



БЕЛОРУССКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

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

2

2024

МИНСК
БГУ

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

- Главный редактор** **ВОРОПАЙ Е. С.** – доктор физико-математических наук, профессор; профессор кафедры лазерной физики и спектроскопии физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь.
E-mail: voropay@bsu.by
- Заместитель
главного редактора** **ТИВАНОВ М. С.** – кандидат физико-математических наук, доцент; декан физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь.
E-mail: tivanov@bsu.by
- Ответственный
секретарь** **КАБАНОВА О. С.** – кандидат физико-математических наук; доцент кафедры высшей математики и математической физики физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь.
E-mail: kabanovaos@bsu.by

- Анищик В. М.* Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь.
- Бондаренко Г. Г.* Московский институт электроники и математики Национального исследовательского университета «Высшая школа экономики», Москва, Россия.
- Жуковский П. В.* Люблинский технический университет, Люблин, Польша.
- Кислицин С. Б.* Институт ядерной физики Министерства энергетики Республики Казахстан, Алма-Ата, Казахстан.
- Козлов С. А.* Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия.
- Кучинский П. В.* НИУ «Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко» Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь.
- Максименко С. А.* НИУ «Институт ядерных проблем» Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь.
- Маскевич С. А.* Международный государственный экологический институт им. А. Д. Сахарова Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь.
- Машлан М.* Оломоуцкий университет им. Палацкого, Оломоуц, Чехия.
- Патрин А. А.* Кошалинский технический университет, Кошалин, Польша.
- Погребняк А. Д.* Сумский государственный университет, Сумы, Украина.
- Рамакришна Редди К. Т.* Университет Шри Венкатесвара, Тирупати, Индия.
- Ремнев Г. Е.* Томский политехнический университет, Томск, Россия.
- Толстик А. Л.* Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь.
- Туроверов К. К.* Институт цитологии Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия.
- Ушаков Д. В.* Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь.
- Хайнцманн Р.* Институт физической химии Йенского университета, Йена, Германия.
- Чалов В. Н.* Имперский колледж Лондона, Лондон, Великобритания.
- Шандаров С. М.* Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, Томск, Россия.

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

- Ануфрик С. С.* Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, Гродно, Беларусь.
- Гусев О. К.* Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь.
- Казак Н. С.* Государственное научно-производственное объединение «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника» Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь.
- Килин С. Я.* Национальная академия наук Беларуси, Минск, Беларусь.
- Кононов В. А.* СП «ЛОТИС ТИИ», Минск, Беларусь.
- Малыревич А. М.* Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь.
- Пенязьков О. Г.* Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь.
- Пилипенко В. А.* Государственный центр «Белмикрoанализ» филиала НТЦ «Белмикросистемы» ОАО «Интеграл» – управляющей компании холдинга «Интеграл», Минск, Беларусь.
- Плетюхов В. А.* Брестский государственный университет им. А. С. Пушкина, Брест, Беларусь.
- Семченко И. В.* Государственное научно-производственное объединение «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника» Национальной академии наук Беларуси, 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	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
Deputy editor-in-chief	TIVANOV M. S. , PhD (physics and mathematics), docent; dean of the faculty of physics, Belarusian State University, Minsk, Belarus. E-mail: tivanov@bsu.by
Executive secretary	KABANOVA O. S. , PhD (physics and mathematics); associate professor at the department of higher mathematics and mathematical physics, faculty of physics, Belarusian State University, Minsk, Belarus. E-mail: kabanovaos@bsu.by

- Anishchik V. M.* Belarusian State University, Minsk, Belarus.
- Bondarenko G. G.* Moscow Institute of Electronics and Mathematics of the National Research University «Higher School of Economics», Moscow, Russia.
- Chalov V. N.* Imperial College London, London, United Kingdom.
- Heintzmann R.* Institute of Physical Chemistry of the Jena University, Jena, Germany.
- 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 Optics, Saint Petersburg, Russia.
- Kuchinski P. V.* A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus.
- Maksimenco S. A.* Institute for Nuclear Problems of the 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.
- Pogrebnyak A. D.* Sumy State University, Sumy, Ukraine.
- Ramakrishna Reddy K. T.* Sri Venkateswara University, Tirupati, India.
- Remnev G. E.* Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia.
- Shandarov S. M.* Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Tomsk, Russia.
- Tolstik A. L.* Belarusian State University, Minsk, Belarus.
- Turoverov K. K.* Institute of Cytology, Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, Russia.
- Ushakov D. V.* Belarusian State University, Minsk, Belarus.
- Zhukowski P. V.* Lublin University of Technology, Lublin, Poland.

EDITORIAL COUNCIL

- Anufrik S. S.* Yanka Kupala State University of Grodno, Grodno, Belarus.
- Fedosyuk V. M.* State Scientific and Production Association «Scientific and Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus», Minsk, Belarus.
- Gusev O. K.* Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus.
- Kazak N. S.* State Scientific and Production Association «Optics, Optoelectronics and Laser Technology» of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus.
- Kilin S. Y.* National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus.
- Kononov V. A.* «LOTIS TII», Minsk, Belarus.
- Malyarevich A. M.* Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus.
- Penyazkov O. G.* A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus.
- Pilipenko V. A.* JSC «Integral», Minsk, Belarus.
- Pletyukhov V. A.* Brest State University named after A. S. Pushkin, Brest, Belarus.
- Semchenko I. V.* State Scientific and Production Association «Optics, Optoelectronics and Laser Technology» of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus.
- Shkadarevich A. P.* Unitary Enterprise «STC “LEMT” of the BelOMO», Minsk, Belarus.

УДК 535.3, 535.5

СВЕТОПОГЛОЩАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ГИПЕРКРИСТАЛЛОВ

Ч. СЮЙ¹⁾, А. В. НОВИЦКИЙ¹⁾

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

Аннотация. Использована теория электромагнитных волн в немагнитных многослойных гиперкристаллах, определены их спектральные свойства и записаны дисперсионные соотношения для обыкновенной и необыкновенной волн. Показано, что отражение волн от гиперкристалла подавляется, в то время как поглощение волн в гиперкристалле возрастает, если его волновой импеданс согласован с импедансом окружающей среды. При изучении поглощательных свойств гиперкристаллов обращается внимание на зависимость поглощения от толщин входящих в гиперкристалл слоев. Получено, что пик спектра поглощения растет с увеличением толщины разделительного диэлектрического слоя и смещается в область длинных волн. Установлено, что зависимость поглощения от доли металла в структуре задается дисперсионными свойствами гиперкристаллов (более низкое поглощение отмечено для больших долей металла). Величины пика поглощения и ширины зоны поглощения могут меняться в зависимости от числа слоев, достигая требуемых значений. Результаты настоящего исследования найдут применение в нанопотонике и физике солнечных элементов для широкополосного увеличения поглощения электромагнитного излучения.

Ключевые слова: электромагнитная волна; гиперболический метаматериал; гиперкристалл; поглощение; импеданс.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь (задание 2.2.3 государственной программы научных исследований «Фотоника и электроника для инноваций» на 2021–2025 гг., № гос. регистрации 20211793).

Образец цитирования:

Сюй Ч, Новицкий АВ. Светопоглощающая способность гиперкристаллов. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2024;2:4–10 (на англ.). EDN: UCLOCM

For citation:

Xu Ch, Novitsky AV. Light absorption abilities of hypercrystals. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2024; 2:4–10. EDN: UCLOCM

Авторы:

Чаочжи Сюй – магистрант кафедры физической оптики и прикладной информатики физического факультета. Научный руководитель – А. В. Новицкий.

Андрей Викторович Новицкий – доктор физико-математических наук, доцент; профессор кафедры физической оптики и прикладной информатики физического факультета.

Authors:

Chaozhi Xu, master's degree student at the department of physical optics and applied informatics, faculty of physics. 839082565@qq.com

Andrey V. Novitsky, doctor of science (physics and mathematics), docent; professor at the department of physical optics and applied informatics, faculty of physics. novitsky@bsu.by
<https://orcid.org/0000-0001-9553-7318>

LIGHT ABSORPTION ABILITIES OF HYPERCRYSTALS

Ch. XU^a, A. V. NOVITSKY^a

^aBelarusian State University, 4 Niezaliezhnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

Corresponding author: A. V. Novitsky (novitsky@bsu.by)

Abstract. Here, we employ the theory of electromagnetic waves in non-magnetic multilayer hypercrystals to determine their spectra and derive dispersion relations for ordinary and extraordinary waves. We demonstrate that the reflection of a hypercrystal vanishes, while the absorption increases, if its wave impedance is matched to that of the surrounding medium. We study the absorption properties of hypercrystals focusing on absorption dependence on thicknesses of available layers. We reveal that the peak values of absorption increase for thicker spacer layer, while the wavelength at the peak is red-shifted. Dependence on the filling fraction of metal is shown to be strongly dependent on the dispersive properties of hypercrystals exhibiting lower absorption for greater filling fractions, while the absorption peak value and absorption bandwidth can be tailored with number of layers. This research might be useful for maximising absorption to achieve a broadband perfect absorber on the hypercrystal platform.

Keywords: electromagnetic wave; hyperbolic metamaterial; hypercrystal; absorption; impedance.

Acknowledgements. The research was supported by the Ministry of Education of the Republic of Belarus (assignment 2.2.3 of the state programme of scientific research «Photonics and electronics for innovations», 2021–2025; state registration No. 20211793).

Introduction

Hypercrystals [1] have attracted attention in recent years due to their extraordinary properties prospective for the development of novel optical devices. One of the key challenges of hypercrystals is improving their absorption capabilities owing to capturing and utilisation of the incident light. By optimising the absorption characteristics of hypercrystals, researchers aim to maximise their performance in applications such as photovoltaics, photocatalysis, and photodetection. Several approaches have been proposed to enhance absorption in hypercrystals.

The first approach is based on the design and engineering of the hypercrystal structure at the nanoscale by tailoring the geometrical dimensions (size and shape) and the sequence of the involved elements. Plasmonic nanoparticles embedded in a hypercrystal is a good example of light absorption enhancement technique caused by the localised surface plasmon resonance. Another strategy exploits light trapping in hypercrystals due to the confinement and multiple scattering of light in the photonic structure. The multiple scattering increases absorption by means of the elongation of the optical path length, being realised using surface texturing, photonic crystals and waveguides. Light-absorbing materials and dyes incorporated into hypercrystals are a straightforward mean of absorption enhancement. Organic or inorganic chromophores widen the absorption spectral range of hypercrystals. The abovementioned approaches are very useful for applications as multispectral imaging and solar energy harvesting. Below we give recent references on the light absorption in hypercrystals. In the work [2] was employed plasmonic nanoparticles to raise light absorption and short circuit current density of GaAs solar cells. Authors in the work [3] employed a hyperbolic metamaterial nanoparticle structure to form structured surfaces with near-perfect absorption properties. Magneto-optical hypercrystals proposed in [4] can serve as a unidirectional light absorber operating in a wide range of angles.

This paper examines hypercrystals composed of alternating dielectric layers and hyperbolic metamaterials (HMMs) [5–7]. The paper focuses on the first approach mentioned above, which involves varying the dimensional and structural properties of hypercrystals to achieve enhanced absorption. The aim is to achieve a wider range of optical modulation over a wider range of optical wavelengths, as well as improved light absorption. The research is conducted for normally incident visible light. The study is focused on impedance matching of waves in the hypercrystal and those in an ambient medium to facilitate reflection reduction and, consequently, enhance absorption. The stack of layers is altered to achieve as great absorbance as possible.

Description of waves in hypercrystals

Figure 1 shows the structure of a hypercrystal [1] comprising a periodical array of two layers, which are the hyperbolic and natural media. The hyperbolic metamaterial achieves its special properties due to the composition of alternating silver metal (A) and silicon dielectric (B) layers. A natural medium (C) or, in other words,

a spacer is either air or glass. By varying the structural properties of the hypercrystals we aim at reaching as much hypercrystal's absorbance as possible. Here we consider the hypercrystal as stack of layers $((AB)_{10}C)_7$. The lower index shows, how many periods we take, e. g., $(AB)_{10}$ means 10 periods of layers A and B. The period of the hypercrystal is much smaller than the free-space wavelength as $d \ll \lambda_0$, but well above the unit cell size of the hyperbolic metamaterial $d \gg a$.

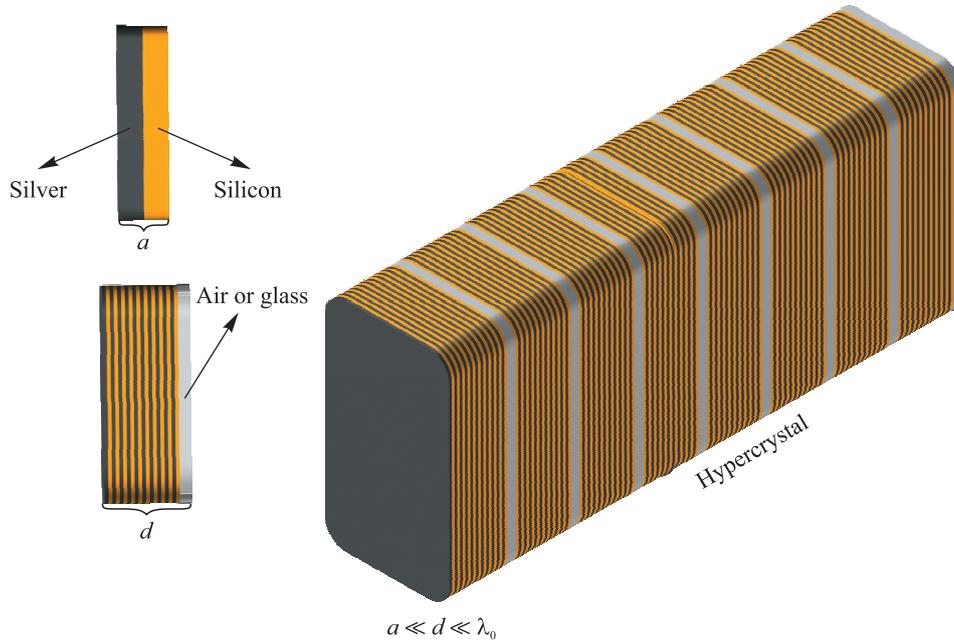


Fig. 1. Structure of the hypercrystal as a periodic variation of the composite hyperbolic and dielectric media

Electromagnetic wave propagation in a hypercrystal can be described as follows. At first, we solve the Maxwell equations in each homogeneous slab with its own isotropic dielectric permittivity ϵ and magnetic permeability $\mu = 1$. We take the plane of incidence to be the plane XZ and the axis Z is the direction of stratification [8] as shown in fig. 2, where \mathbf{k}_i is the wave vector of the incident wave and $\mathbf{k}_x = b\mathbf{e}_x$ is the component of the wave vector along the axis X . Then we use the boundary conditions to determine the reflection and transmission coefficients. Generally speaking, the theory of waves in multilayer systems [9–11] is involved for finding characteristics of reflected and transmitted electromagnetic waves in multilayer hypercrystals.

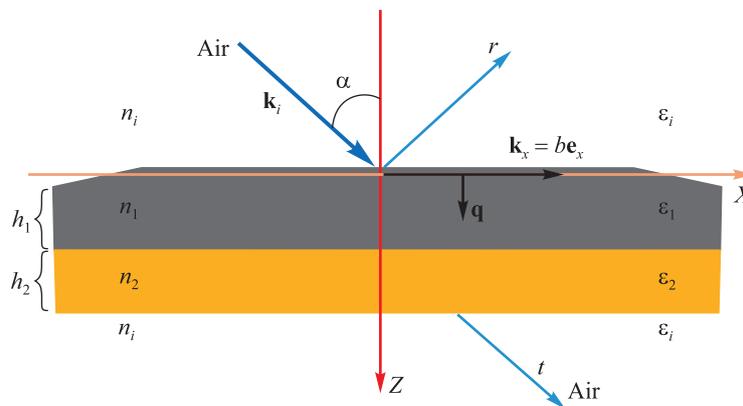


Fig. 2. Schematic of the wave reflection and transmission

Absorption properties of hypercrystals

Dispersion of a hypercrystal. Dispersion causes light waves of different wavelengths to propagate at different speeds in hypercrystals, which can affect the phase and amplitude of the light waves, and therefore the absorption properties of the hypercrystals. Dispersion can be defined as dependence of the wavevector on the frequency, the real and imaginary parts of which govern the phase and the amplitude, respectively.

Photonic hypercrystal comprises alternating layers of air and hyperbolic metamaterial, the latter being composed of alternating metal layers and dielectric layers. Considering silver metal layer and silicon dielectric layer as constituents of the hyperbolic metamaterial and an air layer as a dielectric spacer, one can get a spherical and ellipsoidal refractive surfaces corresponding to respectively ordinary and extraordinary waves in the hypercrystal as an effective uniaxial crystal.

