

ЖУРНАЛ БЕЛОРУССКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

ФИЗИКА

JOURNAL OF THE BELARUSIAN STATE UNIVERSITY

PHYSICS

Издается с января 1969 г. (до 2017 г. – под названием «Вестник БГУ. Серия 1, Физика. Математика. Информатика»)

Выходит три раза в год



МИНСК БГУ

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор		АНИЩИК В. М. – доктор физико-математических наук, профессор; профессор кафедры физики твердого тела физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь. E-mail: anishchik@bsu.by				
Заместитель главного редактора		ВОРОПАЙ Е. С. – доктор физико-математических наук, профессор; профессор кафедры лазерной физики и спектроскопии физическо- го факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь. E-mail: voropay@bsu.by				
Ответствени секретарь	ный	КАБАНОВА О. С. – кандидат физико-математических наук; научный сотрудник лаборатории нелинейной оптики и спектроскопии кафедры лазерной физики и спектроскопии физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь. E-mail: kabanovaos@bsu.by				
Бондаренко Г. Г.	Московски	й институт электроники и математики Национального исследовательского уни-				
Воеводин В. Н.	верситета « Институт ф	«Высшая школа экономики», Москва, Россия. ризики твердого тела, материаловедения и технологий Национальной академии				
Жуковский П. В.	люблински	ны, дарьков, украина. ий технический университет. Люблин. Польша.				
Кислицин С. Б.	Институт я Казахстан.	идерной физики Министерства энергетики Республики Казахстан, Алма-Ата,				
Козлов С. А.	Санкт-Пете	ербургский национальный исследовательский университет информационных				
	технологий	і, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия.				
Кучинскии П. В.	НИУ «Инс	гитут прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко» Белорусского госу-				
Максименко С. А.	ниу «Инс Беларусь.	то университета, минск, веларусь. гитут ядерных проблем» Белорусского государственного университета, Минск,				
Малый С. В.	Белорусски	ий государственный университет, Минск, Беларусь.				
Маскевич С. А. Междунаро		одный государственный экологический институт им. А. Д. Сахарова Белорус-				
Mauran M	ского госуд	арственного университета, Минск, Беларусь.				
Патрин А. А.	Кошалинск	и университет им. палацкого, Оломоуц, чехия. кий технический университет. Кошалин. Польша.				
Погребняк А. Д.	Сумский го	осударственный университет, Сумы, Украина.				
Рамакришна	Университ	ет Шри Венкатесвара, Тирупати, Индия.				
Редди К. Т.	— ×					
Ремнев Г. Е. Толетик А. П	Томский по	литехнический университет, Томск, Россия.				
<i>Туроверов К. К.</i> Институт цитологии Российской академии наук, Санкт-Петербург. Россия.						
Чалов В. Н	Имперский	і колледж Лондона, Лондон, Великобритания.				
Шандаров С. М.	Томский го	осударственный университет систем управления и радиоэлектроники, Томск,				
Хайнтцманн Р.	Россия. Институт ф	ризической химии Йенского университета, Йена, Германия.				
		РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ				
Ануфрик С. С.	Гродненски	ий государственный университет им. Янки Купалы, Гродно, Беларусь.				
Гусев О.К. Казак Н.С.	Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь. Институт физики им. Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Е					
Килин С Я	ларусь. Националь	иза зузлемия изуу Белзруси. Минсу Белзрусь				
Кононов В. А.	глациональная академия наук деларуси, минск, деларусь. СП «ЛОТИС ТИИ». Минск, Беларусь.					
Маляревич А. М.	Белорусски	ий национальный технический университет, Минск, Беларусь.				
Пенязьков О. Г.	Институт т Минск, Бел	епло- и массообмена им. А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси, арусь.				
Пилипенко В. А.	Государств теграл» – у	енный центр «Белмикроанализ» филиала НТЦ «Белмикросистемы» ОАО «Инправляющей компании холдинга «Интеграл», Минск, Беларусь.				
Плетюхов В. А.	Брестский	государственный университет им. А. С. Пушкина, Брест, Беларусь.				
Семченко И.В.	Гомельский	и государственный университет им. Франциска Скорины, Гомель, Беларусь.				
WPUILLAIK IN /VI		ТНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловелению». Минск, Беларусь,				

- Федосюк В. М. ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению», Минск, Беларусь. Шкадаревич А. П. Научно-производственное унитарное предприятие «Научно-технический центр "ЛЭМТ" БелОМО», Минск, Беларусь.

EDITORIAL BOARD

Editor-in-	 chief ANISHCHIK V. M., doctor of science (physics and mathematics), full professor; professor at the department of solid-state physics, faculty of physics, Belarusian State University, Minsk, Belarus. E-mail: anishchik@bsu.by 				
Deputy editor-in-c	 VOROPAY E. S., doctor of science (physics and mathematics), full professor; professor at the department of laser physics and spectroscopy, faculty of physics, Belarusian State University, Minsk, Belarus. E-mail: voropay@bsu.by 				
Executive secretary	KABANOVA O. S. , PhD (physics and mathematics); researcher at the laboratory of nonlinear optics and spectroscopy, department of laser physics and spectroscopy, faculty of physics, Belarusian State University, Minsk, Belarus. E-mail: kabanovaos@bsu.by				
Bondarenko G. G.	Moscow Institute of Electronics and Mathematics of the National Research University «Higher School of Economics», Moscow, Russia.				
Voevodin V. N.	Institute of Solid State Physics, Materials Science and Technologies, National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv, Ukraine.				
Zhukowski P. V.	Lublin University of Technology, Lublin, Poland.				
Kislitsin S. B.	Institute of Nuclear Physics of the Ministry of Energy of the Republic of Kazakhstan, Almaty, Kazakhstan.				
Kozlov S. A.	Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Op- tics, Saint Petersburg, Russia.				
Kuchinski P. V.	A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus.				
Maksimenko S. A.	Institute for Nuclear Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus.				
Maly S. V.	Belarusian State University, Minsk, Belarus.				
Maskevich S. A.	International Sakharov Environmental Institute of the Belarusian State University, Minsk, Belarus.				
Maslan M.	Palacký University, Olomouc, Czech Republic.				
Patryn A. A.	Politechnika Koszalińska, Koszalin, Poland.				
Pogrebnjak A. D.	Sumy State University, Sumy, Ukraine.				
<i>Ramakrishna</i> Sri Venkateswara University, Tirupati, India.					
Keaay K. I. Bamman C. E	Tomal Dalutashnia University Tomal Dussis				
Tolstik A I	Relarusian State University, Minsk, Relarus				
Turoverov K. K.	Institute of Cytology Russian Academy of Sciences Saint Petersburg Russia				
Chalov V. N.	Imperial College London, London, United Kingdom.				
Shandarov S. M.	Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Tomsk, Russia.				
Heintzmann R.	Institute of Physical Chemistry of the Jena University, Jena, Germany.				

EDITORIAL COUNCIL

Yanka Kupala State University of Grodno, Grodno, Belarus.
Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus.
B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus.
National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus.
«LOTIS TII», Minsk, Belarus.
Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus.
A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus,
Minsk, Belarus.
JSC «Integral», Minsk, Belarus.
Brest State University named after A. S. Pushkin, Brest, Belarus.
Francisk Scorina Gomel State University, Gomel, Belarus.
SSPA «Scientific and Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus», Minsk, Belarus.
Unitary Enterprise «STC "LEMT" of the BelOMO», Minsk, Belarus.

Наноматериалы и нанотехнологии

Nanomaterials and nanotechnologies

УДК 669.25:621.762.24

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ СИНТЕЗА КАЧЕСТВЕННЫХ НАНОПОРОШКОВ ГИДРОКСИДНОГО И МЕТАЛЛИЧЕСКОГО КОБАЛЬТА

В. М. НГУЕН¹⁾, Т. Х. НГУЕН²⁾, С. В. ГОРОБИНСКИЙ³⁾

¹⁾Технологический институт, ул. Каувонг, 3, 100000, г. Ханой, Вьетнам ²⁾Государственный технический университет им. Ле Куй Дона, ул. Хоангкуоквьет, 236, 100000, г. Ханой, Вьетнам ³⁾Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», пр. Ленинский, 4, 119049, г. Москва, Россия

Нанопорошки (НП) Co(OH)₂ получали методом химического осаждения из водных растворов нитрата кобальта Co(NO₃)₂ и щелочи NaOH (10 мас. %) с добавлением поверхностно-активных веществ (ПАВ) – додецилсульфата натрия (ДСН) и цетилпиридиния хлорида (ЦПХ) (0,1 мас. %). Независимо от условий получения частицы Co(OH)₂ имеют вид чешуек неправильной формы и обладают размером в нанометровом диапазоне. Показано, что наиболее качественный продукт представляет собой НП Co(OH)₂, синтезированный с использованием 0,1 %

Образец цитирования:

Нгуен ВМ, Нгуен ТХ, Горобинский СВ. Использование поверхностно-активных веществ для синтеза качественных нанопорошков гидроксидного и металлического кобальта. *Журнал Белорусского государственного университета.* Физика. 2021;1:4–11.

https://doi.org/10.33581/2520-2243-2021-1-4-11

Авторы:

Ван Минь Нгуен – кандидат технических наук; исследователь отдела технологий материалов.

Тиен Хиеп Нгуен – лектор кафедры материаловедения факультета механики и машиностроения.

Станислав Викторович Горобинский – инженер-физик кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов Института новых материалов и нанотехнологий.

For citation:

Nguyen VM, Nguyen TH, Gorobinsky SV. Application of surfactants for the synthesis of qualitative hydroxide and metallic cobalt nanopowders. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2021;1:4–11. Russian. https://doi.org/10.33581/2520-2243-2021-1-4-11

Authors:

Van Minh Nguyen, PhD (engineering); researcher at the department of materials technology. chinhnhan88@gmail.com

Tien Hiep Nguyen, lecturer at the department of materials science and engineering, faculty of mechanical engineering. *htnru7@yandex.ru*

Stanislav V. Gorobinsky, physical engineer at the department of functional nanosystems and high-temperature materials, College of New Materials and Nanotechnologies.



ДСН, так как его дисперсность увеличивается более чем в 2 раза по сравнению с образцами, осажденными в присутствии 0,1 % ЦПХ и без добавления ПАВ. Именно он был выбран для синтеза НП металлического кобальта. Установлено, что для НП Со, полученного водородным восстановлением НП Со(OH)₂ с 0,1 % ДСН при 280 °С, максимум на гистограмме распределения частиц по размерам находится в интервале 41–50 нм. Данный образец характеризуется узким распределением частиц по размерам и представляет собой спекшиеся друг с другом частицы сферической формы.

Ключевые слова: нанопорошок; кобальт; гидроксид кобальта; химическое осаждение; поверхностно-активное вещество.

APPLICATION OF SURFACTANTS FOR THE SYNTHESIS OF QUALITATIVE HYDROXIDE AND METALLIC COBALT NANOPOWDERS

V. M. NGUYEN^a, T. H. NGUYEN^b, S. V. GOROBINSKY^c

^aInstitute of Technology, 3 Cau Vong Street, Hanoi 100000, Vietnam ^bLe Quy Don Technical University, 236 Hoang Quoc Viet Street, Hanoi 100000, Vietnam ^cNational University of Science and Technology «MISiS», 4 Leninsky Avenue, Moscow 119049, Russia Corresponding author: T. H. Nguyen (htnru7@yandex.ru)

In this work, $Co(OH)_2$ nanopowders (NP) were obtained by chemical precipitation from aqueous solutions of cobalt nitrate $Co(NO_3)_2$ and alkali NaOH (10 wt. %) using surfactants – sodium dodecyl sulfate (SDS) and cetylpyridinium chloride (CPC) (0.1 wt. %). Regardless of the preparation conditions, the $Co(OH)_2$ particles have the form of flakes with an irregular shape and have a size in the nanometer range. It was shown that $Co(OH)_2$ NP obtained with the addition of 0.1 % SDS is the best quality product, since its dispersion increases by more than 2 times as compared to the samples obtained in the presence of 0.1 % CPC and without surfactants. The $Co(OH)_2$ NP synthesized under the condition of adding 0.1 % SDS was chosen to obtain metallic cobalt NP. It was found that for the Co NP sample obtained by hydrogen reduction of $Co(OH)_2$ NP with 0.1 % SDS at 280 °C, the maximum on the histogram of the particle size distribution is in the range 41–50 nm. The obtained Co NP is characterized by a narrow particle size distribution and represents spherical particles sintered with each other.

Keywords: nanopowder; cobalt; cobalt hydroxide; chemical precipitation; surfactant.

Введение

В настоящее время расширяется практическое применение нанопорошков (НП) на основе металлов, поскольку они характеризуются комплексом аномальных физико-химических параметров: механических, адсорбционных, каталитических, тепловых, оптических, электромагнитных и др. [1–3]. В частности, особый интерес представляет получение НП металлического кобальта с заданными свойствами, которые определяются прежде всего морфологией и дисперсностью частиц, для использования в качестве дисперсно-упрочняющей связки при изготовлении алмазного инструмента, наноструктурных покрытий, присадок к машинным маслам, легирующих добавок [4–10]. Регулирование данных свойств может осуществляться путем применения поверхностно-активных веществ (ПАВ) в ходе получения НП и изменения таких параметров синтеза, как концентрация, температура и давление [11]. Кроме того, присутствующие в растворе ПАВ могут оказывать сильное влияние на процесс кристаллизации. В зависимости от природы они способны изменять скорость образования и роста зародышей новой фазы, распределение наночастиц (НЧ) по размерам, а также форму кристаллов [12; 13].

Получение НП Со осуществляется различными способами, большинство из которых характеризуются рядом недостатков, таких как пониженная производительность и высокие затраты энергии [14–16]. Химико-металлургический метод, включающий в себя этапы химического осаждения кислородсодержащих соединений металлов и водородного восстановления полученных соединений, представляется высокоэффективным с точки зрения экономии энергии, а также возможности утилизации промышленных отходов в качестве исходного сырья и регулировки размерных характеристик НЧ металлов в ходе их получения [15; 17]. В связи с этим актуальной задачей является изучение влияния различных ПАВ на свойства НП Co(OH)₂, полученного методом химического осаждения, в целях уменьшения агрегации и достижения высокой дисперсности и заданной морфологии частиц Co(OH)₂, что позволит выбрать качественный НП Co(OH)₂ для синтеза НП Co водородным восстановлением и обеспечит снижение затрат энергии и сырья.

Материалы и методики эксперимента

Объектами исследования выступали НП на основе кобальта (Co(OH)₂ и Co), полученные методом химического осаждения с применением различных ПАВ и последующим низкотемпературным водородным восстановлением.

Исходными материалами для синтеза Co(OH)₂ являлись соль Co(NO₃)₂ · 6H₂O («ч. д. а.») и щелочь NaOH («ч. д. а.»). Растворителем служила дистиллированная вода, полученная с помощью дистиллятора ДЭ-10 (ООО «Завод "Электромедоборудование"», Россия).

Осаждение прекурсоров Co(OH)₂ проводили из водного раствора соли нитрата кобальта щелочью по реакции

$$Co(NO_3)_2 + 2NaOH = Co(OH)_2 + 2NaNO_3.$$

В качестве ПАВ были выбраны ЦПХ ($C_{21}H_{38}$ ClN) и ДСН ($C_{12}H_{25}SO_4Na$), так как они принадлежат к разным классам по характеру диссоциации [18]. Исходя из литературных данных, ПАВ добавляли в исходные растворы реагентов, а также в реакционный сосуд перед осаждением в концентрации 0,1 мас. % [13; 19; 20]. Для сравнения Co(OH)₂ также был получен без добавления ПАВ.

Осаждение проводили в реакторе системы АПК «Нанохим» (НИТУ «МИСиС», Россия) (рис. 1) при комнатной температуре, pH 9,0 и непрерывном перемешивании. Растворы в реакционный сосуд подавали с помощью дозаторов со скоростью, обеспечивающей постоянство pH реакционной среды. Контроль pH осуществляли pH-метром марки «Эксперт 001» (ООО «Эконикс-Эксперт», Россия), погрешность измерений составляла ±0,03.



Puc. 1. Система для синтеза гидроксидного прекурсора $Co(OH)_2$ *Fig. 1.* System for the synthesis of a hydroxide precursor $Co(OH)_2$

Полученные осадки гидроксидов промывали дистиллированной водой методом декантации до полной отмывки ионов растворенной соли. Полноту отмывки контролировали по pH раствора над осадком. Затем осадки сушили при комнатной температуре в течение 48 ч. Высушенный Co(OH)₂ измельчали на мельнице-ступке Pulverisette 2 (*Fritsch*, Германия). Полученный НП Co(OH)₂ использовали для дальнейшего исследования.

Фазовый состав и структура образцов исследовались методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Дифрей-401 (АО «Научные приборы», Россия). Размер и форму НЧ изучали методами СЭМ и ПЭМ на установках JSM-6700F (*JEOL*, Япония) и LEO 912 AB OMEGA (*Carl Zeiss*, Германия) соответственно. Величина удельной поверхности образцов (*S*_{va}) определялась методом БЭТ по

низкотемпературной адсорбции азота с помощью анализатора NOVA 1200e (*Quantachrome Instruments*, США). Средний размер частиц порошков (D_{cp}) (в метрах) рассчитывали по формуле

$$D_{\rm cp} = \frac{6}{\rho S_{\rm yg}},$$

где ρ – плотность материала, кг/м³.

Результаты и их обсуждение

Результаты РФА полученных образцов НП Co(OH)₂ представлены на рис. 1.



Рис. 2. Результаты РФА образцов, полученных при различных условиях: $a - bes \Pi AB; b - c$ добавлением 0,1 % ЦПХ; b - c добавлением 0,1 % ДСН *Fig.* 2. XRD results of the samples obtained in various conditions: a - without surfactants; b - with 0.1 % CPC; c - with 0.1 % SDS

РФА (см. рис. 1, *a*) выявил, что исследуемые НП являются однофазными, содержат только гидроксидную фазу Co(OH)₂ и обладают кристаллической структурой. Установлено, что все образцы гидроксидного соединения кобальта представляют собой стабильную β-форму Co(OH)₂.

На рис. 3 приведены ПЭМ-микрофотографии НЧ Co(OH)₂, осажденных с использованием ПАВ в концентрации 0,1 мас. %.

Как видно из микрофотографий на рис. 3, независимо от условий получения частицы Co(OH)₂ представляют собой чешуйки неправильной формы средней толщиной 30 нм. Характеристики дисперсности изученных образцов Co(OH)₂ в зависимости от условий получения даны в таблице.



Рис. 3. ПЭМ-изображения НЧ Со(OH)₂, полученных при различных условиях: $a - 6e3 \Pi AB; 6 - с добавлением 0,1 % ЦПХ; <math>e - c добавлением 0,1 % ДСН$ *Fig.* 3. TEM images of Co(OH)₂ NPs obtained in various conditions: a - without surfactants; b - with 0.1 % CPC; c - with 0.1 % SDS

Условие получения	<i>D</i> _{ср1} по ПЭМ, нм	Средняя толщина частиц, нм	$S_{ m yg},{ m m}^2/{ m r}$	D _{ср2} по S _{уд} , нм
Без ПАВ	163	29	13,7	122
С добавлением 0,1 % ЦПХ	158	31	14,5	115
С добавлением 0,1 % ДСН	96	25	27,9	60

Свойства НП Со(ОН)2, осажденных при различных условиях
Properties of Co(OH) ₂ NP deposited in various conditions

Средний размер частиц НП Со(ОН)2, синтезированного без ПАВ, составляет порядка 163 нм (см. таблицу), средний размер частиц образца, полученного с добавлением 0,1 % ЦПХ, - около 158 нм, а образца, осажденного в присутствии 0,1 % ДСН, – приблизительно 96 нм.

Анализ результатов измерения S_{yd} показывает, что у НП Co(OH)₂, полученного без ПАВ, данный показатель равен 13,7 м²/г. Видно, что добавление 0,1 % ЦПХ на стадии осаждения незначительно повышает S_{yd} осадка, тогда как в случае осаждения Co(OH)₂ в присутствии 0,1 % ДСН величина S_{yd} возрастает примерно в 2 раза. Таким образом, наиболее существенное влияние на дисперсность HII Co(OH), оказала добавка 0,1 % ДСН.

По результатам электронно-микроскопических исследований были построены гистограммы распределения НЧ образцов Co(OH), по размерам (рис. 4).





Размер частиц, нм



Рис. 4. Гистограммы распределения НЧ Со(ОН)2, полученных при различных условиях: *а* – без ПАВ; *б* – с добавлением 0,1 % ЦПХ; *в* – с добавлением 0,1 % ДСН Fig. 4. Histograms of the distribution of Co(OH)₂ NPs obtained under different conditions: a – without surfactants; b – with 0.1 % CPC; c – with 0.1 % SDS

Показано, что кривые распределения частиц по размерам для всех полученных образцов НП Co(OH)₂ имеют асимметричную форму со смещением кривой в область больших величин.

На рис. 4 видно, что все образцы характеризуются достаточно широким распределением частиц по размерам. Для НП, полученного без добавления ПАВ (см. рис. 4, *a*), максимум на гистограмме распределения соответствует размерам частиц в интервале 118–179 нм. Наиболее узким распределением обладает Co(OH)₂, осажденный в присутствии 0,1 % ЦПХ (см. рис. 4, δ), так как у него доля частиц, лежащих в одном интервале, выше, чем у остальных образцов, и составляет 24,7 %. Наименьшим средним размером частиц характеризуется образец, полученный с использованием 0,1 % ДСН (см. рис. 4, δ). Для него максимум на гистограмме распределения лежит в интервале 105–128 нм.

Проанализировав все данные исследования свойств НП Co(OH)₂, синтезированных при разных условиях, можно сделать вывод, что по сравнению с осаждением без ПАВ и с 0,1 % ЦПХ использование 0,1 % ДСН обеспечивает получение наиболее качественного продукта. Поэтому для синтеза НП Со был выбран НП Co(OH)₂, осажденный при добавлении 0,1 % ДСН.

Далее приведены результаты исследования свойств НП Со (рис. 5), синтезированного водородным восстановлением НП Со(OH)₂ с 0,1 % ДСН в трубчатой печи SNOL 0.2/1250 (*AB Umega*, Литва) при 280 °C в течение 3 ч. Такая температура восстановления соответствует литературным данным [13].



 $Co(OH)_2 + H_2 \rightarrow Co + 2H_2O.$



Результаты РФА показывают, что фазовый состав восстановленного образца включал только фазу α -Со (см. рис. 5, *a*). Как видно из ПЭМ- и СЭМ-микрофотографий (см. рис. 5, *б* и *в*), НЧ Со представляют собой спекшиеся друг с другом частицы сферической формы. Анализируя распределение частиц по размерам (см. рис. 5, *г*), можно сделать вывод, что для полученного образца НП Со максимум на гистограмме распределения находится в интервале 41–50 нм. Также можно видеть, что продукт восстановления характеризуется узким распределением частиц по размерам.

Размер НЧ Со, рассчитанный по данным измерения величины удельной поверхности ($S_{yg} = 9,5 \text{ м}^2/\text{г}$), составляет 70 нм, что хорошо согласуется с результатом исследования размера НЧ Со методами СЭМ и ПЭМ.

Заключение

С использованием ПАВ методом химического осаждения были получены НП $Co(OH)_2$ с большим диапазоном дисперсности. Установлено, что наиболее качественный продукт представляет собой НП $Co(OH)_2$ с 0,1 % ДСН, так как его дисперсность увеличивается более чем в 2 раза по сравнению с образцами, осажденными в присутствии 0,1 % ЦПХ и без добавления ПАВ. Показано, что независимо от условий получения частицы $Co(OH)_2$ имеют вид чешуек неправильной формы и нанометровый размер со средней толщиной 30 нм.

Для синтеза НП Со был выбран НП Со(OH)₂ с 0,1 % ДСН. Установлено, что для образца НП Со, полученного водородным восстановлением НП Со(OH)₂ при 280 °С, максимум на гистограмме распределения частиц по размерам лежит в интервале 41–50 нм. Продукт восстановления характеризуется узким распределением частиц по размерам и представляет собой спекшиеся друг с другом НЧ сферической формы.

Библиографические ссылки

1. Bhushan B, editor. Springer handbook of nanotechnology. 4th edition. Berlin: Springer-Verlag; 2017. 1500 p. DOI: 10.1007/978-3-662-54357-3.

2. Дынич РА, Замковец АД, Понявина АН. Оптические свойства гибридных плазмонных нанокомпозитов. *Журнал Белорусского государственного университета*. Физика. 2018;2:25–34.

3. Микитчук ЕП, Козадаев КВ. Моделирование электромагнитных свойств серебряных наноструктур на подложке в атмосфере воздуха. *Журнал Белорусского государственного университета*. Физика. 2017;1:100–107.

4. Nguyen VM, Karunakaran G, Nguyen TH, Kolesnikov EA, Alymov MI, Levina VV, et al. Enhancement of structural and mechanical properties of Fe + 0.5 % C steel powder alloy via incorporation of Ni and Co nanoparticles. *Letters on Materials*. 2020; 10(2):174–178. DOI: 10.22226/2410-3535-2020-2-174-178.

5. Wang Y, Nie Y, Ding W, Chen SG, Xiong K, Qi XQ, et al. Unification of catalytic oxygen reduction and hydrogen evolution reactions: highly dispersive Co nanoparticles encapsulated inside Co and nitrogen co-doped carbon. *Chemical Communications*. 2015; 51(43):8942–8945. DOI: 10.1039/C5CC02400E.

6. Farkaš B, Santos-Carballal D, Cadi-Essadek A, de Leeuw NH. A DFT + U study of the oxidation of cobalt nanoparticles: implications for biomedical applications. *Materialia*. 2019;7:100381. DOI: 10.1016/j.mtla.2019.100381.

7. Jamkhande PG, Ghule NW, Bamer AH, Kalaskar MG. Metal nanoparticles synthesis: an overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*. 2019;53:101174. DOI: 10.1016/j.jddst.2019.101174.

8. Yanilkin VV, Nasretdinova GR, Osin YN, Salnikov VV. Anthracene mediated electrochemical synthesis of metallic cobalt nanoparticles in solution. *Electrochimica Acta*. 2015;168:82–88. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.03.214.

9. Ansari SM, Bhor RD, Pai KR, Sen D, Mazumder S, Ghosh K, et al. Cobalt nanoparticles for biomedical applications: facile synthesis, physiochemical characterization, cytotoxicity behavior and biocompatibility. *Applied Surface Science*. 2017;414:171–187. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.03.002.

10. Seong G, Takami S, Arita T, Minami K, Hojo D, Yavari AR, et al. Supercritical hydrothermal synthesis of metallic cobalt nanoparticles and its thermodynamic analysis. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2011;60:113–120. DOI: 10.1016/j.supflu.2011.05.003.

11. Shao H, Huang Y, Lee H, Sun YJ, Kim CO. Effect of PVP on the morphology of cobalt nanoparticles prepared by thermal decomposition of cobalt acetate. *Current Applied Physics*. 2006;6(supplement 1):e195–e197. DOI: 10.1016/j.cap.2006.01.038.

12. Рыжонков ДИ, Лёвина ВВ, Дзидзигури ЭЛ. *Наноматериалы*. 3-е издание. Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний; 2012. 368 с.

13. Нгуен ТХ, Нгуен ВМ. Влияние поверхностно-активных веществ на дисперсность нанопорошков железа, кобальта и никеля. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2020;1:22–28. DOI: 10.17073/1997-308X-2020-22-28.

14. Нгуен ТХ, Конюхов ЮВ, Нгуен ВМ, Левина ВВ, Карпенков ДЮ. Магнитные свойства нанопорошков Fe, Co, Ni, полученных химико-металлургическим методом. В: Лилеев АС, составитель. *Тезисы XXII Международной конференции по постоянным магнитам; 23–27 сентября 2019 г.; Суздаль, Россия.* Москва: Графит; 2019. с. 104–105.

15. Лапсина ПВ, Додонов ВГ, Пугачев ВМ, Кагакин ЕИ. Получение ультрадисперсного кобальта восстановлением кристаллического карбоната кобальта. Вестник Кемеровского государственного университета. 2012;1(4):267–271.

16. Нгуен ВМ, Конюхов ЮВ, Рыжонков ДИ. Исследование влияния электромагнитного поля и энергомеханической обработки на процесс получения наноразмерных порошков металлического кобальта восстановлением водородом. Известия вузов. Черная металлургия. 2018;61(2):96–101. DOI: 10.17073/0368-0797-2018-2-96-101. Конюхов ЮВ, Левина ВВ, Рыжонков ДИ, Пузик ИИ. Свойства наноразмерных порошков железа, полученных химикометаллургическим методом с применением поверхностно-активных веществ. *Российские нанотехнологии*. 2008;3(5–6):158–163.
 Шукин ЕД, Перцов АВ, Амелина ЕА. Коллоидная химия. 3-е издание. Москва: Высшая школа; 2004. 445 с.

19. Абрамзон АА, Боброва ЛЕ, Зайченко ЛП, Измайлова ВН, Новоженец АА, Рохленко АА и др. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества. Абрамзон АА, Щукин ЕД, редакторы. Ленинград: Химия; 1984. 392 с.

20. Фролов ЮГ. *Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы.* 3-е издание. Москва: Альянс; 2004. 463 с.

References

1. Bhushan B, editor. Springer handbook of nanotechnology. 4th edition. Berlin: Springer-Verlag; 2017. 1500 p. DOI: 10.1007/978-3-662-54357-3.

2. Dynich RA, Zamkovets AD, Ponyavina AN. Optical properties of hybrid plasmonic nanocomposits. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2018;2:25–34. Russian.

3. Mikitchuk EP, Kozadaev KV. Simulation of the electromagnetic properties of silver nanostructures on the solid substrate in the air atmosphere. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2017;1:100–107. Russian.

4. Nguyen VM, Karunakaran G, Nguyen TH, Kolesnikov EA, Alymov MI, Levina VV, et al. Enhancement of structural and mechanical properties of Fe + 0.5 % C steel powder alloy via incorporation of Ni and Co nanoparticles. *Letters on Materials*. 2020; 10(2):174–178. DOI: 10.22226/2410-3535-2020-2-174-178.

5. Wang Y, Nie Y, Ding W, Chen SG, Xiong K, Qi XQ, et al. Unification of catalytic oxygen reduction and hydrogen evolution reactions: highly dispersive Co nanoparticles encapsulated inside Co and nitrogen co-doped carbon. *Chemical Communications*. 2015; 51(43):8942–8945. DOI: 10.1039/C5CC02400E.

6. Farkaš B, Santos-Carballal D, Cadi-Essadek A, de Leeuw NH. A DFT + U study of the oxidation of cobalt nanoparticles: implications for biomedical applications. *Materialia*. 2019;7:100381. DOI: 10.1016/j.mtla.2019.100381.

7. Jamkhande PG, Ghule NW, Bamer AH, Kalaskar MG. Metal nanoparticles synthesis: an overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*. 2019;53:101174. DOI: 10.1016/j.jddst.2019.101174.

8. Yanilkin VV, Nasretdinova GR, Osin YN, Salnikov VV. Anthracene mediated electrochemical synthesis of metallic cobalt nanoparticles in solution. *Electrochimica Acta*. 2015;168:82–88. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.03.214.

9. Ansari SM, Bhor RD, Pai KR, Sen D, Mazumder S, Ghosh K, et al. Cobalt nanoparticles for biomedical applications: facile synthesis, physiochemical characterization, cytotoxicity behavior and biocompatibility. *Applied Surface Science*. 2017;414:171–187. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.03.002.

10. Seong G, Takami S, Arita T, Minami K, Hojo D, Yavari AR, et al. Supercritical hydrothermal synthesis of metallic cobalt nanoparticles and its thermodynamic analysis. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2011;60:113–120. DOI: 10.1016/j.supflu.2011.05.003.

11. Shao H, Huang Y, Lee H, Sun YJ, Kim CO. Effect of PVP on the morphology of cobalt nanoparticles prepared by thermal decomposition of cobalt acetate. *Current Applied Physics*. 2006;6(supplement 1):e195–e197. DOI: 10.1016/j.cap.2006.01.038.

12. Ryzhonkov DI, Levina VV, Dzidziguri EL. *Nanomaterialy* [Nanomaterials]. 3rd edition. Moscow: BINOM. Laboratoriya znanii; 2012. 368 p. Russian.

13. Nguyen TH, Nguyen VM. The effect of surfactants on the particle size of iron, cobalt and nickel nanopowders. *Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya*. 2020;1:22–28. Russian. DOI: 10.17073/1997-308X-2020-22-28.

14. Nguyen TH, Konyukhov YV, Nguyen VM, Levina VV, Karpenkov DY. Magnetic properties of Fe, Co, Ni nanopowders produced by chemical-metallurgy method. In: Lileev AS, compiler. *Tezisy XXII Mezhdunarodnoi konferentsii po postoyannym magnitam;* 23–27 sentyabrya 2019 g.; Suzdal', Rossiya [Abstracts of the 22th International conference about permanent magnets; 2019 Septem-

ber 23-27; Suzdal, Russia]. Moscow: Grafit; 2019. p. 104-105. Russian.

15. Lapsina PV, Dodonov VG, Pugachev VM, Kagakin EI. Receiving ultradisperse cobalt by reduction of crystal cobalt carbonate. *Vestnik Kemerovskogo gosudarstvennogo universiteta*. 2012;1(4):267–271. Russian.

16. Nguyen VM, Konyukhov YuV, Ryzhonkov DI. Investigation of the influence of electromagnetic field and energy-mechanical processing on the production of metallic cobalt nanopowder by hydrogen reduction. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy.* 2018;61(2):96–101. Russian. DOI: 10.17073/0368-0797-2018-2-96-101.

17. Konyukhov YuV, Levina VV, Ryzhonkov DI, Puzik II. [Properties of nanosized iron powders produced by chemical-metallurgy method using surfactants]. *Rossiiskie nanotekhnologii*. 2008;3(5–6):158–163. Russian.

18. Shchukin ED, Pertsov AV, Amelina EA. Kolloidnaya khimiya [Colloidal chemistry]. 3rd edition. Moscow: Vysshaya shkola; 2004. 445 p. Russian.

19. Abramzon AA, Bobrova LE, Zaichenko LP, Izmailova VN, Novozhenets AA, Rokhlenko AA, et al. *Poverkhnostnye yavleniya i poverkhnostno-aktivnye veshchestva* [Surface phenomena and surfactants]. Abramzon AA, Shchukin ED, editors. Leningrad: Khimiya; 1984. 392 p. Russian.

20. Frolov YuG. Kurs kolloidnoi khimii. Poverkhnostnye yavleniya i dispersnye sistemy [Colloidal chemistry course. Surface phenomena and dispersed systems]. 3rd edition. Moscow: Al'yans; 2004. 463 p. Russian.

Статья поступила в редколлегию 02.09.2020. Received by editorial board 02.09.2020. УДК 532.135,537.622,546.05

МАГНИТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ ДЛЯ КОМПОНЕНТОВ МРТ-ДИАГНОСТИКИ И ЭЛЕКТРОННЫХ УСТРОЙСТВ¹

А. С. КОРСАКОВА¹⁾, Д. А. КОТИКОВ²⁾, К. С. ЛИВОНОВИЧ³⁾, Т. Г. ШУТОВА³⁾, Ю. С. ГАЙДУК²⁾, В. В. ПАНЬКОВ²⁾

¹⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ, ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь ²⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь ³⁾Институт химии новых материалов НАН Беларуси, ул. Ф. Скорины, 36, 220141, г. Минск, Беларусь

Методами рентгенофазового анализа и инфракрасной спектроскопии установлено образование однофазных твердых растворов оксида железа и оксида марганца со структурой шпинели в системе $Mn_xFe_{3-x}O_4$ (x = 0; 0,3; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,8). Максимальная намагниченность насыщения обнаружена для состава $Mn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$ ($M_s = 68 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kr}^{-1}$ при 300 K и $M_s = 85 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kr}^{-1}$ при 5 K), что связано с изменением катионного распределения по тетраэдрическим и октаэдрическим пустотам. Полученные материалы стабилизировали в виде коллоидных растворов с использованием ряда полиэлектролитов. Установлено, что лучшее стабилизирующее действие оказывал поли(диаллилдиметиламмоний хлорид) (PDDA) из-за особенностей его строения. Предложен способ управления магнитными свойствами магнетита путем частичного замещения входящих в его структуру ионов железа марганцем. Изменение величины намагниченности и коэрцитивной силы возможно за счет изменения степени замещения. Сравнительно высокие значения удельной намагниченности и однородность магнитных частиц по размеру могут представлять практический интерес для изготовления контрастных агентов в MPT-диагностике.

Ключевые слова: наночастицы; намагниченность насыщения; контрастные агенты; МРТ-диагностика.

¹Представленные в статье результаты были доложены и обсуждены на IX Международной научной конференции «Материалы и структуры современной электроники» (МССЭ-2020), проходившей 14–16 октября 2020 г. в БГУ.

Образец цитирования:

Корсакова АС, Котиков ДА, Ливонович КС, Шутова ТГ, Гайдук ЮС, Паньков ВВ. Магнитные наночастицы для компонентов МРТ-диагностики и электронных устройств. *Журнал Белорусского государственного университета.* Физика. 2021; 1:12–19.

https://doi.org/10.33581/2520-2243-2021-1-12-19

Авторы:

Алина Сергеевна Корсакова – стажер младшего научного сотрудника лаборатории топлив, масел и кормов.

Дмитрий Анатольевич Котиков – кандидат химических наук, доцент; доцент кафедры физической химии химического факультета.

Константин Сергеевич Ливонович – младший научный сотрудник лаборатории органических композиционных материалов.

Татьяна Геннадьевна Шутова – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории органических композиционных материалов.

Юлиан Станиславович Гайдук – научный сотрудник лаборатории физической химии конденсированных сред химического факультета.

Владимир Васильевич Паньков – доктор химических наук, профессор; профессор кафедры физической химии химического факультета.

For citation:

Korsakova AS, Kotsikau DA, Livanovich KS, Shutava TG, Haiduk YuS, Pankov VV. Magnetic nanoparticles for components of MRI diagnostics and electronic devices. *Journal of the Belarusian State University*. *Physics*. 2021;1:12–19. Russian. https://doi.org/10.33581/2520-2243-2021-1-12-19

Authors:

Alina S. Korsakova, probationer of junior researcher at the laboratory of fuels, vegetable oils and feeds. *korsakova@bsu.bv*

https://orcid.org/0000-0001-8898-4726

Dzmitry A. Kotsikau, PhD (chemistry), docent; associate pro-

fessor at the department of physical chemistry, faculty of chemistry.

kotsikau@bsu.by

https://orcid.org/0000-0002-3318-7620 Kanstantsin S. Livanovich, junior researcher at the laboratory of organic composite materials.

konstantin.livonovich@yandex.by

https://orcid.org/0000-0003-3083-3962

Tatsiana G. Shutava, PhD (chemistry); leading researcher at the laboratory of organic composite materials.

tshutova@yachoo.com

https://orcid.org/0000-0001-6601-2707

Yulyan S. Haiduk, researcher at the laboratory of physical chemistry of condensed matter, faculty of chemistry.

j_hajduk@bk.ru

https://orcid.org/0000-0003-2737-0434

Vladimir V. Pankov, doctor of science (chemistry), full professor; professor at the department of physical chemistry, faculty of chemistry.

pankov@bsu.by

https://orcid.org/0000-0001-5478-0194

MAGNETIC NANOPARTICLES FOR COMPONENTS OF MRI DIAGNOSTICS AND ELECTRONIC DEVICES

A. S. KORSAKOVA^a, D. A. KOTSIKAU^b, K. S. LIVANOVICH^c, T. G. SHUTAVA^c, Yu. S. HAIDUK^b, V. V. PANKOV^b

 ^aResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University, 14 Lieningradskaja Street, Minsk 220006, Belarus
 ^bBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus
 ^cInstitute of Chemistry of New Materials, National Academy of Sciences of Belarus, 36 F. Skaryny Street, Minsk 220141, Belarus
 Corresponding author: Yu. S. Haiduk (j hajduk@bk.ru)

The formation of single-phase solid solutions of iron oxide and manganese oxide with a spinel structure in $Mn_x Fe_{3-x}O_4$ system (x = 0; 0.3; 0.6; 0.8; 1.0; 1.2; 1.4; 1.8) has been established by methods of X-ray phase analysis and infrared spectroscopy. The maximum saturation magnetization was found for the composition $Mn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$ ($M_s = 68 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ at 300 K and $M_s = 85 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ at 5 K), which is associated with a change in the cationic distribution over tetrahedral and octahedral voids. The materials obtained were stabilized in the form of colloidal solutions using a number of polyelectrolytes. It was found that poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA) had the best stabilizing effect due to its structural features. A method for controlling the magnetic properties of magnetite by partial replacement of iron ions in the magnetite structure with manganese is proposed. Changing the magnitude of the magnetization, as well as uniformity of magnetic particles in size, can be of practical interest, for the manufacture of contrast agents in MRI diagnostics.

Keywords: nanoparticles; saturation magnetization; contrast agents; MRI diagnostics.

Введение

В последние годы среди наноматериалов особый интерес представляют магнитные наночастицы (МНЧ) магнетита (Fe₃O₄) [1], которые используются в электронике (например, как дисперсные системы для функциональных покрытий [2], материалы для радиопоглощения, хранения информации [3]) и магнитно-резонансной томографии (МРТ) [4]. Для применения в данных областях МНЧ должны обладать как можно большей намагниченностью и образовывать устойчивые суспензии в жидкой фазе. Твердые растворы с общей формулой $Me_xFe_{3-x}O_4$ (где Me - двухзарядный катион металла), в зависимости от состава, могут иметь высокие значения намагниченности. Для образования твердого раствора замещения, когда примесный ион занимает узел кристаллической решетки, необходимо выполнение следующих условий:

1) заряд замещающих и замещаемых ионов должен быть одинаков, чтобы предотвратить образование точечных дефектов (катионных вакансий или катионов в межузловом пространстве);

2) ионные радиусы замещающих ионов по величине должны быть близки к радиусам ионов, образующих кристаллическую решетку.

Магнетит имеет кубическую гранецентрированную кристаллическую решетку, которая представляет собой плотнейшую упаковку ионов кислорода. Катионы железа при этом располагаются в двух типах пустот, образующихся при укладке анионов: А (тетраэдрические пустоты) и В (октаэдрические пустоты). По этой причине магнитные свойства твердых растворов Ме, Fe3_, O4 напрямую связаны с распределением катионов в кристаллической структуре. Так, магнитные моменты катионов железа, располагающихся в А-пустотах, направлены антипараллельно магнитным моментам катионов железа, находящихся в В-пустотах, поэтому имеет место эффект их компенсации. Вследствие этого введение в кристаллическую решетку магнетита катионов других металлов может изменять его магнитные характеристики [5]. В данной работе рассматриваются твердые растворы замещения Mn₂Fe₃₋₂O₄, которые предположительно будут иметь большую намагниченность насыщения в сравнении с нелегированным магнетитом. Следует отметить, что шпинельная структура магнетита, легированного марганцем, может быть как кубической, так и тетрагональной в зависимости от степени замещения. Так, нелегированный магнетит Fe₃O₄ относится к кубической сингонии, в то время как Mn₃O₄ – к тетрагональной [6]. При переходе от Fe_3O_4 к Mn_3O_4 также изменяется степень обращенности: магнетит – обращенная шпинель, тогда как Mn₃O₄ – нормальная шпинель. По литературным данным, структурный переход для образцов, синтезированных при комнатной температуре, наблюдается при 1,8 < x < 1,9 [7].

Известны разные способы получения МНЧ [1; 7–12]. Наиболее простым и удобным является метод соосаждения. Его высокая чувствительность к различным параметрам (характер осадителя, концентрация реагентов, температура синтеза, pH реакционной среды и т. д.) позволяет варьировать размер и свойства наночастиц [1; 10; 12].

Магнитно-резонансная томография – один из самых успешных неинвазивных методов клинического исследования живых организмов [13; 14]. Использование МНЧ позволяет повысить качество МРТизображений за счет накопления наночастиц в клетках опухоли. К недостаткам существующих агентов на основе оксида железа относятся их высокая стоимость, возникновение побочных эффектов, а также отсутствие селективности. Поэтому поиск и разработка новых специфичных контрастных агентов МРТ являются актуальной задачей.

Цель настоящей работы состоит в получении и исследовании однофазных магнитных частиц твердых растворов Mn_xFe_{3-x}O₄ для поиска составов с наибольшим значением намагниченности.

Материалы и методы исследования

Твердые растворы состава $Mn_xFe_{3-x}O_4$ (x = 0; 0,3; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,8) синтезированы методом соосаждения при комнатной температуре из водных растворов неорганических солей соответствующих металлов. Исходные реагенты ($MnCl_2 \cdot 4H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ и $FeSO_4 \cdot 7H_2O$) брали в стехиометрическом соотношении ($Fe^{3+}:Fe^{2+} = 2:1$ моль). Для части образцов стехиометрическое соотношение катионов Fe^{3+} и Fe^{2+} изменили на 5 % относительно суммарного химического количества Fe^{3+} и Fe^{2+} . В качестве осадителя использовали раствор NaOH, взятый с 10 % избытком по сравнению со стехиометрическим количеством. Избыточное количество NaOH подбирали таким образом, чтобы после сливания растворов значение pH реакционной смеси составляло ~11,0.

Наночастицы $Mn_xFe_{3-x}O_4$ стабилизировали адсорбцией на их поверхности полиэлектролитов: поли(диаллилдиметиламмоний хлорида) – PDDA, хитозана 60 кДа – CH60, сополимера хитозана 60 кДа и полиэтиленгликоля 5 кДа ($\chi = 0,15$) – CH60-PEG, сополимера хитозана 60 кДа и декстрана 6 кДа ($\chi = 0,15$) – CH60-DEX, где χ – степень замещения аминогрупп хитозана.

Для нанесения полиэлектролитных слоев на наночастицы смешивали 1 мл золя Mn_{0,3}Fe_{2,7}O₄ с концентрацией 22,4 мг/мл, 18 мл дистиллированной воды и 1 мл водного раствора полиэлектролита с концентрацией 10 мг/мл. Наночастицы, покрытые слоем полиэлектролита, выделяли из раствора магнитной декантацией.

Исследования структуры полученных образцов проводились с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3 (НПП «Буревестник», Россия) в Со K_{α} -излучении (1,78897 Å), просвечивающей электронной микроскопии на ПЭМ-микроскопе LEO 906E (*Carl Zeiss*, Германия), ИК-спектроскопии на спектрометре Nicolet Avatar 330 (*Thermo Fisher Scientific*, США). Средний гидродинамический диаметр по светорассеянию (Z_{av}), среднечисловой диаметр (d_{HD}) и индекс полидисперсности (PdI) наночастиц определяли на приборе Zetasizer Nano ZS (*Malvern Panalytical*, США).

Для исследования магнитных характеристик использовался вибрационный магнетометр Cryogen Free Measurement System (*Cryogenic Ltd.*, Япония), на котором были записаны петли гистерезиса при 5 и 300 К в поле с максимальной индукцией 8 Тл. Сравнение магнитных свойств полученных образцов проводилось путем сопоставления величин их намагниченности насыщения.

Результаты и их обсуждение

Установлено, что все синтезированные составы $Mn_xFe_{3-x}O_4$, как и магнетит, имеют структуру кубической шпинели. Рентгенограммы образцов представлены на рис. 1. Наличие широких рефлексов дифракционных отражений может быть обусловлено наноразмерным состоянием частиц и (или) малой степенью кристалличности. На основании данных рентгеноструктурного анализа (табл. 1) установлено, что с увеличением степени замещения линейно возрастает как значение параметра кристаллической решетки *a*, так и объем элементарной ячейки *V*, поскольку ионный радиус Mn^{2+} превышает ионные радиусы Fe^{2+} и Fe^{3+} вне зависимости от координационного окружения. Средний размер кристаллитов (областей когерентного рассеяния) *d* с увеличением степени замещения возрастает нелинейно. Разница в размерах может свидетельствовать о различной скорости протекания гидролиза $Mn(OH)_2$ и $Fe(OH)_2$. Плотность дислокаций и количество микронапряжений в твердых растворах уменьшаются также нелинейно. Известно, что микронапряжения играют ключевую роль в росте кристаллов. Они предотвращают процесс роста кристаллов и тем самым влияют на размер образующихся частиц.

Данные ИК-спектроскопии, представленные на рис. 2, подтверждают формирование шпинельной структуры для всех составов $Mn_xFe_{3-x}O_4$. Об этом свидетельствует наличие полос поглощения 425; 591; 624 см⁻¹, связанных с валентными колебаниями Fe—O ионов Fe²⁺ и Fe³⁺ в октаэдрических по-

зициях и ионов Fe³⁺ в тетраэдрических позициях. Установлено, что характеристические частоты v_1 ($\approx 560 \text{ сm}^{-1}$) и v_2 ($\approx 430 \text{ сm}^{-1}$), относящиеся к валентным колебаниям Me—O в тетраэдрических и октаэдрических позициях, смещаются в область меньших частот при введении катионов Mn²⁺. Это обусловлено наличием комбинированных полос колебаний валентных связей Fe—O в октаэдрических позициях с ионами Mn²⁺ в ближайшем координационном окружении Fe—O—Mn, что в конечном итоге приводит к увеличению длины связи ($l_{Mn=O} > l_{Fe=O}$) и изменению значения силовой постоянной.



Рис. 1. Спектры РФА порошков $Mn_x Fe_{3-x}O_4$ (0 < x < 1,8). Для наглядности спектры смещены по вертикали *Fig. 1.* XRD spectra of $Mn_x Fe_{3-x}O_4$ powders (0 < x < 1.8). For clarity spectra are displaced vertically

Таблица 1

Рентгеноструктурные характеристики твердых растворов Mn_xFe_{3-x}O₄

Table 1

x	<i>a</i> , Å	<i>V</i> , мкм ³	<i>d</i> , нм	δ, дисл/см ²	d_x , г/см ³	$\epsilon \cdot 10^3$
0	8,377	588	6	317	5,23	7,2
0,3	8,407	594	8	158	5,17	5,1
0,6	8,424	598	9	137	5,13	4,7
0,8	8,430	599	8	156	5,12	5,1
1,0	8,443	602	8	152	5,09	5,0
1,2	8,439	601	10	105	5,10	4,2
1,4	8,461	606	12	71	5,05	3,6

X-ray structural characteristics of $Mn_xFe_{3-x}O_4$ solid solutions

Примечание. a – параметр кубической кристаллической решетки; V – объем элементарной ячейки; d – размер областей когерентного рассеяния; δ – плотность дислокаций; d_x – рентгеновская плотность; ε – микронапряжения кристаллической решетки; дисл/см² – число дислокаций на 1 см².

Наночастицы, полученные методом соосаждения при комнатной температуре, имеют форму, близкую к сферической. Средний размер кристаллитов для Mn_{0,3}Fe_{2,7}O₄ составляет 9 нм, для Mn_{0,8}Fe_{2,2}O₄ – 11 нм, для MnFe₂O₄ – 15 нм. Полученные результаты хорошо согласуются со средними размерами, рассчитанными по рентгенограммам соответствующих образцов.



Рис. 2. Фрагменты ИК-спектров твердых растворов $Mn_xFe_{3-x}O_4$ (0 < x < 1,8). Для наглядности спектры смещены по вертикали *Fig. 2.* Fragments of IR spectra of $Mn_xFe_{3-x}O_4$ solid solutions (0 < x < 1.8). For clarity spectra are displaced vertically

Как было отмечено выше, для твердых растворов со структурой шпинели магнитные моменты катионов, располагающихся в *A*-пустотах, направлены антипараллельно магнитным моментам катионов, находящихся в *B*-пустотах, и между ними устанавливается суперобменное взаимодействие. Общая же намагниченность материала M_s будет определяться избыточными по сравнению с *A*-подрешеткой катионами в *B*-подрешетке. Величина магнитного момента для иона Mn^{2+} (5 μ_B) с пятью неспаренными электронами больше, чем аналогичная величина для иона Fe²⁺ (4 μ_B), поэтому при замене ионов Fe²⁺ на Mn^{2+} должно происходить увеличение M_s . Экспериментальные данные зависимости намагниченности насыщения твердых растворов $Mn_x Fe_{3-x}O_4$ от степени замещения приведены на рис. 3. Снижение M_s можно объяснить тем, что до некоторого значения ионы Mn^{2+} преимущественно распределяются по *A*-пустотам, а при дальнейшем увеличении их количества начинают занимать *B*-пустоты, что и приводит к уменьшению величины M_s . Отметим, что кривые намагничивания и размагничивания при комнатной температуре практически совпадают. Отсутствие заметного гистерезиса и коэрцитивной силы свидетельствует о суперпарамагнитном состоянии частиц.

Применение магнитных частиц в водных средах ограничено их стабильностью. Золи стабилизированных гидроксид-ионами МНЧ были устойчивыми независимо от состава и не коагулировали продолжительное время. Однако для применения в биомедицине МНЧ должны быть устойчивы в физиологическом растворе при рН 7,0. Для состава $Mn_{0,3}Fe_{2,7}O_4$ эффективность стабилизации была оценена путем адсорбции на поверхности частиц полиэлектролитов с различной плотностью заряда (PDDA и CH60), а также привитых сополимеров CH60 с полиэтиленгликолем и декстраном со степенью замещения $\chi = 0,15$.

