., Mostovaya E.I. // Opt. Spectrosc. 2019. V. 126. No. 5. P. 482.
18. Двужилова Ю.В., Двужилов И.С., Челнытцев И.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 6. С. 797; Dvuzhilova Yu.V., Dvuzhilov I.S., Chelnyntsev I.A. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 6. P. 669.
19. Vettenburg T., Dalgarno H., Nylk J. et al. // Nature Methods. 2014. V. 11. P. 541.
20. Nylk J., McCluskey K., Aggarwal S. et al. // Biomed. Opt. Express. 2016. V. 7. No. 10. P. 4021.
21. Zhou Y., Zammit P., Zickus V. et al. // Phys. Rev. Lett. 2020. V. 124. Art. No. 198104.
22. Zhang P., Wang S., Liu Y. et al. // Opt. Lett. 2011. V. 36. No. 16. P. 3191.
23. Otte E., Denz C. // Appl. Phys. Rev. 2020. V. 7. No. 4. Art. No. 041308.
24. Котова С.П., Лосевский Н.Н., Майорова А.М. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 12. С. 1685; Kotova S.P., Losevsky N.N., Mayorova A.M. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 12. P. 1434.
25. Sroor H., Moodley C., Rodriguez-Fajardo V. et al. // J. Opt. Soc. Amer. A. 2021. V. 38. No. 10. P. 1443.
26. Сегё Г. Ортогональные многочлены. М.: Физматгиз, 1962. 500 с.

Three-Airy beams propagated in free space

D. V. Prokopova^a, *, E. G. Abramochkin^a^aLebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Samara, 443011 Russia

*e-mail: prokopovadv@gmail.com

We investigated propagation of three-Airy beams with or without an optical vortex in free space by theoretical, numerical and experimental means. These light fields are an object of interest for applications of modern photonics due to strong localization of the transverse intensity of the field upon propagation, self-healing and autofocusing properties.

Keywords: catastrophe theory, Airy function, three-Airy beam, autofocusing, structural light fields, Airy beam, holographic method, optical vortex, topological charge, orbital angular momentum

УДК 535.8

ВОЛНОВЕДУЩИЕ СТРУКТУРЫ И ФОТОННЫЕ РАЗВЕТВИТЕЛИ, СОЗДАННЫЕ МЕТОДОМ ПРЯМОГО (3 + 1)D ЛАЗЕРНОГО ПИСЬМА

© 2023 г. Д. А. Колымагин^{1, *}, Д. А. Чубич¹, Д. А. Щербаков¹, Р. М. Паттия¹,
А. В. Грициенко^{1, 2}, А. В. Писаренко¹, И. В. Душкин¹, А. Г. Витухновский^{1, 2}

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)”,
Долгопрудный, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
“Физический институт имени П.Н. Лебедева Российской академии наук”, Москва, Россия

*E-mail: kolymagin@phystech.edu

Поступила в редакцию 24.07.2023 г.

После доработки 14.08.2023 г.

Принята к публикации 28.08.2023 г.

Проблема создания высокопроизводительных систем передачи и обработки больших объемов данных, обуславливает важность создания гибридных фотонных интегральных схем сложной архитектуры. Изучены трехмерные фотонные волноведущие структур, созданные методом прямого (3 + 1)D лазерного письма, с целью интеграции таких структур в фотонные интегральные схемы.

DOI: 10.31857/S0367676523702927, EDN: QUWEWR

ВВЕДЕНИЕ

Увеличение производительности систем передачи и обработки больших объемов данных возможно с помощью перехода на интегральную оптическую платформу. Такой переход обуславливает важность создания гибридных фотонных интегральных схем сложной архитектуры. 3D-микроструктуры, интегрированные в архитектуру фотонных интегральных схем (ФИС, англ. PIC), позволят оптимизировать топологию схем, а также повысить компактность и эффективность функциональных элементов [1]. Одним из способов интеграции 3D-микроструктур в архитектуру ФИС является использование метода прямого лазерного письма (Direct Laser Writing – DLW-фотолитография) [2, 3, 4].

С помощью метода DLW-фотолитографии создаются фотонные микроструктуры, важные для практических применений, такие как: устройства ввода и вывода излучения для ФИС [4]; 3D-миковолноводы (Photonic Wire Bond-PWB), эффективность которых лучше 6 дБ (25%) [5, 6]; устройства, меняющие плоскость поляризации выходящего из волновода излучения относительно входящего [8]. Исследуются возможности создания и применения многомодовых сплиттеров на 16 каналов [9], которые можно использовать в качестве элемента реализации вычислений с помощью нейросетей [10]. PWB, изготовленные методом DLW, могут использоваться как в качестве

оптического широкополосного канала связи между чипами [11], так и для взаимосвязей между компонентами в фотонных интегральных схемах. Поскольку “стандартные” элементы генерации света (полупроводниковые лазеры), а также блоки обработки и регистрации оптических сигналов часто расположены на разных микросхемах [12], изготовленных из разных полупроводников, PWB являются единственным компактным решением для эффективного соединения таких элементов.

Одним из важных направлений развития технологий является разработка ФИС, оперирующих одиночными фотонами для реализации квантовых вычислений и квантовой криптографии на чипе. Таким образом, интеграцию элементов PIC в современные интегральные схемы, можно рассматривать как важный этап создания принципиально новых устройств [13–20]. Одним из способов реализации ФИС с источниками одиночных фотонов является внедрение алмазов с NV-центрами окраски в миковолноводы [21].

Улучшения свойств получаемых с помощью двухфотонной фотополимеризации 3D-микроструктур, а также создание функциональных структур возможно благодаря применению метода прямого (3 + 1)D лазерного письма. Метод прямого (3 + 1)D лазерного письма, позволяет варьировать физические характеристики фоточувствительного материала посредством контроля интенсивности и времени облучения фемтосе-

кундным излучением в процессе фотолитографии [22, 23]. Благодаря прецизионному контролю процесса литографии возможна реализация элементов с градиентным показателем преломления [24]. Данная работа посвящена исследованию 3D фотонных волноведущих структур, созданных методом прямого (3 + 1)D лазерного письма с целью интеграции таких структур в фотонные интегральные схемы.

МЕТОДЫ

Физической основой, позволяющей реализовать метод прямого (3 + 1)D лазерного письма, является зависимость физических характеристик фоточувствительного материала, таких как степень конверсии и показатель преломления, от поглощенной дозы фемтосекундного лазерного излучения. Для реализации метода прямого (3 + 1)D лазерного письма в работе использовалась коммерческая установка Nanoscribe Photonic Professional (Nanoscribe GmbH, Germany). Фокусировка излучения осуществлялась посредством 63× планапархроматического объектива (Zeiss) с числовой апертурой NA = 1.4. Центральная длина волны фемтосекундного лазерного излучения принимала значение 780 нм. В процессе реализации метода прямого (3 + 1)D лазерного письма использовалась оригинальная фоточувствительная композиция на основе метилакрилатного красителя, производного от бензилиденциклопентанона [25]. Подготовка фоточувствительной композиции осуществлялась растворением красителя 4Met-BAC в мономере пентаэритритол триакрилат (CAS № 3524-68-3, Pentaerythritol triacrylate, PETA). Массовая доля красителя в фоточувствительной композиции достигала концентрации 1%. Процедура “проявки” структур осуществлялась посредством погружения структур в течение 25 мин в ацетат метилового эфира пропиленгликоля (CAS № 108-65-6, Propylene glycol methyl ether acetate, PGMEA), после чего структуры погружались на 5 мин в изопропанол (CAS № 67-63-0, Isopropyl alcohol, IPA). Показатель преломления мономера PETA принимает значение 1.483 в не полимеризованном состоянии и 1.51 после процесса однофотонной фотополимеризации [26]. Коммерческие фоторезисты на основе метакрилатных мономеров с близким показателем преломления 1.52 в полимеризованном состоянии обладают мнимой частью показателя преломления, не превышающей значение 10^{-4} [27].

Морфологическая характеристика полученных структур осуществлялась методами рамановской спектроскопии и лазерной сканирующей конфокальной микроскопии (ЛСКМ). Благодаря наличию в использованных фотокомпозициях фотоинициаторов, обладающих флуоресценцией, метод лазерной конфокальной микроскопии

имеет ряд преимуществ при исследовании морфологии микроструктур сложной 3D-геометрии. Благодаря молекулам фотоинициатора, содержащимся в изготовленных полимерных структурах по всему объему, возможен качественный анализ объема волноведущих структур. Проводимый анализ позволяет выявлять дефекты в объеме структур, которые существенным образом влияют на эффективность пропускания структур в составе фотонных интегральных схем.

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ПРЯМОГО (3 + 1)D ЛАЗЕРНОГО ПИСЬМА

Для создания 3D-микроструктур методом прямого (3 + 1)D лазерного письма была исследована зависимость степени конверсии (DC) оригинальной фоточувствительной композиции от параметров процесса (3 + 1)D-литографии. Для исследований были подготовлены полимерные 3D-микроструктуры в форме параллелепипедов высотой 8 мкм и квадратным сечением с длиной стороны 25 мкм. Структуры изготавливались при разных мощностях лазерного излучения. Степень конверсии созданных 3D-микроструктур исследовалась методами спектроскопии комбинационного рассеяния по относительному изменению пиков в спектрах комбинационного рассеяния с волновыми числами 1635 и 1723 см^{-1} , связанных с колебательными переходами C=C и C=O связей соответственно, в молекулах олигомера PETA. Значение величины степени конверсии вычислялось по формуле (1):

$$DC = \left(1 - \frac{A_{C=C}^p / A_{C=O}^p}{A_{C=C}^m / A_{C=O}^m} \right) \times 100\%, \quad (1)$$

где $A_{C=C}^p$, $A_{C=O}^p$, $A_{C=C}^m$, $A_{C=O}^m$ величины проинтегрированного сигнала комбинационного рассеяния пика колебательного перехода C=C и C=O (нижний индекс) полимеризованной (p) и не полимеризованной (m) фоточувствительной композиции.

Было выявлено, что определенные в эксперименте значения степени конверсии (DC) монотонно зависели от мощности фемтосекундного лазерного излучения (LP), применяемого в процессе прямого (3 + 1)D лазерного письма (рис. 1). Так при увеличении лазерного излучения в диапазоне 0 до 5 мВт наблюдается увеличение степени конверсии получаемого из фоточувствительной композиции полимера. При больших значениях лазерного излучения степень конверсии достигает насыщения (34–36%). Эффект насыщения степени конверсии связан с величинами квантовой эффективности возбуждения молекул метакрилатного красителя 4Met-BAC посредством двухфотонного поглощения, а также квантовой эффективности инициации возбужденными мо-

лекулами 4Met-ВАС процесса радикальной полимеризации. В рамках проводимых исследований была сделана экстраполяция полученных зависимостей на основе модели пороговых явлений:

$$DC = \left[C_1 \left(1 - e^{-C_2 \left(\frac{LP}{LP_{th}} \right)^2} \right) + C_0 \right] \times 100\%, \quad (2)$$

где $C_2 = 0.15$; $C_1 = 0.40$; $C_0 = -0.05$ – коэффициенты пропорциональности. $LP_{th} = 0.9$ мВт – экспериментально определенная пороговая мощность фотополимеризации для данной фоточувствительной композиции. Параметр C_2 определялся с точностью до постоянного множителя (равного 4.6) по квадрату отношения LP_{th} к значению мощности, при котором достигалось значение насыщения DC. Параметры C_0 и C_1 определялись из условий значения конверсии 0 при значении мощности лазерного излучения равного LP_{th} , а также по условию равенства величины $(C_0 + C_1) \times 100\%$ (предельный переход $LP \gg LP_{th}$) значению насыщения DC.

Полученные экспериментальные данные позволяют определить диапазон доз фемтосекундного излучения, используемого в процессе прямого (3 + 1)D лазерного письма, в рамках которого характеристики полученного из оригинальной фотоконпозиции материала зависят от величины дозы лазерного излучения.

ФОТОННЫЕ РАЗВЕТВИТЕЛИ, СОЗДАННЫЕ МЕТОДОМ ПРЯМОГО (3 + 1)D ЛАЗЕРНОГО ПИСЬМА

На основе результатов, полученных при исследовании оригинальных фоточувствительных композиций, были подготовлены фотонные разветвители. Созданные методом прямого (3 + 1)D лазерного письма фотонные разветвители обладали ступенчатым (core-shell) и градиентным распределением степени конверсии, с которой связан показатель преломления, в плоскости поперечного сечения разветвителя (рис. 2). При создании структур использовался диапазон мощности фемтосекундного излучения от 1 (порог фотополимеризации) до 4 мВт. Для данного диапазона зависимость степени конверсии от мощности фемтосекундного излучения можно с достаточной точностью аппроксимировать линейной функцией. Градиентные волноведущие структуры (с Гауссовым распределением мощности LP вдоль сечения волновода) обладают профилем распределения степени конверсии близким к параболическому, а более быстрое изменение мощности излучения вблизи волновода позволяет уменьшить эффект накопления дозы поглощенного излучения. Характерные размеры сечения волнове-

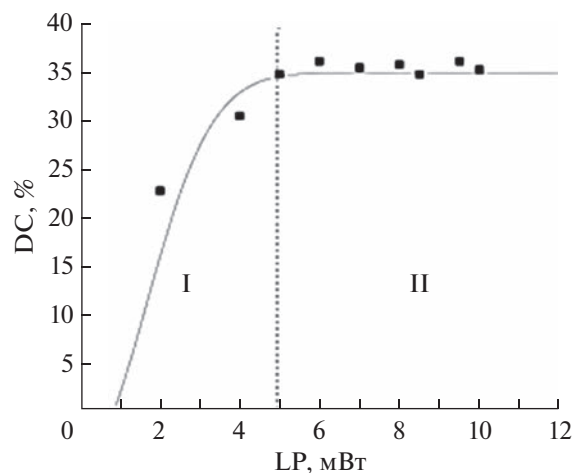


Рис. 1. График зависимости степени конверсии (DC) от мощности лазерного излучения. Сплошной линией показана экстраполяция. Пунктирной линией разделены две области I и II. Область I – значения мощности лазерного излучения для реализации (3 + 1)D лазерного письма. Область II – фотолитография с получением заданных характеристик материала.

дущих элементов разветвителя варьировались в диапазоне от 0.8 до 5 мкм, что соответствовало распространению от 0 до 4 мод излучения с длиной волны 650 нм в волноводе. Геометрия разветвителя задавалась с помощью аналитических функций, при выборе которых рассматривалось условие минимизации радиуса кривизны в местах разветвления и вблизи портов ввода/вывода излучения.

Морфология изготовленных 3D-микроструктур исследовалась с помощью методов ЛСКМ (рис. 3). Люминесцентный сигнал структур обусловлен люминесценцией молекул фотоинициатора, входящим в состав фотоконпозиции, при возбуждении ультрафиолетовым излучением. Стоит отметить, что молекулы фотоинициатора равномерно распределены по объему фоточувствительной композиции и могут сохранять информацию о дозе облучения фемтосекундным лазером благодаря деградации фотоинициатора. Исследование структур проходило в послыном режиме (Stack Mode). Поле сканирования микроскопа составляло 60.8 мкм, а шаг сканирования принимал значение 0.12 мкм вдоль латеральных направлений и 0.5 мкм вдоль аксиального направления. Непрерывная съемка многоплоскостных конфокальных изображений вдоль аксиальной оси позволяет получать трехмерные изображения фотонных разветвителей с точностью определения геометрических параметров не хуже 0.5 мкм. Селективное возбуждение люминесценции молекул фотоинициатора в составе материала фотонных разветвителей осуществлялось излучением на длине волны 458 нм, которое попадает на край полосы поглощения

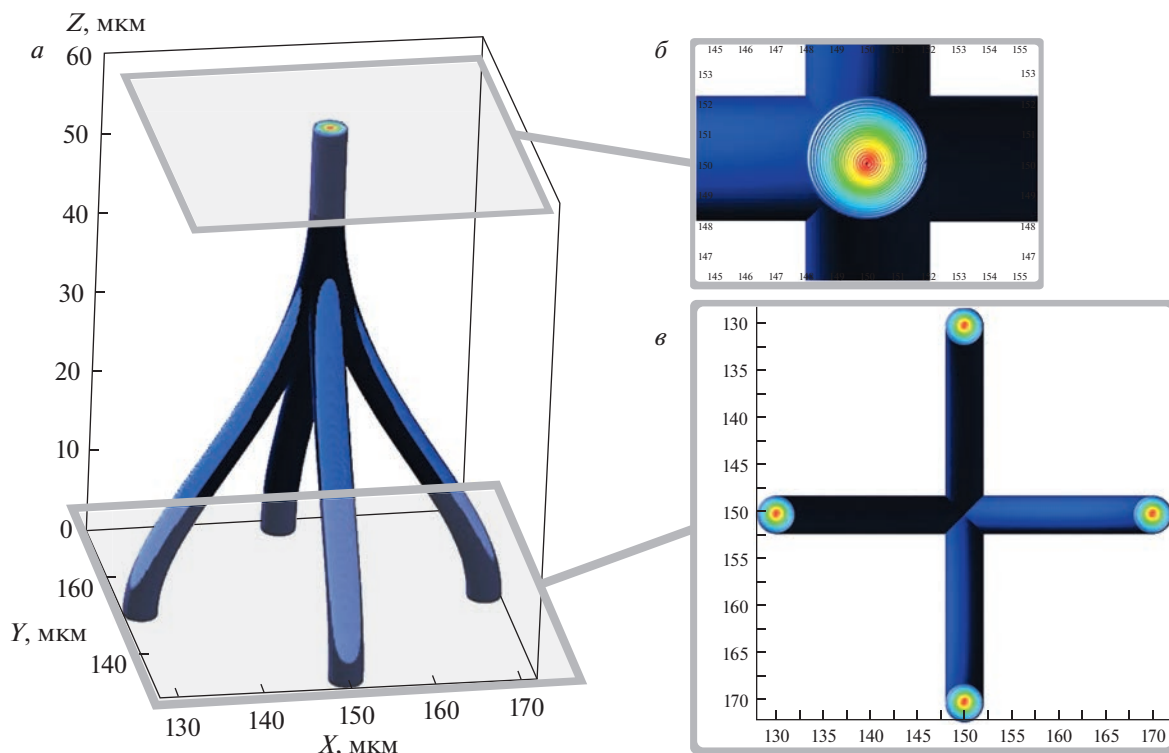


Рис. 2. Модель фотонного разветвителя, созданного прямым (3 + 1)D лазерным письмом: изометрическая проекция (а); сечение входной части 3D-микроструктуры (б); сечение выходной части структуры (в). Псевдоцветами показано распределение мощности лазерного излучения в пространстве — темный (красный) соответствует мощности 4 мВт, светлый (синий) — 1 мВт.

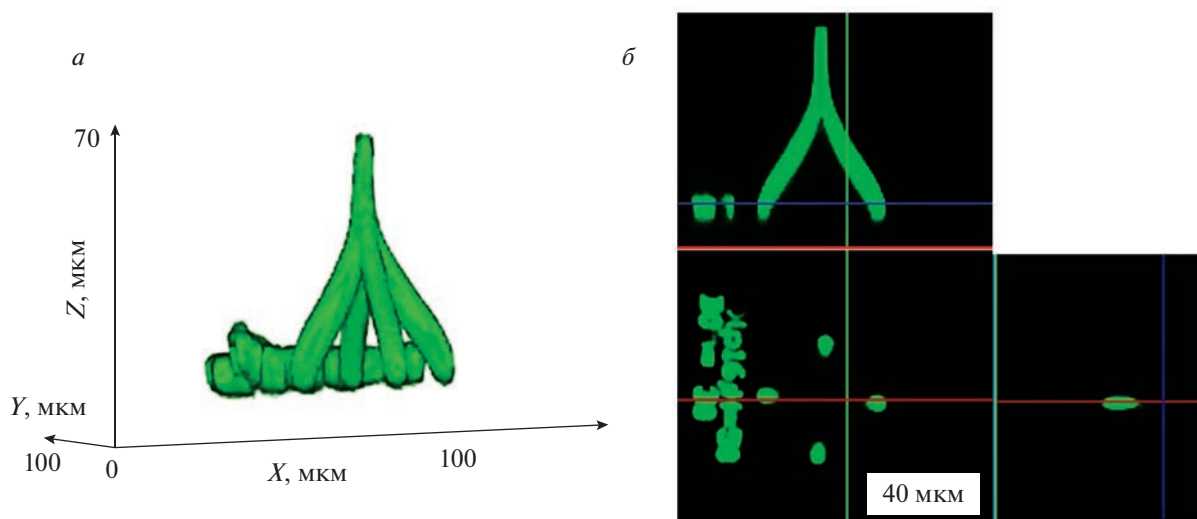


Рис. 3. 3D-изображение фотонного разветвителя, полученное с помощью ЛСКМ: изометрическая проекция (а); сечения микроструктуры вдоль заданных плоскостей (б).

фотоинициатора. Такое нерезонансное возбуждение позволяет уменьшить влияние возбуждающего излучения ЛСКМ на 3D-структуру.

Исследования фотонных разветвителей проводились с помощью специального оптического стенда (рис. 4а). Данный стенд был создан на ос-

нове оптического микроскопа и лазерного сканирующего конфокального микроскопа. При исследовании структур проводилось измерение пропускания выходов создаваемых фотонных разветвителей по изображениям, получаемым с камеры микроскопа. Измерение пропускания

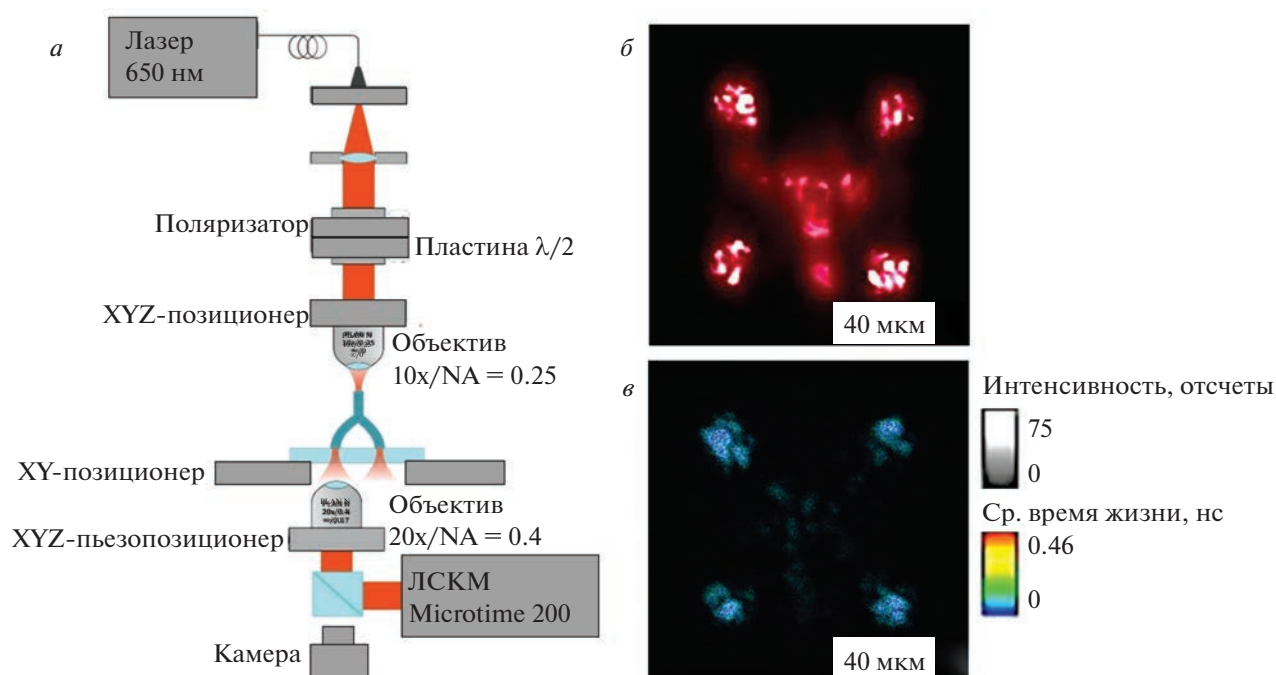


Рис. 4. Оптическая схема стенда для измерения пропускания создаваемых фотонных разветвителей (а). Изображение разделения излучения с длиной волны 650 нм на четыре пучка, полученное на камере стенда (б). Изображение портов вывода излучения фотонного разветвителя, полученное с помощью конфокального микроскопа (в).

осуществлялось следующим образом: 1) лазерное излучение фокусировалось на подложку, на которой был создан фотонный разветвитель, на некотором расстоянии от 3D-структуры с целью определения потока излучения попадающего на образец; 2) с помощью XYZ-позиционера вводный порт фотонного разветвителя совмещался с фокусом объектива, при этом вторым объективом фиксировалось изображение, получаемое в области портов вывода излучения (рис. 4б); 3) анализ изображений и оценка пропускания посредством нахождения отношения потока излучения выходящего из структуры к потоку падающему на образец. Также на данном стенде проводились конфокальные исследования морфологии для выявления корреляции между максимумами интенсивности пропускания и положениями портов вывода излучения разветвителя (рис. 4в). Потери при взаимодействии света и 3D-микроструктуры составили 16%. Измеренные потери включали в себя как потери при введении излучения в структуру с помощью объектива микроскопа, так и потери при делении потока излучения. В ходе экспериментов было показано деление излучения с длиной волны 650 нм на четыре пучка с распределением интенсивностей по каналам $21 \pm 2\%$.

Представленный подход создания фотонных разветвителей позволяет создавать эффективные структуры в трехмерном пространстве с субмикронным разрешением.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренный метод прямого (3 + 1)D лазерного письма позволяет реализовать литографию 3D-структур с субмикронным разрешением. Преимуществом данного метода является простота технической реализации (с точки зрения требований к классу чистоты и отсутствие необходимости реализации вакуума), а также меньшая стоимость установок для реализации данного подхода изготовления функциональных фотонных структур (по сравнению с сопоставимыми установками для электронной литографии, фотолитографии в глубоком ультрафиолете, эпитаксии). Метод прямого (3 + 1)D лазерного письма важен при создании таких элементов как: фазовые маски, фотонные межсоединения и волноводные структуры со ступенчатым (core-shell) и градиентным показателем преломления и малыми оптическими потерями.

В рамках реализации метода прямого (3 + 1)D лазерного письма исследована фоточувствительная композиция на основе фотоинициатора 4Met-BAC. Для данной фоточувствительной композиции показано наличие диапазона мощностей фемтосекундного излучения от 1 до 5 мВт, для которого свойства полимерного материала зависят от мощности лазерного излучения во время литографии. Созданы волноводы со ступенчатым (core-shell) и градиентным показателем преломления, а также методом лазерной конфокальной ска-

нирующей микроскопии исследована морфология полученных структур. Для фотонных разветвителей проведены первичные эксперименты и получена визуализация разделения излучения с длиной волны 650 нм на четыре пучка. Также, благодаря совмещению измерительного стенда с конфокальным микроскопом, показана корреляция между световыми пучками и портами вывода излучения.

Продemonстрированный подход создания фотонных 3D-микроструктур обладает значительным потенциалом для создания гибридных систем, сочетающих стандартные планарные чипы и полимерные волноводные микроструктуры.

Исследования и создание фотонных разветвителей на основе волноводных структур проводились при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-79-10153). Разработка технологий прямого лазерного письма выполняется в соответствии с соглашением о предоставлении из федерального бюджета субсидии № 075-02-2022-1672. Технологические особенности, выявленные в процессе исследований, были учтены при разработке уникального российского 3D-литографа с превышением дифракционного предела.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Son G., Han S., Park J. et al. // *Nanophotonics*. 2018. V. 7. No. 12. P. 1845.
2. Pao Y.H., Rentzepis P.M. // *Appl. Phys. Lett.* 1965. V. 6. No. 5. P. 93.
3. Sun H.B., Kawata S. // In: *NMR. 3D Analysis. Photopolymerization*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2004. P. 169.
4. Витухновский А.Г., Звагельский Р.Д., Колымагин Д.А. и др. // *Опт. и спектроск.* 2019. Т. 126. № 1. С. 63; Vitukhnovsky A.G., Zvagelsky R.D., Kolymagin D.A. et al. // *Opt. Spectrosc.* 2019. V. 126. No. 1. P. 54.
5. Gehring H., Eich A., Schuck C., Pernice W.H.P. // *Opt. Lett.* 2019. V. 44. No. 20. P. 5089.
6. Lindenmann N., Dottermusch S., Goedecke M.-L. et al. // *J. Light. Technol.* 2015. V. 33. No. 4. P. 755.
7. Витухновский А.Г., Звагельский Р.Д., Колымагин Д.А. и др. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2020. Т. 84. № 7. С. 927; Vitukhnovsky A.G., Zvagelsky R.D., Kolymagin D.A. et al. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2020. V. 84. No. 7. P. 760.
8. Schumann M., Buckmann T., Gruhler N. et al. // *Light. Sci. Appl.* 2014. V. 3. No. 6. Art. No. e175.
9. Schell A.W., Kaschke J., Fischer J. et al. // *Sci. Reports*. 2013. V. 3. P. 1577.
10. Moughames J., Porte X., Larger L. et al. // *Opt. Mater. Express*. 2020. V. 10. No. 11. P. 2952.
11. Lindenmann N., Balthasar G., Hillerkuss D. et al. // *Opt. Express*. 2012. V. 20. No. 16. P. 17667.
12. Billah M.R., Blaicher M., Hoose T. et al. // *Optica*. 2018. V. 5. No. 7. P. 876.
13. Dietrich P.-I., Blaicher M., Reuter I. et al. // *Nature Photonics*. 2018. V. 12. No. 4. P. 241.
14. Atabaki A.H., Moazeni S., Pavanello F. et al. // *Nature*. 2018. V. 556. No. 7701. P. 349.
15. Stojanović V., Ram R. J., Popović M. et al. // *Opt. Express*. 2018. V. 26. No. 10. P. 13106.
16. Selvaraja S.K., Sethi P. // *Emerging Waveguide Technology*. 2018. V. 95. P. 458.
17. Dong P., Chen Y.K., Duan G.H., Neilson D.T. // *Nanophotonics*. 2014. V. 3. No. 4–5. P. 215.
18. Chen L., Doerr C.R., Chen Y.K. // *Opt. Lett.* 2011. V. 36. No. 4. P. 469.
19. Gao L., Huo Y., Zang K. et al. // *Sci. Reports*. 2015. V. 5. No. 1. Art. No. 15794.
20. Staude I., Schilling J. // *Nature Photonics*. 2017. V. 11. No. 5. P. 274.
21. Moughames J., Porte X., Thiel M. et al. // *Optica*. 2020. V. 7. No. 6. P. 640.
22. Dottermusch S., Busko D., Langenhorst M. et al. // *Opt. Lett.* 2019. V. 44. No. 1. P. 29.
23. Shcherbakov D.A., Kolymagin D.A., Matital R.P. et al. // *J. Russ. Laser Res.* 2023. V. 44. P. 47.
24. Porte X., Dinc N.-U., Moughames J. et al. // *Optica*. 2021. V. 8. No. 10. P. 1281.
25. Zhiganshina E.R., Arsenyev M.V., Chubich D.A. et al. // *Eur. Polym. J.* 2022. V. 162. Art. No. 110917.
26. Dorkenoo K., Van Wonderen A.J., Bulou H. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2003. V. 83. No. 12. P. 2474.
27. Schmid M., Ludescher D., Giessen H. // *Opt. Mater. Express*. 2019. V. 9. No. 12. P. 4564.

Waveguide structures and photon splitters fabricated by direct (3 + 1)D laser writing

D. A. Kolymagin^{a, *}, D. A. Chubich^a, D. A. Shcherbakov^a, R. M. Pattia^a, A. V. Gritsenko^{a, b},
A. V. Pisarenko^a, I. V. Dushkin^a, A. G. Vitukhnovskiy^{a, b}

^aMoscow Institute of Physics and Technology (National Research University), Dolgoprudny, 141700 Russia

^bLebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: kolymagin@phystech.edu

The problem of high-performance systems for the big data transmission and processing fabrication determines the importance of creating hybrid photonic integrated circuits with complex architecture. We studied of three-dimensional photonic waveguide structures created by direct (3 + 1)D laser writing, with the aim of adding such structures to photonic integrated circuits.

Keywords: two-photon photopolymerization, direct (3 + 1)D laser writing, photonic integrated circuits, 3D microstructures

УДК 535.03:519.06

ОПТИЧЕСКИЕ СОЛИТОНЫ В ДВУХ СВЯЗАННЫХ ВОЛНОВОДАХ В ПЛОСКОМ КВАДРАТИЧНО-НЕЛИНЕЙНОМ КРИСТАЛЛЕ

© 2023 г. А. А. Калинович^{1, *}, И. Г. Захарова^{1, 2}

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”, Москва, Россия

²Университет МГУ-ППИ в Шэньчжэне, Шэньчжэнь, Китайская Народная Республика

*E-mail: kalinovich@gmail.com

Поступила в редакцию 24.07.2023 г.

После доработки 14.08.2023 г.

Принята к публикации 28.08.2023 г.

Исследована возможность формирования пространственно-временных солитонов (оптических пульс) в связанных квадратично-нелинейных градиентных волноводах в диапазоне нормальной дисперсии групповой скорости. Продемонстрирована генерация оптических пульс при распространении сигнала с начальной гауссовой формой, как на обеих частотах, так и только на основной частоте.

DOI: 10.31857/S0367676523702939, EDN: QUKZQQ

ВВЕДЕНИЕ

Оптические солитоны в квадратично нелинейных средах были впервые теоретически получены в [1]. Поскольку устойчивые солитонные режимы в квадратичных оптических средах формируются при меньших интенсивностях, чем в средах с кубической нелинейностью, двухцветные пространственно-временные солитоны (световые пули) при квадратичной нелинейности вызывают большой интерес исследователей [2]. В настоящем исследовании мы рассматриваем многомерные многокомпонентные квадратичные солитоны, которые интенсивно изучаются, в частности, потому что, в отличие от многомерных кубических солитонов, многомерные солитоны в квадратичной среде могут быть устойчивыми [2, 3].

Световые пули довольно подробно изучались как теоретически, так и экспериментально (см., например, [2, 4, 5]). Известно, что такие солитоны устойчивы в однородных квадратичных средах в диапазоне аномальной дисперсии групповой скорости. Однако, возможно формирование световых пульс при нормальной дисперсии в градиентной нелинейной среде в режиме самофокусировки [6]. В работе [7] с помощью метода усредненного Лагранжиана аналитически получены световые пули в однородной квадратично нелинейной среде и аналитически и численно показана возможность их устойчивого распространения при аномальной дисперсии. При расширении диапазона частот, включая также нормальную дисперсию, можно

получить пространственно-временные солитонные структуры в средах с пространственной неоднородностью — градиентных волноводах [8]. С помощью численного моделирования в [8] также продемонстрировано возникновение солитоноподобных режимов распространения даже, если волновод вводится только на основной частоте. Важно, что в [8] рассматривались планарные градиентные волноводы с одним центром на каждой частоте.

Суммируя сказанное выше, отметим, что оптические солитоны и их применение широко исследуются в последнее время (см. также [9–13]).

В настоящей работе мы продолжаем исследование [8], изучая формирование и распространение двухцветных световых пульс в связанных планарных градиентных волноводах, как на основной, так и на удвоенной частотах.

ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Мы используем описание процесса генерации второй оптической гармоники в квазиоптическом приближении. Для представления геометрии волновода мы записываем линейную частотную восприимчивость $\chi_{\omega}(r)$ в виде $\chi_{\omega}(r) = \chi_{\omega}^{(0)}[1 + f_{\omega}(r)]$, где r — радиус-вектор, перпендикулярный центральной оси волновода, $\chi_{\omega}^{(0)}$ — линейная восприимчивость среды в одном из центров поперечного сечения волновода, безразмерная функция $f_{\omega}(r)$ описывает профиль волновода. Таким образом,

следуя [8], в случае планарного волновода мы приходим к системе связанных уравнений:

$$\begin{aligned} i \frac{\partial A_1}{\partial z} + \frac{\beta_\omega}{2} \frac{\partial^2 A_1}{\partial \tau^2} - \alpha_\omega A_1 A_2 e^{i(2k_1 - k_2)z} = \\ = \omega g_1(x) A_1 + \frac{c}{2n_\omega^{(0)} \omega} \frac{\partial^2 A_1}{\partial x^2}, \\ i \frac{\partial A_2}{\partial z} + \frac{\beta_{2\omega}}{2} \frac{\partial^2 A_2}{\partial \tau^2} - \alpha_{2\omega} A_1^2 e^{-i(2k_1 - k_2)z} = \\ = 2\omega g_2(x) A_2 + \frac{c}{4n_{2\omega}^{(0)} \omega} \frac{\partial^2 A_2}{\partial x^2}. \end{aligned} \quad (1)$$

В уравнениях (1) $A_{1,2}$ — медленно меняющиеся комплексные амплитуды гармоник, $\tau = t - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{v_g^{(\omega)}} + \frac{1}{v_g^{(2\omega)}} \right) t$ — время, $v_g^{(\omega)}$ и $v_g^{(2\omega)}$ — линейные групповые скорости на основной ω и удвоенной 2ω частотах в центре волновода, причем $|v_g^{(2\omega)} - v_g^{(\omega)}| \ll v_g^{(2\omega)}, v_g^{(\omega)}$. В дальнейшем мы считаем, что групповые скорости гармоник совпадают $v_g^{(\omega)} = v_g^{(2\omega)} = v_g$.

$$g_1(x) = \frac{n_\omega^{(0)2} - 1}{2cn_\omega^{(0)}} f_\omega(x), \quad g_2(x) = \frac{n_{2\omega}^{(0)2} - 1}{2cn_{2\omega}^{(0)}} f_{2\omega}(x),$$

$f_\omega(x)$ и $f_{2\omega}(x)$ — безразмерные функции, описывающие профили волноводов. $k_1 = k(\omega)$ и $k_2 = k(2\omega)$ — волновые числа для основной и удвоенной частот. β_ω и $\beta_{2\omega}$ — параметры дисперсии групповой скорости в центре волновода, $n_\omega^{(0)}$ и $n_{2\omega}^{(0)}$ — показатели преломления гармоник, c — скорость света в вакууме, $\alpha_\omega = \frac{2\pi\omega}{cn_\omega^{(0)}} \chi^{(2)}(2\omega, -\omega)$, $\alpha_{2\omega} = \frac{4\pi\omega}{cn_{2\omega}^{(0)}} \chi^{(2)}(\omega, \omega)$, $\chi^{(2)}(2\omega, -\omega)$ и $\chi^{(2)}(\omega, \omega)$ — коэффициенты нелинейной восприимчивости второго порядка в центре волновода. Первые два слагаемых в правых частях обоих уравнений (1) описывают поперечную неоднородность (волновода) на фазовой и групповой скорости гармоник. Показатели преломления $n_{\omega,2\omega}^{(0)}$ выражаются через функции профиля волновода $n_{\omega,2\omega}^{(0)}(x) = 1 + (n_{\omega,2\omega}^{(0)2} - 1)(1 + f_{\omega,2\omega}(x))$.

Для проведения численного моделирования (1) мы вводим безразмерные параметры $A_{1,2} = \bar{A}_{1,2} A_{in}$, $z = \bar{z} l_{nl}$, $x = \bar{x} R_{in}$, $\tau = \bar{\tau} \tau_{in}$, $\Delta \bar{k} = \Delta k l_{nl}$, $\Delta k = 2k_1 - k_2$, $l_{nl} = (\alpha_\omega A_{in})^{-1}$, $a_{\omega,2\omega} = R_{in} \bar{a}_{\omega,2\omega}$. A_{in} — пиковое значение входной амплитуды излучения основной гармоники, R_{in} и τ_{in} — начальные ширины оптического сигнала по пространству и по времени. Чтобы записать уравнения систе-

мы (1) в безразмерном виде, мы вводим также следующий набор параметров: $D_{q1} = \frac{2\pi\omega l_{nl}}{cn_\omega^{(0)} \bar{a}_\omega^2} \chi_\omega^{(0)}$, $D_{q2} = \frac{4\pi\omega l_{nl}}{cn_{2\omega}^{(0)} \bar{a}_{2\omega}^2} \chi_{2\omega}^{(0)}$, $D_{\tau 1} = \frac{\beta_\omega l_{nl}}{2\tau_{in}^2}$, $D_{\tau 2} = \frac{\beta_{2\omega} l_{nl}}{2\tau_{in}^2}$, $D_{x1} = \frac{cl_{nl}}{2\omega n_\omega^{(0)} R_{in}^2}$, $D_{x2} = \frac{cl_{nl}}{4\omega n_{2\omega}^{(0)} R_{in}^2}$, $\gamma = \alpha_{2\omega}/\alpha_\omega$. В результате имеем

$$\begin{aligned} i \frac{\partial \bar{A}_1}{\partial \bar{z}} = D_{q1} p_1(\bar{x}) \bar{A}_1 - D_{\tau 1} \frac{\partial^2 \bar{A}_1}{\partial \bar{\tau}^2} + \\ + \bar{A}_1 \bar{A}_2 e^{i\Delta \bar{k} \bar{z}} + D_{x1} \frac{\partial^2 \bar{A}_1}{\partial \bar{x}^2}, \\ i \frac{\partial \bar{A}_2}{\partial \bar{z}} = D_{q2} p_2(\bar{x}) \bar{A}_2 - D_{\tau 2} \frac{\partial^2 \bar{A}_2}{\partial \bar{\tau}^2} + \\ + \gamma \bar{A}_1^2 e^{-i\Delta \bar{k} \bar{z}} + D_{x2} \frac{\partial^2 \bar{A}_2}{\partial \bar{x}^2}. \end{aligned} \quad (2)$$

В дальнейшем мы будем использовать обозначения безразмерных переменных без черты над ними.

В ходе вычислений на левую границу среды подается сигнал следующего вида:

$$\begin{aligned} A_1(z=0) = E_{11} \exp(-(x-x_w)^2 - (\tau - \tau_{10})^2 + i\phi_{11}) + \\ + E_{12} \exp(-(x+x_w)^2 - (\tau - \tau_{20})^2 + i\phi_{12}), \\ A_2(z=0) = E_{21} \exp(-(x-x_w)^2 - (\tau - \tau_{10})^2 + i\phi_{21}) + \\ + E_{22} \exp(-(x+x_w)^2 - (\tau - \tau_{20})^2 + i\phi_{22}), \end{aligned} \quad (3)$$

где x_w — безразмерная координата центра волновода, E_{11} и E_{12} — начальные амплитуды на основной частоте в правом и левом волноводах, E_{21} и E_{22} — начальные амплитуды на второй гармонике в правом и левом волноводах, τ_{10} и τ_{20} — начальные временные сдвиги, ϕ_{11} , ϕ_{12} , ϕ_{21} , ϕ_{22} — начальные сдвиги фаз. Функция профиля волноводов имеет вид:

$$\begin{aligned} p_{1,2} = a_{\omega,2\omega}^{-2} \left[1 - \exp\left(-\frac{(x-x_w)^2}{a_{\omega,2\omega}^2}\right) - \right. \\ \left. - \exp\left(-\frac{(x+x_w)^2}{a_{\omega,2\omega}^2}\right) \right]. \end{aligned} \quad (4)$$

При такой волноводной функции показатели преломления имеют минимумы вблизи $x = \pm x_w$. Оптический пучок удерживается вблизи центра волновода, однако его хвостовые части проникают в зону между волноводами. За счет этого осуществляется взаимодействие между пучками в разных волноводах. Характерная ширина волноводов равна $a_{\omega,2\omega}$.

При нулевых граничных условиях по поперечному направлению x система (2) имеет следующую

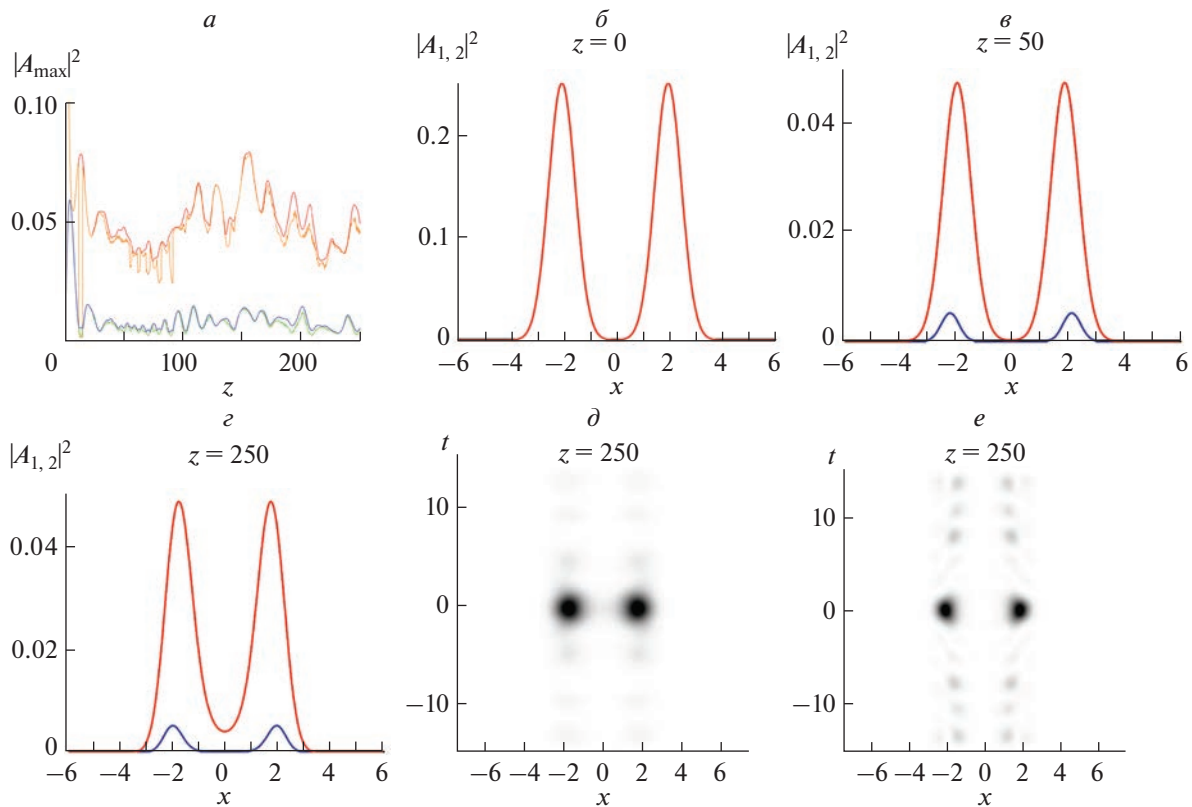


Рис. 1. Генерация пары связанных солитонов синхронными ($\tau_{10} = \tau_{20} = 0$) синфазными ($\phi_{11} = \phi_{12} = 0$) пучками основной частоты $E_{11} = 0.5$, $E_{12} = 0.5$, $E_{21} = 0$, $E_{22} = 0$. Пиковые интенсивности (a) основной частоты (красный и оранжевый для левого и правого волноводов соответственно) и второй гармоники (синий и зеленый для левого и правого волноводов соответственно). Поперечные профили пучков при $\tau = 0$ основной частоты (красный) и второй гармоники (синий) для $z = 0$ (б), $z = 50$ (в), $z = 250$ (е). Распределение амплитуды основной частоты (д) и второй гармоники (е) при $z = 250$. Параметры волновода $x_w = 2$, $a_w = a_{2w} = 2$, $D_{q1} = 10$, $D_{q2} = 10$. Коэффициенты дифракции $D_{x1} = 0.1$, $D_{x2} = 0.05$, коэффициенты дисперсии $D_{\tau1} = 0.05$, $D_{\tau2} = 0.1$, коэффициент нелинейности $\gamma = 0.5$.

щие интегралы движения (сохранение энергии и изменение фаз гармоник) [8]:

$$\begin{aligned}
 I_1 &= \int \int_{-\infty}^{\infty} dx d\tau (\gamma |A_1|^2 + |A_2|^2), \\
 I_3 &= \int \int_{-\infty}^{\infty} dx d\tau \{-2\gamma |A_1|^2 A_2 \cos(2\phi_1 - \phi_2) + \\
 &+ \Delta k |A_2|^2 + 2\gamma D_{x1} \left| \frac{\partial A_1}{\partial x} \right|^2 + D_{x2} \left| \frac{\partial A_2}{\partial x} \right|^2 - 2\gamma D_{\tau1} \left| \frac{\partial A_1}{\partial \tau} \right|^2 - \\
 &- D_{\tau2} \left| \frac{\partial A_2}{\partial \tau} \right|^2 - 2\gamma D_{q1} p_1(x) |A_1|^2 - D_{q2} p_2(x) |A_2|^2\}
 \end{aligned} \quad (5)$$

$\phi_{1,2}$ — фазы гармоник.

Мы проводим расчеты на основе (2)–(3), используя численный метод, описанный в [8]. Важно, что этот метод гарантирует сохранение интегралов (5), которые контролируются в процессе вычислений.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Проведено численное моделирование системы (2) с учетом начальных условий (3) и волнового профиля формы (4). При этом рассматривался режим генерации, когда на вход подается либо только гауссов пучок основной частоты ($E_{21} = 0$, $E_{22} = 0$), либо одновременно гауссовы пучки основной частоты и второй гармоники. Стоит отметить, что подача одновременно двух-частотного сигнала не задает сразу солитон в волноводе, поскольку он имеет более сложный амплитудный и фазовый профиль. Устойчивое состояние формируется уже в процессе распространения, хотя и несколько эффективнее, чем при генерации только пучком основной частоты. В расчетах пучки в разных волноводах могли иметь как одинаковую начальную фазу ($\phi_{11} = \phi_{12} = 0$), так и различные фазы. Кроме того, между пучками в разных волноводах мог быть временной сдвиг, когда $\tau_{10} \neq \tau_{20}$.

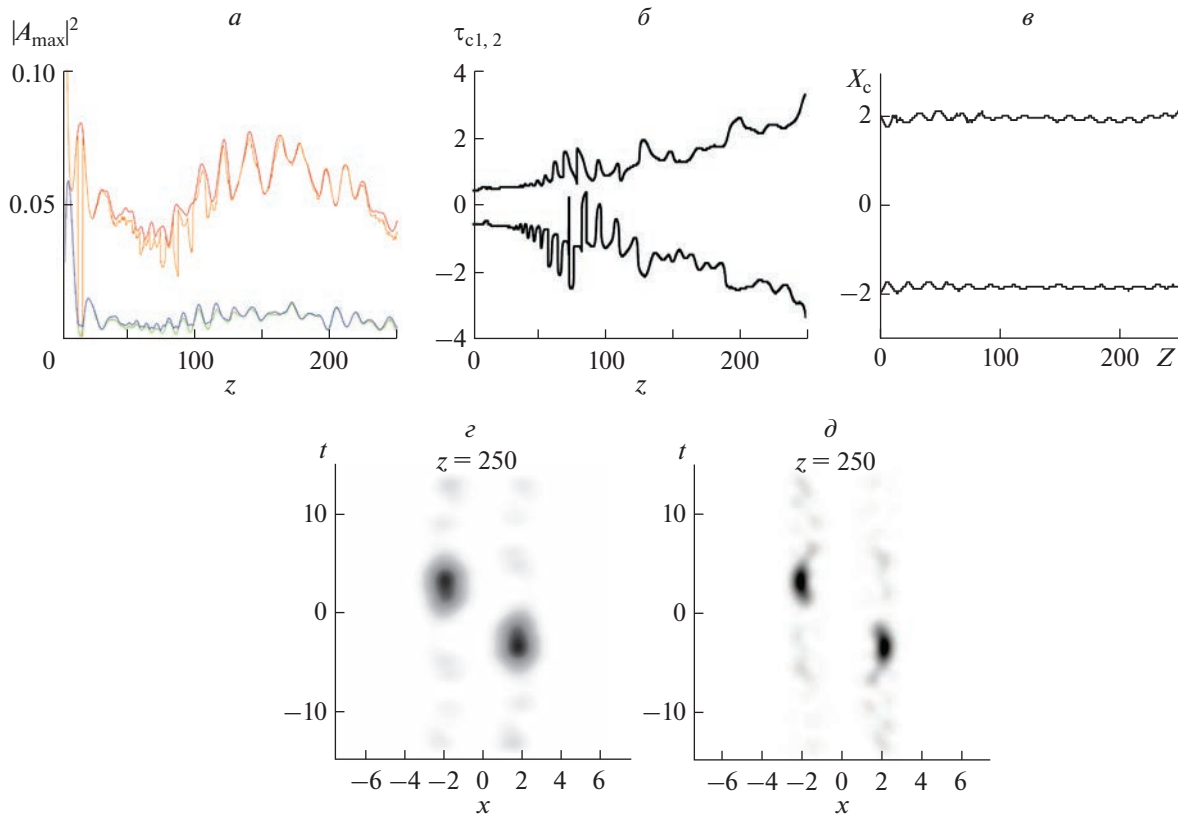


Рис. 2. Генерация пары связанных солитонов несинхронными ($\tau_{10} = 0.5$, $\tau_{20} = -0.5$) синфазными ($\varphi_{11} = \varphi_{12} = 0$) пучками основной частоты $E_{11} = 0.5$, $E_{12} = 0.5$, $E_{21} = 0$, $E_{22} = 0$. Пиковые интенсивности (а) основной частоты (красный и оранжевый для левого и правого волноводов соответственно) и второй гармоники (синий и зеленый для левого и правого волноводов соответственно). Временные (б) и пространственные (в) координаты центров пучков в волноводах. Распределение амплитуды основной частоты (д) и второй гармоники (е) при $z = 250$. Параметры волновода $x_w = 2$, $a_w = a_{2w} = 2$, $D_{q1} = 10$, $D_{q2} = 10$. Коэффициенты дифракции $D_{x1} = 0.1$, $D_{x2} = 0.05$, коэффициенты дисперсии $D_{t1} = 0.05$, $D_{t2} = 0.1$, коэффициент нелинейности $\gamma = 0.5$.

В расчетах использовались следующие параметры волновода: $x_w = 2$, $a_w = a_{2w} = 2$, $D_{q1} = 10$, $D_{q2} = 10$. Коэффициенты дифракции принимались равными $D_{x1} = 0.1$, $D_{x2} = 0.05$. Дисперсию положили равной $D_{t1} = 0.05$, $D_{t2} = 0.1$, что соответствует диапазону нормальной дисперсии ($D_{t1,2} > 0$). Коэффициент нелинейности положили равным $\gamma = 0.5$, расстройку фазовых скоростей $\Delta k = 0$.

На рис. 1 приведены результаты моделирования в случае генерации синхронными ($\tau_{10} = \tau_{20} = 0$) синфазными ($\varphi_{11} = \varphi_{12} = 0$) пучками основной частоты $E_{11} = 0.5$, $E_{12} = 0.5$, $E_{21} = 0$, $E_{22} = 0$. Начальные параметры пучков в правом и левом волноводах совпадают, поэтому возникающее решение симметрично относительно центра координат. На рис. 1а приведены пиковые интенсивности пучков основной частоты и второй гармоники в правом и левом волноводе. На начальном этапе происходит генерация второй гармоники, ее ин-

тенсивность возрастает. Затем формируются солитоноподобные осциллирующие пучки в правом и левом волноводах. На рис. 1б–1г показаны амплитудные профили основной частоты и второй гармоники при $\tau = 0$ для $z = 0$, $z = 50$, $z = 250$ соответственно. Можно видеть, что при $z = 250$ амплитуда пучка основной частоты между волноводами существенно отличается от нуля, что говорит о том, что пучки в волноводах взаимодействуют между собой. На рис. 1д и 1е приведено распределение интенсивностей при $z = 250$ по времени и поперечной координате основной частоты и второй гармоники соответственно. Можно выделить солитоноподобные пучки вблизи $\tau = 0$ и $x = \pm 2$. Однако, кроме этого, можно отметить, что часть энергии находится в волноводах при других значениях τ . Из графика зависимости интенсивности видно, что пиковая интенсивность осциллирует. Возникшее решение не является точным солитоном, его параметры меняются со временем. В процессе этих изменений неболь-

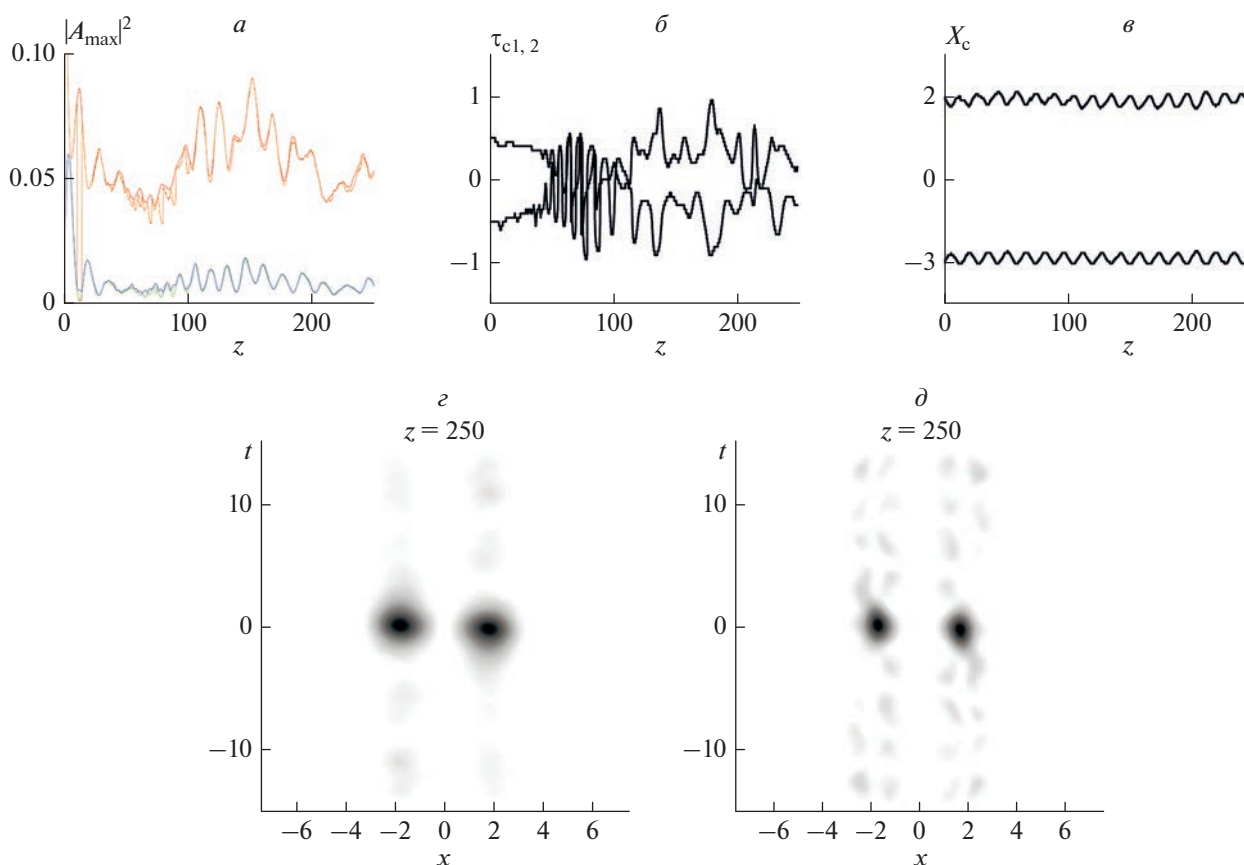


Рис. 3. Генерация пары связанных солитонов несинхронными ($\tau_{10} = 0.5$, $\tau_{20} = -0.5$) противофазными ($\varphi_{11} = 0$, $\varphi_{12} = \varphi_{22} = \varphi_{21} = \pi$) пучками основной частоты $E_{11} = 0.5$, $E_{12} = 0.5$ и второй гармоники $E_{21} = 0.25$, $E_{22} = 0.25$. Аналогично рис. 2.

шая часть энергии отходит от основного пучка, но его интенсивность уменьшается незначительно. В данном случае можно говорить о солитоноподобном решении.

На рис. 2 приведены результаты расчета при генерации несинхронными ($\tau_{10} = 0.5$, $\tau_{20} = -0.5$) синфазными ($\varphi_{11} = \varphi_{12} = 0$) пучками основной частоты $E_{11} = 0.5$, $E_{12} = 0.5$, $E_{21} = 0$, $E_{22} = 0$. В отличие от предыдущего случая, существует начальный временной сдвиг между пучками. Графики интенсивностей, приведенные на рис. 2а аналогичны предыдущему случаю. На рис. 2б и 2в приведены соответственно временные и пространственные координаты максимумов интенсивности в правом и левом волноводах. Поперечные координаты максимумов испытывают небольшие осцилляции, но сильно не отклоняются от центров волноводов. Временные координаты максимумов также испытывают осцилляции, но в целом они отдаляются от $\tau = 0$. Это говорит о том, что пучки в волноводах взаимно отталкиваются. Тот, что прошел раньше, начинает двигаться быстрее, а тот, что позже, медленнее. Распределение интенсивностей при $z = 250$ основной частоты и второй гармоники на рис. 2г и 2д соответственно подтверждают сделанный вывод.

ты и второй гармоники на рис. 2г и 2д соответственно подтверждают сделанный вывод.

На рис. 3 приведены результаты расчета генерации солитонов несинхронными ($\tau_{10} = 0.5$, $\tau_{20} = -0.5$) противофазными ($\varphi_{11} = 0$, $\varphi_{12} = \varphi_{22} = \varphi_{21} = \pi$) пучками основной частоты $E_{11} = 0.5$, $E_{12} = 0.5$ и второй гармоники $E_{21} = 0.25$, $E_{22} = 0.25$. Структура рисунка аналогична рис. 2. Динамика пиковой интенсивности показывает, что начальный сигнал гауссовой формы на основной и удвоенной частоте заметно отличается от солитонного. В результате на раннем этапе происходит ряд осцилляций, при которых в волноводах формируются солитоноподобные пучки, аналогичные предыдущему случаю. В целом интенсивность возникающих солитонов несколько выше, за счет того, что изначально присутствует вторая гармоника удерживает пучок основной частоты от расплывания. Это также подтверждается распределением амплитуды при $z = 250$ (рис. 3г и 3д). По сравнению с предыдущим случаем интенсивность отделившихся от основного пучка частей заметно меньше.

Динамика поперечной координаты максимумов интенсивности аналогична предыдущему случаю, они испытывают небольшие осцилляции вблизи центров волноводов. Временные координаты максимумов, в отличие от предыдущего случая не удаляются друг от друга, а осциллируют вблизи и несколько притягиваются. Это говорит о том, что изначально противофазные пучки обладают притяжением друг к другу, то есть сигнал, запущенный раньше, начинает двигаться медленнее, а более поздний сигнал — быстрее.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, рассмотрено формирование и распространение пространственно-временных солитонов в паре связанных оптических волноводов в плоском квадратично-нелинейном кристалле. Показано, что такие солитоны могут существовать в диапазоне нормальной дисперсии групповой скорости, тогда как в отсутствие волноводов это невозможно. С помощью численного моделирования получено, что синфазные солитоны отталкиваются, а противофазные — притягиваются. За счет этого групповая скорость солитонов в каждом волноводе может меняться в зависимости от наличия солитона в другом волноводе и разнице фаз между ними.

Исследование выполнено при поддержке Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета “Фотонные и квантовые технологии. Цифровая медицина”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карамзин Ю.Ф., Сухоруков А.П. // Письма в ЖЭТФ. 1974. Т. 20. № 8. С. 734.
2. Kivshar Y.S., Agrawal G. Optical solitons: from fibers to photonic crystals. Academic press, 2003. 540 p.
3. Manassah J.T. // Opt. Lett. 1992. V.17. P. 1259.
4. Skryabin D.V., Firth W.J. // Opt. Commun. 1998. V. 148. P. 79.
5. Malomed B.A., Drummond P., He H. et al. // Phys. Rev. E. 1997. V. 56. P. 4725.
6. Raghavan S., Agrawal G.P. // Opt. Commun. 2000. V. 180. P. 377.
7. Sazonov S.V., Mamaikin M.S., Komissarova M.V., Zakharova I.G. // Phys. Rev. E. 2017. V. 96. Art. No. 022208.
8. Kalinovich A.A., Komissarova M.V., Sazonov S.V., Zakharova I.G. // PLoS ONE. 2019. V. 14. No. 8. Art. No. e0220840.
9. Сазонов С.В. // Опт. и спектроск. 2022. Т. 130. № 12. С. 1846; Sazonov S.V. // Opt. Spectrosc. 2022. V. 130. No. 10. P. 549.
10. Сазонов С.В., Комиссарова М.В. // Письма в ЖЭТФ. 2020. Т. 111. № 6. С. 355; Sazonov S.V., Komissarova M.V. // JETP Lett. 2020. V. 111. No. 6. P. 320.
11. Калинович А.А., Захарова И.Г., Комиссарова М.В., Сазонов С.В. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. Т. 86. № 1. С. 25; Kalinovich A.A., Zakharova I.G., Komissarova M.V., Sazonov S.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 1. P. 9.
12. Петров В.М., Шамрай А.В., Ильичев И.В. и др. // Фотоника. 2020. Т. 14. № 5. С. 414; Petrov V.M., Shamray A.V., Ilyichev I.V. et al. // Photonics Russ. 2020. V. 14. No. 7. P. 414.
13. Гарнаева Г.И., Неведьев Л.А., Низамова Э.И. // Журн. прикл. спектроск. 2022. Т. 89. № 4. С. 562; Garnaeva G.I., Nefediev L. A., Nizamova E.I. // J. Appl. Spectrosc. 2022. V. 89. No. 4. P. 726.

Optical solitons in two coupled waveguides in a planar quadratically nonlinear crystal

A. A. Kalinovich^{a, *}, I. G. Zakharova^{a, b}

^aLomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

^bMSU-BIT University, Shenzhen, 518172 China

*e-mail: kalinovich@gmail.com

The possibility of the formation of spatial-temporal solitons (optical bullets) in coupled quadratically nonlinear gradient waveguides in the range of normal dispersion of the group velocity is investigated. The generation of optical bullets by as well an initial Gaussian beam is demonstrated at both frequencies and only at the fundamental frequency.

УДК 535.03:519.06

ОТРАЖАТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА АКТИВНЫХ СЛОИСТЫХ СРЕД В УСЛОВИЯХ ГЕНЕРАЦИИ ВТОРОЙ ОПТИЧЕСКОЙ ГАРМОНИКИ

© 2023 г. И. Г. Захарова^{1, 2, *}, Т. М. Лысак^{1, 2}, А. А. Калинович¹, Д. А. Чайковский²

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”, Москва, Россия

²Университет МГУ-ППИ в Шэньчжэне, Шэньчжэнь, Китайская Народная Республика

*E-mail: zaharova@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 24.07.2023 г.

После доработки 14.08.2023 г.

Принята к публикации 28.08.2023 г.

Изучены отражающие свойства активной периодической среды с квадратичной нелинейностью на основе описания генерации второй оптической гармоники в квазиоптическом приближении. С помощью численного моделирования проанализировано влияние асимметричной брэгговской связи встречных волн на основной частоте на поглощающие/генерирующие и отражающие свойства активной среды.

DOI: 10.31857/S0367676523702940, EDN: QUJWJM

ВВЕДЕНИЕ

Среды, состоящие из чередующихся слоев с генерацией и поглощением, обладают асимметричными свойствами, удовлетворяющим условиям РТ-симметрии. В этих средах действительная часть диэлектрической проницаемости вдоль направления распространения волн является четной, а мнимая часть нечетной. О таких средах, искусственно созданных добавлением активных элементов, говорят, как об активных структурах, в которых нарушается консервативность. Нелинейные активные периодические среды в оптике обсуждались в [1, 2]. Исследователей привлекают перспективы улучшения управления светом в таких структурах.

Слоистые (периодические) оптические среды весьма интересны и в отсутствие усиления/поглощения и нелинейности. Здесь говорят о существовании запрещенной (брэгговской) полосы частот. В общем, этот эффект приводит к быстрому затуханию волн в соответствующем диапазоне за счет отражения от слоев. Однако, при этом можно наблюдать интересные явления, например, боковой сдвиг Гооса–Хенхен [3]. В присутствии нелинейности в периодических средах при определенных условиях формируются брэгговские (щелевые) солитоны, которые изучались для различных нелинейностей [4–6], в том числе, для квадратичной нелинейности [7, 8]. Известно, что генерация второй оптической гармоники с последующей возможностью захвата двухцветного солитона происходит при меньших интенсивно-

стях, чем захват солитона при кубической нелинейности [9]. Недавно мы численно исследовали формирование и распространение брэгговских солитонов, рассматривая как пассивные, так и активные квадратично нелинейные среды и учитывая конечную ширину пучка в поперечном направлении [10, 11].

В настоящем исследовании мы рассматриваем отражающие свойства активной слоистой среды. Для этого, используя для описания ГВГ в такой среде систему нелинейно связанных уравнений для медленно меняющихся амплитуд прямых и обратных волн на основной и удвоенной частотах, мы проводим численное моделирование.

СИСТЕМА УРАВНЕНИЙ

Система связанных уравнений относительно нормированных медленно меняющихся амплитуд прямой и обратной волн на основной частоте ($E_{1\pm}$) (FF) и на частоте второй гармоники ($E_{2\pm}$) (SH) может быть записана в следующем виде:

$$i\left(\frac{\partial E_{1+}}{\partial z} + \frac{\partial E_{1+}}{\partial \tau}\right) + D_{x,1} \frac{\partial^2 E_{1+}}{\partial x^2} + \delta_1 E_{1+} +$$

$$+ (\kappa_1 + g_1) E_{1-} + \gamma_1 E_{1+}^* E_{2+} = 0, \quad (1)$$

$$i\left(-\frac{\partial E_{1-}}{\partial z} + \frac{\partial E_{1-}}{\partial \tau}\right) + D_{x,1} \frac{\partial^2 E_{1-}}{\partial x^2} + \delta_1 E_{1-} +$$

$$+ (\kappa_1 - g_1) E_{1+} + \gamma_1 E_{1-}^* E_{2-} = 0, \quad (2)$$

$$i\left(\frac{\partial E_{2+}}{\partial z} + v\frac{\partial E_{2+}}{\partial \tau}\right) + D_{x,2}\frac{\partial^2 E_{2+}}{\partial x^2} + \delta_2 E_{2+} + (\kappa_2 + g_2)E_{2-} + \gamma_2(E_{1+})^2 = 0, \quad (3)$$

$$i\left(-\frac{\partial E_{2-}}{\partial z} + v\frac{\partial E_{2-}}{\partial \tau}\right) + D_{x,2}\frac{\partial^2 E_{2-}}{\partial x^2} + \delta_2 E_{2-} + (\kappa_2 - g_2)E_{2+} + \gamma_2(E_{1-})^2 = 0. \quad (4)$$

В уравнениях (1)–(4) $E_{1\pm} = \frac{E_1^\pm}{\sqrt{I_{10}}}$, $E_{2\pm} = \frac{E_2^\pm}{\sqrt{I_{10}}}$ – медленно меняющиеся амплитуды взаимодействующих волн, нормированные на корень квадратный из пиковой интенсивности падающего излучения I_{10} . Параметры $\delta_1 = \left(k_1 - \frac{\pi}{d}\right)\frac{1}{|\kappa|}$, $\delta_2 = \left(k_2 - \frac{2\pi}{d}\right)\frac{1}{|\kappa|}$ – нормированные отстройки от брэгговского резонанса на основной и удвоенной частотах, где $\kappa = \frac{\omega_0}{c\sqrt{\epsilon_0}(\omega_0)}\frac{\Delta\epsilon_R}{4}$ – параметр брэгговской связи между встречными волнами на основной частоте, ω_0 – несущая частота излучения основной гармоники, k_1, k_2 – волновые числа излучения на основной и удвоенной частотах, соответственно; d – период слоистой структуры. Безразмерные параметры $\kappa_1 = \frac{\kappa}{|\kappa|}$, $\kappa_2 = \frac{2\omega_0}{c\sqrt{\epsilon_0}(2\omega_0)}\frac{\Delta\epsilon_{R2}}{4|\kappa|}$ описывают брэгговскую связь между встречными волнами на основной частоте и на частоте второй гармоники, соответственно; $g_1 = \frac{\omega_0}{c\sqrt{\epsilon_0}}\frac{\Delta\epsilon_I}{4}\frac{1}{|\kappa|}$ и $g_2 = \frac{2\omega_0}{c\sqrt{\epsilon_0}(2\omega_0)}\frac{\Delta\epsilon_{I2}}{4}\frac{1}{|\kappa|}$ соответствующие безразмерные параметры несимметричной связи между встречными волнами. Указанные параметры брэгговской связи получены в предположении периодической зависимости диэлектрической проницаемости среды вдоль координаты распространения z :

$$\epsilon(z) = \epsilon_0 + \Delta\epsilon_R \cos\left(\frac{2\pi}{d}z\right) + i\Delta\epsilon_I \sin\left(\frac{2\pi}{d}z\right) + \Delta\epsilon_{R2} \cos\left(\frac{4\pi}{d}z\right) + i\Delta\epsilon_{I2} \sin\left(\frac{4\pi}{d}z\right),$$

Параметры $\gamma_1 = \frac{4\pi}{c^2 k_1} \omega_0^2 \chi^{(2)}(-\omega_0, 2\omega_0) \frac{\sqrt{I_{10}}}{|\kappa|}$ и $\gamma_2 = \frac{2\pi}{c^2 k_2} 4\omega_0^2 \chi^{(2)}(\omega_0, \omega_0) \frac{\sqrt{I_{10}}}{|\kappa|}$ характеризуют квадратичную нелинейность, где $\chi^{(2)}$ – нелинейная восприимчивость среды; $D_{x,2} = (2k_2 |\kappa| a_x^2)^{-1}$ и $D_{x,1} = (2k_1 |\kappa| a_x^2)^{-1}$ – дифракционные параметры для волны на основной и удвоенной частоте, соответственно. Безразмерная переменная z , вдоль

которой распространяется излучение, измеряется в единицах параметра брэгговской связи волн на основной частоте, ($z \rightarrow z|\kappa|$), безразмерная поперечная переменная x измеряется в единицах поперечной ширины пучка a_x ($x \rightarrow x/a_x$), τ – безразмерное время, связанное с физическим временем t соотношением $\tau = \frac{c|\kappa|}{\sqrt{\epsilon_0}(\omega_0)}t$.

Отметим, что при таком выборе безразмерных параметров, параметр брэгговской связи на основной частоте может принимать значения ± 1 в зависимости от знака $\Delta\epsilon_R$, а значения параметров несимметричной брэгговской связи должны удовлетворять неравенствам $|g_1| < 1$, $|g_2| < |\kappa_2|$.

Система, аналогичная системе (1)–(4), но в другой нормировке, была получена в работах [7, 8] в пассивной среде и без учета дифракции по переменной x . В работах [10, 11] были приведены аналогичные уравнения в активной среде.

Мы предполагаем, что периодическая среда окружена однородной линейной средой с диэлектрической проницаемостью ϵ_0 . Тем самым распространение лазерного излучения в такой среде (при $0 < x < L_x$ и $0 < z < L_{\text{left}}$, $L_{\text{right}} < z < L_z$) описывается уравнениями (1)–(4), в левой части которых оставлены только два первых слагаемых. На границах рассматриваемых областей ставятся нулевые граничные условия, а при $\tau = 0$ задаются начальные условия:

$$\begin{aligned} E_{1+(z=0,x,\tau)} &= E_{2+(z=0,x,\tau)} = E_{1-(z=L_z,x,\tau)} = E_{2-(z=L_z,x,\tau)} = 0, \\ E_{1\pm}(z, x=0, \tau) &= E_{2\pm}(z, x=0, \tau) = \\ &= E_{1\pm}(z, x=L_x, \tau) = E_{2\pm}(z, x=L_x, \tau) = 0, \quad (5) \\ E_{1+(z,x,\tau=0)} &= E_{10}(z, x), \quad E_{2+(z,x,(z=L_{\text{left}}=0))} = E_{20}(z, x), \\ E_{10}(z=0) &= E_{10}. \end{aligned}$$

Распространение двуцветного излучения в активной квадратичной слоистой среде, описываемое уравнениями (1)–(5) удовлетворяет закону изменения энергии, который в случае $\gamma_1 = \gamma_2$, может быть записан в виде:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \tau} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} & \left((|E_{1+}|^2 + |E_{1-}|^2) + (|E_{2+}|^2 + |E_{2-}|^2) \right) dz dx = \\ &= -4g_1 \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\text{Im} \left(E_{1+}^* E_{1-} \right) \right) dz dx - \\ &- 4g_2 \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\text{Im} \left(E_{2-}^* E_{2+} \right) \right) dz dx = 0. \quad (6) \end{aligned}$$

Закон изменения энергии (6) в пассивной среде ($g_1 = g_2 = 0$) переходит в закон сохранения энергии [7].

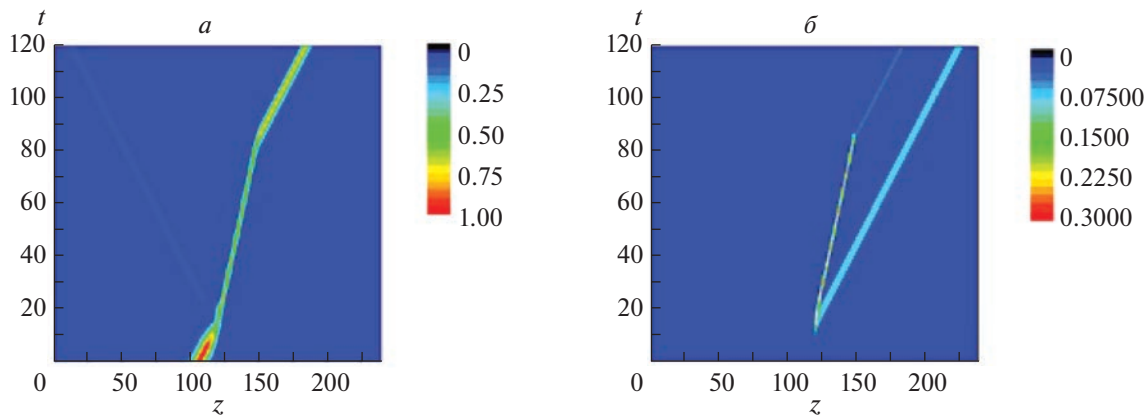


Рис. 1. Отражение и прохождение излучения на основной частоте (а) и удвоенной частоте (б) через активную периодическую структуру ($g_1 = 0.5$).

Уравнения (1)–(4) решаются численно с использованием консервативной нелинейной разностной схемы на характеристической сетке. Схема реализуется с помощью итерационного алгоритма.

В настоящей работе ограничимся рассмотрением случая широких по поперечной координате пучков, положив в уравнениях $D_{x,1} = D_{x,2} = 0$ и пренебрегая зависимостью от координаты x . Предполагается, что на слоистую среду падает излучение в виде пучка солитонного профиля на основной частоте, а излучение на частоте второй гармоники отсутствует:

$$E_{10}(z) = \text{ch}^{-1}((z - L_0)/h_z), \quad E_{20}(z) = 0.$$

Параметр h_z характеризуют ширину пучка в продольном направлении, L_0 — положение центра падающего пучка.

Численное моделирование будем проводить для случая брэгговской связи волн только на основной частоте, отстройки от резонанса в окрестности правой границы брэгговской щели и большой отстройки от брэгговского резонанса волн на удвоенной частоте:

$$\kappa_1 = 1, \quad \delta_1 = 0.9, \quad \delta_2 = -5, \quad \kappa_2 = g_2 = 0. \quad (7)$$

Безразмерные параметры, характеризующие квадратичную среду: $\gamma_1 = \gamma_2 = 2.2$; геометрические параметры слоистой среды: $L_{\text{left}} = 120$, $L_{\text{right}} = 150$, ширина расчетной области $L_z = 240$; параметры падающего пучка: $h_z = 5$, $L_0 = 105$. Данные безразмерные параметры соответствуют пиковой интенсивности падающей волны $I_{10} = 500 \text{ МВт/см}^2$, $\kappa = 0.5 \text{ мм}^{-1}$ и $\frac{4\pi}{c^2 k_1} \omega_0^2 \chi^{(2)}(-\omega_0, 2\omega_0) \approx 10^{-3} \text{ Вт}^{-1/2}$ [7, 8].

ОТРАЖАТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА АКТИВНОЙ СЛОИСТОЙ СРЕДЫ

Отражательные свойства линейной активной периодической среды ($\gamma_1 = \gamma_2 = 0$) характеризуются коэффициентами отражения и прохождения

$$R = \frac{i(\kappa_1 - g_1) \text{sh}(\lambda l)}{(\lambda \text{ch}(\lambda l) - i\delta_1 \text{sh}(\lambda l))}, \quad T = -\frac{\lambda}{(\lambda \text{ch}(\lambda l) - i\delta_1 \text{sh}(\lambda l))}, \quad \lambda = \sqrt{\kappa_1^2 - g_1^2 - \delta_1^2}. \quad (8)$$

которые в пассивной среде ($g_1 = 0$) переходят в хорошо известные формулы для линейной периодической среды [12].

В численном эксперименте для оценки соотношения энергий отраженных и прошедших волн на основной частоте будем использовать также отношение энергии обратной волны слева от слоистой среды к энергии падающего излучения (R_{calc}) и отношение энергии прямой волны справа от слоистой среды к энергии падающего излучения (T_{calc}):

$$R_{\text{calc}} = \frac{\int_0^{L_{\text{left}}} |E_{1-}(z, \tau)|^2 dz}{\int_0^{L_{\text{left}}} |E_{10}(z)|^2 dz}, \quad T_{\text{calc}} = \frac{\int_{L_{\text{right}}}^{L_z} |E_{1+}(z, \tau)|^2 dz}{\int_0^{L_{\text{left}}} |E_{10}(z)|^2 dz}, \quad (9)$$

Величины (9) можно использовать для характеристики свойств отражения и пропускания слоистых сред после прохождения через среду основной части излучения. Для рассматриваемых параметров численного моделирования прохождение через среду основной части излучения наблюдается к моменту времени $\tau = 120$ (рис. 1), поэтому вычислять коэффициенты (9) будем в момент времени $\tau = 120$.

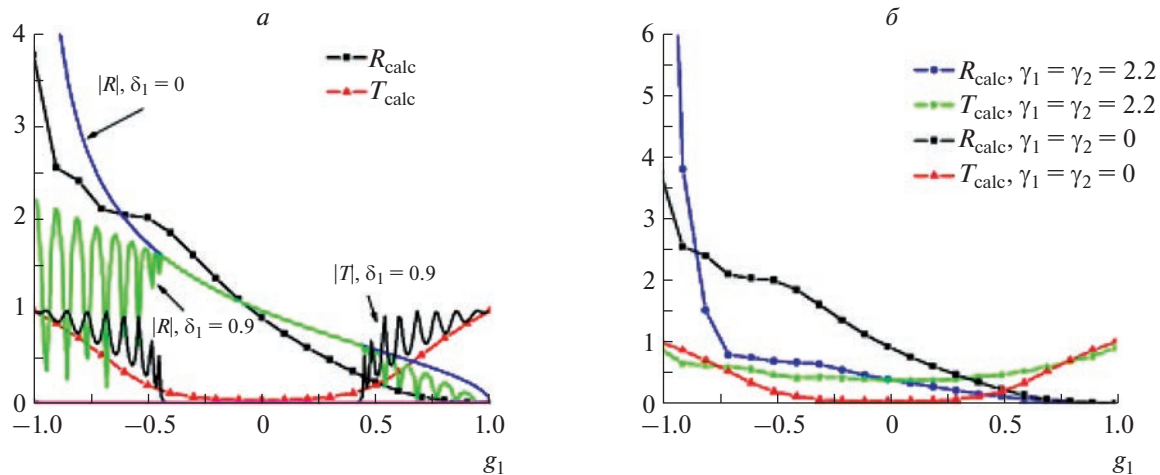


Рис. 2. Коэффициенты отражения $|R|$ и прохождения $|T|$ для линейных активных периодических сред, построенные по формулам (8) (а, сплошные кривые); коэффициенты отражения R_{calc} и пропускания T_{calc} , вычисленные по результатам численного моделирования для момента времени $\tau = 120$ по формулам (9) на правом краю щели, для линейных сред (маркированные кривые на рисунках а, б) и квадратичных сред (маркированные кривые на рисунке б).