So, let us discuss how the dispersive properties of photonic hypercrystals may affect its absorptivity. Light waves of various wavelengths have different speeds in the hypercrystal, thus, resulting in different interaction times with the composite material and causing a spectral shift in the position of an absorption peak. The dispersion also influences the intensity of light absorption in the hypercrystal exhibiting its wavelength dependence. When resonance conditions in the hypercrystal are met, the dispersion can cause the propagation of light waves to align with the absorption peaks of the material, resulting in increased absorption at those wavelengths.

Impedance matching of a hypercrystal. In this subsection, we calculate the absorption spectrum of the hypercrystal in conditions of impedance matching that is assumed to increase the absorptivity of the hypercrystal. We consider the wave incidence from an air to the hypercrystal and the impedance matching means that the impedance of the hypercrystal coincides with that of the surrounding air. With the impedance matching, the reflected intensity is strongly suppressed. At the same time, the absorptivity may increase up to 1, if the transmissivity is about zero due to a highly reflective substrate behind [12; 13].

The hyperbolic medium is composed of a 3 nm metal layer and a 6 nm dielectric layer with a permittivity of 1. Hypercrystal has a periodic stacked structure $((AB)_{10}C)_{45}$.

To determine the impedance, the retrieval technique developed in [14] can be used. The retrieval procedure implies finding refractive index n and wave impedance z (or dielectric permittivity $\varepsilon = \frac{n}{z}$ and magnetic permeability $\mu = nz$) basing on the reflection and transmission spectra.

A scattering matrix (S) relates the incoming field amplitudes to the outgoing field amplitudes, and can be directly related to experimentally determined quantities [14]. The elements of the matrix S can be found using the elements of the transfer matrix and eventually read as

$$S_{21} = S_{12} = \frac{1}{\cos(nkd) - \frac{i}{2}\left(z + \frac{1}{z}\right)\sin(nkd)} \quad (1)$$

and

$$S_{11} = S_{22} = \frac{i}{2}\left(\frac{1}{z} - z\right)\sin(nkd). \quad (2)$$

Equations (1) and (2) can be inverted to find the wave impedance in terms of the scattering parameters as [14]

$$z = \sqrt{\frac{(1 + S_{11})^2 - S_{21}^2}{(1 - S_{11})^2 - S_{21}^2}}. \quad (3)$$

Thus, determining the matrix S elements $S_{11} = r$ and $S_{21} = t \exp(ik_0d)$ from the transfer-matrix approach, we can calculate the impedance. We can notice that in reflectionless conditions the impedance equals unity. And vice versa, if the impedance $z = 1$, then the reflection vanishes.

Real part of the impedance computed according to equation (3) is depicted in fig. 3, *a*. The impedance is close to 1 (the impedance of the ambient medium) at an incident wavelength of 643 nm, which well corresponds to the wavelength of absorption peak shown in fig. 3, *b*, the absorption being calculated as $A = 1 - |S_{11}|^2 - |S_{21}|^2$. The impedance matching does not guarantee the perfect absorption $A = 1$ due to the wave transmission through the hypercrystal. However, if the transmission can be eliminated, for instance, using a mirror right after the hypercrystal, then one can expect the perfect absorption at the wavelength of the impedance matching.

Maximisation of absorption for stacked structure $((AB)_{10}C)_7$. Figure 4 demonstrates close absorptivity of the HMM and the hypercrystal achieved for the 10 nm thick air spacer and the 9 nm thick HMM unit cell. Both have a peak absorptivity of approximately 0.699 at the wavelengths near 493 nm. Two structures have almost identical absorption properties. However, what happens if the thickness of the anisotropic layer is increased or decreased?

Variation of the absorption spectral peak is illustrated in fig. 5 for the hypercrystal periodic structure $((AB)_{10}C)_7$. The thicknesses of the metal and dielectric layers in the HMM unit cell of thickness a are equal to a_m and a_d , respectively. Filling fraction of the metal is defined as $f = \frac{a_m}{a_m + a_d}$. To specify the unit cell, we can

use either thicknesses of layers a_m and a_d or the thickness of the cell and the filling fraction as in fig. 5. From fig. 5, *a*, we know, how the absorption peak behaves depending on the structure of the HMM unit cell and the spacer thickness, that is, on the geometry of the hypercrystal unit cell. The number of points in fig. 5 is limited with the condition $\frac{\lambda}{d} > 7$. The maximum absorption 0.73 is achieved in this case. For the fixed filling fraction, the absorption increases, if the thickness of the unit cell increases. It is an obvious consequence of the growth or the amount of metal. However, the dependence on the filling fraction or the thickness of the spacer is more complex owing to the dispersive properties of the hypercrystal. We observe that although the amount of metal decreases, the absorption raises. According to fig. 5, *b*, the wavelength at the absorption peak has a clear red shift upon increasing the HMM unit cell at $f = 0.5$, but floats for $f = 0.3$. The dependence on the air spacer thickness is near linear showing a red shift of the absorption maximum. Figure 5, *c*, demonstrates the absorption peak characteristics in one graph. Lower values of filling fraction result in greater absorption owing to the stronger localisation of the electromagnetic field in the metal.

In fig. 5, *d*, one can see the absorption – wavelength diagram for a glass spacer. We notice the increase of the maximum absorption and the wavelength at the maximum compared to the air spacer for $f = 0.5$. However, the maximum absorption may decrease instead for $f = 0.3$. In the case of $a = 7$ nm, the dependence departs from the linear one for the glass spacer covering a wide range of absorption values and keeping the wavelengths at peaks in a narrow band. Such a behaviour might be related to the resonant response of the hypercrystal, when the deviations cease to be incremental.

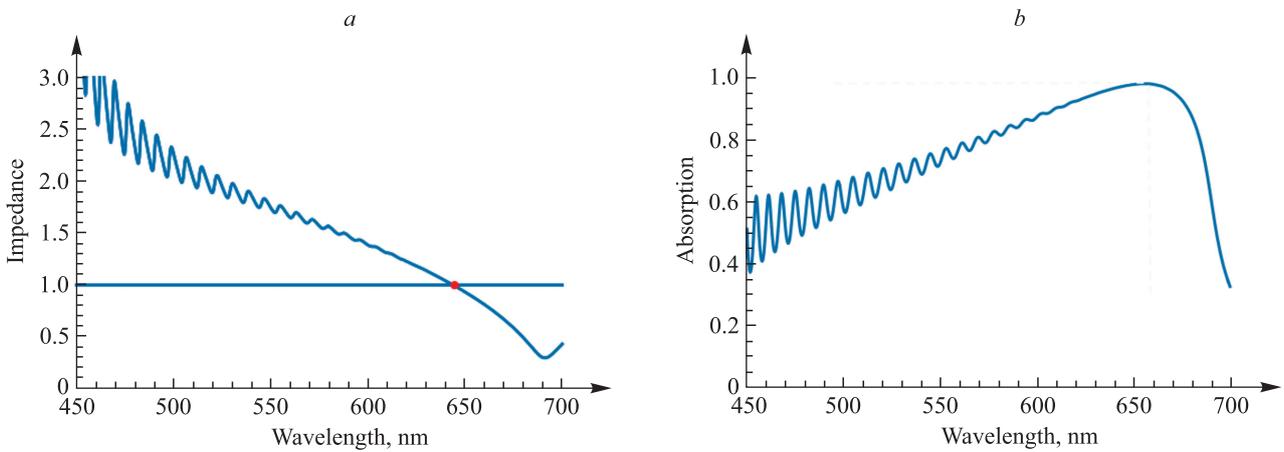


Fig. 3. Real part of the wave impedance (*a*) and absorption spectrum (*b*) of the hypercrystal $((AB)_{10}C)_{40}$, the hypercrystal achieved for the 10 nm thick air spacer and the 9 nm thick HMM unit cell

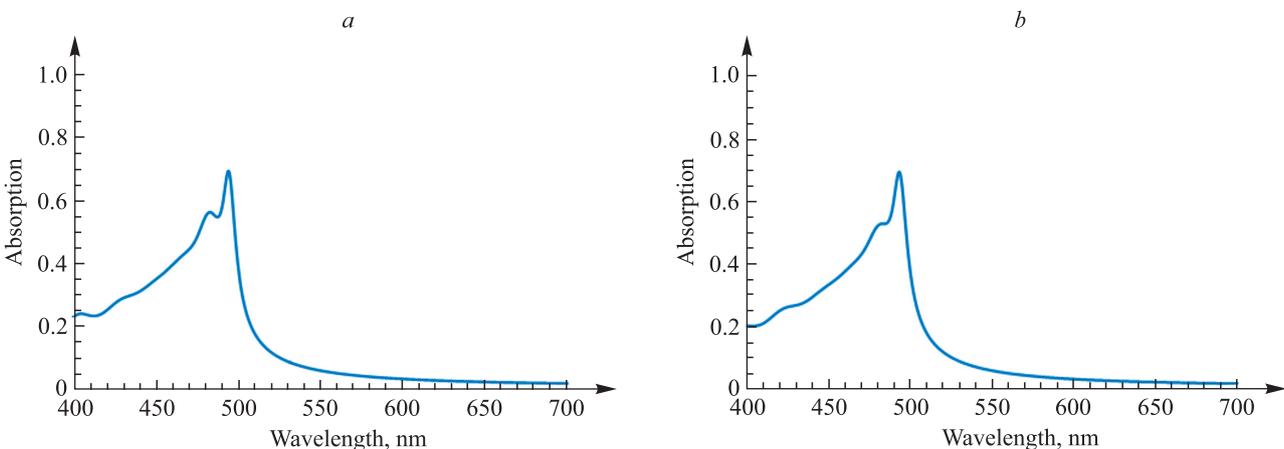


Fig. 4. Absorption spectrum of the HMM composition $(AB)_{70}$ (*a*) and absorption spectrum of the hypercrystal composition $((AB)_{10}C)_7$ (*b*). Dielectric (A) and metal (B) have the same thicknesses 4.5 nm, while the dielectric spacer is 10 nm thick

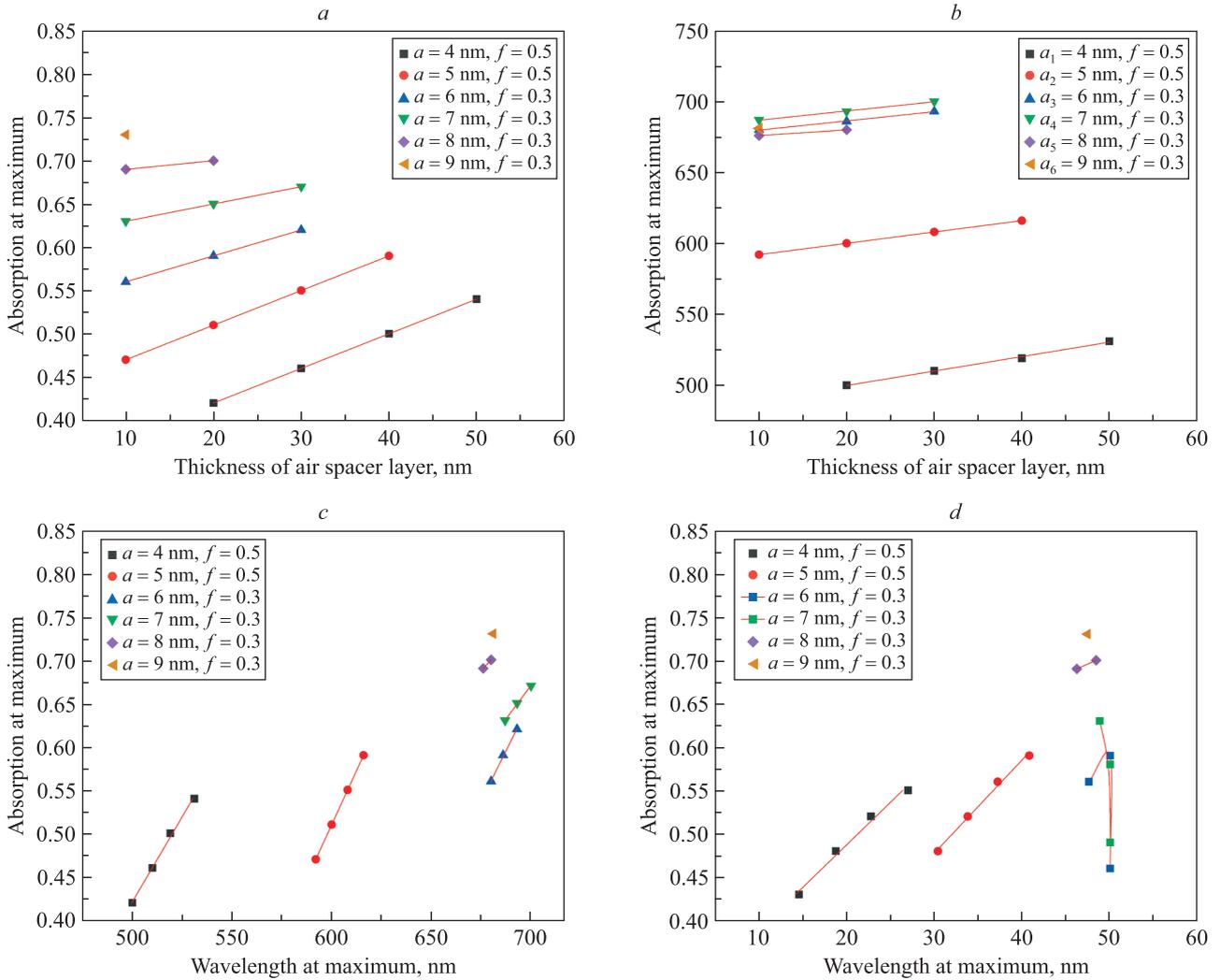


Fig. 5. Absorption (a) and wavelength at the maximum (b) versus thickness of the air spacer; absorption at maximum versus wavelength at maximum (c); comparison of maximum absorption and maximum wavelength between air and glass spacer (d)

Absorption spectrum in the case of the maximum absorption for the hypercrystal $((AB)_{10}C)_7$ is depicted in fig. 6, a. The half-width at the half maximum of the peak equals 81 nm. The absorption can be enhanced due to the increase of the number of layers in the hyperbolic metamaterial. Indeed, the absorption approaches 0.84 for the structure $((AB)_{20}C)_7$. Such a growth of absorption is associated with the increase of the amount of metal in the system.

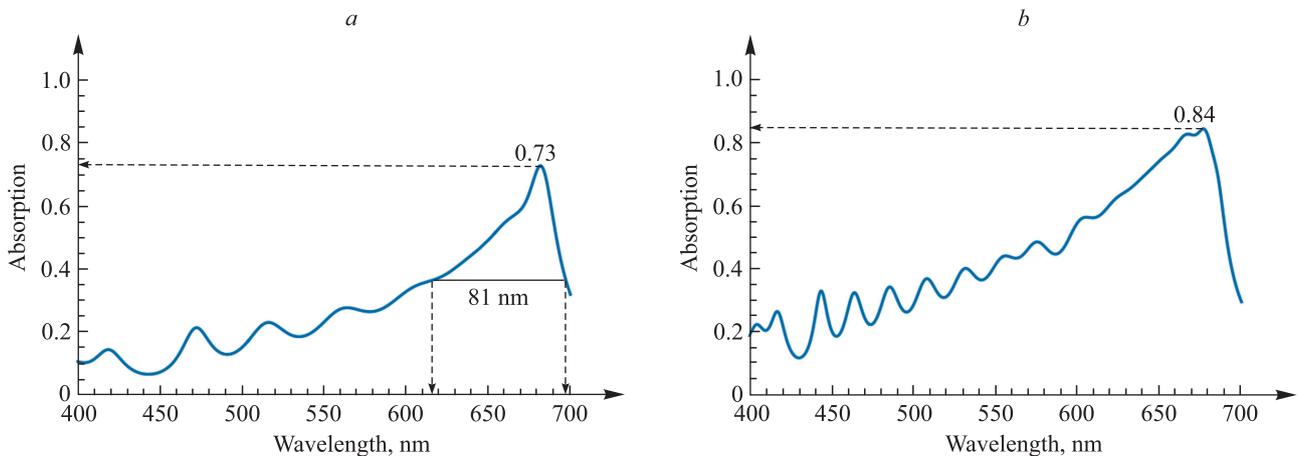


Fig. 6. Absorption spectrum of the hypercrystals $((AB)_{10}C)_7$ (a) and $((AB)_{20}C)_7$ (b) (dielectric and metal of 6 and 3 nm thickness, air spacer thickness 10 nm)

Conclusions

We have considered hyperbolic metamaterials consisting of alternating silicon and silver layers and periodic hypercrystals comprising these hyperbolic metamaterials and a spacer in the visible spectral range. Using the theory of wave propagation in multilayer systems, we have written the dispersion relation of waves in hypercrystals and demonstrated the appearance of ordinary and extraordinary waves in such an effective anisotropic material. We have revealed the link between the impedance matching condition that suppresses the reflection and absorption peak for a hypercrystal. We have investigated the absorption ability of different compositions of hypercrystals differing with the thicknesses of the silicon, silver and spacer layers. This research might be useful for maximising absorption to achieve a broadband perfect absorber on the hypercrystal platform.