В воде при pH 7,0 частицы Mn_{0,3}Fe_{2,7}O₄ представлены различными фракциями, поскольку после уменьшения pH ранее стабилизированные гидроксид-ионами МНЧ начинают агломерировать. На кривой распределения частиц по размерам (рис. 4) имеются два пика: узкий при 78,8 нм и несимметричный широкий с максимумом 227,9 нм. Первый из них, по-видимому, соответствует гидратированным индивидуальным частицам Mn_{0,3}Fe_{2,7}O₄, второй – их агрегатам.

Все используемые полиэлектролиты успешно стабилизируют МНЧ в водных растворах. Для покрытых полиэлектролитами частиц снижаются величины Z_{av} и PdI по сравнению с исходными золями (табл. 2). Для PDDA на кривой распределения по размерам характерно наличие одного узкого пика (см. рис. 4). В образцах, стабилизированных СН60, присутствует незначительное количество частиц большого диаметра, что приводит к высоким значениям Z_{av} и PdI. В случае частиц, стабилизированных СН60-РЕG, в растворе содержится небольшая доля агрегатов со средним диаметром 141,8 нм, а СН60-DEX стабилизирует преимущественно агрегаты с диаметром 190 нм, состоящие из малого числа наночастиц.





Fig. 3. Dependence of the saturation magnetization of $Mn_x Fe_{3-x}O_4$ (0 < x < 1.4) at 5 and 300 K on the degree of substitution x



Сравнение гидродинамического диаметра и индексов полидисперсности наночастиц Mn_{0.3}Fe_{2.7}O₄, стабилизированных полиэлектролитами

Table 2

Таблица 2

Comparison	of the hy	ydrodynamic	: diameter	and	polydispersity	indices
of Mn _o	Fe _{2.7} O ₄	nanoparticle	es stabilize	ed by	polyelectrolyt	es

Состав	$Z_{\rm av}$, нм	$d_{ m HD}$, нм	PdI
Mn _{0,3} Fe _{2,7} O ₄	400,6 ± 10,7	78,8 сл. 227,9	0,334 ± 0,081
Mn _{0,3} Fe _{2,7} O ₄ /PDDA	$86,4 \pm 0,8$	68,1	$0,153 \pm 0,021$

			Ending table 2
Состав	$Z_{\rm av}$, HM	$d_{\rm HD}$, нм	PdI
Mn _{0,3} Fe _{2,7} O ₄ /CH60	$195,5 \pm 1,3$	78,8	$0,294 \pm 0,032$
Mn _{0,3} Fe _{2,7} O ₄ /CH60-PEG	220,5 ± 3,4	68,1 141,8 сл.	$0,241 \pm 0,021$
Mn _{0,3} Fe _{2,7} O ₄ /CH60-DEX	$214,3 \pm 1,3$	190,1	$0,178 \pm 0,033$

Окончание табл. 2

Примечание. Обозначение интенсивности: сл. – слабая.

Таким образом, для стабилизации Mn_{0,3}Fe_{2,7}O₄ предпочтительнее использовать PDDA, поскольку он позволяет получить частицы с наименьшими значениями Z_{av} (86,4 нм) и PdI (0,153). Поли(диаллилдиметиламмоний хлорид) является сильным полиэлектролитом с высокой плотностью заряда, полностью ионизированным в широком диапазоне значений рН, а аминогруппы слабого полиэлектролита хитозана (pК₂~6,0) и его сополимеров при pH 7,0 ионизированы слабо [15]. При адсорбции на поверхности частиц хитозан или его сополимеры образуют многочисленные петли и хвосты, не связанные с поверхностью из-за отсутствия на них заряда, что увеличивает вероятность их адсорбции на соседних частицах и приводит к образованию агрегатов.

Заключение

Разработаны условия синтеза, позволяющие получать однофазные наночастицы магнетита, легированного марганцем при комнатной температуре и атмосферном давлении, со структурой кубической шпинели в диапазоне *x* от 0 до 1,4. Установлено, что изменение намагниченности насыщения с увеличением содержания оксида марганца в твердом растворе носит нелинейный характер. Это связано с перераспределением катионов между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями. Минимальный размер наночастиц (9 нм) характерен для состава $Mn_{0,3}Fe_{2,7}O_4$, который обладает максимальным значением намагниченности насыщения (68 $A \cdot M^2 \cdot \kappa \Gamma^{-1}$ при 300 К и 85 $A \cdot M^2 \cdot \kappa \Gamma^{-1}$ при 5 К). Нанесение полиэлектролитных оболочек на частицы твердого раствора Mn_{0.3}Fe_{2.7}O₄ позволило получить стабильные золи. Лучший стабилизирующий эффект наблюдался при покрытии МНЧ поли(диаллилдиметиламмоний хлоридом), при этом гидродинамический диаметр частиц составил ($86,4\pm0,8$) нм.

Библиографические ссылки

1. Губин СГ, Кокшаров ЮА, Хомутов ГБ, Юрков ГЮ. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства. Успехи химии. 2005;74(6):539-574.

2. Skumryev V, Stoyanov S, Zhang Y, Hadjipanayis G, Givord D, Nogués J. Beating the superparamagnetic limit with exchange bias. Nature. 2003;423(6942):850-853. DOI: 10.1038/nature01687.

3. Першина АГ, Сазонов АЭ, Мильто ИВ. Использование магнитных наночастиц в биомедицине. Бюллетень сибирской медицины. 2008;7(2):70-78. DOI: 10.20538/1682-0363-2008-2-70-78.

4. Galvão WS, Neto DMA, Freire RM, Fechine RBA. Super-paramagnetic nanoparticles with spinel structure: a review of synthesis and biomedical applications. Solid State Phenomena. 2016;241(1):139–176. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.241.139.

5. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения. Часть 1. Кауль АР, Куценко ИБ, переводчики. Москва: Мир; 1988. 558 c.

6. Mason B. Mineralogical aspects of the system FeO—Fe₂O₃—MnO—Mn₂O₃. Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar. 1943;65(2):97-180. DOI: 10.1080/11035894309447142.

7. Гареев КГ, Лучинин ВВ, Мошников ВА. Магнитные наноматериалы, получаемые химическими методами. Биотехносфера. 2013;5(29):2-13.

8. Lu A-H, Salabas EL, Schüth F. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. Angewandte Chemie International Edition. 2007;46(8):1222–1244. DOI: 10.1002/anie.200602866.

9. Gupta AK, Naregalkar RR, Vaidya VD, Gupta M. Recent advances on surface engineering of magnetic iron oxide nanoparticles and their biomedical applications. Nanomedicine. 2007;2(1):23-39. DOI: 10.2217/17435889.2.1.23.

10. Mathew DS, Juang R-S. An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions. Chemical Engineering Journal. 2007;129(1-3):51-65. DOI: 10.1016/j.cej.2006.11.001.

11. Al-Rashdi KS, Widatallah H, Al Ma'Mari F, Cespedes O, Elzain M, Al-Rawas A, et al. Structural and Mössbauer studies of nanocrystalline Mn²⁺-doped Fe₃O₄ particles. *Hyperfine Interactions*. 2018;239(1):1–11. DOI: 10.1007/S10751-017-1476-9.

12. Modaresi N, Afzalzadeh R, Aslibeiki B, Kameli P. Competition between the impact of cation distribution and crystallite size on properties of Mn_xFe_{3-x}O₄ nanoparticles synthesized at room temperature. Ceramics International. 2017;43(17):15381–15391. DOI: 10.1016/J.CERAMINT.2017.08.079.

13. Fannin PC. Measurement of the Neel relaxation of magnetic particles in the frequency range 1 kHz to 160 MHz. Journal of Physics D: Applied Physics. 1991;24(1):76-77. DOI: 10.1088/0022-3727/24/1/013.

14. Bulte JWM, Kraitchman DL. Iron oxide MR contrast agents for molecular and cellular imaging. *NMR in Biomedicine*. 2004; 17(1):484–499. DOI: 10.1002/nbm.924.

15. Picart C, Schneider A, Etienne O, Mutterer J, Schaaf P, Egles C, et al. Controlled degradability of polysaccharide multilayer films *in vitro* and *in vivo*. *Advanced Functional Materials*. 2005;15(11):1771–1780. DOI: 10.1002/adfm.200400588.

References

1. Gubin CG, Koksharov YuA, Khomutov GB, Yurkov GYu. Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties. Uspekhi khimii. 2005;74(6):539–574. Russian.

2. Skumryev V, Stoyanov S, Zhang Y, Hadjipanayis G, Givord D, Nogués J. Beating the superparamagnetic limit with exchange bias. *Nature*. 2003;423(6942):850–853. DOI: 10.1038/nature01687.

3. Pershina AG, Sazonov AE, Milto IV. Application of magnetic nanoparticles in biomedicine. *Bulletin of Siberian Medicine*. 2008;7(2):70–78. Russian. DOI: 10.20538/1682-0363-2008-2-70-78.

4. Galvão WS, Neto DMA, Freire RM, Fechine RBA. Super-paramagnetic nanoparticles with spinel structure: a review of synthesis and biomedical applications. *Solid State Phenomena*. 2016;241(1):139–176. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.241.139.

5. West AR. Solid state chemistry and its applications. Part 1. New York: John Wiley & Sons; 1984. 734 p.

Russian edition: West A. Khimiya tverdogo tela. Teoriya i prilozheniya. Chast' 1. Kaul' AR, Kutsenko IB, translators. Moscow: Mir; 1988. 558 p.

6. Mason B. Mineralogical aspects of the system FeO — Fe_2O_3 — MnO — Mn_2O_3 . Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar. 1943;65(2):97–180. DOI: 10.1080/11035894309447142.

7. Gareev KG, Luchinin VV, Moshnikov VA. Magnetic nanomaterials obtained by chemical methods. *Biotekhnosfera*. 2013;5(29): 2–13. Russian.

8. Lu A-H, Salabas EL, Schüth F. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. *Angewandte Chemie International Edition*. 2007;46(8):1222–1244. DOI: 10.1002/anie.200602866.

9. Gupta AK, Naregalkar RR, Vaidya VD, Gupta M. Recent advances on surface engineering of magnetic iron oxide nanoparticles and their biomedical applications. *Nanomedicine*. 2007;2(1):23–39. DOI: 10.2217/17435889.2.1.23.

10. Mathew DS, Juang R-S. An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions. *Chemical Engineering Journal*. 2007;129(1–3):51–65. DOI: 10.1016/j.cej.2006.11.001.

11. Al-Rashdi KS, Widatallah H, Al Ma'Mari F, Cespedes O, Elzain M, Al-Rawas A, et al. Structural and Mössbauer studies of nanocrystalline Mn²⁺-doped Fe₃O₄ particles. *Hyperfine Interactions*. 2018;239(1):1–11. DOI: 10.1007/S10751-017-1476-9.

12. Modaresi N, Afzalzadeh R, Aslibeiki B, Kameli P. Competition between the impact of cation distribution and crystallite size on properties of $Mn_xFe_{3-x}O_4$ nanoparticles synthesized at room temperature. *Ceramics International.* 2017;43(17):15381–15391. DOI: 10.1016/J.CERAMINT.2017.08.079.

13. Fannin PC. Measurement of the Neel relaxation of magnetic particles in the frequency range 1 kHz to 160 MHz. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1991;24(1):76–77. DOI: 10.1088/0022-3727/24/1/013.

14. Bulte JWM, Kraitchman DL. Iron oxide MR contrast agents for molecular and cellular imaging. *NMR in Biomedicine*. 2004; 17(1):484–499. DOI: 10.1002/nbm.924.

15. Picart C, Schneider A, Etienne O, Mutterer J, Schaaf P, Egles C, et al. Controlled degradability of polysaccharide multilayer films *in vitro* and *in vivo*. *Advanced Functional Materials*. 2005;15(11):1771–1780. DOI: 10.1002/adfm.200400588.

Статья поступила в редколлегию 12.11.2020. Received by editorial board 12.11.2020. УДК 539.21

РЕЛЯТИВИСТСКИЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ВБЛИЗИ НЕПОДВИЖНОЙ ПРЯМОЙ УГЛЕРОДНОЙ НАНОТРУБКИ КОНЕЧНОЙ ДЛИНЫ СО СТАЦИОНАРНЫМ ТОКОМ¹

Н. А. ПОКЛОНСКИЙ¹⁾, И. А. ГАЛИМСКИЙ¹⁾, С. А. ВЫРКО¹⁾, А. Т. ВЛАСОВ¹⁾, Н. Н. ХИЕУ²⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь ²⁾Институт исследований и разработок высоких технологий, Университет Дуй Тан, Куанг Трунг, 03, 550000, г. Дананг, Вьетнам

Исходя из потенциалов Лиенара – Вихерта для равномерно и прямолинейно движущегося электрона, исследуется релятивистское электрическое поле вблизи плотно заполненной атомами калия однослойной углеродной нанотрубки (K@CNT) со стационарным электрическим током внутри нее. Релятивистское электрическое поле в лабораторной системе координат возникает (вследствие преобразований Лоренца) только для нанотрубки конечной длины. Это есть результат суммирования кулоновских полей неподвижных положительно заряженных ионных остовов калия и равного им числа создающих ток баллистически движущихся валентных электронов калия. Показано, что величина отрицательного релятивистского электрического потенциала K@CNT в перпендикулярном нанотрубке направлении не зависит от направления плотности тока. Установлена взаимосвязь между радиусом K@CNT и числом открытых каналов баллистического переноса электронов по атомам калия. Используется формула Ландауэра, связывающая число открытых квазиодномерных каналов и электрическую проводимость на постоянном токе. Впервые получены аналитические формулы для зависимости релятивистского потенциала вблизи К@CNT от электрического напряжения между концами нанотрубки и ее радиуса в пределе нулевой абсолютной температуры. Рассмотрен случай, когда расстоянне от точки регистрации релятивистского потенциала над центром

¹The materials of the article were presented at the IX International scientific conference «Materials and structures of modern electronics» (Minsk, 14–16 October 2020).

Образец цитирования:

Поклонский НА, Галимский ИА, Вырко СА, Власов АТ, Хиеу НН. Релятивистский электрический потенциал вблизи неподвижной прямой углеродной нанотрубки конечной длины со стационарным током. Журнал Белорусского государственного университета. Физика. 2021;1:20–25 (на англ.). https://doi.org/10.33581/2520-2243-2021-1-20-25

Авторы:

Николай Александрович Поклонский – доктор физико-математических наук, профессор; профессор кафедры физики полупроводников и наноэлектроники физического факультета.

Иван Андреевич Галимский – студент физического факультета. Научный руководитель – Н. А. Поклонский.

Сергей Александрович Вырко – кандидат физико-математических наук; старший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории физики электронных материалов кафедры физики полупроводников и наноэлектроники физического факультета.

Анатолий Тимофеевич Власов – кандидат физико-математических наук; ведущий научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории физики электронных материалов кафедры физики полупроводников и наноэлектроники физического факультета.

Нгуен Нгок Хиеу – кандидат физико-математических наук; директор Центра материаловедения.

For citation:

Poklonski NA, Halimski IA, Vyrko SA, Vlassov AT, Hieu NN. Relativistic electric potential near a resting straight carbon nanotube of a finite-length with stationary current. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2021;1:20–25. https://doi.org/10.33581/2520-2243-2021-1-20-25

Authors:

Nikolai A. Poklonski, doctor of science (physics and mathematics), full professor; professor at the department of semiconductor physics and nanoelectronics, faculty of physics. *poklonski@bsu.by*

https://orcid.org/0000-0002-0799-6950

Ivan A. Halimski, student at the faculty of physics. *ivan.galimsky@gmail.com*

Sergey A. Vyrko, PhD (physics and mathematics); senior researcher at the laboratory of physics of electronic materials, department of semiconductor physics and nanoelectronics, faculty of physics.

vyrko@bsu.by

https://orcid.org/0000-0002-1145-1099

Anatoli T. Vlassov, PhD (physics and mathematics); leading researcher at the laboratory of physics of electronic materials, department of semiconductor physics and nanoelectronics, faculty of physics.

vlassov_anatoli@mail.ru

Nguyen Ngoc Hieu, PhD (physics and mathematics); director of Center for Materials Science.

hieunn@duytan.edu.vn

https://orcid.org/0000-0001-5721-960X



нанотрубки много меньше ее длины. Для нанотрубки диаметром 2 нм и длиной 100 мкм при напряженности внешнего электрического поля 5 мВ/мкм величина релятивистского потенциала составляет примерно 2 мкВ. Современные методы измерений позволяют зарегистрировать предсказываемый релятивистский потенциал.

Ключевые слова: углеродная нанотрубка; щелочной металл; постоянный ток; электронная проводимость; релятивистский электрический потенциал; низкие температуры.

Благодарность. Работа поддержана государственной программой научных исследований Республики Беларусь «Конвергенция-2025» и Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований (грант № Ф20Р-301). Н. Н. Хиеу благодарит за поддержку Вьетнамский национальный фонд развития науки и технологий (грант № 103.01-2017.309).

RELATIVISTIC ELECTRIC POTENTIAL NEAR A RESTING STRAIGHT CARBON NANOTUBE OF A FINITE-LENGTH WITH STATIONARY CURRENT

N. A. POKLONSKI^a, I. A. HALIMSKI^a, S. A. VYRKO^a, A. T. VLASSOV^a, N. N. HIEU^b

^aBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus ^bInstitute of Research and Development, Duy Tan University, 03 Quang Trung, Da Nang 550000, Vietnam Corresponding author: N. A. Poklonski (poklonski@bsu.by)

Based on the Lienard – Wiechert potentials for a uniformly and rectilinearly moving electron, a relativistic electric field is studied near a densely filled with potassium atoms single-walled carbon nanotube (K@CNT) with a stationary electric current inside it. The relativistic electric field in the laboratory coordinate system arises (due to the Lorentz transformations) only for a nanotube of a finite length. This field is a result of summation of the Coulomb fields of stationary positively charged ionic cores of potassium and an equal number of ballistically moving valence electrons of potassium that create a current. It is shown that the magnitude of the negative relativistic electric potential of K@CNT in the direction perpendicular to the nanotube does not depend on the direction of the current density. The relationship is obtained between the K@CNT radius and the number of open channels of ballistic electron transfer over potassium atoms. The Landauer formula is used, which relates the number of open quasi-one-dimensional channels and the direct current electrical conduction. For the first time, analytical formulas are obtained for the dependence of the relativistic potential near K@CNT on the electric voltage between the ends of the nanotube and on its radius in the limit of zero absolute temperature. The case is considered when the distance from the point of registration of the relativistic potential above the center of the nanotube is much less than its length. For nanotube with diameter of 2 nm and length of 100 μ m, under an external electric field strength of 5 mV/ μ m, the magnitude of the potential of the relativistic potential.

Keywords: carbon nanotube; alkali metal; steady current; electronic conduction; relativistic electric potential; low temperatures.

Acknowledgements. The work was supported by the Belarusian national research program «Convergence-2025» and by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant No. F20R-301). N. N. Hieu acknowledges support by the Vietnam National Foundation for Science and Technology Development (NAFOSTED) under grant (No. 103.01-2017.309).

Introduction

One-dimensional metallic and semiconducting nanowires have a number of unique properties (see, e. g., [1; 2]) and wide areas for real and possible applications [3–5]. However, nanowires are susceptible to oxidation, which leads to degradation of their operating parameters over time. At the same time, nanowires formed by filling carbon nanotubes (CNT) with metal atoms [6] are protected from oxidation, since the carbon frame of a nanotube is chemically inert. It is also worth saying, that it is possible to produce proton conducting nanowire made of molecular complexes of HF (hydrogen fluoride) inside CNT [7].

The aim of the work is to calculate the relativistic electrostatic potential near a straight resting carbon nanotube filled with potassium atoms (K@CNT) with a stationary electric current in it in order to evaluate parameters of its conductive potassium channel.

Basic equations

Let us consider a straight wire in the form of K@CNT with length L and cross section area S. Let the steady ballistic electric current be excited in it, then

$$I = -envS, \tag{1}$$

where e is the elementary charge; n is volume concentration of conduction electron; v is the ballistic velocity of electron; the value and direction of the electron velocity are constant along the carbon nanotube.

The current is led into the wire through two electrodes (ohmic contacts). Further, we assume, that the transfer of electrons in the wire is ballistic, and in the electrodes it is drift-diffusion [8]. The cross section area of electrodes is much larger than S. That is why when electron concentrations are approximately equal in the contacts and in the wire, the drift-diffusion velocity of electrons in the contacts much less than v. We neglect the manifestation of the acceleration of electrode, since these regions are significantly less than the wire length. We also do not take into account the possibility of a configuration electromotive force [9] appearing on the contacts to the wire with a stationary current are directed along the wire. In addition, equation (1) does not take into account the action of the accelerating this current [10; 11]. Specifically, in the pinch effect, under the action of an intrinsic magnetic field is balanced by their repulsion. Under the pinch effect the stream of electrons becomes compressed (pinched) and surface of the conductor acquires a positive charge, the surface density of which does not depend on the conductor length [10].

In the wire with current there are *nSL* mobile (free) electrons and their velocity is *v*. The amount of immobile atomic (ion) cores in the wire equals to the amount of mobile electrons, i. e., *nSL*. In the laboratory coordinate system the electric fields produced by electrons \mathbf{E}_{-} and ions \mathbf{E}_{+} of wire are different. Indeed, the strength of electrostatic field of uniformly (ballistically) moving electron with the velocity *v* at a distance *r* from the electron [12; 13] is

$$\mathbf{E}_{-} = -\frac{e\mathbf{r}}{4\pi\varepsilon_{\mathrm{r}}\varepsilon_{0}r^{3}} \frac{1-\beta^{2}}{\left(1-\beta^{2}\sin^{2}\theta\right)^{3/2}},\tag{2}$$

where $\varepsilon_r \approx 1$ is the isotropic relative permittivity of the medium around the wire; ε_0 is the electric constant; $\beta = \frac{v}{c}$ is the ratio of electron velocity v in wire to the speed of light c in vacuum; θ is the angle between the electron velocity v and radius vector r. The strength of electric field created by immobile ions \mathbf{E}_+ is equal in magnitude and opposite in sign of the strength of electric field created by electrons \mathbf{E}_- with zero velocity (equation (2) at $\beta = 0$; see discussion of Lorentz transformations for moving objects in [14; 15]).

After summing up the fields from ion cores \mathbf{E}_+ (it is equal $-\mathbf{E}_-$ at $\beta = 0$) and conduction electrons \mathbf{E}_- over the entire wire one can obtain the relativistic electric field in perpendicular direction to the ballistic flow of electrons at a distance *r* from the middle of the wire [16]:

$$E_{\perp}(r) = \frac{enSL}{2\pi\epsilon_0 r} \left[\left(L^2 + 4r^2 \right)^{-1/2} - \left(L^2 + 4r^2 \left(1 - \beta^2 \right) \right)^{-1/2} \right] < 0.$$
(3)

It follows from equation (3) that for $L \to \infty$ the field $E_{\perp} \to 0$ at r = const (see also [17; 18]). (In the frame of classical electrodinamics, it was shown [19] that the relativistic electric field around the superconducting ring with steady current is zero.)

The field $E_{\perp}(r)$ by equation (3) corresponds to the following electrostatic potential at a distance *d* from the center of the wire (approximation is given for $\beta = \frac{v}{c} \ll 1$ and $d \ll L$):

$$\varphi_{\perp} = \int_{d}^{\infty} E_{\perp}(r) dr = -\frac{enS}{2\pi\varepsilon_0} \ln\left(\frac{L + \sqrt{L^2 + 4d^2(1 - \beta^2)}}{\sqrt{1 - \beta^2} \left[L + \sqrt{L^2 + 4d^2}\right]}\right) \approx -\beta^2 \frac{enS}{4\pi\varepsilon_0} \left(1 - \frac{2d^2}{L^2}\right) < 0.$$
(4)

Here it is taken into account that at the point infinitely far from the wire the potential $\phi_{\perp} = 0$. Thus, from equation (4) taking into account equation (1) it follows that

$$\varphi_{\perp} \approx -\frac{\mu_0 I^2}{4\pi enS} \left(1 - \frac{2d^2}{L^2} \right) < 0, \tag{5}$$

where $\mu_0 = \frac{1}{\epsilon_0 c^2}$ is the vacuum permeability. From equation (5) it can be understood, that the value of the potential $|\varphi_{\perp}|$ is higher, when the concentration *n* maintaining the current *I* in the wire is lower. That is why the potential $|\varphi_{\perp}|$ is higher, when the ballistic velocity *v* of electrons is higher, i. e., $|\varphi_{\perp}| \propto \frac{I^2}{enS} = Iv$.

The calculations of number of subbands $N(R) = N \ge 1$ for electrons inside K@CNT were presented in [20]. It is shown that the number of subbands N and the Fermi momentum p_F of electrons moving along the CNT as functions of CNT radius R are determined by a system of two equations:

$$p_{\rm F} = \frac{\pi^2 \hbar n R^2}{N(N+1)} + \frac{2\sqrt{2m\hbar\omega}}{N(N+1)} \sum_{j=0}^{N-1} (j+1)\sqrt{j}, \quad \frac{p_{\rm F}^2}{2m} = N\hbar\omega, \tag{6}$$

where *m* is the electron mass (further it is assumed to be equal to the electron mass in vacuum); $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ is the Planck constant; $\omega^2 = \frac{2U_0}{mR^2} = \frac{0.967e^2}{4\pi\epsilon_0 ma_0^2 R}$ is the square of the angular frequency of zero-point oscillations of

electron in parabolic potential well with depth $U_0 = \frac{e^2 R}{15\sqrt{3}\epsilon_0 a_0^2}$; $a_0 = 0.142$ nm is the distance between two

nearest carbon atoms in carbon nanotube. The potential well for electrons, which move in a chain of potassium atoms, is caused by the positively charged potassium ions adjacent to the negatively charged carbon frame of CNT. (The CNT frame is an acceptor: every 10 carbon atoms capture about one valence electron from potassium atoms. Subbands are due to the discreteness of the energy spectrum for the «transverse» electron motion inside K@CNT.)

Eliminating the unknown quantity $p_{\rm F}$ from the system of equations (6), we obtain

$$\left(\frac{\pi^2 \hbar n R^2}{N(N+1)} + \frac{2\sqrt{2m\hbar\omega(R)}}{N(N+1)} \sum_{j=0}^{N-1} (j+1)\sqrt{j}\right)^2 - 2mN\hbar\omega(R) = 0.$$
(7)

From equation (7) the relationship between the radius *R* and the number of open channels (subbands) $N = N(R) \ge 1$ for K@CNT can be found in the form

$$R = \left(N(N+1)\sqrt{N} - 2\sum_{j=0}^{N-1} (j+1)\sqrt{j} \right)^{4/9} \left(\frac{8e^2m}{15\sqrt{3}\pi^8\varepsilon_0\hbar^2a_0^2n^4} \right)^{1/9}.$$
(8)

Results and discussion

According to Landauer's theory (see, e. g., [21; 22]), the direct current electrical conductivity G of quasione-dimensional conductor (inner part of K@CNT) in the limit of zero absolute temperature is equal to the number of open nondissipative channels of ballistic electron transfer multiplied by the conductivity quantum $\frac{2e^2}{h}$. The number of channels of ballistic electron transfer in K@CNT is equal to $\frac{N(R)[N(R)+1]}{2}$, i. e., to the number of subbands in which electrons are located, taking into account degeneracy multiplicity of the sub-

the number of subbands in which electrons are located, taking into account degeneracy multiplicity of the subband, which is equal to its number N(R). Thus, the conductivity G has the form [20]

$$G(R) = \frac{2e^2}{h} \frac{N(R) [N(R) + 1]}{2},$$
(9)

where N(R) could be found from equation (8). Results of calculation of electrical conductivity G(R) using equation (9) are shown (figure *a*).

Let a direct current voltage U be applied to the ends of K@CNT with radius R and length L. So that there is the electric ballistic current I(R) = G(R)U. (We assume that the electrical conductivity of the carbon frame of

CNT is much less, than the conductivity via potassium atoms.) According to equation (5), neglecting $\frac{2d^2}{I^2} \ll 1$,

the relativistic electrostatic potential $\phi_{\perp}(R)$ does not depend on the potential registration distance *d* from the center of K@CNT and has the form

$$\varphi_{\perp}(R) \approx -\frac{\mu_0}{4\pi^2 e} \frac{G^2(R)}{nR^2} U^2,$$
(10)

where $n = 14 \text{ nm}^{-3}$ is the concentration of conduction electrons inside K@CNT (here it equals to the electron concentration in metallic potassium [23] and it does not depend on the radius *R* of nanotube); $S = \pi R^2$. The results of calculations of relativistic electrostatic potential $\varphi_{\perp}(R)$ using equation (10) are shown in figure *b*.

It follows from equation (10), that the magnitude of the electrical conductivity G(R) can be determined from the magnitude of the measured relativistic potential $\varphi_{\perp}(R)$ for the known nanotube radius R and voltage U (voltage generator mode). With known electric current I(R) = G(R)U (current generator mode) and nanotube radius R, according to equation (10), it is possible to determine the concentration n of ballistically moving electrons inside K@CNT.



Dependence of the direct current electrical conductivity G, according to equation (9), on the radius of K@CNT (a). Relativistic electrostatic potential φ_{\perp} , according to equation (10), at the distance $d \ll L$ from the center of K@CNT to the registration point of the potential, as a function of the radius R for $L = 100 \,\mu\text{m}$ at the electric field strength $\frac{U}{L} = 5 \,\text{mV}/\mu\text{m}$ (b)

Conclusion

The dependence of relativistic potential φ_{\perp} near a potassium-filled straight resting carbon nanotube with a stationary electric current on nanotube radius *R* in the limit of zero absolute temperature was studied analytically and numerically. The potential is calculated at a distance *d*, from the center of K@CNT, that is much less than the nanotube length *L*. At a fixed distance from the center of the nanotube the value of φ_{\perp} increases in a sawtooth manner with the nanotube radius *R*. The appearance of «teeth» in the dependence of φ_{\perp} on *R* is a consequence of two competing factors: i) the electrical conductivity G(R) changes in a stepwise manner (increases with the radius *R*), i. e., it increases with the number of subbands filled with electrons in the discrete energy spectrum of the «transverse» motion of electrons inside K@CNT; ii) when the nanotube radius *R* increases until the next jump of conductivity *G*, the value of the potential $\varphi_{\perp}(R)$ decreases (since, for fixed K@CNT conductivity, the potential is inversely proportional to the square of CNT radius). For nanotube with diameter $2R \approx 2$ nm and length $L = 100 \ \mu$ m, under an external electric field of strength $\frac{U}{L} = 5 \ \text{mV}/\mu\text{m}$, the magnitude of the potential of the relativistic electric field is of about $\varphi_{\perp} \approx 2 \ \mu\text{V}$.

It is shown that the value of the electrical conductivity G(R) can be determined from the measured magnitude of relativistic potential $\varphi_{\perp}(R)$ for known nanotube radius *R* and applied voltage *U*. While for known electric current I(R) = G(R)U and radius *R* the concentration *n* of electrons ballistically moving inside K@CNT can be determined.

References

^{1.} Chen C, Ye C. Metal nanowires. In: Levy D, Castellón E, editors. *Transparent conductive materials: materials, synthesis, characterization, applications*. Weinheim: Wiley; 2018. p. 105–131. DOI: 10.1002/9783527804603.ch2_3.

^{2.} Garnett E, Mai L, Yang P. Introduction: 1D nanomaterials/nanowires. *Chemical Reviews*. 2019;119(15):8955–8957. DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00423.

3. Poklonski NA, Vyrko SA, Siahlo AI, Poklonskaya ON, Ratkevich SV, Hieu NN, et al. Synergy of physical properties of lowdimensional carbon-based systems for nanoscale device design. *Materials Research Express*. 2019;6(4):042002. DOI: 10.1088/2053-1591/aafb1c.

4. Goktas NI, Wilson P, Ghukasyan A, Wagner D, McNamee S, LaPierre RR. Nanowires for energy: a review. *Applied Physics Reviews*. 2018;5(4):041305. DOI: 10.1063/1.5054842.

5. Hong S, Lee H, Lee J, Kwon J, Han S, Suh YD, et al. Highly stretchable and transparent metal nanowire heater for wearable electronics applications. *Advanced Materials*. 2015;27(32):4744–4751. DOI: 10.1002/adma.201500917.

6. Suzuki S, Maeda F, Watanabe Y, Ogino T. Electronic structure of single-walled carbon nanotubes encapsulating potassium. *Physical Review B*. 2003;67(11):115418. DOI: 10.1103/PhysRevB.67.115418.

7. Savin AV, Savina OI. The structure and dynamics of the chains of hydrogen bonds of hydrogen fluoride molecules inside carbon nanotubes. *Physics of the Solid State*. 2020;62(11):2217–2223. DOI: 10.1134/S1063783420110281.

8. de Jong MJM. Transition from Sharvin to Drude resistance in high-mobility wires. *Physical Review B*. 1994;49(11):7778–7781. DOI: 10.1103/PhysRevB.49.7778.

9. Lifshitz TM, Polyanskii OYu, Romanovtsev VV. Experimental observation of configuration EMF's. *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*. 1973;18(7):247–249. URL: http://www.jetpletters.ac.ru/ps/1567/article_24009.shtml.

10. Martinson ML, Nedospasov AV. On the charge density inside a conductor carrying a current. *Physics – Uspekhi*. 1993;36(1): 23–24. DOI: 10.1070/PU1993v036n01ABEH002062.

11. Kushwaha MS. The quantum pinch effect in semiconducting quantum wires: a bird's-eye view. *Modern Physics Letters B*. 2016; 30(4):1630002. DOI: 10.1142/S0217984916300027.

12. Jackson JD. Classical electrodynamics. New York: Wiley; 1999. xxi, 808 p.

13. Panofsky WKH, Phillips M. Classical electricity and magnetism. New York: Dover; 2005. xiv, 494 p.

14. Feinberg EL. Special theory of relativity: how good-faith delusions come about. *Physics – Uspekhi*. 1997;40(4):433–435. DOI: 10.1070/PU1997v040n04ABEH001558.

15. Aleksandrov EB, Aleksandrov PA, Zapasskii VS, Korchuganov VN, Stirin AI. Direct experimental demonstration of the second special relativity postulate: the speed of light is independent of the speed of the source. *Physics – Uspekhi*. 2011;54(12):1272–1278. DOI: 10.3367/UFNe.0181.2011121.1345.

16. Mityanok VV, Poklonskii NA. Relativistic electrostatic field of a direct-current conductor. *Technical Physics*. 1993;38(1): 49–50.

17. Pelzer H, Whitehead S. Interaction between currents as a relativistic second order effect of electrostatic forces. *British Journal of Applied Physics*. 1951;2(11):330–331. DOI: 10.1088/0508-3443/2/11/106.

18. Cullwick EG. Reply to interaction between currents as a relativistic second order effect of electrostatic forces. *British Journal of Applied Physics*. 1951;2(11):331–332. DOI: 10.1088/0508-3443/2/11/107.

19. Baker DA. Second-order electric field due to a conduction current. *American Journal of Physics*. 1964;32(2):153–157. DOI: 10.1119/1.1970143.

20. Poklonskii NA, Kislyakov EF, Fedoruk GG, Vyrko SA. Electronic structure model of a metal-filled carbon nanotube. *Physics of the Solid State*. 2000;42(10):1966–1971.

21. Imry Y, Landauer R. Conductance viewed as transmission. *Reviews of Modern Physics*. 1999;71(2):S306–S312. DOI: 10.1103/RevModPhys.71.S306.

22. Bagraev NT, Ivanov VK, Klyachkin LE, Malyarenko AM, Shelykh IA. Ballistic conductance of a quantum wire at finite temperatures. *Semiconductors*. 2000;34(6):712–716. DOI: 10.1134/1.1188059.

23. Kittel C. Introduction to solid state physics. New York: Wiley; 2005. xix, 680 p.

Received by editorial board 16.11.2020.

Оптика и спектроскопия

JPTICS AND SPECTROSCOPY

УДК 535.341.08,53.043

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА В ПЕРИОДИЧЕСКИХ МНОГОСЛОЙНЫХ СТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ ХРОМА С ПОВЕРХНОСТНЫМ ОСТРОВКОВЫМ СЛОЕМ

И. Р. КОШЕЛЕВ¹⁾, А. И. МУХАММАД¹⁾, П. И. ГАЙДУК¹⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Методом конечных разностей во временной области проведено моделирование оптических свойств структур Cr/Si/Cr и Cr/CrSi₂/Cr с периодически расположенными островками хрома. Обнаружено, что для рассматриваемых структур характерно явление плазмонного резонанса. Определены зависимости интенсивности и положения пика плазмонного поглощения от толщины и радиуса островков. Отмечено, что при увеличении толщины островков до 120 нм интенсивность пика поглощения возрастает до 69 % для структуры Cr/Si/Cr и до 55 % для структуры Cr/CrSi₂/Cr. Установлено, что пик плазмонного поглощения в спектре структуры Cr/Si/Cr находится на меньшей длине волны (8,4 мкм для Cr/Si/Cr, 11,1 мкм для Cr/CrSi₂/Cr), а также имеет бо́льшую интенсивность (доля поглощенного излучения на 14 % выше по сравнению с пиком плазмонного поглощения в спектре структуры Cr/CrSi₂/Cr). Полученные зависимости указывают на возможность использования структур Cr/Si/Cr и Cr/CrSi₂/Cr в качестве детекторов ИК-диапазона.

Ключевые слова: плазмонный резонанс; периодические островковые структуры; спектры оптического поглощения.

Образец цитирования:

Кошелев ИР, Мухаммад АИ, Гайдук ПИ. Моделирование плазмонного резонанса в периодических многослойных структурах на основе хрома с поверхностным островковым слоем. Журнал Белорусского государственного университета. Физика. 2021;1:26-32.

https://doi.org/10.33581/2520-2243-2021-1-26-32

Авторы:

Илья Романович Кошелев – студент факультета радиофизики и компьютерных технологий. Научный руководитель – П. И. Гайдук.

Асия Имрановна Мухаммад – магистрант кафедры физической электроники и нанотехнологий факультета радиофизики и компьютерных технологий. Научный руководитель – П. И. Гайдук.

Петр Иванович Гайдук – доктор физико-математических наук; профессор кафедры физической электроники и нанотехнологий факультета радиофизики и компьютерных технологий.

For citation:

Koshelev IR, Mukhammad AI, Gaiduk PI. Modeling of plasmon resonance in periodic multilayer structures based on chromium with a surface island layer. Journal of the Belarusian State University. Physics. 2021;1:26-32. Russian. https://doi.org/10.33581/2520-2243-2021-1-26-32

Authors:

Ilya R. Koshelev, student at the faculty of radiophysics and computer technologies.

ikoselev77@gmail.com

Asiya I. Mukhammad, master's degree student at the department of physical electronics and nanotechnologies, faculty of radiophysics and computer technologies. rct.muhammadAI@bsu.by

Peter I. Gaiduk, doctor of science (physics and mathematics); professor at the department of physical electronics and nanotechnologies, faculty of radiophysics and computer technologies.

gaiduk@bsu.by

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № Т18Р-190), а также государственной программы научных исследований «Фотоника, опто- и микроэлектроника» (проект 3.2.04, № ГР 20190644).

MODELING OF PLASMON RESONANCE IN PERIODIC MULTILAYER STRUCTURES BASED ON CHROMIUM WITH A SURFACE ISLAND LAYER

I. R. KOSHELEV^a, A. I. MUKHAMMAD^a, P. I. GAIDUK^a

^aBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus Corresponding author: I. R. Koshelev (ikoselev77@gmail.com)

The optical properties of Cr/Si/Cr and Cr/CrSi₂/Cr structures with periodically located chromium islands are modeled using the finite-difference time domain method. These structures are characterized by the phenomenon of plasmon resonance. The dependences of the intensity and position of the plasmon absorption peak on the thickness and radius of the islands are determined. It was observed that when the island thickness increases to 120 nm, the intensity of the absorption peak increases to 69 % for the Cr/Si/Cr structure and to 55 % for the Cr/CrSi₂/Cr structure. It was found that the peak of plasmon absorption in the spectrum of the Cr/Si/Cr structure is at a shorter wavelength (8.4 μ m for Cr/Si/Cr, 11.1 μ m for Cr/CrSi₂/Cr), and also has a higher intensity (the share of absorbed radiation is 14 % higher compared to the peak of plasmon absorption in the spectrum of the Cr/CrSi₂/Cr structure). The obtained dependences indicate that the Cr/Si/Cr and Cr/CrSi₂/Cr structures can be used as IR detectors.

Keywords: plasmon resonance; periodic island structures; optical absorption spectra.

Acknowledgements. This work was supported by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research and Russian Foundation for Basic Research (project No. T18R-190) and by the state program of scientific research «Photonics, opto- and microelectronics» (project 3.2.04, No. GR 20190644).

Введение

Современные достижения материаловедения, позволяющие наноструктурировать различные материалы, дали большой толчок новым исследованиям плазмонных эффектов. Такие эффекты возникают из-за коллективных колебаний электронов проводимости (плазмонов) относительно кристаллической решетки. Плазмоны обладают резонансной частотой и могут быть возбуждены на этой частоте внешней электромагнитной волной (плазмонный резонанс) [1]. Явление плазмонного резонанса может наблюдаться, например, в структурах с периодически расположенными островками металла [2]. Для подобных структур плазмонный резонанс сопровождается увеличением коэффициента поглощения, максимум которого при этом находится на частоте плазмонного резонанса. Отдельная их ячейка может быть настроена на поглощение излучения определенных длин волн путем изменения размеров составляющих ее слоев. Это обеспечивает возможность использования таких структур в качестве чувствительных элементов детекторов излучения [3].

В настоящей работе методами компьютерного моделирования было изучено явление плазмонного резонанса в многослойных периодических структурах Cr/Si/Cr и Cr/CrSi₂/Cr.

Материалы и методы исследования

В данной работе моделировались оптические свойства структуры, отдельный пиксел которой представлен на рис. 1. Исследуемая структура включает три слоя:

- хром;
- кремний (дисилицид хрома);
- хром.

Поверхностный слой представляет собой массив дискообразных островков, расположенных с периодом 1,1 мкм. В качестве промежуточного слоя взят нелегированный кремний (дисилицид хрома). Были исследованы структуры с различными параметрами верхнего слоя: радиус островков (r) изменялся от 300 до 530 нм, а толщина (d) – от 40 до 120 нм. При этом толщины сплошного слоя хрома и промежуточного полупроводникового нелегированного слоя были одинаковы для всех структур и составляли 40 и 80 нм соответственно. Таким образом, общая толщина структуры не превышала 240 нм.



Puc. 1. Пиксел моделируемой структуры *Fig. 1.* Pixel of the simulated structure

Моделирование плазмонных свойств исследуемых структур проводилось методом конечных разностей во временной области (FDTD) с помощью программы *FDTD Solution*¹. На границы, перпендикулярные оси *z*, накладывались условия идеально согласованных слоев (PML), которые позволяют избежать появления переотраженных волн, а на границы, перпендикулярные осям *x* и *y*, накладывалось условие периодичности. Такие граничные условия дают возможность исследовать оптические свойства всей структуры, проводя моделирование трехслойной ячейки, содержащей только один островок. Моделирование выполнялось в диапазоне 5–20 мкм с использованием сетки с шагом 0,25 нм. Зависимости диэлектрической проницаемости от длины волны для Cr, Si и CrSi₂ были взяты из литературы [4; 5]. Коэффициент поглощения определялся как

$$A(\lambda) = 1 - R(\lambda) - T(\lambda),$$

где $R(\lambda)$ – доля отраженного излучения, а $T(\lambda)$ – доля прошедшего излучения.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведены кривые коэффициентов поглощения, отражения и пропускания структуры Cr/Si/Cr с периодически расположенными поверхностными островками хрома радиусом 450 нм и толщиной 80 нм. Можно заметить, что падающее излучение почти полностью отражается от структуры, за исключением диапазона длин волн 6–11 мкм, в котором наблюдается довольно сильное поглощение излучения (около 58 %). Коэффициент пропускания близок к нулю практически на всем исследуемом интервале, кроме небольшого пика в диапазоне 7,5–10,5 мкм. Похожее поведение кривых поглощения, отражения и пропускания характерно и для структуры Cr/CrSi₂/Cr.



гис. 2. Спектры поглощения, огражения и пропускания для структуры Cr/Si/Cr с толщиной островков 80 нм *Fig. 2.* Absorption, reflection and transmission spectra for the Cr/Si/Cr structure with an island thickness of 80 nm

На рис. 3, *а* и *б*, приведены спектры поглощения структур Cr/Si/Cr и Cr/CrSi₂/Cr с различными радиусами островков. Сравнение спектральных кривых, полученных в результате изменения *r* от 300 до 530 нм, свидетельствует о том, что радиус островков влияет на максимум коэффициента поглощения. По мере

¹Lumerical FDTD Solutions [Electronic resource] / Lumerical Solut. Inc., 2003–2020. URL: http://www.lumerical.com/ (date of access: 05.04.2020).

увеличения r от 300 до 450 нм в структуре Cr/Si/Cr наблюдается незначительное увеличение пика поглощения с 55,7 до 56,9 %, а в структуре Cr/CrSi₂/Cr – с 42,8 до 43,5 %. Дальнейший рост r от 450 до 530 нм сопровождается небольшим падением максимума поглощения – с 56,9 до 55,3 % в структуре Cr/Si/Cr и с 43,5 до 42,5 % в структуре Cr/CrSi₂/Cr. Ширина на полувысоте для структуры Cr/Si/Cr изменяется от 2,2 мкм (r = 300 нм) до 4,7 мкм (r = 530 нм), для структуры Cr/CrSi₂/Cr – от 2,8 мкм (r = 300 нм) до 5,9 мкм (r = 530 нм). Мы предполагаем, что подобная зависимость пика поглощения от радиуса островков (см. рис. 3, в) обусловлена возникновением в таких структурах явления плазмонного резонанса. Следует отметить, что увеличение радиуса островков при неизменном периоде ведет к уменьшению расстояния между ними. Это, в свою очередь, приводит к взаимодействию между плазмонами, возникающими в соседних островках. Можно предположить, что именно в результате такого взаимодействия происходит уменьшение интенсивности пика поглощения для структур с радиусом островков свыше 450 нм [2; 6]. Более детально влияние взаимодействия плазмонов соседних островков на уровень поглощения структуры будет рассмотрено в дальнейших работах. Помимо этого, увеличение радиуса островков сопровождается увеличением длины волны (см. рис. 3, г), на которую приходится пик коэффициента поглощения, что означает уменьшение частоты плазмонного резонанса. Рост r от 300 до 530 нм вызывает смещение пика поглощения по длине волны с 5,3 на 10,5 мкм и с 7,1 на 13,9 мкм в структурах Cr/Si/Cr и Cr/CrSi₂/Cr соответственно.



Рис. 3. Спектральные зависимости коэффициента поглощения структур Cr/Si/Cr (*a*) и Cr/CrSi₂/Cr (*б*) с различными радиусами островков, а также зависимость высоты (*в*) и положения (*г*) пика коэффициента поглощения от радиуса островков

Fig. 3. Spectral dependences of the absorption coefficient of Cr/Si/Cr (a) and Cr/CrSi₂/Cr (b) structures with different island radii, dependence of the absorption coefficient peak height (c) and position (d) on the island radius

На рис. 4, *a* и *б*, приведены спектральные зависимости коэффициента поглощения для структур Cr/Si/Cr и Cr/CrSi₂/Cr с различной толщиной островков хрома. Радиус островков в обеих структурах был равен 450 нм, поскольку предыдущие расчеты показали, что это значение соответствует наилучшему поглощению излучения (см. рис. 3, *a* и *б*). Согласно приведенным кривым пики коэффициентов поглощения, соответствующие, по нашему предположению, плазмонному резонансу, находятся на одной длине волны – 8,4 мкм для Cr/Si/Cr, 11,1 мкм для Cr/CrSi₂/Cr. При этом закономерно уменьшается ширина на полувысоте: в структуре Cr/Si/Cr – с 4,9 мкм (d = 40 нм) до 3,0 мкм (d = 120 нм), а в структуре Cr/CrSi₂/Cr – с 5,2 мкм (d = 40 нм) до 3,9 мкм (d = 120 нм). При изменении d от 40 до 120 нм максимум коэффициента поглощения в структуре Cr/Si/Cr возрастает с 48 до 69 %, в структуре Cr/CrSi₂/Cr – с 36 до 55 %. Эти зависимости наглядно представлены на рис. 4, *в*.

Результаты моделирования спектров поглощения структур Cr/Si/Cr и Cr/CrSi₂/Cr показывают, что увеличение толщины островков (поверхностного слоя) исследуемой структуры закономерно вызывает рост коэффициента поглощения. Аналогичный результат был получен в работе [2] для структуры Au/Si/Au. Большее увеличение уровня поглощения происходит в области плазмонного пика: в диапазоне до 7 мкм кривые ведут себя практически идентично, а после 11 мкм разница в уровне поглощения составляет несколько процентов. Исходя из этого, можно предположить, что за увеличение уровня поглощения отвечают плазмонные эффекты.



Рис. 4. Спектральные зависимости коэффициента поглощения структур Cr/Si/Cr (a) и Cr/CrSi₂/Cr (δ) с различной толщиной островков, а также зависимость высоты пика коэффициента поглощения от толщины островков (e) *Fig. 4.* Spectral dependences of the absorption coefficient of Cr/Si/Cr (a) and Cr/CrSi₂/Cr (b) structures with different island thickness, dependence of the peak height of the absorption coefficient on the island thickness (c)

Стоит отметить схожесть графиков зависимости для структур Cr/Si/Cr и Cr/CrSi₂/Cr. Их отличие заключается лишь в величине и положении пика коэффициента поглощения. На параметры плазмонного резонанса существенно влияют диэлектрические свойства промежуточного слоя [6]. Положение плазмонного резонанса в спектрах поглощения структуры Cr/CrSi₂/Cr смещено в направлении бо́льших длин волн, что означает уменьшение частоты плазмонного резонанса. Это может быть связано с тем, что по своим свойствам дисилицид хрома ближе к проводникам, чем к диэлектрикам, в отличие от кремния, который является полупроводником: ширина запрещенной зоны дисилицида хрома составляет около 0,35 эВ, а кремния – 1,12 эВ [5; 7].

Было проведено моделирование оптических свойств структуры $Cr/SiO_2/Cr$ с радиусом островков 450 нм и толщиной поверхностного слоя 80 нм, в которой в качестве промежуточного слоя взят диэлектрик с широкой запрещенной зоной. Спектр поглощения такой структуры оказался очень похож на спектры структур Cr/Si/Cr и $Cr/CrSi_2/Cr$, приведенные выше (см. рис. 4, *a* и *б*). Однако пик в спектре поглощения структуры $Cr/SiO_2/Cr$ наблюдается на длине волны 4,1 мкм, а его интенсивность превышает 90 %. Определенные с помощью компьютерного моделирования максимумы поглощения имеют следующие значения: 90 % на длине волны 4,1 мкм, 57 % на длине волны 8,4 мкм и 44 % на длине волны 11,1 мкм для структур с промежуточным слоем из SiO_2 , Si и $CrSi_2$ соответственно. Исходя из полученных результатов, можно предположить, что уменьшение концентрации свободных носителей заряда в промежуточном слое сопровождается увеличением максимума коэффициента поглощения и его смещением в сторону меньших длин волн.

Заключение

Путем FDTD-моделирования рассчитаны спектры поглощения структур Cr/Si/Cr и Cr/CrSi₂/Cr. Показано, что для них характерно явление плазмонного резонанса. Определены зависимости интенсивности и положения пика плазмонного поглощения от толщины и радиуса островков. Установлено, что при увеличении толщины островков от 40 до 120 нм максимум коэффициента поглощения изменяется от 48 до 69 % для структуры Cr/Si/Cr и от 36 до 55 % для структуры Cr/CrSi₂/Cr. Показано, что увеличение толщины островков не влияет на положение пика плазмонного поглощения.

Также обнаружено, что уменьшение радиуса островков приводит к смещению пика поглощения. Длина волны, соответствующая плазмонному резонансу, для структуры Cr/Si/Cr изменяется от 10,5 до 5,3 мкм, для структуры Cr/CrSi₂/Cr – от 13,9 до 7,1 мкм. Изменение радиуса островков практически не влияет на интенсивность пика плазмонного поглощения: рост радиуса от 300 до 450 нм вызывает увеличение доли поглощения всего на 1-2 %, а рост от 450 до 530 нм – уменьшение доли поглощения на те же 1-2 % для обеих структур.