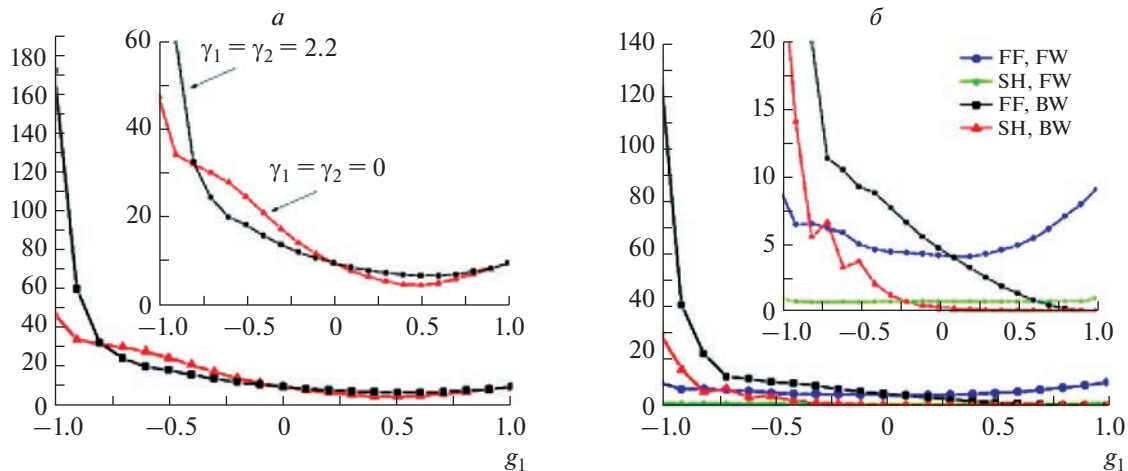


Рис. 3. Суммарная энергия четырех волн для линейной и квадратичной сред (а); распределение энергии по волнам для квадратичной среды (б) в момент времени $\tau = 120$. FF — волна на основной частоте, SH — волна на удвоенной частоте, FW — прямая волна, BW — обратная волна.

Как известно, в пассивной линейной среде в случае точного брэгговского резонанса ($\delta_1 = 0$) коэффициент отражения $|R|$ равен 1, а коэффициент пропускания $|T|$ равен нулю. В активных средах в зависимости от знака параметра g_1 коэффициент отражения в случае точного брэгговского резонанса может быть как меньше 1 (в случае положительных значений g_1), так и больше 1 (в случае отрицательных значений g_1), при этом коэффициент пропускания остается равным 0 (рис. 2). Отличие от 1 коэффициента отражения связано с поглощающими/генерирующими свойствами активных сред и демонстрирует, что при $g_1 < 0$ среда является генерирующей, а при $g_1 > 0$ — поглощающей.

Данный вывод не является тривиальным следствием закона изменения энергии (6), но тем не менее подкрепляется результатами математического моделирования, приведенными на рис. 3а, на котором изображена суммарная энергия прямой и обратной волны основной частоты в момент времени $\tau = 120$, после прохождения излучением линейной периодической структуры.

В окрестности границы брэгговской щели ($\delta_1 = 0.9$) зависимость коэффициента отражения $|R|$ от параметра g_1 совпадает с соответствующей зависимостью для $\delta_1 = 0$ только при небольших значениях несимметричной связи g_1 (изменяющихся в интервале $[-0.4, 0.4]$). Для этих же зна-

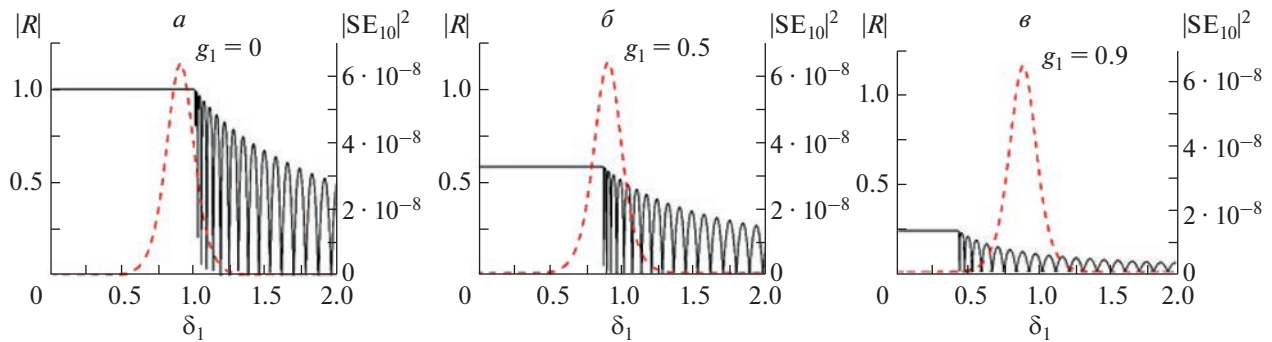


Рис. 4. Коэффициент отражения для пассивной (a , $g_1 = 0$) и активных (b , $g_1 = 0.5$ и v , $g_1 = 0.9$) линейных слоистых структур (сплошные кривые); спектр падающего излучения (пунктир).

чений несимметричной связи коэффициент пропускания $|T|$ близок к 0. В случае сильной асимметричной связи коэффициенты пропускания осцилляторно зависят от параметра s , при этом коэффициент пропускания $|T|$ оказывается близким к 1 при $|g_1| \rightarrow 1$, т.е. в окрестности разрушения РТ-симметрии. Коэффициент отражения $|R|$ во всех случаях не превосходит соответствующих значений коэффициента отражения для точного брэгговского резонанса.

Моделирование прохождения пучка с центральной частотой, отстоящей на $\delta_1 = 0.9$ от частоты точного брэгговского резонанса, и полушириной $h_z = 5$, через линейную среду (спектр излучения приведен на рис. 4), дает похожие значения коэффициентов отражения и пропускания R_{calc} и T_{calc} в момент времени $\tau = 120$ (формулы (9), рис. 2а).

Приведенные особенности зависимости коэффициентов отражения и прохождения от асимметричной связи иллюстрируются рис. 4. На этом рисунке хорошо видно уменьшение значения коэффициента отражения $|R|$ в условиях брэгговского резонанса и сужение области полного отражения с ростом положительной асимметричной связи.

Квадратичная нелинейность приводит к заметному уменьшению отражения и увеличению прохождения энергии волны на основной частоте по сравнению с линейной средой в области $|g_1| < 0.75$ (рис. 2б), что объясняется перекачкой части энергии волны на основной частоте в волну на удвоенной частоте. В то же время большие значения отрицательной асимметричной связи $-1 < g_1 < -0.75$ способствуют значительному росту энергии обратной волны на обеих частотах (рис. 3б). Заметим, что в целом, отрицательная асимметричная связь характеризуется превышением энергии отраженной волны над энергией прошедшей волны для обеих частот, тогда как для

положительной асимметричной связи характерна обратная зависимость. При этом в численном эксперименте наблюдается сильный рост энергии отраженных волн при приближении отрицательной асимметричной связи к порогу разрушения РТ-симметрии ($g_1 \rightarrow -1$), а также исчезновение отраженных волн при приближении положительной асимметричной связи также к порогу разрушения РТ-симметрии ($g_1 \rightarrow 1$). Таким образом, можно утверждать, что положительная асимметричная связь способствует прохождению излучения в условиях его поглощения, тогда как отрицательная асимметричная связь усиливает отражение в условиях его генерации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исследованы отражательные свойства активных слоистых структур с квадратичной нелинейностью. Показано, что отрицательная асимметричная связь приводит к генерации энергии излучения на обеих частотах, причем большая часть этой энергии концентрируется в обратных волнах. Положительная асимметричная связь в слоистой среде вызывает поглощение энергии излучения, при этом основная часть энергии излучения концентрируется в прямых волнах.

Исследование выполнено при поддержке Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета “Фотонные и квантовые технологии. Цифровая медицина”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Makris G., El-Ganainy R., Christodoulides D.N., Musslimani Z.H. // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. Art. No. 103904.
2. Ruter C.E., Makris G., El-Ganainy R. et al. // Nature Phys. 2010. V. 10. P. 192.

3. Захарова И.Г., Марченко В.Ф., Неберов М.С., Сухоруков А.П. // Вестн. МГУ. Сер. 3: Физ. Астрон. 2011. Т. 5. № 13. С. 13.
4. de Sterke C.M., Sipe J.E. Progress in optics. Chap. 3. Amsterdam: Elsevier, 1994. P. 203.
5. Atai J., Malomed B.A., Merhasin I.M. // Opt. Commun. 2006. V. 265. P. 342.
6. Akter A., Islam M.J., Atai J. // Appl. Sciences. 2021. V. 11. P. 4833.
7. Conti C., Assanto G., Trillo S. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. P. 2341.
8. Conti C., Assanto G., Trillo S. // Opt. Lett. 1997. V. 22. No. 17. P. 1350.
9. Kivshar Yu.S., Agrawal G.P. Optical solitons: from fibers to photonic crystals. Amsterdam: Academic Press, 2003.
10. Комиссарова М.В., Захарова И.Г., Лысак Т.М., Калинович А.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 85. № 12. С. 1720; Komissarova M.V., Zakharova I.G., Lysak T.M., Kalinovich A.A. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2021. V. 85. No. 12. P. 1370.
11. Komissarova M.V., Lysak T.M., Zakharova I.G., Kalinovich A.A. // J. Phys. Conf. Ser. 2022. V. 2249. Art. No. 012008.
12. Карнов С.Ю., Столяров С.Н. // УФН. 1993. Т. 163. № 1. С. 63.

Reflective properties of active layered media at second optical harmonic generation

I. G. Zakharova^{a, b, *}, T. M. Lysak^{a, b}, A. A. Kalinovich^a, D. A. Chaykovskii^b

^a*Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

^b*MSU-BIT University, Shenzhen, 518172 China*

**e-mail: zaharova@physics.msu.ru*

We studied the reflective properties of an active periodic medium with quadratic nonlinearity using numerical modeling based on the description of the generation of the second optical harmonic in the quasi-optical approximation. The model under consideration appears to be a system of four coupled equations for slowly varying amplitudes of forward and backward waves. Based on numerical simulation, the influence of the asymmetric Bragg coupling of counterpropagating waves at the fundamental frequency on the absorbing/generating and reflecting properties of the active medium is analyzed.

УДК 535.2

МАЛОПЕРИОДНЫЕ ДВУХЧАСТОТНЫЕ ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННЫЕ СОЛИТОНЫ В ОТСУТСТВИЕ ДИСПЕРСИИ ГРУППОВОЙ СКОРОСТИ У ОДНОЙ ИЗ КОМПОНЕНТ

© 2023 г. К. В. Кошкин^{1, *}, С. В. Сазонов^{1, 2, 3}, М. В. Комиссарова¹, А. А. Калинович¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”, Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение
“Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)”, Москва, Россия

*E-mail: koshkin.kv19@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 24.07.2023 г.

После доработки 14.08.2023 г.

Принята к публикации 28.08.2023 г.

Исследована генерация второй гармоники импульсами длительностью в несколько периодов световых колебаний при равенстве нулю коэффициента дисперсии групповой скорости на основной или на удвоенной частоте. С использованием численного моделирования показано, что в обоих случаях при наличии отрицательной дисперсии третьего порядка возможно формирование устойчивых двухчастотных пространственно-временных солитонов.

DOI: 10.31857/S0367676523702952, EDN: QUCPQL

ВВЕДЕНИЕ

Нелинейные свойства среды, дифракционное уширение и характер дисперсии групповых скоростей (ДГС) существенным образом влияют на возможность формирования пространственно-временных солитонов, также называемых световыми пулями (СП) [1].

За последние двадцать лет формирование параметрических СП на квадратичной нелинейности было продемонстрировано как теоретически [2–5], так и экспериментально [6, 7]. Относительно недавно была развита теория двухчастотных “дышащих” световых пуль, устойчиво распространяющихся в режиме как аномальной, так и нормальной ДГС при генерации второй гармоники [5]. Отметим, что последний случай может быть реализован только в неоднородной среде, например, в волноводе. При этом области устойчивости пространственно-временных солитонов зависят от конкуренции нелинейности, дисперсии, дифракции и геометрических свойств волновода.

Разнообразие нелинейно-дисперсионных эффектов на квадратичной нелинейности зависит от знаков и абсолютных величин коэффициентов ДГС. На каждой из частот коэффициенты ДГС могут быть как положительными, так и отрица-

тельными, их абсолютные величины могут совпадать или существенно отличаться друг от друга [8].

Особый интерес представляет случай, когда несущая частота импульса одной из гармоник находится вблизи нулевой дисперсии, т.е. когда различные участки спектра импульса принадлежат областям нормальной и аномальной ДГС. Временные параметрические солитоны при трехчастотном взаимодействии в отсутствие ДГС у одной из компонент были исследованы еще в сравнительно ранних работах [8]. Режим нулевой дисперсии позволяет существенно снизить мощность входного излучения и повысить скорость передачи информации в системах оптической связи.

Возможность формирования устойчивой двухчастотной световой пули в среде с квадратичной нелинейностью и нулевой ДГС на частоте второй гармоники была продемонстрирована аналитически в работе [9]. Характерно, что при этом временная длительность компоненты световой пули на частоте второй гармоники в два раза короче, чем длительность импульса на основной частоте при равенстве поперечных размеров обеих составляющих.

Следует отметить, что основные закономерности формирования и распространения параметрических световых пуль на квадратичной нелинейности изучены, в основном, для квази-

монохроматических импульсов. По сравнению с квазимонохроматическими двухчастотные пространственно-временные солитоны с малым числом осцилляций электрического поля под огибающей практически не исследованы. Теоретическое описание предельно коротких импульсов требует учета эффектов высших порядков, таких, как линейная дисперсия третьего порядка, дисперсия нелинейности и дисперсия дифракции [10]. В настоящей работе мы анализируем возможность формирования малопериодных СП в режиме нулевой дисперсии, т.е. в отсутствие дисперсии групповой скорости либо на основной частоте, либо на частоте второй гармоники.

ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Система уравнений, описывающая генерацию второй гармоники в квадратично-нелинейной среде малопериодными импульсами-пучками, выглядит следующим образом:

$$i \frac{\partial A_1}{\partial z} = \frac{-\beta_1}{2} \frac{\partial^2 A_1}{\partial \tau^2} + i \frac{\gamma_1}{6} \frac{\partial^3 A_1}{\partial \tau^3} + a_1 A_1^* A_2 + i b_1 \frac{\partial}{\partial \tau} (A_1^* A_2) + \frac{c}{2n_1 \omega} \frac{\partial^2 A_1}{\partial x^2} - i \frac{c}{2n_1 \omega^2} \frac{\partial}{\partial \tau} \frac{\partial^2 A_1}{\partial x^2}; \quad (1)$$

$$i \frac{\partial A_2}{\partial z} = \frac{-\beta_2}{2} \frac{\partial^2 A_2}{\partial \tau^2} + i \frac{\gamma_2}{6} \frac{\partial^3 A_2}{\partial \tau^3} + a_2 A_1^2 + i b_2 \frac{\partial}{\partial \tau} (A_1^2) + \frac{c}{4n_2 \omega} \frac{\partial^2 A_2}{\partial x^2} - i \frac{c}{8n_2 \omega^2} \frac{\partial}{\partial \tau} \frac{\partial^2 A_2}{\partial x^2}; \quad (2)$$

В (1), (2) A_1 и A_2 — медленно меняющиеся огибающие электрического поля импульса на основной частоте и на частоте второй гармоники, соответственно, $\tau = t - \frac{z}{v_{g2}} \left(\frac{1}{v_{g2}} + \frac{1}{v_{g1}} \right)$ — время, z — направление распространения, $v_{g1,2}$ — групповая скорость на

основной и удвоенной частотах, $\beta_{1,2} = \frac{\partial^2 k_{1,2}}{\partial \omega^2}$ — коэффициенты ДГС, $\gamma_{1,2} = \frac{\partial^3 k_{1,2}}{\partial \omega^3}$ — коэффициенты дисперсии третьего порядка (ДТП), $k_{1,2}$ — волновые числа, $a_1 = \frac{4\pi\omega}{cn_1} \chi^{(2)}(2\omega, -\omega)$, $a_2 = \frac{8\pi\omega}{cn_2} \chi^{(2)}(\omega, \omega)$ — коэффициенты нелинейности,

$$b_1 = \frac{4\pi}{cn_1} \left(\chi^{(2)}(2\omega, -\omega) + \omega \frac{\partial \chi^{(2)}}{\partial \omega}(2\omega, -\omega) \right),$$

$b_2 = \frac{8\pi}{cn_2} \left(\chi^{(2)}(\omega, \omega) + \omega \frac{\partial \chi^{(2)}}{\partial \omega}(\omega, \omega) \right)$ — коэффициенты дисперсии нелинейности, $n_{1,2}$ — показатели преломления, $\chi^{(2)}(\omega, \omega)$, $\chi^{(2)}(2\omega, -\omega)$ — восприим-

чивости, индекс $i = 1$ относится к параметрам импульса на основной частоте, а $i = 2$ — на второй гармонике.

БЕЗРАЗМЕРНАЯ СИСТЕМА УРАВНЕНИЙ

Для численного эксперимента система (1), (2) при выполнении условия фазового синхронизма ($2k_1 = k_2$, $n_1 = n_2$) безразмерна следующим образом:

$$i \frac{\partial \psi_1}{\partial \bar{z}} = \frac{-D_{\beta_1}}{2} \frac{\partial^2 \psi_1}{\partial \bar{\tau}^2} + \frac{i D_{\gamma_1}}{6} \frac{\partial^3 \psi_1}{\partial \bar{\tau}^3} + \psi_1^* \psi_2 + \quad (3)$$

$$+ i D_{b_1} \frac{\partial}{\partial \bar{\tau}} (\psi_1^* \psi_2) + D_{c_1} \frac{\partial^2 \psi_1}{\partial \bar{x}^2} - i D_{c_2} \frac{\partial}{\partial \bar{\tau}} \frac{\partial^2 \psi_1}{\partial \bar{x}^2};$$

$$i \frac{\partial \psi_2}{\partial \bar{z}} = \frac{-D_{\beta_2}}{2} \frac{\partial^2 \psi_2}{\partial \bar{\tau}^2} + \frac{i D_{\gamma_2}}{6} \frac{\partial^3 \psi_2}{\partial \bar{\tau}^3} + \eta \psi_1^2 + \quad (4)$$

$$+ i D_{b_2} \frac{\partial}{\partial \bar{\tau}} (\psi_1^2) + \frac{D_{c_1}}{2} \frac{\partial^2 \psi_2}{\partial \bar{x}^2} - i \frac{D_{c_2}}{4} \frac{\partial}{\partial \bar{\tau}} \frac{\partial^2 \psi_2}{\partial \bar{x}^2};$$

где $\psi_{1,2} = \frac{A_{1,2}}{A_{in}}$, $\bar{z} = \frac{z}{l_{nl}}$, $l_{nl} = \frac{1}{a_1 A_{in}}$, $D_{\beta_{1,2}} = \frac{\beta_{1,2} l_{nl}}{\tau_{in}^2}$,

$$D_{\gamma_{1,2}} = \frac{\gamma_{1,2} l_{nl}}{\tau_{in}^3}, \quad \bar{\tau} = \frac{\tau}{\tau_{in}}, \quad \bar{x} = \frac{x}{R_{in}}, \quad D_{b_1} = \frac{1}{N}, \quad D_{b_2} = \frac{\eta}{N},$$

$$D_{c_1} = \frac{c l_{nl}}{2 \omega n_1 R_{in}^2}, \quad D_{c_2} = \frac{c l_{nl}}{2 \omega^2 n_1 R_{in}^2 \tau_{in}}, \quad N = \omega \tau_{in}, \quad \eta = \frac{a_2}{a_1},$$

A_{in} — начальная пиковая амплитуда на основной частоте, R_{in} — начальная ширина импульса, τ_{in} — начальная длительность импульса.

На вход в среду ($\bar{z} = 0$) подаются компоненты на обеих частотах, имеющие гауссовскую огибающую:

$$\psi_1 = E_1 \exp[-\bar{x}^2 - \bar{\tau}^2], \quad \psi_2 = E_2 \exp[-\bar{x}^2 - \bar{\tau}^2]. \quad (5)$$

МАЛОПЕРИОДНЫЕ СВЕТОВЫЕ ПУЛИ

На первом этапе были рассмотрены импульсы, имеющие десять осцилляций под огибающей ($N = 10$). Для них нами найдены следующие оптимальные значения входящих в систему (3), (4) безразмерных коэффициентов, при которых гауссовская форма сигналов практически не изменяется, а формирующиеся световые пули устойчивы и распространяются в “дышащем” режиме при аномальной дисперсии на обеих частотах: $D_{\beta_1} = -0.1$, $D_{\beta_2} = -0.2$, $D_{c_1} = 0.1$, $\eta = 0.5$, $D_{c_2} = 0.01$, $D_{b_1} = 0.1$, $D_{b_2} = 0.05$, $D_{\gamma_1} = -0.01$, $D_{\gamma_2} = -0.02$, $E_1 = 1$, $E_2 = 0.5$. В ходе дальнейших численных экспериментов будем использовать те или иные оптимальные коэффициенты в виде фиксированных величин.

Как уже отмечалось во введении, в настоящей работе наши исследования малопериодных двухчастотных пространственно-временных солитонов сфокусированы на режиме нулевой дисперсии. Начнем наш анализ с предположе-

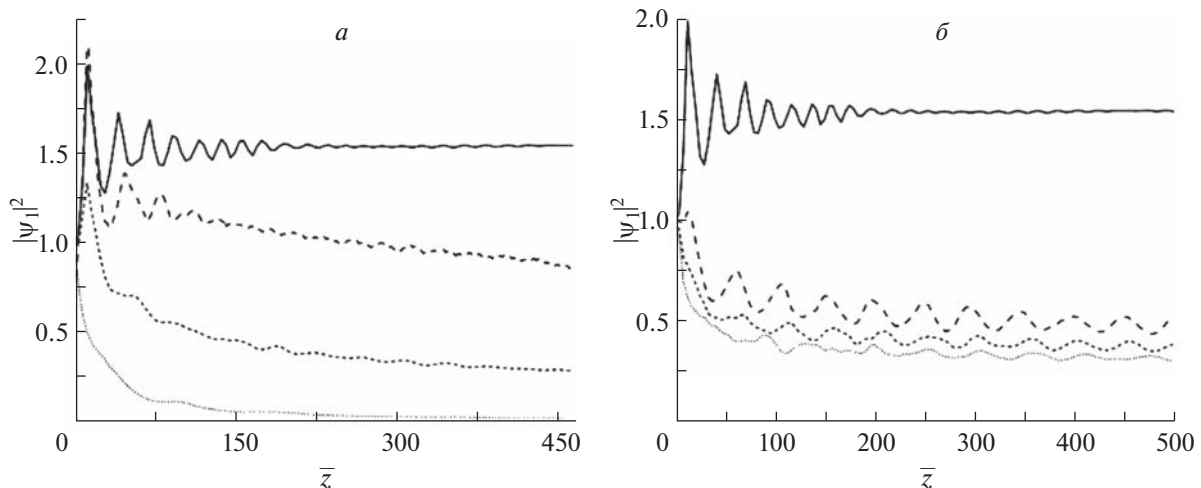


Рис. 1. Зависимости пиковых интенсивностей сигнала на основной частоте $|\psi_1|^2$ от продольной координаты $\bar{z}$ при $N = 10$, $D_{\beta_1} = -0.1$, $D_{\beta_2} = 0$, $D_{c_1} = 0.1$, $D_{c_2} = 0.01$, $D_{b_1} = 0.1$, $D_{b_2} = 0.05$ и различных значениях коэффициентов ДТП: (а) $D_{\gamma_2} = 0$; $D_{\gamma_1} = 0$ (сплошная линия), $D_{\gamma_1} = 0.013$ (пунктир), $D_{\gamma_1} = 0.025$ (короткий пунктир), $D_{\gamma_1} = 0.1$ (точечный пунктир). (б) $D_{\gamma_1} = 0$; $D_{\gamma_2} = 0$ (сплошная линия), $D_{\gamma_2} = 0.01$ (пунктир), $D_{\gamma_2} = 0.025$ (короткий пунктир), $D_{\gamma_2} = 0.05$ (точечный пунктир).

ния об отсутствии дисперсии групповой скорости на частоте второй гармоники. Выясним, что нового привносят эффекты высших порядков в особенности процессов формирования и распространения световых пучков по сравнению с квазиоднохроматическим случаем [9].

Проанализируем, каким образом дисперсия третьего порядка влияет на возможность формирования и устойчивость световых пучков. Рисунок 1 иллюстрирует зависимости пиковых интенсивностей сигнала на основной частоте $|\psi_1|^2$ от продольной координаты $\bar{z}$ при $N = 10$, $D_{\beta_1} = -0.1$, $D_{\beta_2} = 0$, $D_{c_1} = 0.1$, $D_{c_2} = 0.01$, $D_{b_1} = 0.1$, $D_{b_2} = 0.05$ и различных значениях коэффициентов ДТП. На рис. 1а мы меняем ДТП на основной частоте при нулевой ДТП на частоте второй гармоники ($D_{\gamma_2} = 0$). На рис. 1б, наоборот, изменяется ДТП на частоте второй гармоники при нулевой ДТП на основной частоте ($D_{\gamma_1} = 0$).

При отсутствии ДТП на обеих частотах наблюдаются осцилляции интенсивности примерно до двухсот нелинейных длин (сплошная линия на рис. 1а и 1б), далее интенсивность, длительность и ширина на обеих частотах практически не меняются, формируется устойчивая световая пуля. Обобщенная фаза $\Phi = \varphi_2 - 2\varphi_1$ при этом осциллирует около среднего значения, близкого к нулю, что тоже свидетельствует об устойчивости СП.

Считая ДТП на частоте второй гармоники нулевой ($D_{\gamma_2} = 0$), будем постепенно увеличивать ДТП на основной частоте от нуля до значения

безразмерного коэффициента ДГС на основной частоте ($|D_{\beta_1}| = D_{\gamma_1} = 0.1$). Из анализа рис. 1а видно, что при распространении световой пули по мере увеличения коэффициента D_{γ_1} длительность и ширина солитона увеличиваются, интенсивность существенно падает и, в целом, можно говорить о нарушении солитонного режима. Таким образом, для формирования световой пули безразмерный коэффициент ДТП на основной частоте не должен превышать определенного значения (в эксперименте на рис. 1а: $D_{\gamma_1} < D_{\gamma_{1\max}} = 0.1$).

При нулевой ДТП на основной частоте ($D_{\gamma_1} = 0$) с увеличением D_{γ_2} параметры световой пули также будут изменяться (рис. 1б). Вследствие начального уширения световой пули ее интенсивность на обеих частотах уменьшается, после примерно сотни нелинейных длин устанавливается дышащий режим (рис. 1б). При этом солитонный режим возможен при равенстве коэффициентов ДГС на основной и ДТП на удвоенной частотах ($D_{\gamma_2} = |D_{\beta_1}| = 0.1$).

Сравнение рис. 1а и 1б позволяет сделать вывод о том, что в режиме нулевой ДГС на частоте второй гармоники ДТП на основной частоте играет более разрушительную роль, нежели ДТП на удвоенной частоте. Последняя, в каком-то смысле, берет на себя функцию ДГС и поддерживает баланс между нелинейностью и линейной дисперсией.

Для формирования световой пули меньшей длительности ($N = 5$, $D_{c_2} = 0.02$, $D_{b_1} = 0.2$, $D_{b_2} = 0.1$)

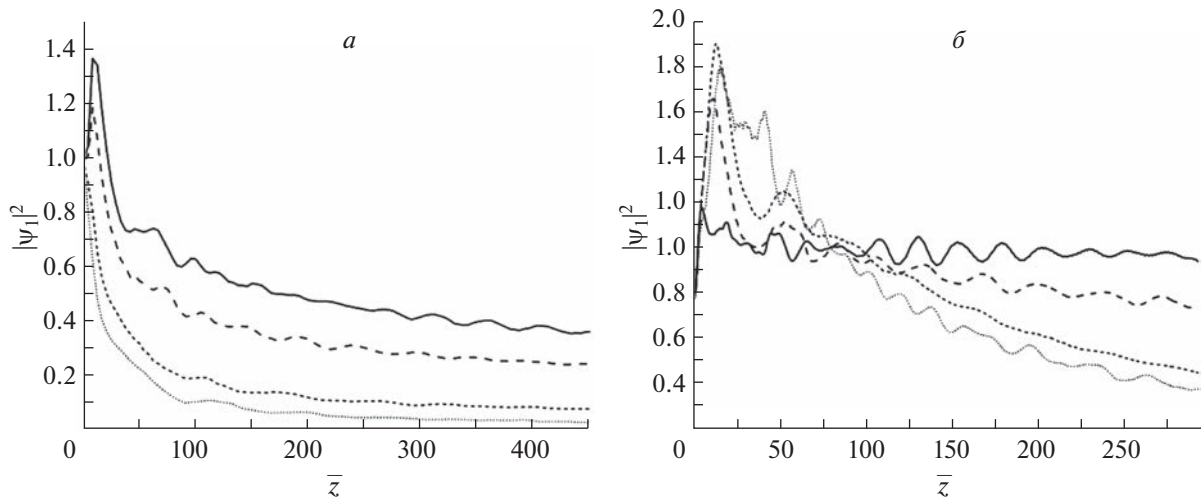


Рис. 2. Зависимости пиковых интенсивностей сигнала на основной частоте $|\psi_1|^2$ от продольной координаты $\bar{z}$ при $N = 5$, $D_{\beta_1} = -0.1$, $D_{\beta_2} = 0$, $D_{c_1} = 0.1$, $D_{c_2} = 0.02$, $D_{b_1} = 0.2$, $D_{b_2} = 0.1$ и различных значениях коэффициентов ДТП: (а) $D_{\gamma_2} = 0$; $D_{\gamma_1} = 0$ (сплошная линия), $D_{\gamma_1} = 0.01$ (пунктир), $D_{\gamma_1} = 0.03$ (короткий пунктир), $D_{\gamma_1} = 0.052$ (точечный пунктир). (б) $D_{\gamma_2} = -0.04$; $D_{\gamma_1} = -0.02$ (сплошная линия); $D_{\gamma_2} = D_{\gamma_1} = 0$ (пунктир); $D_{\gamma_2} = 0$, $D_{\gamma_1} = -0.02$ (короткий пунктир); $D_{\gamma_2} = 0$, $D_{\gamma_1} = -0.05$ (точечный пунктир).

при нулевых ДГС и ДТП на частоте второй гармоники, максимальное значение ДТП на основной частоте не должно превышать максимальной величины: $D_{\gamma_1} < D_{\gamma_{1\max}} \approx 0.05$ (рис. 2а). На рисунке 2б (сплошная линия) приведен пример устойчивого режима. Постепенно увеличивая коэффициент ДГС на основной частоте, находим, что солитонный режим возможен при $|D_{\beta_1}| < |D_{\beta_{1\max}}| \approx 0.6$.

В отсутствие ДГС на основной частоте для световых пучков необходимо наличие отрицательной ДТП. Ключевую роль играет ДТП именно на основной частоте. Так, например, при $D_{\gamma_1} = 0$ интенсивность значительно убывает (рис. 3а) вследствие увеличения поперечного размера световой пули в 2–3 раза после прохождения расстояния $\bar{z} = 500$. Длительность сигнала на основной частоте уменьшается в 2–3 раза, а на частоте второй гармоники возрастает. Если же $D_{\gamma_1} = -0.1$, то интенсивности на обеих частотах (рис. 3а) не убывают, D_{γ_2} при этом может быть как отрицательным (случай на рис. 3а), так и положительным. Вследствие наличия значительной ДТП временной профиль сигнала при прохождении порядка десяти нелинейных длин приобретает модуляцию на переднем фронте, после прохождения расстояния $\bar{z} = 500$ профиль остается приближенно гауссовским. В случае положительной ДТП на основной частоте устойчивый режим не наблюдается.

Для малопериодных сигналов с $N = 3$ увеличиваем коэффициенты дисперсии нелинейности и дисперсии дифракции: $D_{c_2} = 0.03$, $D_{b_1} = 0.333$, $D_{b_2} = 0.166$. Остальные коэффициенты неизмен-

ны. На рис. 3б представлены интенсивности на основной частоте в случае $D_{\beta_2} = 0$ при различных ДТП. В случае, изображенном сплошной линией (рис. 3б), длительность сигнала возрастает примерно в 1.3 раза на обеих частотах после прохождения 150 нелинейных длин, после чего практически перестает меняться. Ширина пучка незначительно увеличивается на основной частоте, интенсивность после 150 нелинейных длин не меняется.

На рис. 4 приведены интенсивности на основной и удвоенной частотах под огибающей в случае отсутствия ДГС на обеих частотах. ДТП при этом отрицательна. При $N = 5$ интенсивность не убывает (рис. 4), при прохождении 15 нелинейных длин появляется модуляция на переднем фронте временного профиля сигнала, в дальнейшей форма остается гауссовской.

Проведем некоторые оценки возможности экспериментального наблюдения таких ПВС в режиме нулевой дисперсии групповой скорости. Для анизотропных кристаллов KDP и LiNbO₃ ДГС и ДТП в диапазоне прозрачности можно оценить по формуле Зельмейера [11]: KDP: $\omega \approx 2 \cdot 10^{15}$ Гц, $\beta_1(\omega) \approx -3.2 \cdot 10^{-28}$ с²/см, $\beta_2(2\omega) \approx 0$, $\gamma_1(\omega) \approx 50 \cdot 10^{-44}$ с³/см, $\gamma_2(2\omega) \approx 10^{-44}$ с³/см. LiNbO₃: $\omega \approx 10^{15}$ Гц, $\beta_1(\omega) \approx -1.53 \cdot 10^{-26}$ с²/см, $\beta_2(2\omega) \approx 0$, $\gamma_1(\omega) \approx 120 \cdot 10^{-42}$ с³/см, $\gamma_2(2\omega) \approx 5.8 \cdot 10^{-42}$ с³/см.

Как видно по приведенным выше оценкам, в инфракрасном диапазоне ($\omega \sim 10^{15}$ Гц) ДГС может быть отрицательной. При нулевой дисперсии

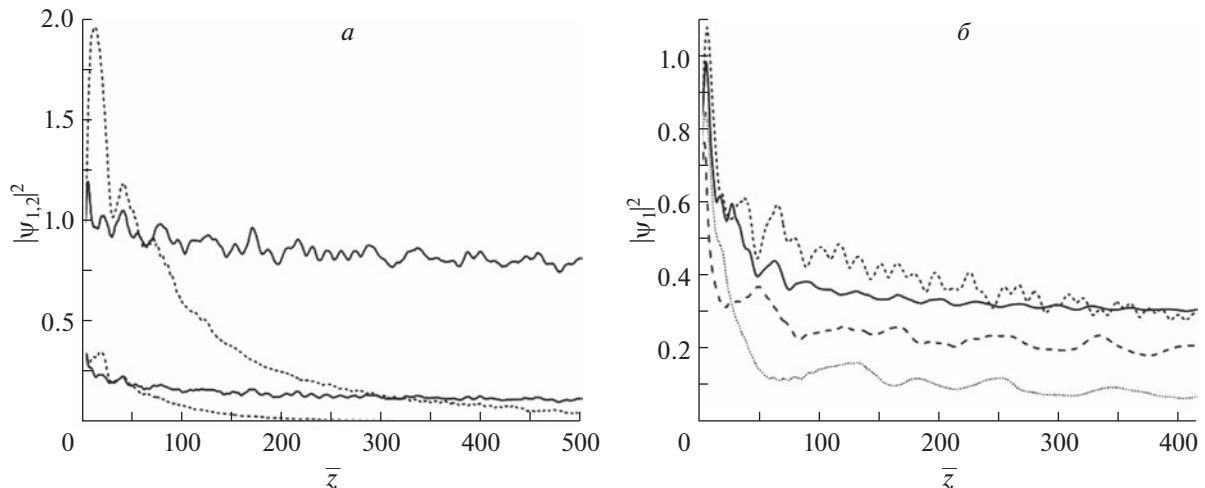


Рис. 3. Зависимости пиковых интенсивностей сигнала ($N = 5$) на основной и удвоенной частотах $|\psi_{1,2}|^2$ (сплошные верхняя и нижняя линии) (а) от продольной координаты $\bar{z}$ в случае $D_{\beta_1} = 0$, $D_{\beta_2} = -0.2$, $D_{\gamma_2} = -0.2$, $D_{\gamma_1} = -0.1$, пунктирные верхняя и нижняя линии соответствуют случаю $D_{\gamma_1} = 0$. Зависимости пиковых интенсивностей сигнала $|\psi_1|^2$ ($N = 3$) на основной частоте (б) от продольной координаты $\bar{z}$ в случае $D_{\beta_1} = -0.1$, $D_{\beta_2} = 0$ при различных ДТП: $D_{\gamma_2} = -0.2$, $D_{\gamma_1} = -0.1$ (сплошная); $D_{\gamma_2} = 0.2$, $D_{\gamma_1} = 0$ (пунктир); $D_{\gamma_2} = -0.066$, $D_{\gamma_1} = -0.033$ (короткий пунктир), $D_{\gamma_2} = D_{\gamma_1} = 0$ (точечный пунктир).

групповой скорости на частоте второй гармоники дисперсия третьего порядка на этой частоте существенно меньше, чем на основной частоте, и при этом оба коэффициента ДТП положительны.

Используем безразмерные коэффициенты, при которых в нашем численном эксперименте были выявлены те или иные закономерности формирования и распространения световых пульс. Так, для кристалла ниобата лития в случае $N = 5$, $\omega \approx 1015$ Гц, $\tau = 5$ фс характерные длины имеют следующие величины: дисперсионная длина второго порядка $l_{\text{dis}} = \frac{2\tau^2}{|\beta_1(\omega)|} \sim 30$ мкм, дисперсионная длина третьего порядка $l_{\text{dis3}} = \frac{6\tau^3}{|\gamma_1(\omega)|} \sim 60$ мкм. Если $l_{\text{dis}} \approx 3 - 4l_{\text{nl}}$, то нелинейная длина $l_{\text{nl}} = \frac{1}{A_{\text{in}}a_1} \sim 7.5$ мкм. При коэффициенте нелинейности $\chi^{(2)} \sim 10^{-8}$ СГСЭ, интенсивность $I = \frac{c}{4\pi} A_{\text{in}}^2 \sim 10^{13}$ Вт/см². Для кристалла KDP аналогично получаем: $N = 5$, $\tau = 2.5$ фс, коэффициент нелинейности $\chi^{(2)} \sim 10^{-9}$ СГСЭ, $l_{\text{dis}} \sim 0.04$ см, $l_{\text{nl}} \sim 0.01$ см. Тогда интенсивность $I \sim 10^{12}$ Вт/см².

Отметим, что при столь высоких интенсивностях и длительностях импульсов в несколько фемтосекунд тепловые процессы не успевают развиваться. Поэтому здесь не следует ожидать разрушений кристаллов.

Напомним, что наш численный эксперимент показал, что в отсутствие ДГС на основной частоте необходимым условием формирования и устойчивого распространения световых пульс является отрицательная ДТП. Ранее было показано, что знак дисперсии может меняться за счет учета пространственной дисперсии в микронеоднородных средах [12].

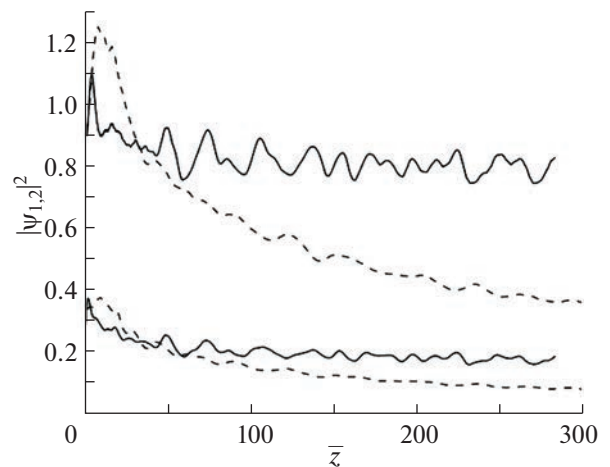


Рис. 4. Зависимости пиковых интенсивностей сигнала на основной и удвоенной частотах $|\psi_{1,2}|^2$ от продольной координаты $\bar{z}$ в случае $D_{\beta_1} = D_{\beta_2} = 0$, $D_{\gamma_2} = -0.2$, $D_{\gamma_1} = -0.1$, сплошные верхняя и нижняя линии соответствуют случаю $N = 5$, пунктирные верхняя и нижняя линии соответствуют случаю $N = 3$.

В качестве такой среды с отрицательной ДТП рассмотрим микронеоднородную гранулированную среду со статическим показателем преломления среды $n \approx 1$ (гранулы LiNbO_3). Дисперсионное соотношение и коэффициенты дисперсии второго и третьего порядков выглядят следующим образом [12]:

$$k \approx \frac{N_0 \omega}{c} + \frac{\epsilon_1 \omega^3}{c} + \frac{\epsilon_2 \omega^5}{c}, \quad (6)$$

$$\beta = 6 \frac{\epsilon_1 \omega}{c} + 20 \frac{\epsilon_2 \omega^3}{c}, \quad (7)$$

$$\gamma = 6 \frac{\epsilon_1}{c} + 60 \frac{\epsilon_2 \omega^2}{c}, \quad (8)$$

где могут $\epsilon_{1,2}$ быть отрицательными величинами, если среднее расстояние между гранулами больше определенного значения.

Таким образом, ДГС и ДТД могут быть одновременно отрицательными в микронеоднородных средах, что, несомненно, представляет лучшие возможности для формирования малопериодных световых пучков.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Генерация второй гармоники малопериодными импульсами-пучками описывается системой квазиоптических уравнений, в которой учтены такие эффекты высших порядков как дисперсия третьего порядка, дисперсия нелинейности и дисперсия дифракции. Распространение сигнала в квадратично-нелинейной среде исследовано при помощи численного моделирования.

Показана возможность формирования малопериодных ($N = 10, 5, 3$) пространственно-временных солитонов в случае отсутствия ДГС на частоте второй гармоники, знак ДТД может быть как положительным, так и отрицательным.

В случае отсутствия ДГС на основной частоте световая пуля формируется при наличии отрицательной ДТД. Более существенную роль играет ДТД на основной частоте.

Показано, что ПВС может быть устойчивым при отсутствии ДГС на обеих частотах только при наличии отрицательной ДТД. Наличие эффектов высших порядков приводит к изменению групповых скоростей обеих компонент СП.

Проведены оценки дисперсии второго и третьего порядков, длительностей, интенсивностей сигнала для случая пяти осцилляций под огибающей в анизотропных кристаллах. В микронеоднородных средах дисперсия третьего порядка может быть отрицательной, что способствует формированию двухкомпонентных световых пучков.

Исследование выполнено при поддержке Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета “Фотонные и квантовые технологии. Цифровая медицина”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Silberberg Y. // Opt. Lett. 1990. V. 15. P. 1282.
2. Kanashov A.A., Rubenchik M. // Physica D. 1981. V. 4. P. 122.
3. Skryabin D.V., Firth W.J. // Opt. Commun. 1998. V. 148. P. 79.
4. Malomed B.A., Drummond P., He H. et al. // Phys. Rev. E. 1997. V. 56. P. 4725.
5. Sazonov S.V. // Phys. Rev. A. 2019. V. 100. No. 4. Art. No. 043828.
6. Liu X., Beckwith K., Wise F. // Phys. Rev. E. 2000. V. 62. P. 1328.
7. Liu X., Qian L., Wise F. // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 82. No. 2. P. 83.
8. Сухоруков А.П. Нелинейные волновые взаимодействия в оптике и радиофизике. М.: Наука, 1988.
9. Сазонов С.В., Комиссарова М.В. // Письма в ЖЭТФ. 2020. Т. 111. № 6. С. 355; Sazonov S.V., Komissarova M.V. // JETP Lett. 2020. V. 111. No. 6. P. 355.
10. Кившарь Ю.С., Агравал Г.П. Оптические солитоны: от волоконных световодов к фотонным кристаллам. М.: Физматлит, 2005.
11. Nikogosyan D.N. Nonlinear optical crystals: a complete survey. Springer, 2005.
12. Сазонов С.В. // Опт. и спектроск. 1995. Т. 79. № 2. С. 282.

Few-cycle two-frequency spatiotemporal solitons in the absence of group velocity dispersion at one of the components

K. V. Koshkin^{a, *}, S. V. Sazonov^{a, b, c}, M. V. Komissarova^a, A. A. Kalinovich^a

^aLomonosov Moscow State University, Moscow, 191991 Russia

^bNational Research Centre “Kurchatov Institute”, Moscow, 123182 Russia

^cMoscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, 125993 Russia

*e-mail: koshkin.kv19@physics.msu.ru

The second harmonic generation by few-cycle pulses is studied when the group velocity dispersion coefficient is equal to zero at the fundamental or doubled frequency. Using numerical simulation, it is shown that in both cases, in the presence of a negative third-order dispersion, the formation of stable two-frequency spatiotemporal solitons is possible.

Keywords: few-cycle, light bullet, soliton

УДК 541.49:544.032.65

ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАСТВОРА КОМПЛЕКСА ТЕРБИЯ(III) С ТЕТРА-1,3-ДИКЕТОН КАЛИКС[4]АРЕНОМ НА ПАРАМЕТРЫ ЭМИССИИ ИОНОВ Tb³⁺

© 2023 г. Д. В. Лапаев^{1, *}, В. Г. Никифоров¹, С. Н. Судакова², С. Н. Подъячев²

¹Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского — обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки “Федеральный исследовательский центр “Казанский научный центр Российской академии наук”, Казань, Россия

²Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова — обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки “Федеральный исследовательский центр “Казанский научный центр Российской академии наук”, Казань, Россия

*E-mail: d_lapaev@mail.ru

Поступила в редакцию 24.07.2023 г.

После доработки 14.08.2023 г.

Принята к публикации 28.08.2023 г.

Обнаружено скачкообразное изменение (от 295 до 684 мкс) времени затухания люминесценции ионов Tb³⁺ в растворе комплекса тербия(III) с тетра-1,3-дикетон каликс[4]ареном в области температуры кристаллизации раствора (212 К). Данный факт свидетельствует о значительной чувствительности комплекса к структуре локального окружения, что можно использовать как в спектроскопических целях, так и для удаленного мониторинга фазового состояния среды.

Ключевые слова: каликс[4]арен, 1,3-дикетон, ион Tb³⁺, комплекс тербия(III), температурная чувствительность параметров люминесценции, кристаллизация

DOI: 10.31857/S0367676523702964, EDN: QTYFNE

ВВЕДЕНИЕ

Каликс[4]арены и их аналоги предоставляют широкие возможности для создания люминофоров на основе комплексов трехвалентных ионов лантаноидов (Ln³⁺) с органическими лигандами [1]. Данные соединения обладают большим потенциалом для широкого спектра приложений от базовых элементов светопрозрачных материалов [2, 3] и оптических сенсоров температуры [4] до люминесцентного зондирования [5, 6], биосенсинга и биовизуализации [3]. Интерес к таким молекулярным соединениям вызван сочетанием в одной молекуле уникальных фотофизических свойств комплексов Ln³⁺ (большой Стоксов сдвиг, монохроматическая люминесценция со временами затухания от микросекунд для Nd³⁺ и Er³⁺ до миллисекунд для Eu³⁺ и Tb³⁺) [7–9] и многофункциональности каликсареновой платформы, трехмерная структура которой позволяет встраивать различные хромофорные и комплексообразующие группы для обеспечения жесткой координации ионов Ln³⁺ и эффективной сенсibilизации их люминесценции [1, 2, 10].

Одним из наиболее эффективных сенсibilизаторов люминесценции ионов Ln³⁺ среди множества различных классов органических лигандов являются 1,3-дикетоны и их производные [11–13]. Присоединение бета-дикетонатных фрагментов с различными заместителями к каликсареновой платформе обеспечивает дополнительную жесткость молекулярной структуры, снижает безызлучательные потери [14] и способствует целенаправленному созданию новых комплексов Ln³⁺ с контролируемыми оптическими и фотофизическими свойствами [15–19].

В данной работе мы исследовали влияние температуры на фотофизические свойства раствора комплекса Tb³⁺·L (где L — тетра-1,3-дикетон каликс[4]арен), схематическое изображение которого приведено на рис. 1. Хорошо известно, что процессы переноса энергии от лиганда к иону металла очень чувствительны к геометрической структуре комплекса, которая к тому же сильно зависит от характера взаимодействия с ближайшим окружением. Такие изменения должны быть особенно заметными в области фазового перехода из жидкости в твердое состояние. В этом слу-

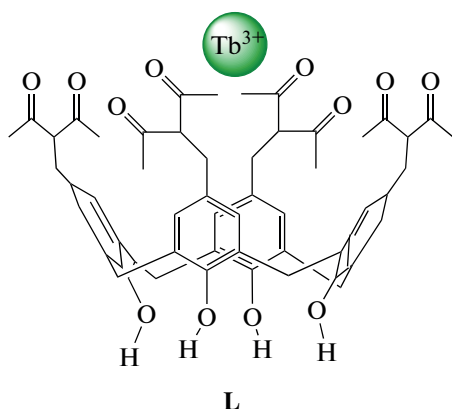


Рис. 1. Схематическое изображение комплекса $Tb^{3+} \cdot L$.

чае комплексы $Tb^{3+} \cdot L$ можно рассматривать как сенсоры структурных изменений среды. В связи с этим основная цель данной работы состоит в проверке озвученной идеи, а именно, в выявлении корреляции между параметрами люминесцентного сигнала комплексов $Tb^{3+} \cdot L$ и фазовым состоянием среды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

N,N-диметилформамид (ДМФА) (Acros Organics) перегоняли в вакууме над P_2O_5 . Триэтиламин (ТЭА) (Acros Organics), нитрат тербия $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (Alfa Aesar) использовали в готовом виде без дополнительной очистки. Тетра-1,3-дикетон каликс[4]арен (L) был получен по методике, описанной в работе [15]. Методика приготовления раствора комплекса $Tb^{3+} \cdot L$ в ДМФА описана в работах [18, 19]. Для приготовления раствора комплекса было взято 0.1 ммоль $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, 0.1 ммоль лиганда L, и 0.8 ммоль ТЕА в соотношении L : Tb^{3+} : ТЕА (1 : 1 : 8).

Спектр возбуждения люминесценции при комнатной температуре зарегистрирован на флуоресцентном спектрофотометре Cary Eclipse (USA) путем варьирования длины волны возбуждающего света и контролирования интенсивности излучения Tb^{3+} на 546 нм со щелями возбуждения и излучения 5/5 нм [19].

Время-задержанные спектры люминесценции при температурах 296 (временная задержка 10 мкс) и 151 К (временная задержка 40 мкс), а также кинетические кривые люминесценции в диапазоне температур 151–296 К получены на оптическом спектрометре, построенном на базе решеточного монохроматора МДР-23 (ЛОМО, Санкт-Петербург, Россия) сопряженного с фотоумножителем ФЭУ-100 [20]. Люминесценция возбуждалась им-

пульсным азотным лазером ЛГИ-21 с длиной волны 337 нм, длительностью импульса 10 нс, частотой повторения импульсов 100 Гц и средней мощностью 1 мВт. Регистрация кинетических кривых люминесценции осуществлялась в условиях строгой фиксации геометрии образца.

Низкотемпературные эксперименты в области 151–296 К проведены в криостате с окнами из увиолевого стекла. Температура варьировалась с помощью системы продувки парами азота. Для контроля температуры использовался цифровой термометр Testo 735-2 (точность ± 0.3 К).

Кинетические кривые люминесценции перехода $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ в диапазоне 151–296 К были аппроксимированы двух-экспоненциальной функцией:

$$I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2), \quad (1)$$

где A_1 и A_2 – предэкспоненциальные факторы, τ_1 и τ_2 – короткоживущая и долгоживущая компоненты времени затухания люминесценции.

Величины средних времен затухания люминесценции определены согласно уравнению [21, 22]:

$$\langle \tau \rangle = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2}. \quad (2)$$

Фотографии образца при дневном свете были получены с помощью цифровой камеры Nikon Coolpix P340.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведен спектр возбуждения люминесценции (при регистрации $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ перехода в области 546 нм) комплекса $Tb^{3+} \cdot L$ при температуре 296 К. Спектр состоит из широкой полосы с максимумом на 333 нм. Как видно, в спектре возбуждения отсутствуют узкие эмиссионные пики, обусловленные $4f-4f$ переходами иона Tb^{3+} . Этот экспериментальный факт указывает на то, что ион Tb^{3+} координируется к лиганду L и возбуждается путем внутримолекулярного переноса энергии.

При облучении раствора комплекса $Tb^{3+} \cdot L$ азотным лазером на длине волны 337 нм образец демонстрирует узкополосную люминесценцию, вызванную переходами с 5D_4 уровня на подуровни основного мультиплета 7F_J ($J = 6-3$ в наших экспериментах) иона Tb^{3+} (рис. 3) [23]. Наиболее интенсивная полоса с максимумом на 545 нм соответствует переходу $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$. Полосы в области 489.5, 582 и 620 нм обусловлены переходами $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ и $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$, соответственно.

При температуре 296 К люминесценция ионов Tb^{3+} довольно сильно тушится. Величина среднего времени затухания $\langle \tau \rangle$ составляет 28 мкс (рис. 4).

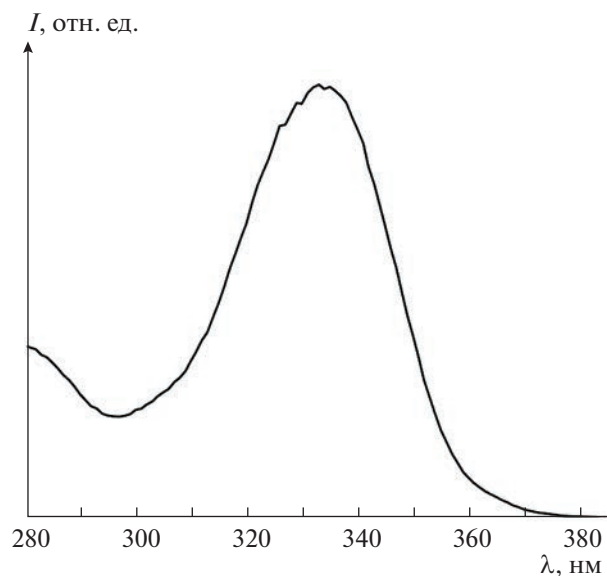


Рис. 2. Спектр возбуждения люминесценции комплекса $Tb^{3+} \cdot L$ в ДМФА ($1 \cdot 10^{-4}$ М) при 296 К.

Хорошо известно, что основным каналом тушения люминесценции комплексов Tb^{3+} является обратный перенос энергии с 5D_4 уровня (20500 см^{-1}) в нижнее триплетное состояние (T_1) присоединенного лиганда [24]. Согласно эмпирическому правилу Латвы, для эффективной сенсibilизации люминесценции иона Tb^{3+} и блокирования обратного переноса энергии величина энергетического зазора $\Delta E(T_1 - ^5D_4)$ должна лежать в пределах $2100\text{--}4500 \text{ см}^{-1}$ [24]. Однако в случае комплекса $Tb^{3+} \cdot L$ величина ΔE составляет порядка 1480 см^{-1} [18, 19], что и является причиной эффективного тушения люминесценции при комнатной температуре.

Охлаждение образца до температуры ниже комнатной приводит к постепенному росту величины $\langle \tau \rangle$. При температуре 218 К ее значение составляет 295 мкс. Дальнейшее охлаждение приводит к скачкообразному изменению величины $\langle \tau \rangle$ до 684 мкс в области температуры замерзания растворителя ДМФА (212 К). При температуре 151 К образец полностью закристаллизован, что хорошо видно визуально на фотографии, представленной на рис. 3 (см. вставку на верхней панели).

Поскольку $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ переход имеет смешанный магнитодипольный и электродипольный характер, интенсивность и структура эмиссионной полосы, соответствующей данному переходу, оказываются чувствительными к геометрии локального лигандного окружения ионов Tb^{3+} [25]. К изменению в геометрии локального окружения

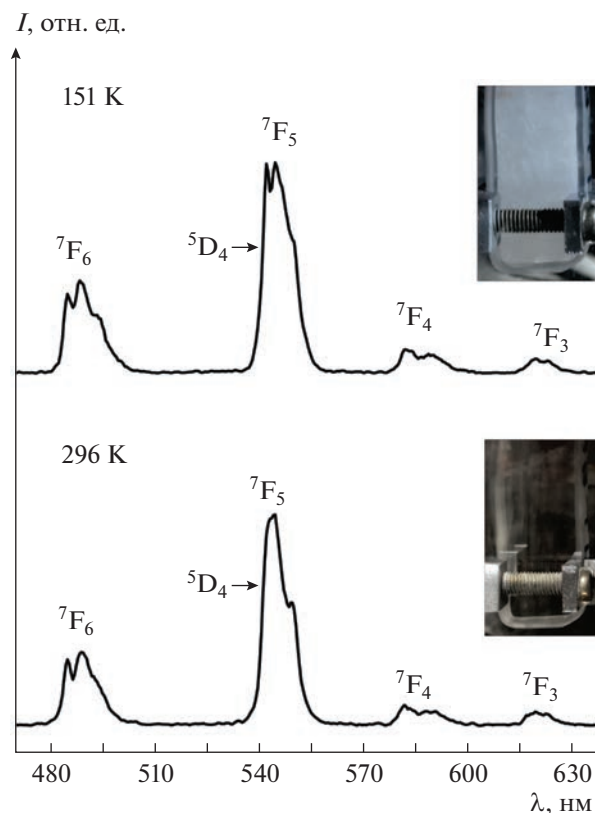


Рис. 3. Время-задержанные спектры люминесценции комплекса $Tb^{3+} \cdot L$ в ДМФА ($1 \cdot 10^{-4}$ М) при 296 и 151 К. На вставках приведены фотографии при дневном освещении раствора комплекса $Tb^{3+} \cdot L$ в кварцевой кювете, находящейся в криостате при $T = 296$ и 151 К.

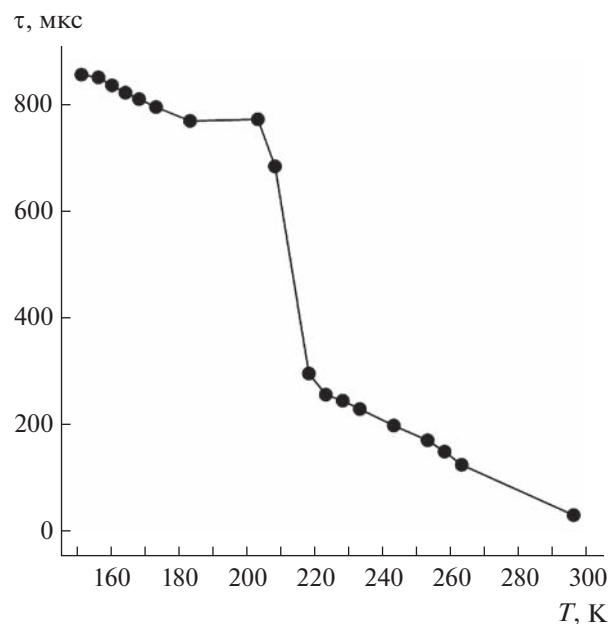


Рис. 4. Зависимость времени затухания люминесценции перехода $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (545 нм) от температуры для комплекса $Tb^{3+} \cdot L$ в ДМФА ($1 \cdot 10^{-4}$ М).

также чувствительно соотношение интенсивностей эмиссионных полос переходов $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ и $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$. Из рис. 3 видно, что кристаллизация приводит к заметному перераспределению интенсивностей и тонкой структуры полос, соответствующих переходам $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ и $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$. Это указывает на изменение геометрии локального окружения ионов Tb^{3+} в кристаллическом состоянии раствора комплекса $Tb^{3+} \cdot L$.

Второе характерное изменение — это скачкообразное изменение величины $\langle \tau \rangle$ от 295 до 684 мкс в области температуры фазового перехода 212 К (рис. 4). Интересно отметить, что дальнейшее снижение температуры до 151 К сопровождается плавным ростом $\langle \tau \rangle$ до 857 мкс, что указывает на заметный вклад в релаксацию возбужденных состояний комплекса $Tb^{3+} \cdot L$ безызлучательных процессов, обусловленных, по всей видимости, многофоновым механизмом в лигандах. Однако главным результатом данной работы является экспериментальное наблюдение скачкообразного изменения значения $\langle \tau \rangle$ при кристаллизации раствора на величину 389 мкс, что многократно превышает экспериментальную ошибку.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, экспериментально продемонстрировано резкое скачкообразное изменение среднего времени затухания люминесценции комплекса $Tb^{3+} \cdot L$ в растворе ДМФА на величину 389 мкс в области температуры кристаллизации 212 К. Данный факт свидетельствует одновременно о (i) значительной зависимости релаксационных процессов в комплексе $Tb^{3+} \cdot L$ от геометрии его структуры и (ii) существенной реорганизации геометрии комплекса $Tb^{3+} \cdot L$ под воздействием реструктуризации ближайшего окружения в области температуры фазового перехода. Помимо того, что данные исследования представляют спектроскопический интерес, поскольку отражают информацию о характере взаимодействий комплекса с молекулами растворителя, комплекс $Tb^{3+} \cdot L$ также можно рассматривать как зонд для удаленного мониторинга фазового состояния среды.

Спектроскопическое исследование образцов выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-42-10012, <https://rscf.ru/project/23-42-10012>). Низкотемпературные измерения выполнены в рамках темы государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Morohashi N., Iki N.* Handbook on the physics and chemistry of rare earth. V. 326. Amsterdam: Elsevier, 2022.
2. *Massi M., Ogden M.I.* // Materials. 2017. V. 10. P. 1369.
3. *Chen W., Li M., HuiBo W. et al.* // Sci. China Tech. Sci. 2018. V. 61. P. 1265.
4. *Zairov R.R., Dovzhenko A.P., Sapunova A.S. et al.* // Sci. Reports. 2020. V. 10. P. 20541.
5. *Edwards N.Y., Schnable D.M., Gearba-Dolocan I.R., Strubhar J.L.* // Molecules. 2021. V. 26. P. 87.
6. *Silva Lins I.M., da Silva Fonseca J.D., da Luz L.L. et al.* // J. Solid State Chem. 2021. V. 295. P. 121916.
7. *Bünzli J.-C.G.* // Coord. Chem. Rev. 2015. V. 293–294. P. 19.
8. *Лапаев Д.В., Никифоров В.Г., Лобков В.С. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 12. С. 1635; *Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Lobkov V.S. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 12. P. 1475.
9. *Лапаев Д.В., Никифоров В.Г., Лобков В.С. и др.* // Опт. и спектроск. 2019. Т. 126. № 1. С. 42; *Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Lobkov V.S. et al.* // Opt. Spectrosc. 2019. V. 126. No. 1. P. 34.
10. *Gajjar J.A., Vekariya R.H., Parekh H.M.* // Synth. Commun. 2020. V. 50. P. 2545.
11. *Binnemans K.* Handbook on the physics and chemistry of rare earths. V. 35. Amsterdam: Elsevier, 2005. P. 107.
12. *Brito H.F., Malta O.L., Felinto M.C.F.C., Teotonio E.E.S.* The chemistry of metal enolates. V. 1. Chap. 3. England: John Wiley & Sons Ltd., 2009. P. 131.
13. *Dalal A., Nehra K., Hooda A. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2023. V. 550. P. 121406.
14. *Yuan J., Sueda S., Somazawa R. et al.* // Chem. Lett. 2003. V. 32. P. 492.
15. *Zairov R., Shamsutdinova N., Podyachev S. et al.* // Tetrahedron. 2016. V. 72. P. 2447.
16. *Podyachev S.N., Sudakova S.N., Gimazetdinova G.Sh. et al.* // New J. Chem. 2017. V. 41. P. 1526.
17. *Podyachev S.N., Gimazetdinova G.Sh., Sudakova S.N. et al.* // Tetrahedron. 2017. V. 73. P. 5397.
18. *Podyachev S.N., Sudakova S.N., Gimazetdinova G.Sh. et al.* // Tetrahedron Lett. 2018. V. 59. P. 2695.
19. *Podyachev S.N., Sudakova S.N., Nagimov R.N. et al.* // Dalton. Transact. 2019. V. 48. P. 3930.
20. *Лапаев Д.В., Никифоров В.Г., Сафиуллин Г.М. и др.* // Журн. структ. химии 2009. Т. 50. № 4. С. 809; *Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Safiullin G.M. et al.* // J. Struct. Chem. 2009. V. 50. No. 4. P. 775.
21. *Lakowicz J.R.* Principles of fluorescence spectroscopy. N.Y.: Kluwer Academic, 1999. 698 p.
22. *Лапаев Д.В., Никифоров В.Г., Лобков В.С. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 85. № 12. С. 1727; *Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Lobkov V.S. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2021. V. 85. No. 12. P. 1377.
23. *Hüfner S.* Optical spectra of transparent rare earth compounds. New York: Academic, 1978. 237 p.
24. *Latva M., Takalo H., Mukkala V.-M. et al.* // J. Luminescence. 1997. V. 75. P. 149.
25. *Richardson F.S.* // Chem. Rev. 1982. V. 82. P. 541.

The effect of crystallization on the Tb³⁺ emission parameters in a solution of a terbium(III) complex with tetra-1,3-diketone calix[4]arene

D.V. Lapaev^{a, *}, V. G. Nikiforov^a, S. N. Sudakova^b, S. N. Podyachev^b

^a*Zavoisky Physical-Technical Institute, Federal Research Center "Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences", Kazan, 420029 Russia*

^b*Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Federal Research Center "Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences", Kazan, 420088 Russia*

**e-mail: d_lapaev@mail.ru*

An abrupt lengthening (from 295 to 684 μs) of the luminescence decay time of Tb³⁺ ions in a solution of a terbium(III) complex with tetra-1,3-diketone calix[4]arene in the region of the solution crystallization temperature (212 K) was found. This fact indicates a significant sensitivity of the complex to the structure of the local environment, which can be used both for spectroscopic purposes and for remote monitoring of the phase state of the medium.

Keywords: calix[4]arene, 1,3-diketone, Tb³⁺ ion, terbium(III) complex, temperature sensitivity of luminescence parameters, crystallization

УДК 54.057:53.05

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ АПКОНВЕРСИОННЫХ НАНОЧАСТИЦ $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Eg}$ И МОДИФИКАЦИЯ ИХ ПОВЕРХНОСТИ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В РОЛИ БИОСЕНСОРОВ

© 2023 г. Е. О. Митюшкин¹, *, Д. К. Жарков¹, А. В. Леонтьев¹,
Л. А. Нуртдинова¹, А. Г. Шмелев¹, В. Г. Никифоров¹

¹Казанский физико-технический институт имени Е.К. Завойского – обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного учреждения науки “Федеральный исследовательский центр
“Казанский научный центр Российской академии наук”, Казань, Россия

*E-mail: m.ItyushckIn@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.07.2023 г.

После доработки 14.08.2023 г.

Принята к публикации 28.08.2023 г.

Методом гидротермального синтеза были получены апконверсионные наночастицы $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Eg}$. Замена олеатной оболочки на молекулы L-цистеина позволила придать поверхности апконверсионной наночастицы гидрофильный характер без существенных изменений их фотофизических свойств. Уменьшение интенсивности люминесценции модифицированных апконверсионных наночастиц не наблюдалось в течение месяцев.

DOI: 10.31857/S0367676523702976, EDN: QTWTTQ

ВВЕДЕНИЕ

Апконверсионные наночастицы (АНЧ), легированные редкоземельными ионами, привлекательны для создания на их основе новых оптических материалов благодаря высокой эффективности преобразования нескольких низкоэнергетических фотонов в один высокоэнергетический [1, 2]. Широкие возможности по применению АНЧ открываются в биологическом направлении, например, в таких задачах как биовизуализация [3, 4], биосенсорика [5, 6], доставка лекарств и генов [7, 8], фотодинамическая терапия [9, 10] и тераностика [11, 12]. Среди множества предложенных АНЧ фторидные кристаллы являются наиболее популярными, поскольку сочетают яркую апконверсионную люминесценцию и превосходную физико-химическую стабильность [13]. В свою очередь, среди фторидных кристаллов матрица NaYF_4 – одна из самых распространенных благодаря низкой энергии фононов $\sim 350 \text{ см}^{-1}$, минимизирующих энергетические потери на безызлучательную релаксацию ионов лантаноидов, находящихся в промежуточных возбужденных состояниях [14, 15].

Как известно, кристалл NaYF_4 имеет две кристаллографические фазы: кубическую (α -) и гексагональную (β -), переход в которые зависит от условий и метода синтеза [16]. Как правило, предпочтение отдается гексагональной фазе $\beta\text{-NaYF}_4$, обеспечивающей намного больший квантовый

выход апконверсионной люминесценции по сравнению с $\alpha\text{-NaYF}_4$ [17].

Следует отметить, что для применения АНЧ в биологических приложениях помимо узких эмиссионных пиков, значительных антистоксовых сдвигов, больших времен жизни возбужденных состояний и высокой химической стойкости наносенсоры также должны иметь гидрофильный характер поверхности. Данная задача решается путем модификации поверхности АНЧ с помощью стратегий обмена, окисления или ковалентного связывания лигандов, послойной сборки, а также метода силанизации [18]. Кроме того, поверхностная модификация в ряде случаев может значительно улучшить люминесцентные свойства АНЧ.

В работе нами использован простой гидротермальный метод для синтеза апконверсионных наностержней $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Eg}$ размерами $60\text{--}80 \text{ нм} \times 1.2\text{--}1.5 \text{ мкм}$ с последующей заменой олеатной оболочки на молекулы L-цистеина ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$), которые обеспечивают гидрофильные свойства. Отметим также, что выбор аминокислоты L-цистеин обусловлен тем, что в своей структуре она имеет активные функциональные группы $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$ и $-\text{SH}$, позволяющие впоследствии присоединять к ней различные биомолекулы для дальнейшего применения АНЧ в задачах биологического характера [19].

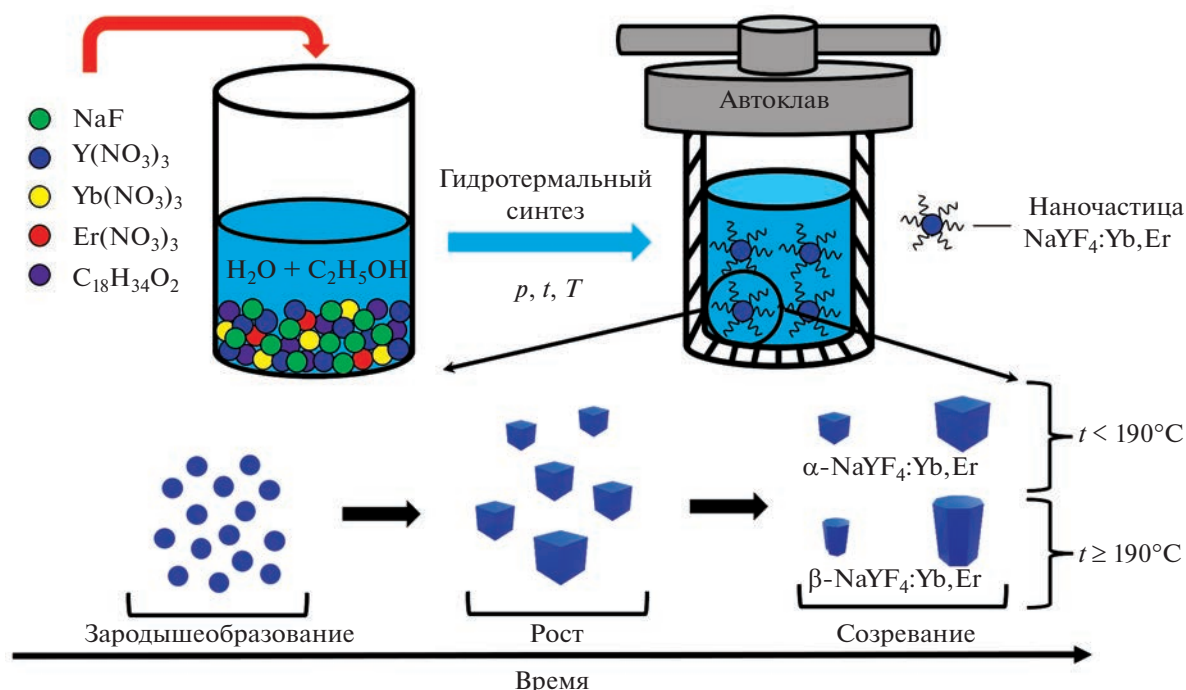


Рис. 1. Схематическая иллюстрация гидротермального синтеза АНЧ $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Er}$.

МЕХАНИЗМ РОСТА НАНОЧАСТИЦ $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ В ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ СИНТЕЗЕ

Гидротермальный синтез АНЧ осуществляется в автоклаве, где поддерживаются высокие значения температуры и давления (рис. 1) [20]. Компонентами реакционной смеси являются растворитель, поверхностно-активное вещество (ПАВ) с функциональными группами и прекурсоры выращиваемых кристаллов. В нашем случае в качестве ПАВ была выбрана олеиновая кислота (ОК), источником редкоземельных элементов были их нитраты, а источником натрия и фтора служила соль NaF . Сначала олеат-анионы, введенные в реакционную систему, образуют комплексы с редкоземельными ионами Re^{3+} (где $\text{Re}^{3+} = \text{Y}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$) за счет сильного координационного взаимодействия. В то же время NaF диссоциирует в водном растворе на ионы Na^+ и F^- . В гидротермальных условиях при повышенном давлении и температуре связь между олеиновой кислотой и редкоземельным ионом медленно разрушается, в результате чего в водный раствор постепенно высвобождаются ионы Re^{3+} . Ионы Na^+ и F^- вступают в реакцию с Re^{3+} , образуя небольшие ядра на стадии зародышеобразования или нуклеации. Затем наступает стадия роста, во время которой эти ядра агрегируют и превращаются в наночастицы $\alpha\text{-NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ с формой, близкой к сферической [21]. В процессе роста олеиновая кисло-

та, выступающая в качестве стабилизирующего агента, прикрепляется к поверхности растущих кристаллов алкильными цепями наружу, что обеспечивает контроль роста частиц и предотвращает их агрегацию [22]. Известно, что наночастицы $\alpha\text{-NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ в гидротермальных условиях при температуре ($\sim 190^\circ\text{C}$) и давлении (~ 1 ГПа) переходят в гексагональную фазу $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ в процессе растворения-ренуклеации, суть которого состоит в том, что растворяющиеся наночастицы $\alpha\text{-NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ становятся источником для роста более термодинамически устойчивых кристаллов $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ [23]. Поскольку все стадии синтеза распределены во времени, контроль их продолжительности позволяет получать АНЧ с необходимыми размером и формой.

Стоит отметить, что прекурсоры оказывают двойное действие на эволюцию размеров и формы наночастиц $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ [24]. Например, вариация исходных молярных соотношений $\text{F}^-/\text{Re}^{3+}$ и $\text{ОК}/\text{Re}^{3+}$ изменяет морфологию АНЧ от сферической и кубической до шестиугольных пластин, стержней и нитей [25].

СИНТЕЗ И МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ

Синтез АНЧ $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ был проведен в соответствии со следующей процедурой [26]. 1.2 г NaOH был растворен в деионизованной воде объ-

емом 2 мл. При интенсивном перемешивании были добавлены 8 мл этанола и 20 мл олеиновой кислоты. Смесь перемешивалась в течение 20 мин до получения прозрачной гомогенной системы. Затем к раствору при интенсивном перемешивании было добавлено 0.8 ммоль $Y(NO_3)_3$, 0.18 ммоль $Yb(NO_3)_3$ и 0.02 ммоль $Er(NO_3)_3$ (общее количество $Re(NO_3)_3$ — 1.0 ммоль). После чего было добавлено 8 мл водного раствора NaF с концентрацией 1.0 М. Получившийся раствор перемешивался еще 30 мин. Далее смесь была помещена в 50 мл автоклав из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием и выдержана при 190°C в течение 24 ч. Система охлаждалась до комнатной температуры естественным путем. Далее смесь разделялась центрифугированием при 6000 об./мин и несколько раз промывалась этанолом и деионизированной водой для удаления олеиновой кислоты и других остатков. После сушки на воздухе при 60°C в течение 12 ч наночастицы были растворены в неполярном циклогексане с образованием гомогенной коллоидной суспензии. Для получения хорошо диспергированной суспензии наночастиц в циклогексане раствор подвергали ультразвуковой обработке.

Для того чтобы сообщить синтезированным наночастицам гидрофильные свойства и улучшить их биосовместимость, поверхность АНЧ была модифицирована L-цистеином. Процедура модификации поверхности АНЧ путем замены олеатной оболочки на молекулы L-цистеина состояла из следующих этапов.

Сначала АНЧ были высушены на воздухе, а затем были диспергированы в хлороформе. Отдельно был приготовлен водный раствор L-цистеина с концентрацией 0.2 моль/л. После растворения L-цистеина pH раствора был доведен до 10 добавлением 0.5 М водного раствора КОН. Раствор L-цистеина был добавлен к дисперсии АНЧ в хлороформе. Получившаяся двухфазная система была нагрета до 90°C при интенсивном перемешивании. Процесс завершился по мере выкипания хлороформа, после чего произошел переход АНЧ в водный слой. На дне колбы образовался осадок из олеиновой кислоты. Для очистки полученной системы был добавлен этанол в соотношении 1 : 1 до помутнения раствора и растворения олеиновой кислоты. Далее смесь была разделена центрифугированием при 6000 об./мин в течение 7 мин. Полученный осадок был редиспергирован в дистиллированной воде. Олеиновая кислота осталась в водно-спиртовом растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Размер и морфологию поверхности синтезированных АНЧ исследовали с помощью СЭМ EVO 50 XVP (Carl Zeiss) с системой зондового

микроанализа “INCA Energy-350”. Коллоидный раствор АНЧ наносился на подложку из высоколегированного проводящего кремния, высушивался под тягой при комнатной температуре, после чего порошок АНЧ изучался в камере микроскопа.

Инфракрасную спектроскопию с преобразованием Фурье (Фурье-ИКС) олеиновой кислоты, L-цистеина и АНЧ, покрытых разными лигандами, проводили с помощью спектрометра FT-801 методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Фурье-ИК спектры были получены с длиной шага 4 см^{-1} в диапазоне от 400 до 4000 см^{-1} . Образец наносили на поверхность кристалла НПВО, после чего регистрировали Фурье-ИК спектр.

Спектры излучения и кинетики затухания апконверсионной люминесценции АНЧ получены с использованием модульного спектрофлуориметра HORIBA FL-QM-8075-22-C с возбуждением диодным лазером на длине волны 980 нм и регистрацией с помощью ФЭУ R13456 (Hamamatsu) с мультищелочным катодом. Для регистрации спектров апконверсионной люминесценции по одной капле суспензии АНЧ наносилось на две пластины покровного стекла. После того, как растворитель испарялся, пластины склеивались между собой и помещены в камеру спектрофлуориметра. Для измерения кинетики затухания люминесценции помимо порошков АНЧ, нанесенных на покровное стекло, также использовались нанодисперсии АНЧ с циклогексаном и водой в качестве дисперсионной среды для гидрофобных и гидрофильных АНЧ, соответственно.

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ

На рис. 2 представлены изображения СЭМ наночастиц $NaYF_4:Yb,Er$ до и после поверхностной модификации. Анализ размеров сотни АНЧ показывает, что длина и ширина НЧ находятся в диапазонах 0.5–1.5 мкм и 40–83 нм, соответственно. Большинство частиц имеют длину и ширину, равную 1.4 мкм и 70 нм. Стоит отметить, что модификация поверхности не привела к изменению линейных размеров АНЧ.

На рис. 3 представлены фурье-ИК спектры АНЧ, покрытые олеиновой кислотой, и АНЧ после модификации поверхности L-цистеином. Фурье-ИК спектры поглощения АНЧ, стабилизированных комплексами олеатов, имеют типичную для этих соединений форму. Полосы 2853 и 2925 см^{-1} соответствуют валентным симметричным и асимметричным колебаниям CH_2 -группы олеатного фрагмента (рис. 3a). Присутствие олеат-аниона в составе синтезированных АНЧ подтверждается наличием в спектре колебаний карбоксилатной группы $-COO^-$. Асимметричные и симметричные валентные колебания —

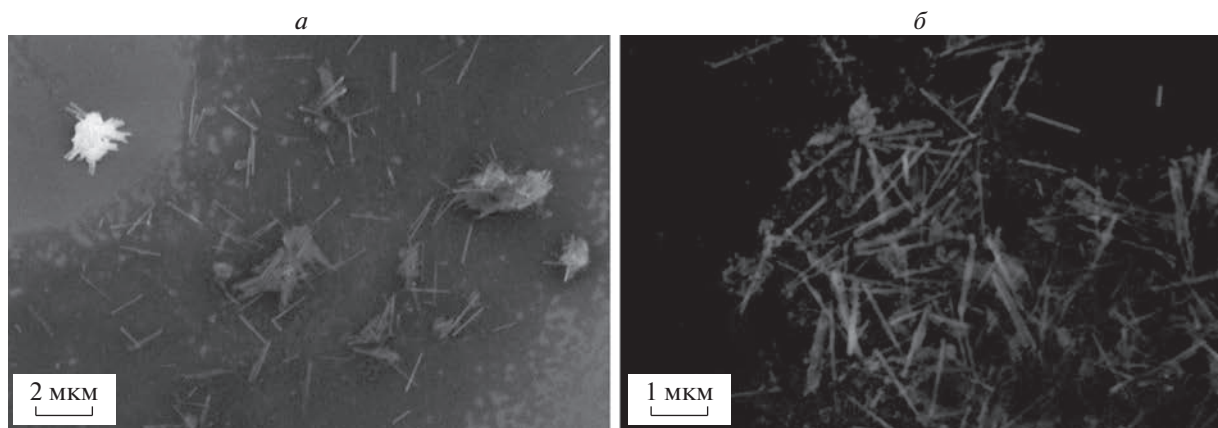


Рис. 2. Изображение СЭМ наночастиц $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ с олеатной оболочкой (до модификации) (а) и L-цистеином на поверхности (после модификации) (б).

COO^- при 1560 и 1410 см^{-1} в фурье-ИК спектре смещены в сторону меньших волновых чисел по сравнению, например, с олеатом натрия (1565 и 1450 см^{-1}) из-за высокого положительного заряда ионов Y^{3+} [27]. Пик 1710 см^{-1} относится к валентным колебаниям карбонильной группы C=O олеиновой кислоты, что указывает на остаточное количество олеиновой кислоты в полученном образце АНЧ.

Исходя из сравнительного анализа фурье-ИК спектров видно, что после модификации поверхности интенсивные высокочастотные полосы олеатной оболочки с максимумами 2853 , 2925 и 1710 см^{-1} исчезли, а в широкой области $500\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ произошла реструктуризация, характерная для спектра поглощения молекул L-цистеина. Таким образом, результаты фурье-ИК спектроскопии подтверждают успешную модификацию АНЧ L-цистеином.

Под воздействием непрерывного лазерного излучения на длине волны 980 нм мощностью 661 мВт спектры эмиссии порошков наночастиц состояли из четырех отдельных полос излучения при 522 , 542 , 655 и 842 нм , относящимся к переходам $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ и $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ионов Er^{3+} , соответственно (рис. 4). Нормированные спектры апконверсионной люминесценции для АНЧ, покрытых олеиновой кислотой и L-цистеином, представлены на рис. 5. Хотя спектральные характеристики люминесценции АНЧ с олеатной оболочкой и молекулами L-цистеина довольно близки, следует отметить, что АНЧ с L-цистеином обладают меньшей относительной амплитудой зеленых полос ($520\text{--}570\text{ нм}$), что, вероятно, следует отнести к поверхностным эффектам в результате модификации. Важно добавить, что покрытые L-цистеином АНЧ сохраняют видимую глазом яркую люминесценцию на протяжении нескольких месяцев, что по

меньшей мере указывает на отсутствие полного затухания люминесценции за этот период.

Было проведено исследование влияния поверхностных тушителей люминесценции на АНЧ с олеатной оболочкой и L-цистеином в разных средах на основе данных сравнительного анализа кинетики затухания люминесценции эмиссии ионов эрбия Er^{3+} . Полученные экспериментальные кривые затухания люминесценции были аппроксимированы функциями вида:

$$I(t) = I_1 + I_0 \exp(-t/T), \quad (1)$$

где $I(t)$ – регистрируемая интенсивность апконверсионной люминесценции на выбранной длине волны; I_1 – аппаратная константа, I_0 – предэкспоненциальный фактор, τ – время жизни

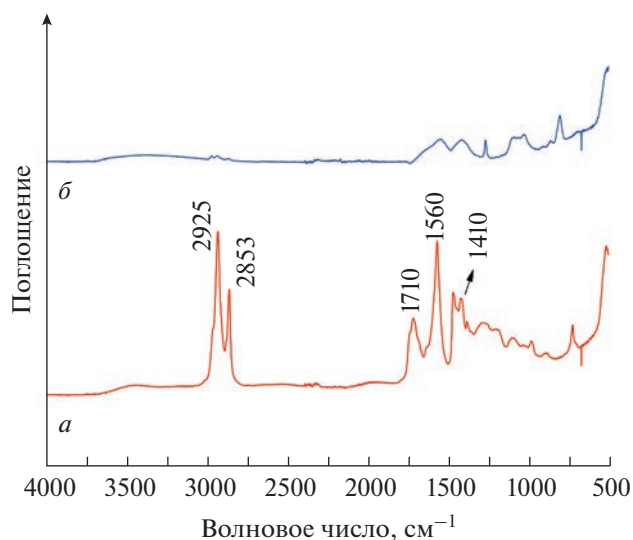


Рис. 3. Фурье-ИК спектр порошков наночастиц $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ с олеатной оболочкой (до модификации) (а) и L-цистеином на поверхности (после модификации) (б).