References

1. Narimanov EE. Photonic Hypercrystals. *Physical Review X*. 2014;4(4):041014. DOI: 10.1103/PhysRevX.4.041014.
2. Nakayama K, Tanabe K, Atwater HA. Plasmonic nanoparticle enhanced light absorption in GaAs solar cell. *Applied Physics Letters*. 2008;93(12):121904. DOI: 10.1063/1.2988288.
3. Riley CT, Smalley JST, Brodie JRJ, Fainman Y, Sirbully Donald J, Liu Z. Near-perfect broadband absorption from hyperbolic metamaterial nanoparticles. *PNAS*. 2017;114(6):1264–1268. DOI: 10.1073/pnas.1613081114.
4. Hu S, Song J, Guo Z, Jiang H, Deng F, Dong L, et al. Omnidirectional nonreciprocal absorber realized by the magneto-optical hypercrystal. *Optics Express*. 2022;30(7):12104–12119. DOI: 10.1364/OE.455479.
5. Jacob Z, Alekseyev LV, Narimanov E. Optical hyperlens: far-field imaging beyond the diffraction limit. *Optics Express*. 2006;14(18):8247–8256. DOI: 10.1364/OE.14.008247.
6. Smith DR, Schurig D. Electromagnetic wave propagation in media with indefinite permittivity and permeability tensors. *Physical Review Letters*. 2003;90(7):077405. DOI: 10.1103/PhysRevLett.90.077405.
7. Hoffman AJ, Alekseyev L, Howard SS, Franz KJ, Wasserman D, Podolskiy VA, et al. Negative refraction in semiconductor metamaterials. *Nature Materials*. 2007;6(12):946–950. DOI: 10.1038/nmat2033.
8. Shalabney A, Abdulhalim I. Electromagnetic fields distribution in multilayer thin film structures and the origin of sensitivity enhancement in surface plasmon resonance sensors. *Sensors and Actuators: A-physical*. 2010;159(1):24–32. DOI: 10.1016/j.sna.2010.02.005.
9. Barkovsky LM, Furs AN. *Operator methods to describe optical fields in complex media*. Minsk: Belaruskaya navuka; 2003. 285 p. Russian.
10. Barkovskii LM, Borzdov GN, Lavrinenko AV. Fresnel's reflection and transmission operators for stratified gyroanisotropic media. *Journal of Physics A: Mathematical and General*. 1987;20(5):1095–1106. DOI: 10.1088/0305-4470/20/5/021.
11. Borzdov GN. Frequency domain wave-splitting techniques for plane stratified bianisotropic media. *Journal of Mathematical Physics*. 1997;38(12):6328–6366. DOI: 10.1063/1.532216.
12. Gholipur R, Khorshidi Z, Bahari A. Enhanced absorption performance of carbon nanostructure based metamaterials and tuning impedance matching behavior by an external AC electric field. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2017;9(14):12528–12539. DOI: 10.1021/acsami.7b02270.
13. Lai R, Chen H, Zhou Z, Yi Z, Tang B, Chen J, et al. Design of a penta-band graphene-based terahertz metamaterial absorber with fine sensing performance. *Micromachines*. 2023;14(9):1802. DOI: 10.3390/mi14091802.
14. Smith DR, Vier DC, Koschny T, Soukoulis CM. Electromagnetic parameter retrieval from inhomogeneous metamaterials. *Physical Review E*. 2005;71(3):036617. DOI: 10.1103/PHYSREVE.71.036617.

Received 15.01.2024 / revised 30.01.2024 / accepted 30.01.2024.

НОВЫЙ ПОДХОД К ТЕХНОЛОГИЯМ
ПОЛУЧЕНИЯ ЧИСТОГО ВЕЩЕСТВА ИЗ ГОРНОЙ ПОРОДЫ
С ПОМОЩЬЮ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯН. Б. ЭШКАБИЛОВ¹⁾, Ш. Р. ХАЙДАРОВ¹⁾, А. С. КУРБАНИЯЗОВ²⁾¹⁾Самаркандский государственный университет им. Шарафа Рашидова,
бул. Университетский, 15, 140104, г. Самарканд, Узбекистан²⁾Самаркандский филиал Ташкентского университета информационных технологий
им. Мухаммеда аль-Хорезми, ул. Ибн Сины, 2а, 140100, г. Самарканд, Узбекистан

Аннотация. Рассматривается метод селективной ступенчатой фотоионизации атомов для исследования околопороговых явлений на границе дискретных и сплошных спектров атомов при возбуждении ридберговских и автоионизационных состояний с резонансным лазерным излучением. Основными достоинствами метода являются высокие чувствительность, спектральное и временное разрешение, а также селективность, гибкость и универсальность. Оптимально подобранная схема селективной фотоионизации атомов под воздействием двух или трех лазерных лучей с определенным образом настроенными частотами и заданными интенсивностями позволяет ионизировать каждый атом за 10^{-5} – 10^{-7} с. Используя 20 % энергии излучения со средней мощностью 10^3 Вт, можно добиться фотоионизации атомов на уровне примерно 1 моль вещества за 1 ч. Таким образом, относительно небольшие установки, как правило, производят несколько тонн чистого вещества в год. По этой причине метод селективной ступенчатой фотоионизации атомов в сочетании с перестраиваемым лазером средней мощности (10^2 – 10^3 Вт) считается самым продуктивным для тонкого разделения вещества на атомарно-молекулярном уровне.

Ключевые слова: лазерное излучение; селективная ступенчатая фотоионизация атомов; ССФА; нейтральные атомы; горная порода; атомный пучок; фотоионный сигнал; флуктуация; коллимированный ионный пучок.

Благодарность. Работа выполнена по открытому плану научно-исследовательских работ Самаркандского государственного университета имени Шарафа Рашидова, а также в рамках фундаментального научного проекта Ф2-15 «Околопороговая лазерно-ионизационная спектроскопия атомов тяжелых элементов (Pt, Au, Hg, Tl, Pb)».

Образец цитирования:

Эшкабилов НБ, Хайдаров ШР, Курбаниязов АС. Новый подход к технологиям получения чистого вещества из горной породы с помощью лазерного излучения. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2024;2:11–19. EDN: MVLOOC

For citation:

Eshkabilov NB, Khaidarov ShR, Kurbaniyazov AS. A new approach to technologies for obtaining pure matter from rock using laser radiation. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2024;2:11–19. Russian. EDN: MVLOOC

Авторы:

Напас Бекназарович Эшкабилов – доктор физико-математических наук, профессор; заведующий кафедрой теоретической физики и квантовой электроники Института инженерной физики.

Шухрат Рустамович Хайдаров – докторант кафедры теоретической физики и квантовой электроники Института инженерной физики.

Анвар Сапарбаевич Курбаниязов – кандидат физико-математических наук; заведующий учебно-методическим отделом.

Authors:

Napas B. Eshkabilov, doctor of science (physics and mathematics), full professor; head of the department of theoretical physics and quantum electronics, Institute of Engineering Physics. napas_eshkabilov@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0002-3057-8650>

Shukhrat R. Khaidarov, doctoral student at the department of theoretical physics and quantum electronics, Institute of Engineering Physics.

xaydarov-shukhrat@mail.ru

Anvar S. Kurbaniyazov, PhD (physics and mathematics); head of the educational and methodological department.

kurbaniyazov85@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0003-3186-9369>

A NEW APPROACH TO TECHNOLOGIES FOR OBTAINING PURE MATTER FROM ROCK USING LASER RADIATION

N. B. ESHKABILOV^a, Sh. R. KHAIDAROV^a, A. S. KURBANIYAZOV^b

^aSamarkand State University named after Sharof Rashidov,
15 Universitetskiy Boulevard, Samarkand 140104, Uzbekistan

^bSamarkand branch of the Tashkent University of Information Technologies
named after Muhammad Al-Khwarizmi, 2a Ibn Sino Street, Samarkand 140100, Uzbekistan

Corresponding author: A. S. Kurbaniyazov (kurbaniyazov85@gmail.com)

Abstract. This article examines the method of selective stepwise photoionisation of atoms for the study of near-threshold phenomena at the boundary of discrete and continuous spectra of atoms when excited Rydberg and autoionisation states with resonant laser radiation. The main advantage of the method is its high sensitivity, high spectral and temporal resolution, selectivity, flexibility and versatility.

Keywords: laser radiation; selective stepwise photoionisation of atoms; SSPA; neutral atoms; rock; atomic beam; photonic signal; fluctuation; collimated ion beam.

Acknowledgements. This work was carried out according to the open research plan of the Samarkand State University named after Sharof Rashidov, as well as within the framework of the fundamental scientific project F2-15 «Near-threshold laser ionisation spectroscopy of atoms of heavy elements (Pt, Au, Hg, Tl, Pb)».

Введение

Метод селективной ступенчатой фотоионизации атомов (ССФА), разработанный для разделения изотопов [1; 2], дает возможность развить новый подход к технологии тонкого разделения вещества на атомно-молекулярном уровне, когда с помощью лазерного излучения можно непосредственно манипулировать атомами или молекулами определенного сорта, т. е. собирать макроскопические количества вещества по одному атому или по одной молекуле из любой матрицы, в том числе из горной породы. Наиболее важным процессом лазерной атомно-молекулярной технологии является получение особо чистых веществ дорогостоящих технологических элементов из горных пород в виде сплавов и пленок [3]. Для синтеза чистых веществ или очистки веществ от примесей можно использовать селективную фотоионизацию атомов.

Суть метода заключается в следующем: нейтральные атомы селективно возбуждаются узкополосным лазерным излучением в промежуточные высоколежащие состояния за одну или несколько ступеней, а затем возбужденные атомы ионизируются либо дополнительным лазерным излучением, либо электрическим полем (рис. 1). Первые эксперименты с применением этой методики были проведены в 1971 г. с атомами рубидия [4]. В дальнейшем данный метод был использован для разделения радиоактивных изотопов урана [5].

Идея нового подхода к технологиям получения чистых веществ заключается в том, что нейтральные атомы, создаваемые в атомном пучке, после двойной коллимации селективно возбуждаются и ионизируются излучением двух или трех узкополосных перестраиваемых лазеров в две либо три ступени.

Ширина линии лазерного излучения настолько узка, что возбуждаются или ионизируются только нужные сорта атомов (либо ионов). Селективно возбужденные ионы отделяются от пучка с помощью электромагнитного поля и осаждаются на коллектор (подложку) (рис. 2).

Описанный подход к технологиям получения чистых веществ является наиболее универсальным и гибким. Оптимально подобранная схема селективной фотоионизации атомов под воздействием двух или трех лазерных лучей с определенным образом настроенными частотами и заданными интенсивностями позволяет ионизировать каждый атом за 10^{-5} – 10^{-7} с. При использовании 20 % энергии излучения со средней мощностью 10^3 Вт на фотоионизацию атомов можно селективно ионизировать примерно 1 моль вещества за 1 ч. Следовательно, установка сравнительно небольшого размера в принципе способна обеспечить получение нескольких тонн чистого вещества в год. По этой причине метод ССФА в сочетании с перестраиваемыми лазерами со средней выходной мощностью 10^2 – 10^3 Вт можно рассматривать как достаточно производительный метод тонкого разделения вещества на атомно-молекулярном уровне [6]. Как видно, использование этого метода предъявляет определенные требования к энергетике лазеров.

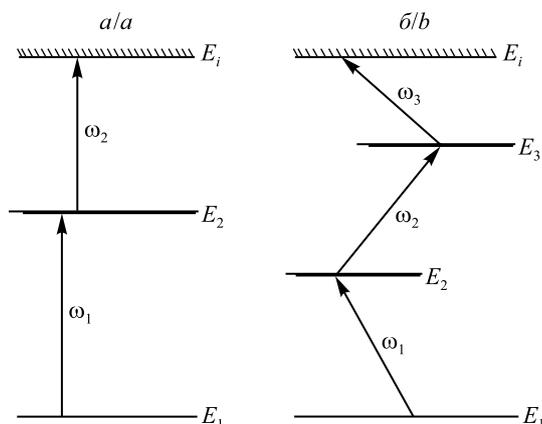
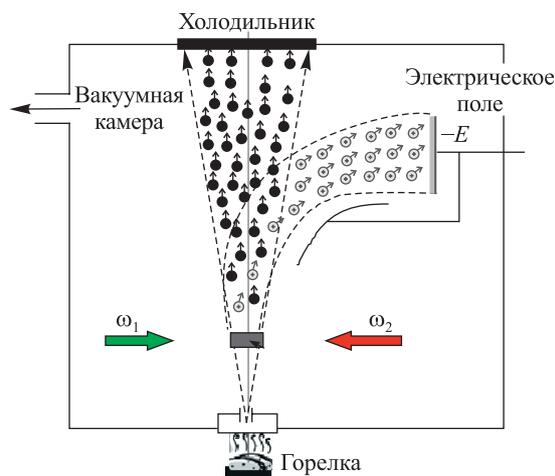


Рис. 1. Схемы резонансной двухступенчатой (а) и трехступенчатой (б) фотоионизации атомов

Fig. 1. Schemes of resonant two-stage (a) and three-stage (b) photoionisation of atoms



⊙ Положительные ионы ● Нейтральные атомы

Рис. 2. Схема получения пленок с помощью фотоионного пучка
 Fig. 2. Scheme for producing films using a photoion beam

Кроме того, метод ССФА может применяться для очистки веществ [7]. Лазерная технология очистки вещества методом ССФА имеет ряд весомых преимуществ перед существующими методами, основанными на различии каких-либо химических или физических свойств очищаемого вещества и примесей. Во-первых, степень очистки в процессе отделения заданного элемента от любых примесей может достигать значений более 10^3 , т. е. если взять материал массового производства с чистотой 10^{-7} %, то метод ССФА обеспечит его очистку вплоть до 10^{-10} %. Во-вторых, данный метод универсален, т. е. применим практически к любому элементу независимо от его физико-химических характеристик. Если необходимо очистить вещество от одного или нескольких определенных элементов, то возможны селективная ионизация только примесей и удаление их из атомного пучка вещества. Гибкость метода позволяет непосредственно использовать ионные пучки для получения чистой пленки заданного элемента (см. рис. 2) или внедрения ионов в однородное вещество.

Сам процесс получения особо чистых веществ на атомно-молекулярном уровне не так прост. Он требует проведения нескольких последовательных самостоятельных экспериментов, включающих в себя следующие этапы: 1) создание источника нейтральных атомов, который позволяет работать в широком диапазоне плотностей атомного пучка, имеющего гауссову форму; 2) проведение селективной ступенчатой фотоионизации нужного сорта атомов лазерным излучением с высокой эффективностью; 3) реализацию механизма контроля концентрации атомов и ионов в пространстве пучка и управления ею; 4) отделение селективно возбужденных ионов нужного сорта атомов от основного пучка и осаждение их на подложку путем создания электромагнитного поля вдоль атомного пучка. Кратко рассмотрим каждый этап процесса.

Методика проведения эксперимента по получению особо чистых веществ на атомно-молекулярном уровне

Создание источника нейтральных атомов. В рамках реализации данного этапа был создан высокотемпературный атомизатор (источник нейтральных атомов) на основе танталовой трубки с графитовым тиглем, схема которого приведена на рис. 3 [8]. Он обеспечивает внутри печи температуру до 2273 К. Атомизатор устанавливается в вакуумной фотоионизационной камере, где создается высокий вакуум с давлением остаточных газов $1,33 \cdot 10^{-3}$ Па. Испаряемое вещество (горная порода) помещается в тигель, находящийся внутри танталовой трубки, которая нагревается электрическим током. Корпус нижней и верхней частей атомизатора охлаждается проточной водой, тем самым обеспечивается комнатная температура наружной стороны всего корпуса атомизатора.

Неселективные тепловые ионы, образующиеся при нагревании тигля, задерживаются системой электростатической защиты, которая находится в верхней части атомизатора. На четыре последовательно расположенные диафрагмы, установленные на пути атомного пучка, подаются положительный и отрицательный потенциалы, которые полностью очищают атомный пучок от неселективных тепловых ионов. Тем самым на выходе атомизатора получаем чистые нейтральные атомные пучки, которые можно использовать не только для селективной фотоионизации нейтральных атомов, но и для любых спектроскопических исследований без доплеровского уширения.