Сравнение спектров поглощения структур Cr/Si/Cr и Cr/CrSi₂/Cr в диапазоне 5–20 мкм показало влияние состава промежуточного слоя на интенсивность и положение пика плазмонного поглощения. Максимальная интенсивность пика поглощения структуры с промежуточным слоем $CrSi_2$ принимает меньшие значения, разница составляет в среднем 13–16 %. Положение пика плазмонного поглощения структуры с промежуточным слоем Si смещено в область меньших длин волн (8,4 мкм).

Библиографические ссылки

1. Климов ВВ. Наноплазмоника. Москва: Физматлит; 2009. 480 с.

2. Kaikai Du, Qiang Li, Weichun Zhang, Yuanqing Yang, Min Qiu. Wavelength and thermal distribution selectable microbolometers based on metamaterial absorbers. *IEEE Photonics Journal*. 2015;7(3):6800908. DOI: 10.1109/JPHOT.2015.2406763.

3. Сотников ДВ, Жердев АВ, Дзантиев ББ. Детекция межмолекулярных взаимодействий, основанная на регистрации поверхностного плазмонного резонанса. Успехи биологической химии. 2015;55:391–420.

4. Palik ED, editor. Handbook of optical constants of solids. Volume 3. [S. 1.]: Academic Press; 1998. 999 p.

5. Кривошеева АВ, Шапошников ВЛ, Кривошеев АЕ, Филонов АБ, Борисенко ВЕ. Полупроводниковые свойства CrSi₂ с деформированной решеткой. *Физика и техника полупроводников.* 2003;37(4):402–407.

6. Noguez C. Surface plasmons on metal nanoparticles: the influence of shape and physical environment. *The Journal of Physical Chemistry C.* 2007;111(10):3806–3819. DOI: 10.1021/jp066539m.

7. Шалимова КВ. Физика полупроводников. Санкт-Петербург: Лань; 2010. 390 с.

References

1. Klimov VV. Nanoplazmonika [Nanoplasmonics]. Moscow: Fizmatlit; 2009. 480 p. Russian.

2. Kaikai Du, Qiang Li, Weichun Zhang, Yuanqing Yang, Min Qiu. Wavelength and thermal distribution selectable microbolometers based on metamaterial absorbers. *IEEE Photonics Journal*. 2015;7(3):6800908. DOI: 10.1109/JPHOT.2015.2406763. 3. Sotnikov DV, Zherdev AV, Dzantiev BB. [Detection of intermolecular interactions based on surface plasmon resonance registration]. Uspekhi biologicheskoi khimii. 2015;55:391–420. Russian.

4. Palik ED, editor. Handbook of optical constants of solids. Volume 3. [S. 1.]: Academic Press; 1998. 999 p.

5. Krivosheeva AV, Shaposhnikov VL, Krivosheev AE, Filonov AB, Borisenko VE. Semiconducting properties of a CrSi₂ with the strained lattice. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov*. 2003;37(4):402–407. Russian.

6. Noguez C. Surface plasmons on metal nanoparticles: the influence of shape and physical environment. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2007;111(10):3806–3819. DOI: 10.1021/jp066539m.

7. Shalimova KV. Fizika poluprovodnikov [Physics of semiconductors]. Saint Petersburg: Lan'; 2010. 390 p. Russian.

Статья поступила в редколлегию 31.10.2020. Received by editorial board 31.10.2020.

МЕХАНИЗМЫ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ МЕЖДУ ИОНАМИ ТУЛИЯ В КРИСТАЛЛАХ ВОЛЬФРАМАТОВ И МОЛИБДАТОВ

*H. B. ГУСАКОВА*¹⁾, *М. П. ДЕМЕШ*¹⁾, *А. С. ЯСЮКЕВИЧ*¹⁾, *А. А. ПАВЛЮК*²⁾, *Н. В. КУЛЕШОВ*¹⁾

¹⁾Белорусский национальный технический университет, пр. Независимости, 65, 220013, г. Минск, Беларусь ²⁾Институт неорганической химии им. А. В. Николаева, Сибирское отделение РАН, пр. Академика Лаврентьева, 3, 630090, г. Новосибирск, Россия

Исследованы процессы переноса энергии между ионами тулия в кристаллах Tm: KY(WO₄)₂, Tm: KLu(WO₄)₂ и Tm: NaBi(MoO₄)₂. Спектры поглощения и люминесценции, зарегистрированные при комнатной температуре, использовались для определения микропараметров миграции энергии между возбужденными состояниями ${}^{3}\text{H}_{4}$ и ${}^{3}\text{F}_{4}$ ионов тулия по теории Ферстера – Декстера. В результате анализа кинетик затухания люминесценции ³H₄ → ³F₄ в рамках прыжковой модели получены параметры кросс-релаксации ${}^{3}H_{4} + {}^{3}H_{6} \rightarrow {}^{3}F_{4} + {}^{3}F_{4}$ с учетом миграции энергии возбуждения между ионами тулия. Параметры миграции энергии между ионами тулия в состоянии ³Н₄, определенные по двум методам, хорошо согласуются между собой. Показано, что рассматриваемые материалы характеризуются эффективным процессом кросс-релаксации, который происходит в результате диполь-дипольного взаимодействия и является миграционно-ускоренным при содержании ионов тулия более ~1,3-1,5 ат. %. Полученные значения параметров миграции $C_{\rm ДД}$ превышают значения параметров кросс-релаксации $C_{\rm ДA}$, что позволяет использовать прыжковую модель при описании процесса переноса энергии в данных кристаллах. Эффективный процесс кросс-релаксации обусловливает сравнительно высокие эффективности лазерных систем на основе исследуемых кристаллов при накачке в области 0,8 мкм. Быстрая миграция энергии между ионами тулия в состоянии ³F₄ делает кристаллы вольфраматов и молибдатов привлекательными средами для соактивации ионами Ho³⁺ в целях получения генерации в области 2,1 мкм. Параметры переноса энергии, полученные в настоящей работе, могут быть использованы при математическом моделировании характеристик лазера.

Ключевые слова: тулий; миграция энергии; кросс-релаксация; вольфрамат; молибдат.

Благодарность. Н. В. Гусакова благодарит за поддержку Всемирную федерацию ученых.

Образец цитирования:

Гусакова НВ, Демеш МП, Ясюкевич АС, Павлюк АА, Кулешов НВ. Механизмы переноса энергии между ионами тулия в кристаллах вольфраматов и молибдатов. *Журнал Белорусского государственного университета.* Физика. 2021;1:33–40. https://doi.org/10.33581/2520-2243-2021-1-33-40

Авторы:

Наталья Васильевна Гусакова – младший научный сотрудник научно-исследовательского центра оптических материалов и технологий приборостроительного факультета. Максим Петрович Демеш – кандидат физико-математических наук; старший научный сотрудник научно-исследовательского центра оптических материалов и технологий приборостроительного факультета.

Анатолий Сергеевич Ясюкевич – кандидат физико-математических наук, доцент; ведущий научный сотрудник научно-исследовательского центра оптических материалов и технологий приборостроительного факультета.

Анатолий Алексеевич Павлюк – кандидат технических наук; руководитель группы по выращиванию оксидных кристаллов.

Николай Васильевич Кулешов – доктор физико-математических наук, профессор; заведующий кафедрой лазерной техники и технологии приборостроительного факультета.

For citation:

Gusakova NV, Demesh MP, Yasukevich AS, Pavlyuk AA, Kuleshov NV. Mechanisms of the energy transfer between thulium ions in tungstate and molybdate crystals. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2021;1:33–40. Russian. https://doi.org/10.33581/2520-2243-2021-1-33-40

Authors:

Natali V. Gusakova, junior researcher at the scientific research center for optical materials and technologies, faculty of instrumentation engineering.

gusakovanat@gmail.com

Maxim P. Demesh, PhD (physics and mathematics); senior researcher at the scientific research center for optical materials and technologies, faculty of instrumentation engineering. *maxim.demesh@bntu.by*

Anatol S. Yasukevich, PhD (physics and mathematics), docent; leading researcher at the scientific research center for optical materials and technologies, faculty of instrumentation engineering. anatol@bntu.by

Anatoliy A. Pavlyuk, PhD (engineering); chief of the group of oxide crystals growing.

pavlyuk@niic.nsc.ru

Nikolay V. Kuleshov, doctor of science (physics and mathematics), full professor; head of the department of laser devices and technology, faculty of instrumentation engineering. *nkuleshov@bntu.by*



MECHANISMS OF THE ENERGY TRANSFER BETWEEN THULIUM IONS IN TUNGSTATE AND MOLYBDATE CRYSTALS

N. V. GUSAKOVA^a, M. P. DEMESH^a, A. S. YASUKEVICH^a, A. A. PAVLYUK^b, N. V. KULESHOV^a

^aBelarusian National Technical University, 65 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220013, Belarus ^bNikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 3 Academician Lavrentiev Avenue, Novosibirsk 630090, Russia

Corresponding author: N. V. Gusakova (gusakovanat@gmail.com)

In this work, we investigated mechanisms of the energy transfer in Tm: KY(WO₄)₂, Tm: KLu(WO₄)₂ and Tm: NaBi(MoO₄)₂ crystals. Room-temperature absorption and emission spectra were used to determine microparameters of energy migration among thulium ions in the ³H₄ and ³F₄ excited states in the frames of Förster – Dexter theory. Parameters of cross-relaxation ³H₄ + ³H₆ \rightarrow ³F₄ + ³F₄ and energy migration were obtained via analysis of luminescence decay ³H₄ \rightarrow ³F₄ with a hopping model. The parameters describing excitation migration between thulium ions in ³H₄ state obtained by two methods were in good agreement. It has been shown that the dipole-dipole mechanism of interaction is responsible for the efficient cross-relaxation process in the crystals under study. The results indicate that the energy migration between ³H₄ enhances the cross-relaxation at thulium content more than ~1.3–1.5 at. % in these laser materials. The obtained values of the migration parameters $C_{\rm DD}$ exceed the values of the cross-relaxation process leads to the relatively high efficiencies of the systems based on these crystals under pumping at 0.8 µm. The dominant process of energy migration between thulium ions in ³F₄ excited state makes tungstate and molybdate crystals good candidates for the Ho³⁺ co-activation for laser generation at 2.1 µm. Parameters obtained in this study can be used for mathematical modeling of laser characteristics.

Keywords: thulium; energy migration; cross-relaxation; tungstate; molybdate.

Acknowledgements. N. V. Gusakova acknowledges support from the World Federation of Scientists.

Введение

Интерес к лазерным источникам, излучающим в спектральной области 1,9–2,0 мкм, обусловлен широким кругом их практических применений в медицине, дальнометрии, обработке материалов и системах экологического мониторинга. Генерацию в данном спектральном диапазоне обеспечивают кристаллы, активированные ионами тулия. Наличие интенсивных полос поглощения тулия в области 0,8 мкм, соответствующих переходу ${}^{3}\text{H}_{6} \rightarrow {}^{3}\text{H}_{4}$, позволяет использовать в качестве источников накачки AlGaAs лазерные диоды. Неоспоримым достоинством при этом является то, что схема возбуждения ионов тулия включает процесс кросс-релаксации ${}^{3}\text{H}_{4} + {}^{3}\text{H}_{6} \rightarrow {}^{3}\text{F}_{4} + {}^{3}\text{F}_{4}$, благодаря которому происходит эффективное заселение верхнего лазерного уровня ${}^{3}\text{F}_{4}$. Скорость процесса кросс-релаксации увеличивается с ростом концентрации ионов тулия [1]. В свою очередь, создание высоких концентраций ионов-активаторов приводит к эффективной миграции энергии в результате донор-донорных (ДД) взаимодействий и может обусловливать сокращение времени жизни возбужденных состояний ${}^{3}\text{H}_{4}$ и ${}^{3}\text{F}_{4}$ и за тушения люминесценции на дефектах структуры кристалла [2; 3]. Таким образом, определение параметров переноса энергии между ионами тулия является необходимым этапом при разработке эффективных лазерных сред и создании математической модели лазера, включающей параметры активной среды.

Интерес к кристаллам вольфраматов Tm:KX(WO₄)₂ (X = Lu, Y, Gd, La, Yb) и молибдатов Tm:NaZ(MoO₄)₂ (Z = Bi, La, Gd) обусловлен тем, что по сравнению с другими активными средами они характеризуются высокими значениями сечений поглощения в спектральной области 0,8 мкм и стимулированного испускания в области 1,9 мкм [1; 3; 4]. Кроме того, технология роста данных материалов хорошо отработана и позволяет синтезировать большие кристаллы с высокими концентрациями редкоземельных элементов, востребованные при создании компактных лазерных систем. Спектроскопические свойства кристаллов Tm:KY(WO₄)₂ (далее – Tm:KYW), Tm:KLu(WO₄)₂ (далее – Tm:KLuW) и Tm:NaBi(MoO₄)₂ (далее – Tm:NBM) были изучены ранее и представлены в работах [1; 3; 4]. Исследование эффективности процесса кросс-релаксации на основании анализа кинетик затухания люминесценции в кристалле Tm:KLuW проводилось в работе [1]. Однако при определении параметров не учитывалась миграция энергии между ионами тулия. Данные о параметрах переноса энергии между ионами тулия в кристалле Tm:NBM в литературе обнаружены не были.

Целью настоящей работы является определение доминирующих механизмов и параметров переноса энергии между ионами тулия в кристаллах Tm: KYW, Tm: KLuW и Tm: NBM.

Материалы и методы исследования

Исследуемые кристаллы Tm(3 ат. %): KLuW, Tm(3,9 ат. %): KYW, Tm(3 ат. %): NBM были выращены методом Чохральского в условиях низких градиентов температур (<1 °C/см) в Институте неорганической химии имени А. В. Николаева (г. Новосибирск).

Массовое содержание ионов тулия в изучаемых образцах определялось методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с использованием электронного микроскопа Vega II LMU (*Tescan*, Чехия) с микроанализатором Inca Energy 350 (*Oxford Instruments*, Великобритания). Рассчитанные концентрации ионов тулия в кристаллах Tm(3 at. %): KLuW, Tm(3,9 at. %): KYW и Tm(3 at. %): NBM составили $1,95 \cdot 10^{20}$; $2,50 \cdot 10^{20}$ и $2,10 \cdot 10^{20}$ см⁻³ соответственно.

Спектры поглощения кристаллов, соответствующие переходам ${}^{3}\text{H}_{6} \rightarrow {}^{3}\text{F}_{4}$ (1550–2200 нм) и ${}^{3}\text{H}_{6} \rightarrow {}^{3}\text{H}_{4}$ (760–820 нм), регистрировались в поляризованном свете с помощью двулучевого спектрофотометра Cary 5000 (*Varian*, США), при этом спектральная ширина щели составляла 1,0 и 0,3 нм соответственно.

Регистрация спектров люминесценции в области 1600–2000 нм, соответствующей переходу ${}^{3}F_{4} \rightarrow {}^{3}H_{6}$, осуществлялась методом синхронного детектирования при комнатной температуре в неполяризованном свете. Для возбуждения люминесценции использовался лазерный диод с длиной волны 802 нм. Модулированное излучение люминесценции фокусировалось на входной щели монохроматора МДР-23 (АО «Ленинградское оптико-механическое объединение», Россия). Сигнал регистрировался фотоприемником G5853 (*Hamamatsu Photonics*, Япония) и подавался на вход синхронного усилителя SR830 (*Stanford Research Systems*, США) вместе с опорным сигналом модулятора.

При регистрации кинетик затухания люминесценции в качестве источника возбуждающего излучения использовался параметрический генератор света LT-2214 (LOTIS TII, Беларусь – Япония), накачиваемый третьей гармоникой Nd:YAG лазера LS-2137 (LOTIS TII). Длительность возбуждающего излучения составляла 10 нс. Излучение люминесценции ${}^{3}F_{4} \rightarrow {}^{3}H_{6}$ (1,9 мкм) и ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{3}F_{4}$ (1,5 мкм) фокусировалось на входной щели монохроматора МДР-12 (AO «Ленинградское оптико-механическое объединение») и регистрировалось быстродействующим фотоприемником G5853 (*Hamamatsu Photonics*, Япония), соединенным с осциллографом TDS3052B (*Tektronix*, США). В целях уменьшения влияния перепоглощения излучения при исследовании кинетики затухания люминесценции ${}^{3}F_{4} \rightarrow {}^{3}H_{6}$ в области 1,9 мкм измерения проводились для суспензий микропорошков кристаллов в жидкости с близким показателем преломления (n = 1,45).

Результаты и их обсуждение

Параметры миграции энергии между ионами тулия. Схема четырех нижних уровней иона тулия с указанием механизмов переноса энергии изображена на рис. 1.



Fig. 1. Energy levels of Tm^{3+} ion

Параметры миграции энергии возбуждения между ионами тулия, находящимися в состояниях ${}^{3}F_{4}$ и ${}^{3}H_{4}$, могут быть определены на основании теории Ферстера – Декстера [5], согласно которой вероятность донор-донорного (ДД) переноса энергии ($W_{дД}$) в случае диполь-дипольного взаимодействия определяется следующим образом:

$$W_{\rm ДД} = \frac{C_{\rm ДД}}{R^6},$$

где $C_{\rm ДД}$ – микропараметр переноса энергии; R – среднее расстояние между взаимодействующими ионами.

Микропараметр переноса энергии С_{ЛЛ} может быть найден как

$$C_{\rm ДД} = \frac{R_{\rm ДД}^6}{\tau},$$

где τ – время жизни донора (Д) в отсутствие акцептора (А); $R_{дд}$ – критическое расстояние взаимодей-ствия, которое может быть найдено из спектров сечений поглощения Д ($\sigma_{\text{погл}}^{\text{Д}}$) и стимулированного ис-пускания Д ($\sigma_{\text{исп}}^{\text{Д}}$):

$$R_{\mathcal{J}\mathcal{J}}^{6} = \frac{3c\tau_{_{\mathbf{H}\mathcal{J}\mathcal{I}}}}{8\pi^{4}n^{2}} \left(\frac{g_{_{\mathbf{H}}}^{\mathcal{I}}}{g_{_{\mathbf{B}}}^{\mathcal{I}}}\right) \int \sigma_{_{\mathbf{H}\mathbf{O}\mathbf{I}}}^{\mathcal{I}} \sigma_{_{\mathbf{H}\mathbf{O}\mathbf{I}}}^{\mathcal{I}} d\lambda,$$

ванного испускания кристаллов Tm: KYW, Tm: KLuW и Tm: NBM, представленные на рис. 2. Расчет сечений стимулированного испускания переходов ${}^{3}F_{4} \rightarrow {}^{3}H_{6}$ и ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{3}H_{6}$ (см. рис. 2) осуществлялся по формуле Фюхтбауэра – Ладенбурга (Φ – Л) [6] и методу соответствия [7] на основании зарегистриро-ванных в неполяризованном свете спектров люминесценции ${}^{3}F_{4} \rightarrow {}^{3}H_{6}$ и усредненных по поляризациям спектров поглощения ${}^{3}H_{6} \rightarrow {}^{3}H_{4}$. При расчете по методу соответствия использовались данные о структуре уровней иона тулия в кристаллах вольфраматов и молибдатов, представленные в работах [1; 3; 8].

Полученные значения параметров миграции энергии между возбужденными состояниями ³H₄ и ³F₄ иона тулия и литературные данные для других кристаллов приведены в табл. 1. При расчете время жизни Д (τ) в возбужденных состояниях ${}^{3}\dot{H_{4}}$ и ${}^{3}F_{4}$ было принято равным времени жизни для кристаллов с низким содержанием ионов тулия (см. табл. 1).

Таблица 1

Параметры миграции энергии в кристаллах, активированных ионами тулия

Table 1

Кристалл	³ H ₄				${}^{3}F_{4}$	14	
	τ, мкс	$R_{\rm ДД}$, нм	$C_{\rm ДД},10^{-38}{ m cm}^6/{ m c}$	τ, мс	$R_{\rm ДД}$, нм	$C_{\rm ДД}$, 10^{-38} см 6 /с	источник
Tm:NBM	170*	1,45	5,3	1,03*	2,01	5,4	Данная работа
Tm:KLuW	230**	1,32	2,6	1,23***	1,92	4,3	Данная работа
Tm:KYW	190	1,36	3,4	1,50	2,10	6,3	Данная работа
Tm:YAG	-	1,03	—	—	1,60	_	[9]
Tm:YAG	_	_	_	_	2,50	1,7	[10]
Tm:YLF	—	1,196	0,146	—	1,98	0,427	[11]

Energy migration parameters for Tm-doped crystals

Примечание. Здесь и далее полужирным шрифтом выделены значения, полученные в настоящей работе. Звездочками обозначены литературные данные: * - [3]; ** - [1]; *** - [2].

Из представленных в табл. 1 данных видно, что кристаллы Tm: KLuW, Tm: KYW и Tm: NBM характеризуются большей эффективностью миграции энергии между ионами тулия, находящимися в возбужденном состоянии ³H₄, по сравнению с кристаллами гранатов и фторидов. Миграция энергии между ионами тулия в состоянии ³H₄ увеличивает скорость процесса кросс-релаксации, поскольку способствует доставке возбуждения к A и, таким образом, обеспечивает быстрое опустошение уровня ³H₄ и эффек-тивное заселение верхнего лазерного уровня ³F₄. По этой причине механизмы миграции энергии возбуждения необходимо учитывать при анализе эффективности процесса кросс-релаксации при содержании ионов Tm³⁺ в кристалле Tm: NBM свыше 1,3 ат. %, а в кристаллах Tm: KYW и Tm: KLuW – более 1,4 и 1,5 ат. % соответственно.

Параметры кросс-релаксации. Измеренные кинетики затухания люминесценции ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{3}F_{4}$ кристаллов Tm(3 ат. %): KLuW, Tm(3,9 ат. %): KYW и Tm(3 ат. %): NBM носили неэкспоненциальный характер, что обусловлено процессом кросс-релаксации. В кристаллах вольфраматов и молибдатов процесс кроссрелаксации является нерезонансным, что следует из структур уровней, представленных в работах [1–3], и происходит с участием фононов. Поэтому ожидается, что эффективность донор-акцепторного (ДА) взаимодействия в данных материалах будет ниже, чем резонансный ДД-перенос энергии. Параметры кросс-релаксации энергии определялись на основании кинетик затухания люминесценции ${}^{3}\text{H}_{4} \rightarrow {}^{3}\text{F}_{4}$ с использованием прыжковой модели Бурштейна [12].


Puc. 2. Спектры сечений поглощения и стимулированного испускания кристаллов Tm:NBM (a, δ), Tm:KYW (e, c) и Tm:KLuW (d, e) в неполяризованном свете *Fig.* 2. Unpolarized absorption and stimulated emission cross-sections spectra of Tm:NBM (a, b), Tm:KYW (c, d) and Tm:KLuW (e, f) crystals

Модель Бурштейна учитывает миграцию энергии между ионами тулия, находящимися в возбужденном состоянии ${}^{3}\text{H}_{4}$, и может быть применена в случае сильного ДД-взаимодействия, когда $C_{\text{ДД}} \gg C_{\text{ДА}}$. Уравнение, описывающее распад возбуждения с учетом миграции энергии между донорами ($W_{\Pi\Pi}$), имеет следующий вид [10]:

$$I(t) = I_0 \exp\left[-\frac{t}{\tau} - \Gamma\left(1 - \frac{3}{S}\right)g\left(\frac{t}{\tau_0}\right)^{3/S} - W_{\text{ДД}}\right],\tag{1}$$

где $\Gamma\left(1-\frac{3}{S}\right)$ – гамма-функция Эйлера для диполь-дипольного (*S* = 6), диполь-квадрупольного (*S* = 8)

и квадруполь-квадрупольного (*S* = 10) механизмов взаимодействия.

В случае когда $W_{\Pi\Pi} = 0$, уравнение (1) преобразуется в уравнение Инокути – Хираяма [13] и описывает процесс прямого ДА-переноса энергии, без учета миграции. Параметр g определяется как

$$g = \frac{N_{\rm Tm}}{C_0},$$

где C_0 – критическая концентрация ионов тулия. Используя значение критической концентрации ионов тулия C_0 , можно рассчитать критическое расстояние взаимодействия

$$R_{\rm ДA} = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi C_0}}$$

Параметр *W*_{ДД} для диполь-дипольного взаимодействия определяется следующим образом [9]:

$$W_{\rm ДД} = \pi \left(\frac{2\pi}{3}\right)^{5/2} N_{\rm A} N_{\rm L} \left(C_{\rm ДA}\right)^{1/2} \left(C_{\rm ДД}\right)^{1/2},$$

где N_A и $N_{\rm A}$ – концентрации A и Д, принятые равными концентрации ионов тулия в кристалле. Наилучшая аппроксимация кинетик затухания люминесценции ${}^{3}{
m H}_{4} \rightarrow {}^{3}{
m F}_{4}$ исследуемых кристаллов была получена при S = 6, что соответствует диполь-дипольному взаимодействию. Аналогичный характер взаимодействия между ионами тулия в кристалле Tm: KLuW отмечался также в работе [1]. Результаты аппроксимации кинетик затухания люминесценции уравнением (1) представлены на рис. 3. Для сравнения приведена зависимость, полученная при описании уравнением Инокути – Хираяма без учета миграции энергии. Видно, что модель Инокути – Хираяма хорошо описывает только начальный этап кинетики затухания люминесценции, соответствующий области статически неупорядоченного распада.

Значения микропараметров переноса $C_{\text{ДА}}$ и критического расстояния взаимодействия $R_{\text{ДА}}$, полученные для исследуемых материалов, и литературные данные для других кристаллов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Параметры кросс-релаксации энергии в тулийсодержащих кристаллах

Table 2

Cross-relaxation energy transfer parameters for Tm-doped crystals

Кристалл	<i>R</i> _{ДА} , нм	<i>C</i> _{ДА} (³ H ₄), 10 ⁻³⁸ см ⁶ /с	Источник
Tm:NBM	1,28	2,6	Данная работа
Tm:KYW	0,98	0,5	Данная работа
Tm:KLuW	1,07	0,8	Данная работа
Tm:YAG	11,4	0,27	[10]
Tm:YLF	0,603	0,002 4	[11]

В результате аппроксимации уравнением (1) были получены значения критического расстояния ДД-взаимодействия ($R_{\Pi\Pi}$) для кристаллов Tm: KYW, Tm: KLuW и Tm: NBM, которые составили 1,04; 1,08 и 1,30 нм соответственно. Небольшое отличие значений R_{ДД}, определенных из кинетик затухания люминесценции, от найденных по теории Ферстера – Декстера (см. табл. 1) может быть обусловлено обратным переносом энергии. Стоит отметить, что значение критического расстояния ДА-взаимодействия (R_{ПА}) для кристалла Tm (3 ат. %): KLuW с учетом миграции энергии между ионами тулия, полученное в данной работе (см. табл. 2), хорошо согласуется со значением, определенным в работе [1] для кристалла



Рис. 3. Кинетики затухания люминесценции ${}^{3}\text{H}_{4} \rightarrow {}^{3}\text{F}_{4}$ кристаллов Tm (3,9 ат. %): KYW (*a*), Tm (3 ат. %): NBM (*b*), зарегистрированные при возбуждении в области 800 нм, и результаты математического моделирования

Fig. 3. Luminescence decay kinetics ${}^{3}\text{H}_{4} \rightarrow {}^{3}\text{F}_{4}$ for the Tm (3.9 at. %): KYW (*a*), Tm (3 at. %): KLuW (*b*), Tm (3 at. %): NBM (*c*) crystals under 800 nm pumping and fitting curves

с содержанием ионов тулия 1 ат. % ($R_{\text{ДA}} \sim 1,05$ нм), однако меньше значения, приведенного в работе [1] для концентрации тулия 3 ат. % ($R_{\text{ДA}} \sim 1,2$ нм). Это объясняется тем, что при содержании тулия более 1,4 ат. % влияние миграции энергии на скорость опустошения уровня ${}^{3}\text{H}_{4}$ становится существенным и уменьшается доля возбуждений, гибнущих на статически неупорядоченной стадии, а число возбуждений, гибнущих с постоянной скоростью, увеличивается. Затухание люминесценции в таком случае является многостадийным процессом, и описание всей кинетики затухания люминесценции уравнением Инокути – Хираяма дает завышенные значения $R_{\text{ДA}}$. В свою очередь, применение прыжковой модели позволяет адекватно определить параметры $R_{\text{ДA}}$ и $R_{\text{ДД}}$ в кристаллах вольфраматов и молибдатов при значениях концентраций ионов тулия больше критических.

Заключение

В настоящей работе с использованием теории Ферстера – Декстера впервые определены параметры миграции энергии между возбужденными состояниями ${}^{3}F_{4}$ и ${}^{3}H_{4}$ ионов тулия в кристаллах Tm: KYW, Tm: KLuW и Tm: NBM. На основании анализа кинетик затухания люминесценции перехода ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{3}F_{4}$ установлено, что данные материалы характеризуются эффективным процессом кросс-релаксации, который происходит в результате диполь-дипольного взаимодействия и является миграционно-ускоренным при содержании ионов тулия более ~1,3–1,5 ат. %. Полученные значения параметров миграции $C_{ДД}$ превышают значения параметров кросс-релаксации $C_{ДA}$, что позволяет использовать прыжковую модель Бурштейна при описании процесса переноса энергии в рассмотренных кристаллах. Наличие эффективного процесса кросс-релаксации обусловливает высокую эффективность лазерных систем, излучающих в области 1,9 мкм, на основе кристаллов вольфраматов и молибдатов, активированных ионами тулия. В то же время эффективная миграция энергии между ионами тулия, находящимися в возбужденном состоянии ${}^{3}F_{4}$, по сравнению с кристаллами фторидов и гранатов делает кристаллы вольфраматов и молибдатов привлекательными для соактивации ионами Ho³⁺ в целях получения генерации в области 2,1 мкм.

Библиографические ссылки/References

1. Pujol MC, Mateos X, Aznar A, Solans X, Suriñach S, Massons J, et al. Structural redetermination, thermal expansion and refractive indices of KLu(WO₄)₂. *Journal of Applied Crystallography*. 2006;39(2):230–236. DOI: 10.1107/S0021889806004328.

2. Gibbs WEK, Booth DJ, Bogdanov VK. Population dynamics of the ${}^{3}F_{4}$ and ${}^{3}H_{4}$ levels in highly-doped Tm³⁺: ZB(L)AN glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2007;353(1):1–5. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2006.09.037.

3. Gusakova NV, Mudryi AV, Demesh MP, Yasukevich AS, Pavlyuk AA, Kornienko AA, et al. Growth and spectroscopic properties of Tm^{3+} : NaBi(MoO₄)₂ single crystal. *Optical Materials*. 2018;80:169–176. DOI: 10.1016/j.optmat.2018.04.045.

4. Troshin AE, Kisel VE, Yasukevich AS, Kuleshov NV, Pavlyuk AA, Dunina EB, et al. Spectroscopy and laser properties of Tm³⁺: KY(WO₄)₂ crystal. *Applied Physics B*. 2007;86:287–292. DOI: 10.1007/s00340-006-2448-y.

5. Dexter DL. A theory of sensitized luminescence in solids. *The Journal of Chemical Physics*. 1953;21(5):836-850. DOI: 10.1063/1.1699044.

6. Payne SA, Chase LL, Smith LK, Kway WL, Krupke WF. Infrared cross-section measurements for crystals doped with Er³⁺, Tm³⁺, and Ho³⁺. *IEEE Journal of Quantum Electronics*. 1992;28(11):2619–2630. DOI: 10.1109/3.161321.

7. McCumber DE. Einstein relations connecting broadband emission and absorption spectra. *Physical Review*. 1964;136(4A): A954–A957. DOI: 10.1103/PhysRev.136.A954.

8. Merkle LD, Gruber JB, Seltzer MD, Stevens SB, Allik TH. Spectroscopic analysis of Tm³⁺: NaLa(MoO₄)₂. Journal of Applied Physics. 1992;72(9):4269–4274. DOI: 10.1063/1.352215.

9. French VA, Petrin RR, Powel RC, Kokta M. Energy-transfer processes in Y₃A1₅O₁₂: Tm, Ho. *Physical Review B*. 1992;46(13): 8018–8026. DOI: 10.1103/physrevb.46.8018.

10. Armagan G, Buoncristiani AM, Di Bartolo B. Excited state dynamics of thulium ions in yttrium aluminum garnets. *Optical Materials*. 1992;1(1):11–20. DOI: 10.1016/0925-3467(92)90012-C.

11. Braud A, Girard S, Doualan JL, Moncorge R. Spectroscopy and fluorescence dynamics of (Tm^{3+}, Tb^{3+}) and (Tm^{3+}, Eu^{3+}) doped LiYF₄ single crystals for 1.5 µm laser operation. *IEEE Journal of Quantum Electronics*. 1998;34(11):2246–2255. DOI: 10.1109/3.726622.

12. Burshtein AI. Hopping mechanism of energy transfer. *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics*. 1972;35(5): 882–885.

13. Inokuti M, Hirayama F. Influence of energy transfer by the exchange mechanism on donor luminescence. *The Journal of Chemical Physics*. 1965;43(6):1978–1989. DOI: 10.1063/1.1697063.

Статья поступила в редколлегию 26.12.2020. Received by editorial board 26.12.2020.

Теоретическая физика

THEORETICAL PHYSICS

УДК 533.723:577.352.4(086.48)

СВОЙСТВА СИММЕТРИИ БРОУНОВСКОГО МОТОРА С ПИЛООБРАЗНЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ, ВОЗМУЩАЕМЫМ ГАРМОНИЧЕСКИМИ ФЛУКТУАЦИЯМИ

И. В. ШАПОЧКИНА¹⁾, А. Д. САВИНА¹⁾, В. М. РОЗЕНБАУМ²⁾, Т. Е. КОРОЧКОВА²⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь ²⁾Институт химии поверхности им. А. А. Чуйко НАН Украины, ул. Генерала Наумова, 17, 03164, г. Киев, Украина

Представлено исследование общих симметрийных свойств модели броуновских моторов (рэтчетов). Оно базируется на построении последовательностей симметрийных преобразований, отражающих явные и скрытые симметрии средней скорости рэтчета как функционала пространственно-периодической потенциальной энергии наночастицы, а также на учете типов симметрий периодических функций, являющихся компонентами потенциальной энергии аддитивно-мультипликативной формы. Исследуется рэтчет с пилообразным стационарным

Образец цитирования:

Шапочкина ИВ, Савина АД, Розенбаум ВМ, Корочкова ТЕ. Свойства симметрии броуновского мотора с пилообразным потенциалом, возмущаемым гармоническими флуктуациями. Журнал Белорусского государственного университета. Физика. 2021;1:41–49. https://doi.org/10.33581/2520-2243-2021-1-41-49

Авторы:

Ирина Викторовна Шапочкина – кандидат физико-математических наук, доцент; доцент кафедры компьютерного моделирования физического факультета.

Анастасия Дмитриевна Савина – студентка физического факультета. Научный руководитель – И. В. Шапочкина. Виктор Михайлович Розенбаум – доктор физико-математических наук, профессор; заведующий отделом теоретической и экспериментальной физики наносистем.

Таисия Евгеньевна Корочкова – кандидат физико-математических наук; старший научный сотрудник отдела теоретической и экспериментальной физики наносистем.

For citation:

Shapochkina IV, Savina ND, Rozenbaum VM, Korochkova TYe. Symmetry properties of a Brownian motor with a sawtooth potential perturbed by harmonic fluctuations. *Journal of the Belarusian State University*. *Physics*. 2021;1:41–49. Russian. https://doi.org/10.33581/2520-2243-2021-1-41-49

Authors:

Irina V. Shapochkina, PhD (physics and mathematics), docent; associate professor at the department of computer modeling, faculty of physics.

shapoch@mail.ru

https://orcid.org/0000-0002-6962-7931

Nastassia D. Savina, student at the faculty of physics.

sadfiz@mail.ru

Viktor M. Rozenbaum, doctor of science (physics and mathematics), full professor; head of the department of theoretical and experimental physics of nanosystems.

vik-roz@mail.ru

https://orcid.org/0000-0003-2889-3915

Taisiya Ye. Korochkova, PhD (physics and mathematics); senior researcher at the department of theoretical and experimental physics of nanosystems.

taiscrust@yahoo.com

https://orcid.org/0000-0002-5110-0998



потенциальным профилем, дихотомно возмущаемым пространственно-гармоническим сигналом. Делается заключение относительно возможности возникновения и направления рэтчет-эффекта в зависимости от значений параметра асимметрии пилообразного профиля, фазовых сдвигов управляющей компоненты и частот временных флуктуаций. При этом выводы основаны только лишь на преобразованиях симметрий, что демонстрирует предсказательную ценность изложенного подхода. Результаты симметрийных рассмотрений подтверждены численным моделированием функционирования рэтчета с дихотомными стохастическими пространственно-периодическими флуктуациями профиля потенциальной энергии наночастицы.

Ключевые слова: диффузионный транспорт; диффузионная динамика; рэтчет-системы; броуновские моторы; симметрия; пилообразный потенциал; гармонические флуктуации.

Благодарность. Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № Ф20Р-032).

SYMMETRY PROPERTIES OF A BROWNIAN MOTOR WITH A SAWTOOTH POTENTIAL PERTURBED BY HARMONIC FLUCTUATIONS

I. V. SHAPOCHKINA^a, N. D. SAVINA^a, V. M. ROZENBAUM^b, T. Ye. KOROCHKOVA^b

^aBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus ^bChuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, 17 Generala Naumova Street, Kyiv 03164, Ukraine

Corresponding author: I. V. Shapochkina (shapoch@mail.ru)

We present a study of general symmetry properties of a Brownian motor (ratchet) model. The study is based both on constructing chains of symmetry transformations reflecting explicit and hidden symmetries of the average ratchet velocity as a functional of the spatially periodic potential energy of a nanoparticle and on taking into account the symmetry types of periodic functions that are components of the potential energy of an additive-multiplicative form. A ratchet with a saw-tooth stationary potential profile, dichotomously perturbed by a spatially harmonic signal, is investigated. Conclusions are made on both the possibility of occurrence of the ratchet effect and its direction for given values of the asymmetry parameter of the sawtooth profile, phase shifts of the control component and frequencies of temporal fluctuations. These conclusions have been obtained only on the basis of symmetry transformations; that demonstrates the predictive value of the approach presented. The results of the symmetry analysis are confirmed by numerical simulation of the functioning of a ratchet with dichotomous stochastic spatially periodic fluctuations of the nanoparticle potential energy.

Keywords: diffusion transport; diffusional dynamics; ratchet systems; Brownian motors; symmetry; sawtooth potential; harmonic fluctuations.

Acknowledgements. This work was supported by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (project No. F20R-032).

Введение

На современном этапе термин «броуновский мотор (рэтчет)», безусловно, хорошо известен в теории и экспериментальных исследованиях управляемого транспорта наночастиц. Впервые он был предложен, чтобы проиллюстрировать невозможность спонтанного возникновения направленного движения из равновесных флуктуаций. Однако позже (во второй половине XX в.) данный термин был фактически адаптирован или, скорее, введен заново, но уже при обсуждении возможности и объяснении механизма возникновения направленного движения как результата выпрямления несмещенных неравновесных флуктуаций в природных и искусственных наносистемах [1; 2] при нарушении пространственной и (или) временной симметрии [3–7]. В настоящее время контролируемый рэтчет-эффект уверенно пополняет ряды новых перспективных методов управления нанотранспортом, которые либо уже успешно конкурируют [8–11], либо будут сочетаться с традиционными методами управления и контроля [12–15].

Возможность получения ненулевой скорости рэтчета тесно связана с симметрийными свойствами пространственно-временных зависимостей процессов, управляющих рэтчет-системой, а также с геометрией наночастицы и подложки. Взаимовлияние или конкуренция этих свойств порождает симметрийные свойства потенциального профиля моторной частицы, которые фактически определяют (не)воз-

можность эффекта. В работах [3; 4] были заложены основы построения теории симметрии рэтчет-систем, дальнейшее развитие и ряд значимых результатов которой можно найти, например, в статьях [5–7]. Нарушение пространственной симметрии – одно из необходимых условий возникновения рэтчет-эффекта. В простых случаях оно является следствием геометрии системы, в других – результатом тонкого и неочевидного взаимовлияния так называемых скрытых симметрий [6; 7]. Перефразируя П. Реймана [3], отсутствие направленного движения наночастиц при нарушении пространственной симметрии еще более удивительно, чем сам рэтчет-эффект. Поэтому симметрийные результаты в рэтчет-моделях всегда становятся объектами особого внимания исследователей.

В теории броуновских рэтчетов пилообразный потенциал – наиболее удобная модель, в том числе и для учета и описания пространственной асимметрии системы, приводящей к рэтчет-эффекту. Это связано с простотой функционального задания наряду с удобством регулирования асимметрии потенциала переопределением ширин его звеньев l и L – l (L – период профиля) [14]. Предельные случаи данной модели позволяют изучать тонкие эффекты, например сингулярные свойства характеристик рэтчет-систем, возникающие при скачках потенциального профиля, и конкуренцию характерных времен рэтчет-систем [16; 17]. Более того, пилообразный потенциальный профиль может быть легко реализован экспериментально, скажем, созданием липидных бислоев кусочно-линейной формы [11] (см. также работы [10; 18]). В качестве простой реализации флуктуаций пилообразного (и не только) потенциала можно использовать пространственно-гармонический сигнал. Последний тоже легко реализуется, а его фазовый сдвиг относительно звеньев пилообразного потенциала позволяет регулировать асимметрию рэтчет-системы в целом [19]. В свою очередь, временная зависимость флуктуаций может задаваться, например, симметричным дихотомным процессом или синусоидальной функцией, обладающими универсальным типом симметрии [7]. В настоящей статье на основе полученных ранее результатов [7] исследуются свойства симметрии рэтчетов подобного типа. Отметим, что такого рода построения интересны и важны своим предсказательным потенциалом: они позволяют делать общие выводы и прогнозировать поведение как отдельных рэтчетов, так и целых классов до непосредственного (ресурсозатратного) числового моделирования, опираясь только лишь на функциональное задание формы потенциального профиля и законов его изменения в пространстве и времени.

Преобразования симметрии

Выполним симметрийный анализ свойств броуновского рэтчета с флуктуирующим пилообразным потенциалом $u_l(x)$, пространственная (а)симметрия которого определяется параметром l, а пространственная зависимость флуктуаций профиля $u_l(x)$ – первой гармоникой $w_{\lambda_0}(x)$, характеризуемой фазовым сдвигом λ_0 (геометрия системы приведена на рис. 1). Пространственно-временная зависимость потенциальной энергии рэтчет-частицы, таким образом, определяется формой, являющейся частным (пожалуй, основным) случаем обобщенной аддитивно-мультипликативной формы $U(x, t) = \sum_{r=1}^{N} f^{(r)}(x) \sigma^{(r)}(t)$ [7] (описы-

вающей при $N \rightarrow \infty$ в том числе и рэтчеты с блуждающим потенциалом):

$$U_{l;\lambda_0}(x,t) = u_l(x) + \sigma(t) w_{\lambda_0}(x).$$
⁽¹⁾

Здесь функции $u_l(x)$ и $w_{\lambda_0}(x)$ на периоде их изменения *L* могут быть представлены (при определенном выборе начала координат) в виде

$$u_{l}(x) = u_{0} \begin{cases} \frac{x}{l}, \ 0 < x < l, \\ \frac{L-x}{L-l}, \ l < x < L, \end{cases}$$
(2)

$$w_{\lambda_0}(x) = w_0 \cos\left(2\pi \left(\frac{x}{L} - \lambda_0\right)\right).$$
(3)

Согласно терминологии, принятой в работе [7], произвольная периодическая функция f(x) = f(x + L) относится к классу симметричных, антисимметричных и сдвигово-симметричных функций при выполнении равенств

$$f_s(x+x_s) = f_s(-x+x_s), \ f_a(x+x_a) = -f_a(-x+x_a), \ f_{sh}\left(x+\frac{L}{2}\right) = -f_{sh}(x)$$
(4)

соответственно (x_s и x_a задают положение оси симметрии и центра симметрии), а так называемая универсальная симметрия реализуется при одновременном выполнении всех условий (4). Отметим, что для компонент потенциальной энергии свойства (4) допускают сдвиги по оси ординат, поскольку потенциальная энергия определяется с точностью до произвольной постоянной. Легко видеть, что при заданном выборе начала координат для функции (2) справедливо равенство $u_l\left(x + \frac{l}{2}\right) = u_0 - u_l\left(-x + \frac{l}{2}\right)$, означающее, что $u_l(x)$ принадлежит к классу антисимметричных функций с центром симметрии в точке $x_a = \frac{l}{2}$. В свою очередь, функция $w_{\lambda_0}(x)$ вида (3) обладает универсальной симметрией, поскольку знак зависимости $w_{\lambda_0}(x)$ обращается при сдвиге на полпериода, а положение ее оси и центра симметрии определяется равенствами $x_s = \lambda_0 L$ и $x_a = \left(\lambda_0 + \frac{1}{4}\right)L$ соответственно. Будем считать, что временная зависимость $\sigma(t)$ также характеризуется универсальным типом симметрии, который соответствует симметричному дихотомному процессу (стохастическому либо детерминистическому периодическому) с равными средними длительностями обоих состояний [7]. Универсальная симметрия $\sigma(t)$ позволит нам в дальнейшем использовать ее различные проявления как частные случаи анализируемой модели.

Среднюю скорость рэтчета (обозначаемую далее символом v) с флуктуирующей периодической потенциальной энергией (*flashing ratchet*) можно рассматривать как функционал приложенной силы $F_{l;\lambda_0}(x,t) = \frac{-\partial U_{l;\lambda_0}(x,t)}{\partial x}$, для которого в работах [5–7] были выведены свойства симметрии. Эти свой-

ства могут быть легко переформулированы в терминах функционала потенциальной энергии [20]:

$$v\{U(x,t)\}_{(\text{vect})} = -v\{U(-x,t)\}, v\{U(x+x_0,t+t_0)\} = v\{U(x,t)\},$$
(5)

$$v\{U(x,t)\}_{(C-R)} = v\{-U(-x,-t)\},$$
(6)

что более удобно в ряде рассмотрений, в частности при анализе симметрийных свойств энергетических характеристик рэтчет-систем. Соотношения (5) отвечают векторной и сдвиговой симметриям, носящим общий характер (т. е. демонстрируемым как инерционными, так и безынерционными системами), тогда как равенство (6), справедливое только в режиме сверхзатухания (*overdamped regime*), соответствует скрытой симметрии Куберо – Рензони [5], отражающей структуру самих решений уравнений динамики рэтчет-систем. Символы в скобках под знаками равенств обозначают характер симметрии: (vect) – векторная, (shift) – сдвиговая, (C - R) – симметрия Куберо – Рензони. Они введены для большей наглядности построения доказательств симметрийных свойств ниже.

Если выбрать начало координат так, как показано на рис. 1, то замена $x \to -x$ приводит к следующим очевидным тождествам:

$$u_{l}(-x) = u_{L-l}(x), \ w_{\lambda_{0}}(-x) = w_{1-\lambda_{0}}(x), \ U_{l;\lambda_{0}}(-x,t) = U_{L-l;1-\lambda_{0}}(x,t).$$
(7)

Использование (7) позволяет доказать несколько важных свойств симметрии рассматриваемой модели рэтчета.

Прежде всего, построим цепочку преобразований, доказывающую выполнение ожидаемого свойства: замена $l \rightarrow L - l$, $\lambda_0 \rightarrow 1 - \lambda_0$ приводит к обращению направления движения рэтчета. Она выглядит следующим образом:

$$v\left\{U_{l;\,\lambda_{0}}(x,\,t)\right\} = -v\left\{U_{l;\,\lambda_{0}}(-x,\,t)\right\} = -v\left\{U_{L-l;\,1-\lambda_{0}}(x,\,t)\right\}.$$
(8)

Второе доказываемое свойство использует тождество $w_{\lambda_0 - 1/2}(x) = -w_{\lambda_0}(x)$, вытекающее из явного вида функции $w_{\lambda_0}(x)$, задаваемого формулой (3), согласно которому $w_{\lambda_0}\left(x + \frac{L}{2}\right) = w_{\lambda_0 - 1/2}(x)$, а также из того, что $w_{\lambda_0}(x)$ относится к сдвигово-симметричным функциям [7]. Тогда справедлива цепочка равенств

$$v\{U_{l;\lambda_{0}-1/2}(x,t)\} = v\{u_{l}(x) - \sigma(t)w_{\lambda_{0}}(x)\} = v\{u_{l}(x) - \sigma\left(t + \frac{\tau}{2}\right)w_{\lambda_{0}}(x)\} = v\{u_{l}(x) + \sigma(t)w_{\lambda_{0}}(x)\} = v\{U_{l;\lambda_{0}}(x,t)\},$$
(9)

в которой использована сдвиговая симметрия функции $\sigma(t)$ с периодом τ ($\sigma\left(t+\frac{\tau}{2}\right)=-\sigma(t)$). Объединяя равенства (8) и (9), имеем $v\left\{U_{l;\lambda_0-1/2}(x,t)\right\}=-v\left\{U_{L-l;1-\lambda_0}(x,t)\right\}$, а при учете замены $\lambda_0 \to \lambda_0 + \frac{1}{2}$ окончательно получаем $v\left\{U_{L,\lambda_0}(x,t)\right\}=-v\left\{U_{L-l;\lambda_0}(x,t)\right\}.$ (10)

$$v \{ U_{l; \lambda_{0}}(x, t) \} = -v \{ U_{L-l; 1/2-\lambda_{0}}(x, t) \}.$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

$$(10)$$

Рис. 1. Геометрия стационарной $(u_l(x))$ и флуктуирующей $(w_{\lambda_0}(x))$ компонент потенциальной энергии наночастицы аддитивно-мультипликативной формы (1), демонстрирующая свойства $u_l(-x) = u_{L-l}(x)$, $w_{\lambda_0}(-x) = w_{1-\lambda_0}(x)$,

 $1 - \frac{l}{L}$

$$w_{\lambda_0 - 1/2}(x) = -w_{\lambda_0}(x)$$
 и $w_{\lambda_0}\left(x + \frac{L}{2}\right) = w_{\lambda_0 - 1/2}(x)$

Fig. 1. Geometries of the stationary component $(u_l(x))$ and fluctuating component $(w_{\lambda_0}(x))$ of the nanoparticle potential energy of the additive-multiplicative form (1), which demonstrate the properties $u_l(-x) = u_{L-l}(x)$, $w_{\lambda_0}(-x) = w_{1-\lambda_0}(x)$, $w_{\lambda_0-1/2}(x) = -w_{\lambda_0}(x)$ and $w_{\lambda_0}\left(x + \frac{L}{2}\right) = w_{\lambda_0-1/2}(x)$

Из свойства (10), в частности, следует, что в качестве области определения параметра λ_0 достаточно использовать область $\left(0, \frac{1}{2}\right)$.

Дополнительное свойство симметрии возникает у предельно асимметричного пилообразного потенциала, для которого имеет место тождество $u_L(-x) = u_0 - u_L(x)$ (см. рис. 1). Из явного вида функции $w_{\lambda_0}(x)$, задаваемой формулой (3), следует равенство $w_{\lambda_0}(-x) = -w_{1/2-\lambda_0}(x)$ (полезно сравнить его с приведенным выше $w_{\lambda_0-1/2}(x) = -w_{\lambda_0}(x)$). Использование этих двух равенств, а также симметричности $(\sigma_s(t+t_s) = \sigma_s(-t+t_s))$ универсально симметричной функции $\sigma(t)$ дает

$$v\left\{U_{L;\,1/2-\lambda_{0}}(x,\,t)\right\} = v\left\{u_{L}(x) - \sigma(t)w_{\lambda_{0}}(-x)\right\}_{(C-R)} = v\left\{-u_{L}(-x) + \sigma(-t)w_{\lambda_{0}}(x)\right\}_{(shift)} = \underset{(shift)}{=} v\left\{-u_{L}(-x) + \sigma(-t+t_{s})w_{\lambda_{0}}(x)\right\} = v\left\{-u_{L}(-x) + \sigma(t+t_{s})w_{\lambda_{0}}(x)\right\}_{(shift)} = \underset{(shift)}{=} v\left\{-u_{L}(-x) + \sigma(t)w_{\lambda_{0}}(x)\right\} = v\left\{u_{L}(x) + \sigma(t)w_{\lambda_{0}}(x)\right\} = v\left\{U_{L;\,\lambda_{0}}(x,\,t)\right\}.$$
(11)

Обратим особое внимание, что, в отличие от свойства (10), которое носит общий характер и может применяться и при учете инерционных эффектов, полученное цепочкой преобразований (11) свойство симметрии

$$v\{U_{L;\lambda_0}(x,t)\} = v\{U_{L;1/2-\lambda_0}(x,t)\}$$
(12)

справедливо только в режиме сверхзатухания, поскольку использует операцию обращения времени и анализирующую ее симметрию Куберо – Рензони [5].