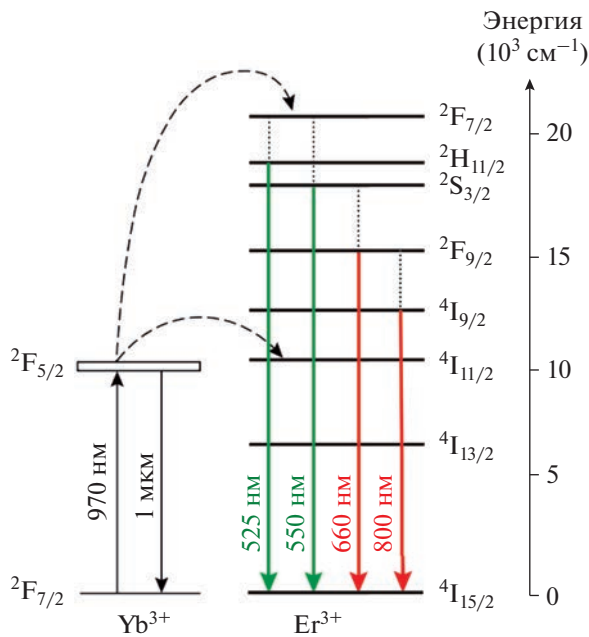


Рис. 4. Диаграмма энергетических уровней и процессы переноса энергии в АНЧ. Сплошные стрелки показывают излучательные переходы, пунктирные стрелки и линии – перенос энергии и безызлучательные переходы.

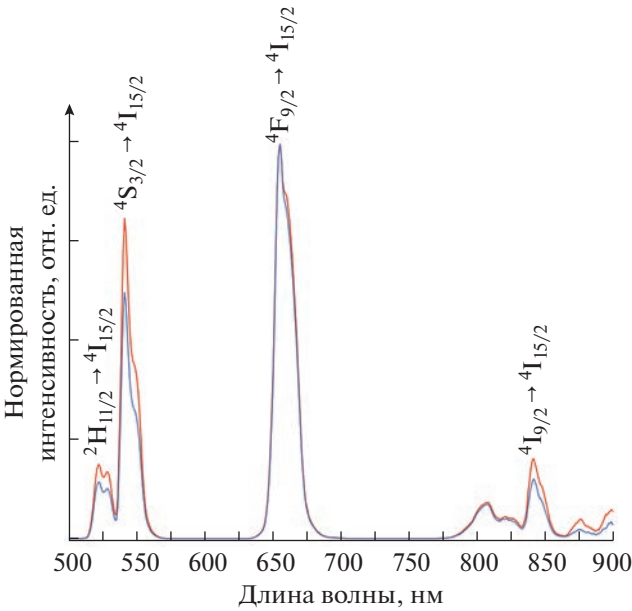


Рис. 5. Спектры апконверсионной люминесценции порошков АНЧ NaYF₄:Yb,Er. Красная линия – АНЧ с олеатной оболочкой (до модификации), голубая линия – АНЧ с L-цистеином на поверхности (после модификации).

возбужденного состояния. Параметры аппроксимирующих кривых для состояний $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$, $^4F_{9/2}$ и $^4I_{9/2}$ ионов эрбия представлены в табл. 1.

Видно, что поверхностная модификация АНЧ не привела к существенным изменениям времен затухания люминесценции на длинах волн 522, 542, 655 и 840 нм. Эти данные вместе с результатами, представленными на рис. 5, показывают, что поверхностная модификация не оказала существенного влияния на люминесцентные свойства АНЧ с точки зрения их возможного использования в биологических задачах. Вместе с тем следует отметить, что время затухания люминес-

ценции является чувствительным параметром к различного рода поверхностным эффектам. По всей видимости, именно такие процессы ответственны за небольшие вариации величин времен затухания в табл. 1 в зависимости от типа оболочки и характера окружающей среды. Данное обстоятельство представляет самостоятельный спектроскопический интерес, требующий дополнительного изучения за рамками данной работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены результаты гидротермального синтеза наночастиц NaYF₄:Yb,Er со стержневой

Таблица 1. Параметры кинетики затухания апконверсионной люминесценции АНЧ на основе кривой (*I*)

Длина волны, нм	Порошок		Раствор	
	Олеиновая кислота	L-цистеин	Олеиновая кислота	L-цистеин
			Циклогексан	Вода
	τ, мс	τ, мс	τ, мс	τ, мс
522	0.1626 ± 0.0004	0.1934 ± 0.0008	0.1913 ± 0.0009	0.1542 ± 0.0004
542	0.1706 ± 0.0005	0.1691 ± 0.0004	0.1732 ± 0.0005	0.1491 ± 0.0003
655	0.447 ± 0.001	0.526 ± 0.001	0.438 ± 0.001	0.471 ± 0.001
840	0.1711 ± 0.0006	0.1642 ± 0.0005	0.1891 ± 0.0009	0.1490 ± 0.0005

формой и успешно проведенной модификации их поверхности L-цистеином. Сравнительный анализ фурье-ИК спектров подтвердил отсутствие признаков олеатной оболочки после модификации поверхности и появление интенсивных полос поглощения L-цистеина. Данные люминесцентной спектроскопии демонстрируют апконверсионную природу возбуждения эмиссии ионов Er^{3+} . Сравнительный анализ времен затухания кинетик люминесценции показал отсутствие негативных влияний поверхностных тушителей люминесценции АНЧ с L-цистеином в водной среде после. Главным результатом работы является то, что АНЧ с L-цистеином способны ярко люминесцировать без существенных изменений в течение нескольких месяцев.

Спектроскопические исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-42-10012, <https://rscf.ru/project/23-42-10012/>). Низкотемпературные измерения выполнены в рамках темы государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shen J., Zhao L., Han G. // *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2013. V. 65. P. 744.
2. Gu Z., Yan L., Tian G. et al. // *Adv. Mater.* 2013. V. 25. P. 3758.
3. Rosal B., Jaque D. // *Meth. Appl. Fluoresc.* 2019. V. 7. No. 2. Art. No. 022001.
4. Li H., Tan M., Wang X. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* 2020. V. 142. P. 2023.
5. Jiang W., Yi J., Li X. et al. // *Biosensors.* 2022. V. 12. P. 1036.
6. Arai M.S., de Camargo A.S.S. // *Nanoscale Adv.* 2021. V. 3. No. 18. P. 5135.
7. Lee G., Park Y.I. // *Nanomaterials.* 2018. V. 8. P. 511.
8. Zhang L., Jin D., Stenze M.H. // *Biomacromolecules.* 2021. V. 22. No. 8. P. 3168.
9. Li H., Liu J., Wang Y. et al. // *Front. Chem.* 2022. V. 10. Art. No. 996264.
10. Shi Z., Zhang K., Zada S. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2020. V. 12. No. 11. P. 12600.
11. Han Y., An Y., Jia G. et al. // *Nanoscale.* 2018. V. 10. P. 6511.
12. Rafique R., Kailasa S.K., Park T.J. // *TrAC. Trends Analyt. Chem.* 2020. V. 120. P. 115646.
13. Zou W.Q., Visser C., Maduro J.A. et al. // *Nature Photonics.* 2012. V. 6. P. 560.
14. Heer S., Kömpe K., Güdel H.U., Haase M. // *Adv. Mater.* 2004. V. 16. P. 2102.
15. Жарков Д.К., Шмелев А.Г., Леонтьев А.В. и др. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2020. Т. 84. № 3. С. 317; Zharkov D.K., Shmelev A.G., Leontyev A.V. et al. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2020. V. 84. No. 3. P. 241.
16. Tu D., Liu Y., Zhu H. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013. V. 125. P. 1166.
17. Krämer K.W., Biner D., Frei G. et al. // *Chem. Mater.* 2004. V. 16. P. 1244.
18. Gao C., Zheng P., Liu Q. et al. // *Nanomaterials.* 2021. V. 11. P. 2474.
19. Wei Z., Sun L., Liu J. et al. // *Biomaterials.* 2014. V. 35. P. 387.
20. Rabenau A. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1985. V. 24. P. 1026.
21. Sun C., Schäferling M., Resch-Genger U. et al. // *Chem. Nano Mater.* 2021. V. 7. P. 174.
22. Shang Y., Hao S., Liu J. et al. // *Nanomaterials.* 2015. V. 5. P. 218.
23. Ding M., Chen D., Yin S. et al. // *Sci. Reports.* 2015. V. 5. P. 12745.
24. Li C., Lin J. // *J. Mater. Chem.* 2010. V. 20. P. 6831.
25. Zeng S., Ren G., Xu C. et al. // *Cryst. Eng. Comm.* 2011. V. 13. P. 1384.
26. Ren G., Zeng S., Hao J. // *J. Phys. Chem. C.* 2011. V. 115. P. 20141.
27. Wen X., Yang J., He B. et al. // *Current Appl. Phys.* 2008. V. 8. P. 535.

Hydrothermal synthesis of upconversion nanoparticles $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ and their functionalization for use as biosensors

E. O. Mityushkin^a, *, D. K. Zharkov^a, A. V. Leontyev^a, L. A. Nurtdinova^a,
A. G. Shmelev^a, V. G. Nikiforov^a

^aZavoisky Physical-Technical Institute, Federal Research Center "Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences",
Kazan, 420029 Russia

*e-mail: mityushckin@yandex.ru

Using hydrothermal synthesis $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ upconversion nanoparticles in the form of rods were obtained. To give the nanoparticles hydrophilic properties, their surface was modified by replacing the oleate shell with L-cysteine molecules without significant changes in their photophysical properties. Visible fading of the luminescence brightness of the modified upconversion nanoparticles wasn't observed for months.

Keywords: upconversion particles, hydrothermal synthesis, hydrophilic property, ligand exchange, oleic acid, L-cysteine

УДК 53.096:535.337

ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТА НАНОРАЗМЕРНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ $[\text{Ru}(\text{dipy})_3]^{2+}@\text{SiO}_2$ И $\text{NaYF}_4:\text{Eu}, \text{Gd}$

© 2023 г. Л. А. Нуртдинова^{1, 2, *}, А. В. Леонтьев¹, Д. К. Жарков¹, А. Г. Шмелев¹, Р. Р. Заиров^{2, 3},
А. С. Мерещенко⁴, С. В. Федоренко³, А. Р. Мустафина³, В. Г. Никифоров¹

¹Казанский физико-технический институт имени Е.К. Завойского – обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного учреждения науки “Федеральный исследовательский центр
“Казанский научный центр Российской академии наук”, Казань, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Казанский (Приволжский) федеральный университет”, Казань, Россия

³Институт органической и физической химии имени А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного учреждения науки “Федеральный исследовательский центр
“Казанский научный центр Российской академии наук”, Казань, Россия

⁴Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Санкт-Петербургский государственный университет”, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: nurlari@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.07.2023 г.

После доработки 14.08.2023 г.

Принята к публикации 28.08.2023 г.

Представлены результаты температурного тестирования композита из двух люминофоров ($[\text{Ru}(\text{dipy})_3]^{2+}@\text{SiO}_2$ и $\text{NaYF}_4:\text{Eu}, \text{Gd}$) для оценки перспектив его дальнейшего применения в качестве люминесцентного термосенсора в диапазоне 200–310 К. А именно, путем калибровки температурных зависимостей отдельных спектральных компонент при облучении непрерывным лазером на длине волны 405 нм проанализированы возможности измерения температуры ратиометрическим методом на основе четырех разных спектральных диапазонов видимой области люминесценции композита.

DOI: 10.31857/S0367676523702988, EDN: QTTGDZ

ВВЕДЕНИЕ

Растущие с каждым годом потребности в различных наноразмерных сенсорах и зондах являются стимулом для активных исследований в этом направлении. Особая роль отводится классу люминесцентных материалов, позволяющих проводить удаленное изменение параметров среды путем лазерного возбуждения и регистрации спектральных особенностей люминесцентного отклика (общей интенсивности, изменений формы и сдвига спектральных полос, времени затухания люминесценции и др.) [1–5]. Данный метод обеспечивает скорость измерения, высокое пространственное разрешение вплоть до нанометровой области, а также минимальное воздействие на окружающую среду, что особенно актуально для биологических приложений [6].

Одним из важнейших параметров любой среды является температура. Комплексы европия(III) и тербия(III) [7–9], флуоресцентные белки [10, 11], золотые нанокластеры [12], нанокластеры [13], молекулярные системы [14, 15], полимерные нано-

частицы [16, 17], квантовые точки [18, 19], кремниевые наночастицы [20] сегодня предлагаются в качестве термосенсоров в комбинации с оптическим регистрирующим оборудованием. Поскольку те или иные предложенные люминофоры имеют свои преимущества и недостатки, невозможно выделить какой-либо сенсор как универсальный – подходящий для большинства типов задач. Таким образом, несмотря на довольно обширный перечень люминесцентных материалов, поиск и разработка новых систем для таких приложений не снижает своей актуальности.

В данной работе в качестве люминесцентного температурного сенсора предлагается композит на основе двух компонентов – комплексы рутения, инкапсулированные в защитную кремниевую оболочку [21], и фторидные наночастицы, допированные редкоземельными ионами Eu^{3+} и Gd^{3+} [22]. В данном композите форма широкой бесструктурной линии люминесценции комплексов рутения меняется вместе с температурой в диапазоне 200–310 К, в то время как узкие линии эмиссии ионов

европия фторидных наночастиц (имеющих квантовый выход близкий к 95% при 300 К) крайне слабо зависят от температуры. Данное сочетание люминесцентных особенностей двух разных типов наночастиц позволяет реализовать наиболее точный и простой в использовании ратиометрический метод измерения температуры. В работе проводится результат тестирования температурной чувствительности композита ($[\text{Ru}(\text{dipy})_3]^{2+}@\text{SiO}_2$ и $\text{NaYF}_4:\text{Eu, Gd}$) в различных спектральных областях и даются оценки перспектив использования такого люминесцентного сенсора.

ЭКСПЕРИМЕНТ

В качестве образца был использован композит из двух типов флуоресцентных наночастиц (ФНЧ): комплексы $[\text{Ru}(\text{dipy})_3]^{2+}$, инкапсулированные в оболочку SiO_2 размером ~ 10 нм; нанокристаллы $\text{NaYF}_4:\text{Eu, Gd}$ размером 200 нм. Для изготовления образца были смешаны 2 капли по 10 мкл водных растворов с комплексами $[\text{Ru}(\text{dipy})_3]^{2+}@\text{SiO}_2$ и наночастицами $\text{NaYF}_4:\text{Eu, Gd}$, имеющие концентрации 0.5 и $0.2 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ соответственно. После высыхания смеси на стеклянной подложке образовался тонкий слой композита, который в дальнейшем тестировался в роли флуоресцентного сенсора температуры. Синтез и характеристика исходных ФНЧ подробно изложены в работах [21, 22].

Спектры и спектральные зависимости люминесценции исследовались на модульном спектрофлуориметре HORIBA FL-QM-8075-22-C. В качестве возбуждающего источника использовался полупроводниковый лазер DD405L с длиной волны излучения 405 нм. Регистрация производилась с помощью ФЭУ R13456 (Hamamatsu) с мультищелочным катодом. Для изучения температурных зависимостей в диапазоне 200–310 К применялся оптический криостат ST-100 (Janis). Температура в криостате поддерживалась при помощи термоконтроллера LakeShore 325, в качестве хладагента использовался поток жидкого азота, а “холодный палец” криостата с установленным образцом подогревался встроенным электрическим нагревателем. Контроль температуры “холодного пальца” производился при помощи термопары.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 показаны спектры люминесценции ФНЧ $\text{NaYF}_4:\text{Eu, Gd}$ и композита $\text{NaYF}_4:\text{Eu, Gd}+[\text{Ru}(\text{dipy})_3]^{2+}@\text{SiO}_2$. Хорошо видно, что люминесценция ФНЧ $\text{NaYF}_4:\text{Eu, Gd}$ состоит из характерных узких полос эмиссии ионов Eu на переходах ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (580 нм), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (615 нм), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ (680 нм). Согласно [23],

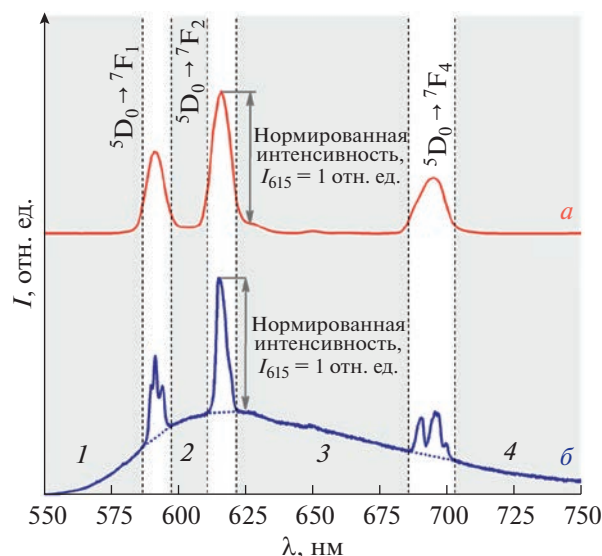


Рис. 1. Спектры люминесценции ФНЧ, нормированные на интегральную интенсивность эмиссионной полосы перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (615 нм) иона Eu: $\text{NaYF}_4:\text{Eu, Gd}$ — *a*; композит $[\text{Ru}(\text{dipy})_3]^{2+}@\text{SiO}_2 + \text{NaYF}_4:\text{Eu, Gd}$ — *б*. Диапазоны: 1 — 550–588; 2 — 598–612; 3 — 622–686; 4 — 704–750 нм. *I* — интенсивность; λ — длина волны.

возбуждение на длине волны 405 нм осуществляется на переходе между уровнями ${}^5\text{L}_6 \leftarrow {}^7\text{F}_0$ иона Eu. При этом важной особенностью ФНЧ $\text{NaYF}_4:\text{Eu, Gd}$ является необычайно высокий квантовый выход, достигающий 95% при комнатной температуре [22]. Соответственно, этот показатель обеспечивает крайне низкую чувствительность эмиссии ионов Eu к изменению температуры в области 210–320 К. Учитывая данный факт, узкие спектральные линии эмиссии ионов Eu довольно удобно использовать в качестве реперов для отслеживания изменений с температурой широкой полосы люминесценции ФНЧ $[\text{Ru}(\text{dipy})_3]^{2+}@\text{SiO}_2$.

В комплексе $[\text{Ru}(\text{dipy})_3]^{2+}$ при поглощении света в области 450 нм возникает состояние с переносом заряда от металла к лиганду, которое затем за счет быстрых интеркомбинационных процессов из синглетного становится триплетным. Релаксация триплетного состояния с переносом заряда происходит с участием излучательных переходов с широкой эмиссионной полосой, простирающийся от оранжевой области до ближнего инфракрасного диапазона [24, 25].

Именно такую широкую полосу можно видеть на рис. 1, на фоне которой легко различимы узкие эмиссионные линии ионов Eu^{3+} . Данное обстоятельство позволяет легко отследить температурные изменения в широком спектре комплекса $[\text{Ru}(\text{dipy})_3]^{2+}$ по отношению к интенсивности, на-

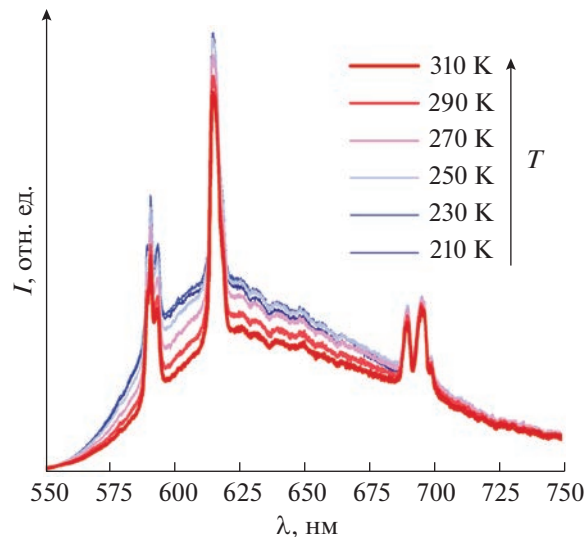


Рис. 2. Температурная зависимость люминесценции композита $[\text{Ru}(\text{dipy})_3]^{2+}@\text{SiO}_2 + \text{NaYF}_4:\text{Eu}, \text{Gd}$. Спектры люминесценции нормированы на интегральную интенсивность эмиссионной полосы перехода $^5\text{D}_0 \rightarrow ^1\text{F}_2$ (615 нм) иона Eu. I – Интенсивность; λ – длина волны.

пример, самой выраженной эмиссионной полосы иона Eu, которая соответствует излучательному переходу $^5\text{D}_0 \rightarrow ^1\text{F}_2$ (615 нм). Откалиброванные таким образом сигналы на рис. 2 представляют собой истинные зависимости спектральных характеристик люминесценции комплекса $[\text{Ru}(\text{dipy})_3]^{2+}$ от температуры. Отчетливо видно, что с ростом температуры происходит не только уменьшение интегральной интенсивности люминесценции комплекса $[\text{Ru}(\text{dipy})_3]^{2+}$, но и наблюдаются заметные изменения в форме полосы, где наибольший вклад дают коротковолновые компоненты спектра. Помимо того, что экспериментальные данные на рис. 2 представляют собой интересную спектроскопическую информацию для анализа фотофи-

зических процессов в комплексе $[\text{Ru}(\text{dipy})_3]^{2+}$, данную зависимость можно прокалибровать, чтобы использовать композит в роли флуоресцентного термосенсора.

Для анализа температурной чувствительности композита удобно разбить спектр на четыре диапазона, как показано на рис. 1: 550–588, 598–612, 622–686 и 704–750 нм. Для каждого из этих диапазонов вычисляется интегральная интенсивность $I(T)$:

$$I(T) = \int i(\lambda) d\lambda, \tag{1}$$

где λ и λ_{fn} – границы спектрального диапазона, $i(\lambda)$ – спектральная интенсивность люминесценции композита на рис. 2 в отн. ед. Результаты расчетов представлены на рис. 3 красными точками. Для аналитического описания температурных зависимостей на рис. 3 выбрана следующая аппроксимирующая функция:

$$F(T) = A \left(\exp\left(-\frac{T - T_0}{\tau_1}\right) - \exp\left(-\frac{T - T_0}{\tau_2}\right) \right), \tag{2}$$

где значения параметров A , T_0 , τ_1 и τ_2 приведены в табл. 1. На основании (2) легко вычисляется функция температурной чувствительности $S(T) = \frac{dF(T)}{dT}$, ее графики для каждого температурного сегмента показаны голубым цветом с соответствующей шкалой справа на рис. 3.

Проведенные исследования показали, что температурное поведение люминесценции комплексов $[\text{Ru}(\text{dipy})_3]^{2+}$ сильно зависит от спектрального диапазона. В частности, данным обстоятельством можно воспользоваться для температурных измерений в разных областях. Согласно рис. 3, для низкотемпературных измерений в области 200–240 К подойдет спектральный диапазон 704–750 нм. Для более высокотемпературных измерений до 310 К можно использовать любые другие спектральные диапазоны, однако наибольшая

Таблица 1. Параметры аппроксимации интегральных интенсивностей люминесценции в заданных температурных интервалах и оценки точности измерения температуры на основе композита $[\text{Ru}(\text{dipy})_3]^{2+}@\text{SiO}_2 + \text{NaYF}_4:\text{Eu}, \text{Gd}$

Спектральный диапазон, нм	Параметры аппроксимации				Рабочий диапазон, К	Ошибка (RMSE)	Точность, К
	A , отн. ед.	T_0 , К	τ_1 , К	τ_2 , К			
550–588	148	167	112	26.7	230–310	0.39	1.4
598–612	177	175	135	21	230–310	0.40	1.2
622–686	1343	148	132	57	250–310	2.24	2.2
704–750	3465	136	116	107	200–240	0.70	5.8
					260–310	0.64	4.4

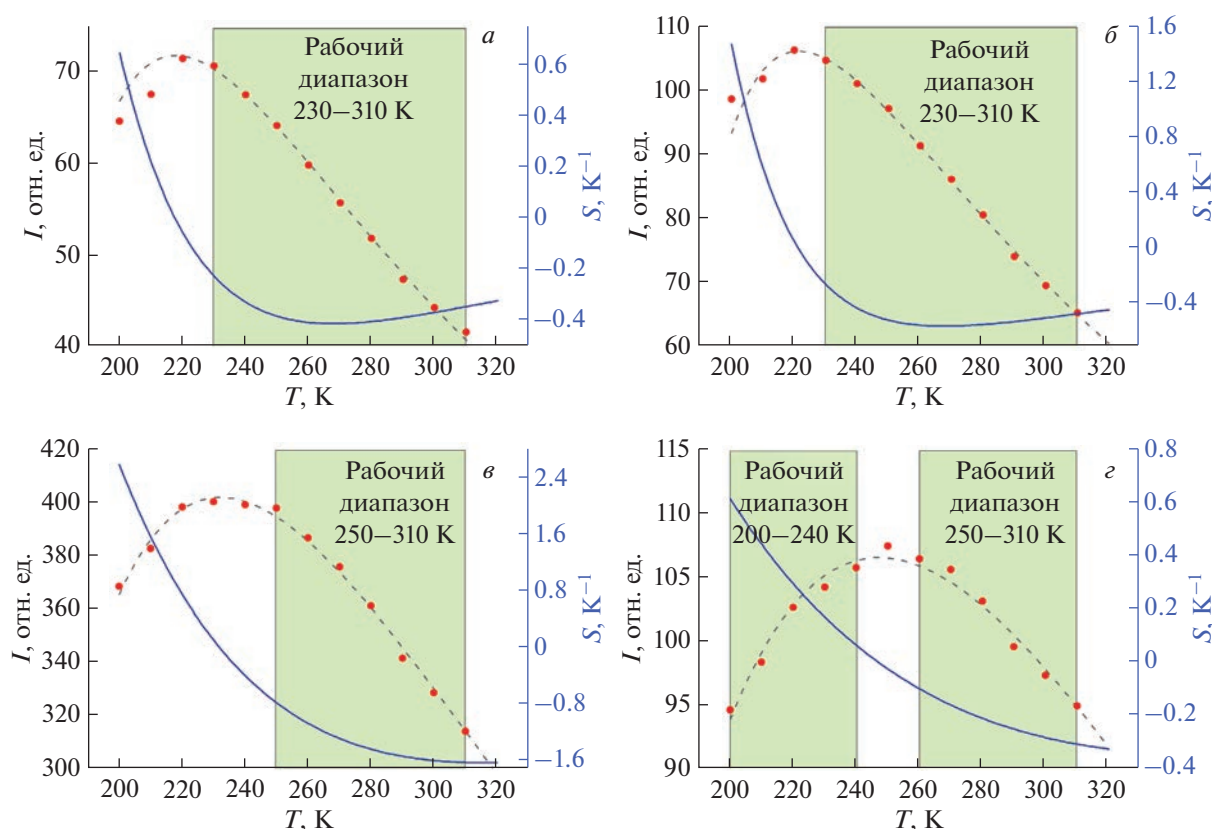


Рис. 3. Зависимость интегральных интенсивностей люминесценции композита $[\text{Ru}(\text{dipy})_3]^{2+}@\text{SiO}_2 + \text{NaYF}_4:\text{Eu,Gd}$ от температуры в спектральных диапазонах 500–588 (а), 598–612 (б), 622–686 (в), 704–750 нм (г). Точки – экспериментальные данные; штриховая линия – результат аппроксимации функцией (2); сплошная линия – температурная чувствительность S . I – Интегральная интенсивность; T – температура.

точность достигается при измерении в диапазоне 598–612 нм, которая условиях наших экспериментов составила 1.2 К. Важно отметить, что указанная величина прежде всего является характеристикой регистрирующего оборудования и, например, в условиях нашего эксперимента в дальнейшем может быть многократно улучшена за счет накопления сигнала путем снижения спектрального диапазона измерения до размеров значимой области и увеличения времени регистрации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами люминесцентной спектроскопии показано, что нанесенный на стеклянную подложку композит $[\text{Ru}(\text{dipy})_3]^{2+}@\text{SiO}_2 + \text{NaYF}_4:\text{Eu,Gd}$ является перспективным флуоресцентным сенсором температуры в области 200–310 К. Измерение температуры осуществляется наиболее точным и простым ратиометрическим методом при измерении спектральных характеристик люминесценции с лазерном возбуждении композита на длине волны 405 нм. В этом случае узкие спектральные ли-

нии эмиссии ионов Eu^{3+} в наночастицах $\text{NaYF}_4:\text{Eu,Gd}$, практически не чувствительные к температуре, выполняют роль реперных сигналов, по которым происходила градуировка температурных изменений широкой люминесцентной полосы комплексов $[\text{Ru}(\text{dipy})_3]^{2+}$, инкапсулированных в оболочку SiO_2 . Представленные результаты представляют интерес для широкого круга задач, где необходим удаленный мониторинг температуры поверхностей.

Синтез $[\text{Ru}(\text{dipy})_3]^{2+}@\text{SiO}_2$ выполнен в рамках темы государственного задания № НИОКТР АААА-А18-118041760011-2 ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН. Низкотемпературные измерения выполнены в рамках темы государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН № 122011800132-5. Спектроскопическая часть работы поддержана грантом Российского научного фонда № 23-42-10012, <https://rscf.ru/project/23-42-10012/>. Авторы благодарят ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН за проведенные исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wencel D., Abel T., McDonagh C. // *Analyt. Chem.* 2014. V. 86. P. 15.
2. Borisov S.M., Wolfbeis O.S. // *Chem. Rev.* 2008. V. 108. P. 423.
3. Radun S., Tschiche H.R., Moldenhauer D., Resch-Genger U. // *Sens. Actuators. B.* 2017. V. 251. P. 490.
4. Choi Y., Kotthoff L., Olejko L. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2018. V. 10. P. 23295.
5. Шмелев А.Г., Жарков Д.К., Леонтьев А.В. и др. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2022. Т. 86. № 12. С. 1719; Shmelev A.G., Zharkov D.K., Leontyev A.V. et al. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2022. V. 86. No. 12. P. 1463.
6. Шмелев А.Г., Никуфоров В.Г., Жарков Д.К. и др. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2020. Т. 84. № 12. С. 1696; Shmelev A.G., Nikiforov V.G., Zharkov D.K. et al. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2020. V. 84. No. 12. P. 1439.
7. Suzuki M., Tseeb V., Oyama K., Ishiwata S. // *Biophys. J.* 2007. V. 92. Art. No. L46.
8. Zairov R.R., Dovzhenko A.P., Sapunova A.S. et al. // *Sci. Reports.* 2020. V. 10. P. 20541.
9. Takei Y., Arai S., Murata A. et al. // *ACS Nano.* 2014. V. 8. No. 1. P. 198.
10. Donner J.S., Thompson S.A., Kreuzer M.P. et al. // *Nano Lett.* 2012. V. 12. P. 2107.
11. Kiyonaka S., Kajimoto T., Sakaguchi R. et al. // *Nature Meth.* 2013. V. 10. P. 1232.
12. Shang L., Stockmar F., Azadfar N., Nienhaus G.U. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013. V. 52. No. 42. P. 11154.
13. Kucsko G., Maurer P.C., Yao N.Y. et al. // *Nature.* 2013. V. 500. P. 54.
14. Arai S., Lee S.-C., Zhai D. et al. // *Sci. Reports.* 2014. V. 4. P. 6701.
15. Arai S., Suzuki M., Park S.J. et al. // *Chem. Commun.* 2015. V. 51. P. 8044.
16. Tsuji T., Yoshida S., Yoshida A., Uchiyama S. // *Analyt. Chem.* 2013. V. 85. P. 9815.
17. Hayashi T., Fukuda N., Uchiyama S., Inada N. // *PLoS ONE.* 2015. V. 10. Art. No. e0117677.
18. Yang J., Yang H., Lin L. // *ACS Nano.* 2011. V. 5. P. 5067.
19. Maestro L.M., Rodríguez E.M., Rodríguez F.S. et al. // *Nano Lett.* 2010. V. 10. P. 5109.
20. Yang L., Peng H.S., Ding H. et al. // *Microchim. Acta.* 2014. V. 181. P. 743.
21. Fedorenko S., Stepanov A., Sibgatullina G. et al. // *Nanoscale.* 2019. V. 11. No. 34. P. 16103.
22. Kolesnikov I.E., Vidyakina A.A., Vasileva M.S. et al. // *New J. Chem.* 2021. V. 45. P. 10599.
23. Binnemans K. // *Coord. Chem. Rev.* 2015. V. 295. P. 1.
24. Balzani V., Campagna S. *Photochemistry and photo-physics of coordination compounds I.* Berlin, Heidelberg: Springer, 2007. P. 117.
25. McClenaghan N.D., Leydet Y., Maubert B. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2005. V. 249. P. 1336.

Temperature measurements based on a composite of nanosized phosphors $[\text{Ru}(\text{dipy})_3]^{2+}@\text{SiO}_2$ and $\text{NaYF}_4:\text{Eu}, \text{Gd}$

L. A. Nurtdinova^{a, b, *}, A. V. Leontyev^a, D. K. Zharkov^a, A. G. Shmelev^a, R. R. Zairov^{b, c}, A. S. Mereshchenko^d, S. V. Fedorenko^c, A. R. Mustafina^c, V. G. Nikiforov^a

^aZavoisky Physical-Technical Institute, Federal Research Center “Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences”, Kazan, 420029 Russia

^bKazan Federal University, Kazan, 420008 Russia

^cArbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Federal Research Center “Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences”, Kazan, 420088 Russia

^dSt. Petersburg University, St. Petersburg, 199034 Russia

*e-mail: nurlari@yandex.ru

The results of temperature testing of the two-phosphor composite ($[\text{Ru}(\text{dipy})_3]^{2+}@\text{SiO}_2$ and $\text{NaYF}_4:\text{Eu}, \text{Gd}$) are presented in order to assess the prospects for its further application as a luminescent thermal sensor in the range of 200–310 K. By calibrating the temperature dependences of individual spectral components of the emission produced under irradiation by cw laser at 405 nm, the possibilities of temperature sensing by means of ratiometric method are analyzed in four different spectral ranges of the composite’s visible luminescence.

Keywords: nanoparticle, nanosensor, confocal spectroscopy, temperature sensitivity, ratiometric method

УДК 620.3:[577.35+538.958+53.05+53.096]

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ОТ ФОРМЫ АПКОНВЕРСИОННЫХ ЛЮМИНОФОРОВ $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$

© 2023 г. Д. К. Жарков^{1,*}, О. Е. Митюшкин¹, А. В. Леонтьев¹, Л. А. Нуртдинова¹, А. Г. Шмелев¹,
Н. М. Лядов¹, А. В. Пашкевич², А. П. Сайко³, О. Х. Хасанов³, В. Г. Никифоров¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

“Федеральный исследовательский центр “Казанский научный центр Российской академии наук”, Казань, Россия

²Научно-исследовательский институт ядерных проблем Белорусского государственного университета,
Минск, Беларусь

³Государственное научно-производственное объединение

“Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению”, Минск, Беларусь

*E-mail: dzharkov@list.ru

Поступила в редакцию 24.07.2023 г.

После доработки 14.08.2023 г.

Принята к публикации 28.08.2023 г.

Путем вариации параметров синтеза были получены люминофоры $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$, обладающие ярко выраженными апконверсионными свойствами при возбуждении на длине волны 980 нм. На основе данных люминесцентной спектроскопии установлено, что в диапазоне 240–350 К частицы демонстрируют температурную чувствительность, которая, в частности, позволяет реализовать измерение температуры ратиометрическим методом.

DOI: 10.31857/S036767652370299X, EDN: QTMLFQ

ВВЕДЕНИЕ

Метод гидротермального синтеза при использовании его для создания фторидных наночастиц $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ различной морфологии [1, 2] неизбежно оказывает влияние на фотофизические свойства апконверсионной системы Yb—Er , допированной в них [3, 4]. Как известно, кристаллическая структура NaYF_4 является подходящей матрицей для данных ионов, благодаря очень низкой энергии высокочастотных фононов $\sim 350 \text{ см}^{-1}$, что приводит к низкой эффективности безызлучательной релаксации. Яркая апконверсионная люминесценция частиц $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ в видимом диапазоне возникает при поглощении ближнего ИК-излучения, которое попадает в так называемое окно прозрачности биологических тканей [5–10]. Такая ИК-накачка способна проникать глубоко в ткани, не вызывая перегрева, фотодеструкции и автофлуоресценции, которые обычно сопровождают поглощение тканями видимого и ультрафиолетового излучения [11, 12], что и обуславливает интерес к таким частицам как к потенциальным люминесцентным зондам/сенсорам/биологическим агентам. При этом параметры апконверсионной люминесценции оказываются крайне чувствительными к особенностям синтеза, типу, морфологии и размерам частиц. В частности, это представляет проблему калибровки для их практического применения в качестве температурных сенсоров.

В данной работе мы сфокусировались на изучении температурной зависимости люминесценции двух типов частиц, синтезированных гидротермальным методом. С этой целью в процессе синтеза проводилась вариация двух параметров: молярные соотношения исходных реагентов и продолжительность реакции. В результате получились частицы с комковатой формой (первый тип) и в виде длинных стержней (второй тип) размерами порядка 1 мкм. Исследования методами люминесцентной спектроскопии выявили существенные различия их фотофизических свойств. Мы проводим сравнительный анализ механизмов апконверсионной люминесценции, обсуждаем связь между спектральными особенностями люминесценции, возможными типами безызлучательной релаксации и морфологией частиц. Регистрируем спектры люминесценции при различной температуре, рассматриваем различные варианты калибровки и оцениваем параметры температурных зависимостей и интенсивности возбуждающего излучения для создания в итоге температурных наносенсоров.

СИНТЕЗ

Гидротермальный метод позволяет контролировать морфологию частиц от пластинчатой и аморфной до стержней в диапазоне размеров от 10 нм до 5 мкм путем варьирования температуры,

Таблица 1. Параметры гидротермального синтеза

	Молярное отношение F/Re	Температура синтеза, °C	Продолжительность синтеза, ч	Морфология, размер
НЧ-1	5/1	190	12	Аморфная структура, 1 мкм
НЧ-2	8/1	190	24	Стержневая форма, 50 нм × 1 мкм

длительности синтеза, кислотности среды и соотношения реагентов [13]. В качестве стабилизирующего агента была выбрана олеиновая кислота. Ее роль состоит в контроле направления роста кристалла путем адсорбции на различных гранях с разной эффективностью.

Для формирования комплексов металл - олеиновая кислота к 2 мл водного раствора, содержащего 1.2 г NaOH, по каплям добавлялись 8 мл этанола и 20 мл олеиновой кислоты с образованием однородной смеси. После 20 минут интенсивного перемешивания в раствор добавлялись следующие компоненты: 0.8 ммоль $Y(NO_3)_3$, 0.18 ммоль $Yb(NO_3)_3$ и 0.02 ммоль $Er(NO_3)_3$ (общее количество $Re(NO_3)_3$ 1 ммоль). После растворения солей редкоземельных металлов были приготовлены две реакционные смеси путем добавления 8 мл водного раствора NaF с разными концентрациями (см. табл. 1). Согласно [1], концентрация 0.625 М способствует формированию наночастиц $NaYF_4:Yb,Er$ в виде аморфной комковатой формы (НЧ-1), а концентрация 1.0 М — в виде стержней (НЧ-2). Получившиеся растворы перемешивались в течение 30 мин с образованием белой пенистой смеси. Затем смеси помещались в 100 мл автоклав из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием и выдерживались при температуре 190°C в течение 12 (тип 1) и 24 (тип 2) часов. После реакции система охлаждалась до комнатной температуры. Смесь разделялась центрифугированием и несколько раз промывалась этанолом и деионизированной водой для удаления олеиновой кислоты и других остатков. Полученные таким образом частицы сушились на воздухе при температуре 60°C в течение 12 ч, а затем помещались в неполярный растворитель (циклогексан) с целью предотвращения их агрегации. Для получения хорошо диспергированной суспензии частиц в циклогексане раствор подвергался ультразвуковой обработке.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Морфология поверхности синтезированных частиц исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) EVO 50 XVP (Carl Zeiss) с системой зондового микроанализа "INCA Energy-350". Диспергированные в цикло-

гексане наночастицы помещались на подложку из высоколегированного проводящего кремния, высушивались, затем изучались в камере микроскопа.

Спектры апконверсионной люминесценции получены с использованием модульного спектрофлуориметра HORIBA FL-QM-8075-22-C с возбуждением диодным лазером на длине волны 980 нм и регистрацией с помощью ФЭУ R13456 (Hamamatsu) с мультищелочным катодом. Исследование влияния мощности возбуждающего излучения на интенсивность и форму спектра люминесценции проводились в оптическом криостате ST-100 (Janise) при стабилизированной температуре частиц 300 К. Изучение температурной чувствительности люминесцентных характеристик НЧ проводилось в диапазоне температур 240–350 К при мощности возбуждающего излучения 163 и 230 мВт для НЧ-1 и НЧ-2 соответственно. Два образца с НЧ-1 и НЧ-2 были приготовлены следующим образом: суспензии НЧ по одной капле наносились на две пластины покровного стекла, и после того, как циклогексан испарялся, пластины склеивались и помещались в камеру криостата спектрофлуориметра.

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ

На рис. 1 приведены изображения СЭМ, которые хорошо отражают различие структур НЧ-1 и НЧ-2. Видно, что НЧ-1 со средним размером 1 мкм имеют комкообразную форму; НЧ-2 являются ярко выраженными стержнями шириной 100–140 нм и длиной 1–1.6 мкм и отличаются монодисперсностью.

Исследование люминесцентного отклика обоих типов частиц при лазерном возбуждении на длине волны 980 нм показывает апконверсионный характер эмиссии ионов Er^{3+} , схема которой представлена на рис. 2. Апконверсия возникает при взаимодействии двух близкорасположенных редкоземельных ионов Yb^{3+} и Er^{3+} . Эффективный перенос энергии между резонансными уровнями $^2F_{5/2}$ иона иттербия Yb^{3+} и $^4I_{11/2}$ иона эрбия Er^{3+} позволяют накачивать ион Er^{3+} ион путем лазерного возбуждения иона Yb^{3+} , у которого сечение поглощения на порядок больше, чем у иона эрбия Er^{3+} . Таким образом, первым квантом сначала за-

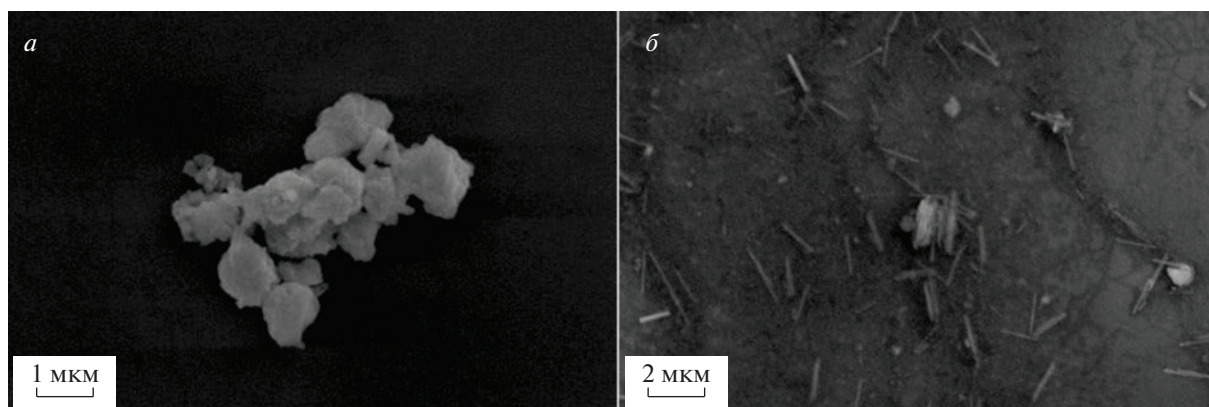


Рис. 1. Изображения СЭМ НЧ-1 (а) и НЧ-2 (б).

селяется уровень $^4I_{11/2}$ иона эрбия Er^{3+} , а затем вторым квантом заселяется вышележащий уровень $^2F_{7/2}$. Далее возможны два канала релаксации: эмиссия с излучением света и многофононные безызлучательные переходы.

Описанная апконверсионная люминесценция наблюдалась при возбуждении обоих типов частиц ближним инфракрасным излучением на длине волны 980 нм. Спектры люминесценции на рис. 3а и 3б относятся к эмиссии ионов эрбия Er^{3+} : согласно диаграмме энергетических уровней на рис. 2, полосы в областях 525, 550, 660 и 820 нм соответствуют излучательным переходам $^2H_{11/2}-^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2}-^4I_{15/2}$, и $^4I_{9/2}-^4I_{15/2}$.

Для определения степени нагрева частиц под действием лазерного возбуждения на 980 нм, а также степени нелинейности апконверсионных процессов были измерены зависимости спектра люминесценции ионов Er^{3+} от мощности излучения при комнатной температуре. Экспериментальные данные на рис. 3в и 3г, нормированные на максимум полосы 542 нм, показывают, что форма и отношение интенсивностей излучательных переходов с температурно-связанных уровней $^2H_{11/2}$ (522 нм) и $^4S_{3/2}$ (542 нм) не зависят от изменения мощности возбуждающего излучения в диапазонах 23–273 и 88–536 мВт для образцов НЧ-1 и НЧ 2 соответственно. Данный факт свидетельствует о том, что увеличение мощности лазерного излучения на порядок не приводит к изменению средней локальной температуры частиц. Другими словами, можно констатировать отсутствие лазерно-индуцированного нагрева образцов НЧ-1 и НЧ-2.

Для определения нелинейности апконверсионных процессов были рассчитаны интегральные интенсивности для четырех полос люминесценции в областях 510–535, 535–575, 625–700 и 770–870 нм. На рис. 4 представлены зависимости вычисленных интегральных интенсивностей

от величины возбуждающего излучения. Зависимости нелинейных процессов вида $I(P) = GP^n$, где I – интенсивность апконверсионной люминесценции, P – мощность лазерного возбуждения, G – коэффициент пропорциональности и n – степень нелинейности, удобно линеаризовать в двойном логарифмическом масштабе:

$$\ln(I) = n\ln(P) + \ln(G), \quad (1)$$

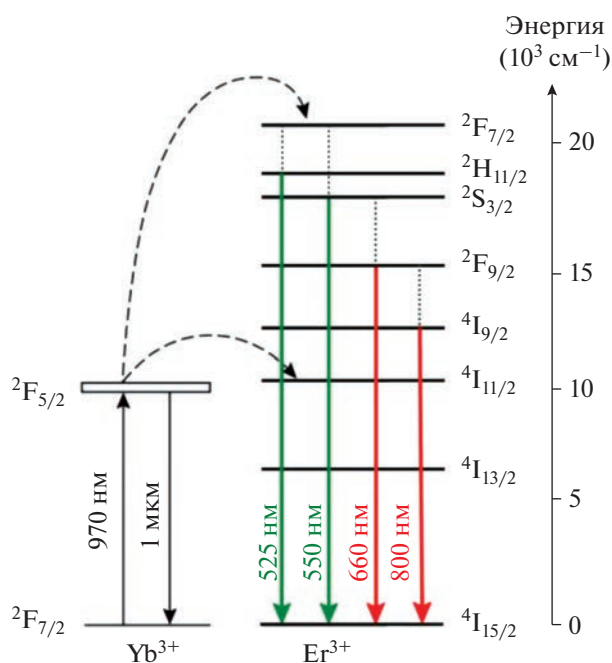


Рис. 2. Диаграмма энергетических уровней и процессы переноса энергии в апконверсионных частицах. Сплошные стрелки показывают излучательные переходы, пунктирные стрелки и линии – перенос энергии и безызлучательные переходы. Спектры апконверсионной люминесценции НЧ-1 (б) и НЧ-2 (в) при различной температуре, нормированные на максимум полосы 542 нм. Мощность лазерного возбуждения на длине волны 980 нм составила 163 и 230 мВт для образцов НЧ-1 и НЧ-2, соответственно.

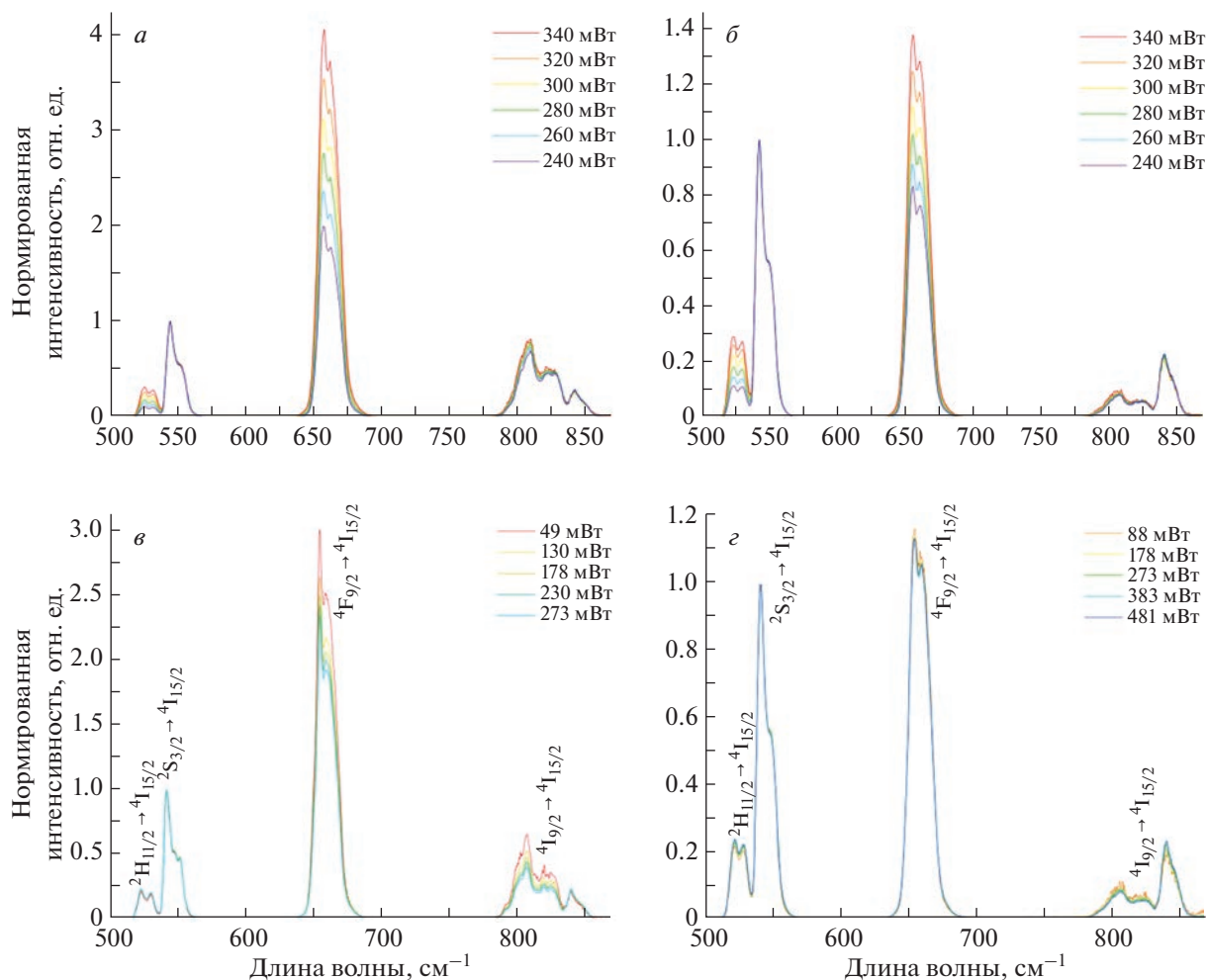


Рис. 3. Спектры апконверсионной люминесценции НЧ-1 (а) и НЧ-2 (б) при различной температуре, нормированные на максимум полосы 542 нм. Мощность лазерного возбуждения на длине волны 980 нм составила 163 и 230 мВт для образцов НЧ-1 и НЧ-2, соответственно. Нормированные спектры апконверсионной люминесценции при различной интенсивности возбуждающего излучения: НЧ-1 (в), НЧ-2 (г). Эксперименты выполнены при температуре 300 К.

где наклон прямой отражает количество фотонов, необходимых для возбуждения апконверсионной люминесценции. Представленные на рис. 4 экспериментальные данные и соответствующие им зависимости (1) ясно показывают нелинейный характер ($n > 1$) всех эмиссионных полос иона Er^{3+} , возбуждаемых лазером на длине волны 980 нм.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭМИССИИ ИОНОВ Er^{3+}

*Температурная чувствительность
переходов ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$*

На рис. 3 представлены спектры апконверсионной люминесценции наночастиц при различной температуре и фиксированной интенсивности возбуждающего излучения: 163 и 230 мВт для образцов НЧ-1 и НЧ-2 соответственно. Для удоб-

ства сравнения перераспределения интенсивностей линий спектры нормированы на максимум полосы 542 нм. Рассмотрим отношение интегральных интенсивностей полос на 522 и 542 нм:

$$R_{\text{HS}} = \frac{\int_{510 \text{ nm}}^{535 \text{ nm}} I(\lambda) d\lambda}{\int_{535 \text{ nm}}^{575 \text{ nm}} I(\lambda) d\lambda}, \quad (2)$$

где $I(\lambda)$ — спектральная интенсивность апконверсионной люминесценции.

На рис. 5а и 5б видно, что значение R_{HS} уменьшается с ростом обратной температуры для обоих типов наночастиц. Пренебрегая вкладами других процессов, аппроксимирующую функцию R_{HS} зависимости населенности двух близкорасположенных уровней ${}^2\text{H}_{11/2}$ и ${}^4\text{S}_{3/2}$ от температуры можно сделать на основе распределения Больцмана, считая процесс термической активации доминирующим в распределении населенности

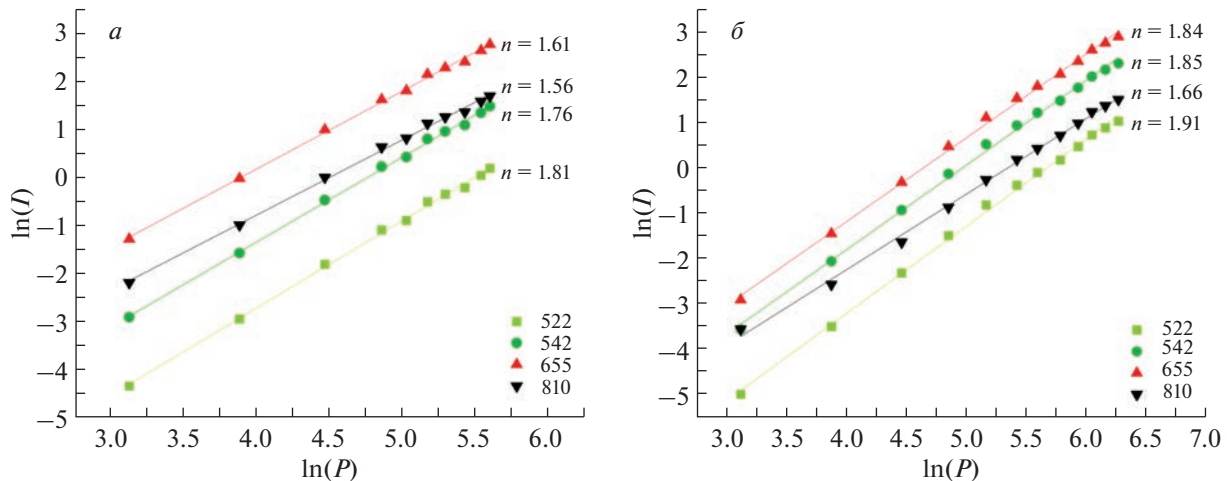


Рис. 4. Зависимости интегральной интенсивности спектральных полос эмиссии (с максимумами на 522, 542, 655 и 820 нм) ионов Er^{3+} I от интенсивности лазерного возбуждения P на длине волны 980 нм для НЧ-1 (а) и НЧ-2 (б). Треугольные, круглые и квадратные символы — экспериментальные данные; сплошные линии — аппроксимация экспериментальных данных на основе выражения (1).

этих уровней [14, 15]. Поскольку интенсивности излучательных переходов ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (522 нм) и ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (542 нм) пропорциональны населенностям уровней ${}^2\text{H}_{11/2}$ и ${}^4\text{S}_{3/2}$, функцию R_{HS} удобно представить в виде:

$$R_{\text{HS}}(1/T) = A \exp(-\Delta E/kT), \quad (3)$$

где ΔE — константа, по величине близкая к энергетическому зазору между уровнями ${}^2\text{H}_{11/2}$ и ${}^4\text{S}_{3/2}$, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура и A — коэффициент пропорциональности.

На рис. 5а и 5б, где показаны линеаризованные зависимости величин $\ln(R_{\text{HS}})$ от обратной температуры $1/T$ в диапазоне 240–350 К для обоих типов частиц, хорошо видно, что функция (2) успешно моделирует температурную зависимость частиц обоих типов. В частности, интересно отметить, что приведенные зависимости можно использовать для измерения температуры на основе ратиометрического подхода [16–18] путем калибровки соотношения интенсивностей двух полос люминесценции в зеленой области спектра R_{HS} .

Для температурных сенсоров важной характеристикой является температурная чувствительность $S = dR/dT$, которая в соответствии с уравнением (2) имеет вид:

$$S_{\text{HS}}(T) = \frac{d}{dT} R_{\text{HS}} \left(\frac{1}{T} \right). \quad (4)$$

График зависимости $S_{\text{HS}}(T)$ также показан на рис. 5а и 5б. Температурная чувствительность двух типов частиц в диапазоне 240–350 К изменяется на 27 и 20% для НЧ-1 и НЧ-2 соответственно. Если ограничиться биологически значимым диа-

пазоном 270–310 К, чувствительность изменяется на 11 и 8% для НЧ-1 и НЧ-2 соответственно. Точность измерения температуры на основе представленных экспериментальных данных оказалась низкой и составила 0.9 и 2.3 К для НЧ-1 и НЧ-2 соответственно (см. также табл. 2). Отметим, что данные параметры не являются показательными, поскольку относятся к характеристикам экспериментальной установки, а не к свойствам исследуемых частиц. Отметим, что даже в использованных нами экспериментальных условиях точность можно легко повысить на порядок путем регистрации только в спектральной области зеленых полос люминесценции с увеличением времени накопления.

Температурная чувствительность переходов ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$

Зависимость спектра апконверсионной люминесценции от температуры на рис. 3а и 3б показывает, что соотношение интегральных интенсивностей линий на 542 нм (${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) и 655 нм (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) также можно использовать для измерения температуры:

$$R_{\text{FS}} = \frac{\int_{625 \text{ nm}}^{700 \text{ nm}} I(\lambda) d\lambda}{\int_{535 \text{ nm}}^{575 \text{ nm}} I(\lambda) d\lambda}. \quad (5)$$

Поскольку эти линии соответствуют излучательным переходам ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, использовать фиттинговую функцию вида (3), предполагающую, что вклад термической активации является преобладающим в распределении населенностей рассматриваемых уровней, становится

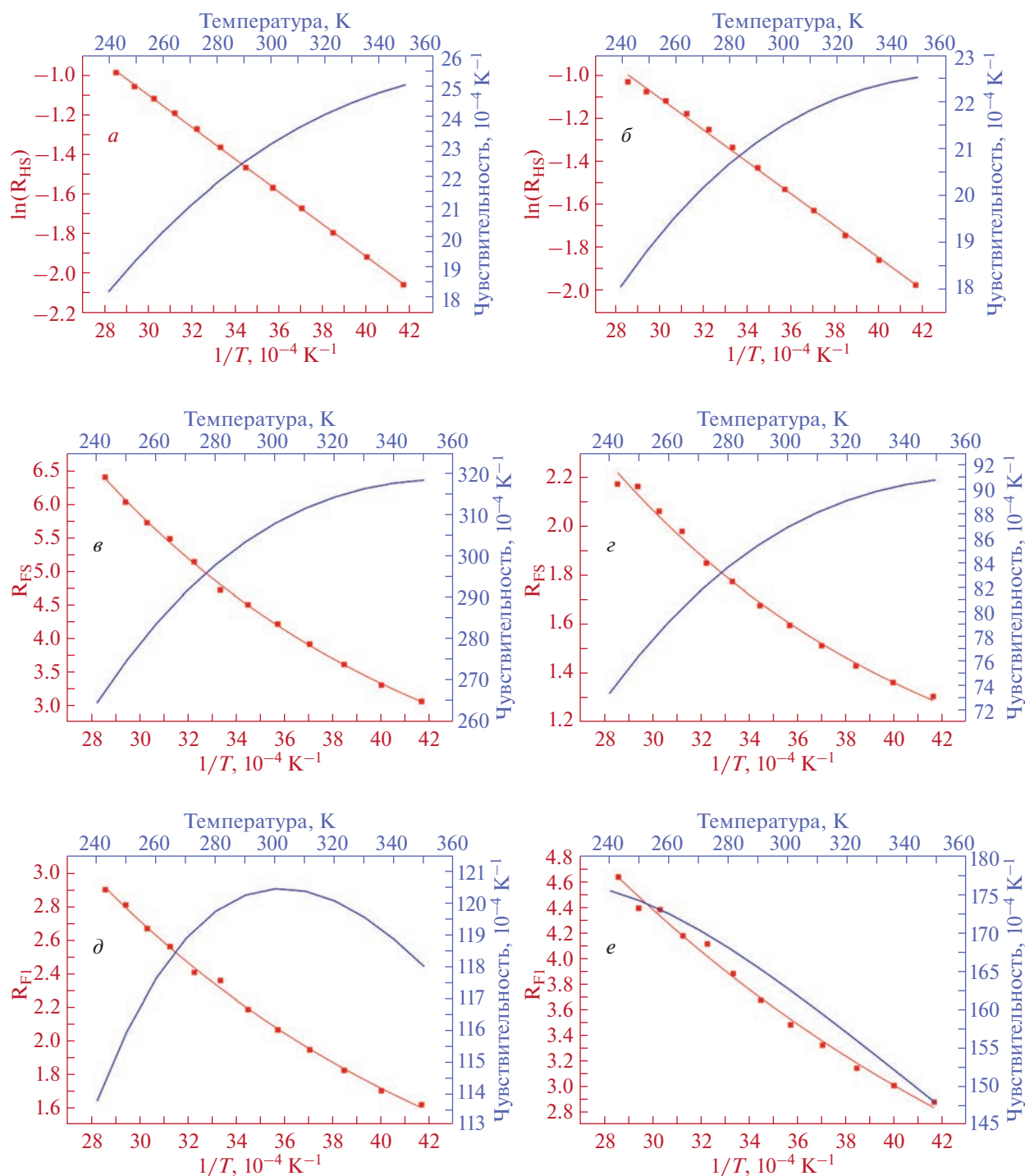


Рис. 5. Зависимости $\ln(R_{HS})$ от обратной температуры $1/T$ (красные квадраты — экспериментальные данные, красная сплошная линия — аппроксимация) и чувствительности от S_{HS} от температуры T (синие треугольники): НЧ-1 (а), НЧ-2 (б) на переходах $^2H_{1/2} - ^4I_{15/2}$ и $^4S_{3/2} - ^4I_{15/2}$. Зависимости R_{FS} от обратной температуры $1/T$ (красные квадраты — экспериментальные данные, красная сплошная линия — аппроксимация) и чувствительности от S_{FS} от температуры T (синие кривые): НЧ-1 (в), НЧ-2 (г) на переходах $^4S_{3/2} - ^4I_{15/2}^2$ и $^4F_{9/2} - ^4I_{15/2}$. Зависимости R_{FI} от обратной температуры $1/T$ (красные квадраты — экспериментальные данные, красная сплошная линия — аппроксимация) и чувствительности от S_{FI} от температуры T (синие кривые): НЧ-1 (д), НЧ-2 (е) на переходах $^4F_{9/2} - ^4I_{15/2}$ и $^4I_{9/2} - ^4I_{15/2}$.

Таблица 2. Параметры аппроксимации температурных зависимостей отношений интегральных интенсивностей спектральных полос люминесценции (R) для образцов НЧ-1 и НЧ-2 на основе функции $R\left(\frac{1}{T}\right) = C + A \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$

R	Переходы/(спектральный диапазон)	Параметры	НЧ-1	НЧ-2
R_{HS}	${}^2\text{H}_{11/2}-{}^4\text{I}_{15/2}/(510-535 \text{ нм})$ ${}^4\text{S}_{3/2}-{}^4\text{I}_{15/2}/(535-575 \text{ нм})$	A	4.09	2.97
		C	0	0
		$\Delta E/k$	819 К	725 К
		Среднеквадратичное отклонение (RMSE)	0.002	0.005
		Точность измерения	0.9 К	2.3 К
R_{SF}	${}^4\text{S}_{3/2}-{}^4\text{I}_{15/2}^2/(535-575 \text{ нм})$ ${}^4\text{F}_{9/2}-{}^4\text{I}_{15/2}/(625-700 \text{ нм})$	A	43.53	14.50
		C	0.94	0.80
		$\Delta E/k$	722 К	810
		Среднеквадратичное отклонение (RMSE)	0.035	0.076
		Точность измерения	1.2 К	2.7 К
R_{FI}	${}^4\text{F}_{9/2}-{}^4\text{I}_{15/2}/(625-700 \text{ нм})$ ${}^4\text{I}_{9/2}-{}^4\text{I}_{15/2}/(770-870 \text{ нм})$	A	13.83	15.87
		C	0.51	0.62
		$\Delta E/k$	607 К	470 К
		Среднеквадратичное отклонение (RMSE)	0.018	0.049
		Точность измерения	1.5 К	2.9 К

не корректно. Согласно [13], функция для аппроксимации населенностей уровней ${}^4\text{S}_{3/2}$ и ${}^4\text{F}_{9/2}$ имеет следующий вид:

$$R_{\text{FS}}\left(\frac{1}{T}\right) = C + A \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad (6)$$

где C — безразмерная константа.

На рис. 5а и 5б показаны температурные зависимости соотношения $R_{\text{FS}}\left(\frac{1}{T}\right)$ и температурной чувствительности $S_{\text{FS}}(T)$, вычисленной аналогично (4).

В этом случае изменение температурных чувствительностей в диапазоне 240–350 К составляет 17 и 26% для НЧ-1 и НЧ-2 соответственно. Отметим, что приведенные оценки чувствительностей сделаны на основе тех же самых экспериментальных данных, показанных на рис. 3а, 3б, поэтому точность измерения оказалась также невысокой: 1.2 и 2.7 К для НЧ-1 и НЧ-2 соответственно.

Температурная чувствительность переходов ${}^4\text{F}_{9/2}-{}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{I}_{9/2}-{}^4\text{I}_{15/2}$

Особый интерес с точки зрения биологических приложений представляют полосы люминесценции на 655 (${}^4\text{F}_{9/2}-{}^4\text{I}_{15/2}$) и 810 нм (${}^4\text{I}_{9/2}-{}^4\text{I}_{15/2}$), поскольку они попадают в так называемую область прозрачности биотканей. В этом случае соотно-

шение интегральных интенсивностей R_{FI} определяется как

$$R_{\text{FI}} = \frac{\int_{770 \text{ нм}}^{870 \text{ нм}} I(\lambda) d\lambda}{\int_{625 \text{ нм}}^{700 \text{ нм}} I(\lambda) d\lambda}, \quad (7)$$

и для аппроксимации результатов измерения температурной зависимости $R_{\text{FI}}\left(\frac{1}{T}\right)$ снова удобно воспользоваться функцией (6), параметры для которой показаны в табл. 2. Результаты эксперимента и аппроксимации для НЧ-1 и НЧ-2 представлены на рис. 5д и 5е. Там же можно увидеть график зависимости чувствительности $S_{\text{FI}}(T)$, которая вычислена на основании аппроксимации $R_{\text{FI}}\left(\frac{1}{T}\right)$ аналогично (4). Диапазон изменений температурной чувствительности НЧ-1 в интервале 240–350 К составляет всего 6%. НЧ-2 характеризуется большей чувствительностью — 15%. Точность измерения температуры на этих переходах составила 1.5 и 2.9 К для НЧ-1 и НЧ-2 соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные исследования показали высокую температурную чувствительность спектральных компонент апконверсионной люминесценции обоих типов частиц. Например, если оценивать результаты экспериментов с точки зрения создания люминесцентных термосенсо-

ров, то лучшей чувствительностью обладают НЧ-1: в наших экспериментальных условиях удаленное измерение температуры было реализовано с точностью 0.9 К в диапазоне 240–350 К на спектральных линиях излучательных переходов $^2H_{11/2}-^4I_{15/2}$ (522 нм) $^4S_{3/2}-^4I_{15/2}$ (542 нм) ионов Er^{3+} . Отметим, что остальные эмиссионные линии ионов Er^{3+} также оказались чувствительными к температуре, что открывает широкие возможности для создания термосенсоров с люминесценцией в разных диапазонах видимого спектра.

Представляется интересным обсудить влияние формы и структуры частиц на соотношение интенсивностей полос в спектрах на рис. 3. Для образца НЧ-1 интенсивность красной полосы в области 625–700 нм в два раза больше, чем зеленой в области 510–575 нм. Отметим, что возбуждение уровня $^4F_{9/2}$ происходит по двум каналам: сначала апконверсионно заселяется уровень $^2H_{11/2}$, а затем каскадным образом многофононный процесс релаксации переводит возбуждение на нижележащие уровни, в том числе $^4F_{9/2}$; либо сначала совершается многофононный переход $^4I_{11/2}-^4I_{13/2}$, после чего апконверсионно заселяется уровень $^4F_{9/2}$. Поскольку для образцов НЧ-2 интенсивности красной и зеленой полос сравнимы, данный факт можно интерпретировать в пользу большей скорости многофононных переходов в НЧ-1 по сравнению с НЧ-2. Известно, что фторидные матрицы кристаллов $\beta-NaYF_4$ отличаются довольно низкой энергией фононов порядка 350 см^{-1} , что недостаточно для эффективных переходов по многофононному механизму. По всей видимости, в каскадных безызлучательных переходах участвуют иные высокоэнергетические осцилляторы. Такими осцилляторами могут быть различного рода внутренние или поверхностные дефекты, а также органические загрязнители на поверхности. Согласно морфологии частиц на рис. 1, уместно предположить, что наибольшим количеством дефектов обладает именно “рыхлая” невыраженная форма НЧ-1.

Еще одним интересным дискуссионным моментом является степень нелинейности на рис. 4. Согласно [2], значение этого параметра находится в интервале $1 < n < 2$ и зависит от времени жизни уровней, участвующих в апконверсионных процессах: чем короче время жизни, тем ближе значение n к величине 2. Рисунки 3в и 3г показывают, что для всех спектральных полос значения для НЧ-1 меньше таковых для НЧ-2. Отсюда следует ожидать, что релаксационные процессы в НЧ-2 обладают большей эффективностью, чем в НЧ-1. Выше был сделан вывод о том, что многофононная релаксация в НЧ-2 не так эффективна, как в НЧ-1. По всей видимости, в НЧ-2 доминирует другой релаксационный механизм, которым,

с нашей точки зрения, может быть миграция энергии между редкоземельными ионами (Yb^{3+} , Er^{3+}). Уместно предположить, что более упорядоченная структура НЧ-2 создает благоприятные условия для миграции энергии между редкоземельными ионами, что, в свою очередь, приводит к эффекту концентрационного тушения. Отметим, что сделанные предположения являются дискуссионными и требуют дополнительных исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что вариация условий гидротермального синтеза (молярные соотношения реагентов, температура и продолжительность реакции) позволяет управлять не только морфологией нанолуминофоров $NaYF_4:Yb,Er$, но и характеристиками эмиссии ионов Er^{3+} . Оба типа получившихся частиц (НЧ-1 с аморфной структурой и НЧ-2 в виде стержней) обладают ярко выраженными апконверсионными свойствами. Проведенные исследования показали существенную температурную чувствительность интенсивностей спектральных полос апконверсионной люминесценции, которые можно использовать для измерения температуры ратиометрическим методом. В таблице 2 приведены параметры температурной зависимости люминесценции в зависимости от морфологии частиц. Интересным фактом является то, что частицы аморфной формы НЧ-1 показали большую температурную чувствительность по сравнению с частицами ярко выраженной стержневой структурой НЧ-1. Для этих частиц наибольшая точность удаленного измерения температуры составила 0.9 К в диапазоне 240–350 К на спектральных линиях излучательных переходов $^2H_{11/2}-^4I_{15/2}$ (522 нм) $^4S_{3/2}-^4I_{15/2}$ (542 нм) ионов Er^{3+} . Отметим, что в наших условиях точность измерения может быть значительно повышена, например, путем сужения спектрального диапазона и увеличения времени накопления сигнала. Важно отметить, что ряд интенсивных эмиссионных полос ионов Er^{3+} обоих типов наночастиц позволяет выбирать разные спектральные области, что открывает широкие возможности для калибровки температурных наносенсоров под спектральные требования различных задач (например, окно прозрачности в биологических приложениях).

Синтез апконверсионных наночастиц был осуществлен при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-42-10012, <https://rscf.ru/project/23-42-10012/>). Исследования методами электронной микроскопии выполнены при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) и БРФФИ (проект № 20-52-04018). Исследования оптических свойств новых материалов выполнены в

рамках темы государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zeng S., Ren G., Xu C., Yang Q. // Cryst. Engin. Comm. 2011. V. 13. No. 5. P. 1384.
2. Ren G., Zeng S., Hao J. // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. No. 41. P. 20141.
3. Zharkov D.K., Leontyev A.V., Shmelev A.G. et al. // Micromachines. 2023. V. 14. No. 5. P. 1075.
4. Жарков Д.К., Шмелев А.Г., Леонтьев А.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 3. С. 317; Zharkov D.K., Shmelev A.G., Leontyev A.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 3. P. 241.
5. Zharkov D.K., Shmelev A.G., Leontyev A.V. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2019. V. 1283. Art. No. 012015.
6. Шмелев А.Г., Никифоров В.Г., Жарков Д.К. и др. // ЖТФ. 2022. Т. 92. № 7. С. 993; Shmelev A.G., Nikiforov V.G., Zharkov D.K. et al. // Tech. Phys. 2022. V. 67. No. 4. P. 283.
7. Zharkov D.K., Shmelev A.G., Leontyev A.V. et al. // Laser Phys. Lett. 2020. V. 17. No. 7. Art. No. 075901.
8. Шмелев А.Г., Жарков Д.К., Леонтьев А.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 12. С. 1719; Shmelev A.G., Zharkov D.K., Leontyev A.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 12. P. 1463.
9. Балашов В.В., Горбаченя К.Н., Герке М.Н. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 6. С. 879; Balashov V.V., Gorbachenya K.N., Gerke M.N. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 6. P. 738.
10. Раджабов Е.А., Шендрик Р.Ю., Панкратов В. // Опт. и спектроск. 2023. Т. 131. № 4. С. 466.
11. Jia F., Li G., Yang B. et al. // Nanotechnol. Rev. 2019. V. 8. No. 1. P. 1.
12. Dou Q.Q., Guo H.C., Ye E. // Mater. Sci. Engin. C. 2014. V. 45. P. 635.
13. Li C., Lin J. // J. Mater Chem. 2010. V. 20. P. 6831.
14. Zheng H., Chen B., Yu H. et al. // RSC Advances. 2014. V. 4. P. 47556.
15. Huang X., Han S., Huang W. et al. // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. P. 173.
16. Jia M., Liu G., Sun Z. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. No. 3. P. 1213.
17. Wang Q., Liao M., Lin Q. et al. // J. Alloys Compounds. 2021. V. 850. Art. No. 156744.
18. Runowski M., Woźny P., Lis S. et al. // Adv. Mater. Tech. 2020. V. 5. No. 4. Art. No. 1901091.
19. Li P., Jia M., Liu G. et al. // ACS Appl. Bio Mater. 2019. V. 2. No. 4. P. 1732.

Dependence of the temperature sensitivity on the shape of upconversion phosphors NaYF₄:Yb,Er

D. K. Zharkov^{a,*}, E. O. Mityushkin^a, A. V. Leontiev^a, L. A. Nurtdinova^a, A. G. Shmelev^a, N. M. Lyadov^a, A. V. Pashkevich^b, A. P. Saiko^c, O. K. Khasanov^c, V. G. Nikiforov^a

^aFederal Research Center "Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences", Kazan, 420000 Russia

^bInstitute for Nuclear Problems, Belarusian State University, Minsk, 220006 Belarus

^cScientific and Practical Materials Research Center, National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, 220072 Belarus

*e-mail: dzharkov@list.ru

Varying the synthesis parameters, NaYF₄:Yb,Er phosphors were obtained, which have pronounced upconversion properties upon excitation according to the expression of 980 nm waves. Based on the data of luminescent spectroscopy, it was found that there are 240–350 particles.

Keywords: Fluorescent nanosensors, phosphors, rare-earth metal complexes, upconversion nanoparticles, intracellular temperature, laser spectroscopy, confocal microscopy, nanoparticle luminescence

УДК 620.3:[535.56+538.958+53.05+53.082.55]

АНИЗОТРОПИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ АПКОНВЕРСИОННЫХ НАНОЧАСТИЦ $\text{NaYbF}_4:\text{Er}$ В БОЛЬШОМ АНСАМБЛЕ И ОДИНОЧНЫХ ЧАСТИЦАХ

© 2023 г. А. Г. Шмелев^{1,*}, Е. О. Митюшкин¹, Л. А. Нуртдинова¹, А. В. Леонтьев¹, Д. Н. Петров¹, Д. К. Жарков¹, В. Г. Никифоров¹

¹Казанский физико-технический институт имени Е.К. Завойского — обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки “Федеральный исследовательский центр “Казанский научный центр Российской академии наук”, Казань, Россия

*E-mail: sgartjom@gmail.com

Поступила в редакцию 24.07.2023 г.

После доработки 14.08.2023 г.

Принята к публикации 28.08.2023 г.

Апконверсионные наночастицы $\text{NaYbF}_4:\text{Er}$ в форме стержней были синтезированы гидротермальным методом при температуре 190°C в течение 24 ч. При возбуждении лазером на длине волны 977 нм в спектре люминесценции обнаружены интенсивные линии люминесценции в видимой области спектра и ближнем ИК диапазоне. Установлено, что поляризация апконверсионного люминесцентного отклика большого ансамбля наночастиц изотропна. Учитывая ярко выраженную стержневую структуру наночастиц, высказано предположение о наличии нескольких подансамблей с различными поляризационными характеристиками люминесценции.

DOI: 10.31857/S0367676523703003, EDN: UYUXNL

ВВЕДЕНИЕ

Апконверсионные наночастицы (АКНЧ) получили широкое распространение в качестве люминесцентных меток и агентов визуализации, особенно для биологических задач [1]. Длительное время свечения, фотостабильность [1–3], большая глубина проникновения ближнего ИК излучения в биоткани [4], отсутствие автофлуоресценции, низкая токсичность [2, 4–6], а также низкая фотодеструкция биологических молекул [7] обеспечивают преимущества АКНЧ по отношению к квантовым точкам и молекулярным красителям [8]. Отметим также существенный прогресс за последние двадцать лет в области синтеза, контроля морфологии и люминесцентных свойств наночастиц, допированных редкоземельными ионами, что открывает широкие перспективы их применения в качестве биосенсоров [9, 10] а также для биовизуализации [11].

Как и другие структуры с кристаллической решеткой, нано- и микрочастицы с апконверсионными системами ионов также обладают выделенными направлениями, что обуславливает анизотропию люминесценции таких частиц. Однако, несмотря на обилие публикаций по теме АКНЧ, в литературе представлено лишь несколько сообщений, посвященных анизотропии люминесценции одиночных АКНЧ [12–15].

В данной работе в качестве матрицы использовались нанокристаллы NaYbF_4 , легирующей добавкой выступали ионы Er^{3+} . Данная система имеет широкое применение в биологических задачах благодаря наличию линий люминесценции, лежащих как вблизи окна прозрачности биологических тканей, так и в зеленой области, что удобно для визуализации [16–18]. Данное обстоятельство позволяет использовать ратиометрический метод при использовании данных АКНЧ, например, в качестве температурных сенсоров [17]. Однако система регистрации излучения может по-разному пропускать поляризованное излучение, вследствие чего применять калибровки относительных интенсивностей линий люминесценции, сделанные на большом ансамбле частиц, становится затруднительно [18].

Для оценки связи анизотропии люминесценции одиночных частиц и большого ансамбля были проведены исследования анизотропии люминесценции синтезированных наночастиц с помощью стандартного метода [19] с использованием спектрофлуориметра Fluorolog-QM (Horiba).

ЭКСПЕРИМЕНТ

Апконверсионные наночастицы (АКНЧ) были синтезированы гидротермальным методом

[16] в соответствии со следующей процедурой. Для формирования комплексов металл-олеиновая кислота к 2 мл водного раствора, содержащего 1.2 г NaOH, по каплям добавлялись 8 мл этанола и 20 мл олеиновой кислоты с образованием однородной смеси. После 20 мин интенсивного перемешивания в раствор добавлялись следующие компоненты: 0.98 ммоль $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ и 0.02 ммоль $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ (общее количество $\text{Re}(\text{NO}_3)_3$ — 1 ммоль). После растворения солей редкоземельных металлов были добавлены 8 мл водного раствора NaF с концентрацией 1.0 М. Раствор перемешивался в течение 30 мин с образованием белой пенистой смеси, затем помещался в автоклав из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием и выдерживался при температуре 190°C в течение 24 ч. После окончания реакции система охлаждалась до комнатной температуры. Смесь разделялась центрифугированием и несколько раз промывалась этанолом и деионизированной водой для удаления олеиновой кислоты и других остатков. Полученные таким образом АКНЧ сушили на воздухе при температуре 60°C в течение 12 ч, а затем помещали в неполярный циклогексан с целью предотвращения их агрегации. Для получения хорошо диспергированной суспензии частиц в циклогексане раствор подвергали обработке в течение 15 мин в ультразвуковой ванне.

Изображение типичных АКНЧ, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа, показано на рис. 1. Характерные размеры синтезированных АКНЧ находятся в диапазоне 100–200 нм по диаметру и около 1 мкм по длине.

Для изучения спектроскопических особенностей в камеру образцов спектрофлуориметра Fluorolog-QM-75-22-C (Horiba) помещалась стандартная кварцевая кювета для спектрофлуориметров толщиной 1 см, содержащая диспергированные в циклогексане АКНЧ. На образце фокусировалось излучение полупроводникового непрерывного лазера с длиной волны 977 нм и мощностью 20 мВт (АТС-С4000-200-АМО-975-5, “Полупроводниковые приборы”, Санкт-Петербург), прошедшее через интерференционный фильтр для выделения лазерного излучения (ширина линии 3.5 нм) и через двойной монохроматор возбуждения спектрофлуориметра (фокусное расстояние 380 мм, решетки 600 шт./мм, длина волны блеска 1250 нм). Люминесценция анализировалась с помощью двойного монохроматора с фокусным расстоянием 380 мм, оснащенного дифракционными решетками 1200 шт./мм с длиной волны блеска 500 нм и ФЭУ R13456-11 (Hamamatsu) с термоэлектрическим охлаждением до -70°C . Выход монохроматора возбуждения и вход монохроматора люминесценции оборудованы автоматическими поляризаторами (призма Глана-Томпсона). Для изучения люминесценции АКНЧ

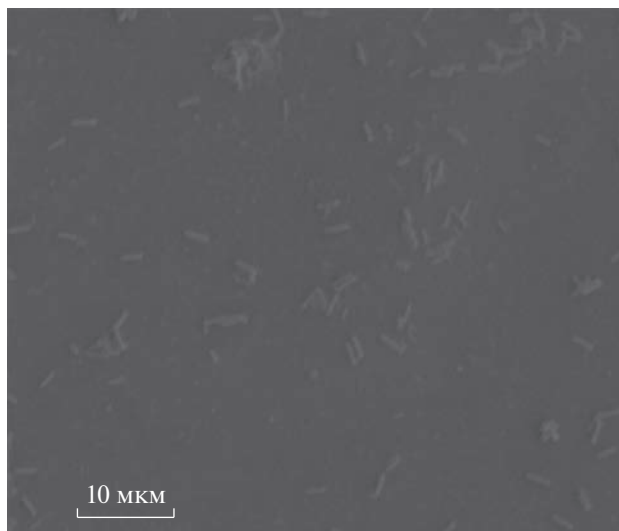


Рис. 1. Изображение частиц $\text{NaYbF}_4:\text{Er}$, полученное на сканирующем электронном микроскопе.

в ближнем ИК диапазоне использовалась ксеноновая лампа мощностью 75 Вт. На образце фокусировалось примерно 20 мкВт излучения лампы на длине волны 953 нм прошедшего через монохроматор возбуждения спектрофлуориметра (фокусное расстояние 380 мм, решетки 600 шт./мм, длина волны блеска 1250 нм). Люминесценция в ближнем ИК диапазоне анализировалась с помощью двойного монохроматора с фокусным расстоянием 380 мм, оснащенного дифракционными решетками 600 шт./мм с длиной волны блеска 1250 нм и ФЭУ H10330-75 (Hamamatsu) с термоэлектрическим охлаждением до -70°C . Выход монохроматора возбуждения и вход монохроматора люминесценции оборудованы автоматическими поляризаторами (призма Глана-Томпсона).