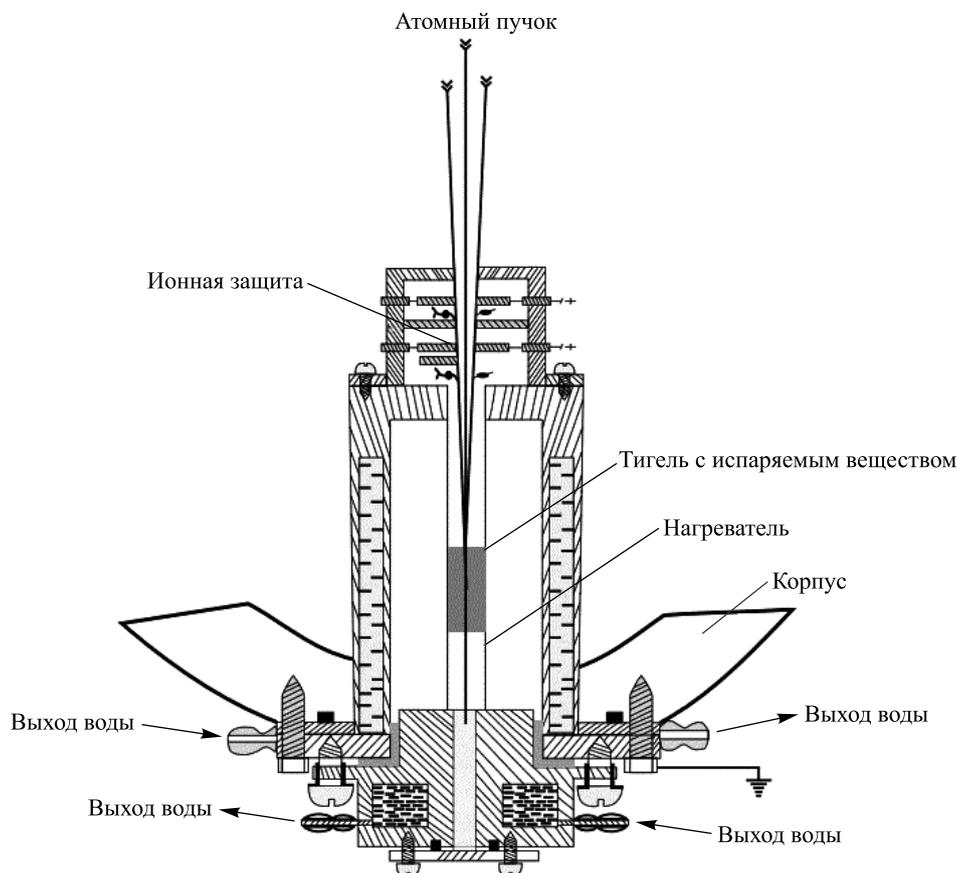


Рис. 3. Схема высокотемпературного источника нейтральных атомов
Fig. 3. Scheme of a high-temperature source of neutral atoms

Следующими этапами процесса получения особо чистых веществ на атомно-молекулярном уровне являются проведение селективной ступенчатой фотоионизации нужного сорта атомов лазерным излучением и реализация механизма контроля концентрации атомов и ионов в пространстве пучка и управления ею. В целях создания оптимальных условий для их осуществления исследовано пространственное распределение ионов и изучены зависимости концентрации атомов от температуры тигля на примере атомов галлия и индия¹ [9].

Проведение селективной ступенчатой фотоионизации нужного сорта атомов лазерным излучением. Лазерные лучи направлялись в вакуумную камеру, где создавались атомные пучки галлия и индия, и фокусировались в исследуемый объем в пятно размером меньше сотен микрометров. Это обеспечивало высокое пространственное разрешение пучка. В эксперименте с атомами индия длина волны излучения лазера на красителе перестраивалась на переход $5p\ ^2P_{1/2} \rightarrow 6s\ ^2S_{1/2}$ с длиной волны $\lambda_1 = 410,2$ нм. Лазерное излучение с такой длиной волны одновременно возбуждало и ионизировало атомы индия, так как энергия двух фотонов превышала энергию ионизации атома на $2053,146\text{ см}^{-1}$ (рис. 4, а) [10].

В случае с атомами галлия лазер настраивался на переход $4p\ ^2P_{1/2} \rightarrow 5s\ ^2S_{1/2}$ с длиной волны $\lambda_1 = 417,2$ нм. Лазерное излучение с такой длиной волны одновременно возбуждало и ионизировало атомы галлия, так как энергия двух фотонов превышала энергию ионизации атома на $363,2\text{ см}^{-1}$ [11, с. 16–26]. Таким образом, атомы галлия селективно фотоионизировались с использованием всего лишь одного лазера.

Атомный пучок формировался за счет эффузии паров галлия или индия из печи, нагретой до температуры 1700 К. Пучок коллимировался набором диафрагм с отверстием диаметром 4 мм. Концентрация атомов в пучке составляла 10^{10} атомов на 1 см^3 . Давление остаточных газов в камере равнялось $1,33 \cdot 10^{-3}$ Па. Луч лазера фокусировался линзой в пятно диаметром 0,1 мм в область атомного пучка. С помощью электромеханического привода линза перемещалась поперек пучка равномерно во времени. Вследствие этого лазерный луч пересекал атомный пучок по одному из направлений (x или y). Возникшие ионы в результате фотоионизации детектировались вторичным электронным умножителем [12]. На рис. 4, б,

¹А. с. 1092387 СССР, МКИ³ G 01 N 21/39. Способ измерения пространственного распределения атомных концентраций / А. Т. Турсунов, Н. Б. Эшкабилов (СССР). № 3540021/18–25 ; заявл. 17.01.83 ; опубл. 15.05.84, Бюл. № 18. 5 с. : ил.

приведена амплитуда фотоионного сигнала от положения фокуса линзы при сканировании в направлениях x и y . Как видно из рис. 4, б, ширина атомного пучка на полувысоте составляет 6,4 мм (высота от последней диафрагмы источника атомного пучка равна 85 мм). Достоверность результатов проверена напылением испаряемого вещества на стеклянную подложку, установленную в область взаимодействия лазерного луча с атомным пучком. Напыленная подложка была исследована с использованием атомно-силового микроскопа CoreAFM (*Nanosurf*, Швейцария) (рис. 5, а).

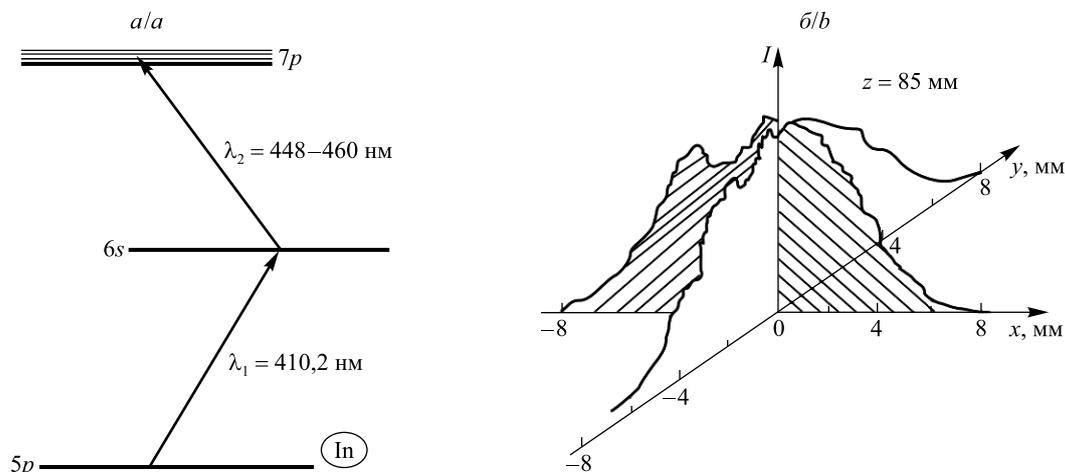


Рис. 4. Схема двухступенчатой фотоионизации атомов индия (а) и амплитуда фотоионного сигнала в направлениях x и y (б)
Fig. 4. Scheme of two-stage photoionisation of indium atoms (a) and amplitude of the photoion signal in the x and y directions (b)

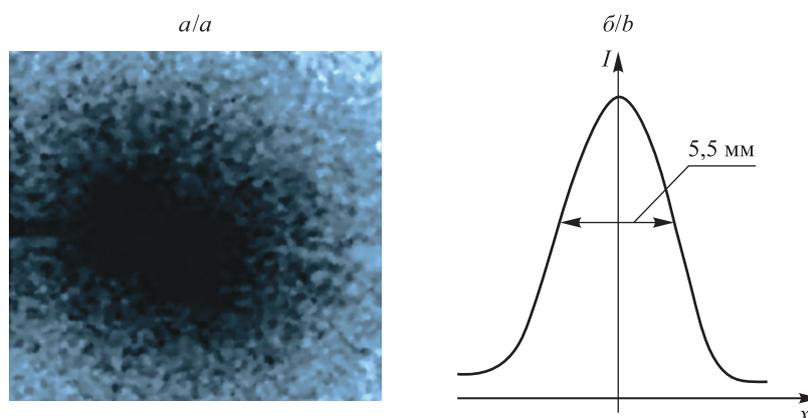
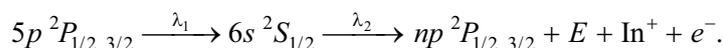


Рис. 5. Фотография подложки, напыленной атомным пучком индия (а), и полученная микроденситограмма (б)
Fig. 5. Photograph of a substrate sputtered with an indium atomic beam (a) and the resulting microdensitogram (b)

Как видно из рис. 5, б, ширина интенсивности на полувысоте равняется 5,5 мм, что хорошо согласуется с данными, полученными методом ССФА (см. рис. 4, б). Из рис. 4, б, и рис. 5, б, следует, что пучок имеет колоколообразный вид, похожий на гауссову форму, т. е. обеспечены нормальные условия для определения концентрации атомов. С другой стороны, концентрацию атомов можно рассчитать с помощью формулы, приведенной в работе [13], учитывая гауссову форму атомного пучка. В нашем случае диаметр канала источника равнялся 3 мм, диаметр последней диафрагмы – 4 мм. Пучок имел трапецидальную форму. Его ширина на полувысоте составляла 7,3 мм, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Реализация механизма контроля концентрации атомов и ионов в пространстве пучка и управления ею. Для создания оптимальных условий для определения концентрации атомов и ионов методом ССФА сначала были изучены спектроскопические параметры (квантовые дефекты и тонкие структуры) высоковозбужденных ридберговских состояний атома индия [14], используемые для возбуждения и ионизации атомов, так как они играют важную роль в эффективности всего процесса фотоионизации.

В эксперименте исследованы главные серии ридберговских состояний атома индия. Высоковозбужденные ридберговские ($np\ ^2P_{1/2, 3/2}$) состояния атома индия заселяются из основного ($5p\ ^2P_{1/2}$) или метастабильного ($5p\ ^2P_{3/2}$) состояния через промежуточное ($6s\ ^2S_{1/2}$) состояние по следующей схеме:



Основным термом является дублетный терм $^2P_{1/2, 3/2}$, причем уровень $^2P_{1/2}$ расположен ниже уровня $^2P_{3/2}$. Величина расщепления составляет около $2212,56\ \text{см}^{-1}$. Для возбуждения атома выбирается более сильный квантовый переход, т. е. $5p\ ^2P_{1/2} \rightarrow 6s\ ^2S_{1/2}$, который возбуждается лазером первой ступени с длиной волны $\lambda_1 = 410,2\ \text{нм}$. Длина волны лазера второй ступени перестраивалась в диапазоне $\lambda_2 = 448\text{--}460\ \text{нм}$, что позволяет возбуждать ридберговские состояния с $n = 17\text{--}70$. По фотоионизационным спектрам были определены квантовые дефекты и тонкие структуры состояний. На основе результатов эксперимента, усредненных по трем измерениям, определены значения энергии квантовых переходов и квантовые дефекты ридберговских состояний. Квантовые дефекты оставались почти постоянными при изменении главного квантового числа: для состояний $np\ ^2P_{1/2}$ они равнялись $3,225$, а для состояний $np\ ^2P_{3/2} - 3,195$.

В эксперименте разрешены дублетные расщепления спектра P -состояния атома индия до $n = 53$. В результате обработки спектров определена величина междублетного расщепления тонкой структуры для ридберговских состояний и изучена ее зависимость от главного квантового числа. Эта зависимость хорошо описывается соотношением $\Delta E = \frac{5900}{(n^*)^3}$, где n^* – эффективное главное квантовое число,

и согласуется с водородоподобным поведением атома [15, с. 171–228]. Полученные результаты были использованы при выборе оптимальной схемы возбуждения и ионизации атома индия для решения некоторых технологических задач, связанных с возбуждением атомных уровней лазерным излучением.

При указанных параметрах атомного пучка и лазерного луча рассчитаны давление паров и концентрация атомов в области взаимодействия (рис. 6, сплошная линия) [16]. Кроме того, на рис. 6 приведены экспериментальные значения фотоионного сигнала, полученного в результате фотоионизации (см. рис. 6, пунктирная линия).

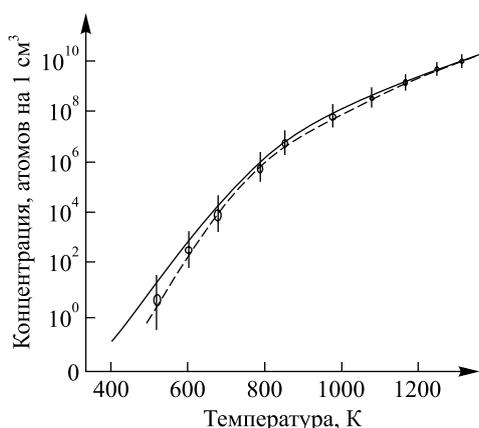


Рис. 6. Зависимость концентрации атомов индия от температуры тигля

Fig. 6. Dependence of the concentration of indium atoms on the crucible temperature

Как видно из рис. 6, с понижением температуры тигля концентрация атомов в области взаимодействия снижается и, соответственно, уменьшается фотоионный сигнал. При малой плотности пучка фотоионный сигнал становится нестабильным, что объясняется флуктуациями числа атомов в объеме возбуждения, т. е. расчетное число атомов на рис. 6 отличается от регистрируемого числа ионов. При измерении ультранизких концентраций, когда в облучаемой области имеются одиночные атомы, неизбежны сильные флуктуации числа детектируемых атомов. Таким образом, атомные пучки с такими термодинамическими параметрами вполне могут использоваться в процессе получения особо чистых материалов с помощью лазерного излучения.

Отделение селективно возбужденных ионов нужного сорта атомов от основного пучка и осаждение их на подложку. Основным и наиболее сложным этапом технологии получения особо чистых веществ на атомно-молекулярном уровне является отделение селективно возбужденных ионов нужного сорта атомов от основного пучка и осаждение их на подложку.

В настоящее время в полупроводниковой атомной технологии получения материалов используется метод вакуумной эпитаксии из молекулярных пучков [17]. Однако этот метод позволяет создавать только одномерные сверхрешетки. В работе [18, с. 461–491] получены чередующиеся пленки $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ толщиной 10 Å и GaAs толщиной 60 Å с общим числом слоев около 100. При использовании фотоионных пучков Ga^+ , Al^+ , As^+ с помощью электромагнитной фокусирующей и отклоняющей системы можно создать трехмерные гетероструктурные сверхрешетки (рис. 7). Одним из потенциальных применений особо чистых фотоионных пучков, получаемых методом ССФА, является создание сложных гетероструктур типа сверхрешеток. Эта возможность пространственного контроля осаждаемых ионов представляется принципиально важной для полупроводниковой атомной технологии получения материалов в будущем [19].

Были проведены пробные эксперименты в целях получения пленки металлического индия особой чистоты с помощью фотоионного пучка, создаваемого при селективной двухступенчатой фотоионизации атомов индия лазерным излучением. Весь процесс селективной фотоионизации атомов, экстракции ионов из пучка и осаждения их на подложку осуществлялся в вакууме ($1,33 \cdot 10^{-3}$ Па). Процесс не требует контакта очищаемого вещества (индия) с какими-либо реагентами или материалами, кроме подложки. Ионы индия, образующиеся в результате фотоионизации, имеют почти такие же тепловые скорости движения, что и нейтральные атомы. За счет этого с помощью умеренных электрических полей из них легко сформировать коллимированный ионный пучок, который может быть хорошим ионным источником для любого масс-сепаратора ионов [20]. Выделение ионов нужного сорта атомов из совокупности всех атомов осуществлялось с помощью постоянных электрических полей, имеющих градиент напряженностей от 100 до 500 В/см вдоль пучка. При подборе оптимальных параметров атомного пучка и напряженности электрических полей из основного атомного пучка были выделены ионные пучки атомов индия, образовавшиеся в результате селективной двухступенчатой фотоионизации атомов лазерным излучением. На рис. 8 представлена фотография стеклянной подложки, напыленной фотоионным пучком индия.