Наконец, при $l = \frac{L}{2}$ антисимметричный пилообразный потенциал становится одновременно и сдвигово-

симметричным $(u_{L/2}\left(x+\frac{L}{2}\right)=-u_{L/2}(x))$, т. е. переходит в класс функций универсальной симметрии,

к которому принадлежат функции $w_{\lambda_0}(x)$ и $\sigma(t)$. Это значит, что возникает свойство $U_{L/2;\lambda_0}(x, t + t_s) =$

 $= -U_{L/2;\lambda_0}\left(x + \frac{L}{2}, -t + t_s\right)$, которое в терминологии работ [1; 3] соответствует так называемой супер-

симметричной функции. Для таких функций рэтчет-эффект отсутствует, что доказывается следующей цепочкой равенств:

$$v\left\{U_{L/2;\,\lambda_{0}}(x,t)\right\} = v\left\{U_{L/2;\,\lambda_{0}}\left(x+\frac{L}{2},t+t_{s}\right)\right\} = v\left\{-U_{L/2;\,\lambda_{0}}\left(x,-t+t_{s}\right)\right\} = v\left\{-U_{L/2;\,\lambda_{0}}(x,-t)\right\} = v\left\{-U_{L/2;\,\lambda_{0}}(x,-t$$

Использование здесь симметрии Куберо – Рензони также означает, что данное свойство справедливо лишь в режиме сверхзатухания, т. е. в указанной геометрии системы ненулевая скорость рэтчета может возникнуть только за счет изменения массы частицы, выводящего систему из этого режима.

Численное моделирование

Приведенные выше свойства симметрии позволили сделать ряд выводов о возможности или невозможности возникновения рэтчет-эффекта в выбранной геометрии либо обращения его направления при задании определенных значений параметров системы. Для иллюстрации доказанных здесь свойств симметрии полезно привести результаты численных расчетов средней скорости стохастического рэтчета с дихотомным изменением потенциальной энергии, выполненных на основе аппарата фурье-представления определяющих функций и искомых величин в рамках приближения малых флуктуаций ($w_0 \ll k_B T$, где k_B – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура), развитого нами в работе [14]. В этих расчетах универсальный тип симметрии зависимости флуктуаций от времени обеспечивался выбором симметричного стохастического дихотомного процесса с обратным временем корреляции Г. Данная величина задает среднюю частоту переключений состояний дихотомного процесса, равную $\frac{1}{4}$, и определяет безразмерный управляющий частотный параметр $\gamma = \Gamma \tau_s$, где $\tau_s \equiv \frac{\zeta L^2}{u_0}$ – время скольжения частицы с коэффициентом трения ζ по пологому участку предельно асимметричного пилообразного потенциала. На рис. 2 представлены зависимости средней скорости, измеряемой в единицах $v_0 = \left(\frac{w_0}{u_0}\right)^2 \left(\frac{L}{\tau_c}\right)$, от фазового сдвига λ_0 при различных отношениях $\frac{l}{L}$, вычисленные при $\frac{u_0}{k_B T} = 5$ и $\gamma = 1$. Свойство (9) подтверждается совпадением зависимостей левой и правой половин рисунка, соответствующих выбранному значению параметра асимметрии $\frac{l}{L}$. По этой же причине для анализа поведения далее будет достаточно, как отмечено выше, обсуждать только $\lambda_0 \in \left[0, \frac{1}{2}\right]$. Для проверки свойства (10) сравним ход сплошных и пунктирных кривых в парах (2) и (5), (3) и (4), (1) и (6) (что соответствует зафиксированным

в численном эксперименте парам $\frac{l}{L}$ и 1 – $\frac{l}{L}$). Видно, что, в частности, $v\left\{U_{L;0,4}(x,t)\right\} = -v\left\{U_{0;0,1}(x,t)\right\}$, $v\left\{U_{0,9L;0,15}(x,t)\right\} = -v\left\{U_{0,1L;0,35}(x,t)\right\}$, $v\left\{U_{0,8L;0,05}(x,t)\right\} = -v\left\{U_{0,2L;0,45}(x,t)\right\}$. Аналогичные результаты имеют место для любого $\lambda_0 \in \left[0, \frac{1}{2}\right]$. По мере изменения $\frac{l}{L}$ от 1 до 0 максимумы (минимумы) кривых приближаются к центру (удаляются от центра) отрезка $\lambda_0 = \frac{1}{4}$. Значение параметра асимметрии $\frac{l}{L} = \frac{1}{2}$ стационарной компоненты потенциала, при котором она приобретает свойства универсальной симметрии, определяет геометрию системы, где рэтчет-эффект невозможен (см. (13)), как и должно быть для суперсимметричных систем, обладающих свойством $U_{L/2;\lambda_0}(x, t+t_s) = -U_{L/2;\lambda_0}\left(x + \frac{L}{2}, -t + t_s\right)$. Кривые 1 и 6, соответствующие скорости рэтчетов со слабо флуктуирующим предельно асимметричным пилообразным профилем, демонстрируют свойства $v\left\{U_{L;\lambda_0}(x,t)\right\} = v\left\{U_{L;1/2-\lambda_0}(x,t)\right\}$ и $v\left\{U_{0;\lambda_0}(x,t)\right\} = v\left\{U_{0;1/2-\lambda_0}(x,t)\right\}$ (частный случай (12)) для любой пары значений λ_0 и $\frac{1}{2} - \lambda_0$, поскольку кривые симметричны относительно точки $\lambda_0 = \frac{1}{4}$.



Рис. 2. Средняя скорость в единицах $v_0 = \left(\frac{w_0}{u_0}\right)^2 \left(\frac{L}{\tau_s}\right)$ как функция фазового сдвига λ_0 при различных отношениях $\frac{l}{L}$: l - 1; 2 - 0.9; 3 - 0.8; 4 - 0.2; 5 - 0.1; 6 - 0. Вычисления проводились при $\frac{u_0}{k_B T} = 5$ и $\gamma = 1$ *Fig. 2.* The average ratchet velocity in units $v_0 = \left(\frac{w_0}{u_0}\right)^2 \left(\frac{L}{\tau_s}\right)$ as a function of the phase shift λ_0 at various values of $\frac{l}{L}$: l - 1; 2 - 0.9; 3 - 0.8; 4 - 0.2; 5 - 0.1; 6 - 0. Calculations were performed with $\frac{u_0}{k_B T} = 5$ and $\gamma = 1$

Заключение

Таким образом, в настоящей работе предложено развитие и продемонстрирована эффективность построения цепочек симметрийных преобразований для исследования свойств броуновских моторов в конкретной геометрии пространственно-временных изменений рэтчет-потенциала. Для анализа выбрана рэтчет-система с пространственно-периодическим пилообразным потенциальным профилем, возмущаемым пространственно-гармоническим сигналом с временной зависимостью, описываемой симметричным дихотомным процессом. Симметрийные свойства средней скорости рэтчета как функционала потенциальной энергии наночастицы, а также свойства симметрии рэтчет-потенциала аддитивно-мультипликативной формы сформулированы в терминах параметров асимметрии пилообразного профиля и величины фазового сдвига управляющей компоненты потенциала. Выбор пилообразного рельефа обусловлен однозначностью и простотой определения параметра асимметрии для такого профиля, а также популярностью подобного рельефа в теоретических и экспериментальных исследованиях. Очевидно, что результаты могут быть распространены на любую рэтчет-систему, для которой пространственная асимметрия стационарной компоненты потенциального профиля наночастицы описывается антисимметричной периодической функцией, характеризуемой только одним строго определенным параметром асимметрии. Проанализировано поведение системы при различных комбинациях ее управляющих (в данном случае – геометрических) параметров. Сделаны выводы относительно возможности возникновения направленного движения наночастиц как рэтчет-эффекта и направления этого движения в такой системе при заданных значениях (диапазонах значений) параметра асимметрии пилообразного профиля, фазовых сдвигах управляющей компоненты и частотах временных флуктуаций. При этом содержательные выводы получены на основе только лишь свойств симметрии периодических составляющих аддитивно-мультипликативной потенциальной энергии, а также общих свойств векторной и сдвиговой симметрий и скрытой симметрии Куберо – Рензони. Справедливость симметрийных выводов, не требующих для их получения знания точных формул для средней скорости рэтчета, подтверждена результатами вычислительного эксперимента на примере стохастического броуновского рэтчета пульсирующего типа.

Библиографические ссылки

1. Reimann P. Brownian motors: noisy transport far from equilibrium. *Physics Reports*. 2002;361(2–4):57–265. DOI: 10.1016/S0370-1573(01)00081-3.

2. Lau B, Kedem J, Schwabacher D, Kwasnieski D, Weiss EA. An introduction to ratchets in chemistry and biology. *Materials Horizons*. 2017;4:310–318. DOI: 10.1039/C7MH00062F.

Reimann P. Supersymmetric ratchets. *Physical Review Letters*. 2001;86(22):4992–4995. DOI: 10.1103/PhysRevLett.86.4992.
 Denisov S, Flach S, Hänggi P. Tunable transport with broken space-time symmetries. *Physics Reports*. 2014;538(3):77–120.

DOI: 10.1016/j.physrep.2014.01.003.
 5. Cubero D, Renzoni F. Hidden symmetries, instabilities, and current suppression in Brownian ratchets. *Physical Review Letters.*

2016;116(1):010602. DOI: 10.1103/PhysRevLett.116.010602.

6. Розенбаум ВМ, Шапочкина ИВ, Тераниши Ё, Трахтенберг ЛИ. Симметрия пульсирующих рэтчетов. Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2018;107(8):525–531. DOI: 10.7868/S0370274X18080118.

7. Rozenbaum VM, Shapochkina IV, Teranishi Y, Trakhtenberg LI. Symmetry of deterministic ratchets. *Physal Review E*. 2019; 100(2):022115. DOI: 10.1103/PhysRevE.100.022115.

8. Chou C-F, Bakajin O, Turner SWP, Duke TAJ, Chan SS, Cox EC, et al. Sorting by diffusion: a asymmetric obstacle course for continuous molecular separation. *Proceedings National Academy of Sciences of the United States of America*. 1999;96(24):13762–13765. DOI: 10.1073/pnas.96.24.13762.

9. Matthias S, Müller F. Asymmetric pores in a silicon membrane acting as massively parallel Brownian ratchets. *Nature*. 2003; 424(6944):53–57. DOI: 10.1038/nature01736.

10. Cheetham MR, Bramble JP, McMillan DGG, Bushby RJ, Olmsted PD, Jeuken LJC, et al. Manipulation and sorting of membrane proteins using patterned diffusion-aided ratchets with AC fields in supported bilayers. *Soft Matter*: 2012;8(20):5459–5465. DOI: 10.1039/C2SM25473E.

11. Roth JS, Zhang Y, Bao P, Cheetham MR, Han X, Evans SD. Optimization of Brownian ratchets for the manipulation of charged components within supported lipid bilayers. *Applied Physics Letters*. 2015;106(18):183703. DOI: 10.1063/1.4919801.

12. Hänggi P, Marchesoni F. Artificial Brownian motors: controlling transport on the nanoscale. *Review of Modern Physics*. 2009; 81(1):387–442. DOI: 10.1103/RevModPhys.81.387.

13. Cubero D, Renzoni F. Brownian ratchets: from statistical physics to bio- and nanomotors. Cambridge: Cambridge University Press; 2016. 200 p.

14. Розенбаум ВМ, Шапочкина ИВ, Трахтенберг ЛИ. Метод функций Грина в теории броуновских моторов. *Успехи физических наук.* 2019;189(5):529–543. DOI: 10.3367/UFNr.2018.04.038347.

15. Гуляев ЮВ, Бугаев АС, Розенбаум ВМ, Трахтенберг ЛИ. Управление нанотранспортом с помощью рэтчет-эффекта. Успехи физических наук. 2020;190(4):337–354. DOI: 10.3367/UFNr.2019.05.038570.

16. Rozenbaum VM, Makhnovskii YuA, Shapochkina IV, Sheu S-Y, Yang D-Y, Lin SH. Diffusion of a massive particle in a periodic potential: application to adiabatic ratchets. *Physical Review E*. 2015;92(6):062132. DOI: 10.1103/PhysRevE.92.062132.

17. Rozenbaum VM, Shapochkina IV, Sheu S-Y, Yang D-Y, Lin SH. High-temperature ratchets with sawtooth potentials. *Physical Review E*. 2016;94(5):052140. DOI: 10.1103/PhysRevE.94.052140.

18. Lee C-S, Janko B, Derenyi I, Barabasi A-L. Reducing vortex density in superconductors using the ratchet effect. *Nature*. 1999; 400(6742):337–340. DOI: 10.1038/22485.

19. Rozenbaum VM, Shapochkina IV, Teranishi Y, Trakhtenberg LI. High-temperature ratchets driven by deterministic and stochastic fluctuations. *Physical Review E*. 2019;99(1):012103. DOI: 10.1103/PhysRevE.99.012103.

20. Иким МИ, Дехтярь МЛ, Розенбаум ВМ, Бугаев АС, Трахтенберг ЛИ. Симметрия броуновских фотомоторов. *Химическая физика.* 2020;39(3):80–84. DOI: 10.31857/S0207401X20030073.

References

1. Reimann P. Brownian motors: noisy transport far from equilibrium. *Physics Reports*. 2002;361(2–4):57–265. DOI: 10.1016/S0370-1573(01)00081-3.

2. Lau B, Kedem J, Schwabacher D, Kwasnieski D, Weiss EA. An introduction to ratchets in chemistry and biology. *Materials Horizons*. 2017;4:310–318. DOI: 10.1039/C7MH00062F.

3. Reimann P. Supersymmetric ratchets. Physical Review Letters. 2001;86(22):4992-4995. DOI: 10.1103/PhysRevLett.86.4992.

4. Denisov S, Flach S, Hänggi P. Tunable transport with broken space-time symmetries. *Physics Reports*. 2014;538(3):77–120. DOI: 10.1016/j.physrep.2014.01.003.

5. Cubero D, Renzoni F. Hidden symmetries, instabilities, and current suppression in Brownian ratchets. *Physical Review Letters*. 2016;116(1):010602. DOI: 10.1103/PhysRevLett.116.010602.

6. Rozenbaum VM, Shapochkina IV, Teranishi Y, Trakhtenberg LI. [Symmetry of pulsating ratchets]. *Pis'ma v Zhurnal eksperimental'noi i teoreticheskoi fiziki*. 2018;107(8):525–531. Russian. DOI: 10.7868/S0370274X18080118.

7. Rozenbaum VM, Shapochkina IV, Teranishi Y, Trakhtenberg LI. Symmetry of deterministic ratchets. *Physal Review E*. 2019; 100(2):022115. DOI: 10.1103/PhysRevE.100.022115.

8. Chou C-F, Bakajin O, Turner SWP, Duke TAJ, Chan SS, Cox EC, et al. Sorting by diffusion: a asymmetric obstacle course for continuous molecular separation. *Proceedings National Academy of Sciences of the United States of America*. 1999;96(24):13762–13765. DOI: 10.1073/pnas.96.24.13762.

9. Matthias S, Müller F. Asymmetric pores in a silicon membrane acting as massively parallel Brownian ratchets. *Nature*. 2003; 424(6944):53–57. DOI: 10.1038/nature01736.

10. Cheetham MR, Bramble JP, McMillan DGG, Bushby RJ, Olmsted PD, Jeuken LJC, et al. Manipulation and sorting of membrane proteins using patterned diffusion-aided ratchets with AC fields in supported bilayers. *Soft Matter*: 2012;8(20):5459–5465. DOI: 10.1039/C2SM25473E.

11. Roth JS, Zhang Y, Bao P, Cheetham MR, Han X, Evans SD. Optimization of Brownian ratchets for the manipulation of charged components within supported lipid bilayers. *Applied Physics Letters*. 2015;106(18):183703. DOI: 10.1063/1.4919801.

12. Hänggi P, Marchesoni F. Artificial Brownian motors: controlling transport on the nanoscale. *Review of Modern Physics*. 2009; 81(1):387–442. DOI: 10.1103/RevModPhys.81.387.

13. Cubero D, Renzoni F. Brownian ratchets: from statistical physics to bio- and nanomotors. Cambridge: Cambridge University Press; 2016. 200 p.

14. Rozenbaum VM, Shapochkina IV, Trakhtenberg LI. [Green's function method in the theory of Brownian motors]. Uspekhi fizicheskikh nauk. 2019;189(5):529–543. Russian. DOI: 10.3367/UFNr.2018.04.038347.

15. Gulyaev YuV, Bugaev AS, Rozenbaum VM, Trakhtenberg LI. [Nanotransport controlled by means of the ratchet effect]. Uspekhi fizicheskikh nauk. 2020;190(4):337–354. Russian. DOI: 10.3367/UFNr.2019.05.038570.

16. Rozenbaum VM, Makhnovskii YuA, Shapochkina IV, Sheu S-Y, Yang D-Y, Lin SH. Diffusion of a massive particle in a periodic potential: application to adiabatic ratchets. *Physical Review E*. 2015;92(6):062132. DOI: 10.1103/PhysRevE.92.062132.

17. Rozenbaum VM, Shapochkina IV, Sheu S-Y, Yang D-Y, Lin SH. High-temperature ratchets with sawtooth potentials. *Physical Review E*. 2016;94(5):052140. DOI: 10.1103/PhysRevE.94.052140.

18. Lee C-S, Janko B, Derenyi I, Barabasi A-L. Reducing vortex density in superconductors using the ratchet effect. *Nature*. 1999; 400(6742):337–340. DOI: 10.1038/22485.

19. Rozenbaum VM, Shapochkina IV, Teranishi Y, Trakhtenberg LI. High-temperature ratchets driven by deterministic and stochastic fluctuations. *Physical Review E*. 2019;99(1):012103. DOI: 10.1103/PhysRevE.99.012103.

20. Ikim MI, Dekhtyar' ML, Rozenbaum VM, Bugaev AS, Trakhtenberg LI. [Symmetry of Brownian photo motors]. *Khimicheskaya fizika*. 2020;39(3):80-84. Russian. DOI: 10.31857/S0207401X20030073.

Статья поступила в редколлегию 29.11.2020. Received by editorial board 29.11.2020.

Физика ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

PHYSICS OF ELECTROMAGNETIC PHENOMENA

УДК 53

КВАНТОВЫЕ ФАЗЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЗАРЯДОВ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ (МАГНИТНЫХ) ДИПОЛЕЙ: ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ И ПРИМЕНЕНИЕ

А. Л. ХОЛМЕЦКИЙ¹⁾, О. В. МИСЕВИЧ²⁾, Т. ЯРМАН³⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь ¹⁾Институт ядерных проблем БГУ, ул. Бобруйская, 11, 220006, г. Минск, Беларусь ⁵⁾Стамбульский университет Окан, Тузла, Акфират, г. Стамбул, Турция

Рассматривается физический смысл квантовых фазовых эффектов для точечных зарядов и электрических или магнитных диполей в электромагнитном поле. В настоящее время известно восемь таких эффектов: четыре из них (магнитный и электрический эффекты Ааронова – Бома для электронов, эффект Ааронова – Кашера для движущегося магнитного диполя и эффект Не – Маккеллара – Уилкенса для движущегося электрического диполя) были открыты в XX в., а четыре новых квантовых фазовых эффекта недавно обнаружены нашей группой (А. Л. Холмецкий, О. В. Мисевич, Т. Ярман). При анализе их физического смысла мы принимаем, что квантовая фаза для диполя представляет собой суперпозицию квантовых фаз для каждого заряда, составляющих диполь. При таком подходе мы демонстрируем неспособность уравнения Шрёдингера для заряженной частицы в электромагнитном поле описывать новые квантовые фазовые эффекты, когда используется стандартное определение оператора импульса. Далее мы показываем, что согласованное описание квантовых фазовых эффектов для движущихся частиц достигается при соответствующем переопределении этого оператора, когда канонический импульс частицы в электромагнитном поле заменяется импульсом электромагнитного поля. Обсуждаются некоторые следствия полученных результатов.

Ключевые слова: квантовые фазовые эффекты; электрический диполь; магнитный диполь; уравнение Шрёдингера; оператор импульса.

Образец цитирования:

Холмецкий АЛ, Мисевич ОВ, Ярман Т. Квантовые фазы для электрических зарядов и электрических (магнитных) диполей: физический смысл и применение. Журнал Белорусского государственного университета. Физика. 2021;1: 50-61 (на англ.). https://doi.org/10.33581/2520-2243-2021-1-50-61

Авторы:

Александр Леонидович Холмецкий – доктор технических наук; главный научный сотрудник лаборатории научного приборостроения кафедры ядерной физики физического факультета.

Олег Валентинович Мисевич – кандидат физико-математических наук; ведущий научный сотрудник отраслевой лаборатории радиационной безопасности. Толга Ярман, профессор кафедры физики.

For citation:

Kholmetskii AL, Missevitch OV, Yarman T. Quantum phases for electric charges and electric (magnetic) dipoles: physical meaning and implication. Journal of the Belarusian State University. Physics. 2021;1:50-61. https://doi.org/10.33581/2520-2243-2021-1-50-61

Authors:

Alexander L. Kholmetskii, doctor of science (engineering); chief researcher at the laboratory of scientific instrumentation, department of nuclear physics, faculty of physics. alkholmetskii@gmail.com

Oleg V. Missevitch, PhD (physics and mathematics); leading researcher at the branch laboratory of radiation safety. misov@inp.bsu.by

Tolga Yarman, professor at the department of physics.

QUANTUM PHASES FOR ELECTRIC CHARGES AND ELECTRIC (MAGNETIC) DIPOLES: PHYSICAL MEANING AND IMPLICATION

A. L. KHOLMETSKII^a, O. V. MISSEVITCH^b, T. YARMAN^c

^aBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus ^bInstitute for Nuclear Problems, Belarusian State University, 11 Babrujskaja Street, Minsk 220006, Belarus ^cIstanbul Okan University, Tuzla, Akfirat, Istanbul, Turkey Corresponding author: A. L. Kholmetskii (alkholmetskii(@gmail.com)

We analyse the physical meaning of quantum phase effects for point-like charges and electric (magnetic) dipoles in an electromagnetic (EM) field. At present, there are known eight effects of such a kind: four of them (the magnetic and electric Aharonov – Bohm phases for electrons, the Aharonov – Casher phase for a moving magnetic dipole and the He – McKellar – Wilkens phase for a moving electric dipole) had been disclosed in 20th century, while four new quantum phases had recently been found by our team (A. L. Kholmetskii, O. V. Missevitch, T. Yarman). In our analysis of physical meaning of these phases, we adopt that a quantum phase for a dipole represents a superposition of quantum phases for each charge, composing the dipole. In this way, we demonstrate the failure of the Schrödinger equation for a charged particle in an EM field to describe new quantum phase effects, when the standard definition of the momentum operator is used. We further show that a consistent description of quantum phase effects for moving particles is achieved under appropriate re-definition of this operator, where the canonical momentum of particle in EM field is replaced by the interactional EM field momentum. Some implications of this result are discussed.

Keywords: quantum phase effects; electric dipole; magnetic dipole; Schrödinger equation; operator of momentum.

Introduction

As is well-known, at the middle of 20th century, Aharonov and Bohm predicted two quantum phase effects for electrons in an electromagnetic (EM) field [1; 2]: the electric Aharonov – Bohm (AB) effect with the phase

$$\delta_{\varphi} = \frac{e}{\hbar} \int \varphi dt, \tag{1}$$

and the magnetic Aharonov - Bohm (AB) effect with the phase

$$\delta_A = -\frac{e}{\hbar c_L} \int A \cdot ds. \tag{2}$$

Here φ , *A* are respectively scalar and vector potentials, ds = vdt is the path element of a charge *e* along a line *L*, *c* is the light velocity in vacuum, and \hbar is the reduced Planck constant.

Later, in the 1980s, the Aharonov – Casher (AC) phase for a moving magnetic dipole m in the presence of electric field E had been found [3]:

$$\delta_{mE} = \frac{1}{\hbar c} \int_{L} (\boldsymbol{m} \times \boldsymbol{E}) \cdot d\boldsymbol{s}, \tag{3}$$

and in the 1990s, the He – McKellar – Wilkens (HMW) phase for a magnetic dipole p, moving in magnetic field B, had been disclosed, too [4; 5]:

$$\delta_{pB} = -\frac{1}{\hbar c} \int_{L} (\boldsymbol{p} \times \boldsymbol{B}) \cdot d\boldsymbol{s}.$$
(4)

It is important to emphasize that the quantum phase effects (2)-(4) have been confirmed in corresponding experiments (e. g., [6-8]). The electric AB phase still was not directly observed, because the available attempts (see, e. g., [9]) were failed to reliably distinguish the electric AB phase (1) from the dynamical effects resulting due to non-vanishing electric component of the Lorentz force. Nevertheless, there are no doubts with respect to the reality of the electric AB phase (1), insofar as it directly derived, along with the magnetic AB phase (2), from the Schrödinger equation for a charged particle in an EM field, where the standard Hamiltonian

$$\hat{H} = \frac{\left(-i\hbar\nabla - \frac{eA}{c}\right)^2}{2m} + e\varphi \tag{5}$$

is used (see, e. g., [10]).

A validity of this assertion follows from the common definition of quantum phase for charged particle in the presence of EM field,

$$\delta = \frac{1}{\hbar} \int (H - H_0) dt, \tag{6}$$

where H_0 stands for the Hamiltonian of particle in the absence of EM field. Therefore, combining equations (5) and (6), we obtain

$$\delta = \frac{1}{\hbar} \int e\varphi dt - \frac{1}{\hbar c} \int eA \cdot ds.$$

Thus, one can see that the first term on the right side describes the electric AB phase, while the second term corresponds to the magnetic AB phase.

Addressing now to equations (3), (4) for quantum phases for dipoles, we emphasize that both of them had been derived with some approximate Lagrangian expressions either for magnetic [3], or electric [4; 5] dipoles, which, in general, leave unanswered question about a possible existence of more quantum phase effects for moving dipoles.

We addressed the problem of deriving a covariant expression for the Lagrangian of electric/magnetic dipole, solving another task: to explore the origin of the high-temperature Kondo effect (the inverse dependence of the resistivity on the temperature for conducting materials [11]), which we experimentally revealed in iron-containing high-temperature superconductors [12; 13], and which supposedly could be explained via the interaction of magnetic dipole moments of conduction electrons with the magnetic dipole moments of impurities in superconductors [11]. Thus, in order to understand the manifestation of Kondo effects for our samples under investigation, we needed to use the force law for two interacting magnetic dipoles and, surprisingly, we did not find an unambiguous solution of this problem in the available literature.

Thus, in our own attempts to solve the problem, we obtained for the first time the relativistically invariant expression for the Lagrangian of electric (magnetic) dipole, and this result suggested us to look closer not only at the problem of high-temperature superconductivity, as exposed in references [12; 13], but also at the problem of quantum phase effects for moving dipoles and to derive the general expression for their total quantum phase (see section «Force law in material media via covariant Lagrangian and quantum phases for electric (magnetic) dipoles»).

In section «Physical meaning of quantum phases for electric (magnetic) dipoles and new quantum phases for point-like charges», we seek the physical meaning of quantum phases for dipoles as the superposition of quantum phases for electric charges composing the dipoles. In this way, we derive two novel quantum phase effects for point-like charges, which we named as the complementary magnetic and electric AB phases, correspondingly.

In section «Quantum phase effects for freely moving charges in an EM field and re-definition of the operator of momentum», we discuss the physical meaning of quantum phase effects for charges and dipoles, and show that their consistent description requires to re-define the momentum operator for charged particle via the sum of mechanical and EM momenta (41), instead of the old definition via the canonical momentum of the particle (36). In this way, we provide a clear physical interpretation of quantum phase effects for charged particle which indicates that even at its constant mechanical momentum (no force on the particle), the variation of its de Broglie wavelength happens entirely due to corresponding variation of interactional field momentum. Other important implications of the new definition of momentum operator (41) are also discussed.

Force law in material media via covariant Lagrangian and quantum phases for electric (magnetic) dipoles

During many decades, the problem of determination of a correct force law in material media was definitely underestimated by many researchers. In fact, it was tacitly supposed that the Lorentz force law, being well tested for point-like charged particles, can straightforwardly be extended to bound charges in material medium, which for a unit volume of such a medium takes the form (see, e. g., [14])

$$\boldsymbol{f}_L = \boldsymbol{\rho}\boldsymbol{E} + \boldsymbol{j} \times \boldsymbol{B},\tag{7}$$

where f is the force density,

$$\boldsymbol{\rho} = -\nabla \cdot \boldsymbol{P} \tag{8}$$

is the charge density, and

$$\boldsymbol{j} = \nabla \times \boldsymbol{M} + \frac{\partial \boldsymbol{P}}{\partial t} \tag{9}$$

is the current density; P being the polarization, and M being the magnetization.

However, equation (7) is, as minimum, incomplete, because it does not include the force density components, resulting from the secondary effects in material media, e. g.: its polarization, the emergence of mechanical stresses, etc.

In the second half of 20th century, it was proposed to describe the contribution of such secondary effects via introducing the hidden momentum of magnetic dipole (see, e. g., [15–17])

$$\boldsymbol{P}_h = \frac{1}{c} \boldsymbol{m} \times \boldsymbol{E},\tag{10}$$

and the time variation of the density of hidden momentum (10) yields one more component of force, acting per unit volume of a magnetized material medium:

$$f_h = \frac{1}{c} \frac{d}{dt} (\boldsymbol{M} \times \boldsymbol{E}). \tag{11}$$

Hence, it was adopted that the total force density on a material medium should be defined as the sum of the Lorentz components (7) and hidden momentum contribution (11).

However, we have shown in references [18; 19] that the sum $f_L + f_h$ is not Lorentz invariant, that leads to relativistically non-adequate results with respect to the force on electric (magnetic) dipoles as is seen by different inertial observers.

Thus, in order to find the correct relativistic expression for the force on a dipole, we suggested in references [18; 19] to apply an explicitly covariant expression for the Lagrangian density of a polarized or magnetized medium in an EM field [20]

$$l_{\rm int} = \frac{1}{2} M^{\alpha\beta} F_{\alpha\beta},\tag{12}$$

where $M^{\alpha\beta}$ is the magnetization-polarization tensor and $F^{\alpha\beta}$ is the tensor of EM field [14].

Integrating equation (12) over the volume of compact dipole, and introducing the rest mass M of the dipole, we obtain the total Lagrangian as follows:

$$L = -\frac{Mc^2}{\gamma} + \boldsymbol{p} \cdot \boldsymbol{E} + \boldsymbol{m} \cdot \boldsymbol{B}.$$
 (13)

Substituting the Lagrangian (13) into the Euler – Lagrange equation at the given fields E and B, i. e.,

$$\frac{\partial L}{\partial \boldsymbol{r}} = \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \boldsymbol{v}}$$

we arrive at the relativistic expression for the total force on the dipole [18; 19]

$$F = \frac{d}{dt}(\gamma M \mathbf{v}) = \nabla(\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}) + \nabla(\mathbf{m} \cdot \mathbf{B}) + \frac{d}{dt}\frac{\gamma(\mathbf{p}_{0||} \cdot \mathbf{E})\mathbf{v}}{c^2} + \frac{d}{dt}\frac{\gamma(\mathbf{m}_{0||} \cdot \mathbf{B})\mathbf{v}}{c^2} + \frac{d}{dt}\frac{1}{c}(\mathbf{p}_0 \times \mathbf{B}) - \frac{d}{dt}\frac{1}{c}(\mathbf{m}_0 \times \mathbf{E}),$$

where the subscript 0 stands for the proper electric and magnetic dipole moments.

Next, we straightforwardly define the Hamilton function $H = \frac{\partial L}{\partial v} \cdot v - L$, which, in the quantum limit, determines the Hamiltonian \hat{H} and the total phase for a dipole in the presence of EM field [18; 19]:

$$\delta = \frac{1}{\hbar} \int \hat{H} dt = -\frac{1}{\hbar c^2} \int \gamma \left(\boldsymbol{p}_{0\parallel} \cdot \boldsymbol{E} \right) \boldsymbol{v} \cdot d\boldsymbol{s} - \frac{1}{\hbar c^2} \int \gamma \left(\boldsymbol{m}_{0\parallel} \cdot \boldsymbol{B} \right) \boldsymbol{v} \cdot d\boldsymbol{s} + \frac{1}{\hbar c} \int \left(\boldsymbol{m}_0 \times \boldsymbol{E} \right) \cdot d\boldsymbol{s} - \frac{1}{\hbar c} \int \left(\boldsymbol{p}_0 \times \boldsymbol{B} \right) \cdot d\boldsymbol{s} - \frac{1}{\hbar} \int \left(\boldsymbol{p} \cdot \boldsymbol{E} \right) dt - \frac{1}{\hbar} \int \left(\boldsymbol{m} \cdot \boldsymbol{B} \right) dt.$$
(14)

In what follows, we will consider the quantum phases for moving dipoles only, which allows us to exclude from further analysis the last two terms on the right side of equation (14), which respectively determine the Stark phase [21] and Zeeman phase [22], available for resting dipoles.

As is further shown in references [18; 19], in the weak relativistic limit, corresponding to the accuracy of calculations c^{-3} , the sum of remaining four terms in equation (14) can be written as

$$\delta \approx -\frac{1}{\hbar c} \int (\boldsymbol{p} \times \boldsymbol{B}) \cdot d\boldsymbol{s} - \frac{1}{\hbar c^2} \int (\boldsymbol{p} \cdot \boldsymbol{E}) \boldsymbol{v} \cdot d\boldsymbol{s} - \frac{1}{\hbar c^2} \int (\boldsymbol{m} \cdot \boldsymbol{B}) \boldsymbol{v} \cdot d\boldsymbol{s} + \frac{1}{\hbar c} \int (\boldsymbol{m} \times \boldsymbol{E}) \cdot d\boldsymbol{s}, \tag{15}$$

where all quantities are evaluated in a laboratory frame.

The first and the last terms on the right side of equation (15) stand respectively for the known HMW (4) and AC (3) phases, while the second and third terms correspond to the quantum phases previously unknown, which emerge under the motion of electric dipole in electric field

$$\delta_{pE} = -\frac{1}{\hbar c^2} \int (\boldsymbol{p} \cdot \boldsymbol{E}) \boldsymbol{v} \cdot d\boldsymbol{s}, \qquad (16)$$

and under the motion of magnetic dipole in magnetic field

$$\delta_{mB} = -\frac{1}{\hbar c^2} \int (\boldsymbol{m} \cdot \boldsymbol{B}) \boldsymbol{v} \cdot d\boldsymbol{s}.$$
⁽¹⁷⁾

By such a way, we have obtained four quantum phases δ_{mE} , δ_{pB} , δ_{pE} , δ_{mB} for moving dipoles, defined by equations (3), (4), (16) and (17), correspondingly, and the subsequent problem is to disclose their physical meaning. We will solve this problem in section «Physical meaning of quantum phases for electric (magnetic) dipoles and new quantum phases for point-like charges» on the basis of a natural assumption that a quantum phase for a dipole represents a superposition of quantum phases for each charge, composing the dipole.

Physical meaning of quantum phases for electric (magnetic) dipoles and new quantum phases for point-like charges

In order to explore the relationship between quantum phases for charges and dipoles, we first of all point out that the fundamental AB phases in equations (1), (2) for point-like charges are defined via the EM field potentials and hence, we have to express the phases for dipoles (3), (4), (16), (17) through the EM field potentials, too.

Below, we solve this problem subsequently for each quantum phase of dipole. We will analyse the obtained expressions for the phases δ_{pB} , δ_{pE} with the standard model for electric dipole – two point-like charges +*e* and –*e*, connected to each other via a rigid rod of a small distance *d*. Correspondingly, we will analyse the obtained expressions for the phases δ_{mE} , δ_{mB} using the standard model for magnetic dipole – an electrically neutral small conducting loop carrying a steady current with the density *j*.

He – McKellar – Wilkens phase δ_{pB} (equation (4)). This phase depends on the magnetic field *B*, and it can be expressed via the vector potential *A* in the following way:

$$\delta_{pB} = -\frac{1}{\hbar c} \int (\boldsymbol{p} \times \boldsymbol{B}) \cdot d\boldsymbol{s} d\boldsymbol{s} =$$
$$= -\frac{1}{\hbar c} \int_{VL} (\boldsymbol{P} \times \boldsymbol{B}) \cdot d\boldsymbol{s} dV = -\frac{1}{\hbar c} \int_{VL} (\boldsymbol{P} \times (\nabla \times \boldsymbol{A})) \cdot d\boldsymbol{s} dV = \frac{1}{\hbar c} \int_{VL} \rho \boldsymbol{A} \cdot d\boldsymbol{s} dV.$$
(18)

In the derivation of this equation, we have used the equality $\nabla \times A = B$, the definition $p = \int_{V} P dV$ (where P

being the polarization, and V is the volume of the dipole), as well as the vector identity [23]

$$\int_{S} (\boldsymbol{A} \cdot \boldsymbol{P}) d\boldsymbol{S} - \int_{S} \boldsymbol{P} (\boldsymbol{A} \cdot d\boldsymbol{S}) - \int_{S} \boldsymbol{A} (\boldsymbol{P} \cdot d\boldsymbol{S}) =$$
$$= \int_{V} \boldsymbol{A} \times (\nabla \times \boldsymbol{P}) dV + \int_{V} \boldsymbol{P} \times (\nabla \times \boldsymbol{A}) dV - \int_{V} \boldsymbol{A} (\nabla \cdot \boldsymbol{P}) dV - \int_{V} \boldsymbol{P} (\nabla \cdot \boldsymbol{A}) dV,$$

further on, we used the fact that the polarization P is vanishing on the surface S of dipole, so that all integrals on the left side are equal to zero. Finally, we have used equation (8) and the equality $\nabla \times P = 0$ in the Coulomb gauge ($\nabla \cdot A = 0$).

Thus, applying equation (18) to the model of electric dipole specified above, we obtain

$$\delta_{pB} = \frac{e}{\hbar c} \left(\oint_{L_{+}} A(\mathbf{r} + \mathbf{d}) \cdot d\mathbf{s} - \oint_{L_{-}} A(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{s} \right), \tag{19}$$

where the path of the positive charge of dipole is designated as L_+ , the path of the negative charge of dipole is designated as L_- , and r is the radial coordinate.

Equation (19) shows that the HMW phase δ_{pB} represents an algebraic sum of magnetic AB phases (2) for each charge, composing the dipole, and this result has already been derived in reference [24] soon after the discovery of the HMW phase.

At the same time, on can easily realize that the magnetic AB phase (2) cannot be responsible for other quantum phase effects derived for moving dipoles. What is more, one should notice that the second fundamental quantum phase for point-like charges – the electric AB phase (2) – does not explicitly contain the velocity of charge, and cannot be responsible for the origin of the remaining quantum phases δ_{mE} , δ_{pE} , δ_{mB} , for moving dipoles.

This circumstance makes rather interesting the problem of determination of their physical meaning, and next we consider one more quantum phase δ_{pE} for a moving electric dipole. **The phase** δ_{pE} (equation (16)). This phase depends on the electric field *E*, and we assume that it does not

The phase δ_{pE} (equation (16)). This phase depends on the electric field E, and we assume that it does not contain the inductive component (i. e., $\frac{\partial A}{\partial t} = 0$). Then, using the equality $E = -\nabla \varphi$, the definition $p = \int_{V} P dV$, as well as the equation (8), we obtain

$$\delta_{pE} = -\frac{1}{\hbar c^2} \int (\boldsymbol{p} \cdot \boldsymbol{E}) \boldsymbol{v} \cdot d\boldsymbol{s} = \frac{1}{\hbar c^2} \int_{V} \oint (\boldsymbol{P} \cdot \nabla \boldsymbol{\varphi}) \boldsymbol{v} \cdot d\boldsymbol{s} dV =$$
$$= \frac{1}{\hbar c^2} \int_{V} \oint \nabla \cdot (\boldsymbol{P} \boldsymbol{\varphi}) \boldsymbol{v} \cdot d\boldsymbol{s} dV - \frac{1}{\hbar c^2} \int_{V} \oint \boldsymbol{\rho} \boldsymbol{\varphi} \boldsymbol{v} \cdot d\boldsymbol{s} dV = -\frac{1}{\hbar c^2} \int_{V} \oint \boldsymbol{\rho} \boldsymbol{\varphi} \boldsymbol{v} \cdot d\boldsymbol{s} dV.$$
(20)

In the derivation of this equation, we also have used the vector identity $\nabla \cdot (\boldsymbol{P}\boldsymbol{\varphi}) = \boldsymbol{\varphi}\nabla \cdot \boldsymbol{P} + \boldsymbol{P} \cdot \nabla\boldsymbol{\varphi}$, and have taken into account that the volume integral $\int_{V} \boldsymbol{\varphi} \nabla \cdot (\boldsymbol{P}\boldsymbol{\varphi}) \boldsymbol{v} \cdot d\boldsymbol{s} dV$ can be transformed into a surface inte-

gral via the Gauss theorem, where the polarisation P is vanishing.

We further see that for the model of the electric dipole adopted above equation (20) takes the form

$$\delta_{pE} = -\frac{1}{\hbar c^2} \iint_{VL} \rho \varphi \mathbf{v} \cdot d\mathbf{s} dV = -\frac{e}{\hbar c^2} \iint_{L_+} \varphi(\mathbf{r} + \mathbf{d}) \mathbf{v} \cdot d\mathbf{s} + \frac{e}{\hbar c^2} \iint_{L_+} \varphi(\mathbf{r}) \mathbf{v} \cdot d\mathbf{s}$$

This equation indicates that the quantum phase δ_{pE} for electric dipole represents a superposition of new quantum phases for point-like charges composing the dipole, which is defined by the equality

$$\delta_{c\phi} = -\frac{e}{\hbar c^2} \int \boldsymbol{\varphi} \boldsymbol{v} \cdot d\boldsymbol{s}. \tag{21}$$

One can see that in the weak relativistic limit, the phase (21) is smaller than the electric AB phase (1) by $\left(\frac{v}{c}\right)^2$ times, and in references [25; 26] we named it as a complementary electric AB phase, supplying it with

the subscript *c*.

Aharonov – Casher phase δ_{mE} (equation (3)). This phase depends on the electric field E, and we again assume that it does not contain the inductive component. Then, using the equality $E = -\nabla \varphi$, as well as the definition $m = \int M dV$, we obtain

$$\delta_{mE} = -\frac{1}{\hbar c} \iint_{V} (\boldsymbol{M} \times \nabla \boldsymbol{\varphi}) \cdot d\boldsymbol{s} dV =$$
$$= \frac{1}{\hbar c} \iint_{V} \nabla \times (\boldsymbol{M} \boldsymbol{\varphi}) \cdot d\boldsymbol{s} dV - \frac{1}{\hbar c} \iint_{V} \boldsymbol{\varphi} (\nabla \times \boldsymbol{M}) \cdot d\boldsymbol{s} dV = -\frac{1}{\hbar c} \iint_{V} \boldsymbol{\varphi} \boldsymbol{\varphi} (\nabla \times \boldsymbol{M}) \cdot d\boldsymbol{s} dV.$$
(22)

Here, we have used the vector identity $\nabla \times (M\varphi) = \varphi \nabla \times M - M \times \nabla \varphi$ and taken into account that the volume integral $\int_{V} \varphi \nabla \times (M\varphi) \cdot ds dV$ can be transformed into a surface integral, where the magnetisation M is vanishing.

For further transformation of integral (22), we apply the equality (9) and assume a stationary polarisation, where $\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} = -(\mathbf{v} \cdot \nabla)\mathbf{P}$. Hence, we derive

$$\delta_{mE} = -\frac{1}{\hbar c^2} \int_{V} \oint \phi \left(\boldsymbol{j} + (\boldsymbol{v} \cdot \nabla) \boldsymbol{P} \right) \cdot d\boldsymbol{s} dV.$$
⁽²³⁾

For the adopted model of magnetic dipole – an electrically neutral current loop with a steady current – the proper polarisation is equal to zero. Therefore, the polarisation P in equation (23) can emerge for a moving

dipole only, and equal to $\mathbf{P} = \mathbf{v} \times \frac{M_0}{c}$. Hence, one sees that it is orthogonal to the vector ds, and equation (23) yields

$$\delta_{mE} = -\frac{1}{\hbar c^2} \int_{V} \oint \varphi \boldsymbol{j} \cdot d\boldsymbol{s} dV = -\frac{1}{\hbar c^2} \int_{V} \oint \varphi \rho \boldsymbol{u} \cdot d\boldsymbol{s} dV, \qquad (24)$$

where we have used the equality $j = \rho u$.

Thus, the obtained expression (24) for the AC phase via the scalar potential φ indicates that this phase represents the superposition of complementary electric AB phases (21) for all charged, composing the magnetic dipole.

More specifically, the positive charges of the frame of the loop (which rest in its proper frame), contribute to the total phase for a moving magnetic dipole at the value

$$\left(\delta_{mE}\right)_{\text{positive}} = -\frac{1}{\hbar c^2} \int_{V} \oint \varphi \rho_+ \mathbf{v} \cdot d\mathbf{s} dV, \qquad (25)$$

whereas the negative charged (the carries of current) contribute at the value

$$\left(\delta_{mE}\right)_{\text{negative}} = -\frac{1}{\hbar c^2} \int_{V} \oint \varphi \varphi_{-} \left(\boldsymbol{u} + \boldsymbol{v}\right) \cdot d\boldsymbol{s} dV.$$
(26)

Summing up equations (25) and (26) at $\rho_+ = -\rho_-$, we arrive at the phase (24).

Thus, we reveal that the AC phase for a moving magnetic dipole (3) represents the superposition of complementary electric AB phases (21) for all charges of the dipole.

The phase δ_{mB} (equation (17)). In order to express this phase via the vector potential A, we will use the equality $B = \nabla \times A$ along with the definition $m = \int M dV$ and the vector identity $\nabla \cdot (M \times A) = M \cdot (\nabla \times A) + A \cdot (\nabla \times M)$. Hence, we derive from equation (17):

$$\delta_{mB} = -\frac{1}{\hbar c^2} \int_{V} \oint \left(\boldsymbol{M} \cdot (\nabla \times \boldsymbol{A}) \right) \boldsymbol{v} \cdot d\boldsymbol{s} dV = \frac{1}{\hbar c^2} \int_{V} \oint \left(\nabla \cdot (\boldsymbol{M} \times \boldsymbol{A}) \right) \boldsymbol{v} \cdot d\boldsymbol{s} dV - \frac{1}{\hbar c^2} \int_{V} \oint \left(\boldsymbol{A} \cdot (\nabla \times \boldsymbol{M}) \right) \boldsymbol{v} \cdot d\boldsymbol{s} dV = -\frac{1}{\hbar c^2} \int_{V} \oint \left(\boldsymbol{A} \cdot (\nabla \times \boldsymbol{M}) \right) \boldsymbol{v} \cdot d\boldsymbol{s} dV,$$
(27)

where we have taken into account that the first integral on the right side of equation (27) is vanishing due to the Gauss theorem. In order to evaluate the remaining integral, we involve the equality (9) and assume again that the polarisation is stationary, i. e. $\frac{dP}{dt} = \frac{\partial P}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla)P = 0$, and $\frac{\partial P}{\partial t} = -(\mathbf{v} \cdot \nabla)P$. Hence, combining equations (9) and (27), one gets

$$\delta_{mB} = -\frac{1}{\hbar c^3} \iint_V (\boldsymbol{A} \cdot \boldsymbol{j} + \boldsymbol{A} \cdot (\boldsymbol{v} \cdot \nabla) \boldsymbol{P}) \boldsymbol{v} \cdot d\boldsymbol{s} dV.$$
(28)

The second integral in equation (28) can be transformed to the form:

$$\iint_{V} \Big(\boldsymbol{A} \cdot (\boldsymbol{v} \cdot \nabla) \boldsymbol{P} \Big) \boldsymbol{v} \cdot d\boldsymbol{s} dV = \iint_{V} \Big(\boldsymbol{A} \cdot (\boldsymbol{v} \cdot \nabla) \boldsymbol{P} \Big) v^{2} dt dV = v^{2} \iint_{V} \frac{d}{dt} (\boldsymbol{A} \cdot \boldsymbol{P}) dt dV - v^{2} \int_{V} \left(\boldsymbol{p} \cdot \frac{d\boldsymbol{A}}{dt} \right) dt.$$

Therefore, it is vanishing under adoption of the natural conditions $A(t=0) = A(t=\infty) = 0$. Hence, equation (28) yields

$$\delta_{mB} = -\frac{1}{\hbar c^3} \iint_V (\boldsymbol{j} \cdot \boldsymbol{A}) \boldsymbol{v} \cdot d\boldsymbol{s} dV = -\frac{1}{\hbar c^3} \iint_V (\boldsymbol{\rho} \boldsymbol{u} \cdot \boldsymbol{A}) \boldsymbol{v} \cdot d\boldsymbol{s} dV,$$
(29)

where we have used the equality $j = \rho u$.

Applying equation (29) to the adopted model of a magnetic dipole, we can write by analogy with equations (25) and (26):

$$\left(\delta_{mE} \right)_{\text{positive}} = -\frac{1}{\hbar c^2} \int_{V} \oint \rho_+ (\mathbf{v} \cdot \mathbf{A}) \mathbf{v} \cdot d\mathbf{s} dV,$$
$$\left(\delta_{mE} \right)_{\text{negative}} = -\frac{1}{\hbar c^2} \int_{V} \oint \varphi \rho_- \left((\mathbf{u} + \mathbf{v}) \cdot \mathbf{A} \right) (\mathbf{u} + \mathbf{v}) \cdot d\mathbf{s} dV.$$

These equations show that the phase δ_{mB} for a moving magnetic dipole represents a superposition of new quantum phases for point-like charges of the dipole, being defined by the equality

$$\delta_{cA} = -\frac{e}{\hbar c^3} \int (\mathbf{v} \cdot \mathbf{A}) \mathbf{v} \cdot d\mathbf{s}, \tag{30}$$

which we named as the complementary magnetic AB phase [25; 26]. It is seen that this phase is approximately by $\left(\frac{v}{c}\right)^2$ times smaller than the magnetic AB phase (2).

Thus, all quantum phases δ_{mE} , δ_{pB} , δ_{pE} , δ_{mB} for an electric or magnetic dipole moving in EM field originate from three fundamental phases for point-like charges: the magnetic AB phase δ_A (2), the complementary electric AB phase $\delta_{c\phi}$ (21), as well as the complementary magnetic AB phase δ_{cA} (30). A relationship between fundamental velocity-dependent quantum phase effects for point-like charges and phase effects for electric (magnetic) dipoles is shown in figure, which illustrates their physical meaning.



Relationship between velocity-dependent quantum phases for charged particles and for moving dipoles

We found above that the ratio of complementary electric AB phase (21) and electric AB phase (1) has the order of $\left(\frac{v}{c}\right)^2$, and the same result is valid with respect to the ratio of complementary magnetic AB phase (30)

and magnetic AB phase (2). This observation led us to assume in reference [25] that the phases $\delta_{c\phi}$, δ_{cA} could represent some relativistic extension of the fundamental electric and magnetic AB phases, correspondingly.

However, later we pointed out [26] that the Schrödinger equation for charged particle in an EM field does already contain the terms of order c^{-2} . Nevertheless, it does not include the complementary electric AB phase $\delta_{c\phi}$ of the same order. This already signifies that the actual situation with respect to physical interpretation of the new quantum phases $\delta_{c\phi}$, δ_{cA} is more complicated, and this problem is analysed in the next section.

Quantum phase effects for freely moving charges in an EM field and re-definition of the operator of momentum

The results, which we obtained above, indicate that a moving point-like charge in the presence of EM field is characterised by three quantum phases: the previously known magnetic AB phase (2), as well as the complementary electric (21) and magnetic (30) AB phases, disclosed via the analysis of quantum phases for moving dipoles [18; 19; 25; 26]. Therefore, the determination of physical meaning of these phase effects acquires the fundamental importance.

Analysing this problem, we assume that all quantum phase effects for a moving charge should be directly related to its wave vector \mathbf{k} and de Broglie wavelength λ , which can depend not only on the mechanical momentum of the particle \mathbf{P}_M , but also on the EM momentum \mathbf{P}_{EM} for a system «charged particle plus external EM field». This assumption suggests us to generalise the wave vector in the form

$$\boldsymbol{k} = \frac{\left(\boldsymbol{P}_{M} + \boldsymbol{P}_{EM}\right)}{\hbar},\tag{31}$$

with the corresponding de Broglie wavelength

$$\lambda = \frac{h}{|\boldsymbol{P}_M + \boldsymbol{P}_{EM}|}.$$
(32)

Hence, the corresponding quantum phase $d\delta$ along the path ds is equal to

$$d\delta = -\mathbf{k} \cdot d\mathbf{s} = -\frac{\left(\mathbf{P}_{M} + \mathbf{P}_{EM}\right) \cdot d\mathbf{s}}{\hbar}.$$
(33)

In order to verify this assumption, we address to reference [26], where we calculated the interaction EM field momentum for a spinless charged particle in the external E, B fields as the function of scalar φ and vector A potentials:

$$\boldsymbol{P}_{EM} = \frac{1}{4\pi c} \int_{V} (\boldsymbol{E} \times \boldsymbol{B}_{e}) dV + \frac{1}{4\pi c} \int_{V} (\boldsymbol{E}_{e} \times \boldsymbol{B}) dV = \frac{e\boldsymbol{A}}{c} + \frac{\boldsymbol{v}e\boldsymbol{\varphi}}{c^{2}} + \frac{e\boldsymbol{v}(\boldsymbol{A} \cdot \boldsymbol{v})}{c^{3}},$$
(34)

here E_{e} , B_{e} are the electric and magnetic fields of a moving charge.