Анизотропия рассчитывалась в соответствии с [19] следующим образом:

$$r = \frac{I_{\text{VV}} - GI_{\text{VH}}}{I_{\text{VV}} + 2GI_{\text{VH}}}, \quad (1)$$

где r — анизотропия, I_{VV} — интенсивность люминесценции, зарегистрированной при вертикальной линейной поляризации возбуждения и пропускании вертикальной линейной поляризации люминесценции, I_{VH} — интенсивность люминесценции, зарегистрированной при вертикальной линейной поляризации возбуждения и пропускании горизонтальной линейной поляризации люминесценции; G — так называемый фактор решетки (G -factor), учитывающий неодинаковое пропускание монохроматорами излучения разной поляризации:

$$G = \frac{I_{\text{HV}}}{I_{\text{HH}}}, \quad (2)$$

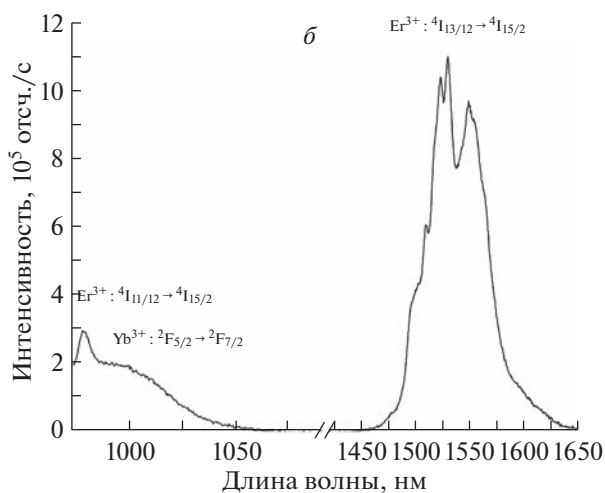
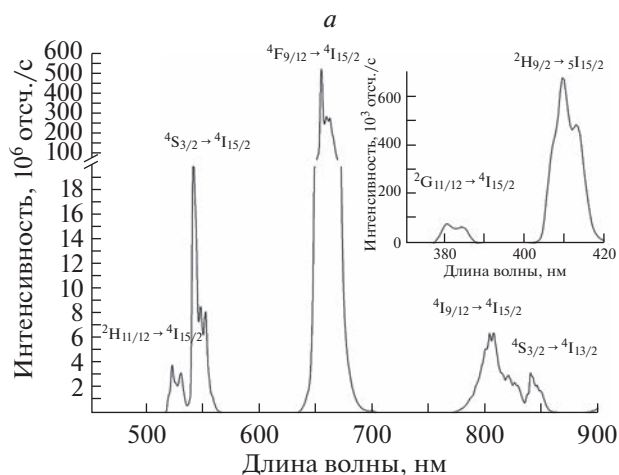


Рис. 2. Обзорный спектр АКНЧ. На врезке показан УФ диапазон излучения. Подписана эмиссия с уровней ионов итербия (в ближнем ИК диапазоне) и эрбия.

где I_{HV} — интенсивность люминесценции, зарегистрированной при горизонтальной линейной поляризации возбуждения и пропускании вертикальной линейной поляризации люминесценции, I_{HH} — интенсивность люминесценции, зарегистрированной при горизонтальной линейной поляризации возбуждения и пропускании горизонтальной линейной поляризации люминесценции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведен спектр люминесценции образца при комнатной температуре с указанием характерных линий ионов Er^{3+} и Yb^{3+} . На рис. 3 показаны спектры люминесценции в видимом и ближнем ИК диапазоне при вертикальном положении поляризатора монохроматора возбуждения и двух положениях поляризатора монохроматора люминесценции. Как видно, интенсивность

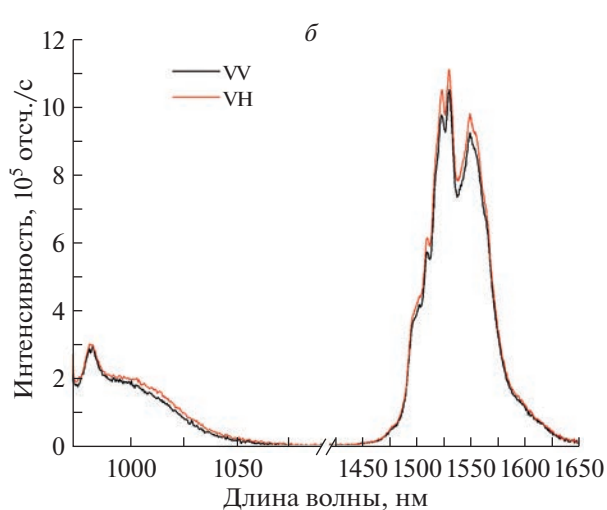
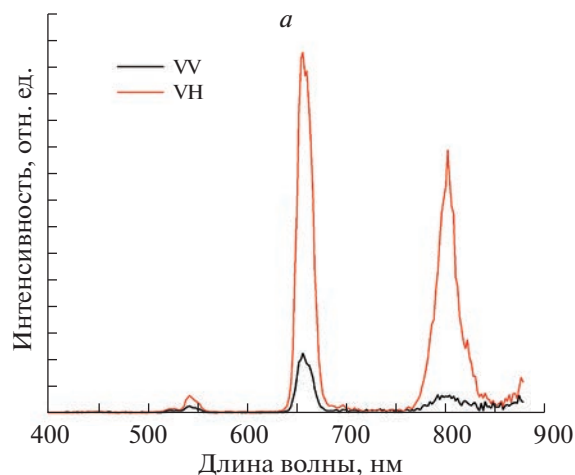


Рис. 3. Спектр люминесценции АКНЧ, снятый при накачке с вертикальной линейной поляризацией и анализатором в канале регистрации люминесценции, расположенном вертикально (черная линия, VV) и горизонтально (красная линия, VH).

сигналов в видимом диапазоне существенно отличается. Однако с учетом разного пропускания поляризованного света решетками и другими элементами установки (G-фактор), анизотропия пренебрежимо мала в видимом диапазоне и полностью отсутствует в ближнем ИК (рис. 4). Такая разница в спектрах анизотропии обусловлена использованием лазера для регистрации сигналов в видимом диапазоне. Так как излучение лазера поляризовано, а интенсивность света по меньшей мере на три порядка выше, чем интенсивность лампы в данном диапазоне, то и шумы, связанные с рассеянием, также возрастают и ухудшают отношение сигнал/шум в видимом диапазоне. Так как при регистрации спектров в ближнем ИК диапазоне использовалась ксеноновая лампа со случайной поляризацией излучения, разница в

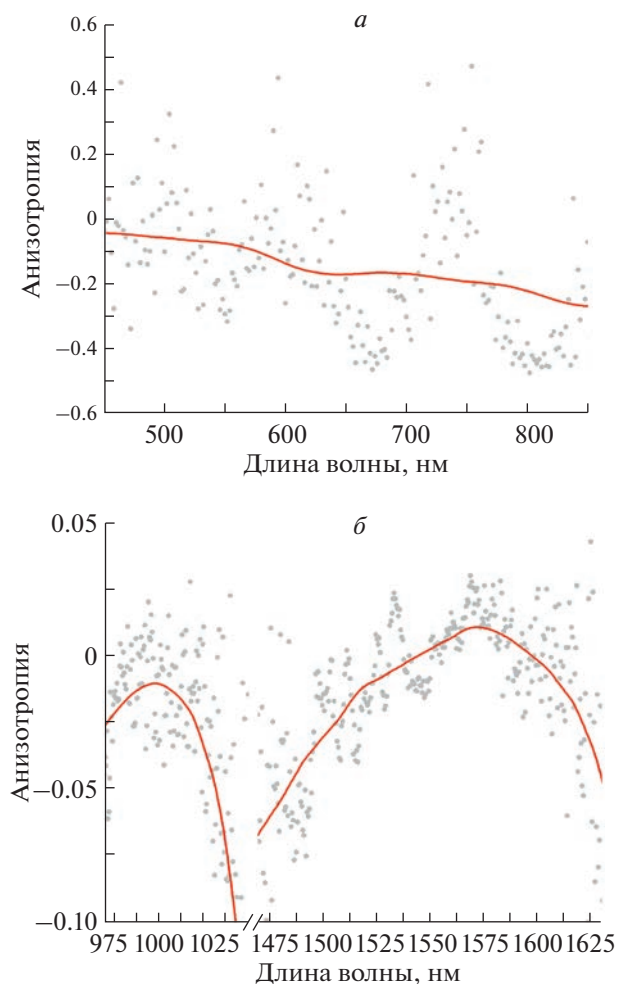


Рис. 4. Анизотропия люминесценции АКНЧ в видимом (а) и ближнем ИК (б) диапазоне. Красная линия — сглаженный по 50 точкам спектр.

спектрах при различном положении анализаторов, а также отношение сигнал/шум в этом диапазоне существенно лучше. Тем не менее, несмотря на различие в отношении сигнал/шум и типе излучения возбуждения люминесценции, можно заключить, что измеренная анизотропия люминесценции ионов Er^{3+} (как антистоксова, так и стоксова) и Yb^{3+} практически неотличима от нуля.

Большой ансамбль анизотропных люминесцирующих центров может показать нулевую анизотропию в двух случаях. Либо вращательная диффузия настолько велика, что за время жизни возбужденного состояния полностью разрушает анизотропию, либо в ансамбле присутствуют наночастицы с разными выделенными направлениями (относительно кристаллических осей наночастицы) [20], что при усреднении по ансамблю дает нулевую анизотропию люминесценции образца. Оценку влияния вращательной диффузии

можно провести с помощью самых простых моделей на основании формулы Перрена [19]:

$$r = \frac{r_0}{1 + \tau/\theta}, \quad (3)$$

где r — зарегистрированная анизотропия, r_0 — анизотропия без учета вращательной диффузии, например, измеренная при люминесценции замороженных частиц, τ — характерное время спада кинетики люминесценции, θ — характеристическое время деполяризации частиц за счет вращательной диффузии, которое можно оценить, используя формулу Стокса—Эйнштейна следующим образом:

$$\theta = \frac{\eta V}{k_B T}, \quad (4)$$

где η — вязкость среды при данной температуре T , V — гидродинамический объем частицы, k_B — постоянная Больцмана. Учитывая вязкость циклогексана при комнатной температуре, объем частицы, измеренный с помощью сканирующей электронной микроскопии и характерное время спада кинетики люминесценции порядка 100 мкс, можно заключить, что ослабление анизотропии в результате вращательной диффузии должно быть порядка единиц процентов. Отсюда следует интересный вывод о том, что в синтезированных АКНЧ по всей видимости должны находиться несколько люминесцирующих подсистем, обладающих различными выделенными направлениями, которые в большом изотропно ориентированном ансамбле излучают усредненный деполяризованный свет.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гидротермальным методом синтезированы наностержни $\text{NaYbF}_4:\text{Er}$, которые демонстрируют яркую апконверсионную люминесценцию преимущественно красного цвета при возбуждении диодным лазером с длиной волны 977 нм. Также зарегистрирована даунконверсионная люминесценция при возбуждении ксеноновой лампой на длине волны 953 нм. Измерена анизотропия люминесценции в видимом и ближнем ИК диапазонах. Поляризационный люминесцентный отклик ионов Yb^{3+} и ионов Er^{3+} показал нулевую анизотропию, что можно интерпретировать, как наличие в одиночных наночастицах нескольких люминесцирующих подсистем с различными выделенными направлениями.

Синтез наночастиц выполнен при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 23-42-10012, <https://rscf.ru/project/23-42-10012/>. Спектроскопические измерения выполнены в рамках темы государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН. Исследования с помощью

методов электронной сканирующей микроскопии выполнены при поддержке совместного гранта БРФФИ-РФФИ №20-52-04018.

Авторы благодарят ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН за проведенные с помощью спектрофлуориметра Fluorolog-QM-75-22-C (Horiba) исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Idris N.M., Li Z.Q., Ye L. *et al.* // *Biomaterials*. 2009. V. 30. P. 5104.
2. Park Y.I., Kim J.H., Lee K.T. *et al.* // *Adv. Mater.* 2009. V. 21. P. 4467.
3. Sudhagar S., Sathya S., Pandian K., Lakshmi B. // *Bio-tech. Lett.* 2011. V. 33. P. 1891.
4. Chatterjee D.K., Rufaihah A.J., Zhang Y. // *Biomaterials*. 2008. V. 29. P. 937.
5. Jalil A.R., Zhang Y. // *Biomaterials*. 2008. V. 29. P. 4122.
6. Xiong L.Q., Yang T.S., Yang Y. *et al.* // *Biomaterials*. 2010. V. 31. P. 7078.
7. Jiang S., Zhang Y. // *Langmuir*. 2010. V. 26. P. 6689.
8. Karimullin K.R., Arzhanov A.I., Eremchev I.Yu. *et al.* // *Laser Phys.* 2019. V. 29. No. 12. Art. No. 124009.
9. Okabe K., Inada N., Gota C. *et al.* // *Nature Commun.* 2012. V. 3. Art. No. 705.
10. Hayashi T., Fukuda N., Uchiyama S., Inada N. // *PLoS ONE*. 2015. V. 10. No. 2. Art. No. e0117677.
11. Berezin M.Y., Achilefu S. // *Chem. Rev.* 2010. V. 110. P. 2641.
12. Hu X., Shang X., Huang P. *et al.* // *Acta Chimica Sinica*. 2022. V. 80. No. 3. P. 242.
13. Rodriguez-Sevilla P., Labrador-Paez L., Wawrzynczyk D. *et al.* // *Nanoscale*. 2016. V. 8. No. 1. P. 300.
14. Yang D., Peng Z., Huang X. *et al.* // *Nano Micro Small*. 2019. V. 15. No. 43. Art. No. 1904298.
15. Wey S., Shang X., Huang P. *et al.* // *Sci. China Mater.* 2021. V. 65. No. 1. P. 220.
16. Zharkov D.K., Shmelev A.G., Leontyev A.V. *et al.* // *Laser Phys. Lett.* 2020. V. 17. No. 7. Art. No. 075901.
17. Шмелев А.Г., Жарков Д.К., Леонтьев А.В. и др. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2022. Т. 86. № 12. С. 1719; Shmelev A.G., Zharkov D.K., Leontyev A.V. *et al.* // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2022. V. 86. No. 12. P. 1463.
18. Жарков Д.К., Никифоров В.Г., Шмелев А.Г. и др. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2022. Т. 86. № 12. С. 1727; Zharkov D.K., Nikiforov V.G., Shmelev A.G. *et al.* // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2022. V. 86. No. 12. P. 1470.
19. Lakowicz J.R. *Principles of fluorescence spectroscopy*. Boston: Springer US, 2006. P. 353.
20. Кафеева Д.А., Гладских И.А., Дададжанов Д.Р. и др. // *Опт. и спектроск.* 2023. Т. 131. № 7. С. 999.

NaYbF₄:Er luminescence anisotropy in a large ensemble and single nanoparticles

A. G. Shmelev^{a,*}, E. O. Mityushkin^a, L. A. Nurtdinova^a, A. V. Leontyev^a,
D. N. Petrov^a, D. K. Zharkov^a, V. G. Nikiforov^a

^aZavoisky Physical-Technical Institute, Federal Research Center "Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences",
Kazan, 420000 Russia

*e-mail: sgartjom@gmail.com

The upconversion NaYbF₄:Er nanorods were synthesized by the hydrothermal method at the temperature of 190°C for 24 h. The luminescence spectrum exhibits intense luminescence lines in the visible and near-IR ranges under 977 nm laser diode excitation. The polarization of the upconversion luminescence of a large ensemble of nanoparticles is isotropic. Considering the pronounced rod structure of nanoparticles, the presence of several subensembles with different polarization characteristics of the luminescence was assumed.

Keywords: nanoparticle, upconversion nanoparticle, luminescence anisotropy

УДК 535.5:538.9

ПРЕДЕЛЬНО КОРОТКИЕ ОПТИЧЕСКИЕ ИМПУЛЬСЫ В УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ СО СЛУЧАЙНЫМ НАКЛОНОМ

© 2023 г. Н. Н. Конобеева¹, *, М. Б. Белоненко¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Волгоградский государственный университет”, Волгоград, Россия

*E-mail: yana_nn@volsu.ru

Поступила в редакцию 24.07.2023 г.

После доработки 14.08.2023 г.

Принята к публикации 28.08.2023 г.

Изучено распространение электромагнитных волн в среде с углеродными нанотрубками. Сформулировано приближение о том, что случайный наклон трубок относительно оси, перпендикулярной волновому вектору импульса, подчиняется нормальному распределению и достаточно мал. Выведены эффективные уравнения на векторный потенциал электромагнитного поля. Проанализирована зависимость компонент поля импульса от дисперсии распределения наклона углеродных нанотрубок.

DOI: 10.31857/S0367676523703015, EDN: VBPARS

ВВЕДЕНИЕ

Одной из проблем нелинейной оптики является поиск среды для стабильного распространения импульсов в ней. В первую очередь это важно для практических приложений, а именно, для разработки современных устройств в области оптоэлектроники и фотоники [1–4].

Известно, что одним из способов стабилизировать импульс, является внедрение в нелинейную среду углеродных нанотрубок [5, 6]. Здесь под стабилизацией мы понимаем локализованное распространение электромагнитной волны. Отметим, что подобные устойчивые структуры являются солитон-подобными и делятся на два класса: консервативные и диссипативные [7–11]. Мы будем работать в консервативном режиме, т.е. считаем диссипацию энергии импульса пренебрежимо малой.

Ранее авторами изучено распространение импульса в массиве УНТ, в приближении, когда угол наклона нанотрубок одинаков [12]. Показано, что с помощью угла наклона УНТ к оси диэлектрического кристалла можно управлять не только амплитудой, но и поперечной шириной импульса. Однако используемое приближение идеализирует реальную ситуацию. Поэтому представляется важным изучить влияние разной ориентации УНТ на эволюцию электромагнитного импульса в таком массиве, поскольку это больше соответствует экспериментальным образцам, выращенных на подложке нанотрубок. Стоит отметить, что существует 2 класса методов для выравнивания одной или нескольких УНТ по заданной оси. Первый предполагает выравнивание во время процесса роста нанотрубок [13, 14], второй – вы-

равнивание происходит после выращивания [15]. Однако при этом нельзя достичь 100% результата и часть УНТ остается отклоненной от вертикальной оси.

МОДЕЛЬ И ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Рассмотрим нелинейную диэлектрическую среду, в которую помещены углеродные нанотрубки. Оси нанотрубок образуют с осью OX угол α_i (i – номер нанотрубки). Направление электрического поля в начальный момент времени совпадает с осью OX , волновой вектор направлен вдоль оси OZ (рис. 1).

Ранее мы рассматривали случай отклонения оси УНТ от вертикальной, что требовало учета второй поляризации поля [16, 17] в уравнениях Максвелла. При этом имели место следующие уравнения на две компоненты векторного потенциала в случае одинакового наклона всех нанотрубок (угол α) [12]:

$$\left\{ \begin{aligned} & \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial A_1}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 A_1}{\partial z^2} - \frac{1}{v_o^2} \frac{\partial^2 A_1}{\partial t^2} + \frac{4en_0\gamma_0 a \cos \alpha}{c} \times \\ & \times \sum_{q=1}^{\infty} b_q \sin \left(\frac{aeq(A_1 \cos \alpha + A_2 \sin \alpha)}{c} \right) = 0, \\ & \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial A_2}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 A_2}{\partial z^2} - \frac{1}{v_e^2} \frac{\partial^2 A_2}{\partial t^2} + \frac{4en_0\gamma_0 a \sin \alpha}{c} \times \\ & \times \sum_{q=1}^{\infty} b_q \sin \left(\frac{aeq(A_1 \cos \alpha + A_2 \sin \alpha)}{c} \right) = 0, \end{aligned} \right. \quad (1)$$

$$v_o = c/n_x, \quad v_e = c/n_y$$

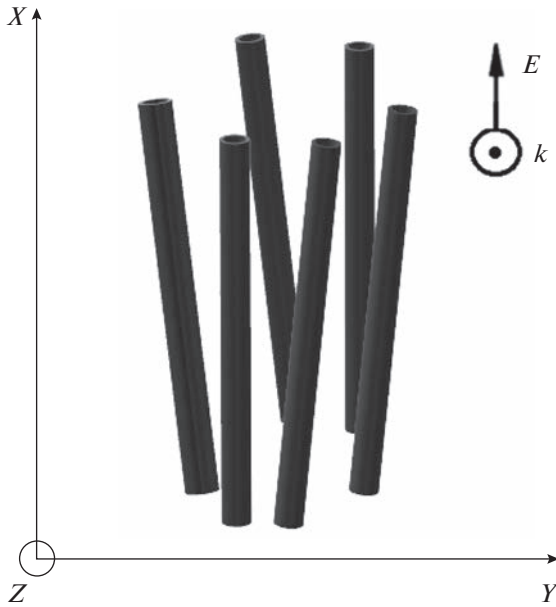


Рис. 1. Схематическое изображение геометрии задачи.

здесь учтено, что векторный потенциал имеет вид: $\vec{A} = (A_1(r^2, z, t), A_2(r^2, z, t), 0)$ и плотность

электрического тока $\vec{j} = (j_1(r^2, z, t), j_2(r^2, z, t), 0)$, n_x, n_y — показатели преломления в направлении x и y соответственно, c — скорость света, e — заряд электрона, n_0 — концентрация электронов,

$$b_q = \sum_s \frac{q}{\gamma_0} a_{sq} \int_{1Bz} dp' \cos(p' q) \times \frac{\exp(-\epsilon(p', s)/k_B T)}{1 + \exp(-\epsilon(p', s)/k_B T)}, \quad (2)$$

k_B — постоянная Больцмана, T — температура, a_{sq} — коэффициенты в разложении закона дисперсии электронов $\epsilon(p, s)$ в ряд Фурье, γ_0 — интеграл пере-скака электронов между соседними узлами в УНТ.

Учтем, что отклонение оси УНТ от вертикали достаточно мало (т.е. составляет не более 0.122 рад, что позволяет сделать разложение в ряд). Это позволяет считать $\alpha \rightarrow 0$ и произвести следующие замены в (1): $\cos \alpha \approx 1 - 0.5\alpha^2$ и $\sin \alpha \approx \alpha$.

Далее рассмотрим модель, в которой отклонение угла наклона трубок от оси OX подчинено распределению Гаусса с дисперсией σ^2 . В этом случае необходимо вычислить следующие интегралы для первого уравнения системы (1):

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \cos\left(\frac{aeqA_1}{2c} \alpha^2\right) \cos\left(\frac{aeqA_2}{c} \alpha\right) \exp\left(-\frac{\alpha^2}{2\sigma^2}\right) d\alpha, \\ & \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\alpha^2}{2} \cos\left(\frac{aeqA_1}{2c} \alpha^2\right) \cos\left(\frac{aeqA_2}{c} \alpha\right) \exp\left(-\frac{\alpha^2}{2\sigma^2}\right) d\alpha, \\ & \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \sin\left(\frac{aeqA_1}{2c} \alpha^2\right) \cos\left(\frac{aeqA_2}{c} \alpha\right) \exp\left(-\frac{\alpha^2}{2\sigma^2}\right) d\alpha, \\ & \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\alpha^2}{2} \sin\left(\frac{aeqA_1}{2c} \alpha^2\right) \cos\left(\frac{aeqA_2}{c} \alpha\right) \exp\left(-\frac{\alpha^2}{2\sigma^2}\right) d\alpha \end{aligned} \quad (3)$$

и для второго уравнения системы (1):

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \alpha \cos\left(\frac{aeqA_1}{2c} \alpha^2\right) \cos\left(\frac{aeqA_2}{c} \alpha\right) \exp\left(-\frac{\alpha^2}{2\sigma^2}\right) d\alpha, \\ & \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \alpha \cos\left(\frac{aeqA_1}{2c} \alpha^2\right) \sin\left(\frac{aeqA_2}{c} \alpha\right) \exp\left(-\frac{\alpha^2}{2\sigma^2}\right) d\alpha, \\ & \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \alpha \sin\left(\frac{aeqA_1}{2c} \alpha^2\right) \cos\left(\frac{aeqA_2}{c} \alpha\right) \exp\left(-\frac{\alpha^2}{2\sigma^2}\right) d\alpha, \\ & \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \alpha \sin\left(\frac{aeqA_1}{2c} \alpha^2\right) \sin\left(\frac{aeqA_2}{c} \alpha\right) \exp\left(-\frac{\alpha^2}{2\sigma^2}\right) d\alpha. \end{aligned} \quad (4)$$

Тогда последние слагаемые в обоих уравнениях (1) принимают вид:

$$\begin{aligned}
 & \frac{4en_0\gamma_0 a \cos\alpha}{c} \sum_{q=1}^{\infty} b_q \sin\left(\frac{aeq(A_1 \cos\alpha + A_2 \sin\alpha)}{c}\right) = \\
 & = \frac{4en_0\gamma_0 a}{c} \sum_{q=1}^{\infty} b_q f_1(A_1, A_2), \quad \frac{4en_0\gamma_0 a \sin\alpha}{c} \sum_{q=1}^{\infty} b_q \sin\left(\frac{aeq(A_1 \cos\alpha + A_2 \sin\alpha)}{c}\right) = \\
 & = \frac{4en_0\gamma_0 a}{c} \sum_{q=1}^{\infty} b_q f_2(A_1, A_2), \quad f_1(A_1, A_2) = \vartheta \left\{ \sin\left(\beta A_1 - \frac{\arctg(\beta \sigma^2 A_1)}{2} + \frac{\beta^2 A_2^2 \delta}{4\pi}\right) + \right. \\
 & + \frac{1}{2} \left(\left(\frac{\sigma^2}{1 + \beta^2 \sigma^4 A_1^2} + \frac{\beta^2 \sigma^4 A_2^2 (\beta^2 \sigma^4 A_1^2 - 1)}{(1 + \beta^2 \sigma^4 A_1^2)^2} \right) \sin\left(\frac{\arctg(\beta \sigma^2 A_1)}{2} - \beta A_1 - \frac{\beta^2 A_2^2 \delta}{4\pi}\right) + \right. \\
 & \left. \left. + \frac{\sigma^4 \beta A_1 (1 - 2\sigma^2 \beta^2 A_2^2 + \beta^2 \sigma^4 A_1^2)}{(1 + \beta^2 \sigma^4 A_1^2)^2} \cos\left(\frac{\arctg(\beta \sigma^2 A_1)}{2} - \beta A_1 - \frac{\beta^2 A_2^2 \delta}{4\pi}\right) \right) \right\}, \\
 & f_2(A_1, A_2) = \vartheta \sigma^4 \left\{ \beta^2 A_1 A_2 \sin\left(-\frac{\arctg(\beta \sigma^2 A_1)}{2} + \beta A_1 + \frac{\beta^2 A_2^2 \delta}{4\pi}\right) + \right. \\
 & \left. + \frac{\beta A_2}{\sigma^2} \cos\left(-\frac{\arctg(\beta \sigma^2 A_1)}{2} + \beta A_1 + \frac{\beta^2 A_2^2 \delta}{4\pi}\right) \right\}, \\
 & \beta = \frac{aeq}{c}, \quad \delta = \frac{2\pi\beta\sigma^4 A_1}{1 + 0.25\beta^2 A_1^2}, \quad \vartheta = \frac{2\pi\sigma \exp(-\beta^2 \sigma^2 A_2^2 / [2(1 + \beta^2 \sigma^4 A_1^2)])}{\sqrt{2\pi(1 + \beta^2 \sigma^4 A_1^2)}}.
 \end{aligned} \tag{5}$$

РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Система уравнений (1) и (5) после обезразмеривания была решена с использованием конечно-разностного метода с начальными условиями вида:

$$\begin{aligned}
 A_1 &= U \exp\left(-\frac{z^2}{l_z^2}\right) \exp\left(-\frac{r^2}{l_r^2}\right), \\
 \frac{d}{dt} A_1 &= \frac{2v_0 U}{l_z^2} \exp\left(-\frac{z^2}{l_z^2}\right) \exp\left(-\frac{r^2}{l_r^2}\right), \\
 A_2 &= 0, \quad \frac{d}{dt} A_2 = 0,
 \end{aligned} \tag{6}$$

где U — амплитуда электромагнитного импульса на входе в среду с УНТ, l_z , l_r — ширина импульса вдоль соответствующих направлений.

Продemonстрируем типичные графики эволюции электромагнитного поля при его распространении по образцу на рис. 2 для компоненты поля E_1 (с учетом, что $E_1 = c^{-1} \partial A_1 / \partial t$).

Рисунок 2 демонстрирует поперечное расплывание первой компоненты импульса, но и стремление импульса принять форму кольца. Что касается второй компоненты (график которой мы

здесь не приводим в силу его малой информативности), то она локализуется в нескольких точках пространства, что ранее для оптически анизотропных сред не наблюдалось [12, 16] и объясняется разными углами наклона УНТ.

Влияние дисперсии распределения углов УНТ на распространение предельно короткого импульса представлено на рис. 3.

Видно, что разброс значений отклонения угла наклона УНТ к оси OZ оказывает существенное влияние не только на форму импульса, но и его амплитуду. Обратим внимание на “дребезг”, возникающий за импульсом. Физически объяснить его причину очень просто. В (5) под знаком синуса появляются квадратичные слагаемые, при малых амплитудах такие же квадратичные слагаемые появляются в самом уравнении. Вследствие этого происходит выпрямление импульса, возникает квазипостоянное электрическое поле. Так как для периодического закона дисперсии для электронов появление квазипостоянного поля приводит к появлению штарковской лестницы, данная лестница возникает и в нашем случае. Переходы по штарковской лестнице мы и наблюдаем как “дребезг” на рис. 3.

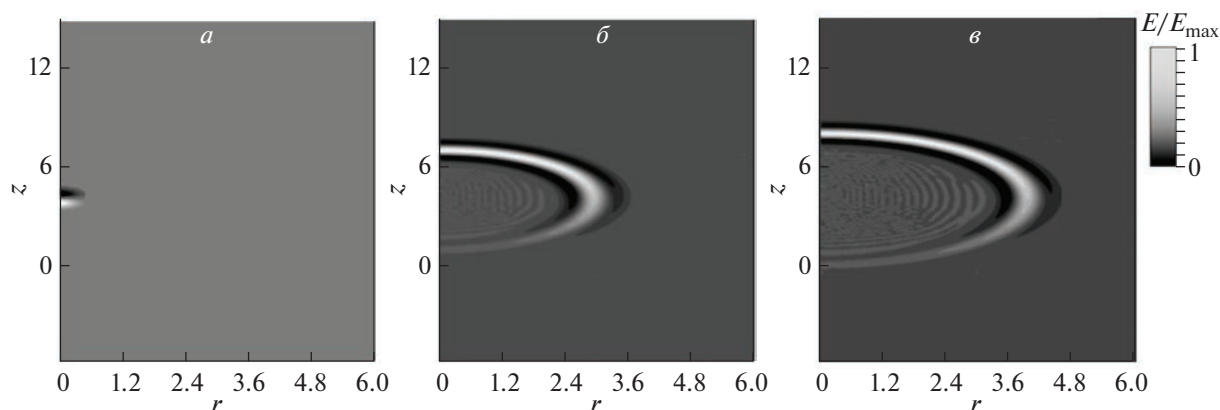


Рис. 2. Зависимость напряженности компоненты электрического поля E_1 от координат в различные моменты времени ($\sigma = 0.001$) $t = 0$ (а); 3 (б); 4 (в). Единица по осям r, z соответствует $2 \cdot 10^{-5}$ м. $E_{\max}$ — максимум напряженности электрического поля для каждого момента времени.

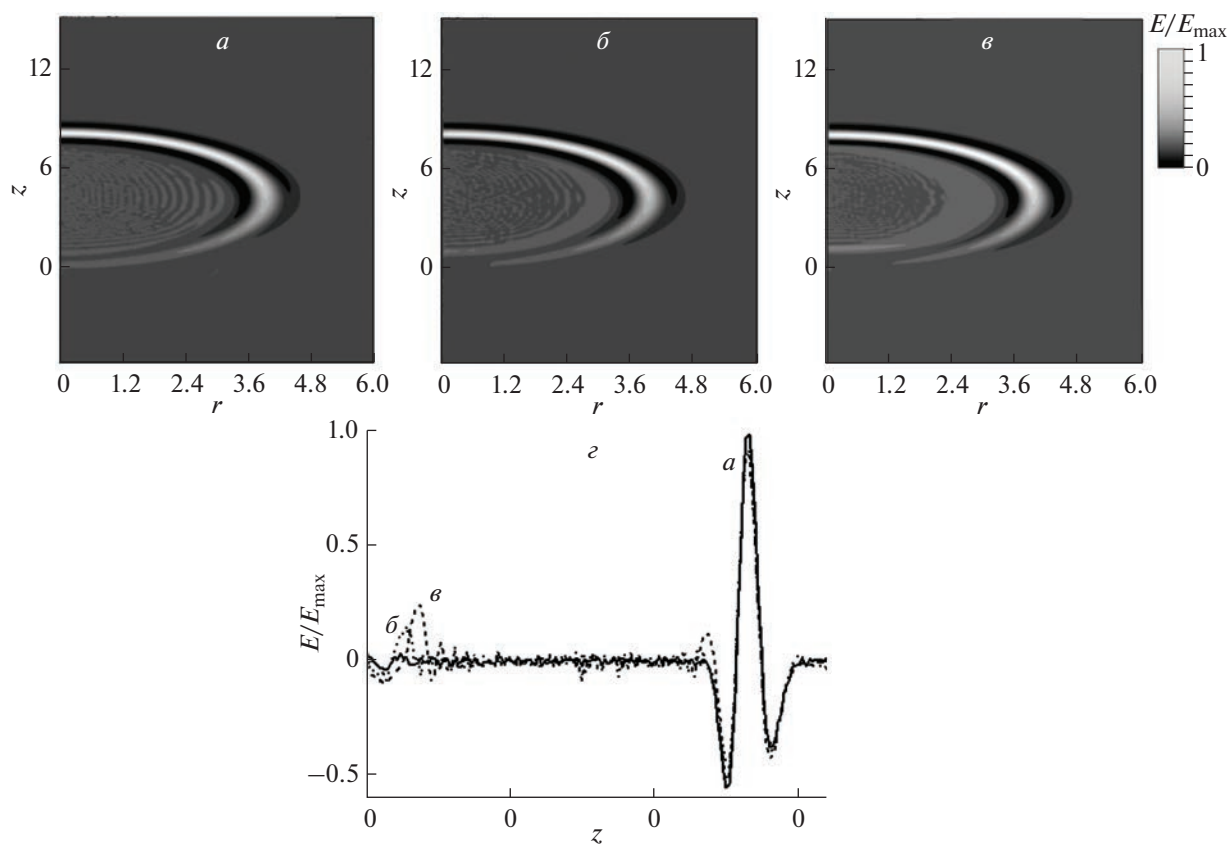


Рис. 3. Зависимость напряженности компоненты электрического поля E_1 от координат при $t = 3$ для разных значений $\sigma = 0.001$ (а); 0.005 (б); 0.01 (в). Срезы для рисунков (а–в) (г).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, построена модель и выведена система эффективных уравнений, описывающих распространения предельно короткого оптического импульса в среде с углеродными нанотрубками с учетом их случайного наклона. Установле-

но, что качественно поведение компоненты поля E_2 аналогично поведению компоненты E_1 . Выявлено сильное влияние дисперсии распределения наклона углеродных нанотрубок на характеристики электромагнитного импульса при его распространении в такой среде. Наблюдаемые осцил-

ляции поля в среде с углеродными нанотрубками со случайным наклоном являются проявлением переходов по штарковской лестнице.

Авторы выражают благодарность Министерству науки и высшего образования РФ за поддержку исследования в рамках государственного задания (тема FZUU-2023-0001).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Avouris P., Freitag M., Perebeinos V.* // Nature Photonics. 2008. V. 2. P. 341.
2. *Uda T., Ishii A., Kato Y.K.* // ACS Photonics. 2018. V. 5. No. 2. P. 559.
3. *He X., Htoon H., Doorn S.K. et al.* // Nature Mater. 2018. V. 17. P. 663.
4. *Gaufres E., Izard N., Le Roux X. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 96. No. 23. Art. No. 231105.
5. *Iijima S.* // Nature. 1991. V. 354. P. 56.
6. *Konobeeva N.N., Fedorov E.G., Rosanov N.N. et al.* // J. Appl. Phys. 2019. V. 126. Art. No. 203103.
7. *Розанов Н.Н.* // УФН. 2000. Т. 170. № 4. С. 462; *Rosanov N.N.* // Phys. Usp. 2000. V. 43. No. 4. P. 421.
8. *Розанов Н.Н.* Диссипативные оптические солитоны. От микро- к нано- и атто. М.: Физматлит, 2011.
9. *Кившарь Ю.С., Агравал Г.П.* Оптические солитоны. М.: Физматлит, 2005.
10. *Сазонов С.В.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 6. С. 766; *Sazonov S.V.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 6. P. 643.
11. *Сазонов С.В.* // Письма в ЖЭТФ. 2022. Т. 115. № 4. С. 207; *Sazonov S.V.* // JETP Lett. 2022. V. 115. No. 4. P. 181.
12. *Konobeeva N.N., Belonenko M.B.* // Int. J. Mod. Phys. B. 2021. V. 35. No. 19. Art. No. 2150197.
13. *Zhou J., Lan Y., Zhang K. et al.* // Nanoscale. 2016. V. 8. P. 4903.
14. *Sarasini F., Tirillò J., Lilli M. et al.* // Compos. B. Eng. 2022. V. 243. Art. No. 110136.
15. *Islam S., Saleh T., Asyraf M.R.M. et al.* // Mater. Res. Express. 2019. V. 6. Art. No. 025019.
16. *Конобеева Н.Н., Белоненко М.Б.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 85. № 12. С. 1706; *Konobeeva N.N., Belonenko M.B.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2021. V. 85. No. 12. P. 1359.
17. *Матвеев А.Н.* Оптика. М.: Высшая школа, 1985.

Propagation of extremely short optical pulses in carbon nanotubes with a random tilt

N. N. Konobeeva^a, *, M. B. Belonenko^a

^aVolgograd State University, Volgograd, 400062 Russia

*e-mail: yana_nn@volsu.ru

We studied the propagation of electromagnetic waves in a medium with carbon nanotubes. An approximation that the random tilt of the tubes relative to the axis perpendicular to the wave vector of the momentum obeys a normal distribution and is sufficiently small was used. Effective equations for the vector potential of the electromagnetic field are derived. The dependence of the momentum field components on the dispersion of the distribution of the slope of carbon nanotubes was analyzed.

Keywords: carbon nanotubes, random tilt, extremely short optical pulse

УДК 535.3

ПЛОТНОСТЬ ТОКА В НЕЛИНЕЙНОЙ СРЕДЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПОД ДЕЙСТВИЕМ БЕЗДИФРАКЦИОННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ

© 2023 г. Ю. В. Двужилова¹, И. С. Двужиллов¹, *, Н. Н. Конобеева¹, М. Б. Белоненко¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Волгоградский государственный университет”, Волгоград, Россия

*E-mail: dvuzhilov.ilya@volsu.ru

Поступила в редакцию 24.07.2023 г.

После доработки 14.08.2023 г.

Принята к публикации 28.08.2023 г.

С использованием пространственного распределения напряженности электрического поля бездифракционных предельно коротких оптических импульсов Бесселя и Эйри–Бесселя построены картины временной эволюции плотности тока в нелинейном массиве полупроводниковых углеродных нанотрубок, имеющем пространственную модуляцию показателя преломления. Установлены зависимости максимального значения плотности тока от параметров модуляции показателя преломления среды.

DOI: 10.31857/S0367676523703027, EDN: VAMRKO

ВВЕДЕНИЕ

Импульсы Бесселя и Эйри привлекают внимание теоретиков и экспериментаторов благодаря уникальным свойствам бездифракционности, т.е. распространения с сохранением своей формы [1]. Такие импульсы могут формироваться в нелинейных средах, показатель преломления которых слабо меняется периодическим образом в зависимости от длины [2].

Для моделирования нелинейной среды был выбран массив упорядоченных углеродных нанотрубок (УНТ), обладающих непараболическим законом дисперсии для π -электронов [3–5]. Отметим, что упорядоченные массивы УНТ были получены экспериментально методами химического осаждения из паровой фазы [6], нанолитографии [7] и т.д.

Исследования динамики напряженности электрического поля бездифракционных предельно коротких импульсов (ПКИ) в среде УНТ, имеющей пространственную модуляцию показателя преломления, отражены в работах [8–11].

ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Для исследования мы использовали следующую геометрическую модель задачи: направление распространения бездифракционного импульса совпадает с осью, вдоль которой имеется модуляция показателя преломления (ось OZ), а возникающий в среде ток и электрическое поле

направлены вдоль оси УНТ, перпендикулярно оси OZ .

Ток появляется в среде благодаря взаимодействию электрического поля импульса и электронов, находящихся в зоне проводимости УНТ. Отметим, что в данной задаче можно считать, что ток распределен равномерно и использовать приближение сплошной среды.

Для определения плотности тока можно использовать полуклассическое приближение [12]. Следует заметить, что характерное время релаксации электронов в зоне проводимости УНТ $\tau \approx 10^{-12} - 10^{-13}$ с, а временные размеры задач эволюции ПКИ $\sim 10^{-14}$ с, таким образом становится возможным описывать ансамбль электронов при помощи кинетического уравнения Больцмана [13], которое имеет следующий вид:

$$\frac{\partial f}{\partial t} - \frac{q}{c} \frac{\partial A_z}{\partial t} \frac{\partial f}{\partial p} = \frac{F_0 - f}{\tau}, \quad (1)$$

здесь q – заряд; f – функция распределения, которая неявно зависит от пространственных координат, причем в начальный момент времени совпадает с равновесной функцией распределения Ферми F_0 :

$$F_0 = \frac{1}{1 + \exp\{\epsilon_s(\vec{p})/k_b T\}}, \quad (2)$$

здесь T – температура, k_b – постоянная Больцмана, $\varepsilon_s(\vec{p})$ – закон дисперсии π -электронов в полупроводниковых УНТ, описываемый выражением:

$$\varepsilon_s(\vec{p}) = \pm \gamma \sqrt{1 + 4\cos(a\vec{p})\cos(\pi s/m) + 4\cos^2(\pi s/m)}, \quad (3)$$

здесь γ – интеграл перекрытия (≈ 2.7 эВ); a – постоянная решетки ($a = 1.5b/\hbar$); b – расстояние между атомами углерода в УНТ (≈ 0.14 нм); $\vec{p}$ – квазиимпульс; $s = 1, 2, \dots, m$; m – количество гексагонов по периметру УНТ; знаки “ $\pm$ ” описывают зону проводимости и валентную зону спектра.

Вектор-потенциал электрического поля ПКИ описывается на основании уравнений Максвелла:

$$\Delta \vec{A} = \frac{n^2(x)}{c^2} \vec{A}_n - \frac{4\pi}{c} \vec{j}, \quad n(x) = 1 + \alpha \cos(2\pi x/\chi), \quad (4)$$

здесь Δ – оператор Лапласа; $n(x)$ – пространственно переменный показатель преломления среды УНТ; α, χ – глубина и период модуляции показателя преломления; c – скорость света в среде УНТ. Таким образом выражение для плотности тока имеет вид:

$$j_z = \frac{q}{\pi} \sum_s \int v(p_z) f dp_z, \quad v(p_z) = \frac{\partial \varepsilon_s(p)}{\partial p}. \quad (5)$$

В выражении (5) определена групповая скорость электронов $v(p_z)$. Решая уравнение для плотности тока с помощью метода характеристик [14], можно получить:

$$j_z \frac{q}{\pi} \sum_s \int_{ZB} v \left[p_z - \frac{q}{c} A_z(t) \right] F_0(\vec{p}) \cdot dp_z, \quad (6)$$

где ZB – первая зона Бриллюэна.

Начальные условия на вектор-потенциал выбирались в виде функции Бесселя (7) и Эйри–Бесселя (8):

$$A|_{t=0} = A_0 \exp\left(-\left(\frac{z}{\gamma_z}\right)^2\right) J_0\left(\left|\frac{r-r_0}{\gamma_r}\right|\right) \times \exp(-\delta|r-r_0|), \quad \frac{dA}{dt}\Big|_{t=0} = \quad (7)$$

$$\begin{aligned} &= A_0 \frac{2uz}{\gamma_z^2} \exp\left(-\left(\frac{z}{\gamma_z}\right)^2\right) J_0\left(\left|\frac{r-r_0}{\gamma_r}\right|\right) \exp(-\delta|r-r_0|), \\ &A|_{t=0} = \\ &= A_0 R \left\{ \frac{z-z_0}{\gamma_z} + k \left(\frac{z-z_0}{\gamma_z} \right)^2 \right\} J_0\left(\left|\frac{r}{\gamma_r}\right|\right) \exp(-\delta r), \\ &\frac{dA}{dt}\Big|_{t=0} = \\ &= A_0 \frac{d}{dt} R \left\{ \frac{z-z_0-ut'}{\gamma_z} + k \left(\frac{z-z_0-ut'}{\gamma_z} \right)^2 \right\} \Big|_{t'=0} \times \\ &\times J_0\left(\left|\frac{r}{\gamma_r}\right|\right) \exp(-\delta r), \quad R(x) = \int_x^\infty Ai(y) dy; \end{aligned} \quad (8)$$

здесь A_0 – амплитуда импульса; γ_z, γ_r – ширины импульса в направлении z и r , соответственно; u – скорость входа импульса в нелинейную среду УНТ; δ – параметр обрезания бесселевой функции для получения конечной энергии пучка; k – параметр Эйри импульса; t' – длительность импульса; J_0 – функция Бесселя первого рода; Ai – функция Эйри первого рода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В рамках численного моделирования использовались следующие параметры, характеризующие нелинейную среду УНТ и ПКИ: период модуляции показателя преломления: $\chi = 2.5$ мкм, глубина модуляции показателя преломления: $\alpha = 0.25$; количество гексагонов по периметру УНТ: $m = 13$; температура: $T = 293$ К; скорость входа импульса в нелинейную среду УНТ: $u = 0.97c$; время релаксации электронов в УНТ $\tau \approx 10^{-11}$ с; длительность импульса $\approx 10^{-14}$ с; ширины импульса: $\gamma_z = \gamma_r = \sqrt{1-u^2}$.

Временная эволюция плотности тока в нелинейной среде с пространственно переменным показателем преломления, содержащей массив упорядоченных УНТ, под действием бездифракционного импульса Бесселя, показана на рис. 1.

Далее показана эволюция плотности тока в нелинейной среде УНТ под действием бездифракционного импульса Эйри–Бесселя (рис. 2).

Плотность тока, как и в случае с импульсом Бесселя, образует кольцо при эволюции во времени. Однако, в отличие от импульса Бесселя под действием импульса Эйри–Бесселя, с течением времени, максимальная плотность тока концентрируется не только в месте расположения импульса, но в его модуляционной части. Такое поведение наблюдается из-за того, что импульс Эйри–Бесселя имеет сложную форму, с модуляцией вдоль оси распространения, следовательно, имеют место связанные с ней эффекты.

Графики зависимости максимального значения плотности тока от времени показан на рис. 3. Из представленной зависимости видно, что с течением времени максимальное значение плотности тока увеличивается до определенной величины, а затем перестает изменяться, выходя на плато, это происходит в силу периодичности закона дисперсии электронов.

Продольные срезы плотности тока при различных значениях параметров модуляции показателя преломления, в фиксированный момент времени 6 пкс, показаны на рис. 4.

Период модуляции показателя преломления нелинейной среды упорядоченных УНТ оказывает существенное влияние на распределение плот-

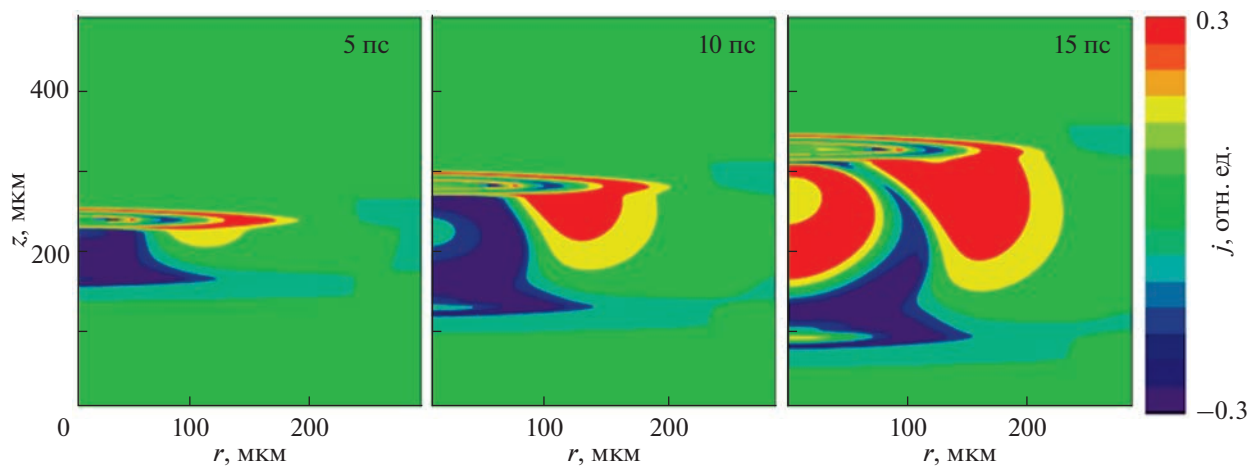


Рис. 1. Эволюция плотности тока в нелинейной среде с УНТ под действием импульса Бесселя в фиксированные моменты времени.

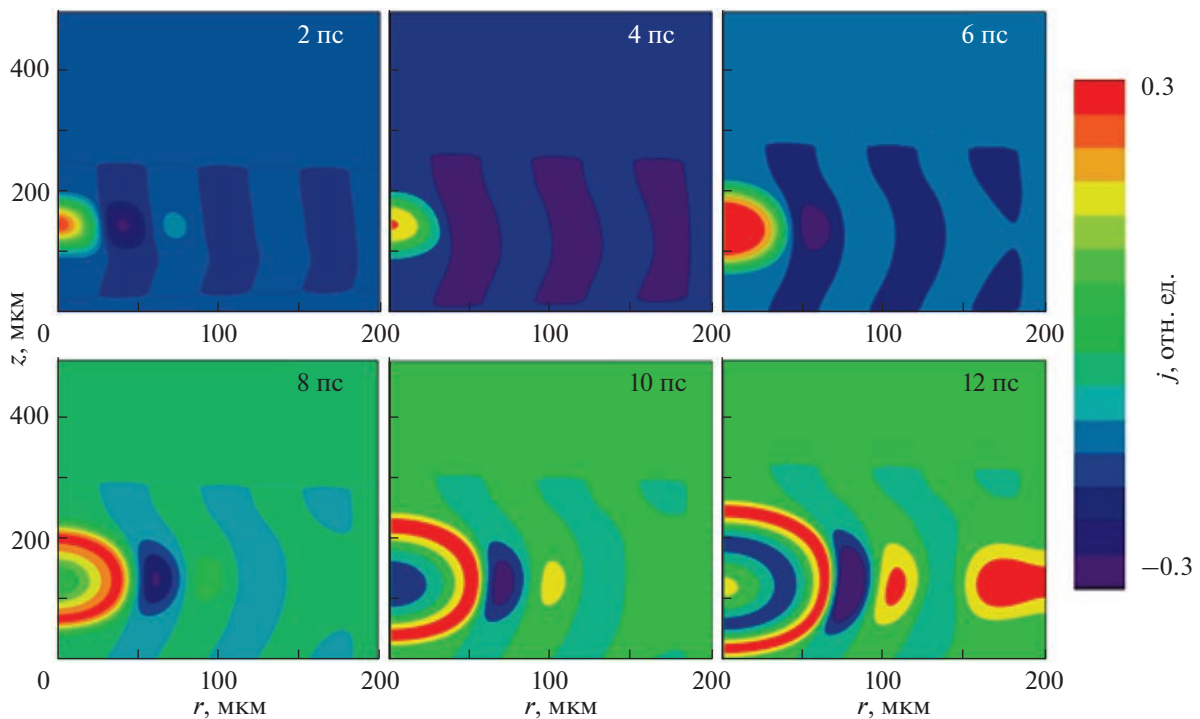


Рис. 2. Эволюция плотности тока в нелинейной среде УНТ под действием импульса Эйри–Бесселя в фиксированные моменты времени.

ности тока под действием бездифракционного импульса Эйри–Бесселя. В зависимости от него меняется не только максимальное значение плотности тока, но и ее пространственное распределение от круглой формы до кольцевой, т.е. варьируя период модуляции можно контролировать форму

и максимальное значение тока (рис. 4(1)). В свою очередь, глубина модуляции показателя преломления среды УНТ практически не влияет на максимальное значение плотности тока. Однако, наблюдается существенное ее влияние на площадь области в которой происходит распределение то-

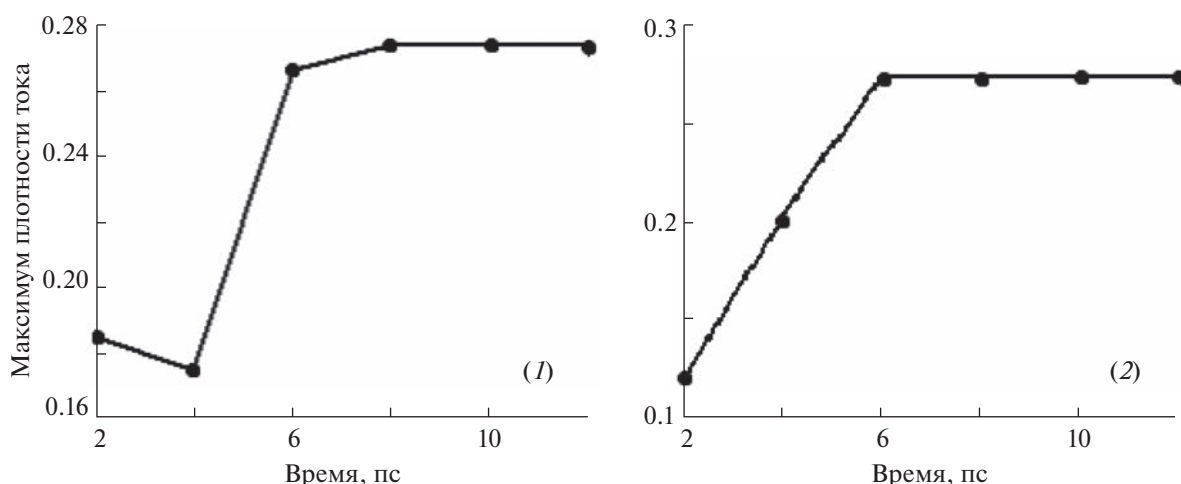


Рис. 3. Зависимость максимального значения плотности тока от времени в нелинейной среде УНТ под действием импульса: (1) Бесселя, (2) Эйри–Бесселя.

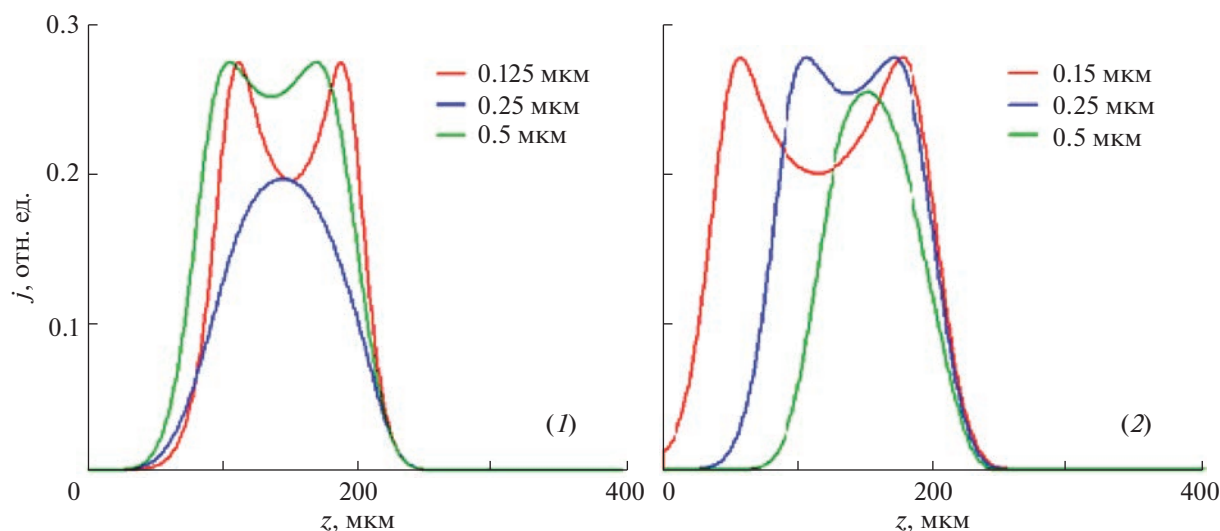


Рис. 4. Продольные срезы плотности тока в нелинейной среде УНТ под действием импульса Эйри–Бесселя от параметров модуляции показателя преломления: (1) периода модуляции, (2) глубины модуляции.

ка, т.е. с увеличением глубины модуляции область пространства на которой распределяется ток — уменьшается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом установлено, что максимальное значение плотности тока, возникающего под действием бездифракционных ПКИ Бесселя и Эйри–Бесселя, в нелинейной среде на основе массива упорядоченных УНТ, выходит на плато с течением времени. Параметры модуляции показателя преломления среды упорядоченных УНТ оказывают большое влияние на плотность тока в ней, позволяя контролировать максимальное

значение, размер и форму распределения плотности тока.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема FZUU-2023-0001).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jarutis V., Matijošius A., Trapani P.D. // Opt. Lett. 2009. V. 34. P. 2129.
2. Matijošius A., Jarutis V., Piskarskas A. // Opt. Express. 2010. V. 18. P. 8767.
3. Елецкий А.В. // УФН. 1997. Т. 167. № 9. С. 945; Eletsii A.V. // Phys. Usp. 1997. V. 40. No. 9. P. 899.

4. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C. Science of fullerenes and carbon nanotubes. San Diego: Academic Press, 1996. 965 p.
5. Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI в. М.: Техносфера. 2003. 336 с.
6. Tu Y., Huang Z.P., Wang D.Z. *et al.* // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 80. No. 21. P. 4018.
7. Teo K.B.K., Chhowalla M., Amaratunga G.A.J. *et al.* // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 79. No. 10. P. 1534.
8. Belonenko M.B., Dvuzhilov I.S., Nevzorova Y.V. *et al.* // J. Nano. Electron. Phys. 2016. V. 8. No. 3. Art. No. 03042.
9. Белоненко М.Б., Двужиллов И.С., Невзорова Ю.В. // Опт. и спектроск. 2016. Т. 121. № 5. С. 789; Belonenko M.B., Dvuzhilov I.S., Nevzorova Y.V. // Opt. Spectrosc. 2016. V. 121. No. 5. P. 739.
10. Двужилова Ю.В., Белоненко А.М., Двужиллов И.С., Белоненко М.Б. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 12. С. 1743; Dvuzhilova Y.V., Belonenko A.M., Dvuzhilov I.S., Belonenko M.B. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 12. P. 1483.
11. Двужилова Ю.В., Двужиллов И.С., Челнынцева И.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 6. С. 797; Dvuzhilova Y.V., Dvuzhilov I.S., Chelnyntseva I.A. *et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 6. P. 669.
12. Поляновский В.М. // Физ. и техн. полупровод. 1980. Т. 14. № 6. С. 1215.
13. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Физическая кинетика. М.: Физматлит. 1979. С. 275.
14. Волощенко Ю.И., Рыжов Ю.Н., Сотин В.Е. // ЖТФ. 1981. Т. 51. С. 902.

Current density in a nonlinear medium of carbon nanotubes under the action of diffraction free laser pulses

Yu. V. Dvuzhilova^a, I. S. Dvuzhilov^a, *, N. N. Konobeeva^a, M. B. Belonenko^a

^aVolgograd State University, Volgograd, 400062 Russia

*e-mail: dvuzhilov.ilya@volsu.ru

Based on the spatial distribution of the electric field strength of diffraction-free extremely short Bessel and Airy–Bessel optical pulses, patterns of the temporal evolution of the current density in a nonlinear array of semiconductor carbon nanotubes with a spatial modulation of the refractive index are constructed. The dependences of the maximum value of the current density on the modulation parameters of the refractive index of the medium are established.

УДК 535.3:538.9

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ОБРАЗОВАНИЕ УДАРНЫХ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ВОЛН

© 2023 г. С. В. Белибихин¹, Н. Н. Конобеева¹, *, М. Б. Белоненко¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Волгоградский государственный университет”, Волгоград, Россия

*E-mail: yana_nn@volsu.ru

Поступила в редакцию 24.07.2023 г.

После доработки 14.08.2023 г.

Принята к публикации 28.08.2023 г.

На основании укороченных уравнений Максвелла для нелинейной среды, содержащей углеродные нанотрубки полупроводникового типа, изучено образование ударных волн. Рассматривается классическая нелинейная среда с кубической нелинейностью и дисперсией. Установлено, что введение углеродных нанотрубок стабилизирует ультракороткий оптический импульс и препятствует образованию ударных волн. Вместе с тем импульс остается локализованным.

DOI: 10.31857/S0367676523703039, EDN: QKLSHQ

ВВЕДЕНИЕ

Под ударными электромагнитными волнами понимают волны, у которых групповая скорость зависит от интенсивности [1]. В этом случае происходит изменение формы импульса, которое сводится к большей крутизне его переднего или заднего фронта, что определяется знаком нелинейности. Образование таких волн достаточно широко освещено в литературе, см. например, [2–5]. Отметим также важные практические применения таких волн. Так при входе электромагнитного импульса в усиливающую среду (создающую, например, при помощи инверсии заселенности) важно, чтобы перед передним фронтом импульса не было дополнительных локальных максимумов, которые снимут инверсию и ослабят усиление максимума импульса. Избавиться от таких локальных максимумов помогают ударные волны на переднем фронте импульса, что не требует применения дополнительных обрезавших устройств. Это позволяет реализовать совместное усиление и временное сжатие мощных электромагнитных импульсов в активной среде. Таким образом, упомянутые выше волны находят значительное практическое применение. Важно отметить, что ранее образование ударных электромагнитных волн рассматривалось подробно в средах с нелинейностью Керра и не затрагивало нелинейности другого типа [6, 7].

Вместе с тем достаточно полно было проведено исследование распространения ультракоротких импульсов (или пучков света при другом выборе бегущей координаты) в среде углеродных

нанотрубок (УНТ). Динамика таких структур была рассмотрена в [8–10]. В этих же работах приведен подробный вывод укороченных уравнений. Несмотря на то, что нелинейность в среде углеродных нанотрубок отличается от классической, в ней возможно образование солитонов. Такие солитоны оказались устойчивыми как при допировании углеродных нанотрубок примесями, так и при воздействии на них внешних полей [11–13]. Естественным образом возникает вопрос, как скажется введение УНТ в нелинейную среду на образовании ударных электромагнитных волн. Кроме того, возникает вопрос и об устойчивости аналогов солитонных решений. Решению этих задач и посвящена настоящая работа.

ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Запишем уравнение для электромагнитного поля в нелинейной среде с зигзагообразными углеродными нанотрубками. Будем рассматривать одномерные ультракороткие электромагнитные импульсы, которые распространяются перпендикулярно оси нанотрубок (оси Oz). При этом вектор электрического поля параллелен оси Oy , и, следовательно, $\vec{E} = (0, E(z, t), 0)$.

Волновое уравнение на векторный потенциал электрического поля импульса при учете, что $\vec{E} = -c^{-1} \partial \vec{A} / \partial t$, имеет следующий вид:

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial z^2} + 4\pi \vec{j}(\vec{A}) - \frac{4\pi}{c} \frac{\partial \vec{P}}{\partial t}, \quad (1)$$

где c — скорость света, $\vec{j} = (0, j(z, t), 0)$ — плотность электрического тока. Третье слагаемое в правой части уравнения (1) учитывает свойства среды $\vec{P} = (0, P(z, t), 0)$ — поляризация.

Выражение для поляризации можно записать в виде:

$$\vec{P} = \vec{P}_L + \vec{P}_{NL}, \quad (2)$$

где $\vec{P}_L$ — линейная часть поляризации, а $\vec{P}_{NL}$ — керровская нелинейная часть.

Плотность электрического тока может быть определена согласно формуле [14]:

$$j = 2e \sum_{s=1}^m \int_{\text{BZ}} v_s(p) f(p, s) dp, \quad (3)$$

где e — электрический заряд, p — компонента квазиимпульса электрона вдоль оси нанотрубок, $v_s(p) = \partial \varepsilon_s(p) / \partial p$ — скорость электронов, $f(p, s)$ — функция Ферми, $\varepsilon_s(p)$ — закон дисперсии электронов УНТ типа $(m, 0)$ [15]:

$$\varepsilon_s(p) = \pm \gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos(ap) \cos\left(\frac{\pi s}{m}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{\pi s}{m}\right)}, \quad (4)$$

где $s = 1, \dots, m$, $\gamma_0 \approx 2.7$ эВ, $a = 3b/2\hbar$, $b = 0.142 \cdot 10^{-7}$ см.

В этом случае получаем уравнение на ненулевую компоненту векторного потенциала:

$$\frac{\partial^2 A}{\partial z^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 A}{\partial t^2} + \frac{4\pi a e n_0 \gamma_0}{c} \sum_{q=1}^{\infty} b_q \sin\left(\frac{q a e A}{c}\right) - \frac{4\pi}{c} \frac{\partial P}{\partial t} = 0, \quad (5)$$

n_0 — концентрация электронов,

$$b_q = \sum_s a_{sq} \int_{\text{1BZ}} dp \cos(pq) \frac{\exp(-\varepsilon_s(p)/k_B T)}{1 + \exp(-\varepsilon_s(p)/k_B T)}, \quad (6)$$

k_B — постоянная Больцмана, T — температура, 1BZ обозначает первую зону Бриллюэна, a_{sq} — коэффициенты в разложении $\varepsilon_s(p)$ в ряд Фурье:

$$\varepsilon_s(p) = \frac{1}{2\pi} \sum_{s=1}^m \sum_{q=1}^{\infty} a_{sq} \cos(pq), \quad (7)$$

$$a_{sq} = \int_{\text{1BZ}} dp \cos(pq) \varepsilon_s(p). \quad (8)$$

Отметим, что коэффициенты b_q быстро уменьшаются с ростом q , что позволяет нам оставить в рассмотрении только первые несколько слагаемых [8].

Учитывая принятые выше ограничения, приведем уравнение (5) к эффективному виду. Поле импульса в среде будем считать квазимонохроматическим и опишем в рамках приближения мед-

ленно меняющихся амплитуд и фаз [17, 18] с помощью замены векторного потенциала $A(z, t)$ в виде:

$$A(z, t) = \text{Re}\{B(z, t) \exp(i(kz - \omega t))\}. \quad (9)$$

Медленное изменение величины во времени подразумевает, что характерное время t_{slow} , за которое происходит существенное изменение данной величины, много больше временного периода изменения поля падающей электромагнитной волны, т.е. $t_{\text{slow}} \gg 2\pi/\omega$. Частота излучения $\omega \approx 10^{15} \text{ с}^{-1}$, $t_{\text{slow}} \approx 5 \cdot 10^{-13} \text{ с}$, что соответствует данному условию. Медленное изменение величины в пространстве означает, что характерные расстояния z_{slow} , на которых имеют место значительные относительные изменения данной величины, существенно превосходят пространственный период (длину волны) падающего излучения, т.е. $z_{\text{slow}} \gg 2\pi/k$ ($2 \cdot 10^{-5} \text{ м} \gg 10^{-6} \text{ м}$).

Задав пространственно-временную зависимость поля волны в форме (9), применяя условия приближения медленно меняющихся амплитуд и фаз, а также производя усреднение по периоду $2\pi/\omega$ падающей волны, преобразуем уравнение (5) к следующему виду:

$$i \frac{\partial B}{\partial \zeta} + \frac{D}{2} \frac{\partial^2 B}{\partial \tau^2} - R |B|^2 B + i\mu \frac{\partial(|B|^2 B)}{\partial \tau} - \frac{\omega_0^2}{c^2} B \sum_{q=1}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} b_q \frac{(-1)^l q^{2l+1} |B|^{2l}}{l!(l+1)! 2^{2l}} = 0 \quad (10)$$

здесь $\omega_0 = 2ea\sqrt{\pi n_0 \gamma_0}$ — характеристическая частота, $\zeta = z\omega_0/c$, $\tau = \omega_0 t$ — время в сопутствующей системе координат, $B = eaA/c$, D — дисперсия групповых скоростей, R — коэффициент нелинейности, μ — параметр самообострения [19].

Более подробный вывод приведен в [20]. Данное уравнение решалось численно при помощи разностной схемы Дюфорта—Франкеля [21].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Уравнение (10) решалось со следующими начальными условиями:

$$B(\tau, 0) = Q \exp\left(-\frac{(\tau - \tau_0)^2}{l_\tau^2}\right), \quad (11)$$

$$\frac{\partial}{\partial \zeta} B(\tau, 0) = \frac{2Q\mu(\tau - \tau_0)}{l_\tau^2} \exp\left(-\frac{(\tau - \tau_0)^2}{l_\tau^2}\right),$$

где Q — амплитуда волны на входе в среду с УНТ, l_τ определяет ее ширину, τ_0 — координата максимальной интенсивности поля пучка, μ — начальная скорость импульса.

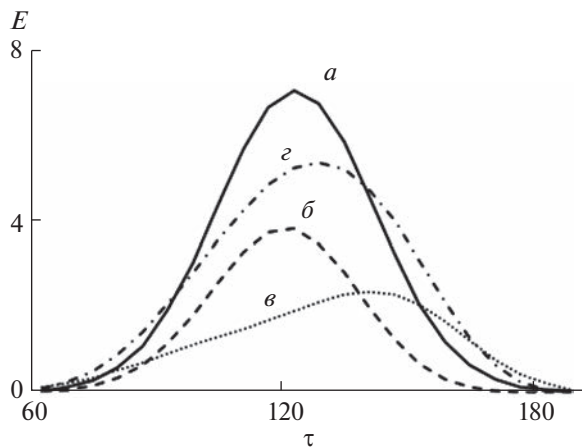


Рис. 1. Зависимость напряженности электрического поля импульса от координаты τ в различных точках пространства $z = 0$ (а); 4 (б); 8 (е); 10 (з). Единица по E соответствует 10^7 В/м.

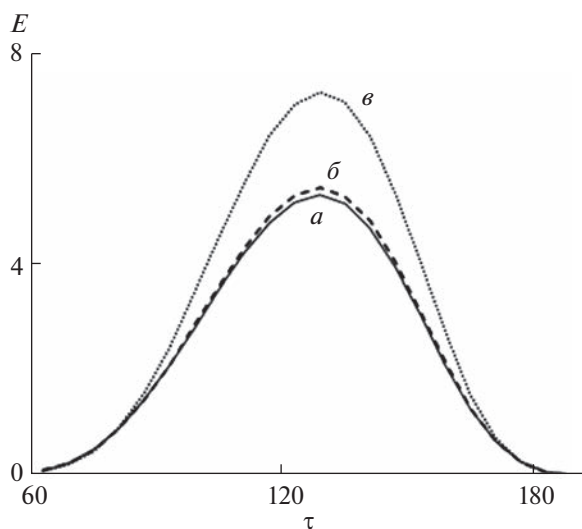


Рис. 2. Зависимость напряженности электрического поля импульса от координаты τ для разных значений параметра $\mu = (z = 10, D = 0.01, R = 0.01)$ 0.001 (а); 0.01 (б); 0.1 (е). Единица по E соответствует 10^7 В/м, единица по $D - 5 \cdot 10^{-23}$ с²/м, единица по $R - 3$ Вт⁻¹ · м⁻¹, единица по $\mu - 10^{-12}$ Вт⁻¹ · м⁻¹ с.

Эволюция импульса представлена на рис. 1. Видно, что импульс с течением времени испытывает не только затухание, но и укручение фронта. Затем процессы нелинейности усиливаются и наступает баланс с дисперсией, что приводит к стабилизации импульса (рис. 1з).

Зависимость электрического поля импульса от коэффициента μ показана на рис. 2. Влияние параметра самообострения проявляется в измене-

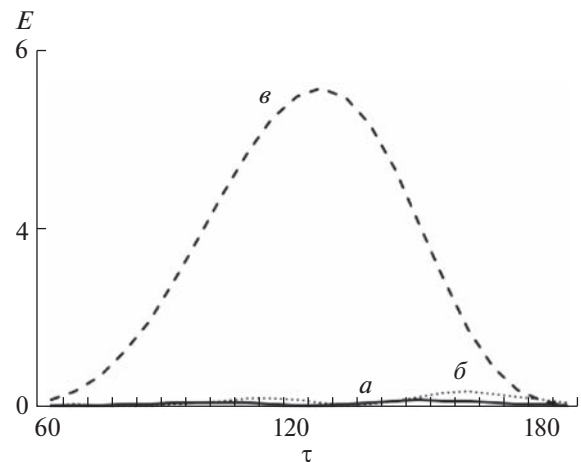


Рис. 3. Зависимость напряженности электрического поля импульса от координаты τ для разных значений параметра $D = (z = 10, \mu = 0.1, R = 0.01)$ 0.001 (а); 0.01 (б); 0.005 (е). Единица по E соответствует 10^7 В/м, единица по $D - 5 \cdot 10^{-23}$ с²/м, единица по $R - 3$ Вт⁻¹ · м⁻¹, единица по $\mu - 10^{-12}$ Вт⁻¹ · м⁻¹ с.

нии амплитуды импульса, но при этом не меняется крутизна импульса. Данный параметр отвечает за образование ударных волн, которые при наличии в среде УНТ не наблюдаются.

Зависимость поля импульса от дисперсии групповых скоростей D показана на рис. 3. Приведенные графики показывают, что с ростом дисперсии групповых скоростей D наблюдается не только увеличение амплитуды импульса, но и уменьшение крутизны его переднего фронта. Сильное влияние дисперсии групповых скоростей прежде всего объясняется изменением баланса между дисперсией и нелинейностью, что и ведет к изменению формы и амплитуды импульса.

Также нами были проведены исследования пространственно-энергетических характеристик импульса от коэффициента нелинейности R , которые показали, отсутствие такой зависимости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Построена модель распространения электромагнитных волн в среде с углеродными нанотрубками, в которой возможно образование ударных волн. Установлено, что введение углеродных нанотрубок стабилизирует ультракороткий оптический импульс и препятствует образованию ударных волн. При этом импульс сохраняет свою область локализации. Выявлено наибольшее влияние дисперсии групповых скоростей на процесс распространения импульса.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-71-00016, <https://rscf.ru/project/23-71-00016/>). Работа выпол-

нена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Островский Л.А.* // ЖТФ. 1963. Т. 33. С. 1080.
2. *Wan W., Jia S., Fleischer J.* // Nature Physics. 2007. V. 3. P. 46.
3. *Золотовский И.О., Семенцов Д.И.* // Квант. электрон. 2005. Т. 35. С. 419; *Zolotovskii I.O., Sementsov D.I.* // Quantum Electron. 2005. V. 35. No. 5. P. 419.
4. *Nuño J., Finot C., Xu G. et al.* // Commun. Phys. 2019. V. 2. Art. No. 138.
5. *Isoard M., Kamchatnov A.M., Pavloff N.* // Phys. Rev. A. 2019. V. 99. Art. No. 053819.
6. *Wan W., Jia S., Fleischer J.W.* // Nature Physics. 2007. V. 3. P. 46.
7. *Xu G., Mussot A., Kudlinski A.* // Opt. Lett. 2016. V. 41. P. 2656.
8. *Belonenko M.B., Demushkina E.V., Lebedev N.G.* // J. Russ. Laser Res. 2006. V. 27. P. 457.
9. *Zhukov A.V., Bouffanais R., Malomed B.A. et al.* // Phys. Rev. A. 2016. V. 94. Art. No. 053823.
10. *Белоненко М.Б., Конобеева Н.Н.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 6. С. 792; *Belonenko M.B., Konobeeva N.N.* Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 6. P. 665.
11. *Zhukov A.V., Bouffanais R., Konobeeva N.N. et al.* // EPL. 2014. V. 106. No. 3. Art. No. 37005.
12. *Янюшкина Н.Н., Белоненко М.Б., Лебедев Н.Г.* // Опт. и спектроск. 2010. Т. 108. № 4. С. 658; *Yanushkina N.N., Lebedev N.G., Belonenko M.B.* // Opt. Spectrosc. 2010. V. 108. No. 4. P. 618.
13. *Белоненко М.Б., Конобеева Н.Н.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 12. С. 1739; *Belonenko M.B., Konobeeva N.N.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 12. P. 1479.
14. *Елецкий А.В.* // УФН. 1997. Т. 167. № 9. С. 945; *Eletskii A.V.* // Phys. Usp. 1997. V. 40. No. 9. P. 899.
15. *Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Saito R.* // Carbon. 1995. V. 33. No. 7. P. 883.
16. *Zhukov A.V., Bouffanais R., Fedorov E.G. et al.* // J. Appl. Phys. 2013. V. 114. No. 14. Art. No. 143106.
17. *Ахмедиев Н.Н., Анкевич А.* Солитоны. Нелинейные импульсы и пучки. М.: Физматлит, 2003.
18. *Sazonov S.V.* // J. Phys. Conf. Ser. 2017. V. 859. Art. No. 012015.
19. *Золотовский И.О., Коробко Д.А., Минвалиев Р.Н. и др.* // Изв. СамНЦ РАН. 2013. Т. 15. № 4(3). С. 739.
20. *Zhukov A.V., Bouffanais R., Belonenko M.B. et al.* // Modern Phys. Lett. B. 2013. V. 27. No. 07. Art. No. 1350045.
21. *Liang Z., Yan Y., Cai G.* // Discrete Dyn. Nat. Soc. 2014. V. 2014. Art. No. 784387.

Influence of carbon nanotubes on the formation of shock electromagnetic waves

S. V. Belibikhin^a, N. N. Konobeeva^a, *, M. B. Belonenko^a

^aVolgograd State University, Volgograd, 400062 Russia

*e-mail: yana_nn@volsu.ru

Based on the shortened Maxwell equations, for a nonlinear medium containing carbon nanotube of the semiconductor type, the formation of shock waves is studied. A classical nonlinear medium with cubic nonlinearity and dispersion is considered. It has been established that the introduction of carbon nanotubes stabilizes an ultrashort optical pulse and prevents the formation of shock waves. However, the pulse remains localized.

Keywords: shock waves, carbon nanotubes, nonlinear medium

УДК 535.3:538.9

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ ЛАЗЕРНЫХ ПУЧКОВ В МАССИВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО ПОДХОДА

© 2023 г. Н. Н. Конобеева¹ *, Р. Р. Трофимов¹, М. Б. Белоненко¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Волгоградский государственный университет”, Волгоград, Россия

*E-mail: yana_nn@volsu.ru

Поступила в редакцию 24.07.2023 г.

После доработки 14.08.2023 г.

Принята к публикации 28.08.2023 г.

Выполнено моделирование распространения квазимонохроматического лазерного пучка в среде с углеродными нанотрубками. Получены уравнения, описывающие динамику лазерных пучков в массиве углеродных нанотрубок на основе гидродинамического подхода для нелинейного уравнения Шрёдингера. Данное уравнение решено численно с использованием метода сплавленных частиц. Проанализирована эволюция пучка в зависимости от частоты электрического поля.

DOI: 10.31857/S0367676523703040, EDN: QKEFOV

ВВЕДЕНИЕ

Углеродные нанотрубки (УНТ) [1] и их композиты [2] обладают не только выдающимися механическими, электрическими и тепловыми свойствами, но и уникальными нелинейными оптическими свойствами, которые находят широкое применение в области нелинейно-оптических приложений [3], в том числе для генерации оптических импульсов малой длительности [4]. В последние годы даже выделилось направление, связанное с оптикой предельно коротких импульсов [5], одной из важных проблем которого является поиск условий для стабильного распространения электромагнитного излучения [6], а также генерации предельно коротких импульсов [7, 8]. Отметим, что есть уже и экспериментальные подтверждения успешного применения углеродных нанотрубок в этих целях, например, для генерации субнаносекундных световых импульсов [9], а также при создании волоконных лазеров [10].

С появлением все более сложных задач возникает необходимость в мощных вычислительных ресурсах и применении новых компьютерных технологий, в том числе параллельных. К таким задачам относится и моделирование динамики лазерного пучка в среде, содержащей углеродные нанотрубки.

Метод сплавленных частиц (SPH — smoothed-particle hydrodynamics) [11] является полностью лагранжевым и не использует пространственной

сетки, позволяющей аппроксимировать производные. Это вносит существенный вклад в особенности нахождения решения. Также отметим, что в сеточных методах решение уравнения Шрёдингера сопряжено с прогонками, которые показывают плохие результаты при распараллеливании [12]. Поэтому в данной работе было решено остановить свой выбор на методе SPH, хорошо зарекомендовавшем себя в различных научных областях, в том числе астрофизике [13], механике сплошной среды [14] и др.

МОДЕЛЬ И ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Рассмотрим распространение лазерного пучка в массиве зигзагообразных углеродных нанотрубок, помещенном в диэлектрическую среду, в перпендикулярном массиву направлении (ось OZ). Оси УНТ считаем сонаправленными и параллельными оси OX (рис. 1).

Энергетический спектр электронов в УНТ можно записать в виде [15]:

$$\varepsilon(p_x, s) = \gamma_0 \sqrt{1 + 4\cos(ap_x)\cos\left(\frac{\pi s}{m}\right) + 4\cos^2\left(\frac{\pi s}{m}\right)}, \quad (1)$$

где $s = 1, \dots, m$, нанотрубка имеет тип $(m, 0)$, p_x — проекция квазиимпульса электрона проводимости на ось УНТ, $\gamma_0 \approx 2.7$ эВ — интеграл перескока, определяющий энергию, которую необходимо сообщить электрону для перемещения между соседними узлами в решетке, $a = 3b/2\hbar$, $b = 0.142$ нм — расстояние между соседними атомами углерода.

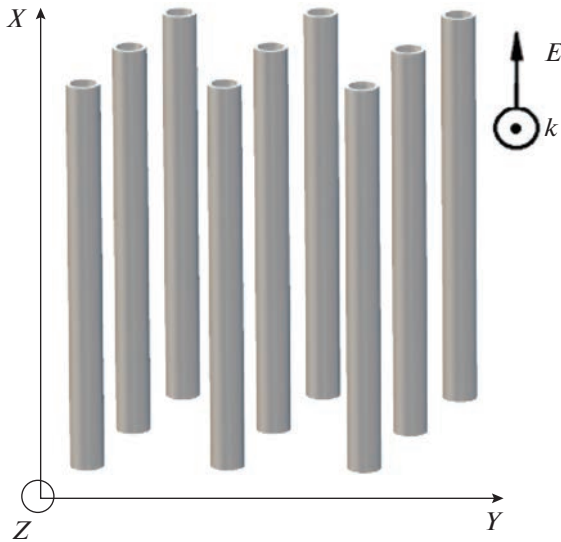


Рис. 1. Схематическое изображение геометрии задачи.

Электрическое поле лазерного пучка имеет вид: $\vec{E} = (E(y, z, t), 0, 0)$, плотность электрического тока $\vec{j} = (j(y, z, t), 0, 0)$.

Для компоненты электрического поля, направленной вдоль оси УНТ с учетом замены: $\vec{E} = -c^{-1} \partial \vec{A} / \partial t$ и разложения энергетического спектра электронов в ряд Фурье, волновое уравнение имеет вид [16]:

$$\frac{ea}{c} \left(\frac{\partial^2 A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 A}{\partial z^2} \right) - \frac{ea\epsilon}{c^3} \frac{\partial^2 A}{\partial t^2} - \omega_0^2 \sum_{q=1}^{\infty} \sum_{s=1}^m b_{s,q} \sin\left(\frac{qae}{c} A\right) = 0, \quad (2)$$

где c — скорость света в вакууме, ϵ — диэлектрическая проницаемость среды, ω_0 — характеристическая частота, e — заряд электрона,

$$b_{s,q} = -q \frac{\alpha_{s,q}}{\gamma_0} \frac{\int_{-\pi}^{\pi} \cos(qr) \exp\left(-\sum_{q=1}^{\infty} \frac{\alpha_{s,q} \cos(qr)}{k_B T}\right) dr}{\int_{-\pi}^{\pi} \exp\left(-\sum_{q=1}^{\infty} \frac{\alpha_{s,q} \cos(qr)}{k_B T}\right) dr}, \quad (3)$$

k_B — постоянная Больцмана, T — температура, $\alpha_{s,q}$ — коэффициенты в разложении закона дисперсии электронов (1) в ряд Фурье.