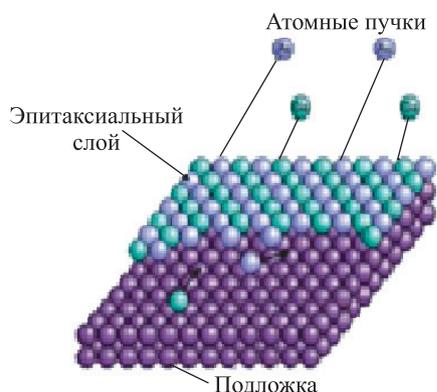


Рис. 7. Принципиальная схема трехмерной гетероструктурной сверхрешетки.
Источник: [18]

Fig. 7. Schematic diagram of a three-dimensional heterostructure superlattice.
Source: [18]

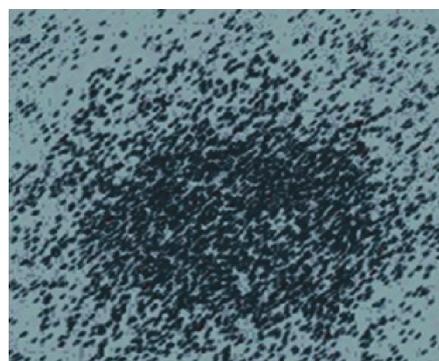


Рис. 8. Фотография подложки, напыленной селективно созданным фотоионным пучком индия

Fig. 8. Photograph of a substrate sputtered with a selectively generated indium photoion beam

Полученные таким образом эпитаксиальные пленки широко используются в нанотехнологиях и при производстве полупроводниковых приборов для создания слоев полупроводниковых материалов с высоким кристаллическим качеством, таких как кремний, германий, арсенид галлия и фосфид индия [21, с. 416].

В заключение можно отметить, что основой успешного развития данного направления являются подбор оптимальных схем возбуждения и ионизации атомов различных элементов лазерным излучением и разработка эффективных мощных лазеров ультрафиолетового и видимого диапазонов с перестраиваемой частотой излучения.

Библиографические ссылки

1. Летохов ВС, Мур СБ. Лазерное разделение изотопов (обзор). Часть 1. *Квантовая электроника*. 1976;3(2):248–287.
2. Летохов ВС, Мур СБ. Лазерное разделение изотопов. Часть 2. *Квантовая электроника*. 1976;3(3):485–516.
3. Летохов ВС, Мишин ВИ, Пурецкий АА. Селективная фотоионизация атомов лазерным излучением. В: Смирнов БМ, редактор. *Химия плазмы. Выпуск 4*. Москва: Атомиздат; 1977. с. 3–60.
4. Амбарцумян РВ, Калинин ВН, Летохов ВС. Двухступенчатая селективная фотоионизация атомов рубидия лазерным излучением. *Письма в ЖЭТФ*. 1971;13(6):305–307.
5. Tuccio SA, Dubrin JW, Peterson OG, Snavely BB. Two-step selective photoionization of ^{235}U in uranium vapor. *IEEE Journal of Quantum Electronics*. 1974;10(9):790. DOI: 10.1109/JQE.1974.1068454.
6. Letokhov VS. Prospects of dye laser applications to the selective laser photophysics. *Spectroscopy Letters*. 1975;8(9):697–709. DOI: 10.1080/00387017508067374.
7. Letokhov VS. Laser isotope separation. *Nature*. 1979;277(5698):605–610. DOI: 10.1038/277605a0.
8. Eshkabilov NB, Kurbaniyazov AS, Haidarov ShR. Laser photoionization spectroscopy of Rydberg and autoionizing states of rare-earth element atoms. *Russian Physics Journal*. 2022;64(10):1872–1879. DOI: 10.1007/s11182-022-02535-2.
9. Турсунов АТ, Эшкabilов НБ. Пространственная диагностика атомного пучка галлия методом двухступенчатой лазерной фотоионизации. *Квантовая электроника*. 1982;9(10):2096–2097.
10. Турсунов АТ, Эшкabilов НБ. Детектирование единичных атомов галлия в атомном пучке. *Журнал технической физики*. 1984;54(1):166–168.
11. Радциг АА, Смирнов БМ. *Параметры атомов и атомных ионов*. 2-е издание. Москва: Энергоатомиздат; 1986. 344 с.
12. Эшкabilов НБ. Детектирование единичных атомов золота в атомном пучке. В: *Спектроскопия конденсированных сред*. Самарканд: Издательство Самаркандского государственного университета; 1991. с. 57–60.
13. Несмеянов АН. *Давление пара химических элементов*. Москва: Издательство Академии наук СССР; 1961. 396 с.
14. Eshkabilov NB, Khaydarov ShR. Laser spectroscopy of the Rydberg states of the indium atom. In: *3rd International conference on nanophotonics, metamaterials and photovoltaics (ICNMP-2023); 2023 May 23–27; Samarkand, Uzbekistan*. [S. l.]: [s. n.]; 2023. p. 29–30.
15. Смирнов БМ. *Возбужденные атомы*. Москва: Энергоиздат; 1982. 232 с.
16. Kasimov AK, Tursunov AT, Eshkabilov NB. Investigation of aluminum vaporization by method of laser resonance step photoionization. In: Winograd N, Parks JE, editors. *Resonance ionization spectroscopy – 1996. Eighth International symposium; 1996 June 30 – July 5; State College, USA*. Woodbury: AIP Press; 1997. p. 141 (AIP conference proceedings; volume 388).
17. Мучник МЛ, Орлов ЮВ, Паршин ГД, Черняк ЕЯ, Летохов ВС, Мишин ВИ. Получение ионного пучка индия методом селективной ступенчатой лазерной фотоионизации атомов. *Квантовая электроника*. 1983;10(11):2331–2335.
18. Майссел Л, Глэнг Р, Елинсон МИ, Смолко ГГ, редакторы. *Технология тонких пленок. Том 1*. Москва: Советское радио; 1977. 664 с.
19. Эшкabilов НБ, Хайдаров ШР. Технология получения чистых материалов на атомно-молекулярном уровне с помощью лазерного излучения. *Modern Science and Research*. 2022;1(1):173–176. DOI: 10.5281/zenodo.7337055.
20. Зайнабидинов СЗ, Саидов АС, Лейдерман АЮ, Каланов МУ, Усмонов ШН, Рустамова ВМ и др. Получение, структура и свойства эпитаксиальных пленок $(\text{GaAs})_{1-x-y}(\text{Ge}_2)_x(\text{ZnSe})_y$, на основе GaAs. *Физика и техника полупроводников*. 2016;50(1):60–66. EDN: VPSAMN.
21. Гусев АИ. *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии*. 2-е издание. Москва: Физматиздат; 2007. 416 с.

References

1. Letokhov VS, Moore CB. [Laser isotope separation (review). Part 1]. *Kvantovaya elektronika*. 1976;3(2):248–287. Russian.
2. Letokhov VS, Moore CB. [Laser isotope separation. Part 2]. *Kvantovaya elektronika*. 1976;3(3):485–516. Russian.
3. Letokhov VS, Mishin VI, Puretskii AA. [Selective photoionization of atoms by laser radiation]. In: Smirnov BM, editor. *Khimiya plazmy. Vypusk 4* [Plasma chemistry. Issue 4]. Moscow: Atomizdat; 1977. p. 3–60. Russian.
4. Ambartsumyan RV, Kalinin VN, Letokhov VS. [Two-step selective photoionization of rubidium atoms by laser radiation]. *Pis'ma v ZhETF*. 1971;13(6):305–307. Russian.
5. Tuccio SA, Dubrin JW, Peterson OG, Snavely BB. Two-step selective photoionization of ^{235}U in uranium vapor. *IEEE Journal of Quantum Electronics*. 1974;10(9):790. DOI: 10.1109/JQE.1974.1068454.
6. Letokhov VS. Prospects of dye laser applications to the selective laser photophysics. *Spectroscopy Letters*. 1975;8(9):697–709. DOI: 10.1080/00387017508067374.
7. Letokhov VS. Laser isotope separation. *Nature*. 1979;277(5698):605–610. DOI: 10.1038/277605a0.
8. Eshkabilov NB, Kurbaniyazov AS, Haidarov ShR. Laser photoionization spectroscopy of Rydberg and autoionizing states of rare-earth element atoms. *Russian Physics Journal*. 2022;64(10):1872–1879. DOI: 10.1007/s11182-022-02535-2.
9. Tursunov AT, Eshkabilov NB. Spatial diagnostics of atomic gallium beam by the two-step laser photoionization. *Kvantovaya elektronika*. 1982;9(10):2096–2097. Russian.
10. Tursunov AT, Eshkabilov NB. [Detection of single gallium atoms in an atomic beam]. *Journal of Technical Physics*. 1984;54(1):166–168. Russian.
11. Radtsig AA, Smirnov BM. *Parametry atomov i atomnykh ionov* [Parameters of atoms and atomic ions]. 2nd edition. Moscow: Energoatomizdat; 1986. 344 p. Russian.
12. Eshkabilov NB. [Detection of single gold atoms in an atomic beam]. In: *Spektroskopiya kondensirovannykh sred* [Spectroscopy of condensed matter]. Samarkand: Publishing House of the Samarkand State University; 1991. p. 57–60. Russian.
13. Nesmeyanov AN. *Davlenie para khimicheskikh elementov* [Vapor pressure of chemical elements]. Moscow: Publishing House of the Academy of Sciences of the USSR; 1961. 396 p. Russian.
14. Eshkabilov NB, Khaydarov ShR. Laser spectroscopy of the Rydberg states of the indium atom. In: *3rd International conference on nanophotonics, metamaterials and photovoltaics (ICNMP-2023); 2023 May 23–27; Samarkand, Uzbekistan*. [S. l.]: [s. n.]; 2023. p. 29–30.

15. Smirnov BM. *Vozbuzhdenные atomy* [Excited atoms]. Moscow: Energoizdat; 1982. 232 p. Russian.
16. Kasimov AK, Tursunov AT, Eshkabilov NB. Investigation of aluminum vaporization by method of laser resonance step photoionization. In: Winograd N, Parks JE, editors. *Resonance ionization spectroscopy – 1996. Eighth International symposium; 1996 June 30 – July 5; State College, USA*. Woodbury: AIP Press; 1997. p. 141 (AIP conference proceedings; volume 388).
17. Muchnik ML, Orlov YuV, Parshin GD, Chernyak EYa, Letokhov VS, Mishin VI. Production of an indium ion beam by the method of selective step laser photp ionization of atoms. *Kvantovaya elektronika*. 1983;10(11):2331–2335. Russian.
18. Maissel LI, Glang R, editors. *Handbook of thin film technology*. New York: McGraw-Hill Book Company; 1970. X, 1174 p.
Russian edition: Maissel L, Glang R, Elinson MI, Smolko GG, editors. *Tekhnologiya tonkikh plenok. Tom 1*. Moscow: Sovetskoe radio; 1977. 664 p.
19. Eshkabilov NB, Khaidarov ShR. Technology for obtaining pure materials at the atomic-molecular level using laser radiation. *Modern Science and Research*. 2022;1(1):173–176. Russian. DOI: 10.5281/zenodo.7337055.
20. Zaynabidinov SZ, Saidov AS, Leiderman AYu, Kalanov MU, Usmonov ShN, Rustamova VM, et al. Receiving, structure and properties of epitaxial films $(\text{GaAs})_{1-x-y}(\text{Ge}_2)_x(\text{ZnSe})_y$ based on GaAs. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov*. 2016;50(1):60–66. Russian. EDN: VPSAMN.
21. Gusev AI. *Nanomaterialy, nanostruktury, nanotekhnologii* [Nanomaterials, nanostructures, nanotechnologies]. 2nd edition. Moscow: Fizmatizdat; 2007. 416 p. Russian.

Получена 15.01.2024 / исправлена 30.01.2024 / принята 30.01.2024.
Received 15.01.2024 / revised 30.01.2024 / accepted 30.01.2024.

УДК 621.373.8

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ НА ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ В ПОВЕРХНОСТИ ИЗЛУЧАЮЩИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ЛАЗЕРАХ

Л. И. БУРОВ¹⁾, П. М. ЛОБАЦЕВИЧ¹⁾

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

Аннотация. Развита феноменологическая модель, описывающая наведенную анизотропию коэффициента усиления поверхностно излучающих полупроводниковых лазеров (VCSEL) для режима поперечной одномодовой генерации в виде полинома второго порядка по степеням плотности инжекционного тока, где коэффициенты разложения являются неявными функциями температуры. Модель основана на анализе данных теоретических и экспериментальных исследований динамики тепловых процессов в VCSEL. Из общего вида зависимостей следует, что в одномодовом режиме работы VCSEL может иметь не более двух точек поляризационного переключения. Работоспособность модели продемонстрирована на базе качественного анализа опубликованных ранее серий экспериментальных данных по температурным зависимостям положения точек поляризационного переключения. Для коротковолновых излучателей такие зависимости являются монотонными и без особых проблем описываются за счет относительного смещения кривых, определяющих анизотропию коэффициентов усиления для ортогонально-поляризованных мод. Для длинноволновых VCSEL, данные по которым опубликованы в литературе, ситуация оказывается гораздо более сложной: изменяется не только относительное расположение кривых, но и их «кривизна», связанная с квадратичным членом. При этом оказалось возможным объяснить практически неизменное положение одной из точек поляризационного переключения.

Ключевые слова: поляризационное переключение; поверхностно излучающий полупроводниковый лазер; VCSEL; анизотропия; температурная зависимость точек поляризационного переключения.

Образец цитирования:

Буров ЛИ, Лобацевич ПМ. Моделирование тепловых эффектов на поляризационные переключения в поверхностно излучающих полупроводниковых лазерах. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2024;2:20–29 (на англ.).
EDN: NDMNCW

For citation:

Burov LI, Labatsevich PM. Modelling thermal effects on polarisation switching in surface-emitting semiconductor lasers. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2024;2:20–29.
EDN: NDMNCW

Авторы:

Леонид Иванович Буров – кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры общей физики физического факультета.

Павел Михайлович Лобацевич – старший преподаватель кафедры общей физики физического факультета.

Authors:

Leonid I. Burov, PhD (physics and mathematics), docent; associate professor at the department of general physics, faculty of physics.

burov@bsu.by

Pavel M. Labatsevich, senior lecturer at the department of general physics, faculty of physics.

pavel.lobatsevich@mail.ru

MODELLING THERMAL EFFECTS ON POLARISATION SWITCHING
IN SURFACE-EMITTING SEMICONDUCTOR LASERSL. I. BUROV^a, P. M. LABATSEVICH^a^aBelarusian State University, 4 Niezaliezhnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

Corresponding author: L. I. Burov (burov@bsu.by)

Abstract. A phenomenological model has been developed that describes the induced anisotropy of the vertical-cavity surface-emitting laser (VCSEL) gain for the single-mode mode in the form of a second-order polynomial with respect to the degrees of density of the injection current, where the decomposition coefficients are implicit functions of temperature. The model is based on the analysis of data from theoretical and experimental studies of the dynamics of thermal processes in VCSEL. From the general view of the dependencies, it follows that in single-mode operation, a VCSEL cannot have more than two polarisation switching points, and of different types. The performance of the model is demonstrated on the basis of a qualitative analysis of previously published series of experimental data on temperature dependencies of the position of polarisation switching points. For short-wave emitters, such dependencies are monotonic and can be easily described by the relative shift of the curves that determine the anisotropy of the gain for orthogonally polarised modes. For long-wavelength VCSELs, the data for which have been published in the literature, the situation turns out to be much more complicated: not only the relative location of the curves changes, but also their «curvature», which is mainly associated with the quadratic term. At the same time, it turned out to be possible to explain the almost constant position of one of the points of polarisation switching.

Keywords: polarisation switching; VCSEL; anisotropy; temperature dependence of polarisation switching points.

Introduction

In the works [1–4] it was consistently demonstrated that all the basic regularities of polarisation switching (PS) in vertical-cavity surface-emitting lasers (VCSELs) can be described within the framework of the approach when the formation of radiation in the laser cavity is considered as a sequential amplification of partially polarised radiation, taking into account the anisotropy of gain and (or) losses [5]. With this approach, the PS acquires the character of a fully deterministic transition from a single linear polarisation to an orthogonal polarisation through a chain of partially polarised states with a sequential change in the injection current near the value for which the induced anisotropy of gain and (or) losses turns to zero. This mechanism is fundamentally different from the interpretation of PS within the framework of the polarisation mode method, when PS is considered as the result of bistable competition of two independent linearly polarisation modes [6; 7], but provides a relatively simple and physically sufficiently transparent interpretation of the phenomena accompanying PS [1–4].