Thus, combining equations (33), (34), and integrating over the path s, we obtain the total phase of charged particle, moving in EM field:

$$\delta = -\mathbf{k} \cdot d\mathbf{s} = -\frac{1}{\hbar} \int \mathbf{P}_{M} \cdot d\mathbf{s} - \frac{e}{\hbar c} \int \mathbf{A} \cdot d\mathbf{s} - \frac{e}{\hbar c^{2}} \int \boldsymbol{\varphi} \mathbf{v} \cdot d\mathbf{s} - \frac{e}{\hbar c^{3}} \int \mathbf{v} (\mathbf{A} \cdot \mathbf{v}) \cdot d\mathbf{s}.$$
(35)

The first term on the right side of this equation describes the phase of particle, associated with its mechanical momentum, which exists in the absence of EM field, while the remaining three terms stand for the magnetic AB phase (2), the complementary electric AB phase (21) and complementary magnetic AB phase (30), correspondingly. This result fully validates our assumptions ((31), (32)) with respect to the dependence of the wave vector \mathbf{k} and the de Broglie wavelength λ on the scalar and vector potentials.

At the same time, one should notice that in no way the phase (35) can be derived via the Schrödinger equation with the standard Hamiltonian (5) for charged particle in an EM field. As we have already shown in the introductory section, the Hamiltonian (5), being substituted into equation (6) for the total phase of particle, yields only the magnetic AB effect for velocity-dependent phase, leaving non-accounted the complementary magnetic and electric AB phases.

This contradictory situation, disclosed at the first time in reference [26], suggested us to look closer at the adopted procedure of transition from the classical to quantum description of charged particles. On this way, we concluded [26; 27] that the failure of the Hamiltonian (5) to describe the complementary electric and complementary magnetic AB phases, playing important role in the physical interpretation of a full set of quantum phases for charges and dipoles, definitely indicates the presence of a fundamental inconsistency in quantum description of charged particles in an EM field.

According to our analysis [26; 27], such an inconsistency is present in the definition of the momentum operator for charged particle in EM field, which is commonly associated with its canonical momentum, i. e.,

$$\boldsymbol{P}_{c} = \boldsymbol{P}_{M} + \frac{e\boldsymbol{A}}{c} \to \hat{\boldsymbol{P}}_{c} = -i\hbar\nabla.$$
(36)

Hence, equation (36) straightforwardly yields the Hamiltonian (5).

In fact, the postulate (36) tacitly prescribes the fundamental role to the canonical momentum of charged particle in quantum mechanics, which, however, looks not so obvious. Thus, one can wonder, why the physical context of equation (36) was, to the best of our knowledge, not discussed earlier, before our publications [26; 27].

As is known, the canonical momentum (36) for a charged particle in an EM field emerges as a formal variable in the Euler – Lagrange equation of classical electrodynamics (see, e. g., [28]), and a question about a physical meaning of P_c even was not discussed.

We separately investigated this problem in reference [26] and found that the term $\frac{eA}{c}$ describes the interaction EM field momentum for the system «charged particle in an external electric and magnetic fields» in the particular case of zero velocity of particle.

Indeed, for a charged particle at rest, its magnetic field is equal to zero, so that the interactional field momentum takes the form

$$\boldsymbol{P}_{EM}\left(\boldsymbol{v}=0\right) = \frac{1}{4\pi c} \int_{V} \left(\boldsymbol{E}_{e} \times \boldsymbol{B}\right) dV = \frac{1}{4\pi c} \int_{V} \left(\boldsymbol{E}_{e} \times \left(\nabla \times \boldsymbol{A}\right)\right) dV, \tag{37}$$

where we have used the equality $B = (\nabla \times A)$. Further, we involve the vector identity [23]

$$\int_{V} \left(\boldsymbol{E}_{e} \times (\nabla \times \boldsymbol{A}) \right) dV + \int_{V} \left(\boldsymbol{A} \times (\nabla \times \boldsymbol{E}_{e}) \right) dV - \int_{V} \left(\boldsymbol{E}_{e} (\nabla \cdot \boldsymbol{A}) \right) dV - \int_{V} \left(\boldsymbol{A} (\nabla \cdot \boldsymbol{E}_{e}) \right) dV = 0,$$

which in the Coulomb gauge $(\nabla \cdot \mathbf{A} = 0)$ yields

$$\int_{V} \left(\boldsymbol{E}_{e} \times (\nabla \times \boldsymbol{A}) \right) dV = -\int_{V} \left(\boldsymbol{A} \times (\nabla \times \boldsymbol{E}_{e}) \right) dV + 4\pi \int_{V} (\rho_{e} \boldsymbol{A}) dV = \frac{e\boldsymbol{A}}{c}.$$
(38)

Here we have taken into account that $\nabla \times E_e = 0$ for a resting particle, and used the Maxwell equation $\nabla \cdot E_e = 4\pi\rho_e$, ρ_e being the charge density of the particle. Hence, using equations (37) and (38), we obtain

$$\boldsymbol{P}_{EM}\left(\boldsymbol{v}=\boldsymbol{0}\right) = \frac{e\boldsymbol{A}}{c}.$$
(39)

Further on, combining equations (36) and (39), we arrive at the equality

$$\boldsymbol{P}_{c} = \boldsymbol{P}_{M}(\boldsymbol{v}) + \boldsymbol{P}_{EM}(\boldsymbol{v}=0) \to \hat{\boldsymbol{P}} = -i\hbar\nabla,$$
(40)

which shows that the canonical momentum represents the sum of mechanical momentum of *moving* particle P_M and the interactional EM field momentum P_{EM} in the situation, where the particle *would be at rest* in the frame of observation. Thus, equation (40) indicates that the canonical momentum P_c does not have a real physical meaning.

Under this circumstance, it seems attractive to re-define the momentum operator in such a way, where the sum of mechanical momentum and interactional EM field momentum are taken at the same velocity v of the charge, i. e.,

$$\boldsymbol{P}_{M}(\boldsymbol{v}) + \boldsymbol{P}_{EM}(\boldsymbol{v}) \to \hat{\boldsymbol{P}} = -i\hbar\nabla.$$
(41)

Hence, instead of the Hamiltonian (5), we get

$$\hat{H} = \frac{\left(-i\hbar\nabla - \boldsymbol{P}_{EM}\right)^2}{2M} + e\varphi$$

or, in the explicit form (see equation (34)),

$$H = \frac{1}{2M} \left(\boldsymbol{P} - \frac{e\boldsymbol{A}}{c} - \frac{\boldsymbol{v}\boldsymbol{e}\boldsymbol{\varphi}}{c^2} - \frac{\boldsymbol{e}\boldsymbol{v}(\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{v})}{c^3} \right)^2 + \boldsymbol{e}\boldsymbol{\varphi}, \tag{42}$$

where all variables are considered as operators.

Presenting in equation (42) P = Mv and assuming the Coulomb gauge, where the operators v and A commutate with each other, we derive to the accuracy of calculations c^{-3} :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M}\Delta + e\varphi - \frac{eA \cdot \mathbf{v}}{c} - \frac{e\varphi v^2}{c^2} - \frac{ev^2(A \cdot \mathbf{v})}{c^3},\tag{43}$$

where we neglected the term $\frac{e^2 A^2}{2Mc^2}$ in comparison with other terms of equation (43), which in any practical

situation is quite warranted, and Δ stands for the Laplacian.

Thus, substituting the Hamiltonian (43) into equation (6), we derive the quantum phase for a moving charged particle in the presence of EM field as

$$\delta = \frac{e}{\hbar} \int \varphi dt - \frac{e}{\hbar c} \int \mathbf{A} \cdot d\mathbf{s} - \frac{e}{\hbar c^2} \int \varphi \mathbf{v} \cdot d\mathbf{s} - \frac{e}{\hbar c^3} \int \mathbf{v} (\mathbf{A} \cdot \mathbf{v}) \cdot d\mathbf{s}, \tag{44}$$

where the first two terms on the right side stand for the electric (1) and magnetic (2) AB phases, while the third and fourth terms describe the complementary electric (21) and magnetic (30) AB phases, corresponsingly, which we disclosed in references [25; 26].

Thus, the re-definition of the momentum operator (41), which we suggested instead of the customary definition (36), actually allows describing all quantum phase effects for charged particles in EM field, and to ensure a full harmony between equations (44) and (15), describing quantum phase effects respectively for charges and dipoles, with their relationship according to figure.

We add that the negative sign for the velocity-dependent quantum phases in equation (44) reflects the inverse dependence of the de Broglie wavelength of charged particle λ on the interactional EM field momentum according to equation (32).

Conclusion

Thus, analysing quantum phase effects for moving dipoles, we have shown that, in addition to the known Aharonov – Casher and He – McKellar – Wilkens phases (equations (3) and (4), correspondingly), there are

two novel phases (16), (17), and the entire set of the phases δ_{mE} , δ_{pB} , δ_{pE} , δ_{mE} , correspond to a full set of combinations between the pair p, m and the pair E, B.

These results made topical the problem of determination of the physical meaning for quantum phases of moving dipoles, and in references [25; 26] we suggested to explain their origin via the superposition of fundamental quantum phases for point-like charges composing the dipoles.

On this way, we discovered two novel fundamental phase effects with the complementary electric $\delta_{c\phi}$ (21) and complementary magnetic δ_{cA} (30) AB phases, correspondingly.

The disclosure of all quantum phase effects for point-like charges allowed us to conclude that the de Broglie wavelength for a moving charged particle depends not only on its mechanical momentum P_M , but also on the interactional EM momentum P_M via the modulus of the vector sum of mechanical and EM momenta $|P_M + P_{EM}|$ (see equation (32)). The latter equation allows us to understand all quantum phase effects for a moving charge as a corresponding variation of its de Broglie wavelength with the scalar and vector potentials.

One should further notice that the direct observation of the phases $\delta_{c\phi}$, δ_{cA} is hardly possible for non-relativistic charges, where the electric (δ_{ϕ}) and magnetic (δ_A) AB phases strongly dominate. However, for electrically neutral dipoles, the phases δ_{ϕ} , δ_A are vanishing, that opens the principal possibility to measure, at least indirectly, the complementary phases $\delta_{c\phi}$, δ_{cA} .

In particular, as we have shown above, the AC phase for a moving magnetic dipole in an electric field represents the superposition of $\delta_{c\phi}$ phases for all charges of the dipole and hence, the experimental observation of the AC phase [7] does prove the existence of complementary electric AB phase $\delta_{c\phi}$, too. This result already indicates the need to re-define the momentum operator according to equation (41), where it is associated with the sum of mechanical momentum and EM momentum for a charged particle in an EM field. Then, as we have shown above, the Schrödinger equation for a charged particle with the momentum operator (41) yields equation (44) for the total phase of such particle, which contains both the previously known AB electric and magnetic phases (the first and second terms on the right side), as well as previously unknown complementary electric and magnetic AB phases (the third and fourth terms on the right side).

Further, we emphasise that the proposed re-definition of the momentum operator (41) must be universal, and also applicable to the Klein – Gordon equation and the Dirac equation. In this respect we remind that known fact that the sum of mechanical momentum of particle P_M and interactional field momentum P_{EM} represents the spatial components of the four-vector, whose time component is defined as the sum of the energy of particle and the energy of interactional EM field. Thus, the proposed re-definition of the operator of momentum (41) keeps the Lorentz invariance of the Klein – Gordon and Dirac equations, and allows us to describe the fundamental phase effects (44) for freely moving charge, too.

With respect to electrically bound quantum systems, in reference [27] we suggested the corresponding modification of fundamental equations of atomic physics with the suggested re-definition of the momentum operator (41), and have shown that this way promises the elimination of the available subtle deviations between calculated and measured data in precise physics of simple atoms.

However, this problem lies outside the scope of the present paper, and will be analysed elsewhere.

References

1. Aharonov Y, Bohm D. Significance of electromagnetic potentials in the quantum theory. *Physical Review*. 1959;115(3):485–491. DOI: 10.1103/PhysRev.115.485.

2. Aharonov Y, Bohm D. Further consideration of electromagnetic potentials in the quantum theory. *Physical Review*. 1961;123(4): 1511–1524. DOI: 10.1103/PhysRev.123.1511.

3. Aharonov Y, Casher A. Topological quantum effects for neutral particles. *Physical Review Letters*. 1984;53(4):319–321. DOI: 10.1103/PhysRevLett.53.319.

4. He X-G, McKellar BHJ. Topological phase due to electric dipole moment and magnetic monopole interaction. *Physical Review A*. 1993;47(4):3424–3425. DOI: 10.1103/PhysRevA.47.3424.

5. Wilkens M. Quantum phase of a moving dipole. *Physical Review Letters*. 1994;72(1):5–8. DOI: 10.1103/PhysRevLett.72.5.

6. Tonomura A, Matsuda T, Suzuki R, Fukuhara A, Osakabe N, Umezakiet H, et al. Observation of Aharonov – Bohm effect by electron holography. *Physical Review Letters*. 1982;48(21):1443–1446. DOI: 10.1103/PhysRevLett.48.1443.

7. König M, Tschetschetkin A, Hankiewicz EM, Jairo Sinova, Hock V, Daumer V, et al. Direct observation of the Aharonov – Casher phase. *Physical Review Letters*. 2006;96(7):076804. DOI: 10.1103/PhysRevLett.96.076804.

8. Gillot J, Lepoutre S, Gauguet A, Büchner M, Vigué J. Measurement of the He – McKellar – Wilkens topological phase by atom interferometry and test of its independence with atom velocity. *Physical Review Letters*. 2013;111(3):030401. DOI: 10.1103/ PhysRevLett.111.030401.

9. Batelaan H, Tonomura A. The Aharonov – Bohm effects: variations on a subtle theme. *Physics Today*. 2009;62(9):38–43. DOI: 10.1063/1.3226854.

10. Landau LD, Lifshitz EM. *Quantum mechanics: non-relativistic theory*. Sykes JB, Bell JS, translators. 2nd edition, revised and erlarged. Oxford: Pergamon Press; 1965. [617 p.]. (Course of theoretical physics; volume 3).

11. Kondo J. Resistance minimum in dilute magnetic alloys. *Progress of Theoretical Physics*. 1964;32(1):37–49. DOI: 10.1143/ PTP.32.37.

12. Alduschenkov AV, Geraschenko OV, Kholmetskii AL, Lomonosov VA, Mahnach LV, Mashlan M, et al. Mössbauer investigation of superconductors $LaFeO_{0.85}F_{0.15}As$ and high-temperature Kondo effect. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. 2014;27(8):1825–1829. DOI: 10.1007/s10948-014-2531-2.

13. Alduschenkov AV, Geraschenko OV, Kholmetskii AL, Lomonosov VA, Mahnach LV, Mashlan M, et al. Mössbauer study of superconductors LaFeO_{0.88}F_{0.12}As. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. 2015;28(9):2657–2662. DOI: 10.1007/s10948-015-3088-4.

14. Panofsky WKH, Phillips M. Classical electricity and magnetism. 2nd edition. Reading: Addison-Wesley; 1962. [503 p.].

15. Shockley W, James RP. «Try simplest cases» discovery of «hidden momentum» forces on «magnetic currents». *Physical Review Letters*. 1967;18(20):876–879. DOI: 10.1103/PhysRevLett.18.876.

16. Goleman S, Van Vleck JH. Origin of «hidden momentum forces» on magnets. *Physical Review*. 1968;171(5):1370–1375. DOI: 10.1103/PhysRev.171.1370.

17. Aharonov Y, Pearle P, Vaidman L. Comment on «proposed Aharonov – Casher effect: another example of an Aharonov – Bohm effect arising from a classical lag». *Physical Review A*. 1988;37(10):4052–4055. DOI: 10.1103/physreva.37.4052.

18. Kholmetskii AL, Missevitch OV, Yarman T. Force law in material media and quantum phases. *Europhysics Letters (EPL)*. 2016; 113(1):14003. DOI: 10.1209/0295-5075/113/14003.

19. Kholmetskii AL, Missevitch OV, Yarman T. Force law in material media, hidden momentum and quantum phases. *Annals of Physics*. 2016;369:139–160. DOI: 10.1016/j.aop.2016.03.004.

20. Fabrizio M, Morro A. Electromagnetism of continuous media. Oxford: Oxford University Press; 2003. 688 p.

21. Miffre A, Jacquey M, Büchner M, Trénec G, Vigué J. Atom interferometry measurement of the electric polarizability of lithium. *European Physical Journal D*. 2006;38(2):353–365. DOI: 10.1140/epjd/e2006-00015-5.

22. Lepoutre S, Gauguet A, Trenec G, Büchner M, Vigué J. He – McKellar – Wilkens topological phase in atom interferometry. *Physical Review Letters*. 2012;109(12):120404. DOI: 10.1103/PhysRevLett.109.120404.

23. Jefimenko OD. *Electromagnetic retardation and theory of relativity*. 2nd edition. Star City: Electret Scientific Company; 2004. Appendix 1.

24. Wei H, Han R, Wei X. Quantum phase of induced dipoles moving in a magnetic field. *Physical Review Letters*. 1995;75(11): 2071–2073. DOI: 10.1103/PhysRevLett.75.2071.

25. Kholmetskii AL, Yarman T. Quantum phases for a charged particle and electric/magnetic dipole in an electromagnetic field. *Europhysics Letters (EPL)*. 2017;120(4):40007. DOI: 10.1209/0295-5075/120/40007.

26. Kholmetskii AL, Missevitch OV, Yarman T. Quantum phases for point-like charged particles and for electrically neutral dipoles in an electromagnetic field. *Annals of Physics*. 2018;392:49–62. DOI: 10.1016/j.aop.2018.03.005.

Kholmetskii AL, Yarman T, Missevitch OV, Arik M. Quantum phases for moving charges and dipoles in an electromagnetic field and fundamental equations of quantum mechanics. *Scientific Reports*. 2018;8:11937. DOI: 10.1038/s41598-018-30423-8.
 Landau LD, Lifshitz EM. *The classical theory of fields*. Hamermesh M, translator. 3rd edition. New York: Pergamon Press;

28. Landau LD, Lifshitz EM. *The classical theory of fields*. Hamermesh M, translator. 3rd edition. New York: Pergamon Press; 1971. [387 p.].

Received by editorial board 09.11.2020.

УДК 539.1.03,539.12.04

НЕЛИНЕЙНАЯ ДИНАМИКА ИЗЛУЧЕНИЯ СИЛЬНОТОЧНЫХ ПУЧКОВ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ В ПРОСТРАНСТВЕННО-ПЕРИОДИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ

*С. Н. СЫТОВА*¹⁾

¹⁾Институт ядерных проблем БГУ, ул. Бобруйская, 11, 220006, г. Минск, Беларусь

Рассмотрены физические процессы, лежащие в основе функционирования вакуумных электронных приборов, а именно нелинейные процессы излучения сильноточных пучков заряженных частиц при прохождении пространственно-периодических структур (резонаторов) и взаимодействии с электромагнитным полем. Проанализированы принципы работы ламп бегущей волны, ламп обратной волны, многоволновых черенковских генераторов, лазеров и мазеров на свободных электронах и др. Указанные приборы функционируют в широком диапазоне спектра (от микроволнового до рентгеновского), имеют высокие КПД, позволяют получать излучение большой мощности в узких спектральных областях. Повышение производительности и надежности таких устройств основано на совершенствовании сложных электромагнитных структур, составляющих резонаторы. Продемонстрировано разнообразие вакуумных электронных приборов при очевидной общности используемых в них физических принципов. Рассмотрена нелинейная хаотическая динамика их функционирования. Особое внимание уделено принципам работы объемных лазеров на свободных электронах, а также их отличию от других приборов.

Ключевые слова: нелинейная динамика; сильноточные электронные пучки; вакуумные электронные приборы; объемные лазеры на свободных электронах.

NONLINEAR DYNAMICS OF RADIATION OF HIGH-CURRENT BEAMS OF CHARGED PARTICLES IN SPATIALLY PERIODIC STRUCTURES

S. N. SYTOVA^a

^aInstitute for Nuclear Problems, Belarusian State University, 11 Babrujskaja Street, Minsk 220006, Belarus

Provided a review of physical processes underlying the functioning of vacuum electronic devices, namely, nonlinear processes of radiation of high-current beams of charged particles during their passage through spatially periodic structures (resonators) and their interaction with an electromagnetic field. Principles of functioning of travelling wave tubes, backward wave tubes, multi-wave Cherenkov generators, free electron lasers and free electron masers, volume free electron lasers are considered. These devices operate in a wide spectrum range from microwave to X-ray, have high efficiency, and allow obtaining high radiation powers in narrow spectral ranges. Increase the performance and reliability of electronic vacuum devices is based on improving the complex electromagnetic structures in resonators. The article demonstrates a variety of such devices with an obvious generality of physical principles used in them. Nonlinear chaotic dynamics of

Образец цитирования:

Сытова СН. Нелинейная динамика излучения сильноточных пучков заряженных частиц в пространственно-периодических структурах. Журнал Белорусского государственного университета. Физика. 2021;1:62–72. https://doi.org/10.33581/2520-2243-2021-1-62-72

Автор:

Светлана Николаевна Сытова – кандидат физико-математических наук; заведующий лабораторией аналитических исследований.

For citation:

Sytova SN. Nonlinear dynamics of radiation of high-current beams of charged particles in spatially periodic structures. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2021;1:62–72. Russian.

https://doi.org/10.33581/2520-2243-2021-1-62-72

Author:

Svetlana N. Sytova, PhD (physics and mathematics); head of the laboratory of analytical research. sytova@inp.bsu.by https://orcid.org/0000-0002-2476-9979



their functioning is considered. Particular attention is paid to consideration of principles of operation of volume free electron lasers as well as their difference from other devices.

Keywords: nonlinear dynamics; high-current beams of charged particles; vacuum electronic devices; volume free electron lasers.

Введение

Начиная с 1940-х гг. исследования в области нелинейных процессов излучения заряженных частиц при их прохождении пространственно-периодических структур (резонаторов) и взаимодействии там с электромагнитным полем ведутся в различных типах вакуумных электронных приборов (усилителей и генераторов), функционирующих в широком диапазоне спектра (от микроволнового до рентгеновского). Применение таких устройств в военных и коммерческих приложениях требует их надежной работы при высоких мощности, эффективности и низкой стоимости [1]. Производительность и надежность данных приборов в настоящее время обеспечиваются использованием сложных электромагнитных структур на основе новых материалов и передовых технологий.

Сегодня усилители и генераторы вакуумной электроники применяются не только в системах спутниковой связи, телерадиовещании, различных микроволновых устройствах нагрева для промышленного и бытового использования, но и при проведении научных исследований в ускорителях частиц высоких энергий, нагреве плазмы для управляемого термоядерного синтеза, а также в медицинских системах в качестве компактных ускорителей для ядерного магнитного резонанса и т. д. [1–5].

В данной статье продемонстрировано многообразие вакуумных электронных приборов при очевидной общности используемых в них физических принципов, рассмотрена сложная нелинейная динамика их функционирования. Теоретические и экспериментальные исследования каждого нового типа таких приборов имеют огромное значение для науки и практики.

Усилители и генераторы вакуумной электроники

Рассмотрим вакуумные электронные приборы, использующие в своей работе достаточно близкие физические принципы: лампы бегущей волны (ЛБВ) [6–8], лампы обратной волны (ЛОВ) – карсинотроны и карсинотроды [9–12], многоволновые черенковские генераторы (МВЧГ) [13], лазеры на свободных электронах (ЛСЭ) [14–20], гиротроны, оротроны и мазеры на свободных электронах (МСЭ) [21; 22], различные варианты черенковских и смит-парселловских ЛСЭ [23; 24], объемные лазеры на свободных электронах (ОЛСЭ) [25–29].

Функционирование данных приборов основано на излучении электронов, сгруппированных в сгустки и взаимодействующих в резонаторе (замедляющей системе) с медленными электромагнитными волнами.

Отличие ЛБВ от ЛОВ состоит в том, что в первом случае электроны пучка взаимодействуют с «прямой» электромагнитной волной, распространяющейся в направлении движения электронов, а во втором – с бегущей волной, распространяющейся в обратном по отношению к пучку направлении. Также существуют различные их комбинации, в которых формируются прямая и обратная электромагнитные волны. В качестве резонаторов в вакуумных электронных приборах, помимо различных пространственно-периодических структур типа спиралей, гребенок, штыревых и щелевых систем [5; 11], в настоящее время используются так называемые фотонные кристаллы [30; 31]. Фактически рассматриваемые в работах [5; 11] структуры обладают свойствами фотонных кристаллов [30].

Впервые термин «фотонный кристалл» введен в статье [32] для описания свойств фотонной зонной структуры гранецентрированной кубической решетки, используемой в полупроводниковых материалах. Главной особенностью фотонного кристалла является наличие высокого показателя преломления, а также тот факт, что структура должна быть объемной, т. е. не одномерной, а дву- или трехмерной [33].

В 1970-х гг. были созданы ЛСЭ [2; 14; 15], основной принцип работы которых также заключается в излучении электронов, движущихся, колеблющихся и излучающих под действием внешнего электромагнитного поля. Первые экспериментальные исследования ЛСЭ [16; 17] подтвердили эффективность использования релятивистского электронного пучка в качестве активной среды в сравнении с обычными лазерами со связанными атомными или молекулярными состояниями. ЛСЭ может генерировать перестраиваемое когерентное излучение высокой мощности в диапазонах от рентгеновского до миллиметрового [18–20]. Среди нескольких десятков современных экспериментальных установок отметим Европейский рентгеновский лазер на свободных электронах (*European XFEL*) [18], Новосибирский лазер на свободных электронах [19] и многие другие [20]. Всего в настоящее время в мире функционирует свыше 50 ЛСЭ и строится 20 новых установок [20]. В последнее десятилетие появилась разновидность ЛСЭ – фотонные ЛСЭ (англ. *photonic FEL* – *PFEL*), или лазеры на фотонных кристаллах [31], а также различные терагерцовые вакуумные электронные приборы с фотонными структурами и нанолазеры [34]. В нанолазерах решетка резонатора состоит из массивов металлических нанопроволочек, где под воздействием фемтосекундного излучения происходит генерация электронами пучка пикосекундных импульсов.

В большинстве указанных выше устройств применяются ленточные или кольцевые (трубчатые) электронные пучки, взаимодействующие только с поверхностью резонатора. Последнее, в частности, связано с тем, что во всех вариантах ЛОВ, ЛБВ, оротронах и других приборах, в которых излучение возбуждается вследствие пролета электронов над плоской периодической замедляющей системой, невозможно использование широкого по двум направлениям (не ленточного или трубчатого) электронного пучка. То есть во всех этих приборах пучок должен проходить на расстоянии *d* от замедляющей системы:

$$d \leq \frac{\lambda}{4\pi} \beta \gamma$$

где λ – длина волны; $\beta = \frac{v}{c}$ (v – скорость пучка, c – скорость света); $\gamma = (1 - \beta^2)^{-1/2}$ – лоренц-фактор пучка.

Если величины β и γ будут порядка единицы, то $d \sim 0,1\lambda$. Это условие накладывает серьезные ограничения на толщину пучка, что, в свою очередь, ведет к ограничениям по мощности прибора и жестким требованиям на его фокусировку.

Как уже было отмечено выше, большинство рассматриваемых приборов (ЛОВ, ЛБВ, ЛСЭ) используют одномерную геометрию распределенной обратной связи, в которой волновые векторы электромагнитных волн и вектор скорости электронного пучка расположены вдоль одной прямой. Одним из немногих вакуумных электронных приборов, имеющих неодномерную геометрию, является оротрон, использующий открытый резонатор и перпендикулярно расположенную отражающую решетку [22]. В работе [21] рассматривается МСЭ с двумерной распределенной обратной связью типа оротрона, а также ЛСЭ и МСЭ с использованием двумерных брэгговских резонаторов. В частности, используется четырехволновая геометрия, при которой в резонаторе формируются 4 электромагнитные волны под углом 90° друг к другу.

Такие приборы зачастую называют сверхразмерными [13; 20; 21], что означает существенное превышение поперечных размеров резонатора над длиной волны. Но поскольку во взаимодействии участвует только тонкий слой кольцевого пучка, то, согласно [21], основная проблема – это сложность создания эффективно работающей сверхразмерной системы на предлагаемых принципах.

Большой интерес представляют релятивистские МВЧГ [13], в которых получены мощности порядка 15 ГВт в трехсантиметровом диапазоне длин волн с КПД 50 %. Здесь кольцевой пучок возбуждает поверхностные волны в сверхразмерном цилиндрическом диафрагмированном волноводе. В системе рассматриваются прямая и обратная связанные электромагнитные волны вблизи границы полосы прозрачности, которые в результате взаимодействия с трубчатым электронным пучком возбуждают некоторое количество мод. Диаметр волновода составляет несколько длин волн генерируемого излучения. Но поскольку пучок является кольцевым и амплитуды волн экспоненциально затухают с удалением от волновода, то опять же возникает необходимость фокусировки пучка на достаточно близком расстоянии от его поверхности.

В настоящее время существуют также различные типы генераторов и усилителей электромагнитного излучения на основе электронных пучков, использующие разнообразные механизмы спонтанного излучения – дифракционное излучение, излучение Смита – Парселла, черенковское излучение и иные эффекты [35].

Все вышеуказанные приборы (ЛОВ, ЛБВ, ЛСЭ, МСЭ, МВЧГ) обладают рядом общих принципов функционирования и достоинств, в частности имеют хорошие КПД, позволяют получать излучение большой мощности в узких спектральных диапазонах и др. Например, ЛБВ обеспечивают большую полосу пропускания с диапазоном рабочих частот от 300 МГц до 50 ГГц. Их выходные мощности колеблются от нескольких ватт до нескольких мегаватт. ЛБВ составляют более 50 % объема продаж всех вакуумных электронных приборов в СВЧ-диапазоне [1].

Однако рассмотренные выше устройства имеют и общие недостатки:

1) омические потери на металлических поверхностях резонаторов из-за протекания высокочастотных токов и угрозы пробоя волновода;

2) дифракционные потери на выходных отверстиях;

3) сложность создания сверхразмерных систем;

4) сложность изменения частоты для релятивистских пучков (поскольку изменение стартового напряжения (скорости частиц) в релятивистском случае большого эффекта не дает);

5) невозможность продвижения в субмиллиметровую область ввиду трудоемкости изготовления волноводов.

В качестве общей системы уравнений, описывающей вакуумные электронные приборы, часто используется система [5; 10]

$$\frac{\partial F}{\partial \tau} - \frac{\partial F}{\partial \zeta} = -\frac{1}{\pi} \int_{0}^{2\pi} e^{-i\theta} d\theta_{0}, \qquad (1)$$

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial \zeta^2} = -\operatorname{Re}\left[Fe^{i\theta}\right],\tag{2}$$

$$\Theta\Big|_{\zeta=0} = \Theta_0, \left. \frac{\partial \Theta}{\partial \zeta} \right|_{\zeta=0} = 0, F\Big|_{\zeta=L} = 0,$$

где θ описывает фазу электронов пучка, а *F* есть амплитуда электромагнитной волны. В данном случае система приведена для взаимодействия электронного пучка со встречной (обратной) волной, соответственно граничные условия для пучка и волны поставлены на разных границах системы ($\zeta = 0$ и $\zeta = L$), т. е. уравнения (1), (2) отвечают ЛОВ.

Система (1), (2) универсальна в том смысле, что она сохраняет свой вид после нормировки для широкого диапазона электронных устройств (ЛСЭ, ЛОВ, ЛБВ и т. д.).

При описании геометрии с несколькими связанными волнами (см., например, [21]) система будет содержать соответствующее количество уравнений типа (1) с дополнительными членами, характеризующими связь между волнами. Уравнение (2) для динамики электронного пучка сохраняется.

Объемные лазеры на свободных электронах

ОЛСЭ [25–29] позволяют преодолеть многие из указанных выше проблем. Они представляют собой вакуумные электронные приборы, работающие на излучении релятивистских заряженных частиц, движущихся при определенных условиях в трехмерной (двумерной) пространственно-периодической системе – естественном или искусственном (фотонном) кристалле (резонаторе).

Пусть релятивистская частица движется в пространственно-периодической среде. Тогда физические процессы, сопровождающие ее движение, можно разделить на процессы, связанные с кулоновским рассеянием частицы на ядрах мишени (когерентное тормозное излучение и излучение при каналировании), и на излучение при движении с постоянной скоростью (переходное излучение и излучение Вавилова – Черенкова). В последнем случае в рентгеновском диапазоне возможны два типа излучения – квазичеренковское параметрическое рентгеновское и излучение, образованное быстро движущимся в среде осциллятором [4; 36].

Характер преломления и поглощения фотонов в кристалле кардинально отличается от их характера в аморфной среде. Вследствие периодического расположения рассеивателей излучение испытывает дифракцию. Задача о генерации излучения равномерно движущейся заряженной частицей в среде с периодической диэлектрической проницаемостью рассмотрена М. Л. Тер-Микаеляном [37].

Как впервые показано в работе [36], в отличие от резонансного излучения, в условиях динамической дифракции генерируемого излучения в кристалле возможно резкое изменение показателя преломления среды, что для рентгеновских квантов приводит к существенному изменению спектральных свойств излучения заряженных частиц. В частности, показатель преломления *n* может превысить единицу, и, следовательно, станет возможным выполнение условия Вавилова – Черенкова. Периодическая структура кристалла вблизи условий дифракции приводит к изменению собственных состояний фотона и, как результат, к возможности нового типа излучения, который был теоретически предсказан в начале 1970-х гг. в работах [36; 38] и получил название квазичеренковского параметрического рентгеновского излучения (ПРИ).

Помимо того что кристаллическая мишень создает возможность квазичеренковского механизма излучения, кристалл является трехмерным резонатором с объемной распределенной обратной связью (OPOC) [25; 26], тогда как в ЛОВ, ЛБВ и других вакуумных электронных приборах имеет место одномерная распределенная обратная связь. Неодномерный характер ОРОС кардинальным образом изменяет функциональную зависимость инкремента неустойчивости и порогов генерации. Дву- или трехмерные дифракционные решетки позволяют распределить взаимодействие по большому объему и снизить ограничения на мощность в резонаторе.

ПРИ представляет собой квазичеренковское излучение в рентгеновской области спектра вблизи брэгговских углов и брэгговских частот, определяемое условием дифракции на кристаллографических плоскостях [4]

$$\left(\mathbf{k}+\tau\right)^2 \approx \mathbf{k}^2 \tag{3}$$

и генерируемое при равномерном и прямолинейном движении заряженной частицы в кристалле. Здесь k – волновой вектор проходящей электромагнитной волны; τ – вектор обратной решетки.

Термин «квазичеренковское параметрическое рентгеновское излучение» подчеркивает физическую общность этого явления с излучением Вавилова – Черенкова и отличие его от переходного излучения, связанного с наличием раздела двух сред с разными диэлектрическими проницаемостями [4]. Помимо ПРИ, в литературе используются термины «динамическое излучение», «квазичеренковское излучение», «резонансное излучение», «динамическое черенковское излучение».

ПРИ было обнаружено в 1985 г. на синхротроне СИРИУС (Сибирский резонансный импульсный усилитель) сотрудниками НИИ ЯП БГУ и НИИ ядерной физики Томского политехнического института [39]. Далее сотрудники НИИ ЯП БГУ наблюдали ПРИ в режиме многоволновой (четырех- и восьмиволновой) генерации [40]. Большой цикл работ по исследованию свойств ПРИ проводился на микротроне МАМІ в Майнце (Германия) [41].

Таким образом, с начала исследований ПРИ рассматривались объемные трехмерные геометрии, в которых векторы скорости частиц и волновые векторы электромагнитных волн в условиях динамической дифракции направлены под углами друг к другу. Именно неодномерность приводит к новым эффектам. Более того, в рентгеновском диапазоне длина излучаемой волны удовлетворяет неравенству $\lambda \ll L$, где L – характерные размеры системы. Это означает создание сверхразмерной системы при генерации ПРИ в процессе прохождения частицы через кристалл. Идеи сверхразмерности систем, работающих на квазичеренковском излучении, в дальнейшем были успешно перенесены из рентгеновской области на все частотные диапазоны.

В работах [25; 26] установлен и исследован новый закон неустойчивости электронного пучка, проходящего через пространственно-периодическую среду, который предусматривает следующую оценку стартового порогового тока пучка *j*_{start} в точках вырождения корней дисперсионного уравнения в зависимости от числа *s* дополнительных волн, возникающих в ОЛСЭ благодаря дифракции:

$$j_{\text{start}} \sim \frac{1}{\left(kL\right)^3 \left(k\chi_{\tau}L\right)^{2s}}.$$

Здесь $k\chi_{\tau}L \gg 1$; $k = \frac{\omega}{c}$ (ω – частота); L – длина резонатора; χ_{τ} – коэффициенты разложения диэлектри-

ческой проницаемости среды в ряд по векторам обратной решетки.

В других электронных приборах, рассматривавшихся выше, эта оценка выглядит следующим образом:

$$j_{\text{start}} \sim \frac{1}{\left(kL\right)^3}.$$

В точках вырождения корней дисперсионного уравнения групповая скорость электромагнитной волны резко уменьшается, и излучение задерживается в этой области за счет переотражения на плоскостях резонатора, более эффективно взаимодействуя с электронами пучка. Таким образом, из приведенных формул видно, что при фиксированной длине резонатора *L* стартовый ток может быть существенно уменьшен по сравнению с обычными системами. В то же время при фиксированном стартовом токе длина резонатора также может быть значительно уменьшена.

В ОЛСЭ для различных частотных диапазонов выбираются (конструируются) резонаторы с расстояниями между плоскостями, сравнимыми с длиной волны. В такой периодической среде вблизи выполнения брэгговских условий происходит расщепление дисперсионной кривой на несколько ветвей, для которых возможно соблюдение условий синхронизма для электронов пучка и, следовательно, наличие механизма квазичеренковского излучения.

Ни в одном из рассмотренных выше известных электронных приборов не используются принципы динамической дифракции (в понимании кристаллооптики). Напротив, широко используется отражение

на границах резонатора от брэгговских зеркал (рефлекторов) (с коэффициентом связи α переотраженных волн [21] или как в оротроне [22]).

При разработке теории ОЛСЭ было показано, что, изменяя фактор асимметрии дифракции, можно изменять добротность объемного резонатора. В частности, в зависимости от параметров системы (длины области взаимодействия, величины поглощения, частоты) существует оптимальное значение фактора асимметрии, при котором потери в объемном резонаторе будут минимальны.

В ОЛСЭ могут использоваться релятивистские, широкие в поперечном сечении, сплошные электронные пучки. Большие поперечные размеры таких пучков обеспечивают распределение их собственной мощности и мощности генерируемой волны по большему объему, тем самым способствуя снижению локальной нагрузки на отдельные элементы. Как известно, при этом происходит генерация большого количества нежелательных мод. В результате развивается деструктивная интерференция, и излучение становится некогерентным. ОРОС, формируемая в системе, позволяет выделить требуемые моды и подавить нежелательные.

Использование указанной выше закономерности легло в основу создания принципиально новых генераторов электромагнитного излучения – ОЛСЭ. Первое экспериментальное наблюдение генерации ОЛСЭ в миллиметровом диапазоне было проведено в 2001 г. [27]. Подтверждено, что с использованием ОРОС могут работать не только ОЛСЭ, но и ЛОВ, ЛБВ и другие типы электромагнитных усилителей и генераторов. В 2004 г. созданы ЛОВ и ОЛСЭ с прямоугольным сеточным резонатором, работающие в сантиметровом диапазоне длин волн [28]. В дальнейшем были проведены эксперименты с круглыми сеточными и фольговыми резонаторами – неодномерными пространственно-периодическими структурами, обладающими всеми свойствами фотонных кристаллов [29].

Рассмотрим простую математическую модель двухволнового ОЛСЭ. Пусть электронный пучок со скоростью **u** «падает» под некоторым углом на полубесконечный трехмерный пространственно-периодический резонатор толщиной *L*. На рисунке изображена объемная схема двухволнового ОЛСЭ в геометрии Брэгга. В условиях дифракции в системе формируются проходящая волна с волновым вектором **k** и дифрагированная волна с $\mathbf{k}_{\tau} = \mathbf{k} + \tau (\tau - вектор обратной решетки резонатора), которая выходит$ через заднюю стенку резонатора. Одновременно на систему могут падать внешние электромагнитныеволны.

Электроны пучка в резонаторе начинают группироваться в излучающую фазу и генерировать коллективное излучение с волновым вектором **k**. Для того чтобы электроны начали испускать квазичеренковское излучение, необходимо небольшое отставание фазовой скорости электромагнитной волны от скорости электронного пучка в соответствии с условием синхронизма (условием Вавилова – Черенкова)

$$\frac{|\boldsymbol{\omega} - \mathbf{k}\mathbf{u}|}{\boldsymbol{\omega}} \sim \delta \ll 1,\tag{4}$$

где δ – отклонение от точного выполнения условия Вавилова – Черенкова.



Объемная схема ОЛСЭ в геометрии Брэгга Volume scheme VFEL in Bragg geometry

При одновременном выполнении условий дифракции (3) и синхронизма (4) спонтанное излучение преобразуется в коллективное квазичеренковское излучение. Система уравнений для проходящей

и дифрагированной волн с амплитудами E и E_{τ} , а также фазы электронов $\theta(t, z, p)$ может быть записана в обобщенном виде без уточнения коэффициентов следующим образом [42]:

В (5) динамика электронного пучка моделируется усреднением по фазам влета электронов в область взаимодействия. Этот метод [3] широко применяется для расчета ЛБВ, ЛОВ, ЛСЭ и других электронных приборов [5; 10]. Также он хорошо работает при моделировании динамики пучка в ОЛСЭ. Но в отличие от системы (1), (2) (или системы (9–11) в [21]), где электронная динамика определяется только временем влета электрона в резонатор, в (5) учтено влияние пространственной поперечной точки влета электрона в область взаимодействия при z = 0. Именно благодаря усреднению по двум фазам – моменту и поперечной координате влета электронов – в ОЛСЭ удалось промоделировать тонкие эффекты в области вырождения корней дисперсионного уравнения и при синхронизме нескольких мод с пучком.

Линейный режим работы ОЛСЭ изучен достаточно хорошо [26], но он быстро сменяется нелинейной стадией. Понятно, что нелинейная стадия работы ОЛСЭ, описываемая математическими моделями типа (5), может быть рассмотрена только с использованием численных методов. Аналогичное замечание касается и всех остальных вакуумных электронных приборов.

Для моделирования ОЛСЭ разработан компьютерный код VOLC (*Volume Code*) [42]. Он всесторонне протестирован, в том числе путем сравнения полученных численных результатов и известных аналитических решений, и успешно применен для моделирования разнообразных вариантов ОЛСЭ, а также экспериментальной установки ОЛСЭ-250 [29]. Результаты моделирования показали разумное согласие с теоретическими и экспериментальными физическими результатами. Благодаря проведенному моделированию численно получены все основные физические законы функционирования ОЛСЭ, включая пороговые условия генерации.

Хаотическая динамика вакуумных электронных приборов

Статьи [43; 44] и многие другие посвященные исследованию нелинейной динамики рассматриваемых приборов работы по праву относятся к возникшей в последние четыре десятилетия новой области науки, известной как теория динамического хаоса, или нелинейная динамика [45]. Исследователи в данной области занимаются изучением основных свойств решений систем нелинейных уравнений, описывающих различные физические, химические, биологические, социальные и иные процессы. Здесь самые простые детерминированные нелинейные системы могут демонстрировать поведение, которое является сложным и выглядит случайным. Такое поведение названо хаосом. С другой стороны, хаотическое поведение гораздо более сложных систем часто подчиняется тем же правилам, что и хаотическое поведение простых систем. Таким образом, в хаосе может быть порядок [5; 45].

Нелинейность является необходимым, но недостаточным условием для формирования хаотического поведения системы. Основной признак хаоса – экспоненциальная расходимость изначально близких траекторий в нелинейных системах. Это так называемый эффект бабочки (чувствительность к начальным условиям) [46]. Отметим исследование проблемы синхронизации в хаотических системах и методы контроля хаоса, а также параметризацию различных хаотических режимов динамической системы [47–49].

В процессе теоретических и экспериментальных исследований хаотической природы различных вакуумных электронных приборов, включая ЛСЭ [5; 43; 44], показано, что в таких системах существуют разнообразные сценарии перехода к хаосу, в том числе удвоение периода, квазипериодичность,

перемежаемость. Квазипериодичность связана с бифуркациями Хопфа, которые вводят новую частоту в систему. Перемежаемость вызвана бифуркациями седловых точек (т. е. столкновением устойчивой и неустойчивой точек), которые затем исчезают, и после хаоса может появиться вновь регулярное движение. Хаос в вакуумных электронных приборах обусловлен запаздывающим характером распределенной обратной связи [5].

В работах [42; 50] ОЛСЭ исследован методами численного моделирования с точки зрения хаотической динамики. Продемонстрировано, что ОЛСЭ является хаотической динамической системой. По сравнению с другими рассматриваемыми приборами источник хаоса в ОЛСЭ имеет более сложную природу из-за взаимодействия электронного пучка с электромагнитным полем в резонаторе в условиях динамической дифракции и наличия ОРОС. Это приводит к неравномерному распределению интенсивности электромагнитного поля и значительным возмущениям в движении электронов, а соответственно, к разнообразной динамике ОЛСЭ. Численно получено одно из основных физических свойств ОЛСЭ – подавление паразитных мод в системе вследствие ОРОС и динамической дифракции. Показано, что неодномерная геометрия дифракции представляет сложную картину переходов между различными хаотическими динамическими режимами и позволяет специальным выбором параметров геометрии получить бо́льшие значения амплитуд полей в ОЛСЭ по сравнению с одномерной геометрией, а также принципиально другой тип решения.

Заключение

Исследования нелинейной динамики излучения сильноточных пучков заряженных частиц в пространственно-периодических структурах, а именно в различных типах вакуумных электронных приборов, представляют большой интерес в свете широкого применения таких приборов в различных научных, военных и коммерческих целях. Исследование ОЛСЭ важно для понимания принципов их функционирования и создания более эффективных экспериментальных установок усилителей и генераторов перестраиваемого когерентного излучения высокой мощности в диапазонах от миллиметрового до рентгеновского.

Библиографические ссылки

1. Benford J, Swegle JA, Schamiloglu E. *High power microwave*. 3rd edition. Boca Raton: CRC Press; 2016. [470 p.]. (Series in plasma physics).

2. Freund HP, Antonsen JrTM. *Principles of free electron lasers*. 3rd edition. [S. l.]: Springer; 2018. [729 p.]. DOI: 10.1007/978-3-319-75106-1.

3. Вайнштейн ЛА, Солнцев ВА. Лекции по сверхвысокочастотной электронике. Москва: Советское радио; 1973. 400 с.

4. Baryshevsky VG, Feranchuk ID, Ulyanenkov AP. *Parametric X-ray radiation in crystals. Theory, experiments and applications.* [S. l.]: Springer; 2005. 172 p. (Springer tracts in modern physics; volume 213). DOI: 10.1007/b95327.

5. Трубецков ДИ, Храмов АЕ. Лекции по сверхвысокочастотной электронике для физиков. Москва: Физматлит; 2003–2004. 2 тома.

6. Kompfner R. The travelling wave valve. Wireless World. 1946;LII(II):369-372.

7. Pierce JR. Equation for travelling-wave tubes. *Bell System Technical Journal*. 1950;29(3):390-460. DOI: 10.1002/j.1538-7305.1950.tb02352.x.

8. Nusinovich GS, Levush B, Abe DK. A review of the development of multiple-beam klystrons and TWTs. Washington: Naval Research Laboratory; 2003 March 17. 50 p. Report No.: NRL/MR/6840-03-8673.

9. Epsztein B, inventor; Compagnie generale de Telegraphie Sans Fil, assignee. Backward flow travelling wave devices. France patent FR1035379(A). 1959 March 31.

10. Гинзбург НС, Кузнецов СП, Федосеева ТН. Теория переходных процессов в релятивистской ЛОВ. Известия вузов. Радиофизика. 1978;21(7):1037–1052.

11. Солнцев ВА, автор и правообладатель. Карсинотрод. Патент Российской Федерации RU2121194C1. 27 октября 1998 г. 12. Abe DK, Carmel Y, Miller SM, Bromborsky A, Levush B, Antonsen TM, et al. Experimental studies of overmoded relativistic backward-wave oscillators. *IEEE Transactions on Plasma Science*. 1998;26(3):591–604. DOI: 10.1109/27.700796.

13. Бугаев СП, Канавец ВИ, Кошелев ВИ, Черепенин ВА. *Релятивистские многоволновые СВЧ-генераторы*. Новосибирск: Наука; 1991. 296 с.

14. Madey JMJ. Stimulated emission of bremsstrahlung in a periodic magnetic field. *Journal of Applied Physics*. 1971;42(5): 1906–1913. DOI: 10.1063/1.1660466.

15. Colson WB. Theory of a free electron laser. Physics Letters A. 1976;59(3):187-190. DOI: 10.1016/0375-9601(76)90561-2.

16. Deacon DA, Elias LR, Madey JMJ, Ramian GJ, Schwettman HA, Smith TI. First operation of a free electron laser. *Physical Review Letter*. 1977;38(16):892–894. DOI: 10.1103/PhysRevLett.38.892.

17. Billardon M, Elleaume P, Ortega JM, Bazin C, Bergher M, Velghe M, et al. First operation of a storage-ring free electron laser. *Physical Review Letter*. 1983;51(18):1652–1655. DOI: 10.1103/PhysRevLett.51.1652.

18. Weise H, Decking W. Commissioning and first lasing of the European XFEL. In: Bishofberger K, Carlsten B, Schaa VRW, editors. *Proceedings of the 38th International free electron laser conference; 2017 August 20–25; Santa Fe, NM, United States.* Geneva: JACoW; 2018. p. 9–13. DOI: 10.18429/JACoW-FEL2017-MOC03.

19. Kulipanov GN, Bagryanskaya EG, Chesnokov EN, Choporova YuYu, Gerasimov VV, Getmanov YaV, et al. Novosibirsk free electron laser-facility description and recent experiments. *IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology*. 2015;5(5): 798–809. DOI: 10.1109/TTHZ.2015.2453121.

20. Neyman PJ, Colson WB, Gottshalk SC, Todd AMM, Blau J, Cohn K. Free electron lasers in 2017. In: Bishofberger K, Carlsten B, Schaa VRW, editors. *Proceedings of the 38th International free electron laser conference; 2017 August 20–25; Santa Fe, NM, United States.* Geneva: JACoW; 2018. p. 204–209. DOI: 10.18429/JACoW-FEL2017-MOP066.

21. Ginzburg NS, Zaslavsky VYu, Peskov NYu, Sergeev AS, Arzhannikov AV, Kalinin PV, et al. Theory of a planar free electron maser with transverse electromagnetic flux circulation in a 2D Bragg mirror. *Technical Physics*. 2006;51:1618–1623. DOI: 10.1134/S1063784206120115.

22. Братман ВЛ. Релятивистские электронные приборы миллиметрового диапазона длин волн. Известия вузов. Радиофизика. 2003;46(10):859–873.

23. Andrews HL, Brau CA. Gain of a Smith – Purcell free electron laser. *Physical Review Accelerators and Beams*. 2004;7(7): 070701. DOI: 10.1103/PhysRevSTAB.7.070701.

24. Kalkal Y, Kumar V. Analysis of Čerenkov free electron lasers. *Physical Review Accelerators and Beams*. 2015;18(3):030707. DOI: 10.1103/PhysRevSTAB.18.030707.

25. Baryshevsky VG, Feranchuk ID. Parametric beam instability of relativistic charged particles in a crystal. *Physics Letters A*. 1984;102(3):141–144. DOI: 10.1016/0375-9601(84)90799-0.

26. Baryshevsky VG, Batrakov KG, Dubovskaya IYa. Parametric (quasi-Čerenkov) X-ray free electron lasers. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1991;24(8):1250–1257. DOI: 10.1088/0022-3727/24/8/005.

27. Baryshevsky VG, Batrakov KG, Gurinovich AA, Ilienko I, Lobko A, Moroz V, et al. First lasing of a volume FEL (VFEL) at a wavelength range $\lambda \sim 4-6$ mm. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment.* 2002;483(1–2):21–23. DOI: 10.1016/S0168-9002(02)00279-6.

28. Baryshevsky VG, Batrakov KG, Evdokimov VA, Gurinovich AA, Lobko AS, Molchanov PV, et al. Experimental observation of radiation frequency tuning in «OLSE-10» prototype of volume free electron laser. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2006;252(1):86–91. DOI: 10.1016/j.nimb.2006.07.029.

29. Baryshevsky VG, Belous NA, Gurinovich AA, Evdokimov VA, Molchanov PV, Oskin AV, et al. Experimental study of volume free electron laser using a «grid» photonic crystal with variable period. In: *Proceedings of the 29th International free electron laser conference; 2007 August 26–31; Novosibirsk, Russia.* Geneva: JACoW; 2010. p. 496–498.