Введем безразмерную проекцию векторного потенциала на ось Ox следующим образом:

$$\tilde{A} = \frac{ea}{c} A = \tilde{A}_0(y, z) \cos(\omega t - kz - \varphi), \quad (4)$$

$\tilde{A}_0(y, z)$ — огибающая проекции векторного потенциала на ось Ox , $k = \omega \sqrt{\epsilon} / c$ — модуль волнового вектора, φ — начальная фаза.

Подставляем (4) в уравнение (2) и применяем приближение медленно меняющихся амплитуд и фаз [17]. При помощи формулы для функции Бесселя целого порядка и ее разложения получаем эффективное уравнение для функции $\Psi(y, z) = \tilde{A}_0(y, z) \exp(i\varphi)$, определяющей амплитуду векторного потенциала с учетом перехода к безразмерным величинам:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial \zeta^2} + 2i\kappa \frac{\partial \Psi}{\partial \tau} - \Psi \sum_{q=1}^{\infty} \sum_{s=1}^m \left(b_{s,q} \sum_{r=0}^{\infty} \frac{(-1)^r q^{2r+1} |\Psi|^{2r}}{2^{2r+1} \Gamma(r+1) \Gamma(r+2)} \right) = 0, \quad (5)$$

здесь $\Gamma(r)$ — гамма-функция, $\kappa = k c^2 / \omega_0^2$, $\zeta = y \omega_0 / c$, $\tau = z \omega_0 / c$.

Далее воспользуемся преобразованием Маделунга [18] и перепишем уравнение (5) в виде, аналогичном уравнениям гидродинамики:

$$\begin{cases} \rho_{\tau} + \frac{\partial}{\partial \zeta}(\rho u) = 0, \\ u_{\tau} + \left(u \frac{\partial}{\partial \zeta}\right) u = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \zeta}(P + P_{CNT}), \\ P = -\frac{1}{4\kappa^2} \left(\rho_{\zeta\zeta} - \frac{\rho_{\zeta}^2}{\rho} \right), \quad P_{CNT} = \end{cases} \quad (6)$$

$$= \frac{1}{2\kappa^2} \sum_{q=1}^{\infty} \sum_{s=1}^m \left(b_{s,q} \sum_{r=0}^{\infty} \frac{(-1)^r r q^{2r+1} \rho^{r+1}}{2^{2r+1} (r+1) \Gamma(r+1) \Gamma(r+2)} \right)$$

здесь $\rho = |\Psi|^2$, $u = \kappa^{-1} \partial \varphi / \partial \zeta$, P_{CNT} — слагаемое, определяемое нелинейностью, связанной с УНТ, P — аналог квантового давления. Поскольку уравнение (5) имеет вид аналогичный нелинейному уравнению Шрёдингера, которое описывает волновую функцию квантово-механической системы, поэтому и давление в подходе Маделунга принято называть квантовым. Стоит отметить, что член квантового давления также можно записать в терминах квантового потенциала Бома [19], который управляет движением квантовых частиц. Но для используемого в данной работе метода такая формулировка неудобна.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Мы будем исследовать интенсивность лазерного пучка, пропорциональную величине ρ .

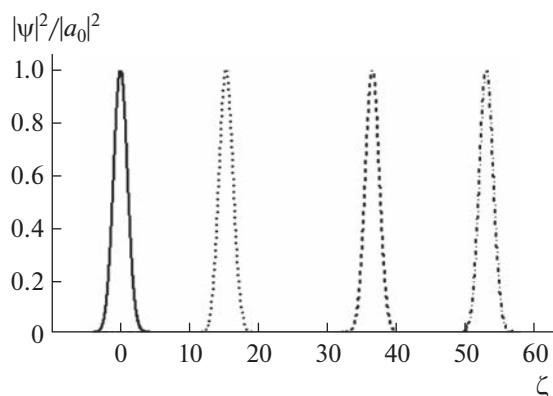


Рис. 2. Распределение интенсивности лазерного пучка в различные моменты времени: сплошная линия соответствует $\tau = 0$, точечная линия — $\tau = 15$, пунктирная линия — $\tau = 35$, штрихпунктирная линия — $\tau = 50$. Единица по оси ζ соответствует $3 \cdot 10^{-6}$ м.

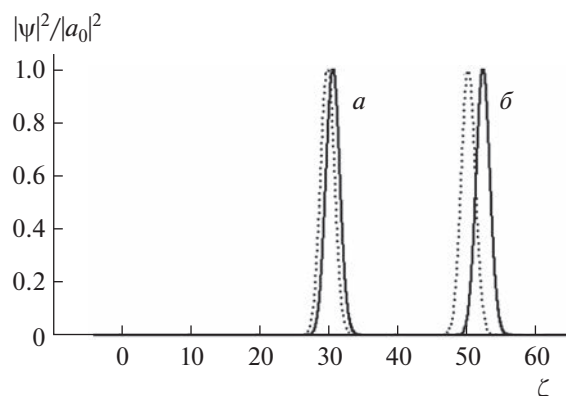


Рис. 3. Распределение интенсивности лазерного пучка для разных значений частоты поля: сплошная линия соответствует $\omega = 4 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$; точечная линия — $\omega = 8 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$; $\tau = 30$ (a), 50 (б). Единица по оси ζ соответствует $3 \cdot 10^{-6}$ м.

Уравнение (6) решалось численно методом SPH с ядром в виде, предложенным Монаганом [20, 21]:

$$W(x, h) = \frac{2}{3h} \begin{cases} 1 - 1.5 \frac{x^2}{h^2} + 0.75 \frac{x^3}{h^3}, & 0 \leq x < 1, \\ 0.25 \left(2 - \frac{x}{h}\right)^3, & 1 \leq x < 2, \\ 0, & x \geq 2. \end{cases} \quad (7)$$

Любая физическая величина $B(x)$ в методе SPH в одномерном случае будет задаваться в виде:

$$B(x) = \sum_j \frac{m_j}{\rho_j} A(x_j) W(x - x_j, h), \quad (8)$$

здесь m_j — масса j -ой частицы, которая определяется согласно формуле:

$$m_j = a_0^2 d_0 \exp\left(-\frac{2x_j^2}{l_\zeta^2}\right), \quad (9)$$

что соответствует начальному условию: $\psi(\zeta, 0) = a_0 \exp(-\zeta^2/l_\zeta^2)$, a_0 — начальная амплитуда электрического поля пучка, l_ζ — начальная полуширина пучка.

Отметим, что первое уравнение системы (6) — это закон сохранения массы, которому удовлетворяет наша дискретизация. Таким образом, необходимо решить второе уравнение системы, которое описывает движение частиц и позволяет определить ускорение каждой частицы.

Типичное распределение интенсивности лазерного пучка ($|\psi|^2/|a_0|^2$) при его распространении по образцу представлено на рис. 2. Полученные зависимости позволяют говорить о стабильном распространении электромагнитного пучка, ко-

торый проходит расстояние больше дифракционной длины.

Также нами исследовано влияние частоты электрического поля импульса на динамику пучка в нелинейной среде с УНТ. Зависимость формы лазерного пучка от координаты для разных значений величины ω показана на рис. 3.

Видно, что увеличение частоты электрического поля импульса приводит к замедлению распространения лазерного пучка в среде с углеродными нанотрубками. Ширина пучка при этом остается неизменной. Общие выводы из результатов моделирования для лазерных пучков методом SPH совпадают с полученными ранее результатами на основе решения обобщенного уравнения Шредингера при помощи неявной численной схемы [22]. Также отметим, что метод SPH устойчив и не приводит к расходимостям.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в рамках гидродинамического подхода выведено эффективное уравнение, описывающее распространение монохроматического лазерного пучка в среде с углеродными нанотрубками. Продемонстрирована возможность применения метода сглаженных частиц с использованием параллельных технологий для моделирования динамики монохроматического пучка в массиве нанотрубок. Установлено, что лазерный пучок стабильно распространяется в среде углеродных нанотрубок с незначительными потерями по амплитуде вследствие уширения. Увеличение частоты электрического поля импульса влияет на скорость распространения пучка, что проявляется в ее уменьшении.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-71-00016, <https://rscf.ru/project/23-71-00016/>). Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Iijima S.* // Nature. 1991. V. 354. P. 56.
2. *Vasilevsky P.N., Savelyev M.S., Tolbin A.Yu. et al.* // Photonics. 2023. V. 10(5). P. 537.
3. *Yamashita S.* // APL Photonics. 2019. V. 4. Art. No. 034301.
4. *Wang J., Chen Y., Blau W.J.* // J. Mater. Chem. 2009. V. 19. P. 7425.
5. *Kärtner F.X.* Few-cycle laser pulse generation and its applications. Berlin: Springer, 2004.
6. *Konobeeva N.N., Fedorov E.G., Rosanov N.N. et al.* // J. Appl. Phys. 2019. V. 126. Art. No. 203103.
7. *Архипов Р.М., Архипов М.В., Пахомов А.В. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 2021. Т. 113. № 4. С. 237; *Arhipov R.M., Arhipov M.V., Pahomov A.V. et al.* // JETP Lett. 2021. V. 113. No. 4. P. 242.
8. *Шахмуратов Р.Н.* // Письма в ЖЭТФ. 2023. Т. 117. № 3. С. 193; *Shakhmuratov R.N.* // JETP Lett. 2023. V. 117. No. 3. P. 189.
9. *Pyatkov F., Khasminskaya S., Kovalyuk V. et al.* // Beilstein J. Nanotechnol. 2017. V. 8. P. 38.
10. *Zhan J., Qin J., Tan S. et al.* // Modern Instrum. 2018. V. 7. P. 24.
11. *Gingold R.A., Monaghan J.J.* // Month. Notes. Royal. Astron. Soc. 1977. V. 181. P. 375.
12. *Вшивков В.А., Тарнавский Г.А., Неупокоев Е.В.* // Автометрия. 2002. Т. 38(4). С. 74.
13. *Cabezón R.M., García-Senz D., Figueira J.* // Astronom. Astrophys. 2017. V. 606. Art. No. A78.
14. *Shutov A., Klyuchantsev V.* // J. Phys. Conf. Ser. 2019. V. 1268. Art. No. 012077.
15. *Елецкий А.В.* // УФН. 1997. Т. 167. С. 945; *Eletskii A.V.* // Phys. Usp. 1997. V. 40. No. 9. P. 899.
16. *Энштейн Э.М.* // ФТТ. 1977. Т. 19. С. 3456.
17. *Ахмедиев Н.Н., Анкевич А.* Солитоны. Нелинейные импульсы и пучки. М.: Физматлит, 2003.
18. *Mocz P., Succi S.* // Phys. Rev. E. 2015. V. 91. Art. No. 053304.
19. *Bohm D.* // Phys. Rev. 1952. V. 85. No. 2. P. 166.
20. *Потапов И.И., Решетникова О.В.* // Комп. иссл. и модел. 2021 Т. 13. № 5. С. 979.
21. *Monaghan J.J., Lattanzio J.C.* // Astron. Astrophys. 1985. V. 149. No. 1. P. 135.
22. *Zhukov A.V., Bouffanais R., Belonenko M.B. et al.* // Mod. Phys. Lett. B. 2013. V. 27. No. 7. Art. No. 1350045.

Simulation of the dynamics of laser beams in an array of carbon nanotubes using the hydrodynamic approach

N. N. Konobeeva^a, *, R. R. Trofimov^a, M. B. Belonenko^a

^aVolgograd State University, Volgograd, 400062 Russia

*e-mail: yana_nn@volsu.ru

We simulated the propagation of a quasi-monochromatic laser beam in a medium with carbon nanotubes. Equations describing the dynamics of laser beams in an array of carbon nanotubes are obtained based on the hydrodynamic approach for the nonlinear Schrödinger equation. This equation is solved numerically using the smoothed particle method. The evolution of the beam is analyzed depending on the frequency of the electric field.

Keywords: laser beam, carbon nanotubes, hydrodynamic approach

УДК 538.9

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ПРИМЕСНЫХ ДИМЕРОВ $[\text{Cu}^{3+}-\text{Cu}^{2+}](\text{C}_{2v})$ В ИОННОМ КРИСТАЛЛЕ $\text{BaF}_2:\text{Cu}$

© 2023 г. Р. Б. Зарипов^{1, *}, В. А. Уланов^{1, 2}, Р. И. Калимуллин²

¹Казанский физико-технический институт имени Е.К. Завойского – обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного учреждения науки “Федеральный исследовательский центр
“Казанский научный центр Российской академии наук”, Казань, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Казанский государственный энергетический университет”, Казань, Россия

*E-mail: rb.zaripov@knc.ru

Поступила в редакцию 24.07.2023 г.

После доработки 14.08.2023 г.

Принята к публикации 28.08.2023 г.

В синтезированных кристаллах BaF_2 с примесными ионами меди образуются димеры $[\text{Cu}^{3+}-\text{Cu}^{2+}](\text{C}_{2v})$ с антиферромагнитной связью между спинами ионов меди. Изучение молекулярной структуры синтезированных димеров выполнено методом электронного парамагнитного резонанса на частотах 9.3 и 34.2 ГГц в диапазоне температур от 5 до 150 К. Показано, что ионы $^{63}\text{Cu}^{3+}$ и $^{63}\text{Cu}^{2+}$ заместили соседние катионы Ba^{2+} в решетке, образовав димер, с осью связи параллельной одной из кристаллографических осей $\langle 110 \rangle$. Установлено, что между ионами меди в синтезированном димере действует обменное взаимодействие антиферромагнитного типа и что его основным спиновым состоянием является дублет со спином $S = 1/2$. Определены параметры электронного зеемановского взаимодействия, часть параметров сверхтонкого и квадрупольного взаимодействия ионов $^{63}\text{Cu}^{3+}$ и $^{63}\text{Cu}^{2+}$, а также часть параметров лигандного сверхтонкого взаимодействия с двумя эквивалентными ионами F^- .

DOI: 10.31857/S0367676523703052, EDN: QKCQAV

ВВЕДЕНИЕ

Кристалл фтористого бария (BaF_2) относится к группе флюорита. В решетке кристаллов этой группы каждый катион (Ba^{2+}) окружен восемью анионами (F^-), расположенными на вершинах правильного куба. В свою очередь, координационными многогранниками анионов являются правильные тетраэдры. При легировании кристаллов группы флюорита ионы примесного металла внедряются в катионные позиции и оказываются в кубическом кристаллическом поле. В таком поле основные орбитальные состояния большинства ионов переходных металлов оказываются вырожденными, вследствие чего в образовавшемся кубическом комплексе d -иона обычно реализуется эффект Яна–Теллера [1], статическим проявлением которого является деформация координационного куба примесного иона.

Известно (см., например, [2]), что вид ян-теллеровских искажений координационных кубов примесных ян-теллеровских d^9 -ионов в кристаллах группы флюорита зависит от величины $\eta =$

$$= \frac{4(r_{\text{imp}} + r_{\text{an}})}{\sqrt{3}a_0},$$
 где a_0 определяет размер координационного куба, а r_{imp} и r_{an} – ионный радиус примесного d^9 -иона и решеточного аниона F^- . При $\eta = 0.83$ высока вероятность образования в кристалле парамагнитного комплекса типа $([\text{MeF}_2 \text{F}_6]^{6-}, D_{3d})$, характеризующегося тригональной симметрией молекулярной структуры. При $0.79 < \eta < 0.83$ образуются орторомбические комплексы типа $([\text{MeF}_4 \text{F}_4]^{6-}, D_{2h})$, а при $\eta < 0.79$ – комплексы нецентрального примесного d^9 -иона, $([\text{MeF}_4 \text{F}_4]^{6-}, C_{4v})$. В частности, легирование кристалла BaF_2 медью привело к замещению катиона Ba^{2+} ионом $\text{Cu}^{2+}(3d^9, {}^2D, S = 1/2)$ и образованию парамагнитного комплекса $[\text{CuF}_4\text{F}_4](\text{C}_{4v})$ со значительным электрическим дипольным моментом [3]. Оказалось, что наличие дипольного момента связано со смещением иона Cu^{2+} из позиции замещенного им катиона Ba^{2+} параллельно кристаллографической оси $\langle 001 \rangle$ примерно на расстояние $\delta \approx 0.1$ нм. Естественно, что при этом лиганды примесного иона сместились в новые равновесные положения.

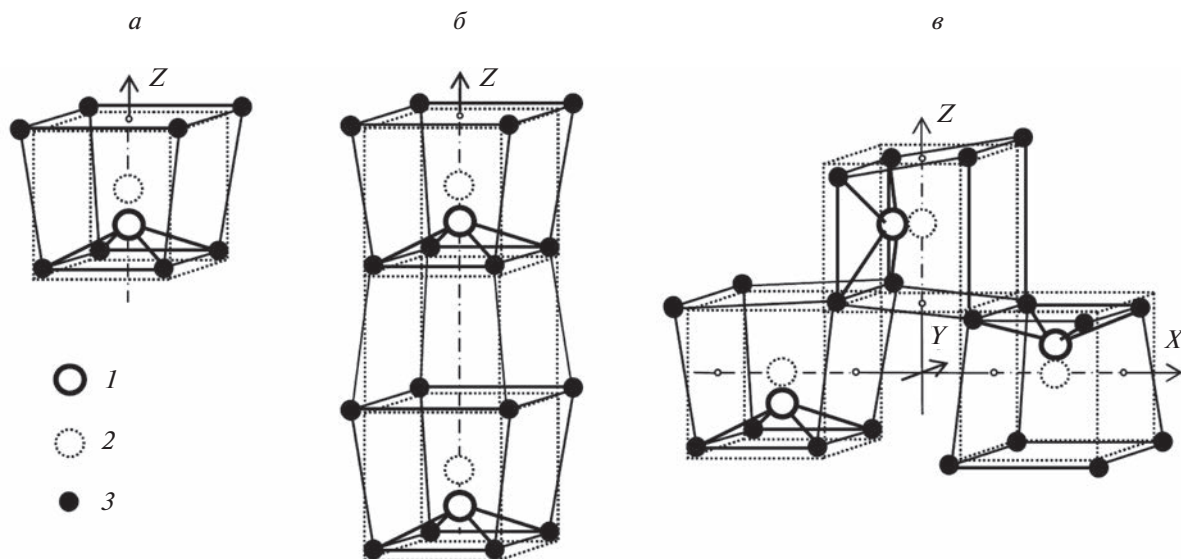


Рис. 1. Модели молекулярных структур примесных мономеров (а), димеров (б) и тримеров (в) меди в кристалле $\text{BaF}_2:\text{Cu}$.

В работах [2–4] было выяснено, что в кристалле BaF_2 при достаточно высоких температурах коэффициенты диффузии примесных ионов оказываются высокими и еще в твердой фазе кристалла эти ионы могут приближаться друг к другу. В такой ситуации между ними может возникнуть взаимодействие через поле ян-теллеровских деформаций. В тех случаях, когда такое взаимодействие характеризуется отрицательной энергией, примесные комплексы могут вступать друг с другом в реакции с образованием сложных стабильных многоядерных структур. Наиболее удачными оказались эксперименты с легированием кристаллов фтористого бария примесными ионами меди. Было обнаружено, что кроме парамагнитных комплексов одиночных примесных ионов Cu^{2+} (мономеров), в кристаллах возникают также парамагнитные комплексы, образованные связанными обменными взаимодействиями двумя и тремя ионами Cu^{2+} (димеры и тримеры меди). Модели молекулярных структур этих комплексов представлены на рис. 1.

На рис. 1 окружности, обозначенные цифрой 1, определяют положения примесных ионов Cu^{2+} , замещивших катион решетки Ba^{2+} . Положения этих катионов до замещения показаны пунктирными окружностями (обозначены цифрой 2), а их координационные кубы до момента замещения нарисованы пунктирными линиями. Смещение иона Cu^{2+} из позиции замещенного им катиона Ba^{2+} является следствием эффекта Яна–Теллера. В результате такого перемещения иона Cu^{2+} в нецентральное положение, ближайшие к нему восемь ионов F^- релаксируют в новые равновесные

положения (показаны черными кружками, обозначенными цифрой 3). Химические связи каждого из ионов Cu^{2+} с ближайшими к ним четырьмя ионами фтора, проявившиеся в лигандной сверхтонкой структуре спектров ЭПР, утрированно показаны отрезками прямых линий. На рис. 1 видно, что фрагментами образовавшихся димеров и тримеров являются мономеры меди, $[\text{CuF}_4\text{F}_4]^{6-}(\text{C}_{4v})$, которые также присутствуют в исследуемых кристаллах $\text{BaF}_2:\text{Cu}$.

Установлено, что, в зависимости от концентрации примеси и условий синтеза, относительная концентрация димеров или тримеров меди в легированном кристалле может превышать концентрацию мономеров двухвалентной меди [2–4]. Эти факты свидетельствуют о том, что синтез рассматриваемых многоядерных примесных кластеров происходит в твердой фазе и их стабильность определяется наличием эффективного взаимодействия между примесными комплексами $[\text{CuF}_4\text{F}_4]^{6-}(\text{C}_{4v})$ даже при высоких температурах. Таким образом, являясь суперионным проводником [5], кристалл фтористого бария может быть использован в качестве среды для твердофазного синтеза многоядерных парамагнитных кластеров ян-теллеровских ионов, обладающих сложной системой электронно-ядерных уровней энергии.

Целями настоящей работы являлись проверка возможностей синтеза в кристалле BaF_2 кластеров меди с иной молекулярной структурой и последующее изучение их молекулярной структуры и магнитных свойств. Вследствие того, что ядра ионов фтора в кристалле BaF_2 обладают достаточно большим ядерным магнитным моментом, в

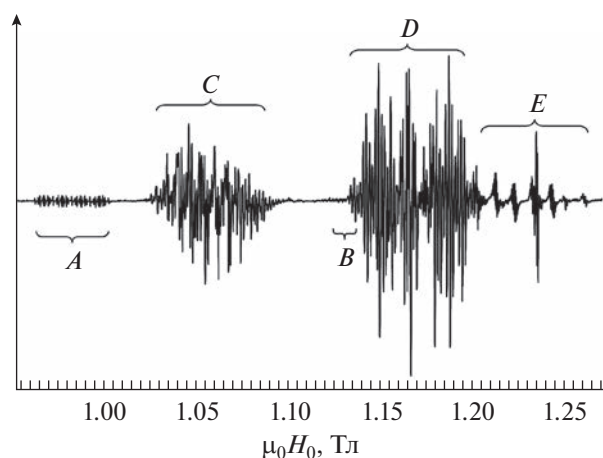


Рис. 2. Спектр ЭПР образца $\text{BaF}_2\text{:Cu}$, зарегистрированный в ориентации $\overline{H}_0 \parallel \langle 110 \rangle$ ($T = 80 \text{ K}$, $f_{mw} = 34135 \text{ МГц}$).

качестве наиболее эффективного метода изучения структур и магнитных свойств образующихся продуктов реакций между примесными парамагнитными ионами меди в объеме этого кристалла рассматривался метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Именно этот метод был выбран в качестве основного в данной работе.

ЭКСПЕРИМЕНТ

В данной работе в качестве кристалла-матрицы был использован кусок кристалла BaF_2 , выращенного методом Бриджмена в графитовом тигле из химически чистого реактива. Медь (изотоп ^{63}Cu) была введена в объем выбранного образца методом диффузии с поверхности [5]. В отличие от [3] в данном случае процесс внедрения меди в кристалл BaF_2 производился в условиях малых температурных градиентов в объеме кристалла-матрицы. Рентгенографический анализ не обнаружил в объеме полученных кристаллов $\text{BaF}_2\text{:Cu}$ включений чужеродных фаз. Исследования приготовленных образцов проводились методом ЭПР на спектрометре Elexsys E580 (Bruker). Спектрометр оснащен коммерческими резонаторами ER4118MD5-W1 (X-диапазон частот) и ER5106QTW (Q-диапазон частот), которые помещались в криостат CF935. Температура контролировалась с помощью температурного контроллера ITC 503 (Oxford). Образец приклеивался на кварцевый стрежень, который устанавливался в гониометр. В работе использовался программируемый одноосный гониометр ER218PG1 (Bruker) с разрешением 0.125° и рабочим диапазоном 360° .

На рис. 2 представлен спектр ЭПР монокристаллического образца $\text{BaF}_2\text{:}^{63}\text{Cu}$, зарегистрированный при $T = 80 \text{ K}$, на частоте 34135 МГц в ори-

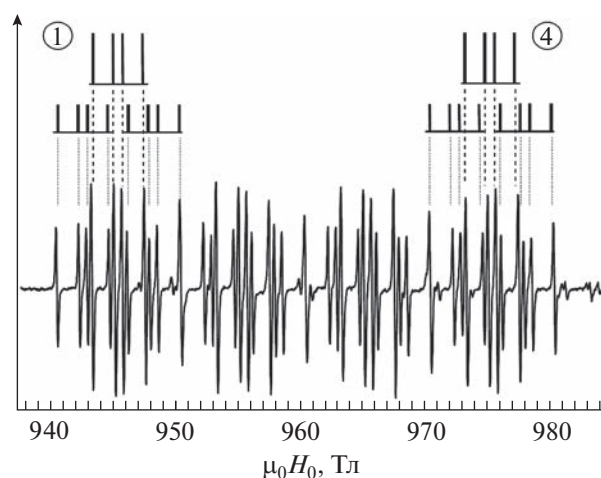


Рис. 3. Спектр ЭПР новых двухядерных комплексов меди в кристалле $\text{BaF}_2\text{:Cu}$, зарегистрированный в ориентации $\overline{H}_0 \parallel \langle 110 \rangle$ ($T = 80 \text{ K}$, $f_{mw} = 34135 \text{ МГц}$).

ентации $\overline{H}_0 \parallel \langle 110 \rangle$. На зарегистрированном спектре видны, как минимум, пять групп линий (A–E), из которых группа C соответствует наложенным друг на друга линиям спектров ЭПР мономеров и димеров меди, ориентированных своими тетрагональными осями параллельно внешнему магнитному полю H_0 . Их свойства описаны в работе [3]. Группа D соответствует этим же примесным комплексам, но ориентированным перпендикулярно H_0 . Группа E связана с примесными центрами Mn^{2+} , которые были введены в кристалл в качестве пробных зондов. Новые комплексы примесной меди проявили себя группами линий A и B. Фрагмент спектра ЭПР, обозначенный на рис. 2 буквой A, показан отдельно на рис. 3.

Кроме линий спектра ЭПР на рис. 3 приведена диаграмма, которая указывает на наличие групп линий, связанных с двухядерным парамагнитным комплексом меди. Видно, что спектр в целом представлен четырьмя эквидистантно расположенными группами линий (1–4). Число групп линий явно указывает на присутствие в кристалле ядра меди (ядро ^{63}Cu № 1, $I_{\text{Cu}} = 3/2$). Каждая из этих групп состоит из трех подгрупп линий, одинаковых по структуре, но относительные интенсивности линий этих подгрупп соответствуют соотношению 1 : 2 : 1. Данные подгруппы состоят из четырех линий равной интенсивности, что свидетельствует о наличии в обнаруженном комплексе второго ядра меди (№ 2). Что касается соотношения интенсивностей линий подгрупп, 1 : 2 : 1, этот факт указывает на присутствие в комплексе двух эквивалентных ионов фтора (^{19}F , $I_{\text{F}} = 1/2$), с которыми два иона меди взаимодействуют по механизму лигандного сверхтонкого взаимодействия.

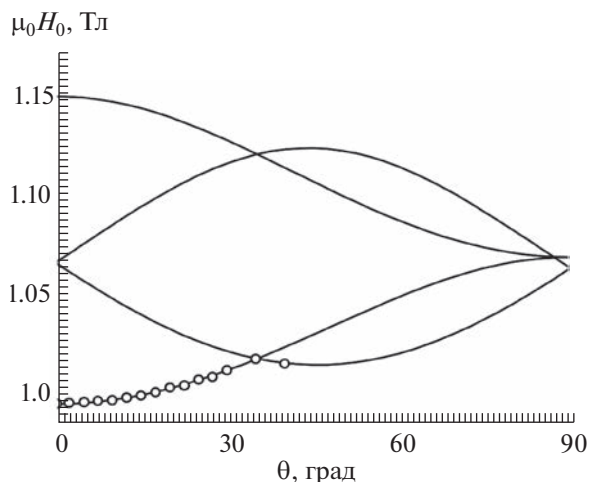


Рис. 4. Угловая зависимость положения центра группы линий *A*, построенная по данным изучения спектров ЭПР в *Q*-диапазоне ($f_{mw} = 34193$ МГц) при $T = 80$ К.

Таковую же подробную расшифровку для группы линий *B* провести не получилось, поскольку эти относительно слабые линии оказались наложенными на значительно более интенсивные линии от мономеров и димеров меди. Однако принадлежность этой группы к обнаруженным новым комплексам меди была установлена из данных изучения угловой зависимости положений линий группы *A*. Эти зависимости были получены по данным ЭПР в *X*- и *Q*-диапазонах частот. Совместный анализ этих данных позволил преодолеть проблемы, связанные с наложениями друг на друга линий ЭПР четырех различных парамагнитных центров, присутствующих в исследуемом кристалле. Угловая зависимость положения центра группы линий *A*, построенная по данным изучения спектров ЭПР в *Q*-диапазоне, представлена на рис. 4. На этом рисунке ориентации $\vec{H}_0 \parallel \langle 110 \rangle$ соответствует угол $\theta = 0^\circ$, а ориентации $\vec{H}_0 \parallel \langle 001 \rangle$ — угол $\theta = 90^\circ$. Видно, что последовательностью вращений в различных кристаллографических плоскостях центр группы линий *A* (рис. 2) можно совместить с центром группы *B* ($H_0 = 1150.4$ мТл). Угловая зависимость на рис. 4 соответствует вращению вектора $\vec{H}_0$ в кристаллографической плоскости (110) . Экспериментальные точки представлены кружочками, сплошные линии соответствуют расчету.

Исходным пунктом для расчета явился экспериментальный факт, что эффективный *g*-фактор для линий группы *A* имеет одно и то же значение как в *X*- так и в *Q*-диапазоне. Это явно говорит о том, что линии этой группы соответствуют резонансным переходам между состояниями кramerсовского дублета. Поскольку эти линии наблюдаются и при температуре 5 К, то, очевидно, этот

дублет является основным. Следует отметить, что линии ЭПР рассматриваемого комплекса уверенно наблюдаются в интервале температур 5–150 К. При этом параметры наблюдаемых сверхтонких и суперсверхтонких взаимодействий практически остаются неизменными (в пределах точности измерений).

Расчет спектральных характеристик исследуемого парамагнитного комплекса был проведен со спиновым гамильтонианом (СГ) следующего вида:

$$H_S = \beta_e (SgH_0) + \sum_{i=1}^2 [(Sa^{(i)}I^{\text{Cu}(i)}) + (I^{\text{Cu}(i)}Q^{(i)}I^{\text{Cu}(i)}) - g_n^{\text{Cu}(i)}\beta_n(I^{\text{Cu}(i)}H_0) + \sum_{j=1}^2 [(SA^{(j)}I^{\text{F}(j)}) - g_n^{\text{F}(j)}\beta_n(I^{\text{F}(j)}H_0)], \quad (1)$$

где *S* — оператор эффективного спинового момента комплекса; $I^{\text{Cu}(i)}$ — оператор спинового момента *i*-го ядра ^{63}Cu ($I^{\text{Cu}} = 3/2$); $I^{\text{F}(j)}$ — оператор спинового момента *j*-го ядра ^{19}F ($I^{\text{F}} = 1/2$); *g* — тензор электронного зеемановского взаимодействия (ЭЗВ); g_n^{Cu} — ядерный *g*-фактор меди (предполагается, что ядерное зеемановское взаимодействие (ЯЗВ) изотропно и эта величина одинакова для обоих ионов меди); g^{F} — ядерный *g*-фактор фтора; $a^{(i)}$ — тензор сверхтонкого взаимодействия (СТВ) с *i*-ым ядром меди; $Q^{(i)}$ — тензор квадрупольного взаимодействия (КВ) *i*-го ядра меди; $A^{(j)}$ — тензор лигандного сверхтонкого взаимодействия с *j*-ым ядром фтора; β_n — ядерный магнетон Бора.

СГ(1) представлен в системе координат $X \parallel \langle 110 \rangle$, $Y \parallel \langle -110 \rangle$ и $Z \parallel \langle 001 \rangle$. Учитывая орторомбическую симметрию магнитных свойств комплекса, установленную по угловой зависимости на рис. 4, указанные в СГ(1) тензора взаимодействия имеют следующий вид:

$$g = \begin{pmatrix} g_x & 0 & 0 \\ 0 & g_y & 0 \\ 0 & 0 & g_z \end{pmatrix}; \quad a^{(i)} = \begin{pmatrix} a_x^{(i)} & 0 & 0 \\ 0 & a_y^{(i)} & 0 \\ 0 & 0 & a_z^{(i)} \end{pmatrix}; \quad (2)$$

$$Q^{(i)} = \begin{pmatrix} Q_x^{(i)} & 0 & 0 \\ 0 & Q_y^{(i)} & 0 \\ 0 & 0 & Q_z^{(i)} \end{pmatrix}; \quad A^{(j)} = \begin{pmatrix} A_{xx}^{(j)} & 0 & 0 \\ 0 & A_{yy}^{(j)} & A_{yz}^{(j)} \\ 0 & A_{zy}^{(j)} & A_{zz}^{(j)} \end{pmatrix}.$$

В тензорах КВ следует учесть равенства $Q_z^{(i)} = -(Q_x^{(i)} + Q_y^{(i)})$. Для симметрий не ниже орторомбической в литературе (см., например [6, 7]) чаще используют другие параметры КВ:

$$B_2^0 = -(1/2)(Q_x + Q_y); \quad B_2^2 = (1/2)(Q_x + Q_y). \quad (3)$$

В результате расчетов были получены следующие значения параметров тензоров взаимодействия:

$$g_x = 2.4806 \pm 0.005; \quad g_y = 2.291 \pm 0.005;$$

$$g_z = 2.12 \pm 0.02; \quad a_x^{\text{Cu}(1)} = 345 \pm 2 \text{ МГц};$$

$$a_x^{\text{Cu}(2)} = 61 \pm 2 \text{ МГц}; \quad B_2^0(2) \approx 1 \text{ МГц};$$

$$B_2^0(2) \approx 3 \text{ МГц}; \quad A_{xx}^{\text{F}(1)} = A_{xx}^{\text{F}(2)} = 99 \text{ МГц}.$$

Параметры КВ ядра $^{63}\text{Cu}(1)$, $B_2^0(1)$ и $B_2^2(1)$, определить не удалось из-за наложения относительно слабых линий ЭПР исследуемого комплекса с интенсивными линиями ортогональных мономеров и димеров меди. Но эквидистантность четырех групп линий на рис. 3 говорит об осевой симметрии тензора $Q^{(1)}$, т.е. $B_2^2(1) \approx 0$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим три экспериментальных факта, которые позволяют определить валентные состояния ионов меди в исследуемых комплексах и их молекулярную структуру: 1) основному состоянию комплексов соответствует спиновый дублет с эффективным спиновым моментом $S = 1/2$; 2) магнитные свойства комплекса характеризуются орторомбической симметрией; 3) комплекс образован двумя ионами меди так, что ось симметрии оказывается параллельной одному из кристаллографических направлений (110). Эти факты позволяют говорить о том, что наиболее вероятными кандидатами являются два вида димеров — $[\text{Cu}^{2+}(3d^9) - \text{Cu}^{+}(3d^{10})]$ и $[\text{Cu}^{3+}(3d^8) - \text{Cu}^{2+}(3d^9)]$. Причем в обоих случаях ионы меди оказались в объемах соседних координационных кубов катионов Ba^{2+} , имеющих общее ребро. В случае димера $[\text{Cu}^{2+}(3d^9) - \text{Cu}^{+}(3d^{10})]$ СТВ с ядром иона Cu^{+} не может быть таким большим, чтобы его можно было обнаружить методом ЭПР. Но в случае димера $[\text{Cu}^{3+}(3d^8) - \text{Cu}^{2+}(3d^9)]$ СТВ с ядрами обоих ионов меди в принципе может оказаться наблюдаемым методом ЭПР.

Если считать, что исследуемый комплекс представляет собой димер $[\text{Cu}^{3+}(3d^8) - \text{Cu}^{2+}(3d^9)]$, то можно объяснить и другие экспериментальные факты, установленные в данной работе. Во-первых, ион Cu^{2+} в координационном кубе является ян-теллеровским и статическим проявлением эффекта Яна–Теллера может быть растяжение или сжатие этого куба вдоль оси C_2 . При этом d_{yz} — орбиталь неспаренного электрона оболочки Cu^{2+} окажется основной и обеспечит некоторую долю ковалентной связи с двумя ионами фтора, расположенными на концах общего ребра координационных многогранников ионов димера, Cu^{2+} и Cu^{3+} . Во-вторых, в кристаллическом поле коор-

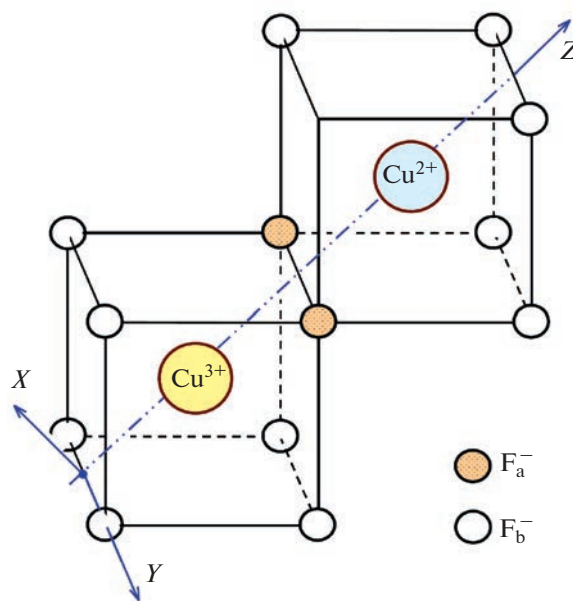


Рис. 5. Модель молекулярной структуры парамагнитного кластера, образованного в кристалле BaF_2 двумя примесными ионами Cu^{2+} и Cu^{3+} .

динационного куба из восьми ионов фтора основной 3F -терм Cu^{3+} расщепится так, что основным окажется орбитальный триплет G_4 . Следовательно, ион Cu^{3+} в позиции катиона решетки также является ян-теллеровским и способен вызвать искажение симметрии своего координационного куба. Кроме того, искажение этого куба стимулируется соседним ионом Cu^{2+} . В-третьих, в случае димера $[\text{Cu}^{3+}(3d^8) - \text{Cu}^{2+}(3d^9)]$ основное спиновое состояние с $S = 1/2$ может реализоваться при антиферромагнитном характере обменного взаимодействия между ионами Cu^{2+} и Cu^{3+} . Но, согласно правилу Гуденафа–Канамори [8, 9], такой обмен возможен только при образовании канала переноса электрона между взаимодействующими ионами. Выше было отмечено, что основная орбиталь иона Cu^{2+} , d_{yz} , удовлетворяет такому требованию. Что касается иона Cu^{3+} , то известно [1], что из орбитальных состояний его 3F -терма можно построить три линейные комбинации, соответствующие низкосимметричному набору и обладающие необходимыми свойствами симметрии для создания канала антиферромагнитного обмена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, результаты настоящего исследования демонстрируют, что возможности использования фтористого бария в качестве базового материала для получения различных твердых растворов с требуемыми химическими, механи-

ческими и оптическими характеристиками [10] могут быть расширены. В объеме монокристаллического фтористого бария нам удалось синтезировать новые стабильные двух-ядерные примесные комплексы меди без существенного ухудшения его прозрачности. Наиболее вероятной моделью молекулярной структуры исследуемого парамагнитного комплекса является модель, показанная на рис. 5. В представленной структуре два иона фтора, обозначенные как F_a^- , обеспечивают антиферромагнитную обменную связь, поскольку при перекрывании орбиталей ионов меди с орбиталями заполненной электронной p -оболочки каждого из ионов F_a^- , электронные спиновые моменты ионов меди будут стремиться принять противоположные направления (в соответствии с принципом Паули). Поскольку экспериментальные факты, полученные в данной работе, не позволяют утверждать, что развитая модель полностью соответствует действительности, исследования будут продолжены с использованием дополнительных экспериментальных методов. В частности, планируется использование спектрометров ЭПР с более высокой рабочей частотой и методом двойного электронно-ядерного резонанса.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-22-00402). ЭПР-измерения выполнены с использованием оборудования Распределенного

коллективного спектро-аналитического Центра изучения строения, состава и свойства веществ и материалов ФИЦ КазНЦ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bersuker I.B. Electronic structure and properties of transition metal compounds. Introduction to the theory. N.Y.: Wiley, 1996.
2. Ulanov V.A., Krupski M., Hoffmann S.K., Zaripov M.M. // J. Phys. Cond. Matter. 2003. V. 15. No. 3. P. 1081.
3. Hoffmann S.K., Goslar J., Lijewski S., Ulanov V.A. // J. Chem. Phys. 2007. V. 127. Art. No. 124705.
4. Уланов В.А., Зарипов М.М., Фазлижанов И.И. // ФТТ. 2005. Т. 47. № 9. С. 1596; Ulanov V.A., Zaripov M.M., Fazlizhanov I.I. // Phys. Solid. State. 2005. V. 47. No. 9. P. 1655.
5. Dorenbos P. Mechanism of ionic transport in rare earth doped alkaline earth fluorides. Druk: Krips Repro Meppel, 1988.
6. Mabbs F.E., Collison D. Electron paramagnetic resonance of d transition metal compounds. Elsevier Science Publishers, 1992.
7. Абрагам А., Блунд Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Т. 1. М.: Мир, 1972.
8. Anderson P.W. // Phys. Rev. 1950. V. 79. P. 350.
9. Anderson P.W. // Phys. Rev. 1959. V. 115. P. 2.
10. Ашуров М.Х., Нуриддинов И., Бойбобоева С.Т. // Опт. и спектроск. 2023. Т. 131. № 3. С. 341; Ashurov M.K., Nuriddinov I., Boiboboeva S.T. // Opt. Spectrosc. 2023. V. 131. No. 3. P. 318.

Electron paramagnetic resonance $[\text{Cu}^{3+}-\text{Cu}^{2+}](\text{C}_{2v})$ impurity dimers in $\text{BaF}_2:\text{Cu}$ ionic crystal

R. B. Zaripov^a, V. A. Ulanov^{a, b, *}, R. I. Kalimullin^b

^aZavoisky Physical-Technical Institute, Federal Research Center "Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences", Kazan, 420029 Russia

^bKazan State Power Engineering University, Kazan, 420066 Russia

*e-mail: rb.zaripov@knc.ru

Impurity dimers $[\text{Cu}^{3+}-\text{Cu}^{2+}](\text{C}_{2v})$ with an antiferromagnetic bond between copper ions have been synthesized in BaF_2 crystals. The study of the molecular structure of the synthesized dimers was carried out by the electron paramagnetic resonance at frequencies of 9.3 and 34.2 GHz in the temperature range from 5 to 150 K. It was shown that the $^{63}\text{Cu}^{3+}$ and $^{63}\text{Cu}^{2+}$ ions replaced the neighboring cations of the Ba^{2+} lattice, forming a dimer with a parallel bond axis of one of the $\langle 110 \rangle$ crystallographic axes. It has been found that the coupling between copper ions has an antiferromagnetic exchange interaction and that its repeated inverse state is a doublet, $S = 1/2$. There were determined parameters of Zeeman interaction, part of the parameters of the hyperfine and quadrupole interaction of $^{63}\text{Cu}^{3+}$ and $^{63}\text{Cu}^{2+}$ ions, as well as part of the parameters of the ligand hyperfine interaction with two equivalent F^- ions.

Keywords: EPR, barium fluoride, copper dimer $[\text{Cu}^{3+}-\text{Cu}^{2+}]$, antiferromagnetic exchange, Jahn–Teller effect

УДК 621.315.592

НЕРЕЗОНАНСНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ МОЩНОСТИ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ВОЛНЫ X-ДИАПАЗОНА В УЗКОЗОННОМ ПОЛУПРОВОДНИКЕ PbS ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 2.6–8 К В ДИАПАЗОНЕ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ 0–100 мТл

© 2023 г. В. А. Уланов^{1, 2, *}, Р. Р. Зайнуллин¹, А. М. Синицин¹, А. А. Потапов¹, В. А. Шустов²

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Казанский государственный энергетический университет”, Казань, Россия

²Казанский физико-технический институт имени Е.К. Завойского – обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного учреждения науки “Федеральный исследовательский центр
“Казанский научный центр Российской академии наук”, Казань, Россия

*E-mail: ulvlad@inbox.ru

Поступила в редакцию 24.07.2023 г.

После доработки 14.08.2023 г.

Принята к публикации 28.08.2023 г.

Изучены магнитно-зависимые эффекты нерезонансного поглощения энергии электромагнитной волны в резонаторе спектрометра ЭПР X-диапазона, связанные со сверхпроводимостью включений металлического свинца и микроскопических дефектов структуры в кристаллах узкозонных полупроводников PbS_{1-x} и $\text{PbS}_{1-x}:\text{Mn}$. Показано, что наноразмерные частицы свинца, присутствующие в поликристаллическом материале $\text{PbS}_{0.96}$ с высоким содержанием вакансий серы, при температурах 2.6–8 К проявляют себя как сверхпроводники 2-го рода и демонстрируют высокую термомагнитную стабильность. Обнаружено, что в монокристаллическом образце $\text{PbS}_{0.996}$ со значительно меньшей концентрацией вакансий серы под влиянием электрической компоненты микроволнового поля в резонаторе спектрометра ЭПР наблюдаются неперiodические всплески поглощения микроволновой мощности, связанные с лавинами вихрей Абрикосова и демонстрирующие отсутствие термомагнитной стабильности сверхпроводящих областей, связанных с дефектами кристаллической структуры образца $\text{PbS}_{0.996}$.

DOI: 10.31857/S0367676523703064, EDN: QKBOVJ

ВВЕДЕНИЕ

Полупроводник PbS (галенит) относится к группе материалов, являющихся соединениями свинца с элементами VI группы (S, Se, Te). Эти соединения являются полупроводниками с узкой запрещенной зоной ($E_g \sim 0.2\text{--}0.4$ эВ) и имеют одинаковые кристаллические структуры и почти одинаковый тип связи между атомами. Во многом аналогичны и их фазовые диаграммы, а также способы получения и легирования [1].

По внешнему виду кристаллы халькогенидов свинца непрозрачны и обладают характерным металлическим блеском. Все они отличаются большой хрупкостью и легко раскалываются по плоскостям (001). Способность к раскалыванию тем больше, чем ниже температура кристалла, и почти исчезает с повышением температуры (для PbS исчезает при температуре выше 700°C, для PbSe – выше 350°C и для PbTe – выше 300°C).

По типу связей между атомами решетки халькогениды свинца относят к полярным полупроводникам, т.е. к полупроводникам со смешанной ионно-ковалентной связью.

Халькогениды свинца (PbS, PbTe и PbSe), а также их тройные (ternary) и четверные (quaternary) соединения (PbSnSe, PbSnTe, PbSrSe, PbSnSeTe), в настоящее время широко используются в качестве материалов для изготовления термоэлектрических, электронных и оптоэлектронных приборов, работающих в средней инфракрасной области. В последние годы интерес к халькогенидам свинца вырос в связи с разнообразием свойств тонкопленочных многослойных гетероструктур, создаваемых из этих материалов различными способами [2]. Начались комплексные исследования, связанные с изучением влияния различных технологических факторов на механизмы образования, параметры структуры и физические свойства полупроводниковых структур, созданных на базе

халькогенидов свинца. В частности, исследования фазовых диаграмм системы Pb–S показали, что сульфид свинца по составу обычно не совпадает со стехиометрическим PbS, а соответствует содержанию 99.97 ат. % серы [1]. Именно из-за избытка атомов Pb, сульфид свинца, не содержащий специально введенных примесных атомов, имеет *n*-тип проводимости. Вследствие концентрационного переохлаждения при их выращивании обычными методами из расплава, эти полупроводники характеризуются наличием включений, обогащенных атомами свинца (см., например, [3]).

Можно ожидать, что и в процессе роста кристалла PbS некоторые из избыточных атомов свинца могут образовать в объеме выращенного кристалла наноразмерные кластеры частиц металлического свинца. Это предположение основывается на том, что наличие таких включений было обнаружено в работе [4] в родственных кристаллах PbTe, выращенных методом Бриджмена из шихты с избыточным содержанием свинца. Авторы [4] обнаружили в исследуемых кристаллах частицы металлического свинца с размерами порядка 1300 Å, демонстрирующие фазовый переход в сверхпроводящее состояние, характерное для сверхпроводников II рода. Очевидно, что если подобные включения окажутся в объеме кристалла PbS, то при достаточно низких температурах в этих наноразмерных частицах свинца также может возникнуть сверхпроводимость.

Но оказывается [5, 6], что сверхпроводимость может возникать также в многослойных полупроводниковых гетероструктурах, созданных на базе соединений группы халькогенидов свинца и не содержащих в своем объеме частиц металлического свинца. Было установлено [5, 6], что в таких структурах сверхпроводимость возникает вблизи границы раздела двух полупроводниковых слоев. Вследствие того, что параметры кристаллических решеток граничащих слоев отличаются, в каждом слое вблизи границы возникает регулярная сетка краевых дислокаций несоответствия. По предположению авторов работы [6], именно такие дислокационные наноструктуры оказываются ответственными за появление сверхпроводимости при температурах 3.2–6.0 К (в зависимости от толщины и параметров кристаллических решеток соседних слоев). Наличие дислокационных сеток практически равнозначно модуляции физических характеристик граничащих слоев полупроводниковой гетероструктуры.

Известно [1], что легирование представляет собой метод модифицирования свойств полупроводниковых соединений. В некоторых случаях наличие определенной концентрации примесных атомов в кристаллической решетке легированно-

го полупроводника приводит к ряду эффектов, из которых наиболее существенное влияние на электротранспортные свойства такого полупроводника будут иметь эффекты, приводящие к изменению ширины запрещенной зоны (E_g) и изменению постоянной кристаллической решетки, *a*. Например [7], замещение некоторой части атомов Pb примесными атомами Mn в кристалле PbTe привело к увеличению ширины запрещенной зоны легированного материала $Pb_{1-x}Mn_xTe$ и к значительному уменьшению постоянной решетки при увеличении концентрации марганца *x*. Оказалось, что в диапазоне концентрации марганца от 0 до 5% при увеличении концентрации марганца на 1% ($\Delta x = 0.01$) ширина запрещенной зоны (E_g) увеличилась на 0.034 эВ, а размер постоянной решетки (*a*) уменьшился на 0.005 Å. Следовательно, примесные атомы марганца в катионных позициях тоже могут быть использованы для модуляции физических свойств полупроводникового кристалла PbS, поскольку, как следует из данных авторов работы [7], физические свойства наноразмерных областей вокруг примесных атомов Mn в легированном кристалле $Pb_{1-x}Mn_xS$ должны заметно отличаться от свойств остальной части его объема. Но очевидно также, что на границах этих областей должны присутствовать механические напряжения, способствующие появлению наноразмерных трещин в теле кристалла при его неоднородном нагреве или охлаждении. При достаточно низких температурах наличие механических напряжений и наноразмерных трещин вполне может привести к эффектам такого же типа, что наблюдалось авторами работы [6].

Настоящая работа, посвященная изучению возможных эффектов сверхпроводимости в кристаллах сульфида свинца. Она была стимулирована тем, что при изучении методом ЭПР парамагнитных центров марганца в нестехиометрических кристаллах $PbS_{1-x}:Mn$ нами были обнаружены аномальные зависимости степени поглощения мощности электромагнитной волны кристаллами PbS_{1-x} от величины внешнего магнитного поля [8]. Эти эффекты наблюдались нами при температуре 4.2 К в диапазоне значений магнитного поля 0–100 мТл. Возможной причиной наблюдавшихся нами эффектов могли быть наноразмерные частицы свинца в объемах кристаллов $PbS_{1-x}:Mn$, локальные механические напряжения или наноразмерные трещины.

Основной задачей данной работы было получение экспериментальных данных, которые позволят определить природу эффектов, наблюдавшихся нами в работе [8].

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для того чтобы ответить на вопрос, связаны ли наблюдавшиеся эффекты с наноразмерными включениями металлического свинца, нами были выращены беспримесные кристаллы сульфида свинца с избыточным содержанием свинца, PbS_{1-x} . Для выращивания кристаллов PbS_{1-x} были использованы сера и сульфид, (оба компонента марки “ОСЧ” с общим содержанием посторонних примесей менее 10^{-4}). В качестве тиглей были использованы кварцевые ампулы с коническим дном. Тигли, загруженные смесью указанных компонент, откачивались при температуре 80°C в течение 3 ч до давления 10^{-2} Па и затем запаивались. Выращивание кристаллов производилось методом Бриджмена. После плавления загруженной смеси S и PbS верхняя часть запаянного тигля оставалась не занятой расплавом. В процессе выращивания кристалла эта часть объема заполнялась парами серы. В результате выращенные кристаллы неизбежно имели дефицит серы, что приводило к появлению в их объемах вакансионных дефектов (V_S) и, следовательно, к избытку атомов свинца. В наших экспериментах число избыточных атомов свинца регулировалось путем добавления в тигель определенного количества избыточной серы. При этом сохранялось неизменным отношение полного внутреннего объема тигля к объему той его части, которая оказывалась незанятой расплавом. Предполагалось, что в пределах небольших отклонений от стехиометрии, количество избыточных атомов свинца в кристаллах PbS_{1-x} должно быть связано с количеством вводимой в шихту избыточной серы соотношением $x = z_0 - z$, где z — отношение числа вводимых в шихту дополнительных атомов серы к числу атомов серы, содержащихся в используемом количестве реактива PbS, а z_0 — значение z , при котором получаются кристаллы без вакансий ($x = 0$).

Используя эту методику контроля величины x нами были выращены два образца ($\text{PbS}_{0.96}$ и $\text{PbS}_{0.996}$), в которых содержание избыточных атомов свинца отличалось в 10 раз. В отличие от образца $\text{PbS}_{0.996}$, значительно большая концентрация избыточного свинца в образце $\text{PbS}_{0.96}$ привело к тому, что он оказался поликристаллическим. Оба образца были протестированы методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-7 (геометрия Брегга—Брентано “ $\theta-2\theta$ ”, излучение CuK_α с β -фильтром, режим трубки 40 кВ/20 мА, диапазоне углов 2θ от 5 до 100 с шагом 0.04 град и экспозицией в точке 4 с). При обработке дифрактограмм использовалась программа MAUDv2.33 (Materials Analysis Using Diffraction, см., например, [9]).

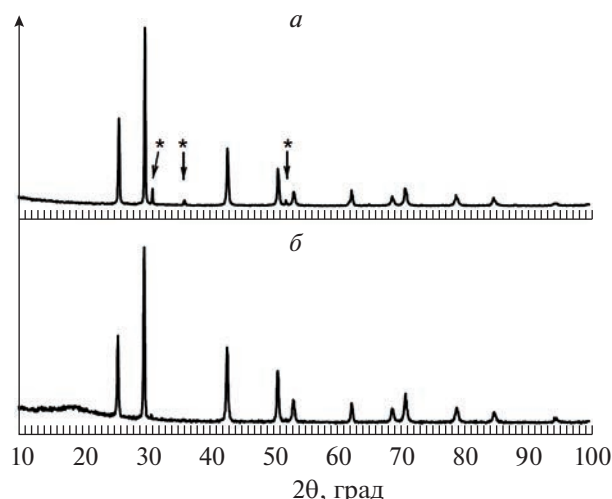


Рис. 1. Дифрактограммы растертых в порошок образцов $\text{PbS}_{0.96}$ (а) и $\text{PbS}_{0.996}\text{:Mn}$ (б), зарегистрированные при температуре 300 К. Концентрация марганца во втором образце равна 0.002 ат. %.

Дифрактограмма образца $\text{PbS}_{0.96}$ представлена на рис. 1а, где кроме рефлексов, характерных для беспримесного бездефектного кристалла PbS, обнаружены три дополнительных рефлекса (отмечены звездочками). Эти дополнительные рефлексы соответствуют металлическому свинцу, свидетельствуя о присутствии в данном образце наноразмерных частиц свинца. По данным расчета указанной на рис. 1а дифрактограммы, содержание атомов свинца в металлической фазе соответствует 3.6 ат. %. На дифрактограмме образца $\text{PbS}_{0.996}$ рефлексы свинца также были обнаружены, но они оказались едва различимыми на фоне шумов.

Для того чтобы выяснить влияние примеси марганца на наблюдавшиеся нами эффекты сверхпроводимости, нами были выращены и образцы $\text{PbS}_{0.996}\text{:Mn}(y)$ с примерными концентрациями марганца $y_1 \approx 0.004$ и $y_2 \approx 0.002$. Дифрактограмма образца $\text{PbS}_{0.996}\text{:Mn}(y_2)$ представлена на рис. 1б, где также (как и в образце $\text{PbS}_{0.96}$ без примеси марганца) присутствуют слабые рефлексы, указывающие на наличие небольшого числа наноразмерных включений металлического свинца.

Изучение электротранспортных свойств образцов $\text{PbS}_{0.96}$, $\text{PbS}_{0.996}$ и $\text{PbS}_{0.996}\text{:Mn}$ на сверхвысоких частотах частично выполнялось на спектрометре ЭПР Varian-E12 с гелиевым криостатом оригинальной конструкции и частично на спектрометре ER200SRC (EMX/plus, Bruker), оснащенном контроллером температуры ITC503S (Oxford instruments). Оба спектрометра работали в X-диапазоне и имели прямоугольные резонаторы

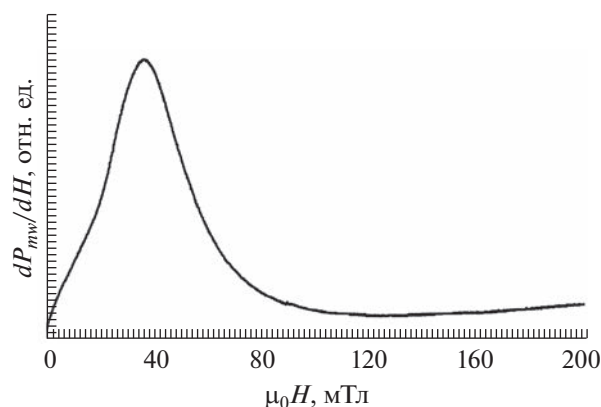


Рис. 2. Зависимость производной dP_{mw}/dH от величины внешнего магнитного поля для порошка $PbS_{0.96}$ ($T = 4.2$ К; $f_{mw} = 9320$ МГц; $P_{mw} = 20$ мВт).

с модой электромагнитной волны TE_{102} . В таком резонаторе электрическая компонента СВЧ волны параллельна внешнему постоянному магнитному полю, в то время как магнитная компонента СВЧ волны, действующая на исследуемый образец, перпендикулярна внешнему магнитному полю.

Образец $PbS_{0.96}$ получился поликристаллическим, поэтому он был предварительно растерт в агатовой ступке и помещен в резонатор в виде порошка, упакованного в тонкостенный тефлоновый цилиндрический контейнер диаметром 3 мм. Результат измерения, выполненного с этим образцом на спектрометре Varian-E12 ($T = 4.2$ К; $f_{mw} = 9320$ МГц), показан на рис. 2. Полученная кривая зарегистрирована при мощности СВЧ волны в резонаторе $P_{mw} = 20$ мВт. Уменьшение P_{mw} до 0.2 мВт практически не меняло формы кривой dP_{mw}/dH , но приводило к уменьшению амплитуды пика.

Образец $PbS_{0.996}$ представлял собой монокристаллический куб размером $3 \times 3 \times 3$ мм³ с хорошо оформленными гранями, параллельными кристаллографическим плоскостям (001). Результаты выполненных с этим образцом измерений при температурах 4.2 и 2.6 К, представлены на рис. 3. Запись сигнала была выполнена при $P_{mw} = 20$ мВт. Здесь на рис. 3 можно увидеть совокупность большого числа случайных всплесков поглощения микроволновой мощности, расположенных вдоль оси значений внешнего постоянного магнитного поля практически от нуля до некоторой верхней граничной точки. Картина всплесков поглощения в некоторой степени воспроизводилась при повторных регистрациях, но с каждой новой регистрацией картина менялась понемногу случайным образом. Кроме того, вид совокупности всплесков менялся при изменениях мощности СВЧ волны в резонаторе и при по-

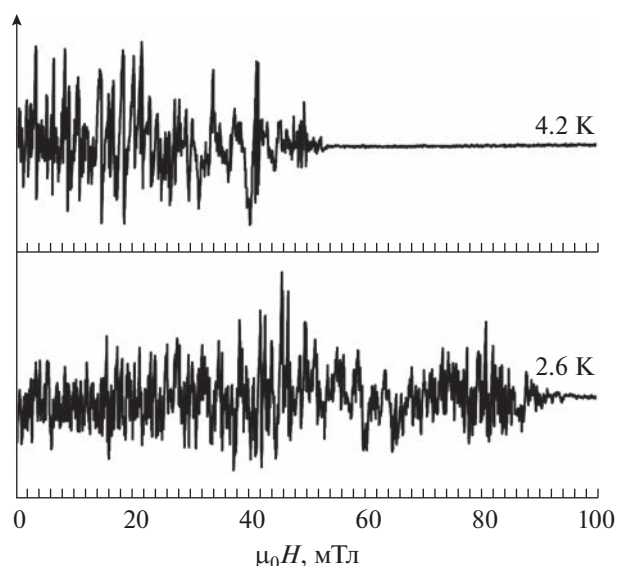


Рис. 3. Зависимости производной dP_{mw}/dH от величины внешнего магнитного поля для монокристаллического образца $PbS_{0.996}$ ($T_1 = 4.2$ К; $T_2 = 2.6$ К; $f_{mw} = 9320$ МГц; ориентация $H_0 \parallel \langle 001 \rangle$).

воротам кристаллического образца относительно направления внешнего магнитного поля. Однако верхняя граница диапазона значений внешнего постоянного магнитного поля при неизменной температуре в каждой записи соответствовала почти одному и тому же значению. Но изменение температуры образца приводило к существенному сдвигу этой границы. Следует отметить также, что после извлечения образца из жидкого гелия и последующего его погружения в гелий число всплесков значительно сокращалось. При этом происходило растрескивание образца с выпадением из его тела мелких осколков кубической формы.

На рис. 4 показаны экспериментальные графики зависимости производной dP_{mw}/dH от величины внешнего постоянного магнитного поля для образца $PbS_{0.996}$, растертого в порошок и упакованного в тонкостенный цилиндрический тефлоновый контейнер с диаметром 3 мм. Контейнер был помещен в центральную часть резонатора TE_{102} . Представленные графики регистрировались спектрометром ER200SRC (EMX/plus, Bruker), при этом охлаждение контейнера с порошком до нужной температуры производилось потоком газообразного гелия. Температура потока, омывающего контейнер с исследуемым образцом, регулировалась контроллером температуры ITC503S (Oxford instruments). Форма регистрируемых графиков в целом оказалась подобной форме кривой для порошкового образца $PbS_{0.96}$ (см. рис. 2). Однако,

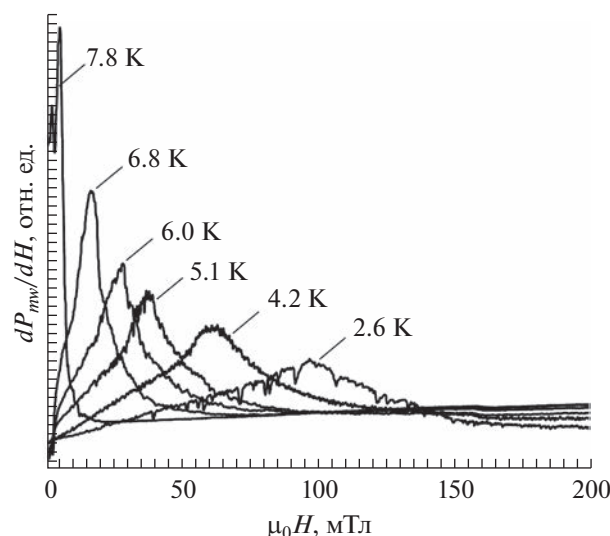


Рис. 4. Зависимости производной dP_{mw}/dH от величины внешнего магнитного поля для порошкового образца $\text{PbS}_{0.996}$, зарегистрированные на частоте $f_{mw} = 9400$ МГц при различных температурах

здесь такие кривые не были плавными. На их фоне наблюдались всплески поглощаемой мощности, которые становились все более заметными по мере понижения температуры.

Некоторый порядок во взаимном положении всплесков поглощаемой мощности СВЧ волны обнаружен в графиках, зарегистрированных для монокристаллического образца $\text{PbS}_{0.996}\text{:Mn}(0.004)$ при температуре жидкого гелия (4.2 К) (рис. 5). Здесь показан ряд записей, полученных при различных ориентациях этого образца относительно внешнего магнитного поля. Верхний график зарегистрирован в ориентации, где вектор напряженности внешнего магнитного поля перпендикулярен кристаллографической плоскости (001). Следующие три графика соответствуют положениям образца, повернутым на 1, 2 и 3 градуса вокруг кристаллографической оси $\langle 110 \rangle$. Видно, что в диапазоне значений внешнего магнитного поля от 0 до 50 мТл всплески поглощаемой мощности СВЧ волны следуют друг за другом с определенной периодичностью. При этом изменения в этой периодичности достаточно слабо зависят от угла поворота. Однако в диапазоне от 50 до 100 мТл даже такие малые повороты приводят к сильным изменениям в графиках.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

Дифрактограммы исследуемых образцов (рис. 1) свидетельствуют о том, что наличие вакансий серы и наноразмерных включений метал-

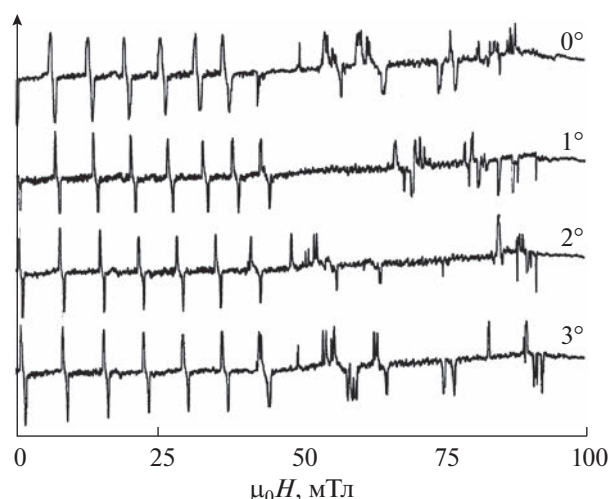


Рис. 5. Зависимости производной dP_{mw}/dH от величины внешнего магнитного поля для монокристаллического образца $\text{PbS}_{0.996}\text{:Mn}(y)$ ($y = 0.004$; $T = 4.2$ К; $f_{mw} = 9320$ МГц; вращение вектора $\vec{H}_0$ в кристаллографической плоскости $\langle 110 \rangle$, 0° соответствует $H_0 \parallel \langle 001 \rangle$).

лического свинца не меняет заметным образом параметра кристаллической решетки в основной части объема подавляющего большинства порошинок $\text{PbS}_{0.96}$ и $\text{PbS}_{0.996}$. Однако, внедрение примеси марганца привело к тому, что в области значений 2θ от 15° до 25° появился широкий горб, свидетельствующий о присутствии в каждой порошинке объемных дефектов очень малого размера (порядка нескольких ангстрем). Можно полагать, что эти дефекты не возникли в процессе перемалывания выращенных образцов, а присутствовали в этих образцах до перемалывания.

Важным результатом изучения образцов методом рентгеноструктурного анализа является обнаружение достаточно крупных частиц металлического свинца, образовавшихся вследствие концентрационного переохлаждения в объеме образца с высоким избытком атомов свинца ($\sim 3.5\%$). Показано также, что частицы металлического свинца содержатся как в беспримесном кристалле $\text{PbS}_{0.996}$, так и кристалле $\text{PbS}_{0.996}\text{:Mn}$, но в последнем они имеют значительно меньшие размеры и присутствуют в значительно меньшем количестве. Полученные факты указывают на возможность реализации сверхпроводимости в объемах обнаруженных частиц свинца или на границе раздела фаз “свинец–галенит”.

Представленная на рис. 2 зависимость производной dP_{mw}/dH от величины внешнего магнитного поля в порошке $\text{PbS}_{0.96}$ при температуре 4.2 К может говорить о присутствии в исследуемом об-

разце областей, магнитные свойства которых меняются с увеличением внешнего постоянного магнитного поля. Такими областями в этом образце могут быть объемы обнаруженных там частиц свинца, который в достаточно чистом виде является сверхпроводником первого рода [10]. Такие сверхпроводники характеризуются тем, что при охлаждении ниже некоторой (критической) температуры выталкивают постоянное магнитное поле из своего объема и переходят в состояние идеального диамагнетика с нулевым значением магнитной индукции в объеме. Но в приповерхностном слое магнитное поле остается. Глубина слоя, где магнитное поле присутствует, является одной из характеристик сверхпроводника первого рода и называется “глубина проникновения поля, λ ”. Для идеального сверхпроводника параметр λ зависит от температуры,

$$\lambda(T) = \frac{\lambda_0}{\sqrt{1 - (T/T_c)^2}},$$

где λ_0 — глубина проникновения при $T = 0$, а T_c — критическая температура, при которой сверхпроводимость в данном материале исчезает. Однако от величины внешнего магнитного поля параметр λ не зависит.

Сверхпроводники также характеризуются такими параметрами, как критическое магнитное поле H_c , критическая плотность тока j_c , и длина когерентности ξ . Последний параметр определяет эффективный размер куперовских пар, обеспечивающих незатухающий ток в сверхпроводнике. Важной характеристикой сверхпроводников является также параметр Гинзбурга–Ландау,

$$\kappa = \lambda/\xi.$$

Практически процесс проникновения магнитного поля в объем сверхпроводника и последствия этого процесса зависят от знака его поверхностной энергии. В частности, такие сверхпроводники, как очень чистый и бездефектный свинец ($T_c \approx 7.2$ К; $H_c \approx 80$ мТл), характеризуются положительной поверхностной энергией и по этому признаку относятся к сверхпроводникам 1-го рода. Для них минимуму свободной энергии в объеме соответствует минимальная площадь поверхности границ раздела между сверхпроводящей и нормальной фазами. Поэтому здесь незатухающие токи присутствуют только в приповерхностном слое толщиной, равной глубине проникновения поля λ .

Присутствие дефектов в объеме частиц свинца, образовавшихся в образцах $\text{PbS}_{0.96}$, резко меняет их сверхпроводящие свойства так, что их поверхностная энергия становится отрицательной. В такой ситуации в этих частицах может реализоваться сверхпроводимость 2-го рода. Эти сверх-

проводники характеризуются тем, что в них образование границ раздела между нормальной и сверхпроводящей фазами является энергетически выгодным. Но дробление объема такого сверхпроводника на сверхпроводящие и нормальные области ограничивается из-за того, что размеры областей с нормальной проводимостью не должны быть меньше длины когерентности ξ . Кроме того, в них магнитный поток является квантованной величиной (квант магнитного потока $\Phi_0 = h/2e$). Проникновение магнитного поля в сверхпроводник 2-го рода начинается в местах расположения дефектов решетки и сопровождается образованием вихрей (наноразмерных узких каналов с нормальным типом проводимости, обтекаемых круговыми незатухающими токами). Ядро вихря имеет радиус порядка длины когерентности ξ . Но образование вихрей начинается только при значениях внешнего магнитного поля, соответствующих первому критическому полю H_{c1} . Между появившимися соседними вихрями действуют силы отталкивательного характера, приводящие к возникновению вихревой решетки Абрикосова [10]. При последующем увеличении внешнего магнитного поля число вихрей будет возрастать до тех пор, пока ядра вихрей не сольются и весь объем частицы свинца не окажется нормально проводящей. Такой результат получается при достижении величины внешнего магнитного поля второго критического значения H_{c2} . Поскольку каждый вихрь характеризуется определенным магнитным моментом, с возрастанием числа вихрей магнитный момент частицы возрастает, что и приводит к появлению сигнала на детекторе спектрометра. Форма кривой $dP_{mw}(H)/dH$ на рис. 2 соответствует первой производной восходящей ветви петли гистерезиса и указывает на то, что из-за разброса размеров, значения H_{c2} у частиц свинца различаются.

Совершенно другая зависимость величины $dP_{mw}(H)/dH$ зарегистрирована в образце $\text{PbS}_{0.996}$, где размеры частиц свинца могут оказаться порядка нескольких ξ (рис. 3). При таких размерах магнитное поле в их объем может проникать при значениях магнитного поля порядка единиц мТл. Поскольку сердечник электромагнита имеет остаточную намагниченность, спектрометр ЭПР не зафиксировал процесс проникновения магнитного поля в объемы этих частиц. Случайная последовательность всплесков P_{mw} , зарегистрированная на рис. 2, появилась, очевидно, по другой причине. Дело в том, что в данном эксперименте охлаждение образца происходило быстро (в момент погружения образца в жидкий гелий). Поэтому совокупность большого числа случайных всплесков поглощения микроволновой мощности на рис. 3 можно объяснить появлением в об-

разце наноразмерных трещин. В этих трещинах две образовавшиеся поверхности кристалла оказываются разделенными слоем вакуума толщиной порядка нескольких ангстрем. Такая трехслойная дефектная структура в некоторой степени напоминает переход Джозефсона и может демонстрировать эффекты, связанные со сверхпроводимостью поверхностей стенок наноразмерных трещин [11]. Тот факт, что с каждой новой регистрацией сигнала картина всплесков микроволнового поглощения менялась случайным образом, подтверждает предположение о роли микротрещин в возникновении наблюдаемого эффекта. Наблюдаемые всплески микроволнового поглощения, очевидно, соответствуют появлению лавин вихрей, возникающих в сверхпроводящих областях материала из-за их термомангнитной неустойчивости [12]. Объясняется это тем, что электрическая компонента сверхвысокочастотной электромагнитной волны в резонаторе спектрометра приводит к срыву вихрей Абрикосова из центров пиннинга и их движению перпендикулярно линиям микроволнового тока. Движение вихрей запускается всякий раз, когда плотность сверхвысокочастотного тока начинает превышать критическую плотность тока. В процессе движения каждого вихря происходит поглощение микроволновой мощности сверхпроводящим образцом. Но в тот момент, когда вихрь захватывается соседним центром пиннинга, поглощение мощности прекращается. Конечно, порция мощности, поглощенной одним движущимся вихрем ничтожна. Однако, поглощенная мощность волны может увеличить температуру материала вблизи движущегося вихря настолько, что величина критического тока j_c заметным образом уменьшится, что приводит к движению другие вихри. Такая положительная обратная связь вызывает появление лавины вихрей, которая может поглотить достаточно большую порцию микроволновой мощности. В результате температура сверхпроводящей области материала может оказаться выше T_c , что означает исчезновение сверхпроводимости в этой области и, соответственно, значительное уменьшение поглощаемой мощности. Однако, через некоторое время внешнее охлаждение снова понизит температуру сверхпроводящей области и вызовет появление здесь сверхпроводимости. Из рис. 3 видно, что критические поля (H_c) сверхпроводящих областей монокристаллического образца $PbS_{0.996}$ при $T = 4.2$ К не превышают 55 мТл, а при $T = 2.6$ К — $H_c \leq 95$ мТл.

Эксперимент с порошком образца $PbS_{0.996}$, результаты которого представлены на рис. 4, выполнялся в основном с целью выяснения влияния размеров микротрещин на величину критического магнитного поля (H_c) для областей, связанных с

этими микротрещинами. Казалось очевидным, что при перемалывании монокристаллического образца в объеме каждой порошинки появится большое количество дополнительных микротрещин, размеры которых не будут превышать размеров этой порошинки (~10 мкм). Из рис. 4 следует, что для $T = 2.6$ К максимальное критическое поле возросло примерно до 140 мТл, а для $T = 4.2$ К — до 90 мТл. Критическая температура порошинок образца $PbS_{0.996}$ оказалась примерно на уровне 8 К. Присутствие небольших всплесков поглощения микроволновой мощности указывает на термомангнитную нестабильность сверхпроводящих областей в $PbS_{0.996}$, а отсутствие таких всплесков в порошке образца $PbS_{0.96}$ свидетельствует о термомангнитной стабильности наноразмерных частиц, содержащихся в этом образце.

Информация, содержащаяся в рис. 5, во многом осталась неясной. Очевидно лишь то, что в диапазоне значений внешнего магнитного поля от 0 до 50 мТл лавины вихрей Абрикосова возникают лишь в достаточно узких поддиапазонах, расположенных вдоль оси H периодически. Причины этого явления пока не выяснены. Возможно появление периодической магнитно-полевой зависимости лавин вихрей Абрикосова связано с присутствием в исследуемом образце разбавленной системы U центров сильным электрон-электронным притяжением [13]. Планируются дополнительные исследования.

Работа авторов из Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского выполнена при финансовой поддержке в рамках темы государственного задания КФТИ-ОСП ФИЦ Казанского научного центра РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chu Junhao, Sher Arden*. Physics and properties of narrow gap semiconductors. Shpringer Science-Business Media: LLC. 2008. 605 p.
2. *Mukherjee S., Li D., Gautam A. et al.* Lead salt thin film semiconductors for microelectronic applications. Kerala (India): Transworld Research Network 37/661, 2010. 88 p.
3. *Sizov F.F., Plyatsko S.V.* // J. Crystal Growth. 1988. V. 92. P. 571.
4. *Дарчук С.Д., Дитл Т., Коровина Л.А. и др.* // ФТП. 1998. Т. 32. № 7. С. 786; *Darchuk S.D., Korovina L.A., Sizov F.F. et al.* // Semiconductors. 1998. V. 32. No. 7. P. 700.
5. *Fogel N.Ya., Pokhila A.S., Bomze Yu.V. et al.* // Phys. Rev. B. 2001. V. 86. P. 512.
6. *Юзефович О.И., Михайлов М.Ю., Бенгус С.В. и др.* // Физ. низк. темп. 2008. Т. 34. № 12. С. 1249; *Yuzepovich O.I., Mikhailov M.Yu., Bengus S.V. et al.* // Low Temp. Phys. 2008. V. 34. No. 12. P. 985.

7. Escorne M., Manger A., Tholence I.L. et al. // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. No. 11. P. 6306.
8. Уланов В.А., Зайнуллин Р.Р., Фазлижанов И.И., Житейцев Е.Р. // Тез. XXXVII сов. по физике низких температур (Казань, 2015). С. 328.
9. Lutterotti L., Chateigner D., Ferrari S. Ricote J. // Thin Solid Films. 2004. V. 450. P. 34.
10. Шмидт В.В. Введение в физику сверхпроводников. М.: МЦМНО, 2000. 400 с.
11. Mironov S., Goldobin E., Koelle D. et al. // Phys. Rev. B. 2017. V. 96. Art. No. 214515.
12. Altshuler E. // Rev. Mod. Phys. 2004. V. 76. P. 471.
13. Зюзин А.Ю. // Письма в ЖЭТФ. 2022. Т. 116. С. 603; Zyuzin A.Yu. // JETP Lett. 2022. V. 116. P. 623.

Non-resonant absorption of the X-band electromagnetic wave power in a narrow-gap PbS semiconductor at temperatures of 2.6–8 K in the range of magnetic fields 0–100 mT

V. A. Ulanov^{a, b, *}, R. R. Zainullin^a, A. M. Sinitsyn^a, A. A. Potapov^a, V. A. Shustov^b

^aKazan State Power Engineering University, Kazan, 420066 Russia

^bZavoisky Physical-Technical Institute, Federal Research Center “Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences”, Kazan, 420029 Russia

*e-mail: ulvlad@inbox.ru

Studies of magnetically dependent effects of nonresonant absorption of electromagnetic wave energy in the resonator of the X-band EPR spectrometer related to the superconductivity of metallic lead inclusions and microscopic structural defects in crystals of narrow-band semiconductors PbS_{1-x} and $\text{PbS}_{1-x}:\text{Mn}$ have been performed. It is shown that nanoscale lead particles present in polycrystalline material $\text{PbS}_{0.96}$ with a high content of sulfur vacancies at temperatures of 2.6–8 K manifest themselves as superconductors of the 2nd kind and demonstrate high thermomagnetic stability. It was found that in a single-crystal sample $\text{PbS}_{0.996}$ with a significantly lower concentration of sulfur vacancies under the influence of the electric component of the microwave field in the resonator of the ESR spectrometer, non-periodic bursts of microwave power absorption associated with avalanches of Abrikosov vortices and demonstrating the absence of thermomagnetic stability of superconducting regions associated with defects in the crystal structure of the sample $\text{PbS}_{0.996}$ are observed.

Keywords: EPR, narrow-gap semiconductor, galena, lead particles, superconductor

УДК 621.315.592

ИЗМЕНЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СВОБОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В УЗКОЗОННОМ ПОЛУПРОВОДНИКЕ $Pb_{1-x}Gd_xTe$ ПОД ВЛИЯНИЕМ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ИОНОВ Gd^{3+}

© 2023 г. В. А. Уланов^{1, 2}, Р. Р. Зайнуллин¹, *, И. В. Яцык², И. И. Фазлижанов²

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Казанский государственный энергетический университет”, Казань, Россия

²Казанский физико-технический институт имени Е.К. Завойского – обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного учреждения науки “Федеральный исследовательский центр
“Казанский научный центр Российской академии наук”, Казань, Россия

*E-mail: rrza7@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.07.2023 г.

После доработки 14.08.2023 г.

Принята к публикации 28.08.2023 г.

В кристаллах узкозонного полупроводника $Pb_{1-x}Gd_xTe$ ($x = 1.5 \cdot 10^{-4}$) при температурах $T = 5–100$ К методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) обнаружены необычные зависимости формы линий спектров ЭПР парамагнитных центров Gd^{3+} от температуры и уровня микроволновой мощности в резонаторе спектрометра. По результатам анализа параметров формы резонансных линий, зарегистрированных в X-диапазоне, сделан вывод, что наиболее вероятной причиной изменений в наблюдаемых спектрах ЭПР является влияние резонансных переходов между спиновыми уровнями центров Gd^{3+} на кинетические характеристики свободных носителей заряда, связанных обменными взаимодействиями с ионами Gd^{3+} .

DOI: 10.31857/S0367676523703076, EDN: QKALJV

ВВЕДЕНИЕ

$PbTe$ является базовым химическим соединением для синтеза исследуемого в данной работе узкозонного разбавленного магнитного полупроводника $Pb_{1-x}Gd_xTe$. Это соединение относится к группе халькогенидов свинца (PbS , $PbSe$ и $PbTe$) и имеет кристаллическую решетку, подобную решетке $NaCl$. Халькогениды свинца характеризуются малой шириной запрещенной зоны ($E_g = 0.23–0.42$ эВ) [1, 2], малой эффективной массой и высокой подвижностью свободных носителей заряда, большой величиной статической диэлектрической проницаемости при относительно малой высокочастотной проницаемости, а также близостью их кристаллических решеток к состоянию термодинамической неустойчивости [3, 4]. Указанные свойства существенно модифицируются в результате их легирования различными примесями [2, 5, 6]. Например, присутствие в решетках кристаллов халькогенидов свинца примесных парамагнитных ионов с полузаполненными 4f-оболочками (Gd^{3+} и Eu^{2+}) приводит к появлению в запрещенной зоне этих полупроводников глубоких состояний [6]. При этом об-

разужающиеся парамагнитные центры оказываются связанными со свободными носителями заряда обменными взаимодействиями. Необходимо отметить, что примесный ион Gd^{3+} в кристаллах халькогенидов свинца выступает как ион неизовалентного катионного замещения и его присутствие в их кристаллических решетках нарушает зарядовый баланс. В то время как в ионных кристаллах восстановление зарядового баланса происходит путем образования в решетке дополнительного заряженного точечного дефекта, в полупроводниках типа халькогенидов свинца могут реализоваться и другие механизмы компенсации заряда. В частности, в их решетках могут образоваться донорные или акцепторные дефекты с нулевой энергией активации [7] (в $PbTe$ такими дефектами могут оказаться вакансии теллура, поставляющие в зону проводимости два свободных электрона [1]). По этой причине примесь Gd^{3+} в халькогенидах свинца часто рассматривают как псевдодонорную [7]. Отмечается также, что присутствие небольшого количества примесного гадолиния в полупроводнике $PbTe$ уменьшает общее количество дефектов в его кристаллической решетке.