Perhaps the most significant limitation of the applicability of the results of [1–4] was the phenomenological approximation of the linear dependence of the anisotropy of gain and (or) losses for a separate polarisation component [1; 3] on the density of the injection current, although the results of calculations [1; 5] show that the PS is observed in areas where the relative anisotropy becomes noticeably less than 10^{-3} , i. e. the linear approximation in the vicinity of the point of PS is quite correct at least from the point the vision of mathematics. However, this does not mean that the linear dependence is the only possible one in the global sense, i. e. for the entire range of changes in the density of the injection current.

In particular, the linear dependence should result in the presence of no more than one PS point for the single-mode mode, while in reality two points can be observed, and with different types of PSs [8; 9]. At the same time, according to the authors [10], for some emitters, the gain anisotropy is close to linear only in the region of exceeding the threshold by 50 %, but its relative value can be so small ($\sim 3 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-5}$) that both polarisation modes have a noticeable output power.

Thus, the linear approximation is quite reasonable in the field of PS points, but as part of the further development of our approach, the question arises about a more general dependence of the anisotropy of gain and (or) losses on the density of injection current, which is based on the analysis of physical processes occurring in the region of PS points. The results of this analysis of numerous studies of polarisation dependencies in VCSELs suggest [11; 12] that anisotropy of gain and (or) losses can be a consequence of three main groups of phenomena:

- technological, related to the processes of growing multilayer semiconductor structures, which lead to the occurrence of stresses and, as a result, the appearance of induced anisotropy [13; 14];
- electro-optical (and other related processes) determined by the action of sufficiently strong electric fields generated by displacement voltage and pump currents, and the inhomogeneity of the distribution of injection current into the cross-section of the laser beam being formed [15; 16];

- thermal, which can also be divided into two groups: stationary, determined by the global (average) temperature of the laser diode, which is tried to be kept constant in the temperature control mode, and which acts as a parameter of the emitter, and dynamic, associated with the conversion of part of the dynamic pumping energy into thermal energy [17; 18], since the dependence of the output power on the current in most cases is obtained by a monotonous change of the latter within the specified limits for times 10^{-3} – 10^{-6} s.

It should be noted that the authors of this publication have not been able to find any data in the literature that would directly link the range of these phenomena with the anisotropy of the properties of semiconductor emitters. Therefore, we will use the already proven method [19] of phenomenological modelling, substantiating the option of choosing the dependence of the anisotropy of gain and (or) losses on the density of the injection current based on the analysis of the above sources of induced anisotropy in VCSELs. And then we use the resulting dependency to analyse the available experimental data.

Phenomenological temperature dependence of induced gain anisotropy

It is not necessary to analyse the technological sources of anisotropy of the active medium, they are very diverse [20; 21], we will only note that due to the high Q-factor of the resonator VCSELs, even relatively weak anisotropy of gain and (or) losses leads to the fact that even in the presence of axial symmetry of the laser system itself, the output is, as a rule, linearly polarised radiation. At the same time, it should be emphasised that this «basic» level of anisotropy may depend on temperature [20; 21], but under temperature control conditions the temperature of the emitter is kept constant and this part of the anisotropy can be considered as constant for a given temperature and independent of the density of the injection current.

Electro-optical effects are a consequence of stresses in the active medium and are described by microscopic models [22], the results are usually numerical, but the general conclusion is that the induced anisotropy is relatively small, the value of which can be estimated, for example, by the difference in the spectra of the gain coefficients for orthogonal polarisation modes [22]. Therefore, the influence of stresses is usually taken into account phenomenologically, as is done, for example, in the framework of the most popular SFM (spin – flip model) approach [6] by introducing coefficients describing dichroism and birefringence. From this point of view, the introduction of a linear function for induced anisotropy in [1] is quite in line with existing approaches, but even within the framework of the «advanced» SFM model [23], the possibility of introducing nonlinear components of dichroism and birefringence is considered. As we shall see, this problem loses some relevance after considering the issues related to thermal processes.

In general, thermal processes are extremely relevant in describing the functioning of semiconductor laser emitters [20; 21]. In particular, a strong increase in the injection current leads to a strong heating of the laser diode and, as a result, a drop in the lasing efficiency up to a complete failure of the lasing (thermal rollover [24]). However, it is the thermal mechanism associated with the different magnitude of the «red» shift of the gain spectra and lasing modes that was originally proposed [17; 25] to explain polarisation switches. Although this mechanism has not been able to explain all the features of PSs, the interest in studying the influence of thermal processes on the output radiation characteristics of VCSELs continues unabated.

However, the analysis of the results obtained in this area should be treated with some caution for two main reasons. Simulations of the simultaneous effect of temperature on the electronic properties of the VCSEL and heat transfer processes with significantly different dynamic characteristics lead to very complex models, so certain (sometimes significant) simplifications are used in practice, which can relate to both the processes of heat transfer and its effect on the electronic properties of the emitters. In other words, if the main attention is paid to the adequacy of the temperature distribution inside the semiconductor emitter, the description of the process of laser radiation formation is simplified, and vice versa. The only thing that unites the vast majority of works is the use of various variants of the SFM model [18; 26–28], but this is exactly what creates certain inconveniences, since this work uses a different approach to the mechanism of polarised radiation formation and some of the specific conclusions simply cannot be used directly. Therefore, in order to further substantiate the suitability of our phenomenological model of induced anisotropy, we will mainly use the results and conclusions of the three basic works.

The first two contain the results of detailed experimental studies of the effect of temperature on polarisation switches in short-wave [8] and long-wave [9] VCSELs, which have not been appropriately interpreted by the authors (given as a fact) and will be used in the future to analyse the suitability of the proposed model. And the third work [29] includes not only the results of modelling thermal effects (again on the basis of the SFM model), but also a comparison of the obtained results with the results of other authors in terms of their generality, so that the conclusions of the authors [29] are, in a certain sense, universal. Let's focus on the most important ones for our study.

1. There are two main sources of heat:
 - linear in terms of injection current density, associated both with non-optical transitions in the active medium and with contact currents (such as the Peltier effect) in a multilayer system;
 - quadratic in terms of injection current density associated with the Joule – Lenz effect.
2. As the temperature changes, the PS points shift in the same way as the threshold current, but this is not necessarily in the same way, since the PS points may disappear from the specified range altogether.
3. In the transverse single-mode lasing mode, no more than two PS points can be observed.
4. At a relatively small excess of the lasing threshold (depending on the type of emitter), the linear component of the contribution predominates, but with an increase in the injection current, the influence of the Joule – Lenz effect (quadratic term) increases.

Let's take a closer look at the effect of the Joule – Lenz effect. Apparently, the authors [30] were among the first to pay attention to the influence of this effect when studying the energy and spectral characteristics of a short-wave quantum-sized emitter in the low temperature region. However, this effect is very inertial and should manifest itself relatively weakly in dynamics, while the practice of obtaining the dependence of polarisation characteristics on the value of the injection current is usually associated with measurements with a sequential linear change in the magnitude of the current. It should be noted that when analysing the published experimental data, it is difficult to find references to the rate of change in the value of the injection current, but the results of numerical simulation [29] show that the approximation of quasi-stationary excitation is well performed up to the rates of rise of the injection current of the order of 1.0–1.5 mA/μs. Obviously, it is precisely the dynamic nature of obtaining polarisation dependencies that is associated with the conclusion of the work on heating modelling that the main contribution is made by linear processes, and the contribution of quadratic processes becomes noticeable only at high injection currents [24; 29].

Though, when using real stationary injection processes, the PS time, according to the authors [31], ranged from a few to more than a thousand seconds from the moment the current was switched on (the current rise time was 15 ms [31]). Such an effect can be attributed to the actual manifestation of warming up due to the Joule – Lenz effect.

On the basis of the above, a second-order polynomial can be chosen as the initial dependence of the induced anisotropy on the density of the injection current, but the coefficients of such a polynomial should be considered as a function of the temperature of the emitter. It should be recalled that thermal effects have always played a significant role in the formation of polarisation effects in VCSELs. For example, thermal effects were associated with the appearance of a second PS point [32] for the same transverse lasing mode. Therefore, the study of the conditions of manifestation of two PS points for the single-mode mode can be correlated with the influence of thermal processes of different nature on the polarisation properties of the output radiation of VCSELs.

However, speaking about the temperature dependence of the polynomial decomposition coefficients of induced anisotropy, it is necessary to agree on what kind of temperature we are talking about. It's necessary to point, theoretical calculations [18; 24; 28; 29] show a significant inhomogeneity in the temperature distribution inside the emitter, and attempts to relate the effective temperature of the PS to the temperature dependence of the threshold current are not very consistent, as will be demonstrated below, with the available experimental data. Moreover, indirect measurements of the temperature of the active layer based on shifts in the electroluminescence spectra [33] indicate an increase in the inhomogeneity of the temperature distribution with an increase in the output power of generation. Therefore, within the framework of the phenomenological model, a certain effective value can act as a temperature, which can be taken as the temperature of the substrate, especially since it is this value that is controlled during temperature control.

Thus, the main task of this work can be formulated as follows: within the framework of the previously developed approach [1–4], the system of equations formulated in [1; 3] will be used to describe the polarisation properties of the output radiation of VCSELs, and to simplify the calculations, the entire orientation anisotropy can be transferred [2] to the gain of a separate polarisation component, which can be presented in a general form [1]:

$$G(\psi) = g_0(N - N_{tr}) \left(1 + k_x \cos^2 \psi + k_y \sin^2 \psi \right), \quad (1)$$

where the first term of the expression defines the isotropic gain, and k_x and k_y define the anisotropic corrections to the gain, with the x and y axes lying in the plane of the wavefront and may correspond to the polarisation directions of the TE and TM modes, although, as we shall see, this is by no means a prerequisite. In accordance with the assumptions made above, let us

$$k_{x(y)} = k_{0x(0,y)} + jk_{1x(1,y)} + j^2 k_{2x(2,y)}. \quad (2)$$

Now the main problem comes down to the determination of k_{mn} coefficients, or at least their relations, which is more characteristic of phenomenological models. To simplify the further analysis, we convert the expression (1) to the form

$$G(\psi) = g_0(N - N_{tr})(1 + K_1 + K_2 \cos 2\psi), \quad (3)$$

where $K_1 = \frac{1}{2}[k_{0x} + k_{0y} + j(k_{1x} + k_{1y}) + j^2(k_{2x} + k_{2y})]$ and $K_2 = \frac{1}{2}[k_{0x} - k_{0y} + j(k_{1x} - k_{1y}) + j^2(k_{2x} - k_{2y})]$.

Here, the first term K_1 describes the isotropic contribution of the induced amplification, and K_2 describes its anisotropy. It should be noted right away that for real emitters there is a close to linear dependence of the output radiation power on the injection current density in a fairly wide range of change in the injection current density j , although for long-wave VCSELs it can be assumed that this range will be somewhat smaller (compare the results [8] and [9]), which is associated with a stronger influence of thermal effects in long-wave semiconductor emitters [21]. However, a sufficiently wide range of linearity of the output characteristics of VCSELs makes it possible to formulate the following assumption:

$$|k_{0x} + k_{0y}| \gg |k_{1x} + k_{1y}| \gg |k_{2x} + k_{2y}|,$$

which means the above-mentioned consequence of modelling thermal processes of increasing the effect of the Joule – Lenz effect only in the region of large injection currents [29]. Moreover, according to the analysis of experimental data for emitters generating at a wavelength of 850 nm [34], the main contribution to the heating of emitters when the injection current is passed is made by linear processes in a wide range of exceeding threshold values and a wide range of temperatures. Therefore, if we take as a basis the estimates and the results of the simulation of the work [1], then the following ratio in relative units can be taken as an initial estimate:

$$\frac{k_{1x} + k_{1y}}{k_{0x} + k_{0y}} \sim 10^{-1}, \quad \frac{k_{2x} + k_{2y}}{k_{0x} + k_{0y}} \sim 10^{-2} - 10^{-3},$$

which, in principle, allows us to omit the term K_1 in expression (3) if we are only interested in the nature and features of the PS.

Qualitative analysis of the temperature dependence of the polarisation switching point position

Now let's get back to the basic problem of this work – polarisation switching. According to the definitions adopted in [1; 3], the PS point is determined by the value of the density of the injection current, for which the degree of polarisation of the output radiation is zero. In a steady-state approximation, this must correspond to the zero anisotropy of the gain, i. e. the condition

$$K_2 = \frac{1}{2}[k_{0x} - k_{0y} + j(k_{1x} - k_{1y}) + j^2(k_{2x} - k_{2y})] = 0, \quad (4)$$

which is a quadratic equation, the solution of which is

$$j_{p1(2)} = \frac{-(k_{1x} - k_{1y}) \pm \sqrt{(k_{1x} - k_{1y})^2 - 4(k_{2x} - k_{2y})(k_{0x} - k_{0y})}}{2(k_{2x} - k_{2y})}. \quad (5)$$

Based on the conditions for the possibility of the existence of two points PS, we must have two real positive roots (a necessary condition), which imposes several additional conditions on the ratio of coefficients in expression (5):

1) the signs of the differences $k_{2x} - k_{2y}$ and $k_{1x} - k_{1y}$ must be opposite, otherwise at least one of the roots will be negative;

2) the positivity of both roots of the equation requires the fulfillment of the conditions $(k_{1x} - k_{1y})^2 > 4(k_{2x} - k_{2y})(k_{0x} - k_{0y})$ and $4(k_{2x} - k_{2y})(k_{0x} - k_{0y}) > 0$, which means that the signs $k_{0x} - k_{0y}$ and $k_{2x} - k_{2y}$ must be the same, with the first term always initially considered positive $k_{0x} - k_{0y} > 0$. Otherwise, you can simply override the direction of the corresponding axes (mentioned above) and the initial value for the ψ angle.

In other words, for two points of PS to exist simultaneously, the curves describing the dependencies $k_x(j)$ and $k_y(j)$ on the density of the injection current must intersect twice, as shown, for example, in fig. 1, *a*. However, this is only a necessary condition, since the obtained values of the roots (5) must still fall within the range of operating values, which is limited at the bottom by the threshold value of the current density, and at the top by the value corresponding to the thermal rollover, and this range depends significantly on the temperature [29].

There is one more important observation that needs to be made, which is important for further analysis. In the case of VCSELs, there are two types of PS, frequency reduction (type 1) and frequency upscaling (type 2) [11; 12], assuming that polarisation modes have different frequencies. In SFM models, these types of transitions are associated with different birefringence values [6; 7]. However, in the single-frequency approximation used in this paper, this classification cannot be used. At the same time, PS is a switch from one linear polarisation to an orthogonal polarisation. Within the framework of the approach under consideration, the PS points are determined by the intersection of the $k_x(j)$ and $k_y(j)$ curves, and since these are second-order curves, the type of switching point can be related to the nature of the change in the orientation of the amplitude vector of the generated radiation. In particular, if the initial orientation (after the generation threshold has been passed) is associated with the axis x , then the switch $x \rightarrow y$ can be called the first type of switch, and the reverse switch can be called the second type. Such definitions correlate well with those used in the modelling of thermal processes (see, for example, [29]), which also use a single-frequency approximation.

It's worth to introduce a few more additional restrictions on the appearance of the $k_x(j)$ and $k_y(j)$ curves, which will be convenient for subsequent analysis. Let us consider the values k_{0x} and k_{0y} to be positive, since it concerns the formal definition of the origin. Further, let's assume that k_{1m} and k_{2m} have different signs, which can be attributed to the large range of linearity of the output characteristics. Moreover, for the same reasons, k_{2m} should be considered negative, which is more consistent with the processes of thermal breakdown of generation. It is easy to see that the assumptions made are not fundamental, but they greatly facilitate the qualitative interpretation of the experimental data published in the literature.

Let's start with the results published by the authors [8] on the shift of PS points during temperature increase for laser emitters based on $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ heterostructure emitting at a wavelength of 850 nm. The main result of this work is related to the fact that when the temperature of the emitter rises (from 273 to 323 K), the first point of the PS (according to the accepted convention, this is the transition of type 1) «slides» into the region of lower values of the injection current, and the second (transition of type 2), on the contrary, goes to the region of higher values, and the magnitude of the effect depends on the aperture of the emitter. Such an effect can be easily explained by assuming, for example, a decrease in the $k_{0x} - k_{0y}$ difference with an increase in temperature (compare curves 2 and 3 in fig. 1, *a*), which leads to some relative «vertical» shift of the k_y curve with respect to k_x , although a somewhat more complex variant is actually realised, since a change in only the value of k_{0y} will inevitably lead to a small «horizontal» shift of the k_y curve, since the maximum of the k_y curve corresponds to the value of $j_{\max} = \frac{k_{1y}}{2k_{0y}}$. In other words, there is a rather complex variant of the k_{mn} parameter change with a change in temperature, but the presence of a dominant «vertical» shift makes it possible to qualitatively explain the observed effects [8].