30. Denis T, van Dijk MW, Lee JHH, van der Meer R, Strooisma A, van der Slot PJM, et al. Coherent Cherenkov radiation and laser oscillation in a photonic crystal. *Physical Review A*. 2016;94(5):053852. DOI: 10.1103/PhysRevA.94.053852.

31. van der Slot PJM, Denis T, Lee JHH, van Dijk MW, Boller KJ. Photonic free electron lasers. *IEEE Photonics Journal*. 2012; 4(2):570–573. DOI: 10.1109/JPHOT.2012.2190724.

32. Yablonovich E, Gmitter TJ. Photonic band structure: the face-centered-cubic case. *Physical Review Letter*. 1989;63(18): 1950–1953. DOI: PhysRevLett.63.1950.

33. Yablonovich E. Photonics: one-way road for light. Nature. 2009;461(7265):744-745. DOI: 10.1038/461744a.

34. Rolles D. Highly efficient nanoscale X-ray sources. Nature Photonics. 2018;12(2):62-63. DOI: 10.1038/s41566-018-0092-9.

35. Гинзбург ВЛ. Излучение равномерно движущихся источников (эффект Вавилова – Черенкова, переходное излуче-

ние и некоторые другие явления). Успехи физических наук. 1996;166(10, специальный выпуск):1033–1042. DOI: 10.3367/UF-Nr.0166.199610b.1033.

36. Барышевский ВГ. О рассеянии света потоком электронов, проходящих через кристалл. Доклады Академии наук БССР. 1971;15(4):306–308.

37. Тер-Микаелян МЛ. Влияние среды на электромагнитные процессы при высоких энергиях. Ереван: Издательство Академии наук Армянской ССР; 1969. 457 с.

38. Барышевский ВГ, Феранчук ИД. О переходном излучении ү-квантов в кристалле. Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1972;61(3):944–948. Поправка в: Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1973;64(2):760.

39. Адищев ЮН, Барышевский ВГ, Воробьев СА, Данилов ВА, Пак СД, Потылицын АП и др. Экспериментальное обнаружение рентгеновского параметрического излучения. Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1985;41(7):295–297.

40. Афанасенко ВП, Барышевский ВГ, Зуевский РФ, Лившиц МГ, Лобко АС, Мороз ВИ и др. Обнаружение многоволновой генерации параметрического рентгеновского излучения (ПРИ). Письма в Журнал технической физики. 1989;15(1):33–36.

41. Lauth W, Backe H, Kettig O, Kunz P, Sharafutdinov A, Weber T. Coherent X-rays at MAMI. *The European Physical Journal A – Hadrons and Nuclei*. 2006;28:185–195. DOI: 10.1140/epja/i2006-09-019-0.

42. Батраков КГ, Сытова СН. Моделирование объемных лазеров на свободных электронах. *Журнал вычислительной мате-матики и математической физики*. 2005;45(4):690–700.

43. Billardon M. Chaotic behavior of the storage ring free electron laser. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 1991;304(1–3):37–39. DOI: 10.1016/0168-9002(91)90816-9.

44. Bruni C, Garzella D, Orlandi GL, Couprie ME. Chaotic nature of the super-ACO FEL. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment.* 2004;528(1–2):273–277. DOI: 10.1016/j.nima.2004.04.069.

45. Shuster HG. Deterministic chaos: an introduction. 2nd edition. Weinheim: VCH; 1988. XXIII, 270 p.

46. Lorenz EN. Deterministic nonperiodic flow. *Journal of the Atmospheric Sciences*. 1963;20(2):130–141. DOI: 10.1175/1520-0469(1963)020<0130:DNF>2.0.CO;2.

47. Boccaletti S, Kurths J, Osipov G, Valladares DL, Zhou CS. The synchronization of chaotic systems. *Physics Reports*. 2002; 366(1–2):1–101. DOI: 10.1016/S0370-1573(02)00137-0.

48. Kim C-B, Hong K-S. Control of chaos in free electron laser. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment.* 1998;403(1):161–170. DOI: 10.1016/S0168-9002(97)01119-4.

49. Hur MS, Lee HJ, Lee JK. Parametrization of nonlinear and chaotic oscillations in driven beam-plasma diodes. *Physical Review E*. 1998;58(1):936–941. DOI: 10.1103/PhysRevE.58.936.

50. Барышевский ВГ, Сытова СН. Радиационные процессы, радиационная неустойчивость и хаос в излучении, образованном релятивистскими пучками, движущимися в трехмерных (двумерных) пространственно-периодических структурах (естественных и фотонных кристаллах). Известия вузов. Прикладная нелинейная динамика. 2013;21(6):25–48. DOI: 10.18500/0869-6632-2013-21-6-25-48.

References

1. Benford J, Swegle JA, Schamiloglu E. *High power microwave*. 3rd edition. Boca Raton: CRC Press; 2016. [470 p.]. (Series in plasma physics).

2. Freund HP, Antonsen JrTM. *Principles of free electron lasers*. 3rd edition. [S. l.]: Springer; 2018. [729 p.]. DOI: 10.1007/978-3-319-75106-1.

3. Weinstein LA, Solntsev VA. *Lektsii po sverkhvysokochastotnoi elektronike* [Lectures on microwave electronics]. Moscow: Sovetskoe radio; 1973. 400 p. Russian.

4. Baryshevsky VG, Feranchuk ID, Ulyanenkov AP. Parametric X-ray radiation in crystals. Theory, experiments and applications. [S. 1.]: Springer; 2005. 172 p. (Springer tracts in modern physics; volume 213). DOI: 10.1007/b95327.

5. Trubetskov DI, Hramov AE. Lektsii po sverkhvysokochastotnoi elektronike dlya fizikov [Lectures on microwave electronics for physicists]. Moscow: Fizmatlit; 2003–2004. 2 volumes. Russian.

6. Kompfner R. The travelling wave valve. Wireless World. 1946;LII(II):369-372.

7. Pierce JR. Equation for travelling-wave tubes. *Bell System Technical Journal*. 1950;29(3):390–460. DOI: 10.1002/j.1538-7305.1950.tb02352.x.

8. Nusinovich GS, Levush B, Abe DK. A review of the development of multiple-beam klystrons and TWTs. Washington: Naval Research Laboratory; 2003 March 17. 50 p. Report No.: NRL/MR/6840-03-8673.

9. Epsztein B, inventor; Compagnie generale de Telegraphie Sans Fil, assignee. Backward flow travelling wave devices. France patent FR1035379(A). 1959 March 31.

10. Ginzburg NS, Kuznetsov SP, Fedoseeva TN. [Theory of transients processes in relativistic BWO]. *Izvestiya vuzov. Radiofizika*. 1978;21(7):1037–1052. Russian.

11. Solntsev VA, inventors and assignee. *Karsinotrod* [Karsinotrod]. Patent Russian Federation RU2121194C1. 1998 October 27. Russian.

12. Abe DK, Carmel Y, Miller SM, Bromborsky A, Levush B, Antonsen TM, et al. Experimental studies of overmoded relativistic backward-wave oscillators. *IEEE Transactions on Plasma Science*. 1998;26(3):591–604. DOI: 10.1109/27.700796.

13. Bugaev SP, Kanavets VI, Koshelev VI, Cherepenin VA. *Relyativistskie mnogovolnovye SVCh-generatory* [Relativistic multi-wave microwave generators]. Novosibirsk: Nauka; 1991. 296 p. Russian.

14. Madey JMJ. Stimulated emission of bremsstrahlung in a periodic magnetic field. *Journal of Applied Physics*. 1971;42(5): 1906–1913. DOI: 10.1063/1.1660466.

15. Colson WB. Theory of a free electron laser. Physics Letters A. 1976;59(3):187–190. DOI: 10.1016/0375-9601(76)90561-2.

16. Deacon DA, Elias LR, Madey JMJ, Ramian GJ, Schwettman HA, Smith TI. First operation of a free electron laser. *Physical Review Letter*. 1977;38(16):892–894. DOI: 10.1103/PhysRevLett.38.892.

17. Billardon M, Elleaume P, Ortega JM, Bazin C, Bergher M, Velghe M, et al. First operation of a storage-ring free electron laser. *Physical Review Letter*. 1983;51(18):1652–1655. DOI: 10.1103/PhysRevLett.51.1652.

18. Weise H, Decking W. Commissioning and first lasing of the European XFEL. In: Bishofberger K, Carlsten B, Schaa VRW, editors. *Proceedings of the 38th International free electron laser conference; 2017 August 20–25; Santa Fe, NM, United States.* Geneva: JACoW; 2018. p. 9–13. DOI: 10.18429/JACoW-FEL2017-MOC03.

19. Kulipanov GN, Bagryanskaya EG, Chesnokov EN, Choporova YuYu, Gerasimov VV, Getmanov YaV, et al. Novosibirsk free electron laser-facility description and recent experiments. *IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology*. 2015;5(5): 798–809. DOI: 10.1109/TTHZ.2015.2453121.

20. Neyman PJ, Colson WB, Gottshalk SC, Todd AMM, Blau J, Cohn K. Free electron lasers in 2017. In: Bishofberger K, Carlsten B, Schaa VRW, editors. *Proceedings of the 38th International free electron laser conference; 2017 August 20–25; Santa Fe, NM, United States*. Geneva: JACoW; 2018. p. 204–209. DOI: 10.18429/JACoW-FEL2017-MOP066.

21. Ginzburg NS, Zaslavsky VYu, Peskov NYu, Sergeev AS, Arzhannikov AV, Kalinin PV, et al. Theory of a planar free electron maser with transverse electromagnetic flux circulation in a 2D Bragg mirror. *Technical Physics*. 2006;51:1618–1623. DOI: 10.1134/S1063784206120115.

22. Bratman VL. [Millimeter-wave relativistic electron devices]. Izvestiya vuzov. Radiofizika. 2003;46(10):859-873. Russian.

23. Andrews HL, Brau CA. Gain of a Smith – Purcell free electron laser. *Physical Review Accelerators and Beams*. 2004;7(7): 070701. DOI: 10.1103/PhysRevSTAB.7.070701.

24. Kalkal Y, Kumar V. Analysis of Čerenkov free electron lasers. *Physical Review Accelerators and Beams*. 2015;18(3):030707. DOI: 10.1103/PhysRevSTAB.18.030707.

25. Baryshevsky VG, Feranchuk ID. Parametric beam instability of relativistic charged particles in a crystal. *Physics Letters A*. 1984;102(3):141–144. DOI: 10.1016/0375-9601(84)90799-0.

26. Baryshevsky VG, Batrakov KG, Dubovskaya IYa. Parametric (quasi-Čerenkov) X-ray free electron lasers. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1991;24(8):1250–1257. DOI: 10.1088/0022-3727/24/8/005.

27. Baryshevsky VG, Batrakov KG, Gurinovich AA, Ilienko I, Lobko A, Moroz V, et al. First lasing of a volume FEL (VFEL) at a wavelength range $\lambda \sim 4-6$ mm. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment.* 2002;483(1–2):21–23. DOI: 10.1016/S0168-9002(02)00279-6.

28. Baryshevsky VG, Batrakov KG, Evdokimov VA, Gurinovich AA, Lobko AS, Molchanov PV, et al. Experimental observation of radiation frequency tuning in «OLSE-10» prototype of volume free electron laser. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2006;252(1):86–91. DOI: 10.1016/j.nimb.2006.07.029.

29. Baryshevsky VG, Belous NA, Gurinovich AA, Evdokimov VA, Molchanov PV, Oskin AV, et al. Experimental study of volume free electron laser using a «grid» photonic crystal with variable period. In: *Proceedings of the 29th International free electron laser conference; 2007 August 26–31; Novosibirsk, Russia.* Geneva: JACoW; 2010. p. 496–498.

30. Denis T, van Dijk MW, Lee JHH, van der Meer R, Strooisma A, van der Slot PJM, et al. Coherent Cherenkov radiation and laser oscillation in a photonic crystal. *Physical Review A*. 2016;94(5):053852. DOI: 10.1103/PhysRevA.94.053852.

31. van der Slot PJM, Denis T, Lee JHH, van Dijk MW, Boller KJ. Photonic free electron lasers. *IEEE Photonics Journal*. 2012; 4(2):570–573. DOI: 10.1109/JPHOT.2012.2190724.

32. Yablonovich E, Gmitter TJ. Photonic band structure: the face-centered-cubic case. *Physical Review Letter*. 1989;63(18): 1950–1953. DOI: PhysRevLett.63.1950.

33. Yablonovich E. Photonics: one-way road for light. Nature. 2009;461(7265):744-745. DOI: 10.1038/461744a.

34. Rolles D. Highly efficient nanoscale X-ray sources. *Nature Photonics*. 2018;12(2):62–63. DOI: 10.1038/s41566-018-0092-9. 35. Ginzburg VL. [Radiation by uniformly moving sources (Vavilov – Cherenkov effect, transition radiation and other phenome-

na)]. Uspekhi fizicheskikh nauk. 1996;166(10, special issue):1033–1042. Russian. DOI: 10.3367/UFNr.0166.199610b.1033.

36. Baryshevskii VG. [On the scattering of light by a flux of electrons passing through a crystal]. *Doklady Akademii nauk BSSR*. 1971;15(4):306–308. Russian.

37. Ter-Mikaelyan ML. *Vliyanie sredy na elektromagnitnye protsessy pri vysokikh energiyakh* [Influence of the environment on electromagnetic processes at high energies]. Yerevan: Publishing House of Academy of Sciences of Armenian SSR; 1969. 457 p. Russian.

38. Baryshevskii VG, Feranchuk ID. [Transition radiation of γ-rays in a crystal]. *Zhurnal eksperimental'noi i teoreticheskoi fiziki*. 1972;61(3):944–948. Erratum in: *Zhurnal eksperimental'noi i teoreticheskoi fiziki*. 1973;64(2):760. Russian.

39. Adishchev YuN, Baryshevsky VG, Vorob'ev SA, Danilov VA, Pak SD, Potylitsyn AP, et al. [Experimental observation of parametric X-ray emission]. *Pis'ma v Zhurnal eksperimental'noi i teoreticheskoi fiziki*. 1985;41(7):295–297. Russian.

40. Afanasenko VP, Baryshevsky VG, Zuevskii RF, Livshits MG, Lobko AS, Moroz VI, et al. [Detection of multi-wavelength generation of parametric X-ray radiation (PXR)]. *Pis'ma v Zhurnal tekhnicheskoi fiziki*. 1989;15(1):33–36. Russian.

41. Lauth W, Backe H, Kettig O, Kunz P, Sharafutdinov A, Weber T. Coherent X-rays at MAMI. *The European Physical Journal A – Hadrons and Nuclei.* 2006;28:185–195. DOI: 10.1140/epja/i2006-09-019-0.

42. Batrakov KG, Sytova SN. [Modeling of volume free electron lasers]. Zhurnal vychislitel'noi matematiki i matematicheskoi fiziki. 2005;45(4):690–700. Russian.

43. Billardon M. Chaotic behavior of the storage ring free electron laser. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 1991;304(1–3):37–39. DOI: 10.1016/0168-9002(91)90816-9.

44. Bruni C, Garzella D, Orlandi GL, Couprie ME. Chaotic nature of the super-ACO FEL. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2004;528(1–2):273–277. DOI: 10.1016/j.nima.2004.04.069.

45. Shuster HG. Deterministic chaos: an introduction. 2nd edition. Weinheim: VCH; 1988. XXIII, 270 p.

46. Lorenz EN. Deterministic nonperiodic flow. *Journal of the Atmospheric Sciences*. 1963;20(2):130–141. DOI: 10.1175/1520-0469(1963)020<0130:DNF>2.0.CO;2.

47. Boccaletti S, Kurths J, Osipov G, Valladares DL, Zhou CS. The synchronization of chaotic systems. *Physics Reports*. 2002; 366(1–2):1–101. DOI: 10.1016/S0370-1573(02)00137-0.

48. Kim C-B, Hong K-S. Control of chaos in free electron laser. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment.* 1998;403(1):161–170. DOI: 10.1016/S0168-9002(97)01119-4.

49. Hur MS, Lee HJ, Lee JK. Parametrization of nonlinear and chaotic oscillations in driven beam-plasma diodes. *Physical Review E*. 1998;58(1):936–941. DOI: 10.1103/PhysRevE.58.936.

50. Baryshevsky VG, Sytova SN. Radiative processes, radiation instability and chaos in the radiation formed by relativistic beams moving in three-dimensional (two-dimensional) space-periodic structures (natural and photonic crystals). *Izvestiya vuzov. Prikladnaya nelineinaya dinamika*. 2013;21(6):25–48. Russian. DOI: 10.18500/0869-6632-2013-21-6-25-48.

Статья поступила в редколлегию 19.10.2020. Received by editorial board 19.10.2020.
Јазерная физика

LASER PHYSICS

УДК 621.373.533.9

РЕЖИМЫ ОБРАБОТКИ ПОДЛОЖЕК И НАНЕСЕНИЯ НАНОПОКРЫТИЙ С ПОМОЩЬЮ ЛАЗЕРНО-ПЛАЗМЕННОГО МЕТОДА

В. К. ГОНЧАРОВ¹⁾, М. В. ПУЗЫРЕВ¹⁾, Д. П. ПРОКОПЕНЯ¹⁾, Н. И. ШУЛЬГАН²⁾, В. Ю. СТУПАКЕВИЧ³⁾

 ¹⁾Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко БГУ, ул. Курчатова, 7, 220045, г. Минск, Беларусь
 ²⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь ³⁾Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, ул. Ожешко, 22, 230023, г. Гродно, Беларусь

Изучены физические процессы в лазерно-плазменном источнике, который используется для нанесения наноструктур и представляет собой эрозионный лазерный факел материала мишени и подложку, расположенную в вакуумной камере. Для плавной регулировки параметров наносимых на подложку частиц между лазерной мишенью и подложкой предложено поместить сетку, на которую подается отрицательный потенциал по отношению к лазерной

Образец цитирования:

Гончаров ВК, Пузырев МВ, Прокопеня ДП, Шульган НИ, Ступакевич ВЮ. Режимы обработки подложек и нанесения нанопокрытий с помощью лазерно-плазменного метода. *Журнал Белорусского государственного университета.* Физика. 2021;1:73–81.

https://doi.org/10.33581/2520-2243-2021-1-73-81

Авторы:

Виктор Константинович Гончаров – доктор физико-математических наук, профессор; главный научный сотрудник лаборатории лазерной плазмодинамики.

Михаил Валентинович Пузырев – кандидат физико-математических наук, доцент; заведующий лабораторией лазерной плазмодинамики.

Дмитрий Павлович Прокопеня – младший научный сотрудник лаборатории лазерной плазмодинамики.

Никита Игоревич Шульган – студент факультета радиофизики и компьютерных технологий. Научный руководитель – В. К. Гончаров.

Валерий Юзефович Ступакевич – старший преподаватель кафедры информационных систем и технологий физикотехнического факультета.

For citation:

Goncharov VK, Puzyrev MV, Prakapenia DP, Shulhan NI, Stupakevich VYu. Regimes of substrates processing and deposition nanofilms using the laser-plasma method. *Journal of the Belarusian State University*. *Physics*. 2021;1:73–81. Russian. https://doi.org/10.33581/2520-2243-2021-1-73-81

Authors:

Victor K. Goncharov, doctor of science (physics and mathematics), full professor; leading researcher at the laboratory of laser plasma dynamics.

Michail V. Puzyrev, PhD (physics and mathematics), docent; head of the laboratory of laser plasma dynamics.

puzyrev@bsu.by

Dzmitry P. Prakapenia, junior researcher at the laboratory of laser plasma dynamics.

dmitry.prokopenia@gmail.com

Nikita I. Shulhan, student at the faculty of radiophysics and computer technologies.

nikita.shulgan@gmail.com

Valery Yu. Stupakevich, senior lecturer at the department of information systems and technologies, physico-technical faculty. *tv_sad@grsu.by*



мишени. В результате после сетки формируется поток частиц, состоящий преимущественно из ионов, энергией которых можно надежно и плавно управлять, подавая на сетку положительный потенциал по отношению к подложке. Экспериментально обоснован метод нанесения нанопокрытий с помощью ионов из лазерной плазмы. По-казано, что в лазерно-плазменном источнике для нанесения наноструктур можно реализовать различные режимы обработки поверхности подложки. Данный источник позволяет последовательно, не разгерметизируя вакуумную камеру, произвести очистку поверхности подложки. Это обеспечит получение высокоадгезионных нанопокрытий с заранее заданными параметрами.

Ключевые слова: лазерная плазма; ионные пучки; наноструктуры; высокая адгезия.

REGIMES OF SUBSTRATES PROCESSING AND DEPOSITION NANOFILMS USING THE LASER-PLASMA METHOD

V. K. GONCHAROV^a, M. V. PUZYREV^a, D. P. PRAKAPENIA^a, N. I. SHULHAN^b, V. Yu. STUPAKEVICH^c

^aA. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems, Belarusian State University, 7 Kurčatava Street, Minsk 220045, Belarus ^bBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus ^cYanka Kupala State University of Grodno, 22 Ažeška Street, Hrodna 230023, Belarus Corresponding author: M. V. Puzyrev (puzyrev@bsu.by)

The physical processes occurring in a laser-plasma source is used for deposition nanostructures. The laser-plasma source is an erosion laser plume of the target material and a substrate located in a vacuum chamber. It has been proposed to place a grid between the laser target and the substrate. A negative potential is applied to the grid relative to the laser target to smoothly adjust the parameters of the particles deposited on the substrate. As a result, a particles flow is formed after a grid. This particle flow is predominantly consisting of ions. The energy of the ions can be reliably and smoothly controlled by applying a positive potential to the grid relative to the substrate. It has been experimentally proved method for deposition of nanofilms using ion beams from the laser plasma. It has been shown that different regimes of substrate surface treatment can be implemented in the laser-plasma source for deposition nanostructures. Using this source, you can sequentially clean the surface of the substrate without depressurizing the vacuum chamber, and create a pseudodiffusion layer of the laser target material near the surface layer of the substrate. It will allow producing it possible to obtain highly adhesive nanofilms with predetermined parameters.

Keywords: laser plasma; ion beams; nanostructures; high adhesion.

Введение

Метод лазерно-плазменного нанесения нанопокрытий обладает рядом преимуществ. Прежде всего к ним относят возможность получения плазмы из любого вещества в любом агрегатном состоянии и стерильность.

Физические явления, происходящие при воздействии мощного лазерного излучения на вещества (нагрев, плавление, испарение и плазмообразование), описаны в монографиях [1–3].

Для нанесения нанопокрытий достаточно воздействовать лазерным излучением на мишень, и продукты разрушения в виде плазмы, распространяясь перпендикулярно к поверхности мишени, достигают поверхности подложки, расположенной на некотором расстоянии от мишени параллельно последней [4; 5].

Однако у этого метода есть и недостатки, в частности довольно сложные устройства плавной регулировки параметров при автоматизации режимов нанесения нанопленок.

В целях устранения указанной проблемы в работе [6] было предложено получать из лазерной плазмы поток ионов и плавно регулировать энергию ионов и плотность ионного потока путем плавного изменения потенциала электрического поля. Электрическая схема таких экспериментов представлена на рис. 1.



Рис. 1. Электрическая схема эксперимента: 1 – лазерное излучение; 2 – лазерная мишень; 3 – эрозионный плазменный факел; 4 – сетка; 5 – подложка; ОСЦ1 и ОСЦ2 – сигналы, снимаемые на первый и второй каналы осциллографа с сопротивлений нагрузки 390 Ом; U₁ и U₂ – независимые источники питания

Fig. 1. Electrical scheme of the experiment:

1 - laser radiation; 2 - laser target; 3 - erosive plasma plume;

 $4 - \text{grid}; 5 - \text{substrate}; \text{OSC1} \text{ and OSC2} - \text{signals taken on the first and second channels of the oscilloscope with resistances of 390 <math>\Omega$; U_1 and U_2 - independent power sources

Экспериментальное оборудование и методики экспериментов

Мишень подвергалась воздействию излучения лазера Nd: YAG LS-2137 (*LOTIS TII*, Беларусь – Япония). Измерения производились с помощью осциллографа TDS2022B (*Tektronix*, США). Воздействие лазерного излучения реализовывалось при различных плотностях мощности. При этом на промежутки мишень – сетка и сетка – подложка подавались разные потенциалы U_1 и U_2 .

Так как в экспериментах присутствуют два источника питания, важно определить, в какой точке производить заземление. Предварительно были проведены эксперименты с заземлением лазерной мишени и подложки. Оказалось, что в данных случаях источники питания через внутреннее сопротивление участков мишень – сетка и сетка – подложка влияют друг на друга. И только схема с заземленной сеткой (см. рис. 1) позволяет источникам питания U_1 и U_2 оставаться независимыми при любых режимах экспериментов.

Результаты и их обсуждение

В настоящей работе в качестве мишеней использовались медь, алюминий, серебро, графит при разных сочетаниях материала подложки. Так же как и в статье [6] для алюминиевой мишени, для мишеней из меди, серебра и графита токовые характеристики в промежутке мишень – сетка имеют несколько «горбов», которые отличаются только интенсивностью и длительностью, что связано с различием оптофизических характеристик материалов мишени (рис. 2).

Кривые, изображенные на рис. 2, можно объяснить следующим образом. При появлении плазмы в промежутке мишень – сетка подача на сетку потенциала ~5 В по отношению к мишени заставляет без организации двойного слоя ионы двигаться к отрицательному потенциалу сетки, а электроны – к мишени. Однако из-за экранирования потенциала сетки ионами электроны медленно двигаются к сетке за счет динамики продуктов разрушения или совсем с небольшой скоростью – к поверхности мишени. В это время ток в цепи сетка – мишень определяется в основном током ионов (первый «горб»).

Как только основной поток ионов пролетел сетку (~4 мкс после начала воздействия лазерного излучения), потенциал, поданный на нее с источника питания U_1 , уже не экранирован ионами, и электроны начинают двигаться в сторону мишени, резко увеличивая обратный ток электронов (второй «горб»).

Третий «горб» на кривой тока в промежутке мишень – сетка определяется прямым ионным потоком и обратным потоком электронов в конце распадающегося лазерно-плазменного факела с уменьшающимися параметрами.

Как показали эксперименты [6–8], при подаче на сетку отрицательного потенциала ~5 В по отношению к мишени после сетки формируется поток заряженных частиц, состоящий преимущественно из ионов. Управление энергией ионов и плотностью их потока легко осуществляется подачей на сетку положительного потенциала по отношению к подложке. В режиме лазерно-плазменного источника ионов с заземленной сеткой процессы, происходящие в промежутке сетка – подложка, не влияют на процессы в промежутке мишень – сетка.

Журнал Белорусского государственного университета. Физика. 2021;1:73–81 Journal of the Belarusian State University. Physics. 2021;1:73–81





Рассмотрим различные варианты режимов источника при изменении плотности мощности воздейующего на мишень лазерного излучения, материала мишени и подложки, а также потенциала в про-

ствующего на мишень лазерного излучения, материала мишени и подложки, а также потенциала в промежутке сетка – подложка. Потенциал в промежутке мишень – сетка при этом устанавливают таким, чтобы после сетки поток заряженных частиц состоял преимущественно из ионов.

При воздействии на мишень лазерного излучения с различной плотностью мощности в эрозионном лазерном факеле образуется плазма с разными температурой, давлением и, как следствие, кинетической энергией электронов и ионов. Поэтому даже без подачи потенциала на подложку в промежутке сетка – подложка формируется поток ионов с различными первоначальной энергией и плотностью потока. Данный эффект заметен и при изменении потенциала в промежутке сетка – подложка. На рис. 3 представлены кривые тока ионов на подложке из кремния марки КДБ03 при различных плотностях мощности воздействующего на медную мишень лазерного излучения, а также разных потенциалах электрического поля в промежутке сетка – подложка. При этом на промежуток мишень – сетка подавался потенциал, при котором после сетки формировался ток, состоящий преимущественно из ионов.

Как видно из рис. 3, при малых плотностях мощности лазерного излучения на подложку поступает ионный поток, по форме близкий к плазменному потоку из мишени (см. рис. 3, кривая 1). При увеличении плотности мощности лазерного излучения (см. рис. 3, кривая 2) на подложку поступает больший по абсолютной интенсивности ионный поток, ограниченный на вершине импульса. Это объясняется тем, что за счет кинетической энергии плазменного потока и дополнительного ускорения электрическим полем энергия ионов становится достаточной для того, чтобы на подложке сформировался поток вторичных ионов, движущихся в противоположную сторону.



Рис. 3. Ток на кремниевой подложке КДБ03 при различных плотностях мощности воздействующего на медную мишень лазерного излучения и разных потенциалах в промежутке сетка – подложка (на участке мишень – сетка установлен постоянный потенциал U₁ = 30 В): $I - 1.5 \cdot 10^9 \text{ BT/cm}^2$, $U_2 = 50 \text{ B}$; $2 - 1.7 \cdot 10^9 \text{ BT/cm}^2$, $U_2 = 50 \text{ B}$; $3 - 1.8 \cdot 10^9 \text{ BT/cm}^2$, $U_2 = 50 \text{ B}$; $4 - 1.8 \cdot 10^9 \text{ BT/cm}^2$, $U_2 = 100 \text{ B}$

Fig. 3. Current on a silicon substrate KDB03 at acting laser radiation on a copper target at different power densities and at different potentials in the grid - substrate interval (the interval target – grid have constant potential $U_1 = 30$ V): $I - 1.5 \cdot 10^9$ W/cm², $U_2 = 50$ V; $2 - 1.7 \cdot 10^9$ W/cm², $U_2 = 50$ V; $3 - 1.8 \cdot 10^9$ W/cm², $U_2 = 50$ V; $4 - 1.8 \cdot 10^9$ W/cm², $U_2 = 100$ V

При дальнейшем увеличении плотности мощности лазерного излучения ограничение вершины импульса ионного тока усиливается из-за увеличения первоначальной кинетической энергии ионов вследствие газодинамического ускорения (см. рис. 3, кривая 3).

Однако дальнейший рост кинетической энергии ионов за счет электрического поля в промежутке сетка – подложка приводит к тому, что временная форма импульса ионного тока повторяет временную форму плазменного факела и не имеет ограничений на вершине импульса (см. рис. 3, кривая 4). Явление связано с тем, что кинетическая энергия ионов достигает такой величины, при которой сечение столкновения с ионами подложки уменьшается, вследствие чего уменьшается и вторичная эмиссия, а ионы материала лазерной мишени имплантируются в материал подложки. При этом интенсивность ионного потока значительно возрастает (см. рис. 3, кривая 4).

Как показали эксперименты, при разнообразных изменениях условий в промежутке сетка – подложка происходящие в нем процессы не влияют на процессы в промежутке мишень – сетка ввиду того, что мы использовали вариант с заземленной сеткой. Учитывая этот факт, можно более детально исследовать процессы в промежутке сетка – подложка при определенных постоянных условиях в промежутке мишень – сетка.

Как видно по кривым 2 и 3 на рис. 3, при таких условиях возникают вторичная эмиссия ионов с подложки и ограничение вершины импульса тока ионов в цепи сетка – подложка. В данном случае реализуется режим травления поверхности подложки падающим ионным потоком. Поскольку этот режим имеет большое значение при нанесении высокоадгезионных покрытий, рассмотрим его более подробно.

На рис. 4, а, изображен общий вид кривой тока в цепи сетка – подложка в режиме травления подложки потоком первичных ионов. На переднем фронте импульса имеются несколько пиков, затем при появлении вторичной эмиссии за счет противоположного потока вторичных ионов наблюдается достаточно плоская вершина, а когда вторичная эмиссия пропадает, импульс ионного тока в цепи сетка – подложка по экспоненте падает до нуля, следуя по временной форме за формой плазменного факела в промежутке мишень – сетка. На рис. 4, $\delta - c$, с высоким временным разрешением представлены передние фронты импульса тока в промежутке сетка – подложка при различных условиях.

Первый пик тока в промежутке сетка – подложка (см. рис. 4, δ) обусловлен обратным током электронов с подложки за счет фотоэффекта при облучении поверхности подложки отраженной от лазерной мишени частью воздействующего лазерного излучения. Через 1,5 мкс появляется второй пик в цепи сетка – подложка. Исходя из скоростей плазменного факела (~10 км/с), данный результат можно объяснить образованием вторичной плазмы из материала сетки за счет воздействия на последнюю лазерного излучения, отраженного от мишени, и излучения плазмы вблизи поверхности мишени. Однако эти процессы незначительно влияют на основной ток в цепи сетка – подложка.

Через ~3,8 мкс появляется основной пик тока в промежутке сетка – подложка. Его длительность составляет ~250 нс по полувысоте, после чего наблюдается ограничение импульса за счет вторичной эмиссии (см. рис. 4, б).

При увеличении потенциала на промежутке сетка – подложка (см. рис. 4, *в*) максимум пика появляется раньше – через 3,5 мкс, что говорит об увеличении скорости потока заряженных частиц за счет ускорения электрическим полем. При увеличении плотности мощности воздействующего на мишень лазерного излучения скорость процессов в промежутке сетка – подложка растет, и максимум пика появляется еще раньше – через 3,2 мкс (см. рис. 4, *г*).

Представленные на рис. 4 результаты экспериментов, в которых перед появлением ограничения импульса тока в промежутке сетка – подложка наблюдается короткий (порядка 250 нс) положительный импульс тока на подложку, можно объяснить следующим образом. В самом начале процесса поступления заряженных частиц на подложку попадают наиболее быстрые ионы, энергии которых хватает для их имплантации в материал подложки. С течением времени на подложку поступают все более медленные ионы, и наступает момент, когда механизм имплантации меняется на механизм травления, т. е. вторичной эмиссии ионов. Однако при имплантации в приповерхностном слое подложки из-за наличия ионов формируется (накапливается) положительный заряд. Для его компенсации в цепи сетка – подложка за счет источника U_2 появляется обратный ток электронов, который должен иметь на осциллограмме положительный импульс. Частично импульс электронов компенсирует заряд, созданный внедренными ионами, а дальше возникает вгоричная эмиссия, которая вследствие максимального значения вторичного ионного тока в это время является преобладающим процессом, и в импульсе тока на подложку появляется ограничение в виде полки различной длительности в зависимости от условий эксперимента.



Рис. 4. Общий импульс тока и его передний фронт в промежутке сетка – подложка в режиме вторичной ионной эмиссии при различных условиях воздействия лазерного излучения на медную мишень (на участке мишень – сетка установлен постоянный потенциал U₁ = 30 B): *а*, б – плотность мощности лазерного излучения 5 · 10⁸ BT/cm², U₂ = 30 B; *в* – плотность мощности лазерного излучения 5 · 10⁸ BT/cm², U₂ = 50 B;

z – плотность мощности лазерного излучения $1 \cdot 10^9$ Вт/см², $U_2 = 50$ В

Fig. 4. Total current pulse and its leading edge in the grid – substrate interval in the regime secondary ion emission at the different conditions of the acting laser radiation on a copper target
(the interval target – grid have constant potential U₁ = 30 V): a, b – laser power density 5 · 10⁸ W/cm², U₂ = 30 V; c – laser power density 5 · 10⁸ W/cm², U₂ = 50 V; d – laser power density 1 · 10⁹ W/cm², U₂ = 50 V

Для подтверждения режима травления подложки (вторичной ионной эмиссии) были поставлены эксперименты с потоками различных ионов (Al, Ag, Cu) на подложки из разных материалов (КДБ03, КЭФ20, 08Х18Н10Т) с постоянными потенциалами в промежутках мишень – сетка (20 В) и сетка – подложка (50 В). Результаты экспериментов приведены на рис. 5.



Fig. 5. Current on the at acting laser radiation with a power density of 1.8 · 10⁹ W/cm² on various targets with constant potentials in the intervals target – grid (20 V) and grid – substrate (50 V):
a – Al; b – Ag; c – Cu. Substrate materials: 1 – KDB03; 2 – KEF20; 3 – 08H18N10T

Как видно на рис. 5, во всех случаях наблюдается короткий пичок (250 нс) на импульсе тока в промежутке сетка – подложка за счет обратного тока электронов, компенсирующего заряд имплантированных в приповерхностную область подложки ионов, с помощью источника U₂.

Кроме того, результаты этих экспериментов показывают (см. рис. 5), что значения тока в промежутке сетка – подложка зависят как от материала лазерной мишени, так и от материала подложки.

Из-за того, что материалы мишени имеют разный коэффициент поглощения на длине волны лазерного излучения (1,06 мкм), в промежутке мишень – сетка образуется плазма с различными параметрами (температура, давление, концентрация заряженных частиц, длительность существования).

Из используемых в экспериментах материалов минимальным коэффициентом поглощения обладает медь, у серебра коэффициент поглощения несколько выше, максимальный же коэффициент поглощения имеет алюминий. Этим и объясняется разница в величинах тока и длительности импульса в промежутке сетка – подложка (см. рис. 5).

Для выяснения влияния материала подложки на форму импульса тока в промежутке сетка – подложка были взяты наиболее используемые в наших экспериментах материалы подложек, удобные для исследования на электронном микроскопе и отличающиеся по проводимости и атомному весу. Как видно из рис. 5, a, количественное значение тока в промежутке сетка – подложка зависит от материала подложки. Наименьшая амплитуда импульса тока отмечена у подложки из кремния марки КДБ03. В данном случае первичные ионы алюминия более эффективно выбивают из поверхности подложки ионы бора, и вторичный ток ионов максимально компенсирует первичный ионный ток. Поэтому амплитуда импульса в промежутке минимальна. Для подложки из кремния марки КЭФ20 изза уменьшения соотношения атомных весов алюминия и фосфора по сравнению с соотношением атомов алюминия и бора происходит уменьшение тока вторичной эмиссии. Вследствие этого увеличиваются разница между первичным и вторичным токами ионов и импульс общего тока в промежутке сетка – подложка (см. рис. 5, a, кривые l и 2).

При использовании подложки из нержавеющей стали марки 08X18H10T эффект усиливается, так как атомный вес хрома (самый легкий по атомному весу элемент сплава 08X18H10T) больше атомного веса алюминия. Вторичная эмиссия в данном случае еще меньше. Вследствие этого импульс общего тока в промежутке сетка – подложка (см. рис. 5, *a*, кривая 3) существенно увеличивает свое значение (примерно в 1,5 раза).

При использовании серебряной мишени из-за большей массы первичных ионов серебра вторичная эмиссия с поверхности подложек увеличивается, уменьшая при этом величину общего тока в цепи сетка – подложка (см. рис. 5, *б*).

Качественно картина повторяется и в экспериментах с медной мишенью. Однако значения токов в этом случае определяются не только соотношением атомных масс первичных и вторичных ионов, но и существенным влиянием коэффициента поглощения лазерного излучения материалом мишени.

Из всех рассматриваемых в настоящей работе материалов лазерной мишени медь обладает наименьшим коэффициентом поглощения на длине волны лазерного излучения (1,06 мкм). Поэтому эффективность взаимодействия лазерного излучения с медной мишенью существенно ниже, чем с алюминиевой и серебряной мишенями. Так как форма лазерного импульса представляет собой асимметричный колокол, то и время плазмообразования уменьшается, и параметры плазмы (температура, концентрация заряженных частиц) понижаются. За счет этого количественные значения импульса тока в промежутке сетка – подложка ниже, чем при использовании серебряной мишени, кроме того, уменьшается длительность импульса.

Заключение

Таким образом, для лазерно-плазменного источника напыления нанопокрытий на основе экспериментального изучения явлений в промежутках мишень – сетка и сетка – подложка для различных материалов мишени и подложки объяснены процессы, происходящие при управлении электрическим полем лазерной плазмы в вакууме.

Экспериментально установлено, что при заземленной сетке источники питания промежутков мишень – сетка и сетка – подложка независимы друг от друга при любых режимах эксперимента.

Путем использования различных материалов мишени и подложки и изменения условий эксперимента продемонстрировано, что процессы, происходящие в промежутке сетка – подложка, при заземленной сетке не влияют на процессы в промежутке мишень – сетка.

Объяснена форма тока в промежутке сетка – подложка. Показано, что влияние фотоионизации и вторичной плазмы материала сетки незначительно.

Отмечено, что при травлении ионными потоками поверхности подложки появление короткого пика тока перед началом вторичной ионной эмиссии практически не сказывается на переносе массы материала мишени и подложки, так как он возникает за счет обратного тока электронов, компенсирующего положительный заряд ионов, имплантированных в поверхность подложки.

Экспериментально показано, что на процессы травления влияют характеристики как материала лазерной мишени, так и материала подложки.

В настоящей работе рассмотрены режимы травления поверхности подложки, имплантации ионов материала лазерной мишени в приповерхностную область подложки и нанесения материала мишени на подложку последовательно без разгерметизации вакуумной камеры. Это позволит с помощью лазерноплазменного метода получать высокоадгезионные нанопокрытия.

Библиографические ссылки

1. Анисимов СИ, Имас ЯА, Романов ГС, Ходыко ЮВ. *Действие излучения большой мощности на металл*. Москва: Наука; 1970. 272 с.

2. Реди Дж. Действие мощного лазерного излучения. Москва: Мир; 1974. 468 с.

3. Goncharov VK, Kozadaev KV, Puzyrev MV. The influence of ND laser irradiation parameters on dynamics of metal condensed phase propagating near target. In: Sosa M, Franco J, editors. *Engineering physics and mechanics. Analyses, prediction and applications*. New York: Nova Science Publishers; 2010. p. 441–471. (Engineering tools, techniques and tables series).

4. Chrisey DB, Hubler GK. Pulsed lased deposition of thin films. New York: Wiley-Interscience; 1994. 648 p.

5. Bonelli M, Miotello A, Mosaner P. Pulsed laser deposition of diamondlike carbon films on polycarbonate. *Journal of Applied Physics*. 2003;93:859–865. DOI: 10.1063/1.1530725.

6. Гончаров ВК, Пузырев МВ, Ступакевич ВЮ. Физические процессы в лазерном источнике ионов алюминия с управляемой энергией для нанесения нанопленок. *Журнал Белорусского государственного университета.* Физика. 2017;3:79–87.

7. Гончаров ВК, Василевич АЕ, Ступакевич ВЮ, Пузырев МВ. Лазерно-плазменный источник ионов с регулируемой энергией для нанесения нанопленок. Электроника инфо. 2016;11:54–57.

8. Гончаров ВК, Пузырев МВ, Ступакевич ВЮ. Управление потоками заряженных частиц в эрозионной лазерной плазме графитовой мишени в вакууме. Инженерно-физический журнал. 2018;91(4):1115–1121.

References

1. Anisimov SI, Imas YaA, Romanov GS, Khodyko YuV. Deistvie izlucheniya bol'shoi moshchnosti na metall [The effect of high-power radiation on metal]. Moscow: Nauka; 1970. 272 p. Russian.

2. Redi J. Deistvie moshchnogo lazernogo izlucheniya [The action of powerful laser radiation]. Moscow: Mir; 1974. 468 p. Russian.

3. Goncharov VK, Kozadaev KV, Puzyrev MV. The influence of ND laser irradiation parameters on dynamics of metal condensed phase propagating near target. In: Sosa M, Franco J, editors. *Engineering physics and mechanics. Analyses, prediction and applica-tions.* New York: Nova Science Publishers; 2010. p. 441–471. (Engineering tools, techniques and tables series).

4. Chrisey DB, Hubler GK. Pulsed lased deposition of thin films. New York: Wiley-Interscience; 1994. 648 p.

5. Bonelli M, Miotello A, Mosaner P. Pulsed laser deposition of diamondlike carbon films on polycarbonate. *Journal of Applied Physics*. 2003;93:859–865. DOI: 10.1063/1.1530725.

6. Goncharov VK, Puzyrev MV, Stupakevich VY. Physical processes in a laser source of aluminum ions with the controlled energy for nanofilm deposition. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2017;3:79–87. Russian.

7. Goncharov VK, Vasilevich AE, Stupakevich VYu, Puzyrev MV. [Laser-plasma ion source with controlled energy for nanofilm deposition]. *Elektronika info.* 2016;11:54–57. Russian.

8. Goncharov VK, Puzyrev MV, Stupakevich VYu. [Controling charged particle fluxes in the erosive laser plasma of a graphite target in vacuum]. *Inzhenerno-fizicheskii zhurnal*. 2018;91(4):1115–1121. Russian.

Статья поступила в редколлегию 26.10.2020. Received by editorial board 26.10.2020.

Физика конденсированного состояния

Condensed state physics

УДК 621.039.6

ИЗМЕНЕНИЕ НАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО НИКЕЛЯ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ПЛАЗМЫ

А. Г. АНИСОВИЧ¹⁾

¹⁾Физико-технический институт НАН Беларуси, ул. Купревича, 10, 220141, г. Минск, Беларусь

Исследовано влияние холодной плазмы воздуха на катодный никель марки H-1. Проанализировано изменение микроструктуры, макро- и микронапряжений, а также статических смещений атомов из положений равновесия. Методом прицельной металлографии показано, что при воздействии плазмы микроструктура материала остается неизменной. В ходе рентгеноструктурных исследований установлено, что плазменная обработка не влияет на уровень микронапряжений. Показано снижение величины макронапряжений и статических смещений атомов из положений атомов из положений в течение 5 и 10 мин. При этом макронапряжения изменяются от напряжений растяжения в исходном состоянии до напряжений сжатия после обработки плазмой.

Ключевые слова: низкоэнергетическая плазма; микроструктура; электролитический никель; статические смещения атомов.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке государственной программы научных исследований на 2016–2020 гг. «Конвергенция-2020», подпрограммы «Микромир, плазма и Вселенная» (задание 2.4.02).

Образец цитирования:

Анисович АГ. Изменение напряженного состояния электролитического никеля при воздействии плазмы. *Журнал Белорусского государственного университета.* Физика. 2021;1: 82–89.

https://doi.org/10.33581/2520-2243-2021-1-82-89

Автор:

Анна Геннадиевна Анисович – доктор физико-математических наук, доцент; заведующий лабораторией микроскопии и структурного анализа.

For citation:

Anisovich AG. Change of tension state of electrolytic nickel under exposure to plasma. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2021;1:82–89. Russian. https://doi.org/10.33581/2520-2243-2021-1-82-89

Author:

Anna G. Anisovich, doctor of science (physics and mathematics), docent; head of the laboratory of microscopy and structural analysis. anna-anisovich@yandex.ru https://orcid.org/0000-0003-3732-815X

CHANGE OF TENSION STATE OF ELECTROLYTIC NICKEL UNDER EXPOSURE TO PLASMA

A. G. ANISOVICH^a

^aPhysical-Technical Institute, National Academy of Sciences of Belarus, 10 Kupreviča Street, Minsk 220141, Belarus

A study of the effect of cold air plasma on cathode nickel grade N-1 has been carried out. The changes in the microstructure, macro- and microstresses, as well as static displacements of atoms from equilibrium positions are investigated. By the method of aim metallography it was shown that the microstructure does not change under plasma exposure. X-ray structural studies have established that the level of microstresses does not change when exposed to plasma. A decrease in the magnitude of macrostresses is shown when exposed to plasma for 5 and 10 min. Macrostresses in this case vary from tensile stresses in the initial state to compressive stresses after exposure to plasma. The change in the static displacements of atoms from the equilibrium positions and their decrease when exposed to plasma have been established.

Keywords: low-energy plasma; microstructure; electrolytic nickel; static displacements of atoms.

Acknowledgements. This work was supported by the state program of scientific research for 2016–2020 «Convergence-2020», subprogram «Microcosm, plasma and the Universe» (assignment 2.4.02).

Введение

Низкотемпературная плазма представляет интерес для исследователей в силу эффективности ее воздействия на некоторые свойства материалов. Установлено изменение адгезии [1], шероховатости [2] и гидрофобных свойств [3; 4] поверхностей материалов. Показано существенное изменение механических свойств [5; 6], твердости и износостойкости гальванических покрытий хрома [7]. Увеличение износостойкости при воздействии плазмы связано с изменением морфологии поверхности [8]. После газоразрядной обработки алюминия и его сплавов с магнием низкоэнергетическими ионами гелия наблюдалось улучшение пластических свойств, обусловленное повышением однородности пластической деформации [9].

Исследования изменения структуры металлов и сплавов под воздействием холодной плазмы воздуха немногочисленны. Причиной тому являются проблемы в интерпретации получаемых результатов: микроструктурные эффекты воздействия незначительны или находятся на грани чувствительности метода. Есть основание полагать, что изменение свойств металлов и сплавов при обработке плазмой обусловлено процессами, происходящими на уровне кристаллической решетки [10].

Возможность практического применения низкотемпературной плазмы для повышения комплекса свойств материалов подтверждена патентами [11–13].

В данной работе исследовано влияние низкотемпературной плазмы воздуха на изменение напряженного состояния и микроструктуры катодного никеля марки H-1.

Материалы и методики эксперимента

Рентгеноструктурные исследования проведены в излучении CuK_{α} на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 (НПП «Буревестник», Россия), оснащенном аппаратно-программным комплексом для управления прибором и обработки результатов измерений.

Оценка микронапряжений производилась по методике, описанной в работе [14]. Макронапряжения определяли по формуле

$$\sigma = -\frac{E}{\mu} \operatorname{ctg} \theta \Delta \theta,$$

где *E* и μ – модуль Юнга и коэффициент Пуассона соответственно; θ – положение максимума линии эталона; Δθ – смещение максимума интерференционной линии образца относительно эталона (θ – θ_{образца}). Значение модуля Юнга никеля принималось равным 196 ГПа, коэффициента Пуассона – 0,28.

Статические смещения атомов из положения равновесия вычисляли по соотношению

$$\overline{u}_{cr}^{2} = \frac{3a^{2}\ln\frac{I_{3TAJOHa}}{I_{oбразца}}}{4\pi^{2}(h^{2} + k^{2} + l^{2})},$$

где I_{эталона} и I_{образца} – интегральная интенсивность линий эталона и исследуемого образца соответственно; h, k, l – индексы Миллера; a – параметр кристаллической решетки образца.

Исследование микроструктуры осуществлялось с использованием металлографического комплекса на базе оптического инвертированного микроскопа МИ-1 (ООО «Оптоэлектронные системы», Беларусь) при 1000-кратном увеличении и освещении по методу светлого поля [15]. Шлифы изготавливались по общепринятой методике. Травление производилось реактивом состава 50 % HNO₃ + 50 % HF. В исследовании применялся метод прицельной металлографии, который заключается в фотографировании одного и того же участка структуры до и после воздействия.

Обработка образцов никеля низкотемпературной неравновесной плазмой низкого давления ($P \sim 133 \text{ Пa}$), возбуждаемой в атмосфере воздуха высокочастотным емкостным разрядом, проведена на экспериментальном стенде на основе генератора высокочастотного ($f = 5,28 \text{ M}\Gamma\mu$) тока (рис. 1). Стенд оснащен комплексом измерительной аппаратуры, обеспечивающей контроль режимов обработки.



Рис. 1. Принципиальная схема экспериментального стенда: 1 – высокочастотный генератор; 2 – разрядная камера (РК);
3 и 3' – высоковольтный и заземленный электроды РК; 4 – кварцевое окно РК; 5 – индукционная катушка; 6 – киловольтметр; 7 – конденсатор; 8 – пояс Роговского; 9 – объектив; 10 – спектрометр

Fig. 1. Schematic diagram of the experimental stand:

l – high-frequency generator; *2* – discharge chamber (DC);

3 and 3' – high-voltage and grounded DC electrodes; 4 - DC quartz window; 5 – induction coil; 6 - kilovoltmeter; 7 – capacitor; 8 – Rogowski coil; 9 – objective; 10 – spectrometer

Образцы располагались в разрядной камере (РК) на охлаждаемом проточной водой заземленном электроде 3'. Расстояние между электродами *L* составляло 20 мм. Удельный энерговклад в разряд был порядка 1 Вт/см³, время *t* воздействия на образцы задавалось равным 5 и 10 мин.

Спектроэнергетические характеристики плазмы контролировались с помощью спектрометра SL100 (см. рис. 1, 10), оснащенного регистрирующей излучение плазмы двумерной ПЗС-матрицей размером 256 × 256 пк. В диапазоне длин волн $\Delta\lambda = 200-1000$ нм эмиссионные спектры возбуждаемой плазмы представлены молекулярными полосами второй положительной (2+) и первой положительной (1+) систем азота, а также первой отрицательной (1–) системы молекулярного иона азота N₂⁺. Анализ пространственных распределений интенсивностей I (0 < l < L) свечения плазмы показал, что возбуждаемый разряд является неоднородным вдоль межэлектродного промежутка L и имеет присущие для α -формы высокочастотного разряда приэлектродные зоны нескомпенсированного пространственного заряда. Вид распределений I (0 < l < L) носит экстремальный характер с одним максимумом в центральной зоне межэлектродного промежутка.

Газокинетическую температуру плазмы T_g , определяющую тепловые потоки на помещаемый в разряд обрабатываемый образец, и эффективность его бомбардировки заряженными частицами контролировали с использованием метода эмиссионной спектроскопии. Значения T_g устанавливали по распределению интенсивности излучения $I(\lambda)$ электронно-колебательных полос системы 2+ азота в спектрах с неразрешенной вращательной структурой. Величина температуры T_g в пределах погрешности ее измерений практически не изменялась вдоль межэлектродного промежутка и составляла ~300 К. Таким образом, можно считать, что располагавшиеся на нижнем электроде образцы дополнительному термическому нагреву в плазме не подвергались.