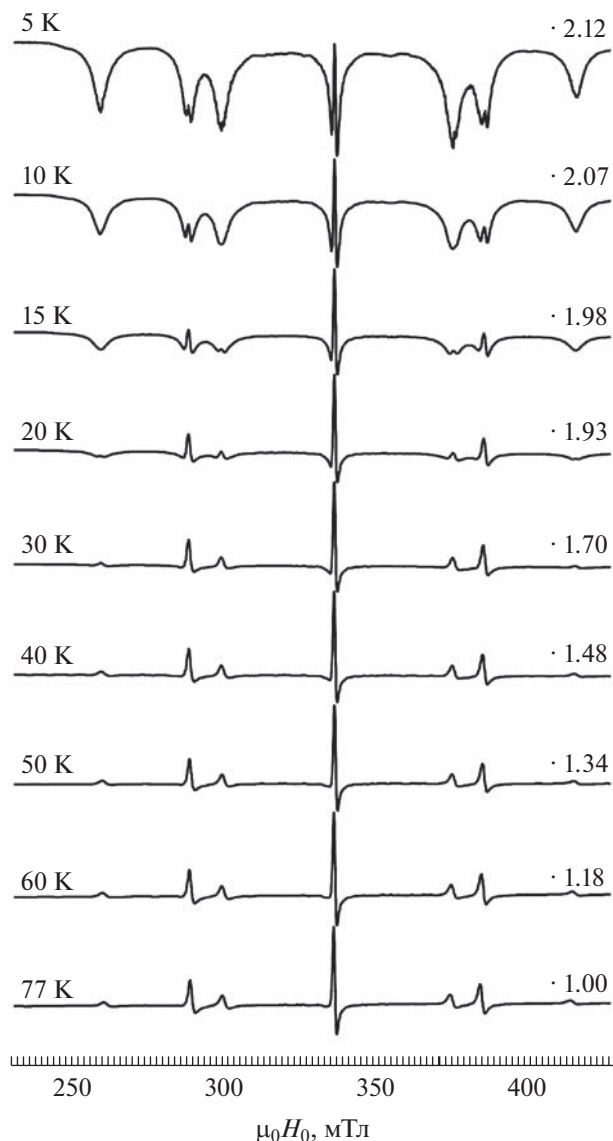


Рис. 1. Температурные зависимости формы линий спектров ЭПР парамагнитного центра Gd^{3+} в кристалле узкозонного полупроводника $Pb_{1-x}Gd_xTe$ ($P_{mw} = 10$ дБ, $f_{mw} = 9414.5 = 0.5$ МГц, $H_0 \parallel \langle 001 \rangle$, $x = 1.5 \cdot 10^{-4}$).

Исследуя методом ЭПР влияние примеси гадолиния на дефектность кристаллов $Pb_{1-x}Gd_xS$ [9], мы обнаружили, что в этих кристаллах формы линий спектра ЭПР кубических центров Gd^{3+} сильно зависят от мощности сверхвысокочастотной (СВЧ) волны, действующей в резонаторе спектрометра на исследуемый образец. Было показано, что наблюдаемая форма линий спектра ЭПР может быть представлена как результат наложения друг на друга двух компонент. Первая из них представляется формой Дайсона (характерной для проводящих материалов [10]), а вторая характеризуется формой, названной как “пере-

вернутый колокол”. С уменьшением микроволновой мощности в резонаторе вклад второй компоненты быстро уменьшается. В научной литературе мы не обнаружили сообщений о подобных зависимостях формы линий, поэтому было решено продолжить изучение обнаруженного эффекта. Поскольку основными носителями заряда в кристалле $Pb_{1-x}Gd_xS$ оказались делокализованные электроны, в качестве следующего объекта изучения был выбран $PbTe$, легированный гадoliniем. Так как этот полупроводник обычно имеет дырочный тип проводимости, то целью настоящей работы было изучение магнитных свойств примесных центров Gd^{3+} , которые, как ожидалось, здесь также будут взаимодействовать со свободными носителями заряда (но не с электронами, а с дырками). В качестве основного метода исследований был выбран метод ЭПР.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Монокристаллы для исследований были выращены методом Бриджмена в кварцевых тиглях конической формы. Примесь гадолиния вводилась в шихту в виде тонкого порошка металлического гадолиния. Для обеспечения стехиометрии в приготавливаемую шихту вводилось необходимое количество серы. Все указанные компоненты были химически чистыми. Количество введенного порошка гадолиния соответствовало концентрации $x = 1.5 \cdot 10^{-4}$. Шихта указанного состава загружалась в кварцевый тигель, отжигалась при $T = 250^\circ C$ в условиях откачки вакуумным насосом ($2.3 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст.), после чего тигель запаивался. Система нагревателей обеспечивала градиент температур в зоне кристаллизации 250 град/см. Скорость движения фронта кристаллизации равнялась 1.0 см/ч.

Исследования были выполнены методом ЭПР в X-диапазоне при температурах 5–100 К на спектрометре ER 200 SRC Bruker, оснащенный контроллером температуры ITC503S (Oxford instruments). Монокристаллические образцы с химической формулой $Pb_{1-x}Gd_xTe$ откалывались из выращенной кристаллической були с помощью скальпеля. Они имели форму прямоугольного параллелепипеда с примерными размерами $3 \times 3 \times 2$ мм³. Поверхности скола у приготовленных образцов были блестящими и плоскими и совпадали с кристаллографическими плоскостями (001). Эти образцы закрепляли на вертикальном кварцевом держателе так, чтобы повороты держателя вокруг оси позволяли устанавливать образец в резонаторе спектрометра в трех главных направлениях, соответствующих случаям $\vec{H}_0 \parallel \langle 001 \rangle$, $\vec{H}_0 \parallel \langle 111 \rangle$, $\vec{H}_0 \parallel \langle 110 \rangle$.

Экспериментальные спектры ЭПР, зарегистрированные при указанных значениях температуры монокристаллического образца $Pb_{1-x}Gd_xTe$ ($x \approx 1.5 \cdot 10^{-4}$), представлены на рис. 1. Мощность

СВЧ волны в резонаторе $P_{mw} = 20$ мВт. На рис. 1 с правой стороны каждого спектра приведены цифры, указывающие во сколько раз вертикальный масштаб представления этого спектра больше масштаба спектра, зарегистрированного при 77 К. На данном рисунке видно, что при $T \geq 30$ К форма семи линий тонкой структуры (ТС) спектра ЭПР центров Gd^{3+} ($S = 7/2$) является дайсоновской [10], однако при $T < 30$ К форма этих линий оказывается сложной.

Оказалось, что при $T < 30$ К каждую из семи линий ТС можно представить в виде суперпозиции двух линий — линии дайсоновской формы и линии, имеющей форму инвертированной лоренцевской кривой (форму типа “перевернутый колокол”). Легко заметить, что “лоренцевская” компонента имеет значительно большую ширину, чем дайсоновская, причем при низких температурах ($T \sim 5$ К) “лоренцевская” компонента линий ТС представляет собой наибольший вклад в общую форму данной линии. Повышение температуры приводит к катастрофическому уменьшению амплитуды “лоренцевской” компоненты.

На рис. 2 представлены изменения в форме линий ТС центра Gd^{3+} , реализующиеся при изменениях мощности СВЧ волны, действующей на исследуемый монокристаллический образец $Pb_{1-x}Gd_xTe$. Представленные спектры зарегистрированы при температуре 10 К в ориентации образца $H_0 \parallel \langle 001 \rangle$. Эти экспериментальные спектры изображены сплошными линиями и сопровождаются масштабными коэффициентами (с правой стороны каждого спектра). Как и на рис. 1, здесь на рис. 2 эти коэффициенты указывают во сколько раз вертикальный масштаб представления каждого из выше расположенных спектров больше масштаба нижнего спектра (зарегистрированного при мощности СВЧ волны в резонаторе спектрометра, соответствующей 36 дБ (0.05 мВт)). На этом же рисунке пунктирными линиями представлены симулированные спектры, которые получены в результате анализа параметров экспериментально зарегистрированных спектров и формы каждой из линий их ТС.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно [11], что спектр ионов Gd^{3+} ($S = 7/2$, основной мультиплет 8S) в кристаллическом поле кубической группы симметрии состоит из семи линий ЭПР с относительными интегральными интенсивностями, приблизительно соответствующими ряду 7 : 15 : 12 : 16 : 12 : 15 : 7. Положения этих линий меняются в зависимости от ориентации кристалла относительно направления внешнего постоянного магнитного поля $\vec{H}_0$. Угловые зависимости положений линий ТС спектра ЭПР

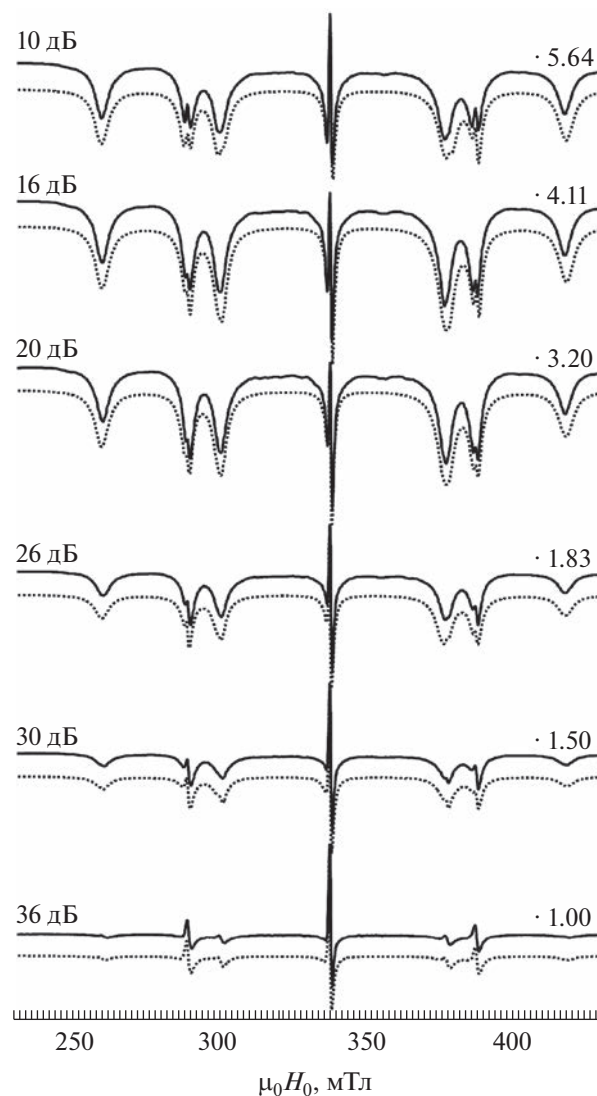


Рис. 2. Изменения в спектрах ЭПР парамагнитного центра Gd^{3+} в кристалле полупроводника $PbTe:Gd$, обусловленные изменениями СВЧ мощности в резонаторе спектрометра ($f_{mw} = 9414.7 \pm 0.2$ МГц, $T = 10$ К, $H_0 \parallel \langle 001 \rangle$).

центров Gd^{3+} кубической симметрии описываются спиновым гамильтонианом (СГ)

$$H_S = \beta_e g S H_0 + \frac{1}{60} b_4 (O_4^0 + 5 O_4^4) + \frac{1}{1260} b_6 (O_6^0 - 21 O_6^4), \quad (1)$$

представленным в декартовой системе координат с осями, параллельными кристаллографическим осям $\langle 001 \rangle$. В СГ (1): β_e — величина магнетона Бора; g фактор спектроскопического расщепления (g -фактор); b_4 и b_6 — параметры тонкой структуры спектра ЭПР. В данной работе для исследуемого

Таблица 1. Зависимость параметров дайсоновской компоненты линий тонкой структуры спектров ЭПР центров Gd^{3+} в кристалле $Pb_{1-x}Gd_xTe$ от мощности P_{mw} (зарегистрированы при $T = 10$ К, $H_0 \parallel \langle 001 \rangle$, $f = 9414.7 \pm 0.2$ МГц)

	№	1	2	3	4	5	6	7
	H_{res} , мТл	260.7	289.2	300.5	337.4	377.2	386.9	418.2
$P_{mw} = 10$ дБ, 20 мВт	A_{pp}	0.100	1.268	0.607	6.293	0.601	1.278	0.126
	α	0.05	0.22	0.42	0.83	0.38	0.30	0.09
	Γ_2 , мТл	2.62	1.42	1.80	0.84	1.90	1.30	2.34
$P_{mw} = 16$ дБ, 5 мВт	A_{pp}	0.576	0.922	0.323	4.582	0.258	0.962	0.072
	α	0.06	0.25	0.27	0.99	0.26	0.21	0.15
	Γ_2 , мТл	2.18	1.33	1.70	0.82	1.68	1.10	2.34
$P_{mw} = 20$ дБ, 2 мВт	A_{pp}	0.068	0.652	0.205	3.557	0.231	0.676	0.049
	α	0.07	0.22	0.18	1.18	0.17	0.19	0.15
	Γ_2 , мТл	1.99	1.21	1.65	0.75	1.62	1.18	2.34
$P_{mw} = 26$ дБ, 0.5 мВт	A_{pp}	0.011	0.412	0.086	2.045	0.126	0.317	0.021
	α	0.04	0.28	0.16	1.63	0.15	0.25	0.15
	Γ_2 , мТл	1.62	1.11	1.54	0.67	1.50	0.85	2.34
$P_{mw} = 30$ дБ, 0.2 мВт	A_{pp}	0.016	0.359	0.112	1.673	0.108	0.237	0.011
	α	0.09	0.35	0.14	1.89	0.11	0.32	0.16
	Γ_2 , мТл	1.35	1.06	1.39	0.65	1.31	1.09	2.08
$P_{mw} = 36$ дБ, 0.05 мВт	A_{pp}	0.024	0.239	0.075	1.116	0.084	0.315	0.008
	α	0.12	0.82	0.13	1.23	0.23	0.74	0.20
	Γ_2 , мТл	1.34	1.05	1.36	0.67	1.30	1.02	1.75

центра Gd^{3+} получены следующие значения параметров СГ(1):

$$\begin{aligned}
 T = 5 \text{ К: } g &= 1.991 \pm 0.001; \quad b_4 = -110 \pm 2 \text{ МГц}; \\
 b_6 &= 2.6 \pm 1.0 \text{ МГц}, \quad T = 77 \text{ К: } g = 1.990 \pm 0.001; \\
 b_4 &= -100 \pm 2 \text{ МГц}; \quad b_6 = 2.4 \pm 1.0 \text{ МГц}, \\
 T = 300 \text{ К: } g &= 1.989 \pm 0.001; \quad b_4 = -95 \pm 2 \text{ МГц}; \\
 b_6 &= 2.1 \pm 1.0 \text{ МГц}.
 \end{aligned}$$

В работе наибольший интерес вызывали параметры формы наблюдаемых линий ЭПР. Известно [11], что форма линий ЭПР центра Gd^{3+} зависит от процессов, влияющих на время жизни этого центра в спиновых состояниях его основного мультиплета 8S , возбужденных в результате резонансного поглощения мощности СВЧ волны в резонаторе. В бездефектных ионных кристаллах парамагнитные центры с разрешенными тонкой, сверхтонкой и суперсверхтонкими структурами демонстрируют линии ЭПР с лоренцевой формой, представленной как первая производная от симметричной функции Лоренца,

$$f_L = \frac{1}{\pi \Gamma_L} \cdot \frac{\Gamma_L^2}{\Gamma_L^2 + (H - H_r)^2}, \quad (2)$$

где Γ_L — полуширина линии, H_r — резонансное значение внешнего магнитного поля, характеризующее данную линию. Если речь идет о кристалле с заметной проводимостью, то наблюдаются линии ЭПР с дайсоновской формой, соответствующей первой производной от функции

$$f_D = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\Gamma_D + \alpha(H - H_r)}{\Gamma_D^2 + (H - H_r)^2}, \quad (3)$$

где α — параметр асимметрии, представляющий собой отношение сигналов дисперсии и абсорбции. Эта асимметрия линий ЭПР в проводящих материалах обусловлена “скин-эффектом”. Он заключается в том, что электромагнитная волна, падающая на поверхность кристаллического образца с относительно высокой проводимостью, может проникнуть в этот образец на глубину, определяемую как толщина “скин-слоя”. Она определяется равенством:

$$\delta = \left(\frac{2\rho}{\mu_0 \omega} \right)^{1/2}, \quad (4)$$

где ρ — удельное электрическое сопротивление образца, ω — частота осцилляций электромагнитной волны, μ_0 — магнитная проницаемость вакуума. Фактически этот эффект означает, что в различных точках объема проводящего материала интенсивность СВЧ волны оказывается различной. Именно это и приводит к асимметричной форме линий ЭПР.

В процессе теоретической симуляции вида экспериментальных спектров ЭПР (некоторые из результатов которой представлены на рис. 2 пунктирными линиями) определены зависимости амплитуд наблюдаемых линий ЭПР и параметров их формы от температуры и мощности СВЧ волны в резонаторе. В табл. 1 и 2 приведены количественные результаты анализа форм линий ЭПР, которые представлены на рис. 2 пунктир-

Таблица 2. Зависимость параметров лоренцевой компоненты линий тонкой структуры спектров ЭПР центров Gd^{3+} в кристалле $Pb_{1-x}Gd_xTe$ от мощности P_{mw} (зарегистрированы при $T = 10$ К, $H_0 \parallel \langle 001 \rangle$, $f = 9414.7 \pm 0.2$ МГц)

	№	1	2	3	4	5	6	7
	H_{res} , мТл	260.0	288.8	300.1	337.2	376.6	386.5	417.2
$P_{mw} = 10$ дБ	A_p	1.658	2.177	2.331	3.069	2.388	2.029	1.633
	Γ_1 , мТл	6.3	4.1	5.4	1.9	5.6	4.0	6.0
$P_{mw} = 16$ дБ	A_p	1.279	1.787	2.095	2.827	2.257	1.818	1.193
	Γ_1 , мТл	6.1	3.9	5.5	2.1	5.7	3.9	6.2
$P_{mw} = 20$ дБ	A_p	0.952	1.428	1.489	1.967	1.702	1.542	0.819
	Γ_1 , мТл	6.2	4.2	5.3	2.0	5.5	4.1	6.1
$P_{mw} = 26$ дБ	A_p	0.351	0.679	0.674	1.131	0.759	0.748	0.319
	Γ_1 , мТл	6.0	4.1	5.4	1.9	5.6	4.0	6.0
$P_{mw} = 30$ дБ	A_p	0.142	0.377	0.284	0.591	0.322	0.297	0.146
	Γ_1 , мТл	6.1	4.1	5.2	2.1	5.4	3.9	6.1
$P_{mw} = 36$ дБ	A_p	0.024	0.063	0.045	0.134	0.059	0.078	0.031
	Γ_1 , мТл	6.0	4.2	5.1	2.0	5.5	4.0	6.1

ными линиями. В табл. 3 и 4 приведены результаты анализа форм линий, представленных на рис. 1. Данные табл. 3 и 4 свидетельствуют о температурных изменениях параметров дайсоновской и лоренцевой компонент рассматриваемых линий ЭПР. В этих таблицах в первой строке расположены номера линий тонкой структуры спектров ЭПР, начиная со слабополевой линии. Амплитуды дайсоновской и лоренцевой компонент линий, A_{pp} и A_p , приведены в произвольных единицах (общих для табл. 1–4). Параметры ширины линий $\Gamma_1 \equiv \Gamma_L$ и $\Gamma_2 \equiv \Gamma_D$.

Анализ результатов теоретического описания полученных зависимостей проведен в соответствии с алгоритмом, описанным кратко в наших работах [9, 12] (здесь, однако, мы вынуждены отметить, что в этих работах допущена опечатка – в качестве единиц измерения параметров Γ в таблицах указаны “мТл”, хотя необходимо было указать “Гс”). В результате выполненного анализа было выяснено, что для всех линий ЭПР лоренцева компонента должна быть взята с отрицательным знаком, что полностью исключает ответственность магнитно-дипольного механизма резонансного перехода за появление этой компоненты. Не соответствует эта компонента и дисперсионному вкладу в форму линии ЭПР. Конечно, присутствие дисперсионной компоненты в сигнале ЭПР в принципе возможно, но возможно лишь в трех случаях: 1) проводимость исследуемого образца достаточно высокая и глубина проникновения СВЧ волны в объем образца мала по сравнению с его размерами (механизм Дайсона); 2) линии ЭПР характеризуются значи-

тельным неоднородным уширением; 3) реализовался механизм квазирезонансного поглощения микроволновой мощности не магнитной природы. Полученные нами данные указывают на последний случай. Особенно важным в результатах данного исследования является то, что описание формы наблюдаемых линий ЭПР при больших значениях P_{mw} и низких температурах оказалось возможным только при использовании “лоренцевой” функции с отрицательным знаком. В литературе, посвященной теории эффекта ЭПР и рассматривающей в основном магнитно-дипольные механизмы резонансных переходов, отсутствуют примеры использования такой функции. Однако в квантовых ямах, созданных в проводящих материалах, возможность передачи энергии возбужденных парамагнитных центров свободным носителям заряда при переходах в основные состояния предполагается (см., например, [13]). Наши результаты, скорее всего, указывают на возможность изменения кинетических характеристик свободных носителей заряда в исследуемом образце, реализующихся в процессе магнитных резонансных переходов в системе парамагнитных центров в ситуациях, когда последние взаимодействуют с этими свободными носителями заряда. Особенно высока вероятность этого в узкозонных полупроводниках. Очевидно, что изменение кинетических характеристик свободных носителей заряда приведет к изменению проводимости материала в резонаторе спектрометра и, следовательно, к изменению резистивных потерь мощности СВЧ волны именно в магнитных полях, близких к резонансным значениям. По-видимо-

Таблица 3. Зависимость параметров дайсоновской компоненты линий тонкой структуры спектров ЭПР центров Gd^{3+} в кристалле $Pb_{1-x}Gd_xTe$ от температуры ($P_{mw} = 30$ дБ (0.2 мВт), $H_0 \parallel \langle 001 \rangle$)

	№	1	2	3	4	5	6	7
	H_{res} , мТл	260.7	289.2	300.5	337.4	377.2	386.9	418.2
$T = 5$ К, $f = 9414.9$ МГц	A_{pp}	0.062	0.384	0.112	2.906	0.101	0.547	0.017
	α	0.04	0.21	0.47	0.79	0.43	0.32	0.08
	Γ_2 , мТл	2.55	1.45	1.81	0.81	1.89	1.26	2.26
$T = 10$ К, $f = 9414.9$ МГц	A_{pp}	0.016	0.359	0.112	1.673	0.108	0.237	0.011
	α	0.05	0.22	0.42	0.83	0.38	0.30	0.09
	Γ_2 , мТл	2.62	1.42	1.80	0.84	1.90	1.30	2.34
$T = 15$ К, $f = 9414.9$ МГц	A_{pp}	0.027	0.243	0.091	1.394	0.101	0.315	0.027
	α	0.08	0.28	0.45	0.80	0.43	0.31	0.07
	Γ_2 , мТл	2.55	1.38	1.61	0.76	1.63	1.26	2.35
$T = 20$ К, $f = 9414.8$ МГц	A_{pp}	0.042	0.315	0.117	1.178	0.150	0.277	0.032
	α	0.11	0.36	0.59	0.77	0.51	0.35	0.08
	Γ_2 , мТл	2.41	1.39	1.67	0.75	1.60	1.25	2.33
$T = 30$ К, $f = 9414.7$ МГц	A_{pp}	0.027	0.187	0.074	0.817	0.074	0.186	0.017
	α	0.23	0.55	0.87	0.84	0.82	0.44	0.27
	Γ_2 , мТл	2.51	1.37	1.56	0.72	1.65	1.23	2.25
$T = 40$ К, $f = 9414.5$ МГц	A_{pp}	0.015	0.146	0.024	0.604	0.052	0.127	0.015
	α	0.35	0.79	1.22	0.89	1.07	0.62	0.39
	Γ_2 , мТл	2.54	1.34	1.63	0.75	1.66	1.27	2.42
$T = 50$ К, $f = 9414.5$ МГц	A_{pp}	0.016	0.125	0.040	0.479	0.045	0.099	0.011
	α	0.54	1.34	1.51	0.92	1.25	0.97	0.48
	Γ_2 , мТл	2.42	1.31	1.69	0.77	1.78	1.33	2.44

Таблица 4. Зависимость параметров лоренцевой компоненты линий тонкой структуры спектров ЭПР центров Gd^{3+} в кристалле $Pb_{1-x}Gd_xTe$ от температуры ($P_{mw} = 30$ дБ (0.2 мВт), $H_0 \parallel \langle 001 \rangle$, $f = 9414.9 \pm 0.2$ МГц)

	№	1	2	3	4	5	6	7
	H_{res} , мТл	260.3	289.6	300.3	337.8	377.0	387.1	417.5
$T = 5$ К	A_p	0.439	0.760	0.745	1.154	0.964	0.928	0.276
	Γ_1	6.10	4.42	5.71	2.23	5.67	4.22	6.0
$T = 10$ К	A_p	0.142	0.377	0.284	0.580	0.322	0.297	0.116
	Γ_1	6.09	4.36	5.21	2.01	5.64	4.13	6.0
$T = 15$ К	A_p	0.021	0.052	0.039	0.198	0.049	0.073	0.024
	Γ_1	6.12	4.27	5.27	2.06	5.72	4.09	6.0
$T = 20$ К	A_p	—	—	—	—	—	—	—
	Γ_1	—	—	—	—	—	—	—

му, в исследуемом образце происходит именно такой квазирезонансный процесс [14], влияющий на работу системы автоматической подстройки частоты спектрометра и приводящий к появлению отрицательного лоренцевого вклада в форму линий ЭПР при больших мощностях СВЧ волны в резонаторе спектрометра.

Работа авторов из Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского выполнена при финансовой поддержке в рамках темы государственного задания КФТИ-ОСП ФИЦ Казанского научного центра РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe и PbS. М.: Наука, 1968. 384 с.
2. Кайданов В.И., Равич Ю.И. // УФН. 1985. Т. 145. № 1. С. 51; Kaidanov V.I., Ravich Yu. I. // Phys. Usp. 1985. V. 28. No. 1. P. 31.
3. Zhang Y., Xuezhai K., Kent P.R.C. et al. // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 107. Art. No. 175503.
4. Bozin, E.S., Malliakas C.D., Souvatzis P. et al. // Science. 2010. V. 330. P. 1660.
5. Lusakowski A. // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. Art. No. 094429.
6. Story T. // Acta Phys. Polonica A. 1998. V. 94. P. 189.
7. Zayachuk D.M., Ivanchuk D.D., Ivanchuk R.D. et al. // Phys. Stat. Sol. A. 1990. V. 119. P. 215.
8. Алексеева Г.Т., Ведерников М.В., Гурьева Е.А. и др. // ФТП. 1998. Т. 32. С. 806; Alekseeva G.T., Vedernikov M.V., Gurieva E.A. et al. // Semiconductors. 1998. V. 32. P. 716.
9. Уланов В.А., Зайнуллин Р.Р., Хушея Т.А.Н., Яцык И.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 85. № 12. С. 1682; Ulanov V.A., Zainullin R.R., Khusheya T.A.N., Yatsyk I.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2021. V. 85. No. 12. P. 1337.
10. Barnes S.E. // Adv. Phys. 1981. V. 30. P. 801.
11. Абрагам А., Блيني Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Т. 1. М.: Мир, 1972. 652 с.
12. Уланов В.А., Зайнуллин Р.Р., Яцык И.В., Хушея Т.А.Н. // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 85. № 12. С. 1688; Ulanov V.A., Zaynullin R.R., Yatsyk I.V., Khusheya T.A.N. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2021. V. 85. No. 12. P. 1342.
13. Vladimirova M., Cronenberger S., Barate P. et al. // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. Art. No. 081305(R).
14. Васильев П.П. // Письма в ЖЭТФ. 2022. Т. 115. № 1. С. 35; Vasil'ev P.P. // JETP Lett. 2022. V. 115. No. 1. P. 29.

Changes in the kinetic characteristics of free charge carriers in a narrow-gap semiconductor $\text{Pb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Te}$ under the influence of electron paramagnetic resonance processes of Gd^{3+} ions

V. A. Ulanov^{a, b, *}, R. R. Zainullin^a, I. V. Yatsyk^b, I. I. Fazlizhanov^b

^aKazan State Power Engineering University, Kazan, 420066 Russia

^bZavoisky Physical-Technical Institute, Federal Research Center "Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences", Kazan, 420029 Russia

*e-mail: rrza7@yandex.ru

In crystals of the narrow-gap semiconductor $\text{Pb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Te}$ ($x = 1.5 \cdot 10^{-4}$) at temperatures $T = 5\text{--}100$ K, the method of electron paramagnetic resonance (EPR) revealed unusual dependences of the line shape of the EPR spectra of paramagnetic Gd^{3+} centers on temperature and the microwave power level in the spectrometer cavity. Based on the results of the analysis of the shape parameters of resonance lines recorded in the X-band, it was concluded that the most probable cause of changes in the observed EPR spectra is the effect of resonance transitions between the spin levels of Gd^{3+} centers on the kinetic characteristics of free charge carriers bound by exchange interactions with Gd^{3+} ions.

Keywords: lead chalcogenide, narrow-gap semiconductor, electron paramagnetic resonance, Gd^{3+} , EPR line shape

УДК 535.211:536.331

УПРАВЛЕНИЕ ОПТИЧЕСКИМ НАГРЕВОМ КРЕМНИЕВОГО ЗОНДА С ПОМОЩЬЮ БЛИЖНЕПОЛЕВОГО ТРАНСПОРТА ЭНЕРГИИ ЛОКАЛИЗОВАННЫМИ ПОВЕРХНОСТНЫМИ ПЛАЗМОНАМИ

© 2023 г. Э. А. Избасарова^{1, *}, А. Р. Газизов^{1, 2}, С. С. Харинцев^{1, 2}

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования “Казанский (Приволжский) федеральный университет”, Институт физики, Казань, Россия

²Государственное научное бюджетное учреждение “Академия наук Республики Татарстан”, Казань, Россия

*E-mail: Izbasarova.E.A@mail.ru

Поступила в редакцию 24.07.2023 г.

После доработки 14.08.2023 г.

Принята к публикации 28.08.2023 г.

Оптический нагрев в твердых телах фундаментально связан с рассеянием энергии при поглощении, тем не менее поглощение света может быть усилено за счет возбуждения оптических резонансов (плазмонных, Ми, Фано и т.д.). Изучено усиление поглощения света в наноструктурированном кремнии с помощью возбуждения оптического ближнего поля в зазоре между острием кремниевого зонда и золотой пленкой.

DOI: 10.31857/S0367676523703088, EDN: QJYIVI

ВВЕДЕНИЕ

Термофотоника в настоящее время является быстро развивающейся областью фотоники, которая занимается изучением взаимных превращений тепла и света в наноразмерных структурах. Термофотоника имеет множество применений, включая фототермическую терапию рака [1], детектирование локальных фазовых переходов [2], термо-ассистированную магнитную запись информации [3], биомедицину [4] и аналоговые вычисления [5]. Создание оптического нагрева в нанобъектах и управление транспортом тепловой энергии между ними является одной из ключевых задач современной термонанوفотоники. В качестве решений данной проблемы могут служить структурирование поверхности [6], создание фоточувствительных гетероструктур [7], использование металлических наноантенн [8] и т.д. Особенно важно при этом уметь гибким образом передавать тепловую энергию от нагревателя к интересующему нанобъекту. Такому требованию удовлетворяет зонд сканирующего микроскопа, который можно перемещать по поверхности образца с большой точностью позиционирования. Вследствие воздействия лазерным излучением на наноразмерное острие зонда, происходит поглощение света, что в свою очередь приводит к нагреву. Данный тепловой эффект наблюдается во многих техниках сканирующей микроскопии, например таких как: ближнеполевая сканирующая оптиче-

ская микроскопия (СБОМ) [9], микроскопия гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) [10], сканирующая туннельная микроскопия с лазерной поддержкой (СТМ)/атомно-силовая микроскопия (АСМ) [11, 12]. С появлением СБОМ методы оптической микроскопии были расширены за рамки дифракционного предела. Благодаря этому нагрев СБОМ зонда позволил создавать объекты на поверхности золота размером 10–50 нм [13]. Впервые, используя лазерный нагрев вершины АСМ кантилевера для записи информации на магнитном носителе, Хаманн с коллегами создали отверстия длиной менее 40 нм в магнитном материале, что соответствует плотности данных 62 Гбит · см^{−2} [14].

Поэтому целью данной работы была реализация управляемого нагрева кремниевого кантилевера, используемого в атомно-силовой микроскопии, а также исследование его нагрева при различных покрытиях его поверхности и подложки. При выборе материала зонда мы руководствовались его высокой температурой плавления и малой теплопроводностью, чтобы ограничить теплоотвод и уменьшить рассеяние тепловой энергии по объему кантилевера.

Однако при проведении эксперимента с оптическим зондом очень важно контролировать температуру нагрева, так как даже при небольшом изменении температуры могут измениться характеристики образца, что имеет особое значение при исследовании полимерных и биологических

материалов. При измерении температуры нагрева, благодаря возможности изучения органических и неорганических веществ в любых агрегатных состояниях без разрушения объекта, используется спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) [12]. В спектрах КР при повышении температуры линии становятся шире, а их максимум смещается [15]. Эти характеристики используются для определения локальной температуры. Соотношение интенсивностей линий стоксова и антистоксова рассеяния также можно использовать для измерения температуры, но этот метод имеет свои ограничения [16]. За последние 50 лет была тщательно изучена зависимость сдвига линии КР от температуры для различных кремниевых образцов, таких как: объемный материал, нанопроволоки и наночастицы [17–19]. Балканский и его коллеги разработали теоретическую модель, которая позволяет рассчитать изменение частоты КР в зависимости от температуры, измеряемой в диапазоне от 5 до 1400 К с использованием трех- и четырехфононных процессов [20]. В нашем эксперименте использовались зонды из кремния, которые дают узкую линию КР, поэтому для измерения температуры был выбран метод сдвига линии КР. Данная работа показывает возможность увеличения диапазона температур нагрева зонда АСМ с помощью покрытия поверхности зонда и образца плазмонными материалами.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для проведения измерений используется атомно-силовой микроскоп, совмещенный со спектрометром КР (TERS) NTEGRA SPECTRA, который оснащен кремниевым кантилевером, колеблющимся в полуконтактном режиме над подложкой. Спектральное разрешение составляет 1 см^{-1} (решетка 1800 шт./мм). Вершина зонда освещается сфокусированным линейно поляризованным непрерывным лазером с длиной волны 633 нм (рис. 1а и 1б). Лазерный луч фокусируется с помощью 100-кратного объектива микроскопа ($NA = 0.7$). Мощность падающего излучения регулируется с помощью встроенного аттенюатора. Мы регистрируем комбинационное рассеяние кристаллического кремния при 521 см^{-1} и отслеживаем изменения интенсивности линии, спектрального сдвига и ширины.

В экспериментах использовался монокристаллический кремниевый кантилевер производства ScanSens GmbH. Толщина основания кантилевера составляет 5 мкм, ширина — 50 мкм, длина — 140 мкм. Радиус кривизны зонда составлял 10 нм. Для обеспечения согласованности данных все измерения проводились на одном и том же кантилевере. В качестве подложки использовалось стекло без покрытия и стекло с напылением тонкой пленки золота. В работе использовались подлож-

ки PELCO® Gold Coated Glass Coverslips (TED PELLA, Inc., США) с золотым покрытием толщиной 50 нм и со вспомогательным 5-нанометровым адгезионным слоем хрома между покровным стеклом и золотым покрытием.

На рис. 1в показана эволюция спектров комбинационного рассеяния света, вызванная изменением интенсивности падающего лазерного излучения при расположении зонда над поверхностью стеклянной подложки. При увеличении интенсивности лазерного излучения наблюдается небольшое смещение линии в сторону меньших волновых чисел колебания, что свидетельствует о нагреве. При интенсивности накачки $5 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$ линия смещается на 1.5 см^{-1} . Это соответствует повышению температуры на $\Delta T \sim 70 \text{ К}$ по сравнению с температурой окружающей среды [20].

Когда зонд АСМ был подведен к золотой пленке толщиной 50 нм наблюдалась совершенно иная картина (рис. 1б): при интенсивности света выше $3.5 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$ спектр распадался на две отдельные компоненты, соответствующие вкладу горячей вершины при волновых числах ниже 500 см^{-1} и холодного основания при 521 см^{-1} , которые оба попадали в объем детектирования объектива (вставка на рис. 1з). При таких интенсивностях лазера наблюдался сдвиг линии на 32 см^{-1} , что указывает на повышение температуры острия зонда на $\Delta T \sim 1200 \text{ К}$ (рис. 1з). Температура вблизи вершины превышает температуру плавления кремния (1683 К), что приводит к ее деструкции, и подтверждается изображением, полученным после эксперимента с помощью сканирующей электронной микроскопии (рис. 1е).

Изменение структуры кремниевого зонда также подтверждается измерением зависимости сдвига фазы от интенсивности накачки (рис. 2). Касаясь поверхности образца, кантилевер испытывает ряд сил, что приводит к изменению частоты и фазы колебаний. При изменении интенсивности падающего излучения сдвиг фаз начинает меняться и при достижении интенсивности накачки $3.5 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$ претерпевает резкий скачок. Этот скачок может быть вызван изменением физико-химических свойств зонда, что приводит к изменению структуры материала и его оптических свойств. После выключения лазера сдвиг фаз выходит на плато, однако конечное значение отличается от начального, что позволяет сделать вывод о необратимости данного процесса.

Также объектом исследования были кремниевые зонды, на которые нанесен слой проводящего материала — нитрид титана TiN — различной толщины. Кремниевый зонд, покрытый слоем нитрида титана, является электропроводящим, вследствие чего может использоваться в сканирующей туннельной микроскопии. Были проведены два эксперимента по нагреву оптических зондов из

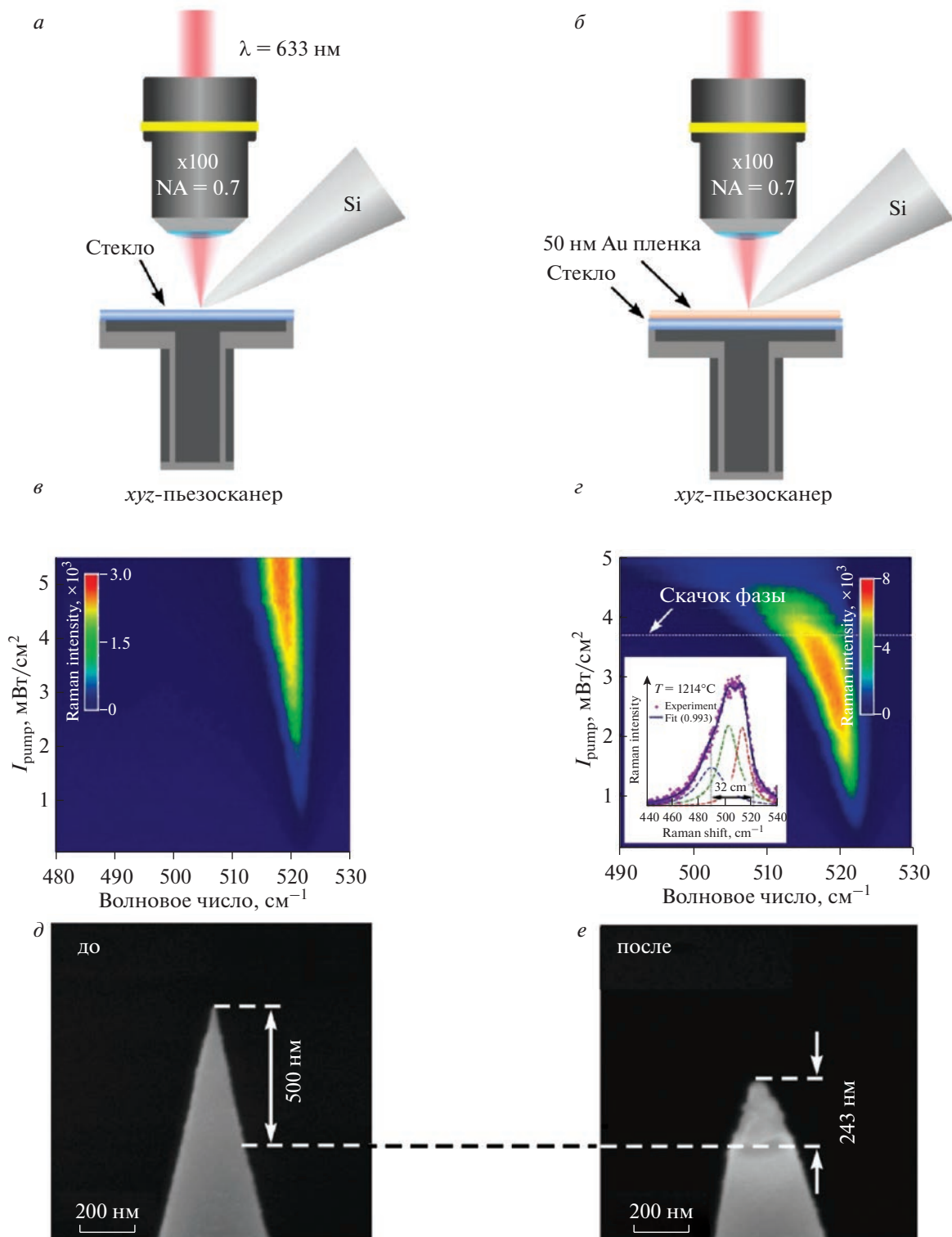
Незначительный нагрев при $I_0 = 5 \text{ мВт/см}^2$ Сильный нагрев при $I_0 = 5 \text{ мВт/см}^2$ 

Рис. 1. Экспериментальная конфигурация, когда кремниевый АСМ-кантилевер подведен к стеклу (*a*) и золотой пленке толщиной 50 нм (*б*). Рисунки (*в*) и (*г*) содержат спектры комбинационного рассеяния света в зависимости от интенсивности лазерного излучения соответственно для конфигураций (*a*) и (*б*). Вставка указывает на спектр комбинационного рассеяния света вдоль пунктирной прямой линии. (*д*, *е*) СЭМ-изображения вершины АСМ-кантилевера до и после освещения лазерным излучением для конфигурации (*б*).

кремния с покрытием из TiN вблизи золотой пленки толщиной 50 нм. В первом эксперименте толщина слоя нитрида титана составляла 70 нм, а во втором — 140 нм (рис. 4а). В экспериментах использовался монокристаллический кремниевый кантилевер с покрытием нитрида титана производства ScanSens GmbH.

Как показали результаты исследования, кремниевый зонд, покрытый слоем TiN, также подвергается деструкции, несмотря на высокую устойчивость нитрида титана к температуре. При тонком покрытии (70 нм) разрушается как TiN, так и часть кремния (рис. 4б). После воздействия лазерным излучением на зонд с более толстым покрытием (140 нм) наблюдается возникновение периодических канавок, период которых увеличивается по мере увеличения толщины зонда (рис. 4г). Природа возникновения данных углубления на данный момент не была полностью изучена, тем не менее было высказано предположение о том, что поверхность золота и нитрида титана являются двумя отражающими плоскостями, которые образуют интерферометр Фабри—Перо.

МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОБСУЖДЕНИЕ

Определение фотоиндуцированного температурного поля в наноразмерных твердых телах может быть довольно сложным, поскольку существуют различные механизмы превращения световой энергии в тепловую [21]. Поглощение света может быть усилено за счет изменения электрон-фононного взаимодействия, процесса Оже [22, 23], возбуждения оптических резонансов (плазмонных, Ми, Фано и т.д.) [24]. Кроме того, наличие пространственно-ограниченных структур приводит к возбуждению ближнего поля, что может увеличить сечение поглощения на несколько порядков.

Для получения теоретических оценок температуры зонда мы проводим моделирование распределения электромагнитного поля методом FDTD и распространения тепла методом FEM с использованием программного обеспечения Ansys Lumerical 3D Electromagnetic Simulator. Поскольку в наших экспериментах используется лазер непрерывного действия, то распределение температуры образца в пределах лазерного пучка стационарно. В установившемся режиме уравнение термодиффузии сводится к [25]:

$$\nabla \cdot [\kappa(\vec{r}) \nabla T(\vec{r})] = -q(\vec{r}), \quad (1)$$

где $T(\vec{r})$ — распределение температуры в неоднородной среде, характеризующейся зависящей от положения теплопроводностью $\kappa(\vec{r})$. $q(\vec{r})$ — плотность мощности внешнего источника тепла.

Причиной выделения тепла выступает оптическое поглощение, которое пропорционально частоте излучения ω , квадрату напряженности



Рис. 2. Изменение сдвига фазы колебаний кремниевых зонда, находящегося над золотой подложкой, в зависимости от интенсивности накачки. Временная шкала коррелирует с интенсивностью накачки.

электрического поля E , а также мнимой части диэлектрической проницаемости ϵ [25]. Для монохроматической электромагнитной волны, частота которой равна ω , а электрическое поле зависит от времени по закону $\vec{E}(\vec{r}, t) = 2\text{Re}\{\vec{E}(\vec{r})\exp(-i\omega t)\}$, плотность поглощенной оптической мощности вычисляется по формуле:

$$q(\vec{r}) = \frac{\omega}{2} \text{Im}(\epsilon(\vec{r}, \omega)) \epsilon_0 |\vec{E}(\vec{r})|^2. \quad (2)$$

Вначале мы численно решаем уравнения Максвелла для нахождения q , которое затем подставляем в уравнение (1), чтобы определить T .

Объектом моделирования является кремниевый зонд, форму которого можно приближенно представить как конус с вершиной конечного радиуса кривизны. Длина зонда составляет 1000 нм, угол при вершине — 25° , радиус вершины равен 10 нм. Зонд ориентирован относительно подложки так, как показано на рис. 1а. Уравнения Максвелла решаются в прямоугольной вычислительной области размерами $1300 \times 1300 \times 1000$ нм, в которой содержатся зонд и участок подложки с тонким слоем золота. В эксперименте поверхность золотой пленки не является гладкой, средняя высота неровностей по результатам АСМ составляет $h_0 = 1.7 \pm 0.6$ нм. Это было учтено при моделировании в виде полусфер радиусами 1.7 нм на поверхности золотого слоя. В области вершины зонда и ближайшей к нему золотой полусферы была использована расчетная сетка с размером ячейки 0.2 нм, для остальной части конструкции была применена расчетная сетка с большим раз-

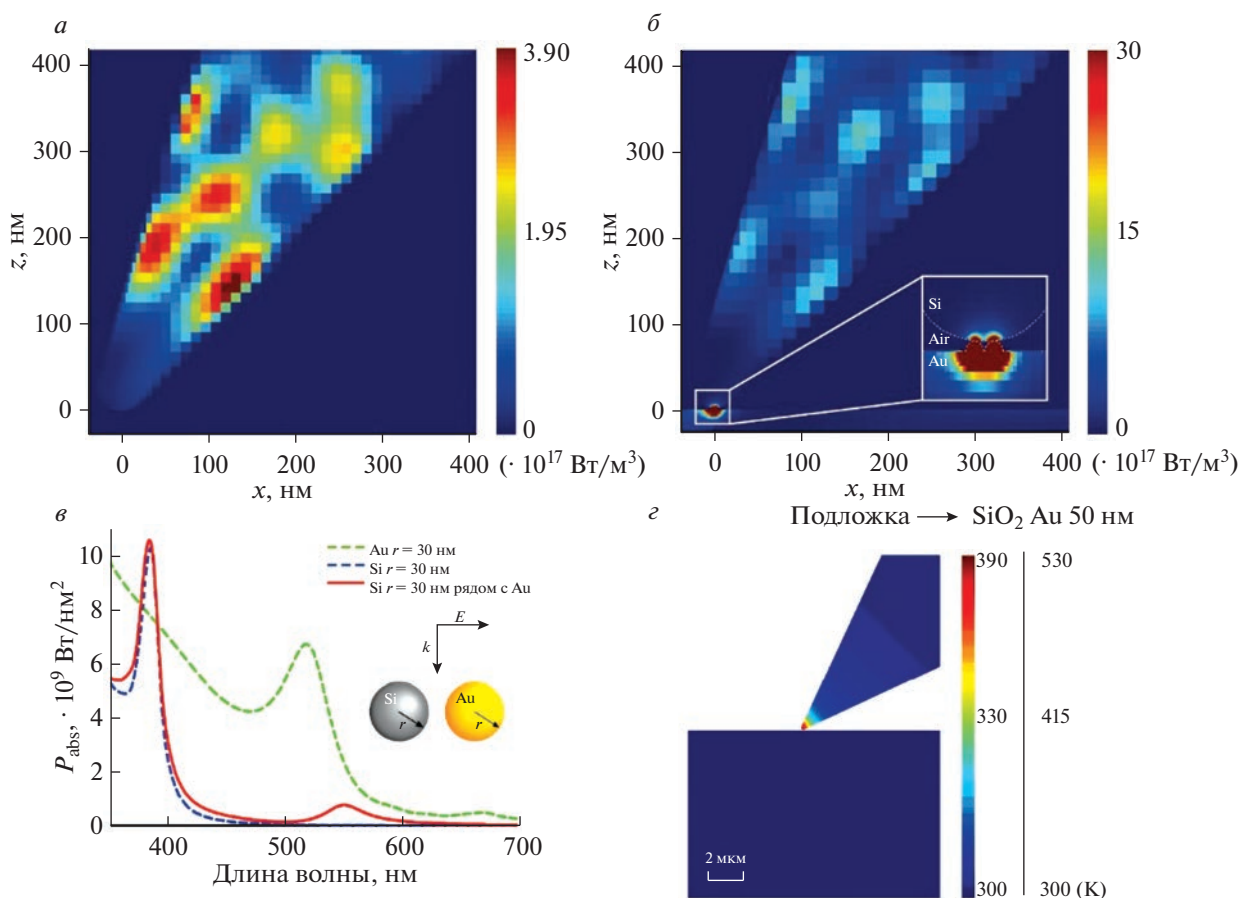


Рис. 3. Плотность поглощенной оптической мощности зонда на длине волны 632.8 нм (вид в сечении зонда и подложки в плоскости падения) в случае взаимодействия: со стеклянной подложкой (а), с пленкой из золота толщиной 50 нм (б) (увеличенное изображение приведено на вставке). Средняя плотность поглощенной оптической мощности в зависимости от длины волны света для одиночной золотой (зеленая пунктирная кривая), одиночной кремниевой (синяя пунктирная кривая) сфер, а также для кремниевой сферы, находящейся на расстоянии 0.5 нм от золотой (красная кривая) (в). Схематическое изображение сферы, показывающее ориентацию внешнего электрического поля E и вектора световой волны k приведено на вставке. Стационарное распределение температуры по сечению в плоскости XZ зонда при помещении его поверх стекла или пленки золота толщиной 50 нм (г).

мером ячейки (7 нм). Оптические и тепловые свойства Si, SiO₂ и Au были взяты из [26]. В качестве внешнего источника поля используется гауссов пучок, фокальная плоскость которого совпадает с поверхностью золотого слоя (нормальное падение). Длина волны 632.8 нм ($NA = 0.7$) и интенсивность в фокусе $5 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$. Волна имеет p -поляризацию, ось зонда лежит в плоскости падения и составляет 30° к нормали. Величина зазора между вершиной зонда и ближайшей полусферой составляет 0.5 нм.

Рисунки 3а и 3б иллюстрируют распределение плотности поглощенной оптической мощности в сечении кремниевого зонда и подложки (распределение показано в плоскости падения). И при наличии (рис. 3а), и при отсутствии (рис. 3б) золотой пленки, в коническом зонде образуются пучности плотности поглощенной оптической мощности. Их возникновение мы связываем с

возбуждением мод конического волновода, распределение поля которых аналогично Ми-резонансам в кремнии. Кроме того, при наличии пленки золота, которая поддерживает локализованный поверхностный плазмонный резонанс, между зондом и покрытием золота возбуждается ближнее поле, которое приводит к высокоэффективному поглощению в том числе в кремнии, что отображено на рис. 3б.

Для исследования поглощения в кремнии при взаимодействии с плазмонной золотой поверхностью была рассмотрена модель двух взаимодействующих сфер (кремниевой и золотой), так как возбуждаемое ближнее поле не связано с модой конического волновода. На рис. 3в представлена зависимость средней плотности поглощенной оптической мощности от длины волны света для одиночной золотой (зеленая пунктирная кривая), одиночной кремниевой (синяя пунктирная кри-

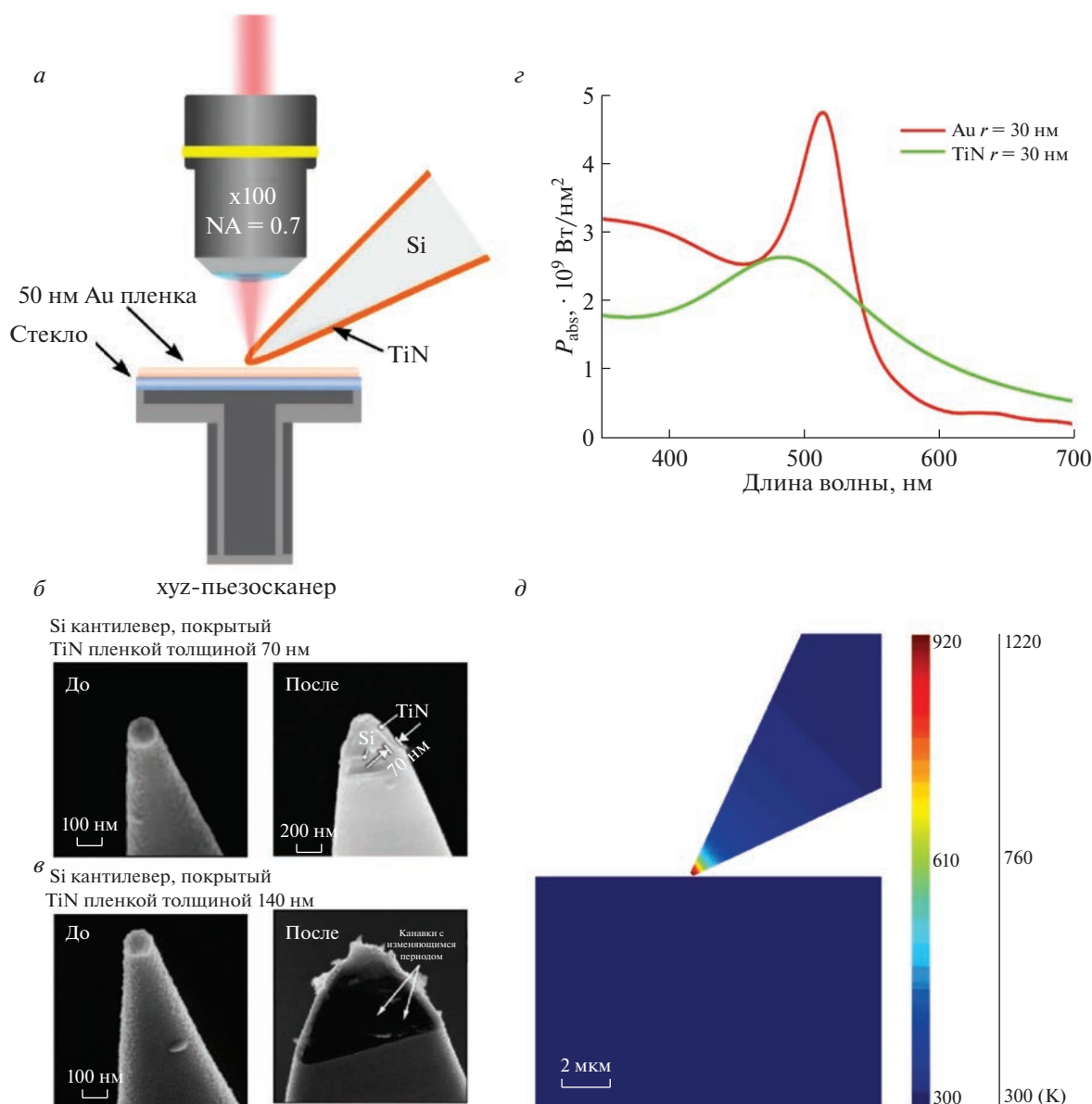


Рис. 4. Экспериментальная конфигурация, при которой кремниевый АСМ-кантилевер, покрытый слоем нитрида титана подведен к золотой пленке толщиной 50 нм. Рисунки (б, в) содержат СЭМ-изображения вершины зонда до и после освещения лазерным излучением (толщина нитрида титана 70 (б) и 140 нм (в)). Зависимость средней плотности поглощенной оптической мощности от длины волны света для одиночных сфер из золота (красная кривая) и нитрида титана (зеленая кривая) (г). Стационарное распределение температуры в сечении кремниевого зонда и подложки (распределение показано в плоскости падения) при наличии покрытия нитрида титана толщины d (д).

вая) сфер, а также для кремниевой сферы, находящейся на расстоянии 0.5 нм от золотой (красная кривая). Было установлено, что вследствие ближнеполевого взаимодействия с золотой сферой, у сферы из кремния появился пик поглощения в области длин волн, соответствующих плазмонному резонансу золота.

Если известно распределение плотности поглощенной оптической мощности, можно численно решить уравнение тепловой диффузии и найти температуру нагрева. Предполагается, что

теплопроводность всех используемых в моделировании материалов не зависит от температуры и взяты из [26]. Граничное условие $T = 300$ К было задано при $z_{\min} = -8000$ нм для нижней грани подложки и при $x_{\max} = 8000$ нм для противоположной грани зонда, прилегающей к основанию кантилевера. Область моделирования составляла $16 \times 50 \times 16$ мкм. На рис. 3г показано стационарное распределение температуры в сечении кремниевого зонда и подложки (распределение показано в плоскости падения). Нагрев наблюдается и при наличии (рис. 3а), и при

отсутствии (рис. 3б) золотой пленки, однако наличие пленки золота позволяет поднять температуру зонда еще на 140 К.

Тем не менее в ходе моделирования были получены данные о температуре, которые не совпадают с результатом эксперимента. Данное расхождение можно объяснить тем, что кроме усиления электромагнитного поля в процессе моделирования не были учтены другие более важные механизмы, например, такие как: изменение коэффициента теплопроводности кремния с изменением температуры, усиление электрон-фононного взаимодействия и эффекта Оже, взаимодействие света и вещества за счет согласования импульсов фотонов и электронов [27].

При использовании покрытия нитрида титана, в процессе поглощения большую роль играет плазмонный резонанс, так как TiN и Au являются плазмонными материалами с перекрывающимися пиками поглощения (рис. 4г). В результате моделирования температуры нагрева было показано, что при наличии покрытия TiN толщиной 70 нм, температура нагрева кантилевера достигает 920 К, а при покрытии 140 нм — 1220 К. Полученные данные близки к результатам эксперимента. Разница между теоретическим и экспериментальным значением может быть обусловлена изменением геометрии вершины и учетом зависимости теплопроводности кремния и нитрида титана от температуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, экспериментально исследован оптический нагрев кремниевого АСМ кантилевера с различными покрытиями. Обнаружено, что температура зонда возрастает при использовании плазмонных пространственно-ограниченных материалов, таких как золото и нитрид титана и может достигать значений, превышающих температуру плавления кремния (1683 К). Увеличение температуры при лазерном облучении измерено с использованием термометрии комбинационного рассеяния света с нанометровым пространственным разрешением. Измерение температуры было откалибровано с помощью ангармонической модели, включающей трех- и четырехфононный процесс. Для исследования механизма нагрева выполнено численное моделирование методами FDTD/FEM.

Результаты исследования могут быть использованы для изучения фазовых переходов в различных типах наноматериалов, а также для локального термохимического нанокатализа с целью создания новых структурных материалов с заданными свойствами.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-12-00066-Р). Напыление покрытия TiN на кантилеверы АСМ мето-

дом химического осаждения с газовой фазы выполнено в рамках проекта HORIZON 2020, CHALLENGES (861857). Авторы признательны за техническую поддержку нашим промышленным партнерам: SCANSENS (Германия, GmbH) и NT-MDT BV (Нидерланды).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бучарская А.Б., Маслякова Г.Н., Чехонацкая М.Л. и др. // Опт. и спектроск. 2020. Т. 128. № 6. С. 846; *Bucharskaya A.B., Maslyakova G.N., Chekhonatskaya M.L. et al.* // Opt. Spectrosc. 2020. V. 128. No. 6. P. 849.
2. Chernykh E.A., Kharintsev S.S. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. Suppl. 1. P. S37.
3. Okamoto S., Kikuchi N., Furuta M. et al. // J. Phys. D. Appl. Phys. 2015. V. 48. Art. No. 353001.
4. Мартыросян Д.Ю., Осыченко А.А., Залесский А.Д. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2023. Т. 117. № 11. С. 876; *Martirosyan D.Yu., Osychenko A.A., Zalessky A.D. et al.* // JETP Lett. 2023. V. 117. No. 11. P. 873.
5. Zhang X., Zhou Y., Zheng H. et al. // Nano Lett. 2021. V. 21. No. 20. P. 8715.
6. Aouassa M., Mitsai E., Syubaev S. et al. // Appl. Phys. Lett. 2017. V. 111. No. 24. Art. No. 243103.
7. Kharitonov A.V., Kharintsev S.S. // Russ. Fiber Lasers. 2022. V. 2. No. 1. P. 98.
8. Novotny L. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 98. No. 26. Art. No. 266802.
9. Kurpas V.V., Libenson M.N., Martsinovsky G.A. // SPIE. 1995. V. 2384. P. 128.
10. Zhang W., Schmid T., Yeo B.S., Zenobi R. // J. Phys. Chem. 2008. V. 112. No. 6. P. 2104.
11. Mai Z.H., Lu Y.F., Song W.D., Chim W.K. // Appl. Surf. Sci. 2000. V. 154. P. 360.
12. Milner A.A., Zhang K., Garmider V., Prior Y. // Appl. Phys. A. 2010. V. 99. P. 1.
13. Jersch J., Dickmann K. // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 68. No. 6. P. 868.
14. Hamann H.F., Martin Y.C., Wickramasinghe H.K. // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 84. No. 5. P. 810.
15. Su Z., Sha J., Pan G. et al. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. No. 3. P. 1229.
16. McCarthy B., Zhao Y., Grover R., Sarid D. // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. No. 11. Art. No. 111914.
17. Khachadorian S., Scheel H., Colli A. et al. // Phys. Stat. Sol. B. 2010. V. 247. No. 11-12. P. 3084.
18. Doerk G.S., Carraro C., Maboudian R. // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. No. 7. Art. No. 073306.
19. Hart T.R., Aggarwal R.L., Lax B. // Phys. Rev. B. 1970. V. 1. No. 2. P. 638.
20. Balkanski M., Wallis R.F., Haro E. // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. No. 4. P. 1928.
21. Baffou G., Cichos F., Quidant R. // Nature Mater. 2020. V. 19. No. 9. P. 946.
22. Liang D., Bowers J.E. // Nature Photonics. 2010. V. 4. No. 8. P. 511.
23. Бурмистров Е.Р., Авакянц Л.П. // Журн. прикл. спектроск. 2021. Т. 88. № 5. С. 675; *Burmistrov E.R., Avakyan L.P.* // J. Appl. Spectrosc. 2021. V. 88. No. 5. P. 911.

24. *Kravets V.G., Kabashin A.V., Barnes W.L., Grigorenko A.N.* // Chem. Rev. 2018. V. 118. No. 12. P. 5912.
25. *Baffou G., Quidant R.* // Laser Photon. Rev. 2013. V. 7. No. 2. P. 171.
26. *Palik E.D.* Handbook of optical constants of solids. V. 3. Academic press, 1998.
27. *Kharintsev S.S., Noskov A.I., Battalova E.I. et al.* // arXiv: 2304.14521. 2023.

Control of optical heating of a silicon probe using near-field energy transport by localized surface plasmons

E. A. Izbasarova^{a, *}, A. R. Gazizov^{a, b}, S. S. Kharintsev^{a, b}

^a*Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan, 420111 Russia*

^b*Academy of Sciences of the Republic of Tatarstan, Kazan, 420111 Russia*

^{*}*e-mail: Izbasarova.E.A@mail.ru*

Optical heating in solids is fundamentally related to energy dissipation during absorption. Nevertheless, light absorption can be enhanced by excitation of optical resonances (plasmon, Mi, Fano, etc.). In this paper, we investigate the amplification of light absorption in nanostructured silicon by excitation of an optical near field in the gap between the tip of a silicon probe and a gold film.

Keywords: thermoplasmonics, optical heating, Raman thermometry, silicon cantilever, plasmon resonance

УДК 535

ОПТИМИЗАЦИЯ РАБОТЫ ГЕНЕРАТОРА СЛУЧАЙНЫХ ЧИСЕЛ НА ОСНОВЕ InGaAs pi-n ФОТОДИОДА В ГОМОДИННОЙ СХЕМЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ ДИСКРЕТНОГО ВЕЙВЛЕТ-АНАЛИЗА

© 2023 г. М. Э. Сибгатуллин^{1, 2, 3, *}, Л. Р. Гилязов¹, Д. А. Мавков¹, Н. М. Арсланов¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Казанский национальный исследовательский технический университет имени А.Н. Туполева-КАИ”, Казань, Россия

²Государственное научное бюджетное учреждение
“Академия наук Республики Татарстан”, Казань, Россия

³Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Казанский (Приволжский) федеральный университет”, Казань, Россия

*E-mail: sibmans@mail.ru

Поступила в редакцию 24.07.2023 г.

После доработки 14.08.2023 г.

Принята к публикации 28.08.2023 г.

Предложен подход для оптимизации работы генератора случайных чисел на основе дискретного вейвлет-анализа. Показано, что управление вкладом масштабных компонент вейвлет-преобразования в сигнал может увеличить степень случайности генерируемого ряда чисел.

DOI: 10.31857/S036767652370309X, EDN: QJPWDP

ВВЕДЕНИЕ

Криптографические системы, использующие случайные числа, требуют оборудования, способного генерировать числа, чей случайный характер обеспечивается физическими процессами, которые невозможно предсказать и, следовательно, использовать для взлома системы шифрования [1]. Одним из классов такого оборудования являются оптические генераторы случайных чисел, которые генерируют сигналы на основе случайной регистрации фотонов [2, 3]. Однако аппаратные генераторы случайных чисел (ГСЧ) подвержены воздействию внешних факторов, таких как свойства регистрирующей аппаратуры, которые могут внести закономерности в генерируемый сигнал и, тем самым, снизить степень случайности генерируемой последовательности чисел. В связи с этим требуется проведение дополнительной обработки сигнала для оптимизации работы ГСЧ и увеличения степени случайности генерируемой последовательности чисел [4]. Коммерческие ГСЧ также дополняются программными методами постобработки генерируемых данных [5].

Нами был использован аппаратный генератор случайных чисел на основе гомодинного генератора случайного шума. Для этого было проведено разностное детектирование сигналов на выходах оптического светоделителя, что привело к формированию шума. Случайные свойства полученного шума были оценены с помощью тестов NIST [6].

Однако было выявлено, что генерируемая случайная последовательность не проходит некоторые тесты и требуется применение дополнительных процедур для оптимизации работы ГСЧ и увеличения степени случайности шума.

Предложен подход, основанный на разложении генерируемого сигнала на масштабные компоненты с применением дискретного вейвлет-анализа, и исследовании свойств каждой масштабной компоненты как отдельного сигнала [7]. В отличие от фурье-анализа, вейвлет-анализ позволяет проводить исследование одномерного сигнала одновременно во временной и частотной областях, что позволяет получить более полную информацию о свойствах исследуемой последовательности. Это может значительно улучшить степень случайности генерируемой последовательности чисел.

Предложен подход, основанный на изменении вклада некоторых масштабных компонент в суммарный генерируемый сигнал. В результате обработки степень случайности генерируемой последовательности чисел улучшается, что отражается в более эффективном прохождении трех тестов NIST. При этом не наблюдается потери эффективности прохождения остальных тестов. Этот позволяет оптимизировать работу генератора случайных чисел и повысить уровень безопасности криптографических систем, использующих такой генератор.

ГЕНЕРАЦИЯ СЛУЧАЙНОГО ШУМА

В традиционном методе оптической генерации случайных чисел применяется светоделитель в оптической схеме и регистрация однофотонных импульсов с помощью фотодетекторов [8, 9]. В данной работе для этой цели был использован лазер с распределенной обратной связью, работающий на длине волны 1550 нм и с шириной полосы 1 МГц, и с мощностью излучения 20 мВт. Излучение направлялось на вход волоконного Y-разветвителя 50/50, а его выходы подключались к фотоприемникам гомодинного детектора. Фотоприемники состояли из двух балансно включенных InGaAs p-i-n фотодиодов, производства ООО “Лазерском”, с частотой среза 2 ГГц, низким темновым током 0.03 нА и емкостью порядка 0.65 пА. Такая оптическая схема позволяет генерировать случайные числа с высокой степенью случайности и является эффективным средством для создания криптографических систем.

Сигнал с фотодиодов усиливался операционным усилителем Texas Instruments OPA847 в режиме трансимпедансного усиления. Затем проходил через фильтр верхних частот (ФВЧ), который удалял шум с частотами ниже 95 МГц, и дополнительно усиливался операционным усилителем Analog Devices AD8099 с коэффициентом усиления 20. Затем выходной сигнал проходил через фильтр нижних частот (ФНЧ) с частотой среза около 105 МГц и подключался к 50 Ом СВЧ коннектору. В результате использования данной оптической схемы была сгенерирована последовательность случайных чисел, размер выборки которой составил один миллион элементов. На рис. 1. приведена гистограмма экспериментального шума. Черным цветом (сплошная линия) показана аппроксимация гистограммы гауссовым распределением со следующими параметрами: интенсивность $I = 41253$ отн. ед., полуширина $\delta = 0.43$ отн. ед., положение максимума $\omega_0 = 0$ отн. ед., среднеквадратичное отклонение гистограммы от аппроксимации $\sigma = 0.39$. Сгенерированный шум в используемой оптической схеме имеет отчетливые выбросы на определенных значениях гистограммы, что объясняется тем, что сигнал не подвергался процедуре фильтрации паразитных аппаратных шумов, которая улучшила бы его степень случайности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Были проведены тесты NIST для оценки степени случайности сгенерированной последовательности. Исследуемая выборка разбивалась на непересекающиеся подпоследовательности длиной 1000 элементов, оценивался процент подпоследовательностей, успешно прошедших тесты (табл. 1).

В результате, более 89 процентов подпоследовательностей прошли восемь тестов. Однако

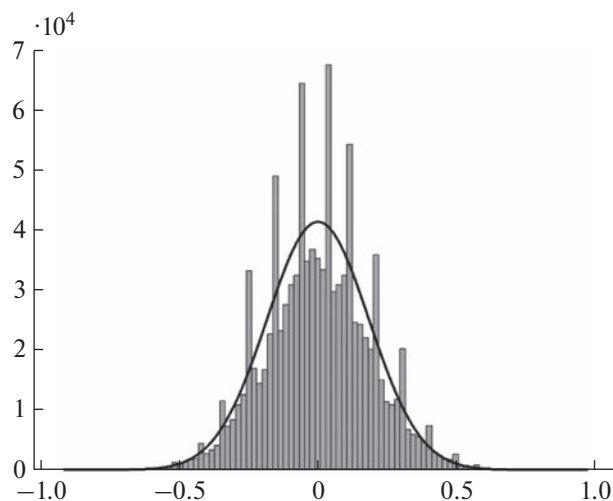


Рис. 1. Гистограмма экспериментального шума.

только 7 процентов подпоследовательностей прошло тест LongestRun. Тест NIST LongestRun является одним из наиболее требовательных к генераторам случайных чисел, поэтому его прохождение является важным показателем качества генерации случайных чисел. Подобный результат является следствием наличия пиков значений в гистограмме на рис. 1, что приводит к большим сериям одинаковых значений в последовательностях. Таким образом, необходимо определить некоторую процедуру эффективного устранения серий близких значений.

Для анализа и увеличения степени случайности генерируемого шума в данной работе предложено применить вейвлет-анализ. Дискретный вейвлет-анализ является эффективным инструментом для проведения процедуры денойзинга (удаления шума) путем изменения вейвлет-коэффициентов на определенных масштабах в зависимости от параметров сигнала и выполнении обратного вейвлет-преобразования [10, 11]. Дискретное вейвлет-преобразование сигнала f может быть представлено как линейное преобразование:

$$w = Wf, \quad (1)$$

Таблица 1. Тесты NIST экспериментального шума

Тест NIST	Результат
Approximate Entropy	100
Block Frequency	100
Cumulative Sums	100
FFT	89
Frequency	100
Linear Complexity	92
NonOverlapping Template	100
LongestRun	7
Serial	92

Таблица 2. Показатель Херста масштабных компонент экспериментального шума

Масштаб	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Показатель Херста	0.16 ± 0.08	0.17 ± 0.08	0.24 ± 0.06	0.43 ± 0.08	0.59 ± 0.09	0.75 ± 0.11	0.91 ± 0.08	0.99 ± 0.03	0.99 ± 0.01

где $w = [d_{1,1}, \dots, d_{1,w1}, d_{2,1}, \dots, d_{2,w2}, a_{J,1}, \dots, a_{J,wJ}]$ содержит детальные вейвлет-коэффициенты d на масштабах $j = 1, \dots, J$ и аппроксимационные вейвлет-коэффициенты a на масштабе J . Элементы матрицы $W = W(N, J, h_n)$, представляющие собой дискретное вейвлет-преобразование, определяются из пирамидального алгоритма Маллата [12]. На рис. 2а показан генерируемый шум и его разложение на масштабные компоненты с применением дискретного вейвлет-анализа (рис. 2б).

Можно рассматривать генерируемую последовательность как набор сигналов, обладающих различными частотными свойствами — масштаб 1 содержит высокочастотную компоненту, по мере возрастания масштаба происходит увеличение низкочастотной составляющей в сигнале.

Одной из количественных характеристик позволяющих провести классификацию случайных шумов относительно частотного состава, является показатель Херста H : 1) низкочастотный шум ($1/2 < H < 1$), характеризуется долговременными корреляциями (персистентность); 2) высокочастотный шум (антиперсистентность) ($0 < H < 1/2$) [13]. В табл. 2 приведен расчет показателя Херста для масштабных компонент экспериментального шума. Приведены средние значения для тысячи подпоследовательностей на каждом масштабе.

Как видно из табл. 1 масштабы с 1 по 3 характеризуются низкими значениями показателя Херста и, соответственно, высокочастотной структурой. Масштабы с 5 по 8 характеризуются высокими значениями показателя Херста и обладают низкочастотной структурой. Показатель Херста на масштабе 4 может принимать значения как больше, так и меньше 0.5 (в пределах доверительного интервала). При этом показатель Херста пятого масштаба не опускается ниже значения 0.5, а показатель Херста на третьего масштаба не превышает значения 0.5. Таким образом, четвертый масштаб можно рассматривать в качестве границы, между низкочастотными (персистентными) и высокочастотными (антиперсистентными) масштабными компонентами.

Для количественного описания вклада различных масштабных компонент с сигналом применяют мощность $P(j)$ дискретного вейвлет-преобразования:

$$P(j) = \sum_k d_{j,k}^2, \quad (2)$$

где $d_{j,k}$ — детальные вейвлет-коэффициенты. На рис. 3а показано распределение мощности дис-

кретного вейвлет-преобразования для экспериментального шума. Наибольшее значение мощности имеют масштабы с 1 по 3, начиная с 4 масштаба значения мощности выравниваются.

На рис. 3б приведено значение приращения величины показателя Херста ΔH между масштабными компонентами. Величина ΔH растет с увеличением масштаба и достигает максимума для приращения между четвертым и третьим масштабами. После этого приращение показателя Херста начинает уменьшаться.

Таким образом, значение показателя Херста, мощность дискретного вейвлет-преобразования, приращение показателя Херста между масштабами показывают, что четвертый масштаб является своеобразным “граничным” масштабом, который разделяет шумы с различной структурой.

Для коррекции генерируемого шума нами предложена итерационная схема по уменьшению вейвлет-коэффициентов на определенных масштабах:

$$\begin{aligned} \varphi^{(i+1)} &= W^{-1} \theta W \varphi^{(i)}, \quad \varphi^{(0)} = f, \quad \varphi^{(1)} = W^{-1} \theta W \varphi^{(0)}, \\ \varphi^{(i)} &= W^{-1} \theta W \varphi^{(i-1)}, \dots, i = 0, 1, 2, \dots, \end{aligned} \quad (3)$$

где в качестве первого приближения используется экспериментальный сигнал f , W — дискретное вейвлет-преобразование, W^{-1} — обратное дискретное вейвлет-преобразование, θ — коэффициент, который либо увеличивает ($\theta > 0$), либо уменьшает ($\theta < 0$) вейвлет-коэффициенты на выбранном масштабе.

Сравнивая значения показателя Херста для различных масштабов (табл. 2) и распределения мощности вейвлет-преобразования по масштабам (рис. 3а) можно обратить внимание, что высокочастотные компоненты, находящиеся на масштабах 1-3, имеют сильно перекрывающиеся значения показателя Херста (с учетом доверительного интервала) и, в то же время, сильно различаются по величине мощности вейвлет-преобразования. В то время, как масштабы с низкочастотными компонентами близки друг к другу по величине мощности. Было предложено провести процедуру выравнивания значений мощности на масштабах с первого по третий, чтобы выровнять значения мощности высокочастотных компонент аналогично распределению мощности для низкочастотных компонент. Выполнялось итерационное уменьшение значений вейвлет-коэффициентов на первом и втором масштабах. Критерием прерывания итераций яв-

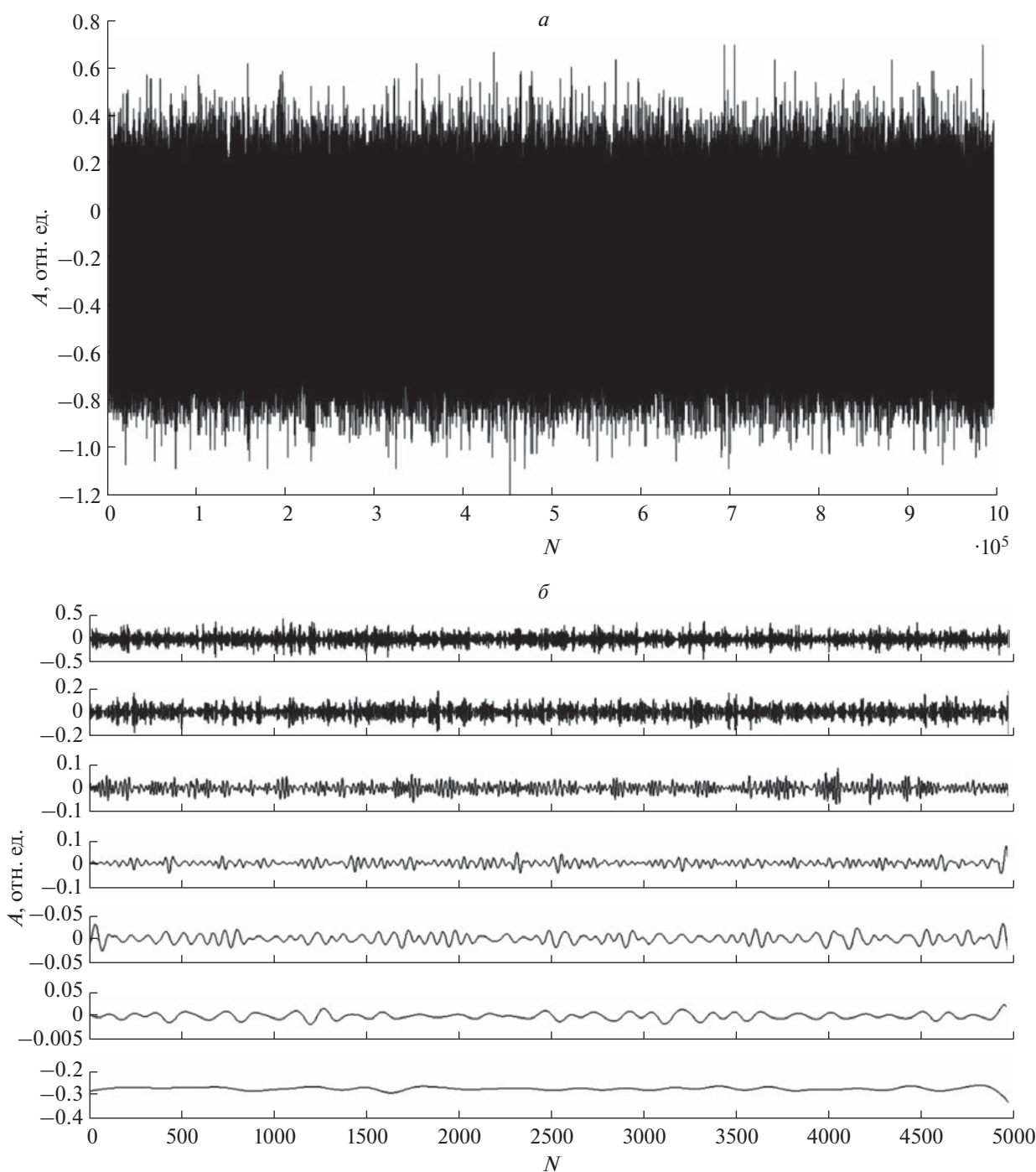


Рис. 2. Экспериментальный шум (а); масштабные компоненты шума (б).

лялось равенство значений мощности первого и второго масштабов значению мощности третьего масштаба. Затем выполнялось обратное вейвлет-преобразование для получения сигнала.

В табл. 3. приведены результаты проведения тестов NIST для сигналов, полученных путем различных комбинаций выравнивания мощности дискретного вейвлет-преобразования: (1-3) — выравнивание мощности с первого по третий мас-

штаб; (1-4) — выравнивание мощности с первого по четвертый масштаб; (1-3-4-11) — выравнивались отдельно масштабы с первого по третий и отдельно с четвертого по одиннадцатый масштаб; (1-11) — выравнивание мощности с первого по одиннадцатый масштаб.

Наилучшие результаты получены при реализации схем (1-3) и (1-3-4-11). При реализации схемы (1-3) процент успешного прохождения теста

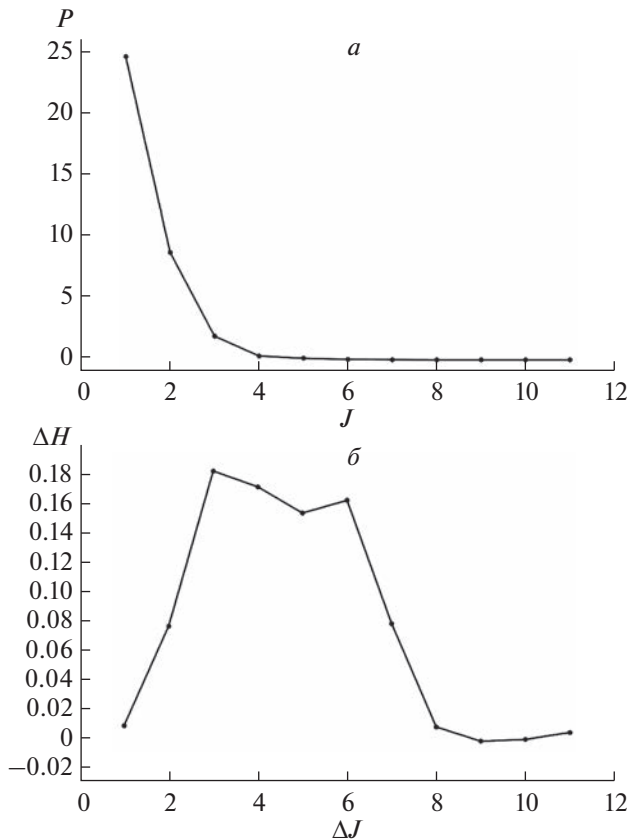


Рис. 3. Зависимость мощности вейвлет-преобразования от масштаба для экспериментального шума (а); зависимость приращения показателя Херста от масштаба для экспериментального шума (б).

“FFT” увеличивается на 6%, теста “LongestRun” на 74%, теста “Runs” на 1%, при этом процент успешного прохождения оставшихся тестов не изменяется. В случае применения схемы (1-3-4-11) происходит увеличение до 15% успешного прохождения теста “Runs”, однако при этом ухудшается процент успешного прохождения практически всех тестов, хотя он и остается выше 50%. В случае выравнивания к одному значению мощности вейвлет-коэффициентов на всех одиннадцати масштабах наблюдается существенное ухудшение

процентов успешного прохождения практически всех тестов. Обусловлено это тем, что при выравнивании мощности всех масштабов, вклад низкочастотных компонент начинает быть сопоставим с вкладом высокочастотных компонент, а это означает появление в последовательности низкочастотных трендов, что существенно ухудшает свойства генерируемой последовательности. Анализ результатов тестирования в случае выравнивания (1-4) показывает ухудшения процента прохождения тестов NIST. Это подтверждает, что на четвертом масштабе существуют низкочастотные компоненты, которые при росте их относительного вклада в сигнал ухудшают его с точки зрения случайного характера последовательности. Предложенный алгоритм обратим, путем математических преобразований возможно получить исходную сгенерированную ГСЧ числовую последовательность. Однако это возможно только при том условии, что до выполнения обратного преобразования имеются точные данные о распределении мощности вейвлет-преобразования по масштабам исходной последовательности, а это означает, что известна сама исходная последовательность. Без этой информации обратное преобразование теряет смысл, так как будет получено бесконечное множество числовых последовательностей, выбрать истинную из которых невозможно.

На рис. 4 приведена гистограмма шума после проведенной математической обработки с применением дискретного вейвлет-анализа (выравнивание мощности масштабов 1-3) и черным цветом показана аппроксимация функцией гаусса, со следующими параметрами: $I = 42600$ отн. ед., $\delta = 0.2$ отн. ед., $\omega_0 = 0$ отн. ед., $\sigma = 0.02$.