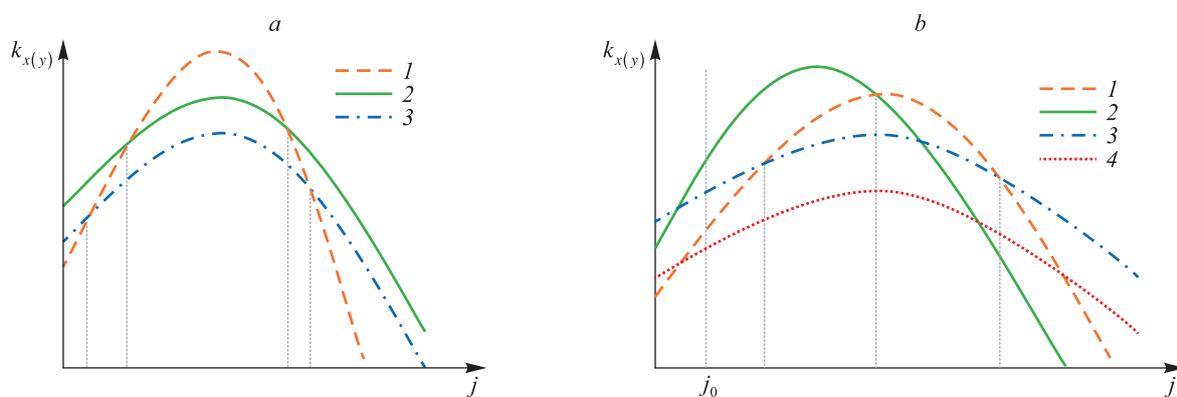


Fig. 1. The relative position of the $k_x(j)$ and $k_y(j)$ curves with increasing temperature to explain the results of [27] (a) and [30] (b). Remember, that $k_y = k_y(T)$ and $T_2 < T_3 < T_4$, where the temperature index corresponds to the number of the curve

At the same time, in order to explain the results for the same type of emitter (quantum-dimensional QW GaAs/AlGaAs VCSEL) [32], it is no longer enough to consider the dominant «vertical» shift. According to the data [32], if only the first point of PS is observed at a temperature of 10 °C (fig. 1, *b*, curve 2), then when the temperature rises to 15 °C (fig. 1, *b*, curve 3), the first point shifts to the area of lower current values, but a second one appears with a slightly higher value of injection current. Finally, when the temperature rises to

55 °C (fig. 1, *b*, curve 4), the first point disappears from the operating range altogether, while the second point shifts to an even larger range. Such results can be easily explained on the basis of the phenomenological model under consideration, if we assume not only a relative «vertical» shift of the k_y curve with respect to k_x , but also a significant «horizontal» shift (see fig. 1, *b*). It should be noted that for curves 2 and 4 (see fig. 1, *b*), the second points of intersection (these are switches of the same type 1) are outside the operating range, as illustrated by the introduction of the threshold current value in fig. 1, *b*.

These examples are not proof of the adequacy of the proposed model, but rather show its potential in terms of interpreting the observed experimental results. Moreover, the data used for the analysis are in a certain sense fragmentary: the work [32] is devoted to the substantiation of the thermal mechanism of PS and the data on the temperature dependence of PS points are rather illustrative, and in the paper [8] the main emphasis is placed on the study of the multimode mode depending on the value of the transverse aperture VCSEL, in which the PS process does not have a complete form (the values of the degree of polarisation do not reach the limit values), i. e. there are both polarisation modes, but with different intensity ratios.

At the same time, the analysis shows that the availability of a sufficient amount of experimental data in principle makes it possible to calculate the approximate behaviour of k_{mn} parameters under temperature change. However, there are some doubts as to whether the behaviour of the PS points can be reduced to a relative shift of the k_x and k_y curves. To analyse this situation, let's turn to the analysis of experimental data presented in [9; 34] for long-wave VCSELs. The point is that the position of one PS point practically does not depend on the temperature of the emitter, while the second one behaves very specifically (fig. 2, *a*) – first, with an increase in temperature, the PS current value drops, then the PS point disappears altogether, and then it appears at significantly higher currents and gradually decreases to the values for the first PS. This behaviour of the second point indicates the possibility of the existence of some discontinuity region, which may arise due to the small difference between the values of k_{2x} and k_{2y} (fig. 2, *b*).

Indeed, if we assume that within a certain range of temperatures the ratio is fulfilled

$$4(k_{2x} - k_{2y})(k_{0x} - k_{0y}) \ll (k_{1x} - k_{1y})^2$$

for $j_{p1(2)}$ values, approximate relations can be obtained

$$j_{p1} \approx -\frac{(k_{0x} - k_{0y})}{(k_{1x} - k_{1y})}, \quad j_{p2} \approx \frac{(k_{1x} - k_{1y})}{(k_{2x} - k_{2y})} - \frac{(k_{0x} - k_{0y})}{(k_{1x} - k_{1y})}. \quad (6)$$

If we further assume that the parameters $k_{0x} - k_{0y}$ and $k_{1x} - k_{1y}$ change with temperature in approximately the same way, then the value of j_{p1} remains approximately constant in this interval. If we now assume that for the same temperature range the difference $k_{2x} - k_{2y}$ changes sign (i. e. passes through zero), then a range of values j_{p2} is formed that goes far beyond the range of permissible values, which is illustrated by the dependencies given in fig. 2, *b*.

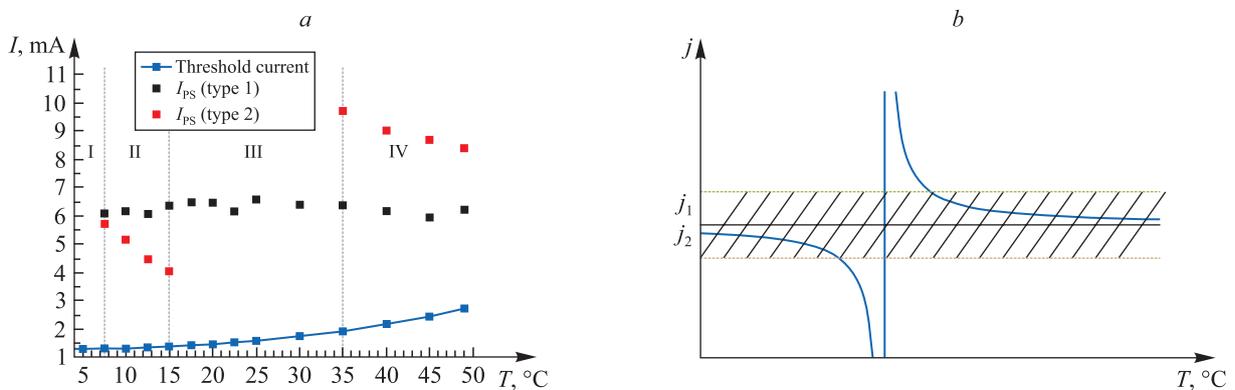


Fig. 2. Temperature dependence of PS points of different types according to the results of experimental studies by the authors [9; 34] (*a*); qualitative behaviour of the roots j_{p1} and j_{p2} in the region of the formal extinction of j_{p2} (*b*). The range of valid values for PS points is shaded

However, the situation is not as simple as it seems: according to the earlier analysis, for the simultaneous existence of two positive roots of equation (4), certain ratios of the k_{mn} coefficients must be met, i. e. a change in the sign of the difference $k_{2x} - k_{2y}$ must be accompanied by a change in the signs $k_{0x} - k_{0y}$ and $k_{1x} - k_{1y}$, although here a certain shift in the corresponding temperature values is possible (and most likely inevitable). Indeed, if we assume that all three differences turn to zero at the same temperature, then it turns out that the

curves $k_x(j)$ and $k_y(j)$ for a given temperature coincide and the emitter does not exhibit anisotropy at all (a very interesting situation in itself, which may require a separate analysis). However, in this case it is impossible to preserve the position of the first point of the PS, since this is possible only when the maxima of the curves $k_x(j)$ and $k_y(j)$ are shifted, which excludes the simultaneous zeroing of $k_{2x} - k_{2y}$ and $k_{1x} - k_{1y}$. Therefore, most likely, we have a relatively narrow range of temperatures in which the signs of the differences change, which can lead to a very original picture of the distribution of the areas of existence of the solutions of equation (4), but in this situation, when it comes to the fundamental behaviour of roots, this may be the topic of a separate independent study. At the same time, the presence of discontinuities can take the PS points far beyond the range of operating values of injection currents, which is consistent with the data [9; 34] (see fig. 2, *a*) on the existence of a temperature region where only one value of PS is manifested, which corresponds to one positive root of equation (4).

The above reasoning shows that in the latter case, we can rely on the qualitative (possible) behaviour of the $k_x(j)$ and $k_y(j)$ curves to interpret the data. Indeed, let us turn to fig. 2, *a*. There are no PS points at all in area I, which means that the curves $k_x(j)$ and $k_y(j)$ do not intersect at all. Since this analysis is qualitative, for the sake of simplicity, we will assume that the position of the $k_x(j)$ curve does not change with changes in temperature. In this case, on the border of areas I and II in fig. 2, *a*, the position of the two points of the PS must coincide, which means that the curves $k_x(j)$ and $k_y(j)$ touch each other at the same point (fig. 3, *a*, curves 1 and 2), and on the basis of the above considerations, it should be assumed that the curve $k_y(j)$ has a greater curvature. As the temperature increases, the maximum of the $k_y(j)$ curve shifts to the region of lower currents, and the curve itself decreases the curvature due to the increase in the parameter k_{2y} (fig. 3, *a*, curve 3). In this case, the initial touch point is retained as the position of the PS point of the type 2, but the PS point of the type 1 appears when the injection current value is lower. As the $k_y(j)$ curve is sequentially deformed, the PS point of the type 1 rapidly shifts to the region below the lasing threshold. In the case where k_{2y} is close to the value of k_{2x} , the position of this point tends to infinity, the sign of which is determined by the difference sign. Therefore, in the region $k_{2x} - k_{2y} \sim 0$ we get practically «parallel» parabolas, the shift of which is determined by the difference $k_{0x} - k_{0y} < 0$, and the position of the maximum of the curve $k_y(j)$ is shifted to the region of smaller currents, provided that in the same region $k_{1x} - k_{1y} \sim 0$ (fig. 3, *a*, curve 4).

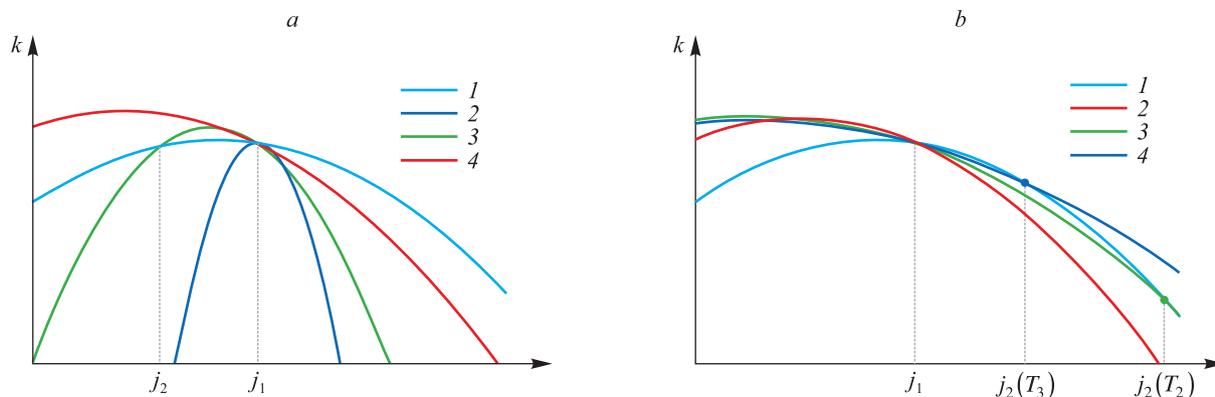


Fig. 3. Relative position of the k_x (1) and k_y (2–4) curves with increasing temperature for the region $k_{2x} - k_{2y} < 0$ (a) and $k_{2x} - k_{2y} > 0$ (b). Curve 4 corresponds to the condition $k_{2x} - k_{2y} \approx 0$, and $k_y = k_y(T)$ and $T_2 < T_3$, with the temperature index corresponding to the curve number

Now let's look at what happens after the change of sign from $k_{2x} - k_{2y}$ (fig. 3, *b*). Now the $k_y(j)$ curve has a lower curvature, and the PS point of the type 1 is shifted to the area of higher pump current values than for the PS point of the type 2 (see fig. 3, *b*, curve 4). Characteristically, a decrease in the value of k_{2y} leads to a shift of this point to the region of larger values of currents.

Thus, the behaviour of the PS point of the type 1 finds a perfectly acceptable explanation through the behaviour of the curves $k_x(j)$ and $k_y(j)$, and the whole question is whether the stability of the PS point of the type 2 can be explained from the same point of view, since if we analyse solution (6), then the change of signs of the differences $k_{0x} - k_{0y}$, and $k_{1x} - k_{1y}$ must occur, if not at the same temperature, at least within a narrow temperature range. However, experimental studies [9; 34] have not revealed any peculiarities in the behaviour of the stable

point of PS, which may be the result of two main reasons. First of all, the temperature range is large enough for two consecutive measurements, which makes it possible to «skip» special points, since the authors [9; 34] were not looking for anything like this. And secondly, and this can be considered a more significant reason, PSs occur in areas of significant polarisation instability, and statistical phenomena can play an important role, which can simply level out the features of the polarisation rearrangement process. This explanation is also supported by the statistical spread of PS currents within about 10 % (such data are not given in [9; 34], so the assessment was carried out visually based on experimental data).

These examples show that the proposed model is quite workable, although it is quite clear that the procedure for determining k_{mn} coefficients as a function of temperature may be quite complex and require a large amount of experimental data. However, the relatively small value of k_{mn} allows us to hope that an approximate qualitative description can also be quite successful.

Another interesting fact to note about the case presented in fig. 3, *b*, is the convergence of the PS points with the increase in temperature. This can be interpreted as an increase in the influence of the quadratic term in relation (2), which can lead to a corresponding change in the sign of the rate of change of the relative anisotropy with an increase in the injection current. This, in turn, can lead to what the authors [35] call «negative polarisation hysteresis», although in this case this is nothing more than an assumption that requires further verification.

Conclusions

Our investigations show that the phenomenological dependence of the induced anisotropy of the gain and (or) losses in the form of a second-order polynomial on the degrees of density of the injection current, where the polynomial coefficients are functions of temperature, proposed on the basis of the analysis of the available theoretical and experimental data, turned out to be quite successful not only from the point of view of the physical nature of the process of polarisation switching in VCSELs, but also from the point of view of the qualitative explanation of the experimental data available in the literature on the temperature dependencies of the position of PS points for various types of emitters. Practically the entire model is based on the sequential change of the $k_y(j)$ curve relative to the $k_x(j)$ curve with increasing temperature. It is in this sense that it is clear that the assumptions made about the behaviour of polynomial coefficients with temperature change are aimed only at describing the entire series of experimental results. At the same time, it should be noted that the assumptions made do not have internal contradictions.

Of course, it would be important to conduct a direct simulation of the influence of thermal processes on the polarisation dependencies of output characteristics based on our model of polarisation components, but such modelling lacks one essential component – understanding the complex of physical processes that determine the mechanisms of anisotropic response formation of a semiconductor structure. The reverse procedure seems to be more realistic, i. e. an approximate calculation of polynomial expansion coefficients based on the analysis of a set of experimental data. However, it should be borne in mind that a single-mode approximation is used in this work, and if there are several modes, which is the case, for example, for wide-aperture VCSELs [36], then the question immediately arises regarding their independence and spectral separation due to the complex spectral-polarisation composition of the generated radiation [37]. Such a formulation of the question is quite legitimate, as evidenced, for example, by the results of work [36], where at least six PS points are observed for the multimode mode, but all these PS have the character of the concept of an incomplete cycle introduced above, despite the stationary nature of the emitter excitation.

However, the main conclusion of the work is not even related to the proposed qualitative model, but to the clarity of the physical interpretation of the observed effects based on the approach developed by the authors based on the method of polarisation components. It should be noted that the SFM model, which is very popular for VCSEL, was developed for quantum-dimensional semiconductor structures [6] in the steady-state excitation approximation, while for the method used in the work, the main limitation is the presence of rapid phase relaxation. Therefore, it is quite reasonable to expect that this technique will be suitable for studying polarisation effects in emitters based on short-period superlattices [38].