Результаты и их обсуждение

В процессе воздействия плазмы наблюдается существенное изменение вида рентгенограммы (рис. 2). При визуальном сравнении заметно перераспределение интенсивности линий (наиболее значительное – у линий (220) и (311)). Изменение относительной интенсивности интерференционных линий представлено в табл. 1.

Таблица 1

Изменение интенсивности интерференционных линий никеля, %

Table 1

hkl	Bpe	Интенсивность			
	0	5	10	табличная	
(111)	100	97,86	96,41	100	
(200)	48,83	49,35	43,76	49	
(220)	8,75	100	100	98	
(311)	13,77	32,87	33,46	33	
(222)	2,9	2,38	4,21	2	

Change in the intensity of the interference lines of nickel, %

Изменение интенсивности интерференционных линий рентгенограмм металлических материалов обусловливают следующие факторы: изменение уровня микронапряжений и размеров блоков когерентного рассеяния, образование дефектов упаковки, а также текстура [14]. Микронапряжения, как правило, влияют на параметр кристаллической решетки и уширение интерференционных линий рентгенограммы.

Параметр кристаллической решетки не изменяется в процессе воздействия плазмы (табл. 2). Полуширина линии (311) снижается, но данное изменение незначительно. Так как полуширина линии (311) эталона составляет 5,68 · 10⁻³ рад, провести расчет физического уширения линии не представляется возможным. Таким образом, можно считать, что изменение уровня дезориентированных микронапряжений в процессе воздействия низкотемпературной плазмы несущественно.

Как было показано в работе [16], величина блоков когерентного рассеяния электролитического никеля не претерпевает существенных изменений и поэтому также не вносит вклад в изменение интенсивности линий. Отсутствие изменений уровня микронапряжений подтверждают и результаты исследования микроструктуры. На рис. 3 видно, что микроструктура никеля представлена двойниками различной ориентации, располагающимися внутри зерен, и в процессе обработки плазмой в течение 5 и 10 мин не изменяется.

и 10 мин не изменяется. Для образцов, обработанных плазмой, соотношение $\frac{\sin \theta_{(200)}}{\sin \theta_{(111)}}$ также остается неизменным [16]. Это

говорит о том, что под воздействием низкотемпературной плазмы дефекты упаковки не образуются.

Изменение интенсивности линий на рентгенограммах при классических способах обработки связывают в первую очередь с наличием текстуры. Исследование возможной трансформации текстуры при воздействии плазмы проведено в работе [16]. Было показано повышение интенсивности ориентировки (220), что означает существенное усиление текстуры электролитического осаждения. При таком уровне изменения ориентировок текстуры следовало бы ожидать значительного изменения микроструктуры. Усиление текстуры электролитического осаждения не может быть связано и с процессами упрочнения или разупрочнения за счет изменения дислокационной структуры, поскольку это также отразилось бы в изменении величины микронапряжений. Вносимые плазмой изменения концентрируются на масштабном уровне, намного меньшем, чем размер блоков когерентного рассеяния [16].

Из данных, представленных в табл. 2, видно, что существенно изменяются макронапряжения, а также статические смещения атомов из положений равновесия. Макронапряжения в процессе обработки снижаются по абсолютной величине. В исходном состоянии в никеле присутствуют напряжения растяжения, а при воздействии плазмы формируются напряжения сжатия.

Статические смещения атомов из положения равновесия также снижаются в результате обработки, что говорит о совершенствовании кристаллической решетки никеля (см. табл. 2). Изменение статических смещений под воздействием низкотемпературной плазмы наблюдалось в латуни и меди [17; 18].

Журнал Белорусского государственного университета. Физика. 2021;1:82–89 Journal of the Belarusian State University. Physics. 2021;1:82–89



a – исходное состояние; δ , b – обработка плазмой в течение 5 и 10 мин соответственно Fig. 2. X-ray diffraction patterns of samples after plasma treatment: a – initial state; b, c – plasma treatment for 5 and 10 min, respectively

0,00662

0.00374

Таблица 2

Изменение параметра кристаллической решетки, полуширины интерференционной линии и напряженного состояния электролитического никеля после воздействия плазмы

Table 2

Changes in the crystal lattice parameter, the half width of the interference line and the stress state of electrolytic nickel after exposure to plasma Полуширина линии Время Параметр Статическое Макронапряжение, ГПа обработки, мин решетки, нм (311)_{Ni}, 10⁻³ рад смещение, нм 0 7,26 0,47 0,00994 0,3520

4.42

4.50

1		
al	~	

0,3522

0,3522

5

10





-0.1103

-0.1103

в/с



Рис. 3. Структура образца в исходном состоянии (*a*) и после обработки плазмой в течение 5 мин (*b*) и 10 мин (*b*) (прицельная металлография)
 Fig. 3. The structure of the sample in the initial state (*a*) and after plasma treatment for 5 min (*b*) and 10 min (*c*) (sighting metallography)

Согласно [19] на искажения кристаллической решетки приходится основная часть энергии остаточных напряжений (98–99 %), локализованных около границ (напряжения 3-го рода). Область концентрации таких напряжений достигает нескольких десятых от межатомного расстояния. Искажения решетки, в отличие от тепловых колебаний, которые являются динамическими, остаются неизменными, т. е. статическими.

Смещения атомов из положения равновесия (или напряжения 3-го рода) вызывают уменьшение относительной интенсивности линий рентгенограммы, особенно при больших значениях $\sin \frac{\theta}{\lambda}$ (λ – длина волны рентгеновского излучения). Их влияние на интенсивность аналогично влиянию тепловых колебаний. Но если тепловые колебания атомов усредняются во времени, то статические смещения атомов – по всем ячейкам кристалла. Статические искажения кристаллической решетки оказывают существенное влияние на некоторые физические и химические свойства материалов.

Одним из направлений дальнейших исследований может быть установление связи между уровнем макронапряжений и величиной статических смещений при воздействии низкотемпературной плазмы.

Заключение

По результатам проведенного исследования можно сделать следующие выводы.

1. При воздействии низкотемпературной неравновесной воздушной плазмы отмечается существенное перераспределение интенсивности линий рентгенограммы.

2. Наблюдаемые на рентгенограммах изменения не связаны с изменением уровня микронапряжений.

3. Вносимые плазмой изменения обусловлены изменением уровня напряжений 3-го рода (статических смещений атомов из положения равновесия).

Библиографические ссылки

1. Prysiazhnyi V, Stupavská M, Ráhe J, Kleber C, Černák M, Rafailović LD. A comparison of chemical and atmospheric plasma assisted copper plating on carbon fiber reinforced epoxy polymer surfaces. *Surface and Coatings Technology.* 2014;258:1082–1089. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.07.026.

2. Zendehnam Arman, Ghasemi J, Zendehnam Akbar. Employing cold atmospheric plasma (Ar, He) on Ag thin film and their influences on surface morphology and anti-bacterial activity of silver films for water treatment. *International Nano Letters*. 2018;8: 157–164. DOI: 10.1007/s40089-018-0240-8.

3. Vivet L, Joudrier A-L, Bouttemy M, Vigneron J, Tan KL, Morelle JM, et al. Wettability and XPS-analyses of nickel – phosphorus surfaces after plasma treatment: an efficient approach for surface qualification in mechatronic processes. *Applied Surface Science*. 2013;274:71–78. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.02.093.

4. Dong Sh, Guo P, Chen Yue, Chen Gui-yun, Ji H, Ran Ye, et al. Surface modification via atmospheric cold plasma (ACP): improved functional properties and characterization of zein film. *Industrial Crops and Products*. 2018;115:124–133. DOI: 10.1016/j. inderop.2018.01.080.

5. Tereshko IV, Abidzina VV, Elkin IE, Tereshko AM, Glushchenko VV, Stoye S. The formation of nanoclusters in metals by the low-energy ion irradiation. *Surface and Coatings Technology*. 2007;201(19–20):8552–8556. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.03.056.

6. Tereshko IV, Abidzina VV, Tereshko AM, Elkin IE. Nanostructural evolution of steel and titanium alloys exposed to glow-discharge plasma. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* 2007; 261(1–2):678–681. DOI: 10.1016/j.nimb.2007.04.021.

7. Anisovich AG, Azharonok VV, Gologan VF, Bobanova ZhI, Ivashku SKh, Kroitoru DM. The effect of low temperature nonequilibrium plasma on copper and chromium electrodeposited coatings. *International Journal of Research Studies in Science, Engineering and Technology*. 2016;3(2):42–49.

8. Anisovich AG, Azharonok VV, Gologan VF, Tereshko IV. Surface transformation of electrodeposited coatings under exposure to cold plasma and magnetic field. In: 7th International conference on materials science and condensed matter physics. Abstracts; 2014 September 16–19; Chisinau, Moldova. Chisinau: [s. n.]; 2014. p. 281.

9. Барвинок ВА, Рясный АВ. Влияние низкоэнергетической плазменной обработки на физико-механические свойства и структуру алюминия и его сплавов. Вестник Самарского государственного технического университета. Серия физикоматематических наук. 2009;2(19):193–199. DOI: 10.14498/vsgtu715.

10. Anisovich AG, Azharonok VV, Filatova II. Lattice strain as a factor of structure formation. In: 8th International conference on materials science and condensed matter physics. Abstracts; 2016 September 12–16; Chisinau, Moldova. Chisinau: [s. n.]; 2016. p. 327.

11. Логвин ВА, Жолобов АА, Логвина ЕВ, авторы; Белорусско-Российский университет, правообладатель. Режущая часть инструмента. Патент Республики Беларусь 7492. 30 августа 2011 г.

12. Логвин ВА, Логвина ЕВ, авторы; Белорусско-Российский университет, правообладатель. Способ обработки изделия в вакууме. Патент Республики Беларусь 16595. 30 апреля 2012 г.

13. Логвин ВА, Логвина ЕВ, авторы; Белорусско-Российский университет, правообладатель. Способ поверхностной обработки изделия в вакууме и устройство для его осуществления. Патент Республики Беларусь 16343. 30 апреля 2012 г.

14. Горелик СС, Расторгуев ЛН, Скаков ЮА. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. 2-е издание. Москва: Металлургия; 1970. 366 с.

15. Анисович АГ, Румянцева ИН. Практика металлографического исследования материалов. Минск: Беларуская навука; 2013. 221 с.

16. Анисович АГ, Урбан ТП, Филатова ИИ, Буйницкая АС, Гончарик СВ. Изменение ориентировок текстуры электролитического никеля при обработке холодной плазмой воздуха. *Литье и металлургия*. 2019;4:107–114. DOI: 10.21122/1683-6065-2019-4-107-114.

17. Анисович АГ, Ажаронок ВВ, Басалай АВ, Гончарик СВ, Филатова ИИ, Чубрик НИ. Структурные изменения в медных сплавах под воздействием холодной плазмы воздуха. В: Чумаков АН, Кураица ММ, Усачёнок МС, редакторы. Физика и диагностика лабораторной и астрофизической плазмы. Труды XI Белорусско-сербского симпозиума; 15–19 декабря 2016 г.; Минск, Беларусь. Минск: Ковчег; 2016. с. 34–38.

18. Ажаронок ВВ, Анисович АГ, Басалай АВ, Гончарик СВ, Филатова ИИ, Чубрик НИ. Трансформация структуры меди под воздействием неравновесной низкотемпературной плазмы воздуха. Инженерно-физический журнал. 2013;86(4):731–738.

19. Жданов ГС. Физика твердого тела. Москва: МГУ; 1962. 502 с.

References

1. Prysiazhnyi V, Stupavská M, Ráhe J, Kleber C, Černák M, Rafailović LD. A comparison of chemical and atmospheric plasma assisted copper plating on carbon fiber reinforced epoxy polymer surfaces. *Surface and Coatings Technology*. 2014;258:1082–1089. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.07.026.

2. Zendehnam Arman, Ghasemi J, Zendehnam Akbar. Employing cold atmospheric plasma (Ar, He) on Ag thin film and their influences on surface morphology and anti-bacterial activity of silver films for water treatment. *International Nano Letters*. 2018;8: 157–164. DOI: 10.1007/s40089-018-0240-8.

3. Vivet L, Joudrier A-L, Bouttemy M, Vigneron J, Tan KL, Morelle JM, et al. Wettability and XPS-analyses of nickel – phosphorus surfaces after plasma treatment: an efficient approach for surface qualification in mechatronic processes. *Applied Surface Science*. 2013;274:71–78. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.02.093.

4. Dong Sh, Guo P, Chen Yue, Chen Gui-yun, Ji H, Ran Ye, et al. Surface modification via atmospheric cold plasma (ACP): improved functional properties and characterization of zein film. *Industrial Crops and Products*. 2018;115:124–133. DOI: 10.1016/j. inderop.2018.01.080.

5. Tereshko IV, Abidzina VV, Elkin IE, Tereshko AM, Glushchenko VV, Stoye S. The formation of nanoclusters in metals by the low-energy ion irradiation. *Surface and Coatings Technology*. 2007;201(19–20):8552–8556. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.03.056.

6. Tereshko IV, Abidzina VV, Tereshko AM, Elkin IE. Nanostructural evolution of steel and titanium alloys exposed to glow-discharge plasma. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* 2007; 261(1–2):678–681. DOI: 10.1016/j.nimb.2007.04.021.

7. Anisovich AG, Azharonok VV, Gologan VF, Bobanova ZhI, Ivashku SKh, Kroitoru DM. The effect of low temperature nonequilibrium plasma on copper and chromium electrodeposited coatings. *International Journal of Research Studies in Science, Engineering and Technology*. 2016;3(2):42–49.

8. Anisovich AG, Azharonok VV, Gologan VF, Tereshko IV. Surface transformation of electrodeposited coatings under exposure to cold plasma and magnetic field. In: 7th International conference on materials science and condensed matter physics. Abstracts; 2014 September 16–19; Chisinau, Moldova. Chisinau: [s. n.]; 2014. p. 281.

9. Barvinok VA, Ryasnyi AV. Influence of low-energy plasma treatment on physical and mechanical properties and structure of aluminum and its allows. *Vestnik Samarskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Seriya fiziko-matematicheskikh nauk.* 2009;2(19):193–199. Russian. DOI: 10.14498/vsgtu715.

10. Anisovich AG, Azharonok VV, Filatova II. Lattice strain as a factor of structure formation. In: 8th International conference on materials science and condensed matter physics. Abstracts; 2016 September 12–16; Chisinau, Moldova. Chisinau: [s. n.]; 2016. p. 327.

11. Logvin VA, Zholobov AA, Logvina EV, inventors; Belarusian-Russian University, assignee. *Rezhushchaya chast' instrumenta* [Tool cutting edge]. Belarusian patent 7492. 2011 August 30. Russian.

12. Logvin VA, Logvina EV, inventors; Belarusian-Russian University, assignee. *Sposob obrabotki izdeliya v vakuume* [Method of processing a product in a vacuum]. Belarusian patent 16595. 2012 April 30. Russian.

13. Logvin VA, Logvina EV, inventors; Belarusian-Russian University, assignee. *Sposob poverkhnostnoi obrabotki izdeliya v vakuume i ustroistvo dlya ego osushchestvleniya* [Method of surface treatment of a product in vacuum and a device for its implementation]. Belarusian patent 16343. 2012 April 30. Russian.

14. Gorelik SS, Rastorguev LN, Skakov YuA. *Rentgenograficheskii i elektronno-opticheskii analiz* [X-ray and electron-optical analysis]. 2nd edition. Moscow: Metallurgiya; 1970. 366 p. Russian.

15. Anisovich AG, Rumyantseva IN. Praktika metallograficheskogo issledovaniya materialov [The practice of metallographic research of materials]. Minsk: Belaruskaja navuka; 2013. 221 p. Russian.

16. Anisovich AG, Urban TP, Filatova II, Buynitskaya AS, Goncharik SV. Changer in the texture orientation of electrolytic nickel by cold air plasma. *Foundry Production and Metallurgy*. 2019;4:107–114. Russian. DOI: 10.21122/1683-6065-2019-4-107-114.

17. Anisovich AG, Azharonok VV, Basalay AV, Goncharik SV, Filatova II, Chubrik NI. Structural change in copper alloys caused by air cold plasma treatment. In: Chumakov AN, Kuraica MM, Usachonak MS, editors. *Physics and diagnostics of laboratory and astrophysical plasmas. The 11th Belarusian-Serbian symposium; 2016 December 15–19; Minsk, Belarus.* Minsk: Kovcheg; 2016. p. 34–38. Russian.

18. Azharonok VV, Anisovich AG, Basalay AV, Goncharik SV, Filatova II, Chubrik NI. Transformation of copper structure on exposure to a nonequilibrium low-temperature air plasma. *Inzhenerno-fizicheskii zhurnal*. 2013;86(4):731–738. Russian.

19. Zhdanov GS. Fizika tverdogo tela [Solid state physics]. Moscow: Moscow State University; 1962. 502 p. Russian.

Статья поступила в редколлегию 05.10.2020. Received by editorial board 05.10.2020. УДК 530.19

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА РЕШЕТОЧНОГО ФЛЮИДА С SALR-ПОТЕНЦИАЛОМ НА ПЛОСКОЙ КВАДРАТНОЙ РЕШЕТКЕ

*Я. Г. ГРОДА*¹⁾, *Р. Н. ЛАСОВСКИЙ*¹⁾

¹⁾Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Беларусь

Исследованы транспортные свойства решеточного флюида с притяжением ближайших соседей и отталкиванием третьих соседей на квадратной решетке. Выполнено компьютерное моделирование диффузионного процесса в указанной системе по методу Монте-Карло. Выявлены коэффициенты кинетической диффузии и самодиффузии. Изучена зависимость коэффициентов диффузии от концентрации примесных частиц и параметра взаимодействия модели. Определена энергия активации кинетической диффузии и самодиффузии. Показана возможность оценки коэффициента кинетической диффузии решеточного флюида с конкурирующими взаимодействиями с помощью соотношения Жданова на основе информации о равновесных свойствах системы и коэффициенте диффузии ленгмюровского (невзаимодействующего) решеточного газа. В дальнейшем предполагается использовать полученные результаты для исследования транспортных процессов в пространственных решеточных системах, пригодных для описания переноса массы или заряда в объемах твердых тел.

Ключевые слова: решеточный флюид; квадратная решетка; конкурирующие взаимодействия; SALR-потенциал; алгоритм Монте-Карло; коэффициент диффузии; энергия активации.

Благодарность. Публикация содержит результаты исследований, выполненных при грантовой поддержке научной программы Евросоюза «Горизонт-2020» (проект № 734276) и Министерства образования Республики Беларусь.

TRANSPORT PROPERTIES OF LATTICE FLUID WITH SALR-POTENTIAL ON A SIMPLE SQUARE LATTICE

Ya. G. GRODA^a, R. N. LASOVSKY^a

^aBelarusian State Technological University, 13a Sviardlova Street, Minsk 220006, Belarus Corresponding author: Ya. G. Groda (yar.groda@gmail.com)

The transport properties of the lattice fluid with the attraction interaction between the nearest and repulsion interaction between the next-next-nearest neighbours on the square lattice are investigated. Computer simulation by the Monte Carlo method of the diffusion process in the specified system has been realised. The jump and tracer diffusion coefficients were determined. The dependence of the diffusion coefficients versus the concentration of adparticles and the interaction

Образец цитирования:

Грода ЯГ, Ласовский РН. Транспортные свойства решеточного флюида с SALR-потенциалом на плоской квадратной решетке. *Журнал Белорусского государственного университета.* Физика. 2021;1:90–101. https://doi.org/10.33581/2520-2243-2021-1-90-101

For citation:

Groda YaG, Lasovsky RN. Transport properties of lattice fluid with SALR-potential on a simple square lattice. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2021;1:90–101. Russian. https://doi.org/10.33581/2520-2243-2021-1-90-101

Авторы:

Ярослав Геннадьевич Грода – кандидат физико-математических наук, доцент; доцент кафедры механики и конструирования факультета химической технологии и техники. Руслан Николаевич Ласовский – кандидат физико-математических наук, доцент; доцент кафедры механики и конструирования факультета химической технологии и техники.

Authors:

Yaroslav G. Groda, PhD (physics and mathematics), docent; associate professor at the department of mechanics and engineering, faculty of chemical technology and engineering. *yar.groda@gmail.com*

Ruslan N. Lasovsky, PhD (physics and mathematics), docent; associate professor at the department of mechanics and engineering, faculty of chemical technology and engineering. *lasovskyr@gmail.com*

parameter of the model is investigated. The activation energy of jump and tracer diffusion determined. The possibility of estimating the jump diffusion coefficient of the lattice fluid with competing interactions using the Zhdanov's relation on the base of information on the equilibrium properties of the system and the diffusion coefficient of a Langmuir (non-interacting) lattice gas is shown. In the future, it is planned to use the obtained results to study transport processes in 3D lattice systems which is suitable for describing the processes of mass or charge transfer in the volumes of solids.

Keywords: lattice fluid; square lattice; competing interaction; SALR-potential; Monte Carlo simulation; diffusion coefficient; activation energy.

Acknowledgements. The project has received funding from European Union's research and innovation program «Horizon-2020» under the Marie Sklodowska-Curie grant agreement No. 734276 and the Ministry of Education of the Republic of Belarus.

Введение

Диффузия – один из важнейших механизмов массопереноса в твердых телах и на их поверхностях. Во многих случаях электропроводность также может быть изучена на основе представлений о диффузии заряженных частиц [1]. Таким образом, коэффициенты диффузии являются важнейшими неравновесными характеристиками систем.

Описание процесса массопереноса в рамках модели решеточного флюида становится возможным при выполнении двух условий. Первое из них состоит в существовании в системе двух характеристических времен t_1 и t_2 , определяющих период оседлой жизни частицы в некотором положении, в дальнейшем называемом решеточным узлом, и частоту колебаний частицы в этом положении соответственно. При этом для указанных времен обязано выполняться условие $t_1 \gg t_2$. Второе условие заключается в требовании малости воздействия мигрирующих частиц на частицы, формирующие решеточную структуру. Фактически роль последних состоит только в образовании этой структуры, т. е. профиля потенциальной энергии, по которой могут двигаться другие частицы, часто называемые примесными (*adparticles*).

Коэффициенты диффузии взаимодействующих спинов в модели Изинга рассмотрены в работах [2–5]. В дальнейшем [6; 7] на основе полуфеноменологического подхода была введена средняя вероятность перескока частицы в соседний узел и получено аналитическое выражение для коэффициента диффузии взаимодействующего решеточного флюида.

Применение квазиравновесной функции распределения непосредственно для решения основного кинетического уравнения решеточного флюида позволило вывести простое выражение для средней частоты перескока частиц, содержащее только равновесные характеристики решеточного флюида и вероятность перескока в пределе малых концентраций [8]. В дальнейшем полученный результат был обобщен на случай туннельной диффузии [9] и диффузии с учетом переходов частиц между узлами, не являющимися ближайшими соседями [10; 11].

Изучение диффузионных свойств решеточного флюида на квадратной решетке при различных типах взаимодействия ближайших соседей было выполнено в цикле работ [12] с помощью компьютерного моделирования указанных систем по методу Монте-Карло (МК-моделирование).

Возросший интерес к изучению процессов самоорганизации и самосборки в наноразмерных системах и возможность их описания в рамках модели решеточных флюидов с конкурирующими потенциалами межчастичных взаимодействий (модели SRLA (*short range repulsion long range attraction*) и SALR (*short range attraction long range repulsion*)) [13–20] делают актуальным исследование их транспортных характеристик. В частности, отдельный интерес представляет изучение возможности определения коэффициентов диффузии решеточных систем с SALR-потенциалом с помощью соотношения Жданова на основании информации о равновесных характеристиках таких систем. Установление этих характеристик допускается в рамках предложенного авторами работы квазихимического приближения.

Модель решеточного флюида и методы ее теоретического исследования

Алгоритм моделирования диффузионного процесса в решеточном флюиде. Рассматриваемая модель представляет собой решеточный флюид, состоящий из n частиц на плоской квадратной решетке, содержащей N решеточных узлов. Каждый из данных решеточных узлов может находиться в одном из двух состояний – быть занятым частицей либо быть вакантным. Занятие решеточного узла более чем одной частицей считается невозможным.

Поскольку в настоящей работе рассматриваются транспортные процессы, происходящие в решеточном флюиде, а именно процессы диффузии и самодиффузии в нем, частицы, занимающие решеточные

узлы, могут совершать термоактивированные переходы из занятого узла в один из вакантных узловсоседей в рамках первой координационной сферы. Более далекие переходы частиц считаются невозможными.

Наряду с температурой вероятность совершения частицей перехода между решеточными узлами зависит от энергии взаимодействия между частицами.

Рассмотрим систему, в которой частицы, занимающие ближайшие решеточные узлы и узлы, являющиеся соседями третьего порядка, взаимодействуют друг с другом. Энергии взаимодействий равны J_1 и J_3 соответственно. При этом положим, что $J_1 < 0$, а $J_3 > 0$, что означает притяжение ближайших соседей и отталкивание третьих (SALR-модель).

По аналогии с работой [18], в которой были изучены равновесные свойства описанной модели, примем, что $J_1 = -J$ и $J_3 = J^*J$, где $J^* = 3$. При этом в силу геометрии рассматриваемой системы $z_1 = z_3 = 4$, где $z_k - k$ -е координационное число, т. е. число узлов-соседей *k*-го порядка к каждому решеточному узлу.

Компьютерное моделирование транспортных процессов в исследуемой решеточной системе по методу Монте-Карло может быть выполнено в рамках стандартного алгоритма Метрополиса [21], применение которого к модели решеточного флюида детально описано в работе [12]. Необходимо отметить, что, в отличие от моделирования равновесных свойств решеточного флюида [18], моделирование процесса диффузии в нем ведется в каноническом ансамбле, т. е. при фиксированном числе частиц в системе.

Применительно к рассматриваемой решеточной системе вычислительный алгоритм представляет собой следующее: первоначально изучается произвольное распределение некоторого числа частиц по решетке, содержащей $N = L^d$ узлов (L – линейный размер решетки, d – размерность пространства, d = 2 в случае плоской квадратной решетки). При процедуре моделирования случайным образом выбирается узел *i*, занятый частицей. После этого также случайно определяется направление возможного прыжка частицы в один из ближайших узлов *j*. Если второй выбранный узел занят частицей, то переход частицы в него, очевидно, не осуществим. Тем не менее попытка такого перехода учитывается. Если же он свободен, то переход частицы в него выполняется с вероятностью

$$P_{ij} = P_0^{-1} \exp(\beta J [3s_3 - s_1]), \tag{1}$$

где P_0 – нормировочный коэффициент, смысл которого заключается в том, что вероятность для наиболее энергетически выгодного перехода частицы принимается равной 1; $\beta = (k_B T)^{-1}$, k_B – постоянная Больцмана, T – температура; s_1 и s_3 – число ближайших соседей и соседей третьего порядка для частицы, находящейся в начальном узле, соответственно. Очевидно, что в рассматриваемом случае $P_0 = \exp(z_3\beta J^*J) = \exp(12\beta J)$. Последнее выражение отражает физическую ситуацию, при которой занятый частицей узел не имеет ближайших соседей, а узлы-соседи третьего порядка полностью заполнены.

Вычисленная согласно соотношению (1) вероятность P_{ij} сопоставляется со случайным числом P_r из диапазона [0; 1]. При этом если $P_r \leq P_{ij}$, то переход считается произошедшим, в противном случае изменения состояния моделируемой системы не происходит. Повторение данной процедуры *n* раз формирует один шаг алгоритма Монте-Карло (МКШ).

Определяемыми на каждом шаге алгоритма величинами являются квадрат смещения центра масс системы примесных частиц и средний квадрат смещения отдельной частицы.

В представленной работе для моделирования диффузионных процессов применялась решетка, содержащая $32^2 = 2^{10}$ решеточных узлов. Для уменьшения влияния размеров моделируемой системы на получаемые результаты были использованы периодические граничные условия. При этом сама процедура моделирования состояла из 80 000 МКШ, из которых первые 20 000 МКШ отводились на эквилибризацию системы, т. е. на ее переход из произвольно заданного начального состояния в состояние термодинамического равновесия, и не учитывались при дальнейшем анализе результатов моделирования.

Усреднение по 1000 полученных описанным выше образом траекторий эволюции системы позволило изучить зависимость среднего квадрата смещения центра масс системы частиц и среднего квадрата смещения отдельной частицы от времени, измеренного в МКШ.

Анализ хода и результатов моделирования показал, что для ускорения перехода системы в равновесное состояние может рассматриваться алгоритм моделирования, допускающий на этапе эквилибризации системы переходы частиц в сколь угодно далекие решеточные узлы.

Аналитическая оценка коэффициента кинетической диффузии решеточного флюида. Ранее в работе [22] предложена общая теория транспортных процессов в решеточных системах. В частности, установлено, что при рассмотрении модели решеточного флюида, в котором разрешены переходы частиц только в пределах первой координационной сферы, и пренебрежении влиянием эффектов памяти для оценки коэффициента кинетической диффузии может использоваться соотношение Жданова [8]. С его помощью коэффициент кинетической диффузии исследуемой системы D_J определяется через коэффициент диффузии невзаимодействующего (ленгмюровского) решеточного газа D_0 и равновесные характеристики модели:

$$D_J = D_0 \frac{\exp[\beta\mu]}{c} F(0;0), \qquad (2)$$

где μ , *с* и F(0; 0) – равновесные значения химического потенциала, концентрации частиц и вероятности двум ближайшим решеточным узлам быть вакантными соответственно.

В свою очередь, коэффициент диффузии ленгмюровского решеточного газа не зависит от концентрации частиц и определяется простым соотношением [23]

$$D_0 = \frac{z_1 w a^2}{2d},$$

где z_1 – число ближайших соседних узлов ($z_1 = 4$ для плоской квадратной решетки); w – вероятность прыжка частицы в свободный соседний узел; a – расстояние между узлами решетки (длина прыжка частицы); d – размерность пространства (d = 2 для плоских решеток).

Входящие в соотношение (2) равновесные характеристики модели могут быть определены, например, в рамках квазихимического приближения (КХП) [18; 24; 25]. В рамках данного подхода с учетом возникновения в системе при низких температурах упорядоченных состояний [18] различных типов свободная энергия системы принимает вид

$$F(c, \delta c) = \frac{k_{\rm B}T}{2} \sum_{i=0}^{1} c_i \left(\ln \left(c_i^2 - \delta c^2 \right) - 2z_1 \ln X_i \right) - \frac{k_{\rm B}T}{2} z_3 \left(\ln Z_0^p Z_0^v + c \ln \xi_v \xi_p \right) + \frac{k_{\rm B}T}{2} \delta c \left(\sum_{i=0}^{1} \ln \frac{c_i + \delta c}{c_i - \delta c} - z_3 \ln \frac{\xi_p}{\xi_v} \right),$$
(3)

где $k_{\rm B}$ – постоянная Больцмана; T – температура; c_1 , c_0 и δc – концентрации частиц, вакансий и параметр порядка системы соответственно. Все иные величины, входящие в соотношение (3), представлены уравнениями (4)–(8)

$$c = c_1, c_0 = 1 - c, \tag{4}$$

$$W = \exp\left(-\frac{J_1}{k_{\rm B}T}\right), \ \Omega = \exp\left(-\frac{J_3}{k_{\rm B}T}\right),$$
 (5)

$$\eta = -\frac{c_1 - c_0}{2c_0} + \sqrt{\left(\frac{c_1 - c_0}{2c_0}\right)^2 + \frac{c_1}{c_0}W}, \quad X_0 = \sqrt{c_0 + \frac{c_1}{\eta}}, \quad X_1 = \eta X_0,$$
(6)

$$\xi_{p(v)} = -\frac{c_1 - c_0 \pm 2\Omega\delta c}{2(c_0 \mp \delta c)} + \sqrt{\left(\frac{c_1 - c_0 \pm 2\Omega\delta c}{2(c_0 \mp \delta c)}\right)^2 + \frac{c_1 \pm \delta c}{c_0 \mp \delta c}\Omega},\tag{7}$$

$$Z_0^{\nu} Z_0^p = c_0 \mp \delta c + \frac{c_1 \pm \delta c}{\xi_{p(\nu)}}.$$
(8)

Отмеченный выше параметр порядка δ*c*, определяющий подрешеточную структуру модели при низких температурах [18], может быть найден из условия экстремальности свободной энергии

$$\frac{\partial F}{\partial \delta c} = 0$$

или эквивалентного ему условия равенства химических потенциалов на подрешетках.

После определения свободной энергии решеточной системы могут быть вычислены любые ее равновесные характеристики. В частности, представляющие интерес в данной работе химический потенциал решеточного флюида и вероятность ближайшим решеточным узлам быть вакантными рассчитываются по формулам

$$\beta \mu = \left(\frac{\partial(\beta F)}{\partial c}\right)_T, \ F(0; 0) = 1 - 2c + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial F}{\partial J_1}\right)_T$$

Таким образом, сочетание соотношения Жданова и квазихимического приближения дает возможность оценить коэффициент кинетической диффузии. В дальнейшем полученные с его помощью результаты будут сопоставлены с данными прямого моделирования диффузионных процессов в решеточных системах.

Результаты и их обсуждение

Коэффициент кинетической диффузии. На рис. 1 представлены зависимости от времени, измеренного в МКШ, и среднего квадрата смещения центра масс ансамбля примесных частиц, полученные при различных величинах параметра взаимодействия βJ и концентрации примесных частиц *c*. Анализ этих зависимостей позволяет сделать вывод о том, что при любых значениях параметра взаимодействия и концентрации примесных частиц рассматриваемая зависимость является с высокой степенью точности линейной. Следовательно, ее аппроксимация позволяет определить коэффициент кинетической диффузии системы.

На рис. 2 при различных значениях параметра взаимодействия βJ (температуры) показана зависимость полученного описанным выше способом коэффициента кинетической диффузии от концентрации примесных частиц. На этом же рисунке проводится сравнение данных прямого компьютерного моделирования диффузионного процесса с результатами использования соотношения Жданова в сочетании с квазихимическим приближением.

Проведенное сопоставление результатов аналитических расчетов и данных моделирования показало, что соотношение Жданова в сочетании с квазихимическим приближением позволяет получать адекватные оценки для коэффициента кинетической диффузии. С его помощью верно воспроизводятся все основные качественные особенности зависимости коэффициента диффузии от концентрации. С количественной точки зрения различие результатов двух подходов наблюдается лишь в области существования в системе упорядоченной фазы.

Наличие расхождений в результатах двух подходов в указанной области объясняется в первую очередь сильным влиянием эффектов памяти в упорядоченном состоянии системы на подвижность частиц. В этом случае после перехода частицы в вакантный узел наиболее вероятным оказывается ее обратный переход, что в целом снижает общую подвижность частиц и, соответственно, коэффициент кинетической диффузии рассматриваемой модели.

Зависимость кинетического коэффициента диффузии от обратной температуры представлена на рис. 3.



Рис. 1. Зависимость среднего квадрата смещения центра масс системы примесных частиц от времени, измеренного в МКШ, при $c = 0,8, \beta J = 0,81875$ (кривая 1); $c = 0,5, \beta J = 0,54583$ (2); $c = 0,3, \beta J = 0,62381$ (3) и результаты ее линейной аппроксимации Fig. 1. The mean square displacement the center of mass of the systems of adparticles versus time (in MC steps) at $c = 0.8, \beta J = 0.81875$ (line 1); $c = 0.5, \beta J = 0.54583$ (2); $c = 0.3, \beta J = 0.62381$ (3) and results of its linear approximation





Fig. 2. The jump diffusion coefficient of lattice fluid versus concentration of adparticles at $\beta J = 0.81875$ (line *I*); 0.68947 (2); 0.62381 (3); 0.54583 (4) and 0.3275 (5). Solid points are represents MC simulation data, solid line – results of analytical calculation in accordance with expression (2) together with the quasi-chemical approximation for calculating equilibrium properties



Рис. 3. Зависимость логарифма коэффициента кинетической диффузии решеточного флюида от обратной температуры при c = 0,2 (кривая 1); 0,4 (2); 0,6 (3) и 0,8 (4). Точками представлены результаты МК-моделирования, пунктирными линиями – результаты их линейной аппроксимации
 Fig. 3. The logarithm of jump diffusion coefficient of lattice fluid versus inverse temperature at c = 0.2 (line 1); 0.4 (2); 0.6 (3) and 0.8 (4).

В целом можно утверждать, что зависимость коэффициента кинетической диффузии от обратной температуры является линейной. Это обстоятельство свидетельствует о так называемом аррениусовском характере указанного процесса. При этом энергия активации кинетической диффузии

$$U_J = -\frac{\partial \ln D_J}{\partial \beta}$$

может быть определена путем линейной аппроксимации данной зависимости.

Полученная описанным выше способом зависимость энергии активации кинетической диффузии от концентрации примесных частиц представлена на рис. 4.



Рис. 4. Зависимость энергии активации кинетической диффузии от концентрации примесных частиц *Fig. 4.* The activation energy of the jump diffusion versus concentration of adparticles

Можно отметить, что энергия активации имеет ярко выраженный максимум в области существования в системе упорядоченной фазы. К подобному результату привело снижение подвижности частиц системы в упорядоченной фазе.

Для объяснения отрицательных значений энергии активации необходимо обозначить, что на рис. 4 представлена только часть энергии активации, обусловленная межчастичными взаимодействиями. Поэтому отрицательные значения энергии активации свидетельствуют только о снижении этой энергии, вызванном взаимодействиями между примесными частицами. Полная энергия активации содержит дополнительный внешний узловой потенциал, абсолютная величина которого существенно превосходит энергию межчастичного взаимодействия.

Коэффициент самодиффузии. Как отмечалось выше, наряду с квадратом среднего смещения центра масс системы примесных частиц в ходе моделирования диффузионного процесса по методу Монте-Карло может быть определен и средний квадрат смещения отдельной частицы. Моделирование показало, что данная зависимость также является линейной с высокой степенью точности при любых значениях параметров взаимодействия и концентрации примесных частиц (рис. 5). Как и при исследовании коэффициента кинетической диффузии, ее анализ позволяет определить соответствующий коэффициент самодиффузии (*tracer diffusion coefficient*).

Более гладкий вид приведенной зависимости, по сравнению с зависимостью среднего квадрата смещения центра масс всей системы, обусловлен тем, что в рассматриваемом случае наряду с усреднением по траекториям моделирования происходит дополнительное усреднение по всем частицам системы.

На рис. 6–8 представлены зависимости указанного коэффициента диффузии от концентрации примесных частиц и температуры и энергия активации соответственно. В целом можно отметить, что все приведенные зависимости не имеют никаких качественных особенностей по сравнению с рассмотренными в предыдущем разделе аналогичными зависимостями, относящимися к коэффициенту кинетической диффузии. Вместе с тем имеют место заметные количественные различия между коэффициентами кинетической диффузии и самодиффузии. Для объяснения этих различий необходимо отметить, что коэффициент самодиффузии определяется подвижностью отдельной частицы, тогда как коэффициент кинетической диффузии относится ко всей системе частиц. Оба этих коэффициента связаны друг с другом соотношением вида [26]

$$D_J = f_m D_{tr},$$

где f_m – многочастичный корреляционный фактор, учитывающий корреляции в движении примесных частиц.



Рис. 5. Зависимость среднего квадрата смещения отдельной частицы от времени, измеренного в МКШ, при c = 0,5, $\beta J = 0,545\,83$ (кривая *I*); c = 0,7, $\beta J = 0,818\,75$ (*2*); c = 0,3, $\beta J = 0,623\,81$ (*3*) и результаты ее линейной аппроксимации

Fig. 5. The mean square displacement the single adparticle versus time (in MC steps) at c = 0.5, $\beta J = 0.54583$ (line 1); c = 0.7, $\beta J = 0.81875$ (2); c = 0.3, $\beta J = 0.62381$ (3) and results of its linear approximation



Рис. 6. Зависимость коэффициента самодиффузии
решеточного флюида от концентрации примесных частиц
при $\beta J = 0.81875$ (кривая 1); 0,68947 (2); 0,62381 (3); 0,54583 (4) и 0,3275 (5).
Точками представлены данные МК-моделирования*Fig. 6.* The tracer diffusion coefficient of lattice fluid versus concentration of adparticles
at $\beta J = 0.81875$ (line 1); 0.68947 (2); 0.62381 (3); 0.54583 (4) and 0.3275 (5).
Solid points are represents MC simulation data







от концентрации примесных частиц *Fig. 8.* The activation energy of the tracer diffusion versus concentration of adparticles

Для раскрытия физического смысла многочастичного корреляционного фактора *f_m* можно отметить, что коэффициенты кинетической диффузии и самодиффузии рассчитываются с помощью соотношений Грина – Кубо вида [27]

$$D_J = \lim_{n, t \to \infty} \frac{1}{ntd} \left\langle \sum_{i=1}^n \Delta \mathbf{r}_i \sum_{i=1}^n \Delta \mathbf{r}_j \right\rangle,\tag{9}$$

$$D_{tr} = \lim_{n, t \to \infty} \frac{1}{ntd} \left\langle \sum_{i=1}^{n} (\Delta \mathbf{r}_{i})^{2} \right\rangle, \tag{10}$$

где вектор $\Delta \mathbf{r}_i$ показывает смещение *i*-й частицы за время *t*. Нетрудно видеть, что соотношение (9) отличается от (10) недиагональными членами, носящими двухчастичный характер, т. е. непосредственно учитывающими корреляции между частицами.

Отношение коэффициента кинетической диффузии и коэффициента самодиффузии, найденных в ходе МК-моделирования, позволяет определить многочастичный корреляционный фактор f_m . Зависимость данного фактора от концентрации примесных частиц представлена на рис. 9.

В целом можно отметить, что с ростом концентрации частиц корреляции между их движением возрастают при любых значениях параметра взаимодействия. В то же время наблюдается некоторое снижение роли межчастичных корреляций в области средних концентраций при температурах ниже критической, т. е. в области существования в системе упорядоченного состояния.



Puc. 9. Зависимость многочастичного корреляционного фактора решеточного флюида от концентрации примесных частиц при β*J* = 0,81875 (кривая *I*); 0,68947 (2) и 0,54583 (4)
 Fig. 9. The multiparticle correlation factor of the lattice fluid versus

concentration of adparticles at $\beta J = 0.81875$ (line 1); 0.68947 (2) and 0.54583 (4)

Таким образом, наличие корреляций приводит к возрастанию коэффициента кинетической диффузии по сравнению с коэффициентом самодиффузии.

Заключение

Выполненное моделирование показывает, что транспортные свойства решеточного флюида с SALRпотенциалом межчастичного взаимодействия в целом соответствуют свойствам решеточного флюида с отталкиванием ближайших соседей. Наиболее характерной их особенностью является резкое падение одночастичного (коэффициент самодиффузии) и многочастичного (коэффициент кинетической диффузии) коэффициентов диффузии при температурах ниже критической в области средних концентраций, т. е. в той области термодинамических параметров, где система находится в макроскопически упорядоченной фазе.

В данной упорядоченной фазе при концентрации ниже 0,5 частицы преимущественно заполненных подрешеток фактически не имеют соседей третьего порядка, но имеют по два ближайших соседа каждая. Характер межчастичных взаимодействий приводит к тому, что при этом расположении частиц потенциальный барьер, который должна преодолеть частица, является максимально высоким, что и приводит к снижению коэффициентов диффузии.

Вместе с этим необходимо учитывать, что после прыжка частица из преимущественно заполненной подрешетки попадает в преимущественно вакантную, где приобретает четыре соседа третьего порядка. Вследствие отталкивания между частицами-соседями третьего порядка ($J_3 > 0$) она в течение короткого времени возвращается на свое предыдущее место, и в результате никакого перераспределения плотности не происходит. Но иногда рассматриваемая частица после первого прыжка все же вынуждает совершить прыжок одну из соседних частиц, который и приводит к диффузионному процессу. Таким образом, результативный прыжок оказывается обусловленным предысторией, и эффекты памяти проявляются в диффузионном процессе.

Именно влияние эффектов памяти на диффузионный процесс и приводит к тому, что соотношение Жданова (2) демонстрирует отклонение от данных моделирования при определении коэффициента кинетической диффузии. Ранее было показано [22], что данное соотношение может быть получено в приведенном виде при пренебрежении влиянием как эффектов памяти, так и пространственной дисперсии на миграцию частиц. Таким образом, указанные расхождения вызваны в первую очередь приближенным характером самого соотношения Жданова, а не погрешностями квазихимического приближения, использованного для определения равновесных параметров решеточного флюида.

В практическом плане полученные результаты могут применяться при создании элементов нано- и биоэлектроники, например биосенсорных матриц и биоинтерфейсов, требующих изготовления макроскопических по размерам регулярных структур с нанометровой точностью расположения элементов в них [28; 29].

Библиографические ссылки

1. Ishii T. Relaxation mode theory of hopping conduction. *Progress of Theoretical Physics*. 1987;77(6):1364–1375. DOI: 10.1143/ PTP.77.1364.

2. Kawasaki K. Diffusion constant near the critical point for time-dependent Ising models. I. *Physical Review*. 1966;145(1): 224–230. DOI: 10.1103/PhysRev.145.224.

3. Kawasaki K. Diffusion constant near the critical point for time-dependent Ising models. II. *Physical Review*. 1966;148(1): 375–381. DOI: 10.1103/PhysRev.148.375.

4. Kawasaki K. Diffusion constant near the critical point for time-dependent Ising models. III. Self-diffusion constant. *Physical Review*. 1966;150(1):285–290. DOI: 10.1103/PhysRev.150.285.

5. Kadanoff LP, Swift J. Transport coefficients near critical point: a master equation approach. *Physical Review*. 1968;165(1): 310–322. DOI: 10.1103/PhysRev.165.310.

6. Reed DA, Ehrlich G. Surface diffusion, atomic jump rates and thermodynamics. *Surface Science*. 1981;102(2–3):588–609. DOI: 10.1016/0039-6028(81)90048-0.

7. Reed DA, Ehrlich G. Surface diffusivity and the time correlation of concentration fluctuations. *Surface Science*. 1981;105(2–3): 603–628. DOI: 10.1016/0039-6028(81)90021-2.

8. Zhdanov VP. General equation for description of surface diffusion in the framework of the lattice-gas model. *Surface Science*. 1985;149(1):L13–L17. DOI: 10.1016/S0039-6028(85)80004-2.

9. Zhdanov VP. Effect of lateral interactions on tunnel diffusion of adsorbed particle. *Surface Science*. 1986;177(1):L896–L900. DOI: 10.1016/0167-2584(86)91064-9.

10. Wahnström G, Zhdanov VP. Dynamics and statistics diffusion at finite coverages. *Surface Science*. 1991;247(1):74–82. DOI: 10.1016/0039-6028(91)90197-Z.

11. Torri M, Ferrando R. Chemical surface diffusion with long jumps. *Chemical Physics Letters*. 1997;274(4):323–327. DOI: 10.1016/S0009-2614(97)00696-9.

12. Uebing C, Gomer RA. Monte Carlo study of surface diffusion coefficients in the presence of adsorbate-adsorbate interactions. III. Repulsive nearest-neighbor and attractive next-nearest-neighbor interactions. *Journal of Chemical Physics*. 1991;95(10):7641–7647. DOI: 10.1063/1.461817.

13. Sear RP, Gelbart WM. Microphase separation versus the vapor-liquid transition in systems of spherical particles. *Journal of Chemical Physics*. 1999;110(9):4582–4588. DOI: 10.1063/1.478338.

14. Imperio A, Reatto L. A bidimensional fluid system with competing interactions: spontaneous and induced pattern formation. *Journal of Physics: Condensed Matter.* 2004;16(38):S3769–S3789. DOI: 10.1088/0953-8984/16/38/001.

15. Ciach A, Góźdź WT. Mesoscopic description of network-forming clusters of weakly charged colloids. *Condensed Matter Physics*. 2010;13(2):23603. DOI: 10.5488/CMP.13.23603.

16. Pękalski J, Ciach A, Almarza NG. Periodic ordering of clusters and stripes in a two-dimensional lattice model. I. Ground state, mean-field phase diagram and structure of the disordered phases. *Journal of Chemical Physics*. 2014;140(11):114701. DOI: 10.1063/1.4868001.

17. Almarza NG, Pekalski J, Ciach A. Periodic ordering of clusters and stripes in a two-dimensional lattice model. II. Results of Monte Carlo simulation. *Journal of Chemical Physics*. 2014;140(16):164708. DOI: 10.1063/1.4871901.

18. Groda YaG, Vikhrenko VS, di Caprio D. Equilibrium properties of the lattice system with SALR interaction potential on a square lattice: quasi-chemical approximation versus Monte Carlo simulation. *Condensed Matter Physic.* 2018;21(4):43002. DOI: 10.5488/CMP.21.43002.

19. Грода ЯГ, Вихренко ВС, ди Каприо Д. Решеточный флюид с притяжением ближайших и отталкиванием третьих соседей на простой кубической решетке. *Журнал Белорусского государственного университета.* Физика. 2019;2:84–95. DOI: 10.33581/2520-2243-2019-2-84-95.

20. Грода ЯГ, Гришина ВС, Цях А, Вихренко ВС. Фазовая диаграмма решеточного флюида с SRLA-потенциалом на плоской треугольной решетке. *Журнал Белорусского государственного университета.* Физика. 2019;3:81–91. DOI: 10.33581/2520-2243-2019-3-81-91.

21. Metropolis N, Rosenbluth AW, Rosenbluth MN, Teller AH. Equation of state calculations by fast computing machines. *Journal of Chemical Physics*. 1953;21(6):1087–1092. DOI: 10.1063/1.1699114.

22. Bokun GS, Groda YaG, Uebing C, Vikhrenko VS. Statistical-mechanical description of diffusion in interacting lattice gases. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. 2001;296(1–2):83–105. DOI: 10.1016/S0378-4371(01)00163-7.

23. Kutner R. Chemical diffusion in the lattice gas of non-interacting particles. *Physics Letters A*. 1981;81(4):239–240. DOI: 10.1016/0375-9601(81)90251-6.

24. Groda YaG, Argyrakis P, Bokun GS, Vikhrenko VS. SCDA for 3D lattice gases with repulsive interaction. *European Physical Journal B – Condensed Matter and Complex Systems*. 2003;32(4):527–535. DOI: 10.1140/epjb/e2003-00118-3.

25. Вихренко ВС, Грода ЯГ, Бокун ГС. Равновесные и диффузионные характеристики интеркаляционных систем на основе решеточных моделей. Минск: БГТУ; 2008. 326 с.

26. Bokun GS, Groda YaG, Uebing C, Vikhrenko VS. Correlation effects in diffusion and electrical conductivity of an interacting lattice gas. *Technical Physics*. 2000;45(11):1375–1382. DOI: 10.1134/1.1325016.

27. Gomer R. Diffusion of adsorbates on metal surfaces. *Reports on Progress in Physics*. 1990;53(7):917–1002. DOI: 10.1088/0034-4885/53/7/002.

28. Vasudevan SA, Rauh A, Kröger M, Karg M, Isa L. Dynamics and wetting behavior of core – shell soft particles at a fluid – fluid interface. *Langmuir*. 2018;34(50):15370–15382. DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b03048.

29. Geisel K, Richtering W, Isa L. Highly ordered 2D microgel arrays: compression versus self-assembly. *Soft Matter*. 2014;10(40): 7968–7976. DOI: 10.1039/c4sm01166j.

References

1. Ishii T. Relaxation mode theory of hopping conduction. *Progress of Theoretical Physics*. 1987;77(6):1364–1375. DOI: 10.1143/ PTP.77.1364.

2. Kawasaki K. Diffusion constant near the critical point for time-dependent Ising models. I. *Physical Review*. 1966;145(1): 224–230. DOI: 10.1103/PhysRev.145.224.

3. Kawasaki K. Diffusion constant near the critical point for time-dependent Ising models. II. *Physical Review*. 1966;148(1): 375–381. DOI: 10.1103/PhysRev.148.375.

4. Kawasaki K. Diffusion constant near the critical point for time-dependent Ising models. III. Self-diffusion constant. *Physical Review*. 1966;150(1):285–290. DOI: 10.1103/PhysRev.150.285.

5. Kadanoff LP, Swift J. Transport coefficients near critical point: a master equation approach. *Physical Review*. 1968;165(1): 310–322. DOI: 10.1103/PhysRev.165.310.

6. Reed DA, Ehrlich G. Surface diffusion, atomic jump rates and thermodynamics. *Surface Science*. 1981;102(2–3):588–609. DOI: 10.1016/0039-6028(81)90048-0.

7. Reed DA, Ehrlich G. Surface diffusivity and the time correlation of concentration fluctuations. *Surface Science*. 1981;105(2–3): 603–628. DOI: 10.1016/0039-6028(81)90021-2.

8. Zhdanov VP. General equation for description of surface diffusion in the framework of the lattice-gas model. *Surface Science*. 1985;149(1):L13–L17. DOI: 10.1016/S0039-6028(85)80004-2.