После применения математической обработки по выравниванию мощности на первом, втором и третьем масштабах, среднеквадратичное отклонение между аппроксимирующей функцией и гистограммой уменьшается в 20 раз по сравнению среднеквадратичным отклонением аппроксимирующей функции от гистограммы в случае необработанного сгенерированного шума. Также про-

Таблица 3. Тесты NIST для различных комбинаций выравнивания мощности вейвлет-преобразования

Тест NIST	1-3	1-4	1-3-4-11	1-11
Approximate Entropy	100	100	100	100
Block Frequency	100	81	93	0
Cumulative Sums	100	99	79	2
FFT	95	76	84	92
Frequency	100	100	77	9
Linear Complexity	92	90	93	90
NonOverlapping Template	100	100	100	100
LongestRun	81	12	54	0
Runs	1	0	15	0
Serial	92	82	93	0

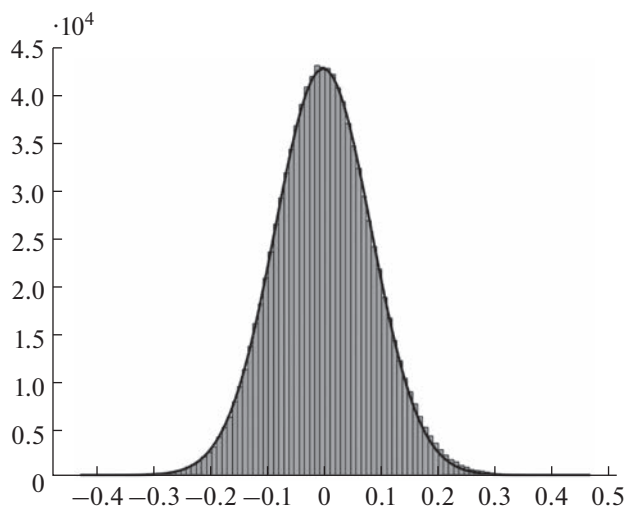


Рис. 4. Гистограмма шума после выравнивания масштабных компонент 1, 2, 3 по мощности вейвлет-преобразования.

падают выбросы в гистограмме, распределение становится приближенным к гауссовому.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование свойств случайного шума, полученного с применением оптического генератора случайных чисел на основе InGaAs p-i-n фотодиода в гомодинной схеме. Предложено для анализа сгенерированной числовой последовательности применить дискретный вейвлет-анализ и расчет числовых характеристик для каждой масштабной компоненты.

Применение дискретного вейвлет-анализа позволило провести разделение сгенерированного шума на группы масштабных компонент с низкочастотной и высокочастотной структурами. Предложена итерационная процедура, которая выравнивает значение мощности на различных масштабах вейвлет-преобразования. Показано, что необходимо выравнивать

мощности высокочастотных компонент, не затрагивая низкочастотные. Предлагаемый подход показал высокую эффективность, улучшились результаты прохождения тестов NIST, гистограмма распределения стала гауссовой, пропали локальные выбросы на гистограмме.

Научные исследования проведены при финансовой поддержке Минобрнауки России (рег. номер НИОКТР 121020400113-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Petura O. True random number generators for cryptography: Design, securing and evaluation. PhD thesis. Universite de Lyon, 2019. 145 p.
2. Бальгин К.А., Зайцев В.И., Климов А.Н. и др. // ЖЭТФ. 2018. Т. 153. № 6. С. 879; Balygin K.A., Zaitsev V.I., Klimov A.N. et al. // JETP. 2018. V. 126. No. 6. P. 728.
3. Петров В.М., Шамрай А.В., Ильичев И.В. и др. // Фотоника. 2021. Т. 15. № 1. С. 70; Petrov V.M., Shamray A.V., Ilyichev I.V. et al. // Photonics. Russ. 2021. V. 15. No. 1. P. 70.
4. Лукуза М.О. // Докл. БГУИР. 2022. Т. 20. № 7. С. 43.
5. Jacak M., Jóźwiak P., Niemczuk J., Jacak J. // Sci. Reports. 2021. V. 11. Art. No. 16108.
6. Bassham L., Rukhin A., Soto J. et al. A statistical test suite for random and pseudorandom number generators for cryptographic applications. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 2010. 131 p.
7. Павлов А.В. // в кн.: Квантовые и оптические методы обработки информации и вычислений. Т. 1. Санкт-Петербург: Университет ИТМО, 2021. С. 90.
8. Ma X., Yuan X., Cao Z. et al. // Quant. Inform. 2016. No. 2. Art. No. 16021.
9. Jennewein T., Achleitner U., Weihs G. et al. // Rev. Sci. Instrum. 2000. No. 71. P. 1675.
10. Московский С.Б., Сергеев А.Н., Сидорова Е.И., Марудов А.А. // Вестн. МИФИ. 2021. Т. 10. № 1. С. 77.
11. Kralj L., Lenasi H. // Front Physiol. 2022. No. 13. Art. No. 1076445.
12. Mallat S. A wavelet tour of signal processing. N.Y.: Academic Press, 1999. 240 p.
13. Chandrasekaran S., Poomalai S., Saminathan B. et al. // Meteorol. Appl. 2019. V. 26. No. 3. P. 511.

Optimization of the random number generator based on InGaAs pi-n photodiode in a homodyne scheme using discrete wavelet analysis

M. E. Sibgatullin^{a, b, c, *}, L. R. Gilyazov^a, D. A. Mavkov^a, N. M. Arslanov^a

^aKazan National Research Technical University, Kazan, 420111 Russia

^bAcademy of Sciences of the Republic of Tatarstan, Kazan, 420111 Russia

^cKazan (Volga Region) Federal University, Kazan, 420008 Russia

*e-mail: sibmans@mail.ru

An approach is proposed to optimize the operation of a random number generator based on discrete wavelet analysis. It is shown that controlling the contribution of the scale components of the wavelet transform to the signal can increase the degree of randomness of the generated series of numbers.

Keywords: random number generator, discrete wavelet analysis, Hurst exponent, entropy

УДК 535.34

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СВОБОДНОГО ОБЪЕМА В СМЕСИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА И ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ ПО ДАННЫМ МЕТОДА ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ

© 2023 г. Д. И. Камалова¹, *, А. Д. Захарова¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Казанский (Приволжский) федеральный университет”, Казань, Россия

*E-mail: Dina.Kamalova@kpfu.ru

Поступила в редакцию 24.07.2023 г.

После доработки 14.08.2023 г.

Принята к публикации 28.08.2023 г.

Методом ИК-фурье-спектроскопии изучены локальная молекулярная динамика и распределение свободного объема в смеси поливинилхлорида с поливинилбутиралем в соотношении 1 : 1. Определены температуры замораживания конформационных равновесий пяти конформационно-неоднородных соединений в изучаемой смеси и определены эффективные размеры подвижных элементов свободного объема.

DOI: 10.31857/S0367676523703106, EDN: QJOQWP

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные системы на основе поливинилхлорида (ПВХ) широко используются как материалы разделительных мембран [1–3]. Невозможно переоценить важность применения мембран для решения таких экологических проблем, как переработка и повторное использование материалов [4], очистка сточных вод [5, 6], опреснение морской воды [7], а также газоразделение [8]. Одним из способов повышения эффективности разделительных мембран является использование смешанных полимерных материалов, что позволяет получить мембраны с улучшенными свойствами и более широкими возможностями [9, 10].

Теория свободного объема в полимерах описывает проницаемость и диффузию малых молекул газа через мембрану (см., например, [11–13]). Свободный объем — важное понятие в физикохимии полимеров, так как он определяет многие свойства полимеров, такие как вязкость, релаксационные и механические свойства, тепловое расширение и скорость диффузии веществ в полимерах [14]. Он связан с плотностью упаковки макромолекул вещества и является физическим объектом, который имеет определенную геометрию. Существует достаточно много различных определений свободного объема, что приводит к разным численным значениям при его оценке разными методами [14]. Наиболее часто под свободным объемом подразумевают разность между объемом тела при абсолютном нуле и при заданной температуре. Иными словами, это избыточ-

ный объем, возникающий в результате теплового расширения тела [15].

Мы будем рассматривать две составляющие. При температурах, меньших температуры стеклования, свободный объем определяется как сумма свободного объема, связанного с тепловой подвижностью фрагментов полимерных цепей и таким образом сформированного из подвижных дырок, и свободного объема, сформированного из неподвижных дырок. Поскольку формирование подвижных дырок связано с тепловым движением и внутренним вращением, то их размеры обусловлены в основном размерами вращающихся фрагментов. Возникновение и перемещение подвижных дырок зависит от поворота фрагментов цепей, поэтому под эффективным элементом свободного объема будем рассматривать объем полости, которая необходима для вращения подвижной группы. Эффективный размер подвижной дырки в полимерной матрице можно определить, изучая методом ИК-спектроскопии конформационное равновесие набора низкомолекулярных соединений с различными ван-дер-ваальсовыми объемами вращающихся фрагментов и введенных в исследуемую полимерную матрицу [16]. Тогда температура замораживания этого конформационного равновесия будет характеризовать релаксационный переход в исследуемой полимерной матрице, относящийся к фрагменту полимерной цепи, объем которого близок к объему вращающегося фрагмента низкомолекулярного соединения.

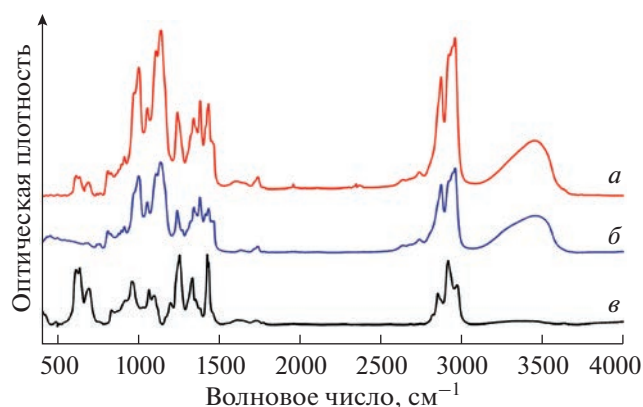


Рис. 1. ИК-фурье-спектры в области 400–4000 см⁻¹: смеси ПВХ–ПВБ в соотношении 1 : 1 (а); индивидуального ПВБ (б) и индивидуального ПВХ (в).

Целью данной работы является изучение методом ИК-фурье-спектроскопии структуры и распределения свободного объема в полимерной системе, состоящей из ПВХ и поливинилбутираля (ПВБ), взятых в соотношении 1 : 1, и сравнение распределения с индивидуальным ПВХ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали ПВХ с массой $M_w = 80\,000$ и $M_n = 47\,000$ фирмы Sigma-Aldrich и ПВБ (Butvar В-98) фирмы Sigma-Aldrich. Для получения пленок готовили раствор порошковых полимеров в тетрагидрофуране, наносили раствор на пластину КВг, высушивали при температуре 30°C до полного испарения растворителя. Толщина полученных полимерных пленок составляла 30–40 мкм. Использовали следующие низкомолекулярные конформационно-неоднородные соединения: 1,1,2,2-тетрахлорэтан (ТХЭ), 1,1,2,2-тетрабромэтан (ТБЭ), 1,2-дихлорэтан (ДХЭ), 1,2-дипарабромфенилэтан (ДПБФЭ) и 1,2-дифенилэтан (ДФЭ). Соединения ДХЭ, ТХЭ и ТБЭ вводили в полимеры, помещая пленки смеси ПВХ-ПВБ в пары этих соединений. Насыщали пленки до получения нужной концентрации. Время насыщения пленок при комнатной температуре составляло от 5 до 18 ч в зависимости от соединения. Затем образцы выдерживали при комнатной температуре в течение 2–3 сут для равномерного распределения соединения по объему образца. Концентрация составляла 3–4 мас. %.

Так как ДФЭ и ДПБФЭ при комнатной температуре являются кристаллическими, то для получения образцов с этими соединениями готовили смесь из порошкообразных ПВХ и ПВБ, добавляли ДФЭ или ДПБФЭ, и растворяли все эти компоненты в тетрагидрофуране. Полученные растворы выдерживали в течение суток и наносили на пластину из КВг.

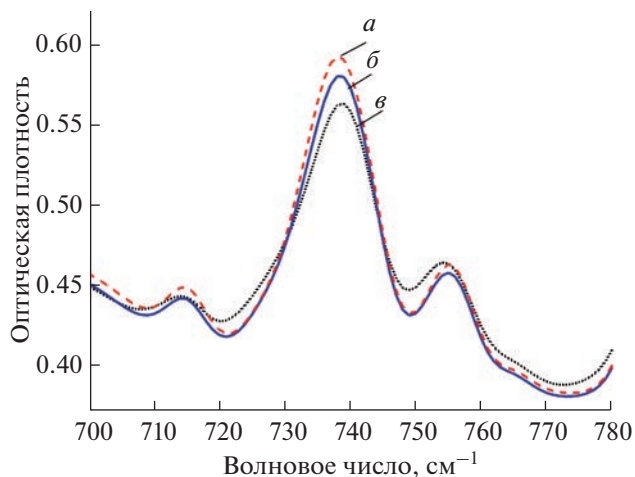


Рис. 2. Фрагменты ИК-фурье-спектров ТХЭ в смеси ПВХ-ПВБ при температурах: 123 (а), 173 (б) и 273 К (в).

Образцы пленок из индивидуальных ПВХ и ПВБ были приготовлены методом растворения порошкообразного ПВХ в тетрагидрофуране и порошкообразного ПВБ в хлороформе с дальнейшим высушиванием пленок в печи до полного удаления растворителей из полимерных образцов.

Инфракрасные спектры исследуемых образцов регистрировали на фурье-спектрометре Frontier фирмы Perkin Elmer в интервале 400–4000 см⁻¹. Для выполнения исследований, связанных с изучением воздействия температуры на конформационную динамику в интервале температур от 300 до 100 К (для ДФЭ и ДПБФЭ – от 330 до 100 К), использовали криостат фирмы Spescas, охлаждаемый жидким азотом. Измерение температуры осуществлялось с точностью до 1 К. Аналитическими конформационно-чувствительными полосами поглощения были следующие: 711 и 880 см⁻¹ (ДХЭ); 536 и 585 см⁻¹ (ТБЭ); 739 и 756 см⁻¹ (ТХЭ); 503 и 520 см⁻¹ (ДФЭ); 518 и 538 см⁻¹ (ДПБФЭ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены ИК-фурье-спектры исследуемой смеси ПВХ–ПВБ, а также спектры индивидуальных ПВХ и ПВБ. Сравнение спектров позволило выделить вклады каждого из полимеров в спектре смеси и убедиться в отсутствии химического взаимодействия между компонентами смеси.

Влияние температуры на конформационное поведение низкомолекулярных соединений, введенных в пленки ПВХ–ПВБ, исследовали по ИК-фурье-спектрам. В качестве примера на рис. 2 приведены фрагменты спектра ТХЭ в исследуемой смеси при трех температурах. С понижением температуры можно наблюдать изменение

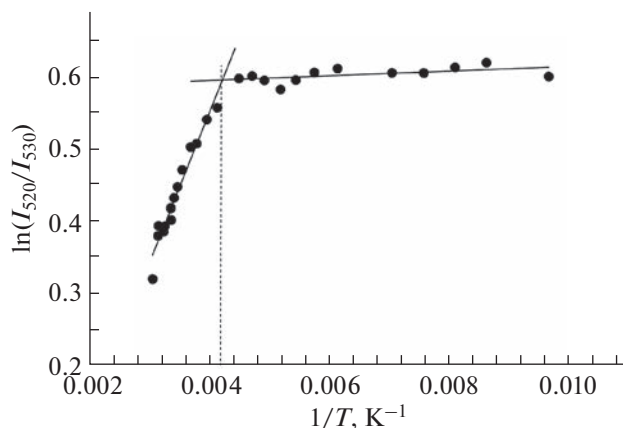


Рис. 3. Зависимость логарифма отношения оптических плотностей конформационно-чувствительных полос поглощения от обратной температуры для ДФЭ в полимерной смеси ПВХ–ПВБ.

соотношения интенсивностей конформационно-чувствительных полос поглощения: 736 и 756 см^{-1} , относящихся к разным конформациям. Для того чтобы определить температуры замораживания конформационных равновесий были построены графики зависимостей логарифма отношения интегральных оптических плотностей ИК-полос поглощения конформаций. В качестве примера такая температурная зависимость приведена на рис. 3 для ДФЭ в смеси ПВХ–ПВБ. Зависимость может быть представлена двумя прямыми, точка пересечения которых соответствует температуре замораживания конформационных переходов молекулы конформационно-неоднородного соединения в полимерной системе. Причиной такого вида зависимости является то, что переходы могут происходить в одной области температур, а в другой нет. Замораживание конформационных переходов в молекулах конформационно-неоднородных соединений может быть объяснено наличием движущихся дырок и изменением их размеров при понижении температуры. При понижении температуры постепенно прекращается движение фрагментов полимерной цепи и дырок: от более крупных до малых. Таким образом, происходит перестройка наноструктуры свободного объема перестройка наноструктуры температуры замораживания внутреннее вращение определенных боковых фрагментов прекращается, а подвижные дырки определенного размера превращаются в неподвижные, объем неподвижной дырки становится практически равным объему вращающегося фрагмента конформационно-неоднородного соединения.

Все конформационно-неоднородные соединения можно охарактеризовать минимальными объемами, необходимыми для внутреннего вращения этих молекул и перехода из одной конфор-

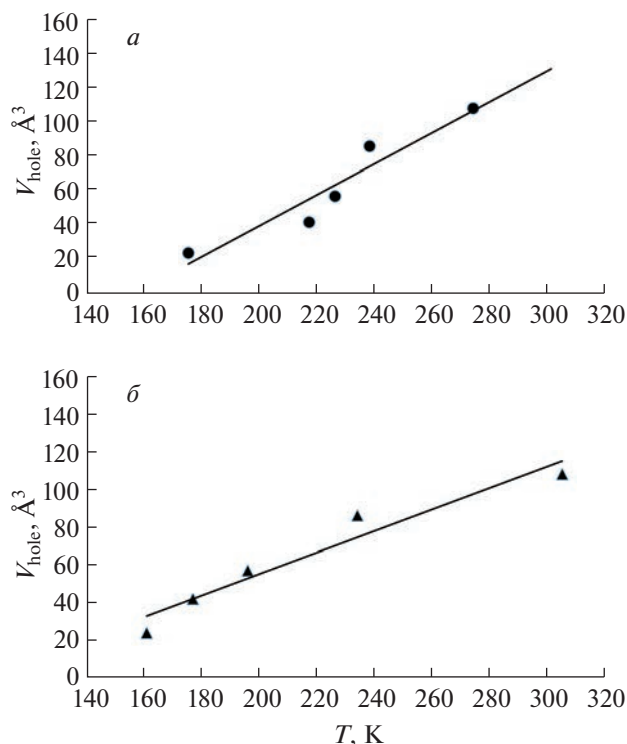


Рис. 4. Температурные зависимости эффективного объема подвижных дырок в системе ПВХ–ПВБ в соотношении 1 : 1 (а) и индивидуального ПВХ (б).

мации в другую. Этот эффективный свободный объем в полимерах необходим и для вращения подвижных групп самих полимеров. Вычисленные по аддитивной схеме ван-дер-ваальсовы объемы вращающихся групп для используемых нами низкомолекулярных соединений равны 24 (ДХЭ), 42 (ТХЭ), 57 (ТБЭ), 86 (ДФЭ), 108 (ДПБФЭ) Å^3 . Зависимость объема подвижной группы конформационно-неоднородного соединения от соответствующей ей температуры замораживания отражает зависимость эффективного объема подвижных дырок в смеси ПВХ-ПВБ от температуры (рис. 4а). Эта зависимость была аппроксимирована линейной функцией с коэффициентом корреляции, равным 0.95. Используя это распределение свободного объема от температуры, можно определить эффективные размеры подвижных элементов свободного объема в смеси для комнатной температуры (300 К). Значение эффективного размера подвижного элемента свободного объема в смеси ПВХ-ПВБ в соотношении 1 : 1 при температуре 300 К составило $V_{\text{hole}} = 130 \pm 7 \text{ Å}^3$.

На рис. 4б представлена температурная зависимость эффективного объема подвижной дырки для индивидуального ПВХ. Коэффициент корреляции этой линейной зависимости равен 0.97. При температуре 300 К эффективный объем подвижных дырок в ПВХ равен 112 Å^3 . Это значение

согласуется с размером элемента свободного объема в ПВХ, определенным методом спектроскопии аннигиляции позитронов и равным $115 \text{ \AA}^3$ [17]. Сравнение полученных нами эффективных объемов подвижных дырок в смеси и в индивидуальном ПВХ показывает, что добавление ПВБ к ПВХ приводит к увеличению размеров подвижных дырок.

Как было сказано, объем подвижной дырки связан с размером подвижного фрагмента (релаксатора) макромолекулы. В линейных полимерах, таких как ПВХ, полиэтилен и других отсутствуют крупные боковые заместители в основной цепи макромолекулы. Однако вторичные релаксационные переходы в таких полимерах связаны с локальными движениями фрагментов основной цепи макромолекулы, в частности с подвижностью типа “коленчатый вал” [16, 18]. В макромолекуле ПВХ релаксатором с объемом, близким к объему дырки при 300 К, является фрагмент, состоящий из двух мономерных звеньев и реализующий локальную подвижность типа “коленчатый вал”. Такой фрагмент имеет ван-дер-ваальсов объем, равный $98 \text{ \AA}^3$. Можно полагать, что подвижность такого релаксатора определяет структуру свободного объема в ПВХ при комнатной температуре.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, методом ИК-фурье-спектроскопии установлена температурная зависимость эффективных объемов подвижных полостей в смеси ПВХ с ПВБ. Для смеси ПВХ–ПВБ в соотношении 1 : 1 определены для комнатной температуры размеры подвижных элементов свободного объема и сравнены с индивидуальным ПВХ. Показано, что добавление ПВБ к ПВХ вызывает увеличение эффективного объема полости по сравнению с индивидуальным ПВХ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hosseinia S.M., Jashnia E., Jafarib M.R. et al. // J. Membr. Sci. 2018. V. 560. P. 1.
2. Jahankhah S., Sabzehmeidani M.M., Ghaedi M. et al. // Mater. Sci. Engin. B. 2022. V. 285. Art. No. 115935.
3. Haghighat N., Vatanpour V. // Mater. Today Commun. 2020. V. 23. Art. No. 100851.
4. Aji M.M., Narendren S., Purkait M.K., Katiyar V. // J. Environ. Chem. Eng. 2020. V. 8. No. 2. Art. No 103650.
5. Ahmad T., Guria C., Mandal A. // Proc. Saf. Environ. Prot. 2018. V. 116. P. 703.
6. Yu H., Chang H., Li X. et al. // J. Membr. Sci. 2021. V. 630. Art. No. 119320.
7. Peng Y., Sui Y. // Desalination. 2006. No. 196. P. 13.
8. Sacristan J., Mijangos C. // Macromolecules. 2010. V. 43. P. 7357.
9. Chi L., Wang J., Chu T. et al. // RSC Advances. 2016. No. 33. P. 28038.
10. Alshammari A.H., Alshammari M., Ibrahim M. et al. // Polymers. 2023. V. 15. No. 3. Art. No. 684.
11. Box W.J., Huang Z., Guo R., Galizia M. // J. Membr. Sci. 2022. V. 656. Art. No. 120608.
12. Ushiki I., Ota S., Kihara S., Takishima S. // J. Supercrit. Fluids. 2023. V. 194. Art. No. 105836.
13. Hu M., Liu J., Kong J. et al. // Micropor. Mesopor. Mater. 2022. V. 335. Art. No. 111770.
14. Ямпольский Ю.П. // Усп. химии. 2007. Т. 76. № 1. С. 66; Yampolskii Yu.P. // Russ. Chem. Rev. 2007. V. 76. No. 1. P. 59.
15. Аскадский А.А., Хохлов А.Р. Введение в физико-химию полимеров. М.: Научный мир, 2009.
16. Камалова Д.И., Ремизов А.Б., Салахов М.Х. Мембранные полимерные материалы и локальная молекулярная динамика. Казань: Изд-во “Фэн” АН РТ, 2017.
17. Goma E., Ali E.H. // Mod. Chem. Appl. 2019. V. 7. No. 2. Art. No. 269.
18. Камалова Д.И., Абдразакова Л.Р. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 12. С. 1731; Kamalova D.I., Abdrazakova L.R. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 12. P. 1471.

Study of the free volume distribution in the blend of polyvinyl chloride and polyvinyl butyral using FTIR spectroscopy

D. I. Kamalova^a*, A. D. Zakharova^a

^aKazan (Volga Region) Federal University, Kazan, 420008 Russia

*e-mail: Dina.Kamalova@kpfu.ru

The local molecular dynamics and the free volume distribution in the blend of polyvinyl chloride and polyvinyl butyral in the ratio 1 : 1 were studied by FTIR spectroscopy. The freezing temperatures of the conformational equilibria of five conformationally inhomogeneous compounds in the blend under study were determined, and the effective sizes of the mobile free volume elements in the blend were determined.

Keywords: FTIR spectroscopy, local molecular dynamics, polyvinyl chloride, polyvinyl butyral, polymer blend

УДК 535.333

ВОЗМОЖНОСТИ ГИГАНТСКОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ДЛЯ МУЛЬТИКОМПОНЕНТНОЙ ИДЕНТИФИКАЦИИ ПИГМЕНТОВ В СЛОЖНОЙ ОРГАНИЧЕСКОЙ СМЕСИ

© 2023 г. Е. А. Олейник^{1, 3, *}, Е. П. Кожина², С. А. Бедин^{2, 3}, А. В. Наумов^{2, 3}

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”, Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
“Физический институт имени П.Н. Лебедева Российской академии наук”, Троицкое обособленное подразделение,
Москва, Россия

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Московский педагогический государственный университет”,
Лаборатория физики перспективных материалов и наноструктур, Москва, Россия

*E-mail: mickjaggernaut@mail.ru

Поступила в редакцию 24.07.2023 г.

После доработки 14.08.2023 г.

Принята к публикации 28.08.2023 г.

Предложен способ высокочувствительной идентификации состава красок, применяемых в живописи, при помощи метода гигантского комбинационного рассеяния света с использованием усиливающих сигналов подложек с массивом вертикально-стоящих серебряных нанопроволок. На примере модельной темперной краски, на основе яичного белка с неорганическим пигментом (сурик свинцовый, массикот, изумрудный зеленый) показано, что при уменьшении концентрации пигмента применение подложек позволяет значительно повысить чувствительность при обнаружении пигмента в более низкой концентрации вплоть до 0.01 г, по сравнению с сигналом комбинационного рассеяния света на фольге. Использование усиливающих подложек позволяет повысить чувствительность метода, благодаря чему можно точно идентифицировать используемые компоненты не только по отдельности, но и в виде смеси.

DOI: 10.31857/S0367676523703118, EDN: QJNECE

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря развитию методов синтеза усиливающих поверхностей низкоинтенсивный по своей природе метод комбинационного рассеяния (КР) света расширяет свою функциональность и выходит на большой спектр прикладных задач за счет явления гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) [1–9]. Одним из ярких применений метода ГКР является анализ состава красок при изучении произведений искусства [10–18]. Наиболее важным вопросом при таком анализе является создание эффективного неразрушающего метода для определения состава красок в сложных комплексных смесях, способного заменить собой комплекс методов, используемых в лабораториях в настоящее время. Использование усиливающих поверхностей, так называемых ГКР-подложек, открывает перспективы для адаптации, методики усиленной спектроскопии комбинационного рассеяния для анализа следовых концентраций компонентов в смесях.

В настоящее время датировка картин проводится благодаря анализу связующих в краске, т.к. эволюция связующих является причиной эволюции красок. На эволюцию связующего влияли несколько факторов, таких как доступность и стоимость ингредиентов, развитие технологий и научных исследований, изменение моды и вкусов заказчиков [19]. Самыми простыми и доступными всегда были натуральные связующие, такие как яичный желток, молоко, растительные масла, животный жир и смола [20]. Такие компоненты были доступны всегда, но были не особенно устойчивы к воздействию времени и окружающей среды. В Средние века и эпоху Возрождения художники стали экспериментировать с более стойкими связующими, такими как животный клей или масляная основа, которые позволяли создавать более стойкие и долговечные краски, которые могли сохранять свою яркость и красоту на протяжении многих лет. В 19 и 20 веках появились новые технологии и химические связующие, такие как синтетические смолы, акрил и латекс,

которые позволили создавать более высококачественные и прочные краски, которые устойчивы к погодным условиям, механическим воздействиям и износу [21].

Исследование пигментов и компонентов краски позволяет установить, какие материалы использовал художник [22]. Это же может помочь определить возраст или происхождение картины [23]. В практике применяется несколько методов анализа красок, чаще всего — совокупность этих методов. Наиболее распространенный — радиоуглеродная датировка, основанная на углеродном анализе, которая позволяет установить время создания картины за счет измерения содержания радиоактивного изотопа углерода C-14 (этот метод, однако, дает точность в сотни-тысячи лет). Еще один метод анализа состава красок — это хроматография. Этот метод анализа заключается в разделении компонентов, составляющих краски, и определении их химического состава. Таким образом, можно определить, были ли использованы современные химические соединения, которых не было на момент создания картины, что может свидетельствовать о подделке. Хроматография может также помочь определить происхождение красок, что может помочь установить, где была создана картина и кем, что в свою очередь также поможет и при реставрации картин. В последнее время активно развиваются методы неразрушающего анализа, такие как ИК-спектроскопия и КР-спектроскопия [24–26]. Эти методы позволяют быстро определить состав пигментов и связующих веществ, используемых при написании картины.

Метод КР-спектроскопии не эффективен при изучении малого количества исследуемого вещества, а также при наличии сильной флуоресценции пигментов. Для усиления слабоинтенсивных спектров, получаемых методом КР-спектроскопии, используют метод ГКР на плазмонных наноструктурах. Поверхности с плазмонными наноструктурами позволяют повысить чувствительность и точность анализа, позволяя зарегистрировать спектры молекул, которые невозможно выделить при обычных условиях [27]. Существуют два фактора, объясняющих усиление сигнала КР вблизи плазмонных наноструктур: химический и электродинамический, основанный на локализации электромагнитного поля вблизи острий и шероховатостей плазмонных наноструктур, а также в нанометровых зазорах между ними [28]. Химический же эффект связывают с особым механизмом сцепления вещества с ГКР-подложкой, а также с увеличением концентрации молекул изучаемого вещества в локальной области, что характерно для гидрофобных ГКР-подложек [29]. Отдельно стоит отметить факт тушения флуоресценции изучаемого вещества вблизи плазмонных нано-

структур, что также расширит границы применения метода ГКР [30].

Самым простым и доступным методом получения ГКРС спектров с использованием плазмонных структур является использование коллоидных растворов наночастиц благородных металлов в качестве усиливающих поверхностей [31]. В этом случае раствор с коллоидными частицами наносит на исследуемую поверхность или смешиваются с маленькими фрагментами соскобов [32]. Недостатком такого подхода является проблема сильной агломерации наночастиц и, как результат, нестабильность получаемого сигнала.

Одним из вариантов решения проблемы агломерации является внесение наночастиц внутрь полимерной матрицы. Например, в работе [33] детализируется разработка и синтез специально изготовленной активной пленки метилцеллюлозы с включением наночастиц серебра. Такой подход позволил авторам формировать твердую подложку на исследуемой поверхности и минимизировать процесс агломерации наночастиц. Благодаря тому, что пленка из метилцеллюлозы прозрачна, она не мешает проведению анализа. Кроме того, после полного высыхания пленка с легкостью снимается с исследуемой поверхности не повреждая ее.

Указанной выше проблемы агломерации также лишены подложки с массивом упорядоченных наноструктур. В этом случае фрагменты проб наносятся на поверхность подложки в виде измельченного порошка или в виде раствора.

В работе [34] был продемонстрирован потенциал подложки, основанной на наночастицах серебра, которые образуются внутри матрицы из гидроксипропилцеллюлозы (HPC). Была протестирована процедура SERS с различными подходами, а именно прямое нанесение, замачивание (инкубация) образца в субстрате и гидролиз парами плавиковой (HF) кислоты. Субстрат SERS (AgHPC1) готовили добавлением водного раствора нитрата серебра (15 г 2% AgNO_3) к раствору HPC (15 г 1.2% HPC), в весовом соотношении 1.0 : 0.6. Раствор перемешивался при комнатной температуре в течение не менее 15 мин перед облучением. Образцы облучали в течение 24 ч. Для облучения две лампы с доминирующим спектральным пиком при 365 нм были помещены в ультрафиолетовые настольные лампы (UVP LLS, США). Подложки в закрытых кварцевых стаканах помещали на подставки на достаточном расстоянии от ламп, а интенсивность излучения устанавливали и усредняли до 15 Вт/м².

В работе [35] сообщается о примерно 100-кратном усилении комбинационного рассеяния света микрокристаллами ультрамарина при взаимодействии с наночастицами серебра в пленках и порошках. Теоретическое моделирование предсказывает максимальное усиление в 10^{10} раз в

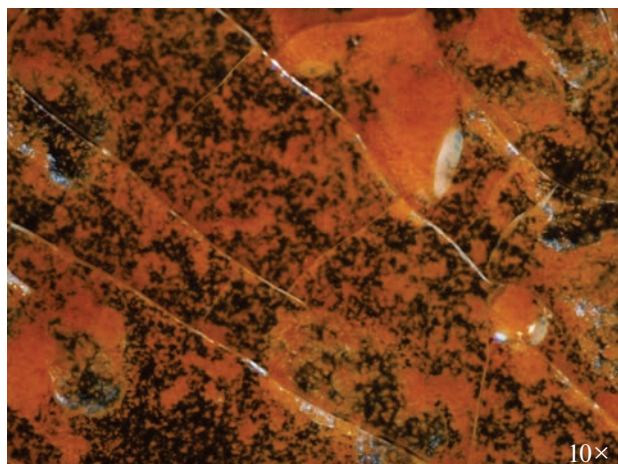


Рис. 1. Фотография смеси под микроскопом.

непосредственной близости от сферической наночастицы серебра (0.24 нм) с быстрым уменьшением коэффициента усиления до 1 в диапазоне приблизительно 50 нм. Результаты рассматриваются как важное расширение традиционной ГКР-спектроскопии в направлении более крупных неорганических зондов.

В данной работе мы предлагаем применение новых подложек с массивом серебряных нанопроволок для получения ГКР спектров модельной темперной краски на основе яичного белка и желтка с неорганическими пигментами. Задача, поставленная перед нами, заключалась в анализе сложной органической смеси, состоящей из различных пигментов, смешанных с белковой основой, с целью отработки методики нанесения краски на твердую подложку и демонстрации возможностей усиливающих наноструктурированных подложек с ансамблями нанопроволок, в т. ч. изучение спектров белка в малых концентрациях на ГКР-подложках.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для изготовления ГКР подложек в нашей работе был использован метод шаблонного синтеза [36–38]. Описание метода можно разбить на несколько шагов. Первым шагом является нанесение на одну из сторон трековой мембраны (ТМ) из полиэтилентерефталата с диаметром пор 100 нм слоя серебра в качестве проводящего слоя методом резистивного напыления с последующим укреплением слоем меди до толщины 10–15 мкм. На следующем шаге проводили гальваническое осаждение серебра в поры трековой мембраны. Перед использованием подложки полимерную ТМ растворяли в 6М растворе гидроксида натрия при температуре 85°C в течение двух часов. В результате получали ГКР-подложки с ансамблем верти-

кально-стоящих серебряных нанопроволок на ее поверхности.

Спектры КР и ГКР снимали с помощью портативного КРС-спектрометра TruScan (Thermo Fisher) с лазером с длиной волны 785 нм и максимальной мощностью 265 мВт. Диаметр пятна лазерной засветки составляет 110 микрон. Полученные спектры анализировали с помощью программных пакетов Spectrogyph [39] и Origin.

В качестве объекта модельной краски использовали темперу — смесь яичного белка и трех пигментов — сурика свинцового, изумрудного зеленого и массикота. Было приготовлено три образца, два из которых представляли из себя отдельный пигмент с яичным белком для получения эталонных спектров. На фольге были рассмотрены эталонные образцы, а также образцы с концентрацией пигмента выше 0.1 г. Для анализа образцов с меньшим содержанием пигментов использовали ГКР-подложки. Концентрации белка — от 1.5 до 3 г на фольге для снятия спектров КР, от 0.337 до 3 г на подложке для снятия ГКР спектров. Время снятия КР спектра составляло до 10 мин, на ГКР подложке порядка нескольких секунд.

Образцы готовились путем смешивания пигментов и белка с пятью миллилитрами воды, после чего образцы сушили при 100°C. Для проверки однородности смеси использовали оптический микроскоп Nikon Eclipse LV 100 с программным обеспечением NIS-Elements D (рис. 1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первым этапом работы было получение спектров КР белка и трех пигментов по-отдельности, для выявления “характеристических” пиков, которые потом использовались для анализа спектров смесей (рис. 2). Для белка наиболее интенсивный характерный пик находится на 1006 см^{-1} , для сурика свинцового — 548 см^{-1} , для массикота — 389 см^{-1} , для изумрудного зеленого — $644, 748, 1143, 1338$ и 1527 см^{-1} .

После измерений отдельных спектров пигментов и белка мы перешли к анализу смеси. Однако, при смешивании белка с пигментом большой концентрации, определение белка в спектре становится практически невозможным, из-за того, что интенсивность спектра пигмента намного больше, чем интенсивность спектра белка. Для решения этой проблемы мы перешли от базового метода спектроскопии комбинационного рассеяния, к ГКРС с использованием наноструктурированных усиливающих подложек. Нужно отметить, что для того, чтобы возник эффект усиления, необходимо наносить образец на подложку тонким слоем. В противном случае усиление спектров не будет, так как эффективное усиление сигнала до-

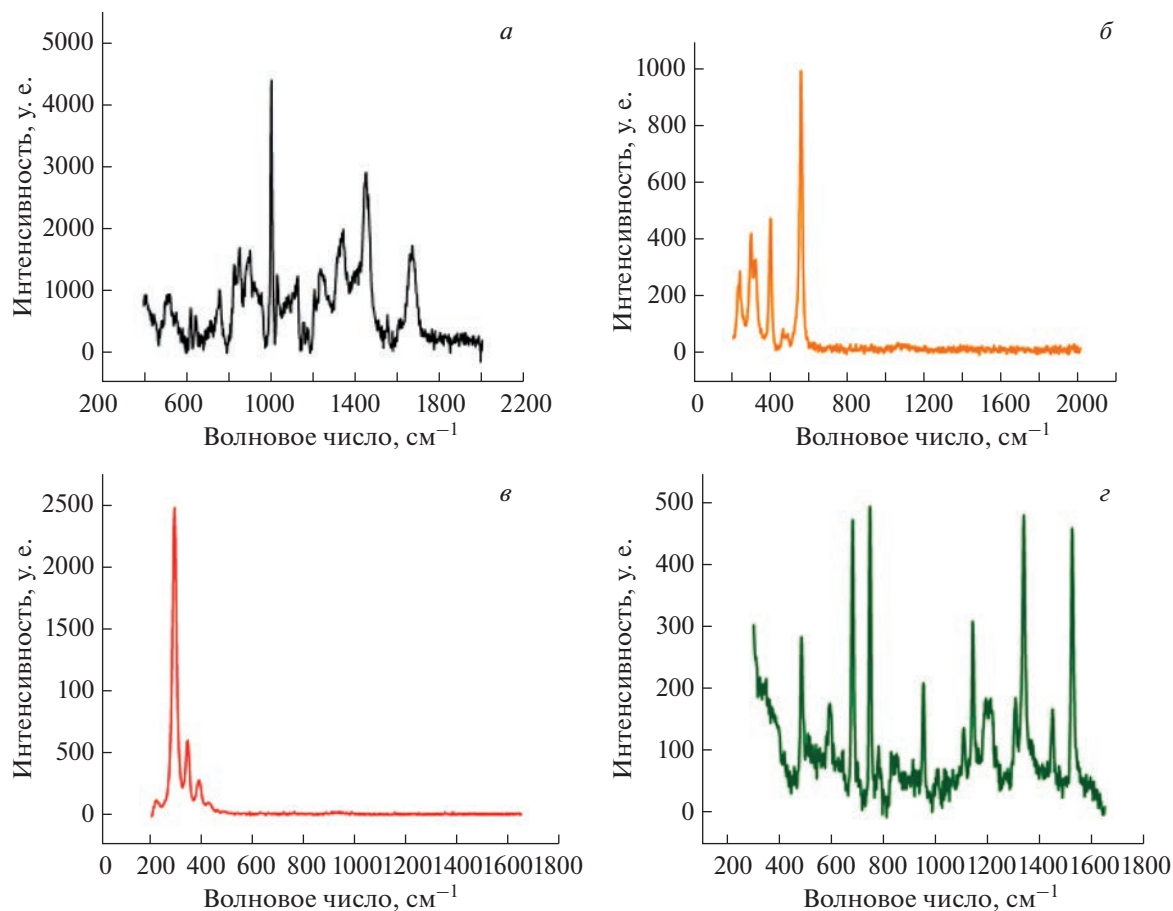


Рис. 2. Спектры составляющих: яичный белок (а), сурик свинцовый (б), массикот (в), изумрудный зеленый (з).

стигается на расстояниях до десяти нанометров от наноструктур.

Для определения концентрационной зависимости были приготовлены образцы краски с суриком свинцовым. При использовании КР, минимальная фиксируемая концентрация пигмента была 0.1 г. На ГКР-подложках с нанопроволоками минимальная концентрация регистрируемого пигмента была на порядок меньше — 0.01 г.

На рис. 3 представлены спектры разных концентраций белка на фольге и на подложке и хорошо видны его характерные пики [40, 41]. Для определения видимости белка, а также сравнения интенсивности сигнала в чистом виде и на ГКР подложках мы сравнивали интенсивность пика в области 1006 см^{-1} (характерный пик фенилаланина содержащегося в яичном белке) [42] для каждого спектра.

Необходимо отметить, что время накопления спектров с поверхности образцов с разной концентрацией белка различалось (для 3 г — 5 мин, для 1.5 г — 10 мин), так как на портативном спектрометре, который использовали данной работе нет возможности выставления одного времени де-

тектирования для всех образцов. После получения спектров белка с использованием ГКР-подложек (рис. 3б), при сравнении спектров одной концентрации (1.5 г) на фольге и подложке, заметно увеличение интенсивности сигнала в два раза.

Далее мы смешали белок с одним из пигментов — суриком свинцовым. На этом этапе мы пытались найти минимальные концентрации составляющих краски, которые можно обнаружить с использованием ГКР, для определения возможностей данного метода. На рис. 3 показаны спектры смесей с разными концентрациями пигмента, полученные на фольге (в) и подложке (з). При данных концентрациях пигмента (0.01, 0.05, 0.1 и 0.5 г), везде различимы пики, принадлежащие и пигменту, и белку, что показывает, что ГКР позволяет зафиксировать концентрации в 150 раз меньше, чем используя базовый метод комбинационного рассеяния.

Последней была исследована смесь, состоящая из трех пигментов. Так как они обладают различной дисперсностью, пигменты использовались в разных количествах: сурик свинцовый — 0.5 г, массикот — 2 г, изумрудный зеленый — 0.01 г (рис. 4). Пигмент “изумрудный зеленый” обладает

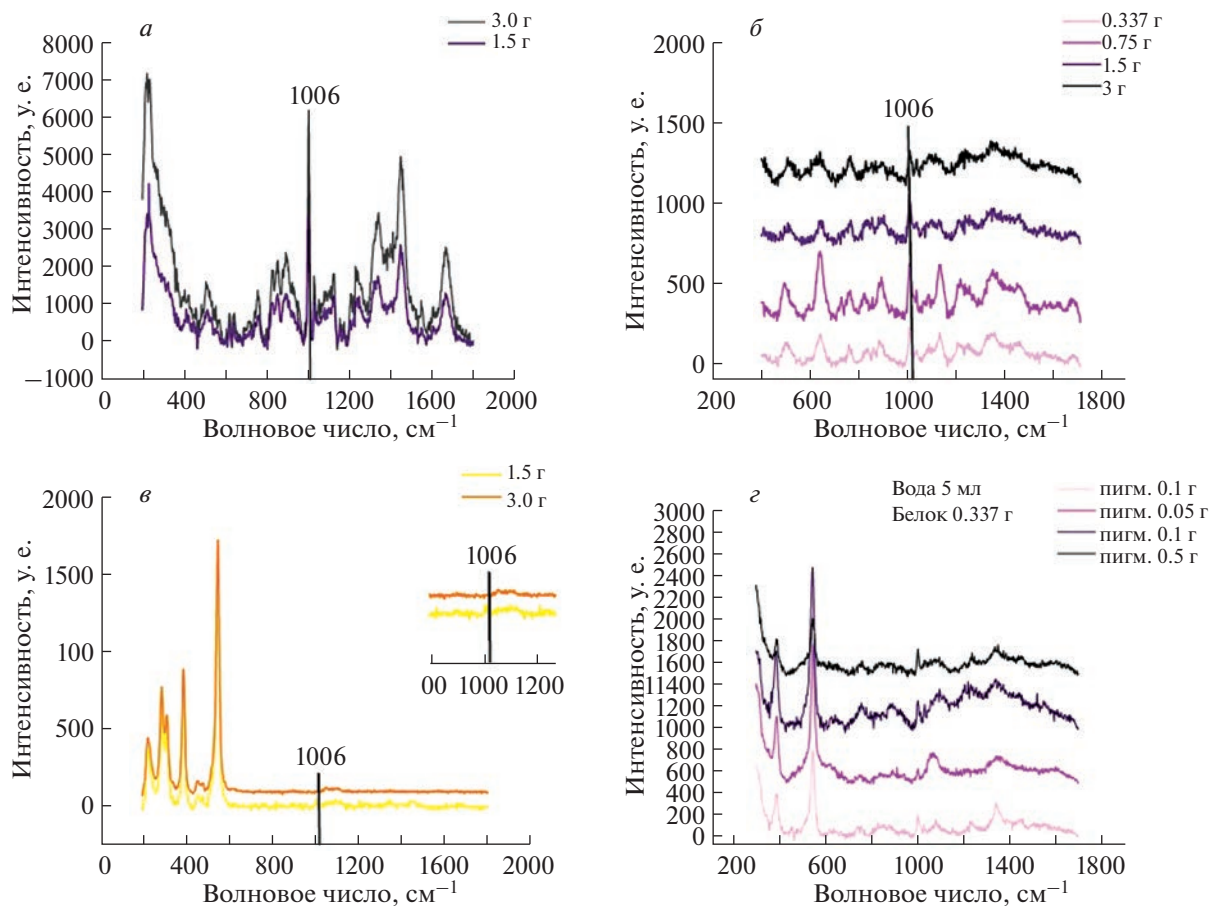


Рис. 3. Спектры белка на фольге (а), белка на подложке (б), белка с пигментом на фольге (в), белка с пигментом на подложке (з).

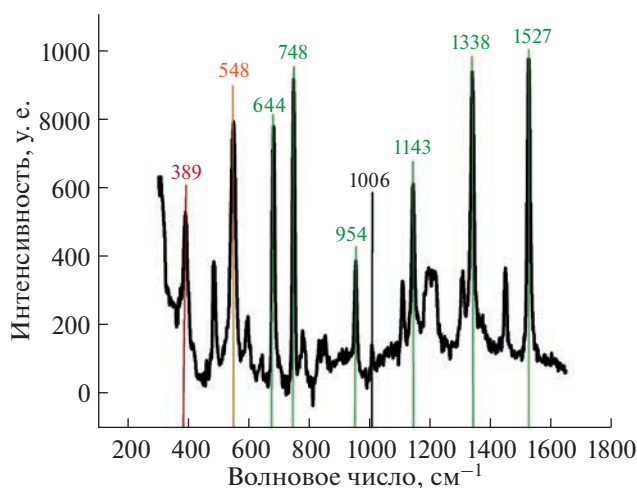


Рис. 4. Спектр смеси: 1) массикот (красный), 2) сурик свинцовый (оранжевый), 3) изумрудный зеленый (зеленый), 4) белок (черный).

большим количеством пиков, чем другие составляющие краски. Наиболее интенсивные из них расположены на 644, 748, 1143, 1338 и 1527 см^{-1} .

Для массикота и сурика свинцового, в смеси наблюдаются только наиболее интенсивные пики — 389 и 548 см^{-1} соответственно. Белок в смеси слабо различим. Данные результаты открывают перспективы для изучения состава сложных красок с большим количеством пигментов при помощи метода гигантского комбинационного рассеяния света.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исследована возможность использования техники ГКРС (с использованием специально изготовленных металлических нанопроволочных поверхностях — подложках) для многокомпонентной идентификации пигментов в смесях красок органического происхождения для приложений искусствоведения.

По результатам анализа спектров мы выяснили, что пигмент “изумрудный зеленый” обладает наибольшей интенсивностью среди всех компонентов, однако благодаря применению ГКР-подложек в смеси различимы спектры всех трех пигментов, а также, белка. Использование

ГКР-подложек при измерениях увеличивает интенсивность получаемого спектра при более низких концентрациях, вплоть до 0.01 г. Кроме того сокращается время накопления полезного сигнала, что значительно упрощает анализ.

Было показано, что с использованием ГКР-подложки с нанопроволоками, усиление сигнала достигает нескольких порядков, по сравнению с сигналом комбинационного рассеяния света, снятого на фольге, а также появляется возможность детектировать пигменты в белке с соотношением концентраций 30 к 1. Это открывает перспективы для реставрации картин, путем детального повторения изначального состава красок.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания Московского педагогического государственного университета “Физика наноструктурированных материалов: фундаментальные исследования и приложения в материаловедении, нанотехнологиях и фотонике” при поддержке Министерства просвещения Российской Федерации (AAAA-A20-120061890084-9). Кожина Е.П., Бедин С.А. и Наумов А.В. являются членами ведущей научной школы РФ (проект НШ-776.2022.1.2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Khatoun U.T., Rao G.V.S.N., Mantravadi K.M., Oztekin Y.* // RSC Advances. 2018. V. 8. P. 19739.
2. *Кукушкин В.И., Кирпичев В.Е., Морозова Е.Н. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 2020. Т. 112. № 1–2(7). С. 38; *Kukushkin V.I., Kirpichev V.E., Morozova E.N. et al.* // JETP Lett. 2020. V. 112. No. 1. P. 31.
3. *Ковалец Н.П., Кожина Е.П., Долуденко И.М. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 85. № 8. С. 1097; *Kovalec N.P., Kozhina E.P., Razumovskaya I.V. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2021. V. 85. No. 8. P. 854.
4. *Kovalets N.P., Razumovskaya I.V., Bedin S.A. et al.* // J. Chem. Phys. 2022. V. 156. No. 3. Art. No. 034902.
5. *Кожина Е.П., Андреев С.Н., Тараканов В.П. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 12. С. 1725; *Kozhina E.P., Andreev S.N., Tarakanov V.P. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 12. P. 1465.
6. *Горбачев А.А., Ходасевич И.А., Третинников О.Н.* // Журн. прикл. спектроск. 2020. Т. 87. № 2. С. 233; *Gorbachev A.A., Khodasevich I.A., Tretinnikov O.N.* // J. Appl. Spectrosc. 2020. V. 87. No. 2. P. 249.
7. *Chen C., Zhang Q., Lu D. et al.* // J. Appl. Spectrosc. 2022. V. 89. No. 5. P. 879.
8. *Yang H., Zhang M.L., Yao L.H. et al.* // J. Appl. Spectrosc. 2019. V. 86. No. 6. P. 1077.
9. *Yu M., Wang J., Chen J. et al.* // J. Appl. Spectrosc. 2019. V. 86. No. 2. P. 328.
10. *Гапоненко С.Н., Шабуня-Клячковская Е.В., Бельков М.В.* // Журн. прикл. спектроск. 2023. Т. 90. № 2. С. 156; *Gaponenko S.V., Shabunya-Klyachkovskaya E.V., Belkov M.V.* // J. Appl. Spectrosc. 2023. V. 90. No. 2. P. 156.
11. *Milekhin I.A., Anikin K.V., Rahaman M. et al.* // J. Chem. Phys. 2020. V. 153. No. 16. Art. No. 164708.
12. *Тюгаев М.Д., Харитонов А.В., Газизов А.Р. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 2019. Т. 110. № 12. С. 772; *Tyugaev M.D., Kharitonov A.V., Gazizov A.R. et al.* // JETP Lett. 2019. V. 110. No. 12. P. 766.
13. *Chen K., Leona M., Vo-Dinh T.* // Sensor Rev. 2007. V. 27. No. 2. P. 109.
14. *Klyachkovskaya E.V., Guzatov D.V., Strekal N.D. et al.* // J. Raman Spectrosc. 2012. V. 43. P. 741.
15. *Гладышев Е.С., Куценко С.А., Храмов В.Н.* // Фотоника. 2009. № 6. С. 22.
16. *Шабуня-Клячковская Е.В., Гапоненко С.В., Ващенко С.В. и др.* // Журн. прикл. спектроск. 2014. Т. 81. № 3. С. 378; *Shabunya-Klyachkovskaya E.V., Gaponenko S.V., Vashchenko S.V. et al.* // J. Appl. Spectrosc. 2014. V. 81. No. 3. P. 399.
17. *Turkevich J., Cooper Stevenson P., Hillier J.* // Discuss. Faraday Soc. 1951. V. 11. P. 55.
18. *Гренберг Ю.И.* Технология станковой живописи: История и исследования. М.: Изобразит. искусство, 1982. 336 с.
19. *Бартенева Ю.В., Петрикеева Е.Н., Изотова Е.* // Коллекция гуманитарных иссл. 2018. № 3. С. 42.
20. *Фейнберг Л.Е., Гренберг Ю.И.* Секреты живописи старых мастеров. М.: Изобразительное искусство, 1989. 368 с.
21. *Vandenabeele P.* // J. Raman Spectrosc. 2004. V. 35. No. 8. P. 607.
22. *Navas N., Romero-Pastor J., Manzano E., Cardell C.* // J. Raman Spectrosc. 2010. V. 41. No. 11. P. 1486.
23. *Guglielmi V., Comite V., Andreoli M. et al.* // Appl. Sci. 2020. V. 10. No. 20. P. 7121.
24. *Брандт Н.Н., Ребрикова Н.Л., Чикишев А.Ю.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Физ. Астрон. 2009. Т. 64. № 6. С. 600.
25. *Смит А.* Прикладная ИК спектроскопия. М.: “Мир”, 1982. 327 с.
26. *Vogt H.* // Topics Appl. Phys. 1982. V. 50. P. 208.
27. *Le Ru E.C., Blackie E., Meyer M., Etchegoin P. G.* // J. Phys. Chem. 2007. V. 111. No. 37. P. 13794.
28. *Le Ru E.C., Etchegoin P.G.* // MRS Bull. 2013. V. 38. No. 8. P. 631.
29. *Raika U.S., Tangod V.B., Mastiholi B.M., Fulari V.J.* // Opt. Commun. 2011. V. 284. No. 19. P. 4761.
30. *Saviello D., Alyami A., Trabace M.* // RSC Advances. 2018. V. 8. No. 15. P. 8365.
31. *Кировская И.А.* Химия. Коллоидные растворы. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2003. 199 с.
32. *Galloway T.A., Cabo-Fernandez L., Aldous I.M. et al.* // Faraday Discuss. 2017. V. 205. P. 469.
33. *Retko K., Legan L., Ropret P.* // J. Raman Spectrosc. 2020. V. 52. No. 1. P. 130.
34. *Lin X.-M., Cui Y., Xu Y.-H. et al.* // Analyt. Bioanalyt. Chem. 2009. V. 394. No. 7. P. 1729.
35. *Doherty B., Brunetti B.G., Sgamellotti A., Miliani C.* // J. Raman Spectrosc. 2011. V. 42. No. 11. P. 1932.
36. *Кожина Е.П., Бедин С.А., Андреев С.Н., Наумов А.В.* Гигантское комбинационное рассеяние света на

- серебряных нанопроволочных метаповерхностях. Москва: Тровант, 2022. 59 с.
37. Kozhina E.P., Bedin S.A., Nechaeva N.L. et al. // Appl. Sciences. 2021. V. 11. No. 4. P. 1375.
 38. Апел П.Ю., Бобрешова О.В., Волков А.В. и др. // Мембр. и мембр. технол. 2019. Т. 1. № 2. С. 59; Apel P.Yu., Bobreshova O.V., Volkov A.V. et al. // Membr. Technol. 2019. V. 1. No. 2. P. 45.
 39. Menges F. Spectragryph — optical spectroscopy software. Oberstdorf: Optical Spectroscopy Software, 2020.
 40. Painter P.C., Koenig J.L. // Biopolymers. 1976. V. 15. No. 11. P. 2155.
 41. Osticioli I., Nevin A., Anglos D. et al. // J. Raman Spectrosc. 2008. V. 39. No. 2. P.307.
 42. Dingar N.C., Horowitz G.L., Kang J.W. et al. // PLoS ONE. 2012. V. 7. No. 2. Art. No. e32406.

Capabilities of surface enhanced Raman spectroscopy for the identification of multiple pigments in a complex organic mixture

E. A. Oleynik^{a, c, *}, E. P. Kozhina^b, S. A. Bedin^{b, c}, A. V. Naumov^{b, c}

^aLomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

^bLebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Troitsk Division, Moscow, 108840 Russia

^cMoscow State Pedagogical University, Laboratory of Physics of Advanced Materials and Nanostructures, Moscow, 119435 Russia

*e-mail: mickjaggernaut@mail.ru

We proposed a method for identifying the composition of paints used in painting using the method of Surface Enhanced Raman Spectroscopy using signal-amplifying substrates with an array of vertically standing silver nanowires. Using the example of a model tempera paint based on egg white with an inorganic pigment (red lead, massicot, emerald green), it is shown that with a decrease in the concentration of pigment, the use of substrates can significantly increase the sensitivity when detecting pigment in a lower concentration up to 0.01 g, compared with the signal of Raman scattering of light on foil. The use of reinforcing substrates makes it possible to increase the sensitivity of the method, so that it is possible to accurately identify the components used not only individually, but also as a mixture.

Keywords: Surface Enhanced Raman Spectroscopy, nanowires, protein, pigment

УДК 538.94

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕОМЕТРИИ И ФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК FeNi НАНОПРОВОЛОК, ИСПОЛЗУЕМЫХ В МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЯХ

© 2023 г. Ю. А. Филиппова^{1, 2, *}, А. В. Папугаева¹, Д. В. Панов^{3, 4},
Е. П. Кожина⁵, И. В. Разумовская¹, С. А. Бедин^{1, 4, 5}

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Московский педагогический государственный университет”, Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”, Москва, Россия

³Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, Москва, Россия

⁴Федеральное государственное учреждение “Федеральный научно-исследовательский центр
“Кристаллография и фотоника” Российской академии наук”, Москва, Россия

⁵Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
“Физический институт имени П.Н. Лебедева Российской академии наук”,
Троицкое обособленное подразделение, Москва, Россия

*E-mail: yufi26@list.ru

Поступила в редакцию 24.07.2023 г.

После доработки 14.08.2023 г.

Принята к публикации 28.08.2023 г.

Описан метод синтеза магнитной жидкости с ферромагнитными нанопроволоками на основе силиконового масла и продемонстрирован магнито-реологический эффект. Физические характеристики полученной феррофазы исследованы с помощью оптической и сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, рентгенофазового анализа. Размер нанопроволок был измерен методом динамического рассеяния света для чего были подобраны условия стабилизации ферромагнитных проволок в водном растворе путем покрытия поливинилпирролидоном.

DOI: 10.31857/S036767652370312X, EDN: QPUAII

ВВЕДЕНИЕ

Большое количество работ посвящено исследованию и разработке новых магнитоуправляемых материалов — ферро- иначе магнитным жидкостям (МЖ), реагирующим на воздействие магнитных полей [1]. МЖ представляют собой стабильные коллоидные суспензии ферромагнитных частиц нанометрового размера или их оксидных частиц в несущей основе, такой как вода, масло и т.д. [2]. МЖ в природе не существует — все естественные жидкие среды обладают слабым магнитным взаимодействием. Однако известны многочисленные примеры искусственно синтезированных жидких и дисперсных сред, взаимодействующих с магнитным полем. Ферро-жидкости были изобретены Стивом Папеллом в 1963 г. с намерением создать подходящее жидкое ракетное топливо, которое могло бы притягиваться внешним магнитным полем к входу насоса в условиях невесомости. Впоследствии интенсивные исследования привели к разнообразным при-

менениям этих жидкостей благодаря тем свойствам, который определяются совокупностью характеристик входящих в них компонентов. МЖ могут быть намагничены во внешнем магнитном поле, что позволяет им изменять свою форму и распределение в пространстве. Это свойство делает их перспективными для создания гибких роботов и систем управления движением [3]. МЖ имеют высокую теплопроводность, что определяет их применение в системах охлаждения и теплообмена [4]; МЖ могут быть использованы для электромагнитной сепарации, что позволяет разделить смеси на компоненты с различными магнитными свойствами [5].

Актуальность использования МЖ подтверждается разработками в биомедицине: использованием феррожидкостей для адресной доставки лекарств, в диагностических системах (например: магнитно-резонансной томография) и др. [2].

Новые перспективы открылись и в контексте управления температурным режимом таких си-

стем. До сих пор стратегии, используемые для лечения злокачественной опухоли, несовершенны, и это порождает необходимость поиска более эффективных и безопасных решений. Самой большой проблемой является отсутствие избирательного взаимодействия с опухолевыми клетками, что связано с возникновением побочных эффектов и значительно снижает эффективность терапии. Использование магнитных наночастиц при раке может решить эти проблемы. Одним из предлагаемых альтернативных подходов в лечении рака является магнитная гипертермия [6]. Данный метод, суть которого заключается в генерации тепловой энергии при воздействии на магнитные наночастицы с помощью переменного магнитного поля [7], уже используется для поддержки лечения многих видов онкологических заболеваний [8]. Ограничение градиента магнитного поля патогенным участком позволяет избирательно повышать температуру тела только в желаемой области тела.

Сферическая геометрия магнитных наночастиц накладывает ряд ограничений на различные потенциальные приложения по сравнению с нанопроволоками (НП). Помимо геометрической и магнитной анизотропии, еще одной важной особенностью МЖ с НП является возможность комбинировать разные металлы по длине частицы (например: слоистые НП, “core-shell”) [9].

Таким образом, представляет большой интерес исследование геометрии и физических характеристик ферромагнитных пермалловых НП, используемых в магнитных жидкостях, в перспективе применения в биомедицинских и других приложениях.

Известно несколько методик получения феррофазы МЖ, в соответствии с ними классифицируются и способы приготовления МЖ. Основные из них: измельчение, способ конденсации, способ искрового разряда, термический способ, разложение под действием ультрафиолетового облучения, вакуумное испарение и гальванический способ [10]. В нашем случае использован универсальный метод получения НП с возможностью вариации их геометрии путем шаблонного синтеза на полиэтилентерефталатных трековых мембранах (ТМ). Осаждение сплавов ферромагнитных металлов группы железа в порах ТМ подробно описано в [11].

Важную роль в создании и функционировании МЖ играет жидкость-носитель. Ее функция заключается в обеспечении среды, в которой “подвешиваются” частицы магнитного материала, их равномерном распределении и защите от агрегации и окисления, передаче магнитного поля. Выбор жидкости сильно зависит от области применения МЖ. К настоящему времени используется широкий спектр жидкостей-носителей: вода,

этанол, гликоли, перфторполиэтилены, синтетические сложные эфиры, керосин, различные синтетические углеводороды и органические растворители, минеральные и силиконовые масла [12].

В качестве несущей жидкости основы нами был выбран полимеризованный силоксан (силиконовое масло (СМ)). Его использование имеет несколько преимуществ. СМ обладает высокой стабильностью и инертностью, что позволяет сохранять магнитные свойства материала на протяжении длительного времени. Это особенно важно при использовании СМ в различных технических и научных приложениях. СМ отличается хорошей смазывающей способностью, что позволяет легко перемешивать наночастицы магнитного материала и создавать равномерное распределение в жидкой среде. Это важно для достижения однородности и стабильности свойств материала. Кроме того, СМ обладает высокой термической стабильностью, что позволяет использовать МЖ в широком диапазоне температур $-40...+200^{\circ}\text{C}$. Электрические характеристики СМ практически неизменны при высоких и низких температурах в широком диапазоне частот. СМ отличается низким поверхностным натяжением, сильными гидрофобными свойствами, температура застывания СМ ниже -60°C , температура кипения $>300^{\circ}\text{C}$. Кинематическая вязкость СМ составляет 1000 сСт. Использование СМ в качестве жидкости-основы для МЖ является эффективным и универсальным подходом, позволяющим применять его в различных областях, включая электронику, медицину, робототехнику и другие [13].

В данной работе особое внимание уделяется стабилизации водного раствора ферромагнитных нанопроволок водорастворимым полимером поливинилпирролидоном (ПВП). Стабилизация нанопроволок необходима для корректной оценки их размера, а также для предотвращения агрегации, сохранения их свойств и управления взаимодействием в различных средах, что важно для применений в разных областях, включая материаловедение и медицину. Стабилизация нанопроволок позволила провести оценку их размера методом динамического рассеяния света.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве матриц для шаблонного синтеза были выбраны полиэтилентерефталатные ТМ с диаметром пор 100 нм, изготовленные Лаборатории ядерных реакций им. Г.Н. Флерова ОИЯИ (Дубна). Толщина пленок — 12 мкм; поверхностная плотность системы пересекающихся пор — $1.3 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$, системы параллельных пор — $5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$.

Синтез FeNi НП на основе ТМ состоял из получения токопроводящего медного слоя, элект-

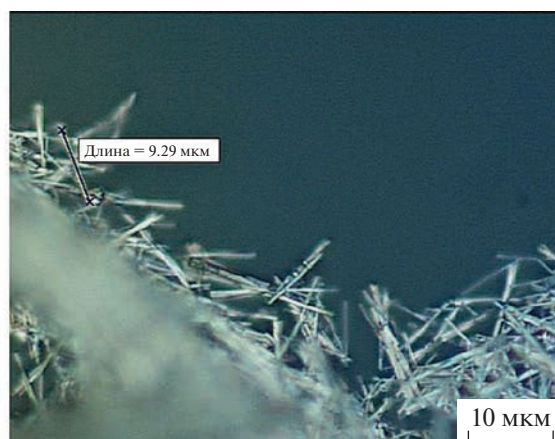
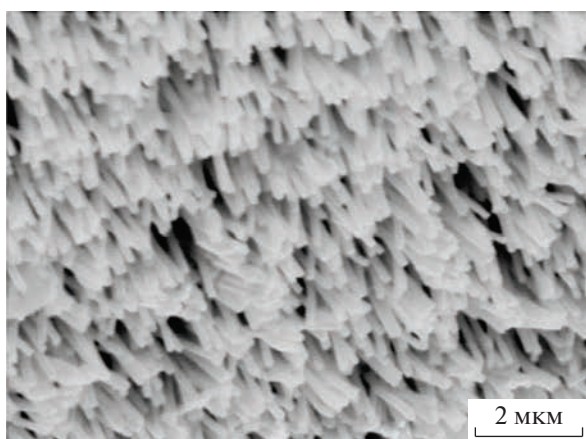


Рис. 1. РЭМ изображения FeNi НП длиной 1.3 мкм (а); фотография взвеси FeNi НП длиной 9.3 мкм в оптическом микроскопе (б).

трохимического осаждения FeNi в поры ТМ, удаления контактного слоя и полимерной матрицы [14]. Электроосаждение FeNi проводили в потенциостатическом режиме $U = 1.5$ В. Для этого был выбран сернокислый электролит следующего состава: H_3BO_3 (25 г/л), $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ (16 г/л), $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (40 г/л), $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (8 г/л), $C_{12}H_{25}SO_4Na$ (<1 г/л), $C_6H_8O_6$ (1 г/л). Время осаждения для получения единичных непересекающихся НП разных длин варьировалось от 90 до 180 с для ТМ с перекрестной и параллельной системой пор соответственно. Селективное удаление медного слоя проводили с помощью раствора H_2O_2 3% 1 л; $C_6H_8O_7$ 300 г/л; $NaCl$ 50 г/л. Для удаления матрицы использовали раствор едкого натрия $NaOH$ (6 М). В результате были получены взвеси НП в дистиллированной воде, геометрия НП наследовала особенности пор матрицы.

В качестве несущей основы МЖ было выбрано силиконовое масло REXANT "ПМС-1000". Для внедрения НП в жидкость-основу использовался гомогенизатор SH Scientific SH-HZD. НП добавляли в жидкость-носитель и перемешивали до однородности.

Оптическая и растровая электронная микроскопия

После травления матрицы геометрия образца с массивом FeNi НП была исследована методом растровой электронной микроскопии с помощью JSM-6000plus. Анализируя полученные микрофотографии (рис. 1а) и фотографии взвесей FeNi НП в дистиллированной воде с оптического микроскопа (рис. 1б), можно сделать вывод, что при росте НП в потенциостатическом режиме в течение 90 с длина FeNi НП равнялась примерно 1.3 мкм (рис. 1а). При осаждении в течение 180 с

длина FeNi НП составила 9.3 мкм (рис. 1б). На рис. 1б наблюдается агломерация FeNi НП.

Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

С помощью метода EDS (энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия) у полученных образцов выявлено относительное содержание Fe и Ni в НП: $Fe : Ni = 46 : 54$ (рис. 2а), что соответствует пермаллою. Рассчитанная плотность НП составляет 8.43 г/см³. Исследование проводилось в совокупности с растровой электронной микроскопией на приставке к прибору JSM-6000plus. На спектрах видны пики Ni и Fe, что подтверждает элементный состав НП.

Рентгенофазовый анализ образцов

Рентгенофазовый анализ проводился после получения взвеси: 1 мл дистиллированной воды с НП был нанесен на токопроводящий скотч, после чего образец помещался в рентгеновский дифрактометр. $Cu K\alpha = 1.54$ нм, напряжение 40 кВ при токе 40 мА. Рентгенофазовый анализ образцов свидетельствует о преобладании кристаллической структуры НП. Так, на рис. 2(б) наблюдается 3 пика на диапазоне $2\theta = 43.9$ (111); 50.3 (200); 74.5 (220). Обнаруженная кристаллическая структура принадлежит FeNi со структурой границентрированной кубической решетки (ГЦК). Согласно данным рентгеновского анализа у выращенных НП наблюдается превалирующая ориентация (111). Таким образом, были получены две серии образцов анизотропных НП с длиной 1.3 мкм и длиной 9.3 мкм, намного превышающей диаметр (100 нм), которые затем внедрялись в СМ.

Существенно, что при данных параметрах ТМ были получены образцы МЖ на основе СМ с до-

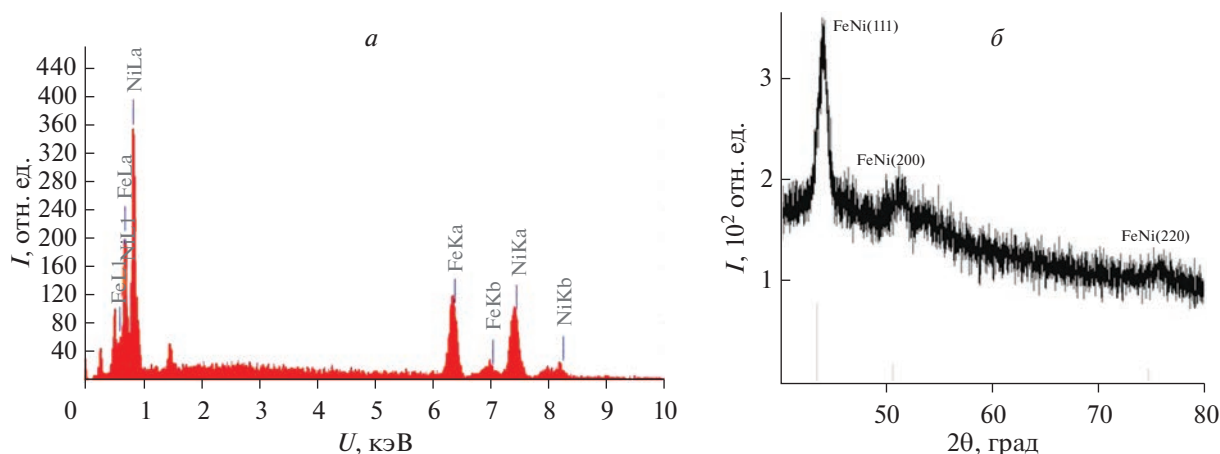


Рис. 2. Результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии FeNi НП (а). Рентгенограмма полученных нанопроволок FeNi (б). Условия измерений: Cu K α = 1.54 нм, напряжение 40 кВ при токе 40 мА.

статочной большой массовой концентрацией 0.25% для обоих вариантов геометрии НП, что дает реальные возможности использовать данный метод синтеза НП для приготовления МЖ.

Метод динамического светорассеяния и стабилизация наночастиц

Водный раствор нанопроволок FeNi стабилизировали в 32.1 мг ПВП в 12.5 мл. При этом масса ПВП в 10 раз превышала массу нанопроволок. Стабилизация нанопроволок FeNi ПВП привлекательна благодаря высокой аффинности ПВП к

поверхности нанопроволок, что создает равномерное покрытие и защитный слой, который предотвращает агрегацию и обеспечивает стабильность дисперсии даже при изменяющихся условиях. Метод нанесения ПВП обеспечивает удобство обработки и контроля свойств нанопроволок, повышая их пригодность для различных приложений. Толщина слоя ПВП на нанопроволоках может варьироваться в зависимости от условий синтеза и метода обработки. Обычно толщина слоя ПВП на наночастицах составляет от нескольких до десятков нанометров.

Стабилизация позволила провести оценку размера нанопроволок методом динамического рассеяния света (ДРС). Исследовали образец взвеси FeNi НП длиной 9.3 мкм, стабилизированных с помощью поливинилпирролидона в дистиллированной воде (рис. 4а). На оптических снимках, снятых при увеличении в 100 раз, не наблюдается агломератов, что говорит об эффективности стабилизации. Средняя длина стабилизированных нанопроволок, согласно оптическим снимкам, равна 8.62 мкм (рис. 4б). Согласно полученным данным на приборе BENANO 180 PRO компании Bettersize (Китай), длина нанопроволок равна 12.8 мкм (рис. 5), что с учетом погрешности (1–5%) соответствует ростовым параметрам. Измерения проводились при комнатной температуре (26 градусов) при вязкости среды 0.8734 мПа·с, коэффициент абсорбции нанопроволок FeNi 0.03, рабочая длина волны прибора 671 нм, угол рассеяния 90 град. Стабилизация измерения составила 60 с.

Реологические измерения

Реологические измерения проводили с фиксированной амплитудой 3% и переменной частотой. Эксперимент проводился на ротационном реометре Anton Paar MCR-301 при температуре

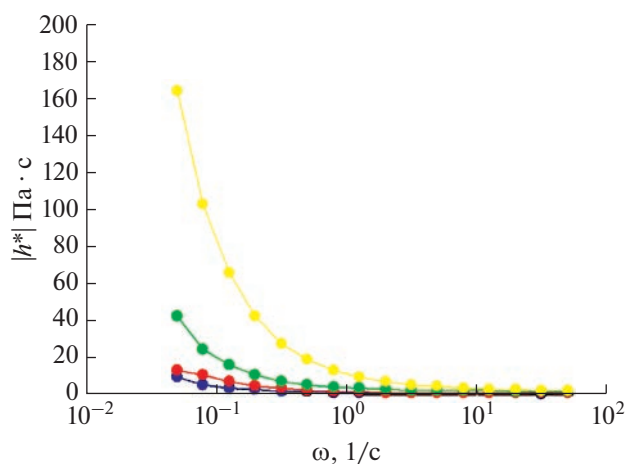


Рис. 3. Зависимость комплексной вязкости $|\eta^*|$ от угловой частоты ω для образца МЖ с FeNi НП длиной 1.3 мкм без приложения внешнего магнитного поля (синий) и с приложением внешнего магнитного поля $B = 1$ Тл (красный), для образца МЖ с FeNi НП длиной 9.3 мкм без приложения внешнего магнитного поля (зеленый) и с приложением внешнего магнитного поля $B = 1$ Тл (желтый). Весовой процент FeNi НП = 0.25%.

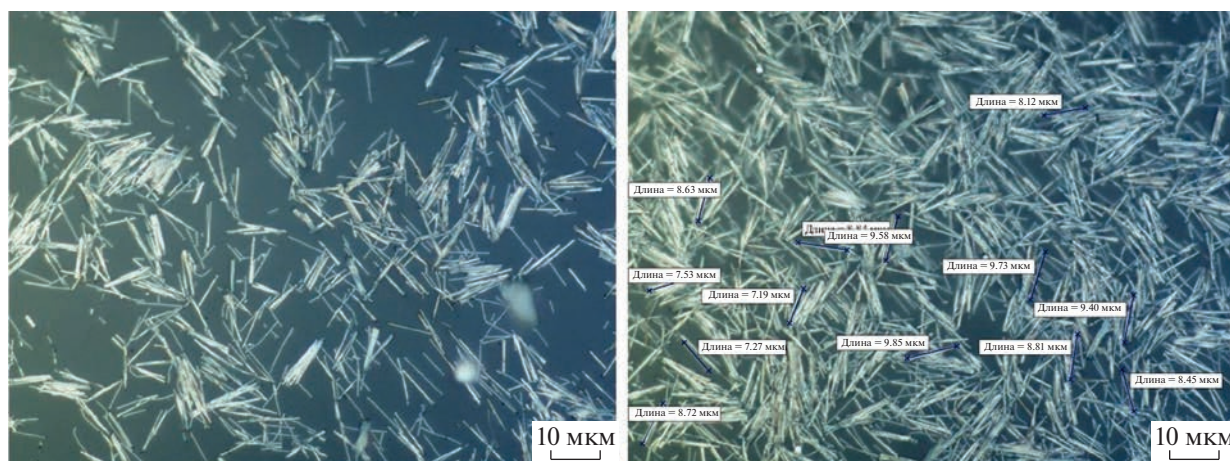


Рис. 4. Фотографии в оптическом микроскопе стабилизированных FeNi НП.

$25 \pm 0.05^\circ\text{C}$. Данный прибор работает по принципу Серле. Для реологических измерений была выбрана универсальная система “плоскость—плоскость”. Диаметр верхней измерительной пластины — 20 мм, зазор — 0.5 мм. Измерения проводились в режиме колебаний, в диапазоне угловой частоты $\omega = 0.04\text{--}50\text{ с}^{-1}$. Для измерений в магнитном поле использовалась специальная магнито-реологическая ячейка из немагнитного материала, магнитное поле $B = 1\text{ Тл}$ генерировалось в направлении, перпендикулярном сдвигу. Внешнее магнитное поле, оказывая ориентирующее воздействие на частицы, приводит к изменению макроскопических свойств магнитных жидкостей [15].

По результатам реологических измерений образцов МЖ с разными длинами FeNi НП был получен график зависимости комплексной вязкости $|\eta^*|$ от угловой частоты ω . Результаты эксперимента, приведенные на рис. 3, показывают, что динамическая вязкость $|\eta^*|$ при малых угловых частотах выше у образца МЖ с наполнителем с большей степенью анизотропии (длина FeNi НП равна 9.3 мкм, кривая зеленого цвета). При наложении магнитного поля у образца МЖ с дли-

ной FeNi НП 9.3 мкм вязкость возрастает в 4 раза. Результаты показывают, что во всех образцах при наложении магнитного поля возникает магнито-реологический эффект.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, апробирована методика синтеза магнитной жидкости на основе силиконового масла и с ферромагнитными FeNi нанопроволоками в качестве наполнителя. Анизотропные ферромагнитные FeNi НП получены матричным синтезом на полиэтилентерефталатных трековых мембранах. С помощью оптической и сканирующей электронной микроскопии проведена оценка геометрических параметров, длина полученных НП составила 1.3 (время осаждения 90 с) и 9.3 мкм (время осаждения 180 с). Методом EDS исследован элементный состав наполнителя магнитной жидкости и определены соотношения атомов Fe и Ni в НП: Fe : Ni = 46 : 54. Соотношения в НП железа и никеля соответствуют пермаллою. Рассчитанная плотность НП составила 8.43 г/см^3 . Рентгенофазовый анализ образцов свидетельствует о преобладании кристаллической структуры НП. Обнаруженная кристаллическая структура принадлежит FeNi с ГЦК структурой. Согласно полученным данным, длина нанопроволок составляет 12.8 мкм, что с учетом погрешности соответствует ростовым параметрам. Подтверждено, что нанесение ПВП обеспечивает удобство обработки и контроля свойств нанопроволок.

Реологические испытания показали, что в полученных феррожидкостях на основе силиконового масла и FeNi НП при наложении внешнего магнитного поля индуцируется взаимодействие FeNi НП, что приводит к изменению внутренней структуры и вязкоупругих свойств всей системы

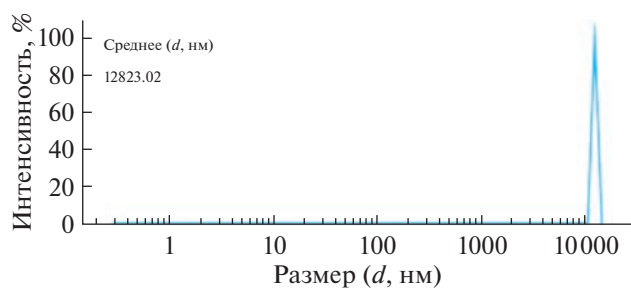


Рис. 5. Гистограмма распределения размеров FeNi НП.

быстрым и обратимым образом. Результаты реологических тестов показывают, что во всех образцах возникает магнитореологический эффект, однако наиболее ярко он выражен у образца МЖ с FeNi НП с большой степенью анизотропии (длинной FeNi НП 9.3 мкм). При наложении магнитного поля на данный образец динамическая вязкость при малых угловых частотах возросла в 4 раза.

Развитая методика представляется перспективной для получения различных ферррожидкостей с варьируемыми геометрическими параметрами НП под конкретные задачи.

Работа выполнена по теме государственного задания Московского педагогического государственного университета (МПГУ) “Физика наноструктурированных материалов: фундаментальные исследования и приложения в материаловедении, нанотехнологиях и фотонике” при поддержке Министерства Просвещения Российской Федерации (АААА-А20-120061890084-9), а также в рамках работы по теме “Лазерные технологии для биомедицинских приложений” (№ 122122600055-2) по государственному заданию Министерства просвещения Российской Федерации. Ю.А. Филиппова, Е.П. Кожина, И.В. Разумовская и С.А. Бедин являются членами ведущей научной школы Российской Федерации “Опτικο-спектральная наноскопия квантовых объектов и диагностика перспективных материалов” (проект НШ-776.2022.1.2). Работа частично выполнена в рамках государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Socoliuc V., Avdeev M.V., Kuncser V. et al.* // *Nanoscale*. 2022. V. 14. No. 13. P. 4786.
2. *Kole M., Khandekar S.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2021. V. 537. Art. No. 168222.
3. *Bangxiang C., Yanhe Z., Jie Z., Hegao C.* // *Proc. IEEE Conf. Robot. Biomimet. (Zhuha, 2015)*. P. 511.
4. *Закупим П.Г., Смерек Ю.Л.* // *Наука и иннов. техн.* 2005. № 43. С. 100.
5. *Вайсберг Л.А., Кононов О.В., Устинов И.Д.* Основы геометаллургии. СПб: ООО “Русская коллекция СПб”, 2020. 376 с.
6. *Racca L., Cauda V.* // *Nano-Micro Lett.* 2021. V. 13. P. 1.
7. *Liu X., Zhang Y., Wang Y., Zhu W. et al.* // *Theranostics*. 2020. V. 10. No. 8. P. 3793.
8. *Włodarczyk A., Gorgoń S., Radoń A., Bajdak-Rusinek K.* // *Nanomaterials*. 2022. V. 12. No. 11. P. 1807.
9. *Mukhtar A., Wu K., Cao X.* // *Nanotechnology*. 2020. V. 31. No. 43. Art. No. 433001.
10. *Такетомы С., Тикадзумы С.* Магнитные жидкости. М.: Мир, 1993. 272 с.
11. *Загорский Д.Л., Долуденко И.М., Каневский В.М. и др.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2021. Т. 85. № 8. С. 1090; *Zagorskiy D.L., Doludenko I.M., Kanevsky V.M. et al.* // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2021. V. 85. No. 8. P. 848.
12. *Genc S., Derin B.* // *Curr. Opin. Chem. Engin.* 2014. V. 3. P. 118.
13. *Li L., Li D., Wang L., Liang Z., Zhang Z.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2023. Art. No. 171077.
14. *Филиппова Ю.А., Бижецкий А.С., Папугаева А.В. и др.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2023. Т. 87. № 10. С. 1452; *Filippova Y.A., Bizhetsky A.S., Papugaeva A.V. et al.* // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2023. V. 87. No. 10. P. 1483.
15. *Прокопьева Т.А., Данилова В.А., Канторович С.С.* // *ЖЭТФ*. 2011. Т. 140. № 3. С. 499.