9. Zhdanov VP. Effect of lateral interactions on tunnel diffusion of adsorbed particle. *Surface Science*. 1986;177(1):L896–L900. DOI: 10.1016/0167-2584(86)91064-9.

10. Wahnström G, Zhdanov VP. Dynamics and statistics diffusion at finite coverages. *Surface Science*. 1991;247(1):74–82. DOI: 10.1016/0039-6028(91)90197-Z.

11. Torri M, Ferrando R. Chemical surface diffusion with long jumps. *Chemical Physics Letters*. 1997;274(4):323–327. DOI: 10.1016/S0009-2614(97)00696-9.

12. Uebing C, Gomer RA. Monte Carlo study of surface diffusion coefficients in the presence of adsorbate-adsorbate interactions. III. Repulsive nearest-neighbor and attractive next-nearest-neighbor interactions. *Journal of Chemical Physics*. 1991;95(10):7641–7647. DOI: 10.1063/1.461817.

13. Sear RP, Gelbart WM. Microphase separation versus the vapor-liquid transition in systems of spherical particles. *Journal of Chemical Physics*. 1999;110(9):4582–4588. DOI: 10.1063/1.478338.

14. Imperio A, Reatto L. A bidimensional fluid system with competing interactions: spontaneous and induced pattern formation. *Journal of Physics: Condensed Matter.* 2004;16(38):S3769–S3789. DOI: 10.1088/0953-8984/16/38/001.

15. Ciach A, Góźdź WT. Mesoscopic description of network-forming clusters of weakly charged colloids. *Condensed Matter Physics*. 2010;13(2):23603. DOI: 10.5488/CMP.13.23603.

16. Pękalski J, Ciach A, Almarza NG. Periodic ordering of clusters and stripes in a two-dimensional lattice model. I. Ground state, mean-field phase diagram and structure of the disordered phases. *Journal of Chemical Physics*. 2014;140(11):114701. DOI: 10.1063/1.4868001.

17. Almarza NG, Pekalski J, Ciach A. Periodic ordering of clusters and stripes in a two-dimensional lattice model. II. Results of Monte Carlo simulation. *Journal of Chemical Physics*. 2014;140(16):164708. DOI: 10.1063/1.4871901.

18. Groda YaG, Vikhrenko VS, di Caprio D. Equilibrium properties of the lattice system with SALR interaction potential on a square lattice: quasi-chemical approximation versus Monte Carlo simulation. *Condensed Matter Physic.* 2018;21(4):43002. DOI: 10.5488/CMP.21.43002.

19. Groda YaG, Vikhrenko VS, di Caprio D. Lattice fluid with attractive interaction between nearest neighbors and repulsive interaction between next-next-nearest neighbors on simple cubic lattice. *Journal of the Belarusian State University*. *Physics*. 2019;2:84–95. DOI: 10.33581/2520-2243-2019-2-84-95. Russian.

20. Groda YaG, Grishina VS, Ciach A, Vikhrenko VS. Phase diagram of the lattice fluid with SRLA-potential on the plane triangular lattice. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2019;3:81–91. DOI: 10.33581/2520-2243-2019-3-81-91. Russian.

21. Metropolis N, Rosenbluth AW, Rosenbluth MN, Teller AH. Equation of state calculations by fast computing machines. *Journal of Chemical Physics*. 1953;21(6):1087–1092. DOI: 10.1063/1.1699114.

22. Bokun GS, Groda YaG, Uebing C, Vikhrenko VS. Statistical-mechanical description of diffusion in interacting lattice gases. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. 2001;296(1–2):83–105. DOI: 10.1016/S0378-4371(01)00163-7.

23. Kutner R. Chemical diffusion in the lattice gas of non-interacting particles. *Physics Letters A*. 1981;81(4):239–240. DOI: 10.1016/0375-9601(81)90251-6.

24. Groda YaG, Argyrakis P, Bokun GS, Vikhrenko VS. SCDA for 3D lattice gases with repulsive interaction. *European Physical Journal B – Condensed Matter and Complex Systems*. 2003;32(4):527–535. DOI: 10.1140/epjb/e2003-00118-3.

25. Vikhrenko VS, Groda YaG, Bokun GS. *Ravnovesnye i diffuzionnye kharakteristiki interkalyatsionnykh sistem na osnove reshetochnykh modelei* [Equilibrium and diffusion characteristics of the intercalation systems on the basic of the lattice models]. Minsk: Belarusian State Technological University; 2008. 326 p. Russian.

Belarusian State Technological University; 2008. 326 p. Russian.
26. Bokun GS, Groda YaG, Uebing C, Vikhrenko VS. Correlation effects in diffusion and electrical conductivity of an interacting lattice gas. *Technical Physics*. 2000;45(11):1375–1382. DOI: 10.1134/1.1325016.

27. Gomer R. Diffusion of adsorbates on metal surfaces. *Reports on Progress in Physics*. 1990;53(7):917–1002. DOI: 10.1088/0034-4885/53/7/002.

28. Vasudevan SA, Rauh A, Kröger M, Karg M, Isa L. Dynamics and wetting behavior of core – shell soft particles at a fluid – fluid interface. *Langmuir*. 2018;34(50):15370–15382. DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b03048.

29. Geisel K, Richtering W, Isa L. Highly ordered 2D microgel arrays: compression versus self-assembly. *Soft Matter*. 2014;10(40): 7968–7976. DOI: 10.1039/c4sm01166j.

Статья поступила в редколлегию 21.09.2020. Received by editorial board 21.09.2020.

Физика и техника ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Semiconductor physics AND ENGINEERING

УДК 621.315.592

ВЛИЯНИЕ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА КРЕМНИЯ НА ЛОКАЛЬНЫЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ МОДЫ КОМПЛЕКСА ВАКАНСИЯ – КИСЛОРОД

Е. А. ТОЛКАЧЕВА¹⁾, В. П. МАРКЕВИЧ²⁾, $\overline{Л. И. МУРИН^{1)}}$

¹⁾Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, 19, 220072, г. Минск, Беларусь ²⁾Манчестерский университет, Оксфордская дорога, М13 9PL, г. Манчестер, Великобритания

Изотопный состав природного кремния (²⁸Si (92,23 %), ²⁹Si (4,68 %) и ³⁰Si (3,09 %)) оказывает заметное влия-ние на форму полос ИК-поглощения, обусловленных примесными атомами кислорода. Определено положение локальных колебательных мод (ЛКМ), связанных с квазимолекулами ²⁸Si – ¹⁶O_S – ²⁹Si и ²⁸Si – ¹⁶O_S – ³⁰Si (O_S – атом кислорода в узле решетки), для спектров поглощения, измеренных при $T \cong 20$ К и комнатной температуре (T ≅ 300 К). Оценка изотопических сдвигов соответствующих мод проведена путем подгонки формы полосы поглощения комплекса вакансия – кислород (А-центр) в облученных кристаллах Si. Изотопические сдвиги ЛКМ при $T \cong 300$ К равны (2,22 ± 0,25) см⁻¹ для ²⁸Si – ¹⁶O_S – ²⁹Si и (4,19 ± 0,80) см⁻¹ для ²⁸Si – ¹⁶O_S – ³⁰Si по отношению

Образец цитирования: Толкачева ЕА, Маркевич ВП, Мурин ЛИ, Влияние изотопного состава кремния на локальные колебательные моды комплекса вакансия – кислород. Журнал Белорусского государственного университета. Физика. 2021;1:102–110. https://doi.org/10.33581/2520-2243-2021-1-102-110

Авторы:

Екатерина Анатольевна Толкачева – кандидат физикоматематических наук; старший научный сотрудник лаборатории радиационных воздействий.

Владимир Павлович Маркевич – кандидат физико-математических наук; старший научный сотрудник Института фотонных исследований и Школы электротехники и электроники.

Леонид Иванович Мурин – кандидат физико-математических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории радиационных воздействий.

For citation:

Tolkacheva EA, Markevich VP, Murin LI. Influence of isotopic composition of silicon on local vibrational modes of vacancy-oxygen complex. Journal of the Belarusian State University. Physics. 2021;1:102-110. Russian. https://doi.org/10.33581/2520-2243-2021-1-102-110

Authors:

Ekaterina A. Tolkacheva, PhD (physics and mathematics); senior researcher at the laboratory of radiation effects. talkachova@physics.by

Vladimir P. Markevich, PhD (physics and mathematics); senior researcher at the Photon Science Institute and School of Electrical and Electronic Engineering.

v.markevich@manchester.ac.uk

Leonid I. Murin, PhD (physics and mathematics); leading researcher at the laboratory of radiation effects.

к наиболее интенсивной полосе с максимумом у $(830,29 \pm 0,09)$ см⁻¹, связанной с колебаниями ²⁸Si – ¹⁶O_S – ²⁸Si, а полуширина полос поглощения А-центра составляет $(5,30 \pm 0,26)$ см⁻¹. При $T \cong 20$ К значения соответствующих величин были определены как $(1,51 \pm 0,13)$; $(2,92 \pm 0,20)$; $(835,78 \pm 0,01)$ и $(2,34 \pm 0,03)$ см⁻¹. Обсуждена модель для расчета изотопических сдвигов в рассматриваемом случае. На основании анализа изотопических сдвигов получены данные о структуре комплекса вакансия – кислород в кремнии при $T \cong 20$ К и комнатной температуре.

Ключевые слова: локальные колебательные моды; кремний; ИК-поглощение; изотопический сдвиг; изотопный состав.

Благодарность. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № Ф20-111).

INFLUENCE OF ISOTOPIC COMPOSITION OF SILICON ON LOCAL VIBRATIONAL MODES OF VACANCY-OXYGEN COMPLEX

E. A. TOLKACHEVA^a, V. P. MARKEVICH^b, L. I. MURIN^a

 ^aScientific and Practical Center of the National Academy of Sciences of Belarus for Materials Science, 19 P. Broŭki Street, Minsk 220072, Belarus
 ^bThe University of Manchester, Oxford Road, Manchester M13 9PL, United Kingdom Corresponding author: E. A. Tolkacheva (talkachova@physics.by)

Isotopic composition of natural silicon (²⁸Si (92.23 %), ²⁹Si (4.68 %) and ³⁰Si (3.09 %)) affects noticeably the shape of infrared absorption bands related to the oxygen impurity atoms. The positions of local vibrational modes (LVMs), related to quasimolecules ²⁸Si – ¹⁶O_S – ²⁹Si and ²⁸Si – ¹⁶O_S – ³⁰Si (O_S – substitutional oxygen atom) have been determined for the absorption spectra measured at $T \cong 20$ K and at room temperature ($T \cong 300$ K). An estimation of the isotopic shifts of corresponding modes in a semi empirical way has been done by the fitting the shape of the experimentally measured absorption band related to the vacancy-oxygen center in irradiated Si crystals. The LVM isotope shifts at $T \cong 300$ K are found to be (2.22 ± 0.25) cm⁻¹ for ²⁸Si – ¹⁶O_S – ²⁹Si and (4.19 ± 0.80) cm⁻¹ for ²⁸Si – ¹⁶O_S – ³⁰Si in relation to the most intense band with its maximum at (830.29 ± 0.09) cm⁻¹ due to the vibrations of ²⁸Si – ¹⁶O_S – ²⁸Si, and the full width at half maximum of the A-center absorption bands is (5.30 ± 0.26) cm⁻¹. At $T \cong 20$ K the corresponding values have been determined as (1.51 ± 0.13); (2.92 ± 0.20); (835.78 ± 0.01) and (2.34 ± 0.03) cm⁻¹. A model for the calculation of isotopic shifts in the considered case has been discussed. From an analysis of the observed isotopic shifts some information about the structure of the vacancy-oxygen complex in silicon at $T \cong 20$ K and at room temperature has been obtained.

Keywords: local vibrational modes; silicon; infrared absorption; isotopic shift; isotopic composition.

Acknowledgements. This work was carried out with partial financial support from the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (project No. F20-111).

Введение

Кислород – важная технологическая примесь в кристаллическом кремнии, выращенном по методу Чохральского (Cz-Si) и служащем основным материалом для производства современных электронных и оптоэлектронных приборов. В выращенных кристаллах кремния атомы кислорода располагаются в центре связи между атомами решетки и в этом положении являются электрически нейтральными, т. е. не вносят уровней энергии в запрещенную зону Si [1]. Однако высокотемпературные обработки, а также облучение высокоэнергетическими частицами кислородсодержащих кристаллов Si и их последующий отжиг приводят к образованию различного рода электрически и оптически активных центров, включающих в свой состав примесные атомы кислорода [1–4]. Известно, что кислород в кремнии является одним из наиболее эффективных стоков для вакансий [1]. Вакансионно-кислородные комплексы представляют значительный интерес для технологий производства и эксплуатации приборов на основе кремния. Благодаря наличию глубоких уровней и высокой термической стабильности такие комплексы могут служить эффективными центрами рекомбинации неосновных носителей заряда и применяться в радиационной технологии изготовления кремниевых быстродействующих приборов [5]. Кроме того, установлено [4], что некоторые из этих комплексов являются центрами зарождения кислородных преципитатов, формирование которых в базовых областях кремниевых приборов и интегральных микросхем используется для геттерирования нежелательных электрически активных примесей (Cu, Fe и т. д.). В связи с этим механизмы образования и свойства вакансионно-кислородных центров в кремнии интенсивно изучаются в течение ряда лет.

Спектроскопия локальных колебательных мод (ЛКМ) – одна из наиболее успешно применяющихся методик исследования кислородсодержащих центров в кремнии [1-4; 6-10]. В частности, методом ИКпоглощения были идентифицированы ЛКМ кислородных димеров и ряда вакансионно-кислородных комплексов VO_n $(n \ge 1)$ [1–3]. В то же время имеющиеся в литературе данные о ЛКМ так называемых мультивакансионных кислородсодержащих комплексов $V_n O_m$ ($n \ge 2, m \ge 1$) весьма неоднозначны [3; 6; 8; 10]. В первую очередь это связано с тем, что комплексы V_nO_m содержат такую же структурную единицу Si - O - Si, как и комплекс вакансия – кислород (VO, или A-центр), и частоты валентных колебаний кислорода очень близки для всех центров, имеющих подобную структурную единицу. На эксперименте это проявляется в том, что даже в спектрах, измеренных при низкой температуре (НТ), имеет место перекрытие полос поглощения, обусловленных разными комплексами [6]. При этом полоса поглощения, связанная с VO, как правило, доминирует в спектрах поглощения кристаллов кремния, облученных высокоэнергетическими частицами при комнатной температуре (КТ). Только тщательный анализ формы полос, обусловленных комплексами V₂O и V₃O, с учетом изотопного состава кристаллов Si (природный кремний состоит из изотопов ²⁸Si (92,23 %), ²⁹Si (4,68 %) и ³⁰Si (3,09 %) [7]) позволил провести идентификацию ЛКМ соответствующих центров в низкотемпературных ($T \le 20$ K) спектрах ИК-поглощения кристаллов Cz-Si, подвергнутых облучению и отжигу в интервале температур 250–300 °С [6; 10].

Ситуация является еще более сложной при интерпретации спектров поглощения, измеренных при КТ. В этом случае полуширины полос, обусловленных атомами кислорода, находящимися в вакансии (дивакансии, тривакансии), в несколько раз превышают как аналогичные величины для НТ, так и значения изотопических сдвигов полос комплексов $V_n O_m$, когда один из атомов ²⁸Si в структуре Si – O – Si заменен атомами ²⁹Si или ³⁰Si (либо оба атома ²⁸Si заменены изотопами). Как следствие, в спектрах поглощения, измеренных при КТ, имеет место большее перекрытие близко расположенных полос поглощения, что, в свою очередь, может снизить достоверность и однозначность результатов анализа (подгонки) соответствующих спектров.

Несмотря на очевидные преимущества анализа и интерпретации колебательных спектров, измеренных при НТ, в ряде случаев получить нужную информацию из таких измерений не представляется возможным. В первую очередь это относится к образцам Si, в низкотемпературных спектрах которых наблюдается сильное поглощение, обусловленное электронными переходами на водородо- и гелиоподобных центрах [9]. Кроме того, иногда у исследователей просто отсутствует оборудование, необходимое для проведения низкотемпературных измерений спектров ИК-поглощения. В связи с вышеизложенным значительный интерес представляет разработка методики детального анализа спектров ИК-поглощения, измеренных при КТ, для облученных и отожженных кристаллов кремния. Очевидно, что для анализа сложных спектров, обусловленных суперпозицией ЛКМ вакансионно-кислородных комплексов в природном кремнии, требуется знание величин кремниевых изотопических сдвигов для валентного колебания комплекса VO (А-центра) при КТ. Определение значений таких сдвигов и было одной из целей настоящей работы.

Материалы и методы исследования

Объектом исследования являлись кристаллы кремния *n*-типа, полученные методом Чохральского (Cz-Si). Концентрации атомов кислорода (O_i) и углерода замещения (C_s) определялись по результатам измерений интенсивности хорошо известных полос поглощения 1107 и 605 см⁻¹ с использованием калибровочных коэффициентов $3,14 \cdot 10^{17}$ и $0,94 \cdot 10^{17}$ см⁻² для кислорода и углерода соответственно [2].

Образцы полировались до получения зеркальной поверхности с обеих сторон и имели размеры $10 \times 6 \times 3$ или $10 \times 6 \times 5$ мм³. Облучение высокоэнергетическими протонами (E = 24 ГэВ), быстрыми электронами (E = 2 МэВ и E = 10 МэВ) и нейтронами проводилось при температуре ≤ 350 К дозами от 10^{16} до 10^{18} см⁻². Перед измерениями образцы обычно хранились при КТ в течение нескольких недель. Некоторые из них были подвергнуты 30-минутному отжигу при температуре 100 или 150 °C для удаления дефектов с низкой термической устойчивостью и стабилизации полос поглощения, связанных с вакансионно-кислородными центрами. Спектры ИК-поглощения измерялись на фурье-спектрометре IFS 113v (*Bruker*, Германия) при КТ и $T \cong 20$ К. Спектральное разрешение составляло 1,0 и 0,5 см⁻¹ соответственно.

Результаты и их обсуждение

В данной работе проведена оценка изотопических сдвигов колебательных мод полуэмпирическим путем, т. е. посредством подгонки формы полосы поглощения комплекса VO с использованием функции Лоренца с фиксированными соотношениями амплитуд, соответствующими относительным концентрациям различных изотопных комбинаций структуры Si – O – Si в природном кремнии. Детали такого анализа для низкотемпературных спектров изложены в работе [7]. При оценке изотопических сдвигов мод полуэмпирическим путем относительная интенсивность основной полосы поглощения ${}^{28}\text{Si} - {}^{16}\text{O}_S - {}^{28}\text{Si}$ принималась равной 1, суммарная интенсивность полос поглощения изотопных модификаций ${}^{28}\text{Si} - {}^{16}\text{O}_S - {}^{30}\text{Si}$ и ${}^{29}\text{Si} - {}^{16}\text{O}_S - {}^{29}\text{Si}$ составила 0,069 6, а интенсивность полосы поглощения ${}^{28}\text{Si} - {}^{16}\text{O}_S - {}^{29}\text{Si}$ была 0,101 5 [7]. Подгоночными параметрами являлись положения ЛКМ и значения полуширин соответствующих полос, которые задавались одинаковыми для всех изотопных комбинаций. Было проанализировано большое количество экспериментально измеренных спектров поглощения образцов кремния, подвергнутых облучению различными высокоэнергетическими частицами. В качестве примеров на рис. 1 и 2 показаны спектры поглощения в интервале $810-850 \text{ см}^{-1}$, измеренные при КТ и $T \cong 20 \text{ K}$, и рассчитанные спектры, полученные путем анализа с учетом изотопных составляющих, для одного из облученных образцов. При сравнении рис. 1 и 2 заметно смещение максимума полосы поглощения основной комбинации 28 Si – $^{16}O_s$ – 28 Si при КТ в область более низких частот от своего положения у 835,8 см⁻¹ при НТ. Также явно выражено уширение основной полосы поглощения, что подтверждается результатами подгонки с использованием функции Лоренца. Полученные значения положения основной полосы А-центра (комбинация ${}^{28}\text{Si} - {}^{16}\text{O}_{S} - {}^{28}\text{Si}$), а также изотопических сдвигов и полуширины данной полосы при КТ представлены в табл. 1. Для сравнения в табл. 2 приведены те же параметры, что и в табл. 1, только для спектров поглощения, измеренных при НТ.

Полученные средние значения изотопических сдвигов ЛКМ комплекса VO при KT оказались равными (2,22 ± 0,25) см⁻¹ для ²⁸Si – ¹⁶O_S – ²⁹Si и (4,19 ± 0,80) см⁻¹ для ²⁸Si – ¹⁶O_S – ³⁰Si, что заметно превышает соответствующие величины ((1,51 ± 0,13) и (2,92 ± 0,20) см⁻¹), определенные при анализе низкотемпературных спектров. Следует отметить, что максимум поглощения для основной комбинации ²⁸Si – ¹⁶O_S – ²⁸Si при KT расположен у (830,29 ± 0,09) см⁻¹, т. е. смещен на 5,5 см⁻¹ в область более низких частот от своего положения у (835,78 ± 0,01) см⁻¹ при HT. При этом полуширина соответствующей полосы выросла от (2,34 ± 0,03) см⁻¹ [7] при HT до (5,30 ± 0,26) см⁻¹ при KT. Сдвиги колебательных полос поглощения в низкочастотную область и их уширение с возрастанием температуры измерений являются характерными для ЛКМ вакансионно-кислородных комплексов [1–4; 6–8; 10]. О зависимости изотопных сдвигов ЛКМ от температуры измерений ранее не сообщалось.



Рис. 1. Фрагмент спектра поглощения, измеренного при комнатной температуре, для образца Cz-Si ($[O_i] = 8,3 \cdot 10^{17}, [C_s] = 7 \cdot 10^{16}, [P] = 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$), облученного нейтронами ($F = 7,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$), после отжига при температуре 100 °C в течение 30 мин. Сплошные линии – подгонка с использованием функции Лоренца после коррекции базовой линии *Fig. 1.* Fragment of the absorption spectrum measured at room temperature

for a Cz-Si sample ($[O_i] = 8.3 \cdot 10^{17}$, $[C_s] = 7 \cdot 10^{16}$, $[P] = 1 \cdot 10^{14}$ cm⁻³) irradiated with neutrons ($F = 7.5 \cdot 10^{16}$ cm⁻²) after annealing at a temperature 100 °C for 30 min. Solid lines – Lorentz fit after baseline correction



Рис. 2. Фрагмент спектра поглощения, измеренного при низкой температуре, для образца Cz-Si ($[O_i] = 8,3 \cdot 10^{17}, [C_s] = 7 \cdot 10^{16}$, $[P] = 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$), облученного нейтронами ($F = 7,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$), после отжига при температуре 100 °C в течение 30 мин. Сплошные линии – подгонка с использованием функции Лоренца после коррекции базовой линии Fig. 2. Fragment of the absorption spectrum measured at low temperature for a Cz-Si sample ($[O_i] = 8.3 \cdot 10^{17}, [C_s] = 7 \cdot 10^{16}$, $[P] = 1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) irradiated with neutrons ($F = 7.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$)

after annealing at a temperature 100 °C for 30 min. Solid lines – Lorentz fit after baseline correction

Модель для анализа изотопных сдвигов ЛКМ комплекса вакансия – кислород в кремнии обсуждалась в работе [7]. Подобно тому как это было сделано для дефекта VO в германии [11], отношение частот валентного колебания B₁ [3; 12] для двух квазимолекул Si – O_S – Si с различным изотопным составом описывается следующим выражением [11]:

$$\frac{v_{3}({}^{k}\mathrm{Si}_{2}{}^{l}\mathrm{O})}{v_{3}(\mathrm{Si}_{2}\mathrm{O})} = \sqrt{\frac{M_{\mathrm{Si}}m_{\mathrm{O}}(m_{l_{\mathrm{O}}} + M_{k_{\mathrm{Si}}}\sin^{2}\alpha)}{M_{k_{\mathrm{Si}}}m_{l_{\mathrm{O}}}(m_{\mathrm{O}} + M_{\mathrm{Si}}\sin^{2}\alpha)}},$$
(1)

где m_0 и $M_{\rm Si}$ – массы атома О и соседних атомов Si; k и l – индексы изотопов Si и O соответственно; 2 α – внутренний угол соединения ^mSi – ^lO_S – ⁿSi (m, n = 28, 29, 30; l = 16, 17, 18). При этом $M_{\rm Si}$ – эффективная масса, которая включает так называемую массу взаимодействия m^{*} (поскольку квазимолекула входит в кристалл, необходимо учитывать ее взаимодействие с решеткой) и атомную массу Si, т. е. $M_{\rm Si} = m_{\rm Si} + m^*$. При анализе изотопных сдвигов согласно уравнению (1) предполагается, что и силовая постоянная, и угол идентичны для различных изотопных комбинаций. Кроме того, считается, что ЛКМ асимметричной квазимолекулы ^MISi – O_S – ^M2Si практически совпадают с ЛКМ симметричной квазимолекулы ^{M3}Si – O_S – ^{M3}Si, где M_3 – среднее арифметическое M_1 и M_2 [3; 11]. То есть композиции ²⁸Si – ¹⁶O_S – ³⁰Si и ²⁹Si – ¹⁶O_S – ²⁹Si имеют одинаковую частоту колебаний B₁. Таким образом, если известны частоты колебаний по крайней мере для трех различных изотопных комбинаций, то возможно определить величины m^{*} и α , решая систему из двух уравнений (1), и далее рассчитать изотопные сдвиги колебательных полос для всех комбинаций изотопов. В работе [7] такой анализ был проведен для ЛКМ комплекса VO, определенных по измеренным спектрам поглощения при низких ($T \le 20$ K) температурах. Знание точных значений ЛКМ для композиций ²⁸Si – ¹⁶O_S – ²⁸Si (835,8 см⁻¹), ²⁸Si – ¹⁸O_S – ²⁸Si (799,9 см⁻¹) и ³⁰Si – ¹⁶O_S – ³⁰Si (829,8 см⁻¹) [3; 12; 13] позволило найти массу взаимодействия (m^{*} = 4,035) и внутренний угол ($\alpha = 62^{\circ}$) для комплекса VO при $T \le 20$ K и рассчитать частоты колебаний для других изотопных композиций. Расчетные значения оказались очень близкими к значениям, определенным на основе анализа экспериментально измеренных спектров поглощения [7].

В настоящей работе такой же анализ проведен для ЛКМ комплекса VO при КТ. Для расчета использовались точные значения частот колебаний для композиций ${}^{28}\text{Si} - {}^{16}\text{O}_S - {}^{28}\text{Si}$ (830,3 см⁻¹) и ${}^{28}\text{Si} - {}^{18}\text{O}_S - {}^{28}\text{Si}$ (794,6 см⁻¹) [3; 12], а также значение частоты колебания B_1 для композиции ${}^{28}\text{Si} - {}^{16}\text{O}_S - {}^{30}\text{Si}$ или

²⁹Si – ¹⁸O_S – ²⁹Si (826,1 см⁻¹), определенное в данной работе. Было обнаружено, что с вышеприведенными значениями частот колебаний решение системы уравнений (1) дает величины массы взаимодействия $m^* \approx 0$ и угла $\alpha = 71^\circ$. Полученное на основе анализа значение внутреннего угла квазимолекулы ^mSi – ¹O_S – ⁿSi (2 $\alpha = 142^\circ$) близко к величинам, найденным в теоретических расчетах структуры комплекса вакансия – кислород в нейтральном зарядовом состоянии (138° [14], 148° [15], 150° [16]).

Таблица 1

Характеристики колебательных полос изотопических модификаций квазимолекулы Si – O_S – Si для центра VO, определенные путем подгонки лоренцианами (комнатные температуры)

Table 1

Characteristics of vibrational bands of isotopic modifications of the quasimolecule $Si - O_S - Si$ for the VO center, determined by fitting by Lorentzians (room temperatures)

Материал	Отжиг, °С	Положение, см ⁻¹ $({}^{28}\text{Si} - {}^{16}\text{O}_{S} - {}^{28}\text{Si})$	Сдвиг, см ⁻¹		H –1
			$^{28}\text{Si} - {}^{16}\text{O}_S - {}^{29}\text{Si}$	$^{28}\text{Si} - {}^{16}\text{O}_S - {}^{30}\text{Si}$	Полуширина, см
WL-6	_	830,29	2,30	4,53	5,27
	150	830,29	2,27	4,48	5,30
3-J4	—	830,34	1,99	3,83	5,50
Val-2-1	—	830,29	2,09	4,17	5,33
	100	830,31	2,23	4,34	5,30
	150	830,30	2,35	4,59	5,36
Val-1-1	_	830,22	2,23	4,25	5,31
	100	830,20	2,10	4,10	5,36
	150	830,25	2,10	4,20	5,38
W-44	_	830,32	2,40	4,32	5,26
W027	—	830,30	2,07	4,05	5,18
1-I4	_	830,35	2,47	3,39	5,04
Среднее значение		830,29	2,22	4,19	5,30

Таблица 2

Характеристики колебательных полос изотопических модификаций квазимолекулы Si – O_S – Si для центра VO, определенные путем подгонки лоренцианами (низкие температуры)

Table 2

Characteristics of vibrational bands of isotopic modifications of the quasimolecule $Si - O_S - Si$ for the VO center, determined by fitting by Lorentzians (low temperatures)

Материал	Отжиг, °С	Положение, см ⁻¹ $({}^{28}\text{Si} - {}^{16}\text{O}_S - {}^{28}\text{Si})$	Сдвиг, см ⁻¹		п –1
			$^{28}\text{Si} - {}^{16}\text{O}_S - {}^{29}\text{Si}$	$^{28}\text{Si} - {}^{16}\text{O}_S - {}^{30}\text{Si}$	полуширина, см
WL-6	_	835,78	1,50	2,92	2,34
	150	835,77	1,48	2,94	2,36
3-J4	_	835,78	1,56	2,92	2,34
Val-2-1	_	835,77	1,51	2,90	2,34
	100	835,77	1,50	2,92	2,34
	150	835,77	1,57	2,93	2,33
Val-1-1	_	835,78	1,51	2,92	2,34
	100	835,78	1,50	2,89	2,37
	150	835,78	1,51	2,87	2,36

Материал	Отжиг, °С	Положение, см ⁻¹ $({}^{28}\text{Si} - {}^{16}\text{O}_{S} - {}^{28}\text{Si})$	Сдвиг, см ⁻¹		П1
			$^{28}\text{Si} - {}^{16}\text{O}_S - {}^{29}\text{Si}$	$^{28}\text{Si} - {}^{16}\text{O}_S - {}^{30}\text{Si}$	Полуширина, см
W-44	—	835,78	1,54	2,93	2,35
W027	—	835,77	1,41	3,03	2,32
1-I4	_	835,77	1,38	2,72	2,31
Среднее значе	ние	835,78	1,50	2,91	2,34

Окончание табл. 2 Ending table 2

Разработанная методика обработки спектров ЛКМ, измеренных при КТ, была использована для анализа спектров поглощения кристаллов Cz-Si, подвергнутых облучению и отжигу в интервале температур 250–300 °C. На рис. 3 показан фрагмент спектра, измеренного при КТ, для того же образца, спектры которого приведены на рис. 1 и 2, после отжига при 275 °C в течение 30 мин. Такая обработка привела к сильному уменьшению (90 %) интенсивности полосы поглощения, обусловленной V₂ и расположенной у 2767 см⁻¹ (данные взяты из нашей работы [6]), и к появлению сложной структуры вокруг основной полосы VO. Для анализа этой сложной структуры использовалась процедура подгонки лоренцианами.



Рис. 3. Фрагмент спектра поглощения, измеренного при комнатной температуре, для образца Cz-Si ($[O_i] = 8, 3 \cdot 10^{17}, [C_s] = 7 \cdot 10^{16}, [P] = 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$), облученного нейтронами ($F = 7, 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$), после отжига при температуре 275 °C в течение 30 мин. Сплошные линии – подгонка с использованием функции Лоренца *Fig. 3.* Fragment of the absorption spectrum measured at room temperature for a Cz-Si sample ($[O_i] = 8.3 \cdot 10^{17}, [C_s] = 7 \cdot 10^{16}, [P] = 1 \cdot 10^{14} \text{ сm}^{-3}$) irradiated with neutrons ($F = 7.5 \cdot 10^{16} \text{ сm}^{-2}$) after annealing at a temperature 275 °C for 30 min.

Solid lines – Lorentz fit after baseline correction В дополнение к основной полосе поглощения, связанной с VO (830,3 см⁻¹), в спектрах появились с относительно интенсивные полосы с максимумами расположенными у 825 8 и 839 2 см⁻¹. При

две относительно интенсивные полосы с максимумами, расположенными у 825,8 и 839,2 см⁻¹. При подгонке для каждой наблюдаемой полосы принималось во внимание присутствие всех трех изотопов кремния, т. е. в расчетах учитывался вклад трех изотопных составляющих ЛКМ. Для наглядности на рис. 3 показаны только подгоночные кривые 1-5, соответствующие структуре ²⁸Si – ${}^{16}O_{S} - {}^{28}S$, однако суммарная кривая подгонки учитывает вклады всех изотопных компонент. Сопоставление проведенного анализа с анализом низкотемпературных спектров поглощения образцов Cz-Si, подвергнутых облучению и отжигу в интервале температур 250–300 °C [10], позволяет идентифицировать наблюдаемые полосы у 825,8 и 839,2 см⁻¹ как ЛКМ комплексов V₂O и V₃O соответственно.

Заключение

На основании анализа спектров ИК-поглощения, измеренных при КТ и $T \cong 20$ К, определено положение ЛКМ, обусловленных валентными колебаниями узловых атомов кислорода в природном кремнии, содержащем изотопы ²⁸Si, ²⁹Si и ³⁰Si. Для основной моды А-центра (²⁸Si – ¹⁶O_S – ²⁸Si) ЛКМ
находится у 830,3 см⁻¹, а полуширина полосы поглощения составляет (5,30 ± 0,26) см⁻¹. Изотопические сдвиги ЛКМ равны (2,22 ± 0,25) см⁻¹ для 28 Si – 16 O_S – 29 Si и (4,19 ± 0,80) см⁻¹ для 28 Si – 16 O_S – 30 Si по отношению к полосе 28 Si – 16 O_S – 28 Si.

С использованием разработанного метода подгонки спектров поглощения лоренцианами с учетом изотопных компонент в спектрах, измеренных при КТ, для образцов Cz-Si, облученных нейтронами и подвергнутых отжигу при 275 °C в течение 30 мин, обнаружены две новые полосы с максимумами интенсивности у 825,8 и 839,2 см⁻¹. Эти полосы идентифицированы как ЛКМ комплексов V_2O и V_3O соответственно.

Библиографические ссылки

1. Chroneos A, Sgourou EN, Londos CA, Schwingenschlögl U. Oxygen defect processes in silicon and silicon germanium. *Applied Physics Reviews*. 2015;2(2):021306. DOI: 10.1063/1.4922251.

2. Lindstrom JL, Murin LI, Hallberg T, Markevich VP, Svensson BG, Kleverman M, et al. Defect engineering in Czochralski silicon by electron irradiation at different temperatures. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* 2002;186(1–4):121–125. DOI: 10.1016/S0168-583X(01)00871-0.

3. Pajot B, Clerjaud B. *Optical absorption of impurities and defects in semiconducting crystal. II. Electronic absorption of deep centres and vibrational spectra*. Berlin: Springer; 2013. 512 p. (Springer series in solid-state sciences; volume 169). DOI: 10.1007/978-3-642-18018-7.

4. Murin LI, Lindström JL, Markevich VP, Misiuk A, Londos CA. Thermal double donor annihilation and oxygen precipitation at around 650 °C in Czochralski-grown Si: local vibrational mode studies. *Journal of Physics: Condensed Matter.* 2005;17(22): S2237–S2246. DOI: 10.1088/0953-8984/17/22/011.

5. Коршунов ФП, Богатырев ЮВ. Радиационная технология изготовления мощных полупроводниковых приборов. Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя фізіка-тэхнічных навук. 2008;4:106–114.

6. Толкачева ЕА, Маркевич ВП, Мурин ЛИ. Оптические свойства и механизм образования вакансионно-кислородных комплексов V₂O₂ и V₃O₂ в облученных кристаллах кремния. *Физика и техника полупроводников*. 2018;52(9):973–979. DOI: 10.21883/FTP.2018.09.46141.8806.

7. Толкачева ЕА, Мурин ЛИ. Влияние изотопного состава природного кремния на локальные колебательные моды вакансионно-кислородных комплексов. *Журнал прикладной спектроскопии*. 2013;80(4):586–590.

8. Londos CA, Fytros LG, Georgiou GJ. IR studies of oxygen-vacancy related defects in irradiated silicon. *Defect and Diffusion Forum*. 1999;171–172:1–32. DOI: 10.4028/www.scientific.net/DDF.171-172.1.

9. Pajot B. Optical absorption of impurities and defects in semiconducting crystal. I. Hydrogen-like centres. Berlin: Springer; 2010. 470 p. (Springer series in solid-state sciences; volume 158). DOI: 10.1007/b135694.

10. Murin LI, Svensson BG, Lindström JL, Markevich VP, Londos CA. Divacancy-oxygen and trivacancy-oxygen complexes in silicon: local vibrational mode studies. *Solid State Phenomena*. 2010;156–158:129–134. DOI: 10.4028/www. scientific.net/SSP.156-158.129.

11. Vanmeerbeek P, Clauws P, Vrielinck H, Pajot B, Van Hoorebeke L, Nilandsted Larsen A. High-resolution local vibrational mode spectroscopy and electron paramagnetic resonance study of the oxygen-vacancy complex in irradiated germanium. *Physical Review B*. 2004;70:035203. DOI: 10.1103/PhysRevB.70.035203.

12. Lindström JL, Murin LI, Markevich VP, Hallberg T, Svensson BG. Vibrational absorption from vacancy-oxygen-related complexes (VO, V₂O, VO₂) in irradiated silicon. *Physica B: Condensed Matter*. 1999;273–274:291–295. DOI: 10.1016/S0921-4526(99)00447-0.

13. Davies G, Hayama S, Hao S, Bech Nielsen B, Coutinho J, Sanati M, et al. Host isotope effects on midinfrared optical transitions in silicon. *Physical Review B*. 2005;71(11):115212. DOI: 10.1103/PhysRevB.71.115212.

14. Ewels CP, Jones R, Öberg S. First principles investigation of vacancy oxygen defects in Si. *Materials Science Forum*. 1995; 196–201:1297–1302. DOI: 10.4028/www.scientific.net/msf.196-201.1297.

15. Pesola M, von Boehm J, Mattila T, Nieminen RM. Computational study of interstitial oxygen and vacancy-oxygen complexes in silicon. *Physical Review B*. 1999;60(16):11449–11463. DOI: 10.1103/PhysRevB.60.11449.

16. Coutinho J, Jones R, Briddon PR, Öberg S. Oxygen and dioxygen centers in Si and Ge: density-functional calculations. *Physical Review B*. 2000;62(16):10824–10840. DOI: 10.1103/PhysRevB.62.10824.

References

1. Chroneos A, Sgourou EN, Londos CA, Schwingenschlögl U. Oxygen defect processes in silicon and silicon germanium. *Applied Physics Reviews*. 2015;2(2):021306. DOI: 10.1063/1.4922251.

2. Lindstrom JL, Murin LI, Hallberg T, Markevich VP, Svensson BG, Kleverman M, et al. Defect engineering in Czochralski silicon by electron irradiation at different temperatures. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* 2002;186(1–4):121–125. DOI: 10.1016/S0168-583X(01)00871-0.

3. Pajot B, Clerjaud B. *Optical absorption of impurities and defects in semiconducting crystal. II. Electronic absorption of deep centres and vibrational spectra*. Berlin: Springer; 2013. 512 p. (Springer series in solid-state sciences; volume 169). DOI: 10.1007/978-3-642-18018-7.

4. Murin LI, Lindström JL, Markevich VP, Misiuk A, Londos CA. Thermal double donor annihilation and oxygen precipitation at around 650 °C in Czochralski-grown Si: local vibrational mode studies. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2005;17(22): S2237–S2246. DOI: 10.1088/0953-8984/17/22/011.

5. Korshunov FP, Bogatyrev YuV. [Radiation technology for manufacturing powerful semiconductor devices]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-Technical Series.* 2008;4:106–114. Russian.

6. Tolkacheva EA, Markevich VP, Murin LI. [Optical properties and the mechanism of the formation of V_2O_2 and V_3O_2 vacancyoxygen complexes in irradiated silicon crystals]. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov.* 2018;52(9):973–979. Russian. DOI: 10.21883/ FTP. 2018.09.46141.8806.

7. Tolkacheva EA, Murin LI. [Influence of isotopic composition of natural silicon on local vibrational modes of vacancy-oxygen complexes]. *Journal of Applied Spectroscopy*. 2013;80(4):586–590. Russian.

8. Londos CA, Fytros LG, Georgiou GJ. IR studies of oxygen-vacancy related defects in irradiated silicon. *Defect and Diffusion Forum*. 1999;171–172:1–32. DOI: 10.4028/www.scientific.net/DDF.171-172.1.

9. Pajot B. Optical absorption of impurities and defects in semiconducting crystal. I. Hydrogen-like centres. Berlin: Springer; 2010. 470 p. (Springer series in solid-state sciences; volume 158). DOI: 10.1007/b135694.

10. Murin LI, Svensson BG, Lindström JL, Markevich VP, Londos CA. Divacancy-oxygen and trivacancy-oxygen complexes in silicon: local vibrational mode studies. *Solid State Phenomena*. 2010;156–158:129–134. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.156-158.129.

11. Vanmeerbeek P, Clauws P, Vrielinck H, Pajot B, Van Hoorebeke L, Nilandsted Larsen A. High-resolution local vibrational mode spectroscopy and electron paramagnetic resonance study of the oxygen-vacancy complex in irradiated germanium. *Physical Review B*. 2004;70:035203. DOI: 10.1103/PhysRevB.70.035203.

12. Lindström JL, Murin LI, Markevich VP, Hallberg T, Svensson BG. Vibrational absorption from vacancy-oxygen-related complexes (VO, V₂O, VO₂) in irradiated silicon. *Physica B: Condensed Matter*: 1999;273–274:291–295. DOI: 10.1016/S0921-4526(99)00447-0.

13. Davies G, Hayama S, Hao S, Bech Nielsen B, Coutinho J, Sanati M, et al. Host isotope effects on midinfrared optical transitions in silicon. *Physical Review B*. 2005;71(11):115212. DOI: 10.1103/PhysRevB.71.115212.

14. Ewels CP, Jones R, Öberg S. First principles investigation of vacancy oxygen defects in Si. *Materials Science Forum*. 1995; 196–201:1297–1302. DOI: 10.4028/www.scientific.net/msf.196-201.1297.

15. Pesola M, von Boehm J, Mattila T, Nieminen RM. Computational study of interstitial oxygen and vacancy-oxygen complexes in silicon. *Physical Review B*. 1999;60(16):11449–11463. DOI: 10.1103/PhysRevB.60.11449.

16. Coutinho J, Jones R, Briddon PR, Öberg S. Oxygen and dioxygen centers in Si and Ge: density-functional calculations. *Physical Review B*. 2000;62(16):10824–10840. DOI: 10.1103/PhysRevB.62.10824.

Статья поступила в редколлегию 25.11.2020. Received by editorial board 25.11.2020.

АННОТАЦИИ ДЕПОНИРОВАННЫХ В БГУ РАБОТ INDICATIVE ABSTRACTS OF THE PAPERS DEPOSITED IN BSU

УДК 316.6(075.8)+316.77(075.8)

Электричество и магнетизм [Электронный ресурс] : электрон. учеб.-метод. комплекс для спец.: 1-31 04 01 «Физика», направления спец.: 1-31 04 01-01 «Физика (научно-исследовательская деятельность)», 1-31 04 01-02 «Физика (производственная деятельность)»; 1-31 04 06 «Ядерная физика и технологии»; 1-31 04 07 «Физика наноматериалов и нанотехнологий»; 1-31 04 08 «Компьютерная физика» / И. А. Капуцкая [и др.]; БГУ. Электрон. текстовые дан. Минск : БГУ, 2020. 367 с. : ил. Библиогр.: с. 365. Режим доступа: https://elib.bsu.by/handle/123456789/249079. Загл. с экрана. Деп. в БГУ 07.10.2020, № 012507102020.

Электронный учебно-методический комплекс (ЭУМК) подготовлен в соответствии с типовыми учебными программами (ТД-G.539/тип., УД-2204/уч., УД-2203/уч., УД-7460/уч.) в целях учебно-методического обеспечения студентов 2-го курса физического факультета БГУ. Задачей ЭУМК является систематизация студентами изученного материала, а также помощь молодым преподавателям в организации практических и лабораторных занятий.

УДК 621.039.51(075.8)+536.7(075.8)

Ларькин А. В. Тепловые схемы и режимы работы ядерных энергетических установок. Раздел 2. Термодинамические циклы и тепловые схемы с ядерными энергетическими установками [Электронный ресурс] : электрон. учеб.-метод. комплекс для спец. 1-31 04 06 «Ядерная физика и технологии» / А. В. Ларькин ; БГУ. Электрон. текстовые дан. Минск : БГУ, 2020. 69 с. : ил. Библиогр.: с. 69. Режим доступа: https://elib.bsu.by/handle/123456789/254047. Загл. с экрана. Деп. в БГУ 14.01.2021, № 000314012021.

Электронный учебно-методический комплекс (ЭУМК) по учебной дисциплине «Тепловые схемы и режимы работы ядерных энергетических установок» предназначен для студентов специальности 1-31 04 06 «Ядерная физика и технологии». В ЭУМК содержатся методические указания к циклу модельных лабораторных работ по теме «Тепловые схемы и режимы работы ядерных энергетических установок. Раздел 2. Термодинамические циклы и тепловые схемы с ядерными энергетическими установками».

СОДЕРЖАНИЕ

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

Нгуен В. М., Нгуен Т. Х., Горобинский С. В. Использование поверхностно-активных веществ	1
Корсакова А С Котиков Л А Ливонович К С Шутова Т Г Гайдук Ю С Паньков В В Маг-	4
нитные наночастицы для компонентов МРТ-диагностики и электронных устройств	12
Поклонский Н. А., Галимский И. А., Вырко С. А., Власов А. Т., Хиеу Н. Н. Релятивистский	
электрический потенциал вблизи неподвижной прямой углеродной нанотрубки конечной длины	
со стационарным током	20
ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ	
Кошелев И. Р., Мухаммад А. И., Гайдук П. И. Моделирование плазмонного резонанса в перио-	
дических многослойных структурах на основе хрома с поверхностным островковым слоем	26
Гусакова Н. В., Демеш М. П., Ясюкевич А. С., Павлюк А. А., Кулешов Н. В. Механизмы пере-	22
носа энергии между ионами тулия в кристаллах вольфраматов и молиодатов	33
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА	
Шапочкина И. В., Савина А. Д., Розенбаум В. М., Корочкова Т. Е. Свойства симметрии броунов-	
ского мотора с пилообразным потенциалом, возмущаемым гармоническими флуктуациями	41
ФИЗИКА ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ЯВЛЕНИЙ	
Холмецкий А. Л., Мисевич О. В., Ярман Т. Квантовые фазы для электрических зарядов и электри-	
ческих (магнитных) диполей: физический смысл и применение	50
Сытова С. Н. Нелинейная динамика излучения сильноточных пучков заряженных частиц	62
в пространственно-периодических структурах	02
ЛАЗЕРНАЯ ФИЗИКА	
Гончаров В. К., Пузырев М. В., Прокопеня Д. П., Шульган Н. И., Ступакевич В. Ю. Режимы	
обработки подложек и нанесения нанопокрытий с помощью лазерно-плазменного метода	73
ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ	
Анисович А. Г. Изменение напряженного состояния электролитического никеля при воздей-	
ствии плазмы	82
Грода Я. Г., Ласовский Р. Н. Транспортные свойства решеточного флюида с SALR-потенциалом	00
на плоской квадратной решетке	90
ФИЗИКА И ТЕХНИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ	
<i>Толкачева Е. А., Маркевич В. П., Мурин Л. И.</i> Влияние изотопного состава кремния на локаль-	
ные колебательные моды комплекса вакансия – кислород	102
Аннотации депонированных в БГУ работ	111
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	

112

CONTENTS

NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGIES

Nguyen V. M., Nguyen T. H., Gorobinsky S. V. Application of surfactants for the synthesis of quali-	
tative hydroxide and metallic cobalt nanopowders	4
Korsakova A. S., Kotsikau D. A., Livanovich K. S., Shutava T. G., Haiduk Yu. S., Pankov V. V. Mag-	
netic nanoparticles for components of MRI diagnostics and electronic devices	12
Poklonski N. A., Halimski I. A., Vyrko S. A., Vlassov A. T., Hieu N. N. Relativistic electric potential	
near a resting straight carbon nanotube of a finite-length with stationary current	20

OPTICS AND SPECTROSCOPY

Koshelev I. R., Mukhammad A. I., Gaiduk P. I. Modeling of plasmon resonance in periodic multi-	
layer structures based on chromium with a surface island layer	26
Gusakova N. V., Demesh M. P., Yasukevich A. S., Pavlyuk A. A., Kuleshov N. V. Mechanisms of the	
energy transfer between thulium ions in tungstate and molybdate crystals	33

THEORETICAL PHYSICS

Shapochkina I. V., Savina N. D.,	Rozenbaum V. M.,	Korochkova T. Ye. S	ymmetry properties of	
a Brownian motor with a sawtooth po	otential perturbed by	/ harmonic fluctuation	18	41

PHYSICS OF ELECTROMAGNETIC PHENOMENA

Kholmetskii A. L., Missevitch O. V., Yarman T. Quantum phases for electric charges and electric	
(magnetic) dipoles: physical meaning and implication	50
Sytova S. N. Nonlinear dynamics of radiation of high-current beams of charged particles in spatially	
periodic structures	62

LASER PHYSICS

Goncharov V. K., Puzyrev M. V., Prakapenia D. P., Shulhan N. I., Stupakevich V. Yu. Regimes of	
substrates processing and deposition nanofilms using the laser-plasma method	73

CONDENSED STATE PHYSICS

Anisovich A. G. Change of tension state of electrolytic nickel under exposure to plasma	82
Groda Ya. G., Lasovsky R. N. Transport properties of lattice fluid with SALR-potential on a simple	
square lattice	90

SEMICONDUCTOR PHYSICS AND ENGINEERING

Tolkacheva E. A., Markevich V. P., Murin L. I. Influence of isotopic composition of silicon on local	
vibrational modes of vacancy-oxygen complex	102

Indicative abstracts of the papers deposited in BSU 1	11	1	
---	----	---	--

Журнал включен Высшей аттестационной комиссией Республики Беларусь в Перечень научных изданий для опубликования результатов диссертационных исследований по физико-математическим наукам (в области теоретической, экспериментальной и прикладной физики), техническим наукам (в области экспериментальной и прикладной физики).

Журнал включен в библиографическую базу данных научных публикаций «Российский индекс научного цитирования» (РИНЦ).

Журнал Белорусского государственного университета. Физика. № 1. 2021

Учредитель: Белорусский государственный университет

Юридический адрес: пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск. Почтовый адрес: пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск. Тел. (017) 259-70-74, (017) 259-70-75. E-mail: jphys@bsu.by URL: https://journals.bsu.by/index.php/physics

«Журнал Белорусского государственного университета. Физика» издается с января 1969 г. До 2017 г. выходил под названием «Вестник БГУ. Серия 1, Физика. Математика. Информатика» (ISSN 1561-834X).

> Редакторы О. А. Семенец, М. А. Подголина Технический редактор В. В. Пишкова Корректор Л. А. Меркуль

> > Подписано в печать 29.01.2021. Тираж 120 экз. Заказ 61.

Республиканское унитарное предприятие «Информационно-вычислительный центр Министерства финансов Республики Беларусь». ЛП № 02330/89 от 03.03.2014. Ул. Кальварийская, 17, 220004, г. Минск. Journal of the Belarusian State University. Physics. No. 1. 2021

Founder: Belarusian State University

Registered address: 4 Niezaliežnasci Ave., Minsk 220030. Correspondence address: 4 Niezaliežnasci Ave., Minsk 220030. Tel. (017) 259-70-74, (017) 259-70-75. E-mail: jphys@bsu.by URL: https://journals.bsu.by/index.php/physics

«Journal of the Belarusian State University. Physics» published since January, 1969. Until 2017 named «Vestnik BGU. Seriya 1, Fizika. Matematika. Informatika» (ISSN 1561-834X).

Editors O. A. Semenets, M. A. Podgolina Technical editor V. V. Pishkova Proofreader L. A. Merkul'

Signed print 29.01.2021. Edition 120 copies. Order number 61.

Republican Unitary Enterprise «Informatsionno-vychislitel'nyi tsentr Ministerstva finansov Respubliki Belarus'». License for publishing No. 02330/89, 3 March 2014. 17 Kal'varyjskaja Str., Minsk 220004.

© БГУ, 2021

© BSU, 2021