Study of the geometry and physical characteristics of FeNi nanowires used in ferrofluids

Y. A. Filippova^{a, b, *}, A. V. Papugaeva^a, D. V. Panov^{c, d}, E. P. Kozhina^e,
I. V. Razumovskaya^a, S. A. Bedin^{a, d, e}

^aMoscow State Pedagogical University, Moscow, 119991 Russia

^bLomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

^cNational Research University Higher School of Economics, Moscow, 101000 Russia

^dFederal Research Center “Crystallography and Photonics” of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 117342 Russia

^eLebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Branch in Troitsk, Moscow, 108840 Russia

*e-mail: yufi26@list.ru

A method for synthesizing a magnetic fluid with ferromagnetic nanowires based on silicone oil is described, and a magnetorheological effect is demonstrated. The physical characteristics of the resulting ferrofluid were studied using optical and scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, and X-ray phase analysis. The size of the nanowires was measured by dynamic light scattering, for which the conditions for stabilizing ferromagnetic wires in an aqueous solution by coating with polyvinylpyrrolidone were selected.

Keywords: magnetic fluids, nanowires, template synthesis, nanomaterials, magnetorheological effect, colloidal solution stabilization

УДК 621.384.66:620.172:535.375.5

СВОЙСТВА ТИТАНОВЫХ ФОЛЬГ ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ С ДОЗАМИ ДО 1 ГГр

© 2023 г. П. Б. Сергеев^{1, *}, Н. П. Ковалец^{1, 2}, Е. П. Кожина¹, С. А. Бедин^{1, 2}

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физический институт имени П.Н. Лебедева Российской академии наук,
Троицкое обособленное подразделение, Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
Московский педагогический государственный университет, Москва, Россия

*E-mail: sergeevpb@lebedev.ru

Поступила в редакцию 24.07.2023 г.

После доработки 14.08.2023 г.

Принята к публикации 28.08.2023 г.

Изучены свойства титановых фольг, которые длительное время проработали в электронных пушках электронно-пучковых эксимерных лазеров. Прочность на разрыв у этих фольг не изменялась при облучении импульсами электронного пучка (300 кэВ) с дозами до 1 ГГр. На поверхности Ti фольг, контактировавших с фтором, содержащимся в газовой смеси при облучении электронным пучком, методом комбинационного рассеяния света были обнаружены пики, соответствующие TiO₂, TiN и TiF.

Ключевые слова: электронно-пучковый лазер, электронный пучок, Ti фольга, прочность, поверхность, комбинационное рассеяние света

DOI: 10.31857/S0367676523703131, **EDN:** QIXXOK

ВВЕДЕНИЕ

Одним из ключевых элементов, определяющих длительность непрерывной работы мощных электронно-пучковых эксимерных лазеров (ЭПЛ), является их фольговый узел [1]. Он разделяет вакуумный объем электронной пушки и лазерной камеры с газовой смесью при давлениях более 1 атм. Большие, как правило более 0.1 м², площади сечения выводимого через фольгу сильноточного электронного пучка (ЭП) в таких лазерах задают высокие прочностные требования к материалу фольги. Но при этом она должна с минимальными потерями пропускать импульсы ЭП с энергией электронов ~300 кэВ. Таким жестким условиям по механической прочности при радиационных нагрузках и максимальной прозрачности для ЭП лучше всего удовлетворяют титановые фольги [1, 2].

Как показали эксперименты на электронно-пучковой лазерной установке ЭЛА [1, 3, 4], в ее электронной пушке со взрыво-эмиссионным катодом даже у толстых однослойных фольг из Ti ресурс до прорыва очень низок и составляет ~100 импульсов. Существенно повысить его удалось при использовании трехслойной композиции, состоящей из двух тонких Ti фольг снаружи и полиимидной пленки между ними [1, 3]. Далее эту композицию будем называть слойкой. Одна из таких слоев на установке ЭЛА при выводе ЭП в воздух

проработала до прорыва 5630 импульсов [3, 4]. При этом полиимидная пленка и титановая фольга, прикрывавшая эту пленку от воздуха, получили дозу около 1 ГГр. Полиимидная пленка после такого рекордного для этого материала облучения снизила свою прочность в 17 раз [4]. Целью данной работы стало изучение свойств титановых фольг, получавших при работе в слойках высокие дозы. Это важно для понимания их предельных возможностей работать в требуемых режимах облучения электронным пучком.

История изучения радиационных свойств титана глубока и широка, как и номенклатура изделий из него и режимов их радиационного облучения. Работа тонких Ti фольг в качестве диафрагм для вывода ЭП из объема электронных пушек в газовую среду имеет свою специфику. У таких фольг существенный вклад в прочностные характеристики могут вносить модифицированные приповерхностные зоны, толщина и свойства которых при действии ЭП могут сильно меняться [5, 6], что необходимо учитывать.

Первая Ti фольга в слойках на установке ЭЛА лежит на протекторе напротив острейного катода электронной пушки и служит анодом [1]. На нее воздействуют не только все электроны, протекающие в вакуумном диоде, но и образующаяся в межэлектродном пространстве плазма и микро-

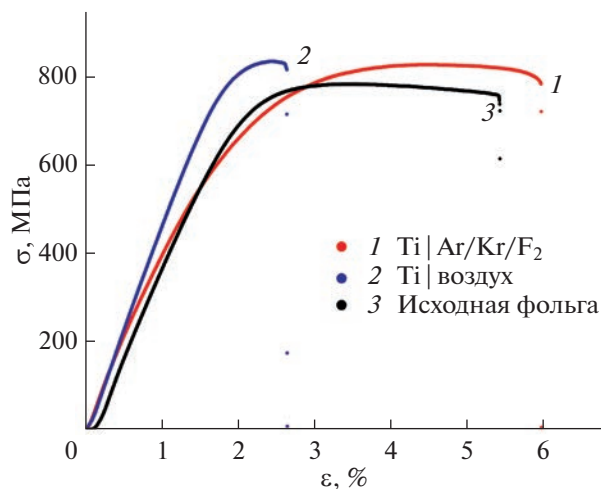


Рис. 1. Диаграммы деформирования полосок Тi фольг шириной 3 мм при их растяжении до разрыва.

пинчи. Определить роль каждого из этих факторов сложно. Поэтому изучать связи прочности первой фольги у слоев установки ЭЛА с дозовой нагрузкой бессмысленно, а вот для второй Тi фольги, расположенной на слое со стороны лазерной камеры, это реально. Здесь все трудно контролируемые воздействия из объема диода отсекаются первой фольгой и полиимидной пленкой. Через вторую фольгу в слое проходят лишь высокоэнергичные электроны, поглощенная доза от которых легко измеряется [3, 4]. Все это и определило выбор именно вторых Тi фольг со слоев, отработавших на установке ЭЛА, для изучения связи их прочности с дозовой нагрузкой. При этом были исследованы фольги, которые отработали в соответствующих режимах с выводом ЭП не только в воздух, как в [3, 4], но и в лазерную камеру KrF-лазера с газовой смесью из аргона, криптона и фтора [1].

МЕТОДИКА ОБЛУЧЕНИЯ

В данной работе были изучены вторые Тi фольги толщиной 14 мкм с размерами $5 \times 24 \text{ см}^2$ со слоев, которые отработали с выводом ЭП не только в воздух, как в [2], но и в камеру KrF-лазера с газовой смесью из Ag и Kr с дозавкой фтора ~10 Торр [1]. Режимы облучения всех фольг были одинаковыми. Импульсы тока ЭП на установке ЭЛА имели длительность 80 нс и частоту повторения около 5 мГц. Средняя за импульс энергия электронов не превышает 300 кэВ. Максимальная дозовая нагрузка за импульс ЭП в центральной зоне фольг достигает 0.17 МГр при мощности $2 \cdot 10^{12} \text{ Гр/с}$. В конце импульса ЭП фольги нагревались примерно на 200°C.

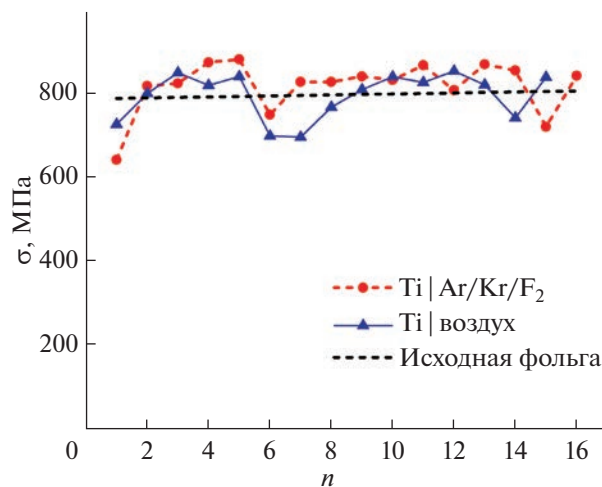


Рис. 2. Распределение прочности полосок Тi фольг шириной 3 мм с разным номером (n). Номер полоски указывает на ее расположение вдоль ширины, соответствующей Тi фольги от ее края.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЯ ПРОЧНОСТИ Тi ФОЛЬГ

Для определения прочности Тi фольг из соответствующих образцов вдоль длинной стороны нарезались полоски шириной 3 мм по всей ширине. Эти полоски затем испытывались на разрывной машине Autograph AGS-10kN фирмы “Shimadzu” при скорости растяжения 2 мм/мин. Для исходной Тi фольги значение предела прочности при растяжении соответствует усредненному значению по 15 испытаниям. На рис. 1 приведены диаграммы деформирования напряжение–деформация “ σ – ϵ ” для исходной необлученной Тi фольги и фольг, обработанных с выводом ЭП. Деформационное поведение всех трех фольг существенно не отличается. Для Тi фольги, обработанной на воздухе, наблюдается охрупчивание.

Как видно на рис. 2, у фольги, облученной на воздухе до 1 ГГр, и у фольги, отработавшей в контакте с F_2 до ~50 МГр, сопротивление разрыву не сильно отличается от прочности исходного образца и составляет около 800 МПа. Это может быть связано с почти неизменной микроструктурой Тi фольги (рис. 3).

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ОТ ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНОВЫХ ФОЛЬГ

Поверхности Тi фольг изучали на рамановском спектрометре (inVia Raman Microscope Renishaw, Великобритания) с длиной волны лазерного излучения 532 нм. При этом у каждой слойки изучали все поверхности титановых фольг, контактировавшие и с воздухом или газовой смесью лазера, и с полиимидной пленкой, и обращенной к

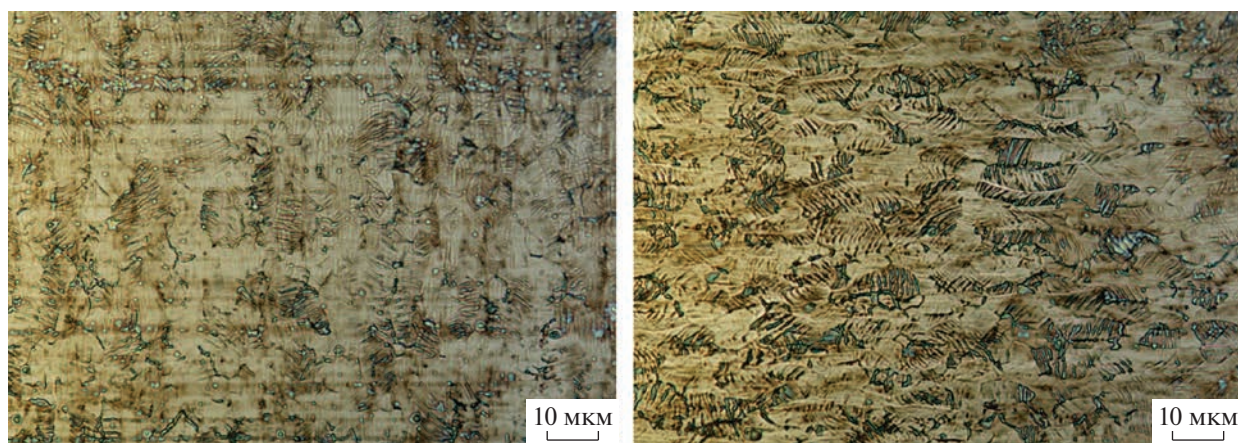


Рис. 3. Микрофотографии поверхности исходных образцов Тi фольги до и после растяжения.

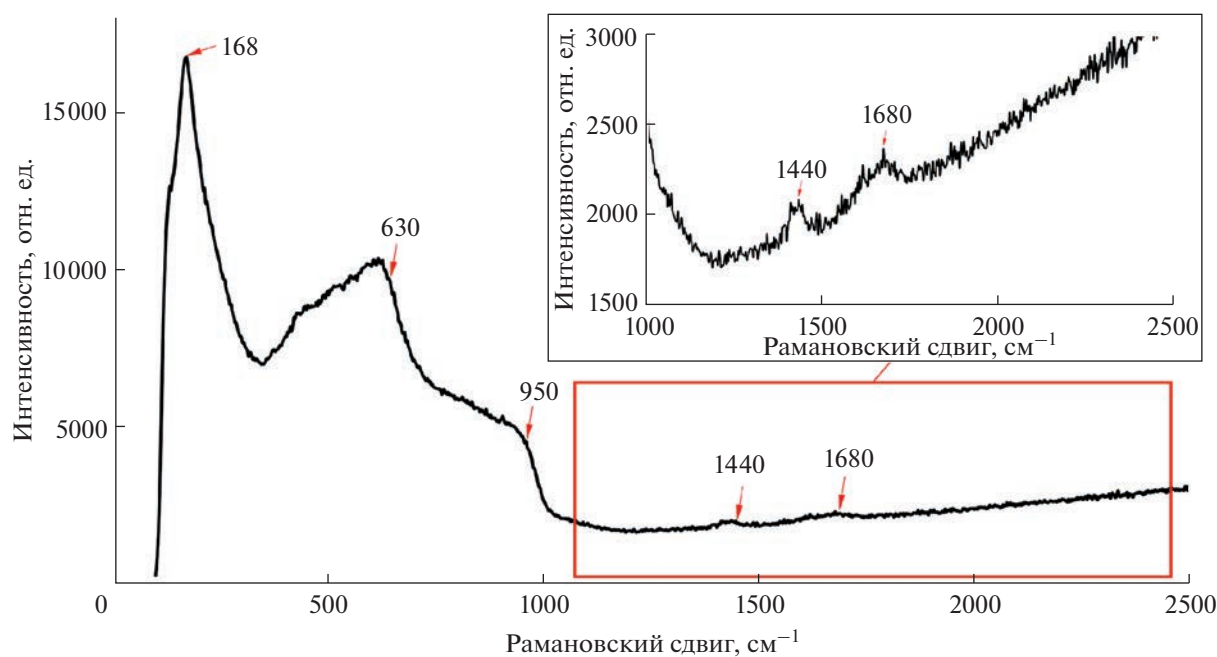


Рис. 4. Спектры КРС поверхности титановой фольги после ее облучения электронным пучком в контакте с газовой смесью из Ar/Kr/F_2 с содержанием фтора на уровне 5 Торр.

катоду электронной пушки. Оказалось, что спектры комбинационного рассеяния света (КРС) с внутренних поверхностей Тi фольг, контактировавших с полиимидной пленкой, отсутствовали при всех уровнях облучения электронным пучком вплоть до рекордного в 1 ГГр. Не наблюдался сигнал КРС после такого облучения и от поверхности фольги, контактировавшей с воздухом.

На этом фоне большой неожиданностью стало обнаружение сильных полос КРС у поверхностей Тi фольг, облучавшихся в контакте с Ar/Kr/F_2 газовой смесью (рис. 4). На этом рисунке заметно выделяются широкие полосы с максимумом в области 168 и 630 см^{-1} . Явно присутствует суперпозиция полос в области 700–1000 см^{-1} . Отчетливо выделяются и полосы с максимумами на 1440 и

1680 см^{-1} . Предварительный анализ полученных спектров с учетом данных из работ [7–15] показывает присутствие в них полос от TiO_2 , TiN и TiF . Удивительным здесь является факт сильного усиления полос КРС от оксидов и нитридов титана после облучения фольг электронным пучком во фторсодержащей газовой среде. Без травления во фторе эти полосы не регистрировались. Причина этого эффекта требует дополнительного изучения.

На рис. 5 представлен тот же спектр, что и на рис. 4, из которого вычтена базовая линия при помощи программы Origin. Базовая линия позволяет получить “чистый” спектр КРС без люминесценции и фоновой засветки. Сильный сигнал люминесценции мешает качественной интерпретации положения пиков на спектре из-

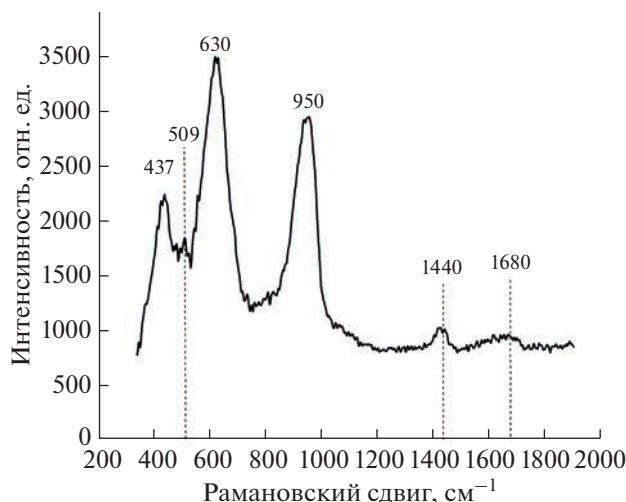


Рис. 5. Спектры КРС поверхности титановой фольги (рис. 4) после вычета базовой линии.

за их уширения. Однако поскольку люминесценция и КРС — два взаимосвязанных процесса, избавиться от первого процесса можно либо вычетом базовой линии, либо за счет усиливающих поверхностей с плазмонными наноструктурами. Как видно из рис. 5, можно выделить несколько ярко выраженных пиков, соответствующих анатазу (630 и 509 см^{-1}) и рутилу [13–15]. В свою очередь, пики на 437 см^{-1} соответствует рутилу [14].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, облучение в воздухе импульсами ЭП (300 кэВ) с дозами до 1 ГГр Тi фольг не приводит к изменению их прочности на разрыв. Контакт поверхности Тi фольг с газовой средой, содержащей фтор при электронном облучении с дозами до 50 МГр также, не приводит к падению прочности фольг на разрыв, но явно ведет к трав-

лению поверхностного слоя титана, что может сказаться на прочности фольг при больших сроках облучения. Установлен факт резкого повышения сигналов КРС соответствующих линиям TiO_2 и TiN на поверхности титановых фольг после их облучения электронным пучком в газовой среде с небольшим содержанием фтора.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования РФ (тема государственного задания ФИАН № АААА-А19-119083090053-9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sergeev P.B.* // J. Russ. Laser Res. 1993. V. 14. No 4. P. 237.
2. *Егоров И.С., Кайканов М.И., Ремнев Г.Е.* // Изв. Томск. политехн. ун-та. 2013. Т. 322. № 2. С. 91.
3. *Sergeev P.B., Sergeev A.P.* // Изв. вузов. Физика. 2006. № 11. (Приложение). С. 332.
4. *Сергеев П.Б., Морозов Н.В.* // Опт. и спектроскоп. 2019. Т. 126. № 3. С. 280; *Sergeev P.B., Morozov N.V.* // Opt. Spectrosc. 2019. V. 126. No. 3. P. 200.
5. *Комаров Д.В., Коновалов С.В., Жуков Д.В. и др.* // Ползуновский вестник. 2021. № 4. С. 129.
6. *Blanco-Pinzon C., Liu Z., Voisey K. et al.* // Corrosion Sci. 2005. V. 47. P. 1251.
7. *Kiselyova E.S., Sytchenko V.S., Nikitenkov N. et al.* // Lett. Materials. 2017. V. 7. No. 2. P. 117.
8. *Hardcastle F.D.* // J. Arkansas Acad. Sci. 2011. V. 65. Art. No. 9.
9. *Gerasimova Y.V., Krylov A.S., Vtyurin A.N. et al.* // Ferroelectrics. 2020. V. 568. P. 185.
10. *Gerasimova Y.V., Oreshonkov A.S., Laptash N.M. et al.* // J. Raman Spectrosc. 2018. V. 49. No. 7. P. 1230.
11. *Wang Q.Z., Zhou F., Zhou Z.F. et al.* // Surf. Coat. Technol. 2012. V. 206. P. 3777.
12. *Spengler W., Kaiser R., Christensen A.N. et al.* // Phys. Rev. B. 1978. V. 17. No. 3. P. 1095.
13. *Tuschel D.* // Spectroscopy. 2019. V. 34. No. 3. P. 10.
14. *Palliyaguru L., Kulathunga S.U., Jayarathna L.I. et al.* // Int. J. Miner. Metall. Mater. 2020. V. 27. No. 6. P. 846.
15. *Hanaor D.A.H., Sorrell C.C.* // J. Mater. Sci. 2011. V. 46. P. 855.

The effects of e-beam irradiation with doses up to 1 GGy on the properties of titanium foil

P. B. Sergeev^{a, *}, N. P. Kovalets^{a, b}, E. P. Kozhina^a, S. A. Bedin^{a, b}

^aLebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Troitsk Division, Moscow, 119991 Russia

^bMoscow State Pedagogical University, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: sergeevpb@lebedev.ru

The properties of titanium foils that have been used for a long time in electron guns of e-beam-pumped excimer lasers have been studied. The tensile strength of these foils did not change when irradiated with e-beam pulses (300 keV) with doses up to 1 GGy. On the surface of Ti foils in contact with a fluorine-containing gas mixture during irradiation by e-beam, peaks corresponding to TiO_2 , TiN , and TiF were detected by Raman scattering.

Keywords: e-beam-pumped lasers, e-beam, Ti foil, strength, surface, Raman scattering

УДК 621.3.048

КОНТРОЛЬ ТЕКУЩЕГО РАБОЧЕГО СОСТОЯНИЯ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ОСТАТОЧНОГО РЕСУРСА ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ ИЗОЛЯТОРОВ

© 2023 г. В. А. Голенищев-Кутузов¹, А. В. Голенищев-Кутузов¹, А. В. Семенников¹, *,
Р. И. Калимуллин¹, Д. А. Иванов¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Казанский государственный энергетический университет”, Казань, Россия

*E-mail: camrosebe@gmail.com

Поступила в редакцию 24.07.2023 г.

После доработки 14.08.2023 г.

Принята к публикации 28.08.2023 г.

Рассмотрены особенности разработанного комплексного дистанционного метода диагностики текущего рабочего состояния и прогнозирования остаточного ресурса высоковольтных изоляторов в условиях эксплуатации. Метод основан на регистрации и последующем компьютерном анализе набора экспериментально установленных диагностических параметров частичных разрядов. Для поиска и локализации места, вида и степени опасности дефектов используется двухканальный бесконтактный метод регистрации частичных разрядов с применением электромагнитного и акустического датчиков в составе узкосфокусированных антенн. Особое внимание уделено изучению влияния наиболее опасных дефектов, возникающих за счет индуцированных электрических полей, созданных предыдущими частичными разрядами.

DOI: 10.31857/S0367676523703143, EDN: QLIKVU

На основе многочисленных работ по изучению электрофизических и химических процессов, приводящих к ускоренному разрушению диэлектрических элементов, и разработке на этой основе методов диагностики было установлено, что наиболее подходящими для контроля работоспособности диэлектрических элементов являются методы, использующие частичные разряды (ЧР), представляющие собой локальные электрические разряды под действием электрических полей, превышающих электрическую прочность диэлектрических материалов.

Периодический контроль развития дефектов в изоляторах стал еще более актуальным после обнаружения в изоляторах мощных частичных разрядов (МЧР), превышающих по интенсивности обычные ЧР в несколько раз. МЧР – это мощный частичный разряд, создающий на диэлектрических поверхностях дефекта индуцированное электрическое поле, сравнимое по напряженности с приложенным полем. Было установлено, что МЧР возникают за счет накопления зарядов на диэлектрических поверхностях больших дефектов, созданных предыдущими обычными по интенсивности ЧР. Большими дефектами считают те, на которых возникают МЧР с интенсивностью $q \geq 3$ нКл и образуются индуцированные ими электрические поля на диэлектрических поверхностях, которые могут значительно превы-

шать приложенные поля. Следует отметить ряд основополагающих работ, в которых были выполнены первые модельные эксперименты по изучению воздействия ЧР на дефекты в виде газовых полостей в диэлектрических материалах. На основе этих экспериментов были предложены первые модели механизмов ЧР и, в том числе, стримерно-таунсендовский [1, 2], а также началась разработка более совершенных дистанционных методов измерения характеристик ЧР [3]. Более того, в начале XXI века с повышением напряженности электрических полей, используемых в электроэнергетике на модельных дефектах, было обнаружено, что мощные ЧР с критическим зарядом свыше 3 нКл сами являются одной из главных причин возникновения и дальнейшего увеличения дефектов в диэлектрических элементах. Эти ЧР в итоге могут приводить к увеличению скорости развития дефектов и разрушению изоляции [3–5].

На основе изучения основных причин преждевременного старения и электрического разрушения ВИ был разработан комплексный метод контактного и дистанционного (бесконтактного) мониторинга диэлектрических элементов высоковольтного оборудования. Экспериментально полученный набор диагностических параметров дефектов, основанный на использовании четырех физических методов (акустического, электромагнитно-

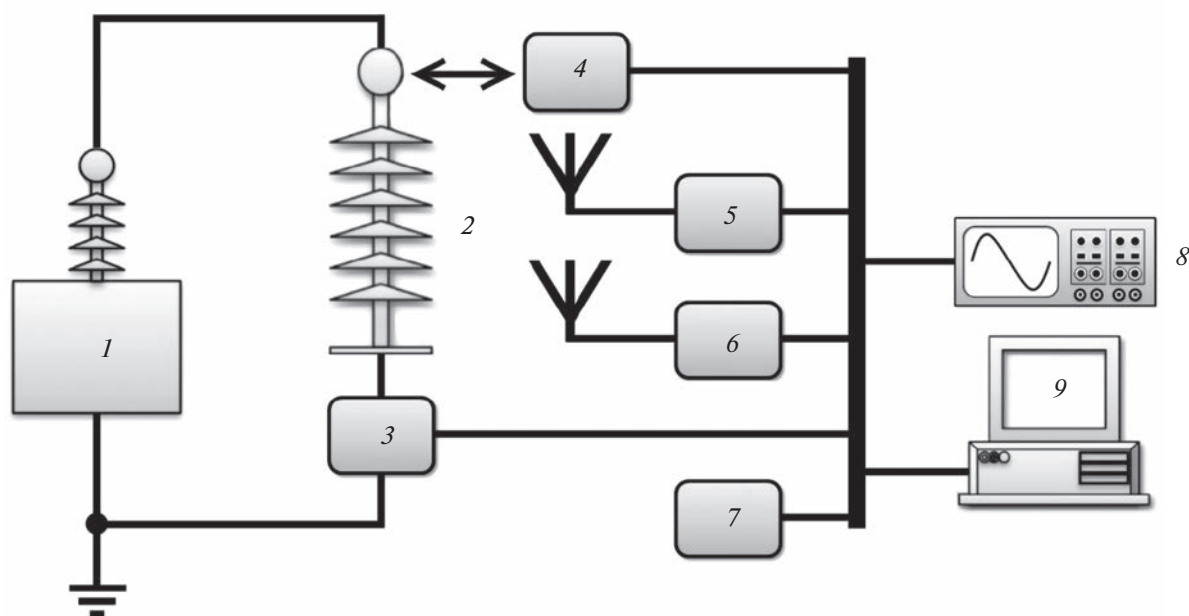


Рис. 1. Блок-схема аппаратно-программного комплекса для испытаний ВИ: 1 – регулируемый источник высокого напряжения, 2 – испытуемый объект, 3 – электрический контактный датчик, 4 – электрооптический датчик, 5 – электромагнитный бесконтактный датчик, 6 – акустический датчик, 7 – датчик фазы высокого напряжения, 8 – цифровой осциллограф, 9 – персональный компьютер с АЦП.

го, электрооптического и контактного), позволил регистрировать зарождение, развитие дефектов, а также определять техническое состояние ВИ с достаточной степенью достоверности.

Разработанный нами аппаратно-программный комплекс (АПК) (рис. 1) способен выполнять свои функции в двух режимах: стендовом (электрическом контактном и электрооптическом дистанционном) и дистанционном с использованием в обоих случаях набора датчиков (поз. 3–6 на рис. 1). В стендовом варианте при контактном измерении согласно ГОСТ Р 55191-2012 вместо сети используется регулируемый источник высокого напряжения (1). Общим для обоих вариантов является использование цифровой системы записи, обработки и вывода информации (8, 9). В дистанционном варианте измерительный комплекс устанавливается вблизи обследуемых ВИ.

В данной работе представлены результаты пока качественного рассмотрения механизмов ЧР на реальных высоковольтных изоляторах (ВИ). Мы постарались связать предложенную нами модель влияния предшествующих ЧР на ускорение процессов старения высоковольтных изоляторов и способы дистанционного обнаружения критического состояния ВИ на подстанциях с полученными в ряде работ результатами. Общими результатами для реальных изоляторов и модельных дефектов являются: смещение фазовых интервалов генерации ЧР с ростом дефектов к близким к нулевым фазам положительных и отрицательных полупериодов приложенного высокого

напряжения, увеличение плотности электронных зарядов на диэлектрической поверхности дефекта при накоплении количества предшествующих ЧР, повышение электропроводности и градиента поля на поверхности дефекта, уменьшение плотности электронного заряда в стримерном пучке в полости дефекта.

Изученные особенности кинетики временного изменения характеристик ВИ позволили разработать методику определения ускоренного роста дефектов под воздействием МЧР. Были исследованы процессы распространения индуцированных ЧР потоков электронов, отрицательных и положительных ионов вдоль одной или двух диэлектрических поверхностей дефекта. Если для малых дефектов ($q \leq 3$ нКл) поток зарядов, распространяющийся вдоль газового промежутка дефекта, имеет стримерный характер [4] и затухает на диэлектрической поверхности, то для больших дефектов ($q \geq 3$ нКл) поток заряженных частиц, переходя на диэлектрическую поверхность, начинает накапливаться, начиная от первого и последующих ЧР (рис. 2). При этом процессе часть ионов поглощается расположенными на поверхности ионными ловушками, а остальная их часть диффундирует от центра стримерного канала к периферии дефекта, создавая индуцированное поле E_s (ЧР). В первый момент после ЧР поле E_s , образованное электронами, имеет, как это было экспериментально обнаружено на модельных дефектах [6], громадный градиент плотности зарядов вдоль поверхности, инициирующий два эффекта. Во-первых, может возникать поверхностный (сколь-

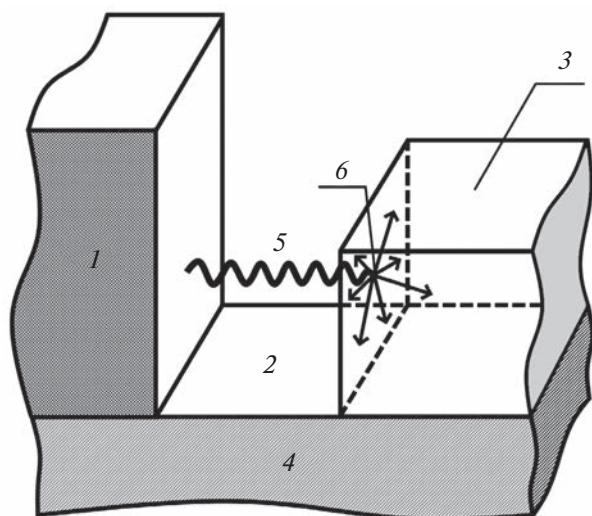


Рис. 2. Конфигурация дефекта между фланцем и оболочкой ВИ: 1 – металлический фланец, 2 – полость дефекта, 3 – защитная диэлектрическая оболочка, 4 – стеклопластиковая труба, 5 – стример, 6 – распространение ЧР по диэлектрической поверхности дефекта.

зующий вдоль поверхности) наносекундной длительности электрический разряд [7]. Во-вторых, вследствие электронно-деформационного эффекта [8], может возникать импульс акустических волн, интенсивность которого определяется концентрацией неравновесных носителей заряда. Оба эти эффекта присутствуют в случае генерации ЧР.

На диэлектрической поверхности дефекта после излучения МЧР возникает взаимодействие двух электрических полей – фазозависимого приложенного поля E_a и поля индуцированных зарядов E_s . Их полярности совпадают в фазовом интервале $180^\circ\text{--}240^\circ$ и находятся в интервале $0^\circ\text{--}90^\circ$ [9], что и регистрируется обоими датчиками (акустическим и электромагнитным)

для дефектов с $q < 3$ нКл. Однако в образцах с дефектами ($q \geq 4$ нКл) значительное увеличение q при детектировании акустическим датчиком вызвано, в основном, процессом генерации акустических волн на поверхности дефекта, а уменьшение сигналов ЧР при детектировании электромагнитным датчиком (рис. 3) происходит за счет стримерного распространения электронов в полости дефекта с увеличением разности полей $E_a - E_s$. Нами предположено, что увеличение ширины и изменение формы мощных импульсов ЧР также вызвано описанным выше процессом генерации акустических импульсов на поверхности дефекта. Причем узкие импульсы ЧР (рис. 3б) относятся к их распространению только в полости дефекта, а широкие – к движению зарядов вдоль поверхности дефекта (рис. 3а) [10].

Последовательность процессов распространения импульсов ЧР через полость дефекта, а затем через диэлектрическую поверхность, экспериментально была обнаружена в работе [11], а затем в нашей работе [6]. Выполненные нами однократные измерения набора характеристик ЧР позволяют определять более точно только текущее состояние ВИ на подстанциях. Поэтому в ряде работ в последнее время стала обсуждаться проблема перехода от однократного обследования к непрерывному контролю (мониторингу) рабочего состояния с помощью использования различных физических методов. В наших последних работах мы использовали для этого уже разработанный набор диагностических параметров в основном основанный на мониторинге изменений фазовых характеристик, детектируемых электромагнитным и акустическим датчиками, что позволяет повысить точность прогнозирования остаточного ресурса ВИ [12].

Скорость развития наиболее опасных дефектов устанавливается по изменению таких диагностических параметров, как смещение мощных ЧР

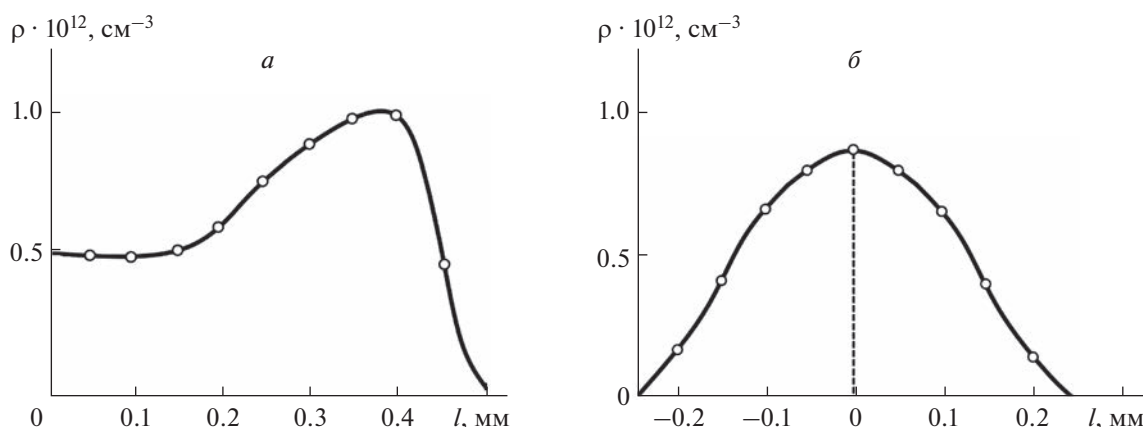


Рис. 3. Распределения плотностей зарядов на дефекте “стержень–фланец” с интенсивностью 5 нКл в полимерном изоляторе: в полости дефекта (а) и на диэлектрической поверхности дефекта (б), измеренные электрооптическим датчиком с фокусированным лазерным пучком.

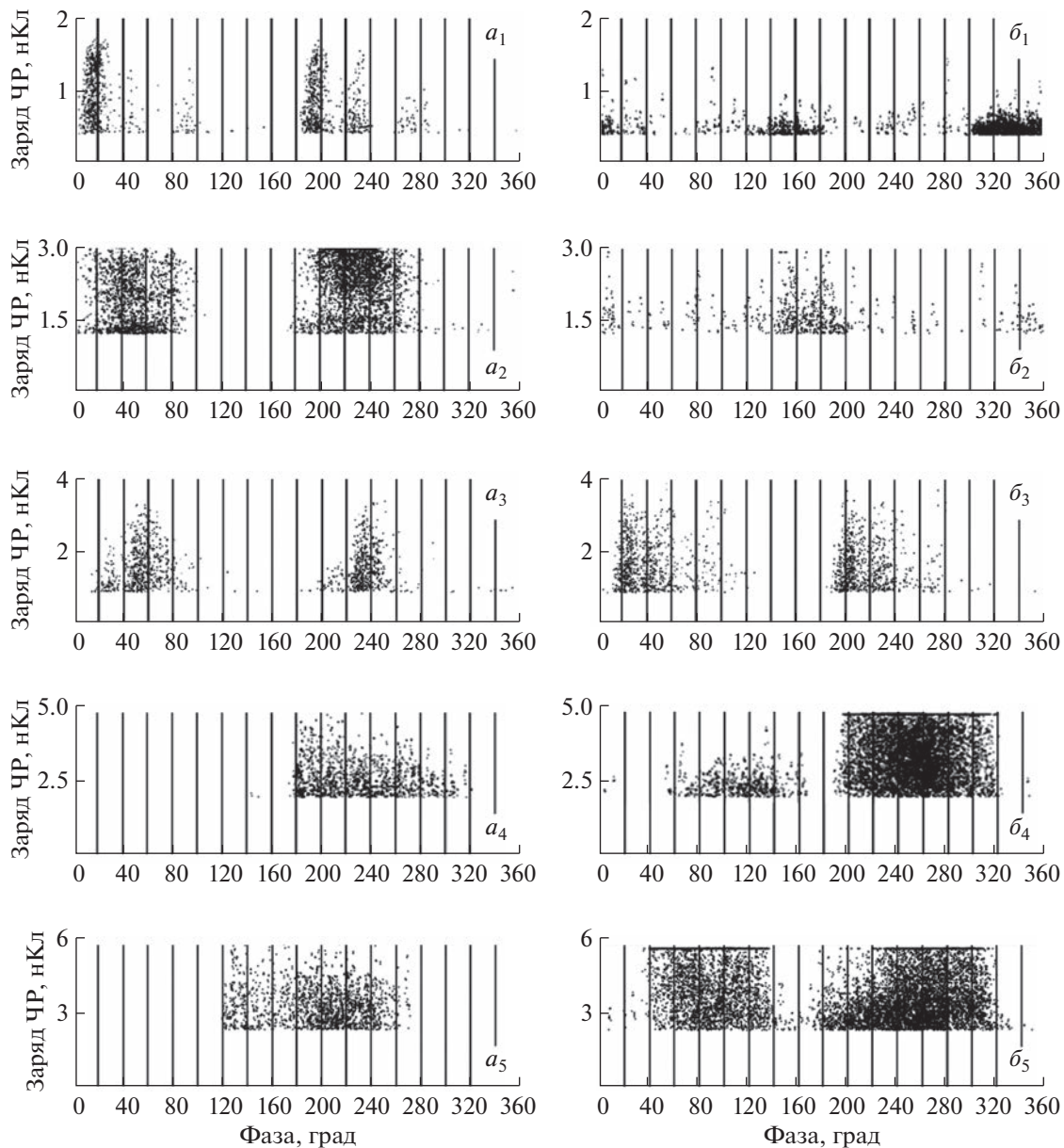


Рис. 4. Амплитудно-фазовые характеристики ЧР, детектированных электромагнитным (а) и акустическим (б) датчиками, для образцов с дефектом на границе “стержень—оконцеватель”; $0.4 \leq q \leq 6.0$ нКл (a_1 – a_5 и b_1 – b_5).

в фазовые интервалы с приближением к началу полупериода (180° – 360°), а также увеличение кажущегося заряда во временном интервале между двумя последовательными измерениями диагностических параметров. По скорости развития наиболее опасных дефектов может выполняться прогнозирование остаточного ресурса рабочего состояния изоляторов.

С учетом последних результатов по мониторингу высоковольтных диэлектрических элементов, основанных на оценке развития наиболее важных дефектов и стохастичности таких процессов, функцию старения ВИ можно представить в виде экспоненциальной временной зависимости от ряда диагностических параметров $A(t)$, таких как

общий ресурс в отсутствие дефектов ($t_{\text{рес}}$), $t_{\text{деф}}$ — момент образования регистрируемого дефекта, a — показатель отношения текущего времени к ресурсу. В этом случае функция $A(t)$ состоит из двух интервалов: от $t = 0$ до $t_{\text{деф}}$: $t_{\text{деф}} - t_{\text{тек}}$. время:

$$A(t) = A \left[1 - \left(\frac{t}{t_{\text{рес}}} \right)^a \right],$$

поскольку образование дефекта приводит к изменению (уменьшению) $t_{\text{рес}}$ и $A(t)$ в интервале ($t_{\text{деф}} - t_{\text{тек}}$). Тогда $A(t)$ будет иметь вид

$$A(t) = A \left(\frac{-t_{\text{деф}}}{t_{\text{рес}}} \right)^a - DA,$$

где DA — характеризует уменьшение A за счет дефекта. Показатель a будет иметь значение, зависящее от степени опасности дефекта.

В предельном случае $t_{\text{деф}} = t_{\text{отказа}}$, т.е. соответствует прекращению функционирования, следовательно

$$A(t) = A \left(1 - \frac{t_{\text{отк}}}{t_{\text{рес}}^2} \right) - DA = 0.$$

Тогда остаточный ресурс

$$Dt_{\text{рес}} = t_{\text{рес}} \sqrt[4]{1 - DA} - t_{\text{деф}}.$$

Поскольку процесс старения имеет вероятностный характер, то значение DA является сложной функцией вида дефекта и физических процессов, вызывающих дефект, и значения DA в дальнейшем будут уточняться. Нами для уточнения остаточного ресурса предварительно использовались значения DA , полученные через функцию зависимости роста дефекта от временного сдвига, фазового сдвига и интенсивности МЧР, детектированных акустическим датчиком.

На рис. 4 приведены изменения интенсивности, количества и фазового сдвига МЧР для полимерного малодефектного ($q \leq 3$ нКл) и бездефектного ВИ, измеренные с помощью электромагнитного и акустического датчиков с временным сдвигом в три месяца. В малодефектном образце все приведенные выше параметры сохранялись неизменными, а в дефектном образце они значительно изменялись, что стало причиной замены ВИ, т.е. его остаточный ресурс сократился до этого временного интервала ($t_{\text{рес}} \leq 3$ мес.).

Для оценки остаточного ресурса более высоковольтных фарфоровых изоляторов были использованы образцы с более высокой интенсивностью ЧР ($q \geq 5$ нКл) (рис. 3). Резкое уменьшение остаточного ресурса в пределах трех месяцев соответствовало уменьшению интенсивности и количества ЧР при измерении электромагнитным датчиком и увеличении подобных значений для q и N при измерении акустическим датчиком (рис. 4).

В результате более полного обследования технического состояния дефектов ВИ в процессе эксплу-

атации с зарядами ЧР выше 3 нКл с помощью электромагнитного и акустического методов было получено более полное доказательство предложенного ранее механизма значительного влияния остаточных от предыдущих ЧР электрических полей на диэлектрических поверхностях дефектов на процессы и механизмы последующих ЧР. Было установлено, что для дефектов с зарядами ЧР выше 3 нКл более точную информацию представляют характеристики ЧР, измеренные одновременно акустическим и электромагнитным датчиками.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hikita M., Yamada K., Nakamura A. et al. // IEEE Trans. Electr. Insul. 1990. V. 25. No. 3. P. 453.
2. Morshuis P.H.F., Kreuger F.H. // J. Phys. D. 1990. V. 23. No. 12. P. 1562.
3. Аввакумов М.В., Голенищев-Кутузов А.В. // Изв. вузов. Пробл. энерг. 2003. № 9—10. С. 134.
4. Вдовико В.П. Частичные разряды в диагностировании высоковольтного оборудования. Новосибирск: Наука, 2007. 155 с.
5. Коробейников С.М., Овчинников А.Г. Физические механизмы частичных разрядов. Новосибирск: Издательство НГТУ, 2022. 266 с.
6. Голенищев-Кутузов А.В., Голенищев-Кутузов В.А., Семенников А.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 11. С. 1660; Golenishchev-Kutuzov V.A., Golenishchev-Kutuzov A.V., Semennikov A.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 11. P. 1376.
7. Кузьмин Г.Н. // в кн: Физическая энциклопедия. Т. 4. М.: БРЭ, 1994. С. 544.
8. Раиба Э.И. // в кн: Физическая энциклопедия. Т. 1. М.: Советская энциклопедия, 1988. С. 598.
9. Голенищев-Кутузов А.В., Голенищев-Кутузов В.А., Иванов Д.А. и др. // Дефектоскопия. 2018. № 10. С. 10; Golenishchev-Kutuzov A.V., Golenishchev-Kutuzov V.A., Ivanov D.A. et al. // Russ. J. Nondestruct. Test. 2018. V. 54. No. 10. P. 682.
10. Florkowski M.I. // Measurement. 2022. V. 196. Art. No. 111198.
11. Nikonov V., Bartnics R., Wertheimer M.R. // IEEE Transact. Plasma Sci. 2001. V. 29. No. 6. P. 866.
12. Голенищев-Кутузов В.А., Голенищев-Кутузов А.В., Семенников А.В. и др. // Изв. вузов. Пробл. энерг. 2023. Т. 25. № 1. С. 154.

Monitoring of the current operating condition and forecasting of the residual life of high-voltage insulators

V. A. Golenishchev-Kutuzov^a, A. V. Golenishchev-Kutuzov^a, A. V. Semennikov^{a, *},
R. I. Kalimullin^a, D. A. Ivanov^a

^aKazan State Power Engineering University, Kazan, 420066 Russia

*e-mail: campoce6e@gmail.com

The features of the developed complex remote method for diagnosing the current operating condition and predicting the residual life of high-voltage insulators under operating conditions are considered. The basis is the registration and subsequent computer analysis of a set of experimentally established diagnostic parameters of partial discharges. To find and localize the location, type and degree of danger of defects, a two-channel contactless method of registering partial discharges using electromagnetic and acoustic sensors as part of narrow-focused antennas is used. Special attention is paid in the article to the influence of the most dangerous defects arising due to induced electric fields created by previous partial discharges.

УДК 539.172.12

ОПТИКО-МОДЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ УПРУГОГО РАССЕЯНИЯ ПРОТОНА НА ЯДРЕ ${}^7\text{Li}$ С УЧЕТОМ РЕЗОНАНСНОГО ВКЛАДА

© 2023 г. Л. Н. Генералов¹, В. А. Жеребцов¹, С. М. Селянкина¹, *

¹Федеральное государственное унитарное предприятие Российский федеральный ядерный центр
Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики, Саров, Россия

*E-mail: otd4@expd.vniief.ru

Поступила в редакцию 28.02.2023 г.

После доработки 14.08.2023 г.

Принята к публикации 28.08.2023 г.

Выполнен оптико-модельный анализ экспериментальных данных по упругому рассеянию протона с энергиями от 0.050 до 200 МэВ на ядрах ${}^7\text{Li}$. Проанализированы все имеющиеся экспериментальные данные по дифференциальным сечениям упругого рассеяния и данные по поляризации, возникающей в этом процессе; полные сечения реакции ${}^7\text{Li} + p$. Использован наш код OptModel с энергетически зависимыми параметрами оптического потенциала и учетом резонансной составляющей упругого рассеяния. Нарушение унитарности матрицы рассеяния (суммы оптико-модельной и резонансной) наблюдается в отдельных энергетических точках и не превышает 18%.

DOI: 10.31857/S0367676523703155, EDN: QVIAEL

ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] нами выполнен оптико-модельный анализ экспериментальных данных упругого рассеяния протона на ядре ${}^6\text{Li}$ с учетом резонансного вклада. В настоящей работе анализируются данные по упругому рассеянию протона на ядре ${}^7\text{Li}$ с использованием нашего кода OptModel [2, 3], имеющего энергетически зависимые параметры оптического потенциала и резонансную составляющую упругого рассеяния. Анализовались все имеющиеся экспериментальные данные по дифференциальным сечениям упругого рассеяния, возникающей в этом процессе поляризации, и полным сечениям реакции ${}^7\text{Li} + p$. Энергетический интервал анализа находился в границах энергий протонов E_p от 0.05 до 200 МэВ. Нарушение унитарности матрицы рассеяния (оптико-модельной + резонансной) имелось в отдельных энергетических точках и не превышало 18%.

АНАЛИЗИРУЕМЫЕ ДАННЫЕ

Для проведения анализа в литературных источниках выполнен поиск экспериментальных данных. Их характеристики приведены в табл. 1, где диапазон энергий налетающих частиц приведен в лабораторной системе координат (лаб), диапазон углов рассеяния — в системе центра масс (сцм), $d\sigma/d\Omega$ — дифференциальные сечения, σ — полные сечения реакции ${}^7\text{Li} + p$.

В этих данных имеются наши дифференциальные сечения в энергетических точках 5, 6, 7, 8, 9 и 10 МэВ, измеренные с погрешностью 5–7% на мишени LiF с обогащением по ${}^7\text{Li}$ до 70% и толщиной $470 \text{ мкг} \cdot \text{см}^{-2}$, нанесенной на тонкую углеводородную подложку. Эти измерения на протонном пучке были такими же, что и измерения на пучке дейтронов [18]. Другой тип наших данных — полные сечения реакции ${}^7\text{Li} + p$, полученные с погрешностью 13% в интервале от 0.05 до 5 МэВ суммированием оцененных в нашей библиотеке SABA [25] парциальных сечений реакций (p, γ) , (p, α_0) , (p, xn) , (p, t) , (p, p_1) .

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПТИКО-МОДЕЛЬНОГО АНАЛИЗА УПРУГОГО РАССЕЯНИЯ ПРОТОНА НА ЯДРЕ ${}^7\text{Li}$

В анализе использовалось 3881 точка (3600 точек по дифференциальным сечениям, 78 значений поляризации и 203 точки по полным сечениям) и 190 подгоняемых параметров. На фрагменте главного окна программы OptModel (рис. 1), слева представлены данные по функциям возбуждения (на рисунке — под углами рассеяния $\theta = 125^\circ$ – 130°), справа — все имевшиеся угловые распределения, энергии протонов и углы рассеяния указаны в сцм. На рис. 2 приведены экспериментальные данные и описание дифференциальных сечений для $\theta = 90^\circ$.

Таблица 1. Краткая характеристика данных, использованных в анализе

Тип данных	Диапазон энергий, МэВ	Диапазон углов, град	Ссылка
$d\sigma/d\Omega$	0.5–1.4	50–160	[4]
$d\sigma/d\Omega$	6.868	103.2	[5]
$d\sigma/d\Omega$	3–10	60–140	[6]
$d\sigma/d\Omega$	0.8–3.6	164	[7]
$d\sigma/d\Omega$	0.2–1.4	81.1, 137.8	[8]
$d\sigma/d\Omega$	1.36	90	[9]
$d\sigma/d\Omega$	2.4–12	70, 90, 130, 150, 166.2	[10]
$d\sigma/d\Omega$	2–11	45.2, 61.5, 90, 171.4	[11]
$d\sigma/d\Omega$, поляризация	200.4	14–60	[12]
$d\sigma/d\Omega$	1.3–2.6	70, 90, 110, 130, 150, 167	[13]
поляризация	14.5	32.6–157.2	[14]
$d\sigma/d\Omega$	3–5.4	65.7–168.2	[15]
$d\sigma/d\Omega$	0.396, 0.792, 0.991	45.3–169.7	[16]
$d\sigma/d\Omega$	1.2–3.5	125.3	[17]
$d\sigma/d\Omega$	5–10	28.5–154.1	Наши измерения, [18]
$d\sigma/d\Omega$	49.75	28–154	[19]
$d\sigma/d\Omega$	181.9, 182.8	28.8–72.8	[20]
$d\sigma/d\Omega$	3–7	154.2	[21]
$d\sigma/d\Omega$	1.5–7	145.3, 154.2, 162.8, 171.4	[22]
$d\sigma/d\Omega$	2.29, 3.57, 5, 5.43	22.4–169.4	[23]
σ	25.1–48.1	—	[24]
σ	0.05–5	—	[25]
$d\sigma/d\Omega$, поляризация	12, 14, 16	22.6–167	[26]

Отметим, что качество описания этих данных хуже, чем данных по упругому рассеянию протона на ядре ${}^6\text{Li}$ [1], что обусловлено сложной энергетической зависимостью полного се-

чения реакции ${}^7\text{Li} + p$, где проявляются и пороги указанных выше парциальных каналов реакции, и их сложная резонансная структура (рис. 1 и 2).

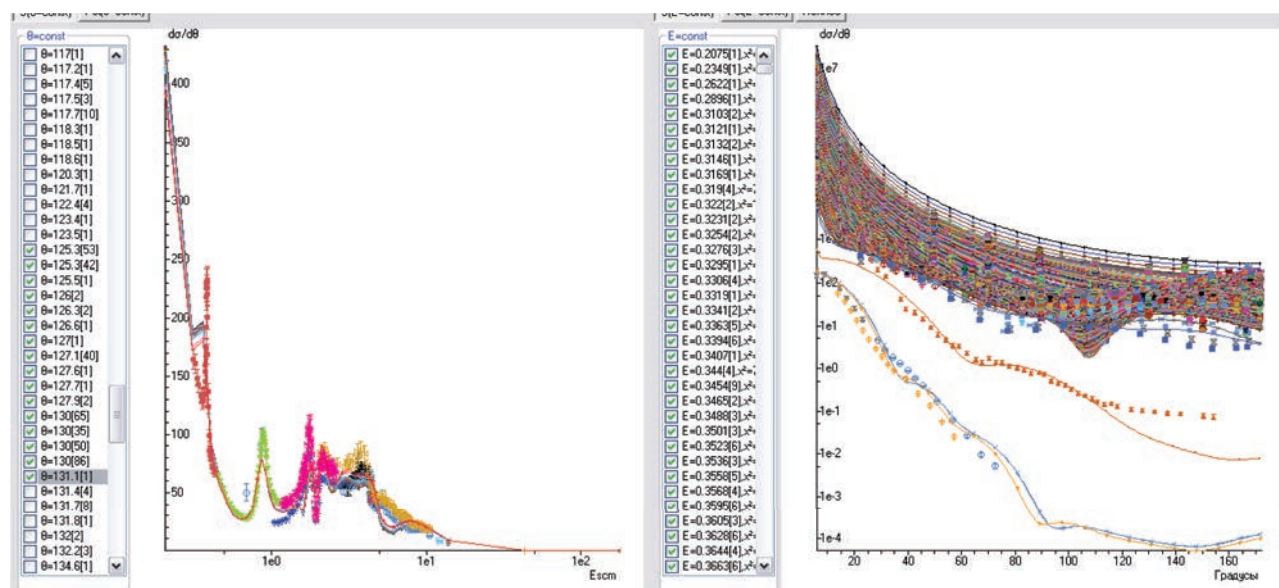


Рис. 1. Фрагмент рабочего окна программы OptModel.

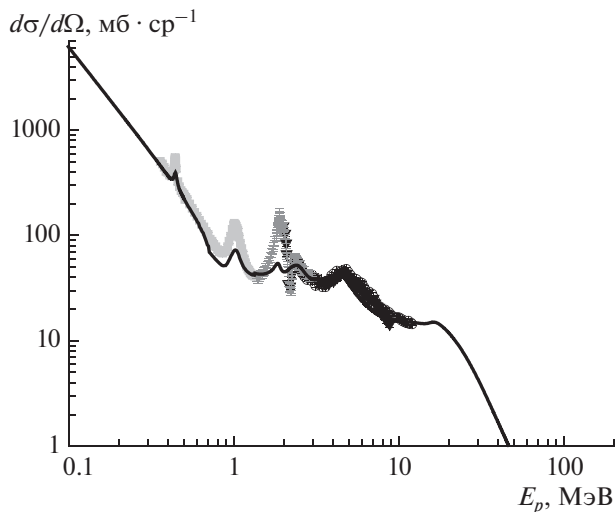


Рис. 2. Описание (сплошная линия) дифференциальных сечений при $\theta = 90^\circ$, данные из: ■ — [4], ○ — [10], ▼ — [11], + — [13].

На рис. 3 показано описание наших данных. Хорошо описаны области передних и задних углов рассеяния, однако в области угла рассеяния $110\text{--}120^\circ$ поведение экспериментальных и теоретических данных находится в “противофазе”. В целом неплохо описываются данные по поляризации (рис. 4).

Достигнутый уровень согласия теоретического описания анализируемых данных получен при

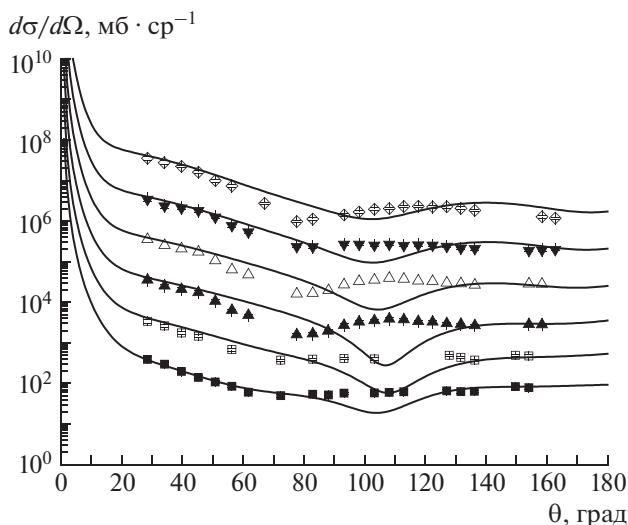


Рис. 3. Наши экспериментальные данные (точки) и их оптико-модельное описание (линии): ■ — 5 МэВ, □ — 6 МэВ ($\cdot 10$), ▲ — 7 МэВ ($\cdot 10^2$), Δ — 8 МэВ ($\cdot 10^3$), ▼ — 9 МэВ ($\cdot 10^4$), ◇ — 10 МэВ ($\cdot 10^5$).

параметрах оптического потенциала и резонансов, представленных соответственно в табл. 2 и 3. Расшифровка параметров приведена в статье [1]. Отметим, что большинство полученных значений параметров резонансов согласуются с литературными данными [27, 28], см. табл. 2, где уровни с близкими значениями энергии записаны в одну строку.

Параметры оптического потенциала, полученные нами, показаны на рис. 5–7, где также приведены литературные их значения. Видим, что литературные данные немногочисленны и противоречивы.

Отметим изменения и закономерности в значениях параметров оптического потенциала при переходе от рассеяния протонов на ядре ${}^6\text{Li}$ к рассеянию на ядре ${}^7\text{Li}$. Основное — для системы ${}^7\text{Li} + p$ увеличились V_V, r_V, a_V . При $E_p = 0$ МэВ для ${}^6\text{Li}$ значения этих параметров составляли 33.3 МэВ, 1.16 фм, 0.52 фм, а для ${}^7\text{Li}$ — 44.8 МэВ, 1.4 фм, 0.55 фм. Следует отметить, что значение радиуса, полученное в области низких энергий, вызывает некоторый вопрос. В настоящее время получено более качественное описание, позволившее решить эту проблему. Также, как и для ${}^6\text{Li}$, в параметрах $r_V, a_V, V_{SO}, r_{VSO}, a_{VSO}, W_{SO}, r_{WSO}, a_{WSO}$ рассеяния протонов на ${}^7\text{Li}$ наблюдается резонансно-подобная энергетическая зависимость.

На рис. 8 приведены полные сечения реакции ${}^7\text{Li} + p$, полученные в настоящих исследованиях, и литературные данные. Если авторы работы не привели полные сечения, то мы вычисляли их по

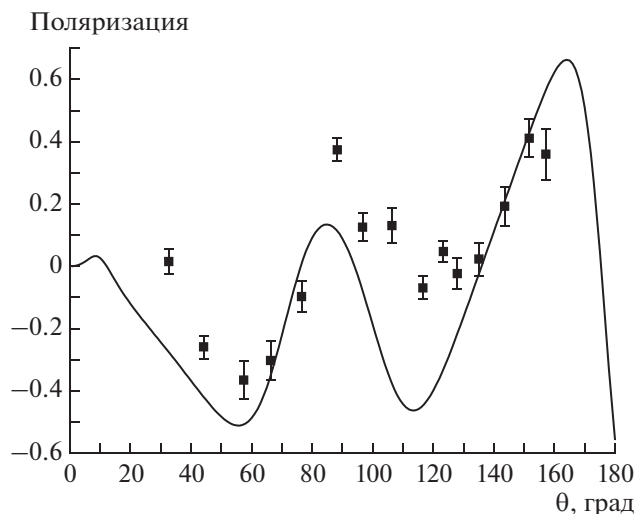


Рис. 4. Оптико-модельное описание (линии) и экспериментальные данные [14] (■) по поляризации при $E_p = 14.5$ МэВ.

Таблица 2. Параметры оптического потенциала, полученные в настоящей работе, $E_F^C = E_F^a = E_F^{VSO} = E_F^{WSO} = 13.615$ МэВ

$r_0^C = 1.1652$ фм		$r_1^C = 0.0997$ фм · МэВ ⁻¹		$r_2^C = 0.0039$ фм · МэВ ⁻¹		$r_3^C = 0.0677$ фм · МэВ ⁻¹	
$V_0 = 0$ МэВ	$W_0^D = 11.9785$ МэВ	$W_0^D = 1.6819$ МэВ	$V_0^{SO} = 4.9604$ МэВ	$W_0^{SO} = 2.9066$ МэВ			
$V_1 = -0.0137$	$W_1^D = 100.5018 \times 10^{-4}$ МэВ ⁻¹	$W_1^D = 2.6893 \times 10^{-4}$ МэВ ⁻¹	$V_1^{SO} = 1.8722$ МэВ	$W_1^{SO} = 0.0038$ МэВ			
$V_2 = -0.0011$ МэВ ⁻¹	$W_2^D = 1.1955$ фм	$W_2^D = 0.5961$ МэВ	$V_2^{SO} = 0.3526$ МэВ ⁻¹	$W_2^{SO} = 0.4966$ МэВ ⁻¹			
$V_{HF} = 45.3526$ МэВ	$W_1^W = 0$ фм · МэВ ⁻¹	$r_0^D = 1.3894$ фм	$V_3^{SO} = 0.0483$ МэВ	$W_3^{SO} = 0.3488$ МэВ			
$\lambda = 0.0146$	$W_0^W = 0.7207$ фм	$r_1^D = 0$ фм · МэВ ⁻¹	$E_F^{VSO} = 13.5819$ МэВ	$E_F^{WSO} = 0$ МэВ			
$E_F = -13.615$ МэВ	$W_1^W = 0$ фм · МэВ ⁻¹	$a_0^D = 0.4261$ фм	$r_0^{VSO} = 1.0000$ фм	$r_0^{WSO} = 1.3765$ фм			
$E_C = 121.7326$ МэВ	$E_F^W = 0$ МэВ	$a_1^D = 0$ фм · МэВ ⁻¹	$r_1^{VSO} = -0.1595$ фм	$r_1^{WSO} = 0.0496$ фм			
$r_0 = 1.0838$ фм		$E_F^D = -2.2052$ МэВ	$r_2^{VSO} = 0.0318$ фм	$r_2^{WSO} = 0.0105$ фм			
$r_1 = 0.4021$ фм			$r_3^{VSO} = 1.8148$ фм · МэВ ⁻¹	$r_3^{WSO} = 0.1974$ фм · МэВ ⁻¹			
$r_2 = 0.0181$ фм · МэВ ⁻¹			$a_0^{VSO} = 0.5789$ фм	$a_0^{WSO} = 0.4997$ фм			
$r_3 = 0.1053$ фм · МэВ ⁻¹			$a_1^{VSO} = -0.1099$ фм	$a_1^{WSO} = -0.1513$ фм			
$a_0 = 0.5130$ фм			$a_2^{VSO} = 0.0102$ фм · МэВ ⁻¹	$a_2^{WSO} = 0.0403$ фм · МэВ ⁻¹			
$a_1 = 0.0467$ фм			$a_3^{VSO} = 0.3697$ фм · МэВ ⁻¹	$a_3^{WSO} = 0.1751$ фм · МэВ ⁻¹			
$a_2 = 0.0062$ фм МэВ ⁻¹							
$a_3 = 0.0995$ фм МэВ ⁻¹							

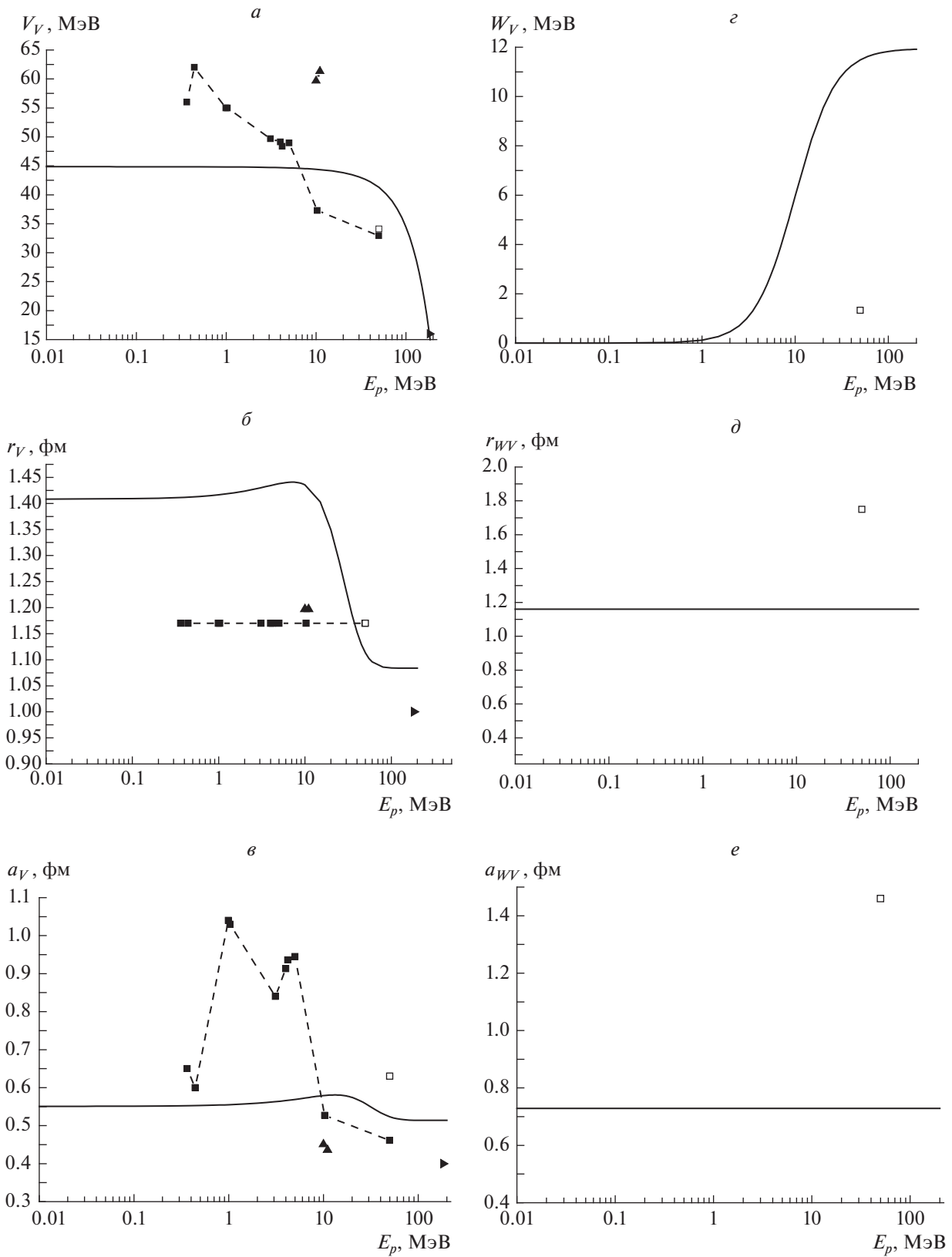


Рис. 5. Энергетическая зависимость параметров реального объемного потенциала: V_V (a), r_V (б), a_V (в), линия – настоящее описание, ▲ – [10], ■ – [16], □ – [19], ► – [20]. Энергетическая зависимость параметров потенциала объемного поглощения: W_V (г), r_{WV} (д), a_{WV} (е), линия – настоящее описание, □ – [19].

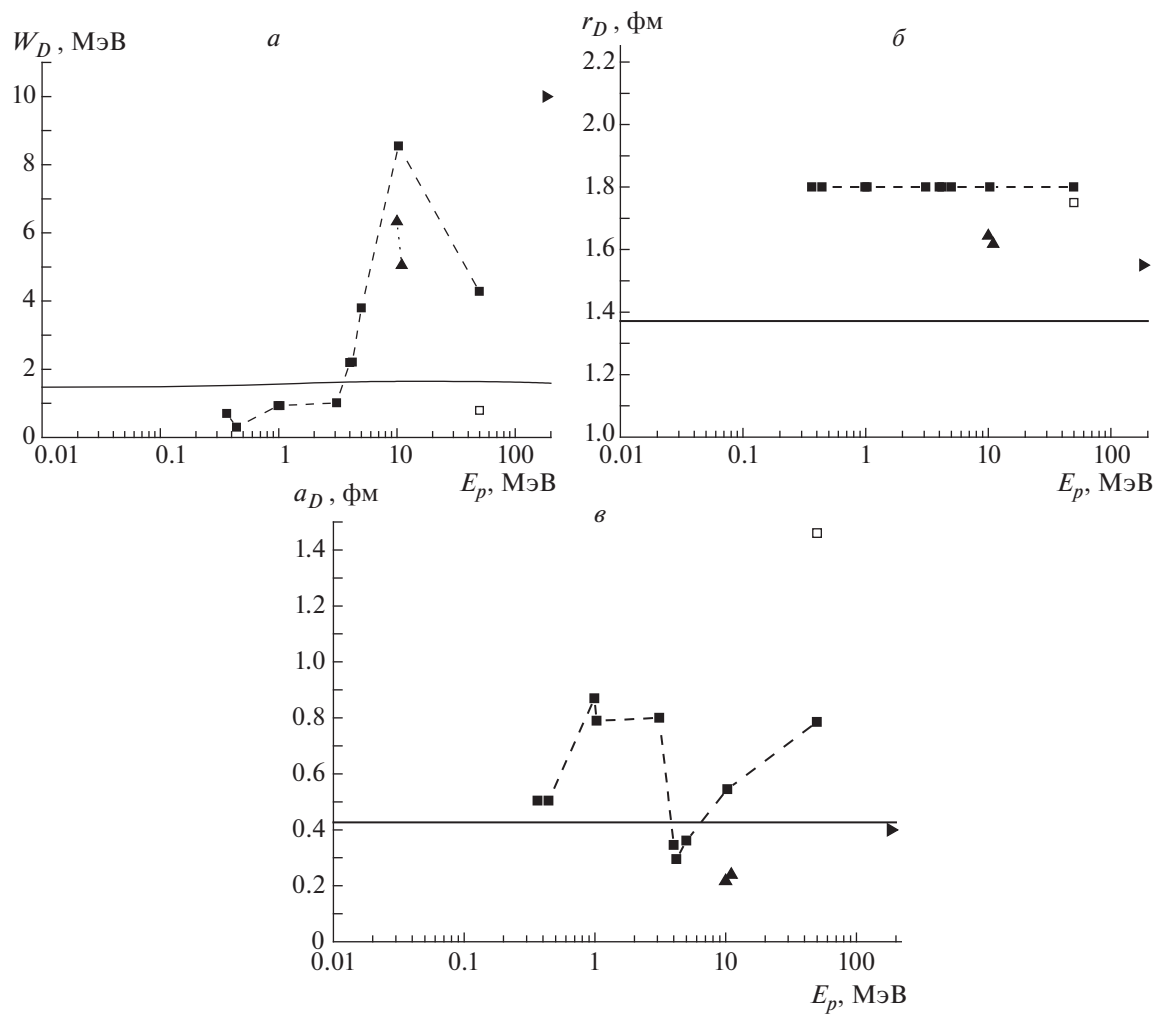


Рис. 6. Энергетическая зависимость параметров потенциала поверхностного поглощения: (а) W_D , (б) r_D , (в) a_D , обозначения те же, что на рис. 5.

Таблица 3. Значения параметров резонансов, полученные в настоящей работе и из литературы

E_R , МэВ	Γ_R , МэВ	$J\pi$	Ссылка	E_R , МэВ	Γ_R , МэВ	$J\pi$	Ссылка
0.3860	0.0198	1+	наст.	2.1681	0.6551	1–	наст.
0.3857	0.0107	1+	[27]	2.1457	0.645	1–	[27]
0.7527	0.1205	1–	наст.	2.145	0.640	1–	[28]
0.8944	0.1512	1–	наст.	2.3587	0.7020	4+	наст.
0.8957	0.138	1+	[27]	2.6057	0.7	4+	[27]
1.2283	0.9304	1+	наст.	2.9166	1.2299	2+	наст.
1.6300	0.1697	2–	наст.	2.8457	0.880	2+	[27]
1.6557	0.122	2–	[27]	3.9178	1.4100	4–	наст.
1.654	0.0485	2–	[28]	3.6457	1.6	4–	[27]
1.8327	0.2364	3+	наст.	4.2044	1.1373	3+	наст.
1.8147	0.271	3+	[27]	4.2457	1.1	3+	[27]
1.801	0.295	3+	[28]	4.9038	0.8962	2+	наст.
2.0755	0.3045	3+	наст.	4.9857	0.8	2+	[27]
1.9807	0.227	3+	[27]	4.9121	3.9497	1–	наст.
1.963	0.203	3+	[28]	6.5000	5.1391	1–	наст.
				6.7457	7	1–	[27]
				7.6680	6.8952	2+	наст.
				7.9457		2+	[27]

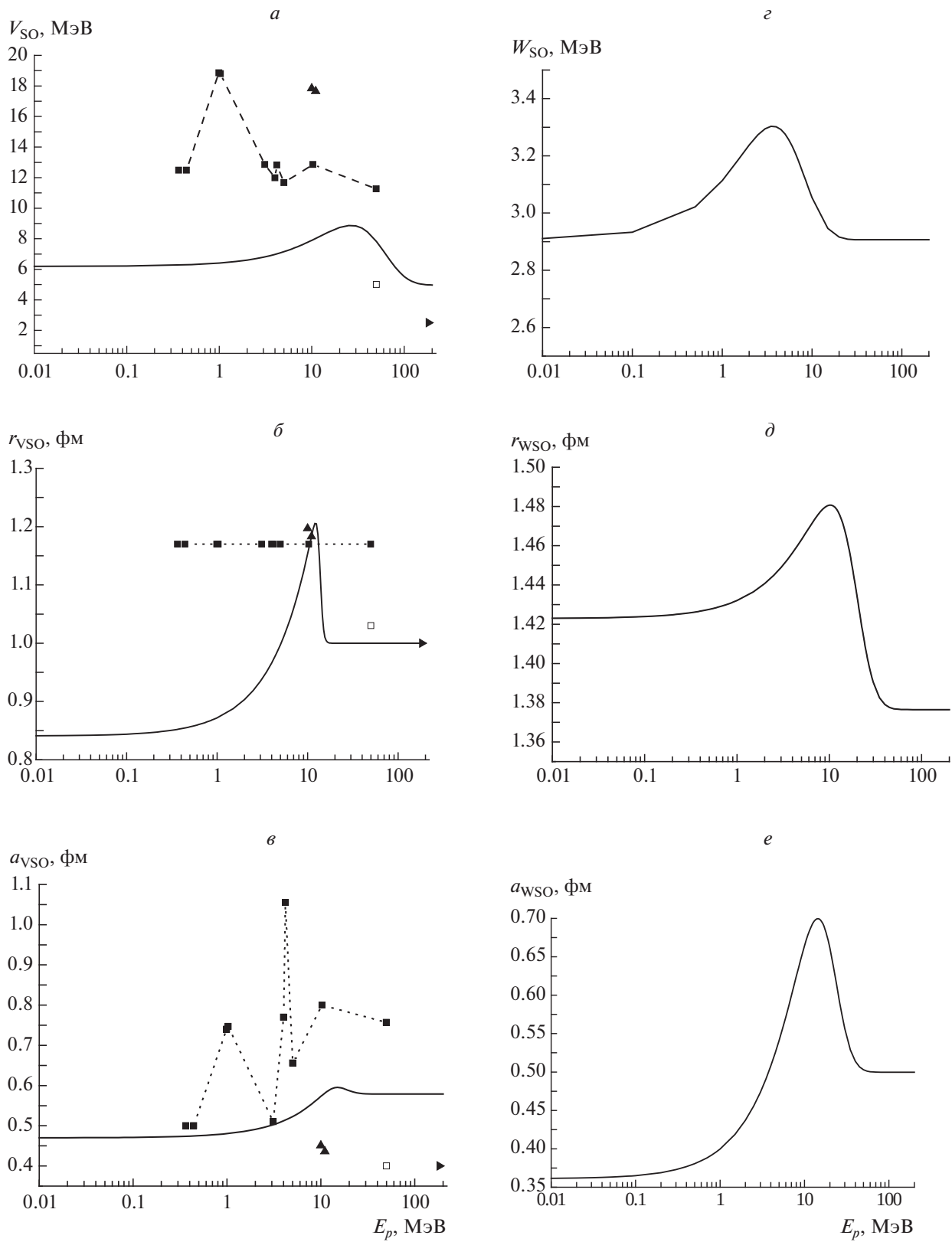


Рис. 7. Энергетическая зависимость параметров действительного спин-орбитального потенциала: (а) V_{SO} , (б) r_{VSO} , (в) a_{VSO} , обозначения те же, что на рис. 5. Энергетическая зависимость параметров потенциала спин-орбитального поглощения: (з) W_{SO} , (д) r_{WSO} , (е) a_{WSO} .

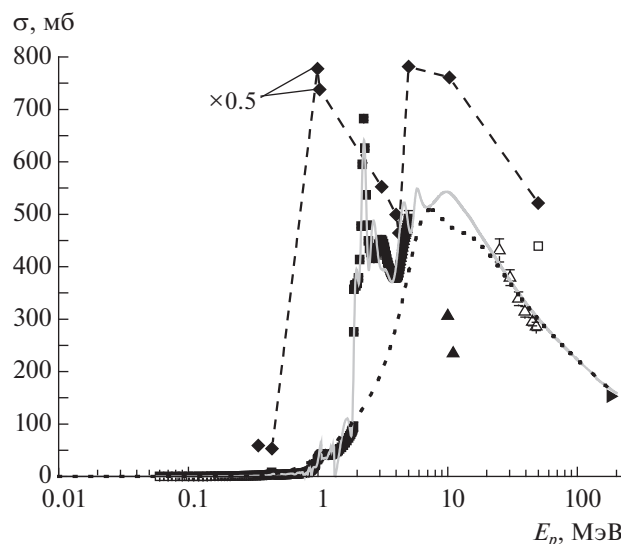


Рис. 8. Полные сечения реакции ${}^7\text{Li} + p$: полученные путем суммирования оцененных в нашей библиотеке SaBa [25] парциальных сечений реакций (p, γ) , (p, α_0) , (p, xn) , (p, t) , (p, p_1) , (■), экспериментальные данные [24] (Δ), рассчитанные нами по параметрам настоящей работы (сплошная линия — расчет по оптической модели с учетом резонансного вклада, короткий пунктир — расчет только по оптической модели) и по параметрам из литературы: $\blacktriangle$ — [10], $\blacklozenge$ — [16], $\square$ — [19], $\blacktriangleright$ — [20].

параметрам оптического потенциала, приведенным в ней. Видим, что литературные параметры в резонансной и пороговой областях энергии протонов плохо воспроизводят полные сечения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнен оптико-модельный анализ экспериментальных данных упругого рассеяния протонов на ядре ${}^7\text{Li}$ с учетом резонансного вклада. Обнаружено существенное изменение параметров оптического потенциала при переходе от рассеяния протонов на ядре ${}^6\text{Li}$ к рассеянию на ядре ${}^7\text{Li}$. Получена оценка полного сечения реакции ${}^7\text{Li} + p$ в интервале энергии налетающих протонов от 50 кэВ до 200 МэВ. Такие исследования выполнены впервые.

Работа будет продолжена с целью улучшения качества описания данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Генералов Л.Н., Жеребцов В.А., Селянкина С.М. // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 85. С. 1461; Generalov L.N., Zherebtsov V.A., Selyankina S.M. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2021. V. 85. P. 1136.
2. Генералов Л.Н., Жеребцов В.А., Таова С.М. // Изв. РАН. Сер. физ. 2016. Т. 80. С. 328; Generalov L.N., Zherebtsov V.A., Taova S.M. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2016. V. 80. P. 295.
3. Генералов Л.Н., Жеребцов В.А., Таова С.М. // Труды РФЯЦ-ВНИИЭФ. 2014. № 19. С. 164.
4. Warters W.D., Fowler W.A., Lauritsen C.C. // Phys. Rev. 1953. V. 91. P. 917.
5. Bingham H.G., Zander A.R., Kemper K.W. et al. // Nucl. Phys. A. 1971. V. 173. P. 265.
6. Kilian K., Clausnitzer G., Durr W. et al. // Nucl. Phys. A. 1969. V. 126. P. 529.
7. Bashkin S., Richards H.T. // Phys. Rev. 1951. V. 84. P. 1124.
8. Brown A.B., Csnyde W.R., Fowler W.A. // Phys. Rev. 1951. V. 82. P. 159.
9. Lerner G.M., Marion J.B. // Nucl. Instrum. Meth. 1969. V. 69. P. 115.
10. Gleyvod R., Heydenburg N.P., Naqib I.M. // Nucl. Phys. 1965. V. 63. P. 650.
11. Laurat M.R. // Report CEA-R-3727. 1969.
12. Glover C.W., Foster C.C., Schwandt P. et al. // Phys. Rev. C. 1991. V. 43. P. 1664.
13. Malmberg P.R. // Phys. Rev. 1956. V. 101. P. 114.
14. Rosen L., Leland W.T. // Phys. Rev. Lett. 1962. V. 8. P. 379.
15. Fasoli U., Toniolo D., Zago G. // Nuov. Cim. 1964. V. 34. P. 542.
16. Amar A., Hamada S., Burtbayev N. et al. // Int. J. Mod. Phys. 2011. V. 20. P. 980.
17. Андреев Г.Б., Дейнеко А.С., Малахов И.Я. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1965. Т. 29. С. 210.

18. Генералов Л.Н., Вихлянцева О.П., Карпов И.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. С. 1774; Generalov L.N., Vikhlyantsev O.P., Karpov I.A. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. P. 1511.
19. Mani G.S., Jacques D., Dix A.D.B. // Nucl. Phys. A. 1971. V. 165. P. 145.
20. Johansson A., Svanberg U., Hodgson P.E. // Arkiv Fys. 1961. V. 19. P. 541.
21. Caciolli A., Chiari M., Climent-Font A. et al. // Nucl. Instrum. Meth. B. 2006. V. 249. P. 95.
22. Paneta V., Kafkarkou A., Kokkoris M. et al. // Nucl. Instrum. Meth. B. 2012. V. 288. P. 53.
23. Pakou A., Soukeras V., Cappuzzello F. et al. // Phys. Rev. C. 2016. V. 94. Art. No. 014604.
24. Carlson R.F., Cox A.J. // Nucl. Phys. A. 1985. V. 445. P. 57.
25. Zvenigorodskij A.G., Zhrebtsov V.A., Lazarev L.M. et al. // IAEA-NDS-191. 1999.
26. Koori N., Kumabe I., Hyakutake M. et al. // Report JAERI-M 91-009. 1991.
27. Tilley D.R., Kelley J.H., Godwin J.L. et al. // Nucl. Phys. A. 2004. V. 745. P. 155.
28. Абрамович С.Н., Гужовский Б.Я., Лазарев Л.М. // ЭЧАЯ. 1992. Т. 23. С. 305.

Optical model analysis of proton elastic scattering on ^7Li nucleus with resonant part

L. N. Generalov^a, V. A. Zhrebtsov^a, S. M. Selyankina^a, *

^aRussian Federal Nuclear Center All-Russian Research Institute of Experimental Physics, Sarov, 607188 Russia

*e-mail: otd4@expd.vniief.ru

Optical-model analysis of experimental data of proton elastic scattering on ^7Li nucleus at energy range from 0.05 to 200 MeV was performed. All existing experimental data on elastic scattering differential cross sections, polarization, $^7\text{Li} + p$ reaction total cross section were analyzed. Our optical model code OptModel with energy depending optical potential parameters and considering resonant part of the elastic scattering was used. Violation of scattering matrix unitarity (optical model + resonance) at several energy values is less than 18%.