References

1. Burov LI, Gorbatsevich AS, Lobatsevich PM. The induced amplification dichroism in surface-emitting semiconductor lasers. *Vestnik BGU. Seriya 1, Fizika. Matematika. Informatika*. 2016;3:63–70. Russian.
2. Burov LI, Gorbatsevich AS, Lobatsevich PM. The effect of the orientational anisotropy of VCSEL parameters on the possibility to implement polarization switching. *Journal of the Belarusian State University. Physics*. 2018;1:51–57. Russian.
3. Jadan M, Addasi JS, Burov LI, Gorbatsevich AS, Lobatsevich PM. Polarization switching mechanism in surface-emitting semiconductor lasers. *Optik*. 2018;158:118–126. DOI: 10.1016/j.ijleo.2017.11.147.
4. Jadan M, Addasi J, Flaifel MH, Burov LI, Gorbatsevich AS, Lobatsevich PM. The effect of VCSEL intrinsic dynamics on polarization bistability. *Results in Physics*. 2019;14:102379. DOI: 10.1016/j.rinp.2019.102379.
5. Jadan M, Burov LI, Gorbatsevich AS, Sokolov ES. Polarization switching in single-mode injection semiconductor laser. *Journal of Applied Spectroscopy*. 2009;76(5):678–684. DOI: 10.1007/s10812-009-9252-5.

6. San Miguel M, Feng Q, Moloney JV. Light-polarization dynamics in surface-emitting semiconductor lasers. *Physical Review A*. 1995;52(2):1728–1739. DOI: 10.1103/PhysRevA.52.1728.
7. Danckaert J, Nagler B, Albert J, Panajotov K, Veretennicoff I, Erneux T. Minimal rate equations describing polarization switching in vertical-cavity surface-emitting lasers. *Optics Communications*. 2002;201(1–3):129–137. DOI: 10.1016/S0030-4018(01)01668-6.
8. Wang Q, Guan B, Liu K, Liu X, Jiang X, Ma Y, et al. Temperature dependent polarization switch of 850 nm VCSELs with different apertures. *Optics and Laser Technology*. 2014;63:19–23. DOI: 10.1016/j.optlastec.2014.03.001.
9. Quirce A, Valle A, Pesquera L, Thienpont H, Panajotov K. Measurement of temperature-dependent polarization parameters in long wavelength VCSELs. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*. 2015;21(6):1800207. DOI: 10.1109/JSTQE.2015.2410260.
10. Valle A, Shore KA, Pesquera L. Polarization selection in birefringent vertical-cavity surface emitting lasers. *Journal of Light-wave Technology*. 1996;14(9):2062–2068. DOI: 10.1109/50.536974.
11. Yu SF. *Analysis and design of vertical-cavity surface-emitting lasers*. New Jersey: Wiley; 2003. 464 p.
12. Michalzik R. VCSEL fundamentals. In: Michalzik R, editor. *VCSELs. Fundamentals, technology and applications of vertical-cavity surface-emitting lasers*. Berlin: Springer; 2013. p. 19–75 (Springer series in optical sciences; volume 166). DOI: 10.1007/978-3-642-24986-0_2.
13. Travagnin M. Linear anisotropies and polarization properties of vertical-cavity surface-emitting semiconductor lasers. *Physical Review A*. 1997;56(5):4094–4105. DOI: 10.1103/PhysRevA.56.4094.
14. van Doom AKJ, van Exter MP, Woerdman JP. Strain-induced birefringence in vertical-cavity semiconductor lasers. *IEEE Journal of Quantum Electronics*. 1998;34(4):700–706. DOI: 10.1109/3.663454.
15. van Exter MP, van Doom AKJ, Woerdman JP. Electro-optic effect and birefringence in semiconductor vertical-cavity lasers. *Physical Review A*. 1997;56(1):845–853. DOI: 10.1103/PhysRevA.56.845.
16. Hendriks RFM, van Exter MP, Woerdman JP, van Geelen A, Weegels L, Gulden KH, et al. Electro-optic birefringence in semiconductor vertical-cavity lasers. *Applied Physics Letters*. 1997;71(18):2599–2601. DOI: 10.1063/1.119340.
17. Ning CZ, Moloney JV. Thermal effects on the threshold of vertical-cavity surface-emitting lasers: first- and second-order phase transitions. *Optics Letters*. 1995;20(10):1151–1153. DOI: 10.1364/OL.20.001151.
18. Liu Y, Ng W-C, Choquette KD, Hess K. Numerical investigation of self-heating effects of oxide-confined vertical-cavity surface-emitting lasers. *IEEE Journal of Quantum Electronics*. 2005;41(1):15–25. DOI: 10.1109/JQE.2004.839239.
19. Willemsen MB, Khalid MUF, van Exter MP, Woerdman JP. Polarization switching of a vertical-cavity semiconductor laser as a Kramers hopping problem. *Physical Review Letters*. 1999;82(24):4815. DOI: 10.1103/PhysRevLett.82.4815.
20. Coldren LA, Corzine SW. *Diode lasers and photonic integrated circuits*. New York: Wiley; 1995. 624 p.
21. Yamada M. *Theory of semiconductor lasers*. Tokyo: Springer; 2014. 241 p. DOI: 10.1007/978-4-431-54889-8.
22. Burak D, Moloney JV, Binder R. Microscopic theory of polarization properties of optically anisotropic vertical-cavity surface-emitting lasers. *Physical Review A*. 2000;61(5):053809. DOI: 10.1103/PhysRevA.61.053809.
23. Van der Sande G, Peeters M, Veretennicoff I, Danckaert J, Verschaffelt G, Balle S. Effects of stress, temperature, and spin flips on polarization switching in vertical-cavity surface-emitting lasers. *IEEE Journal of Quantum Electronics*. 2006;43(9):896–906. DOI: 10.1109/JQE.2006.879816.
24. Baveja PP, Kögel B, Westbergh P, Gustavsson JS, Haglund A, Maywar DN, et al. Assessment of VCSEL thermal rollover mechanisms from measurements and empirical modeling. *Optics Express*. 2011;19(16):15490–15505. DOI: 10.1364/OE.19.015490.
25. Zhang J-P. The dynamic properties and stability analysis for vertical-cavity surface-emitting lasers. *IEEE Journal of Quantum Electronics*. 1995;31(12):2127–2132. DOI: 10.1109/3.477737.
26. Balle S, Tolkachova E, San Miguel M, Tredicce JR, Martin-Regalado J, Gahl A. Mechanisms of polarization switching in single-transverse-mode vertical-cavity surface-emitting lasers: thermal shift and nonlinear semiconductor dynamics. *Optics Letters*. 1999;24(16):1121–1123. DOI: 10.1364/OL.24.001121.
27. Sondermann M, Weinkath M, Ackemann T, Mulet J, Balle S. Two-frequency emission and polarization dynamics at lasing threshold in vertical-cavity surface-emitting lasers. *Physical Review A*. 2003;68(3):033822. DOI: 10.1103/PhysRevA.68.033822.
28. Chen C, Leisher PO, Allerman AA, Geib KM, Choquette KD. Temperature analysis of threshold current in infrared vertical-cavity surface-emitting lasers. *IEEE Journal of Quantum Electronics*. 2006;42(10):1078–1083. DOI: 10.1109/JQE.2006.881828.
29. Masoller C, Torre MS. Modeling thermal effects and polarization competition in vertical-cavity surface-emitting lasers. *Optics Express*. 2008;16(26):21282–21296. DOI: 10.1364/OE.16.021282.
30. Goobar E, Mahon C, Peters FH, Peters MG, Coldren LA. Low-temperature operation of vertical-cavity surface-emitting lasers. *IEEE Photonics Technology Letters*. 1995;7(1):7–9. DOI: 10.1109/68.363393.
31. Kuo W-C, Wu Y-H, Li Y-C, Yen T-C. Criticalities and phase transition in the polarization switching of vertical-cavity surface-emitting lasers. *IEEE Photonics Technology Letters*. 2012;24(24):2262–2264. DOI: 10.1109/LPT.2012.2226572.
32. Ryvkin B, Panajotov K, Georgievski A, Danckaert J, Peters M, Verschaffelt G, et al. Effect of photon-energy-dependent loss and gain mechanisms on polarization switching in vertical-cavity surface-emitting lasers. *Journal of the Optical Society of America B*. 1999;16(11):2106–2113. DOI: 10.1364/JOSAB.16.002106.
33. Dabbicco M, Spagnolo V, Scamarcio G. 2-D temperature mapping of vertical-cavity surface-emitting lasers determined by microprobe electroluminescence. *IEEE Photonics Technology Letters*. 2002;14(3):266–268. DOI: 10.1109/68.986781.
34. Quirce A, Valle A, Pesquera L, Panajotov K, Thienpont H. Effect of temperature on polarization switching in long-wavelength VCSELs. *SPIE Conference Proceedings*. 2015;9381:93810X. DOI: 10.1117/12.2079742.
35. Torre MS, Masoller C. Dynamical hysteresis and thermal effects in vertical-cavity surface-emitting lasers. *IEEE Journal of Quantum Electronics*. 2010;46(12):1788–1794. DOI: 10.1109/JQE.2010.2046139.
36. Burov LI, Gorbatsevich AS, Sokolov ES. Spectral-polarization radiation composition of surface-emitting semiconductor lasers in polarization instability region. In: *Poluprovodnikovyye lazery i sistemy na ikh osnove. 10-i Belorussko-rossiiskii seminar; 26–29 maya 2015 g.; Minsk, Belarus'* [Semiconductor lasers and systems. 10th Belarusian-Russian workshop; 2015 May 26–29; Minsk, Belarus]. Minsk: Kovcheg; 2015. p. 173–175. Russian.
37. Bittner S, Sciamanna M. Complex nonlinear dynamics of polarization and transverse modes in a broad-area VCSEL. *APL Photonics*. 2022;7:126108. DOI: 10.1063/5.0104852.
38. Apanasevich AV, Petrenko AA, Bougrov VE. Polarization instabilities in vertical-cavity surface-emitting lasers. *Reviews on Advanced Materials and Technologies*. 2022;4(1):9–13. DOI: 10.17586/2687-0568-2022-4-1-9-13.

УДК 539.23, 539.216.1, 61:577.3, 577.32, 615.45

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СКОРОСТИ ДИССОЦИАЦИИ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ КОМПЛЕКСОВ ВКЛЮЧЕНИЯ С МОНОМЕРНЫМИ И ПОЛИМЕРНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ ЦИКЛОДЕКСТРИНА

**И. В. КОБЛОВ¹⁾, И. Е. КРАВЧЕНКО¹⁾,
Т. Е. ЗОРИНА¹⁾, В. КАСКЕХ²⁾, В. П. ЗОРИН^{1), 2)}**

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

²⁾Международный государственный экологический институт им. А. Д. Сахарова БГУ,
ул. Долгобродская, 23/1, 220070, г. Минск, Беларусь

Аннотация. С использованием флуоресцентных методов проведено систематическое исследование эффективности образования и скорости диссоциации комплексов включения тетрапиррольного фотосенсибилизатора мета-тетра(гидроксифенил)хлорина (МТГФХ) с мономерным метил-β-циклодекстрином (М-β-ЦД) и полимер-

Образец цитирования:

Коблов ИВ, Кравченко ИЕ, Зорина ТЕ, Каскех В, Зорин ВП. Сравнительный анализ скорости диссоциации тетрапиррольных соединений из комплексов включения с мономерными и полимерными производными циклодекстрина. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2024; 2:30–37.

EDN: NKTYBH

For citation:

Kablov IV, Kravchenko IE, Zorina TE, Kaskeh V, Zorin VP. Comparative analysis of the dissociation rate of tetrapyrrole compounds from inclusion complexes with monomeric and polymeric cyclodextrin derivatives. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2024;2:30–37. Russian.

EDN: NKTYBH

Авторы:

Иван Владимирович Коблов – аспирант кафедры биофизики физического факультета. Научный руководитель – В. П. Зорин.

Ирина Евгеньевна Кравченко – старший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории биофизики и биотехнологии кафедры биофизики физического факультета.

Татьяна Евгеньевна Зорина – кандидат биологических наук, доцент; заведующий научно-исследовательской лабораторией биофизики и биотехнологии кафедры биофизики физического факультета.

Вахаб Каскех – аспирант кафедры общей и медицинской физики факультета мониторинга окружающей среды. Научный руководитель – В. П. Зорин.

Владимир Петрович Зорин – кандидат биологических наук, доцент; ведущий научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории биофизики и биотехнологии кафедры биофизики физического факультета¹⁾, доцент кафедры общей и медицинской физики факультета мониторинга окружающей среды²⁾.

Authors:

Ivan V. Kablov, postgraduate student at the department of biophysics, faculty of physics.

iv.kablov@gmail.com

Irina E. Kravchenko, senior researcher at the laboratory of biophysics and biotechnology, department of biophysics, faculty of physics.

krav-irina@mail.ru

Tatiana E. Zorina, PhD (biology), docent; head of the laboratory of biophysics and biotechnology, department of biophysics, faculty of physics.

zorinate@mail.ru

Vahab Kaskeh, postgraduate student at the department of general and medical physics, faculty of environmental monitoring.

v.kaskeh@gmail.com

Vladimir P. Zorin, PhD (biology), docent; leading researcher at the laboratory of biophysics and biotechnology, department of biophysics, faculty of physics^a, and associate professor at the department of general and medical physics, faculty of environmental monitoring^b.

vpzorin@mail.ru

ными производными циклодекстрина – полимером β -циклодекстрина (β -ЦДПР) и полимером карбоксиметил- β -циклодекстрина (КМ- β -ЦДПР). Показано, что ряд параметров спектров возбуждения и испускания флуоресценции можно использовать для контроля процессов связывания молекул фотосенсибилизатора с исследованными наноструктурами. На основании анализа изотерм связывания сделан вывод о влиянии особенностей структуры полимеров на их взаимодействие с мТГФХ. Установлено, что константы связывания мТГФХ с β -ЦДПР и КМ- β -ЦДПР значительно выше константы связывания мТГФХ с М- β -ЦД. Исследование процессов диссоциации мТГФХ из состава комплексов включения при разведении растворов, а также при перераспределении молекул фотосенсибилизатора на липидные везикулы показало, что скорость диссоциации мТГФХ из комплексов включения с β -ЦДПР и КМ- β -ЦДПР существенно меньше его скорости диссоциации из комплексов включения с М- β -ЦД. Введение фотосенсибилизаторов в составе комплексов включения с полимерными циклодекстринами может обеспечить большую степень контроля распределения лекарственных препаратов, а также возможность прогнозирования фармакокинетического поведения пигмента.

Ключевые слова: темпорфин; фотосенсибилизатор; комплексы включения; циклодекстрины; полимеры; липидные везикулы.

Благодарность. Работа выполнена в рамках государственных программ научных исследований «Биотехнологии-2» (задание 1.29.2) и «Конвергенция-2025» (задание 3.03.7.2).

COMPARATIVE ANALYSIS OF THE DISSOCIATION RATE OF TETRAPYRROLE COMPOUNDS FROM INCLUSION COMPLEXES WITH MONOMERIC AND POLYMERIC CYCLODEXTRIN DERIVATIVES

I. V. KABLOV^a, I. E. KRAVCHENKO^a,
T. E. ZORINA^a, V. KASKEH^b, V. P. ZORIN^{a, b}

^aBelarusian State University, 4 Niezaliezhnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

^bInternational Sakharov Environmental Institute, Belarusian State University,
23/1 Dawgabrodskaja Street, Minsk 220070, Belarus

Corresponding author: I. V. Kablov (iv.kablov@gmail.com)

Abstract. A systematic study of the formation efficiency and dissociation rate of inclusion complexes of the tetrapyrrole photosensitizer *meta*-tetra(hydroxyphenyl)chlorine (mTHPC) with monomeric methyl- β -cyclodextrin (M- β -CD) and polymeric derivatives of cyclodextrin – β -cyclodextrin polymer (β -CDPS) and carboxymethyl- β -cyclodextrin polymer (CM- β -CDPS) was carried out using fluorescence methods. It is shown that a number of parameters of fluorescence excitation and emission spectra can be used to control the binding processes of photosensitizer molecules to the studied nanostructures. On the basis of the analysis of binding isotherms, the conclusion about the influence of the structure features of polymers on their interaction with mTHPC was made. The binding constants of mTHPC to β -CDPS and CM- β -CDPS were shown to be significantly higher compared the binding constant of mTHPC to M- β -CD. The study of dissociation processes of mTHPC from inclusion complexes during dilution of solutions, as well as during redistribution of photosensitizer molecules on lipid vesicles showed that the dissociation rate of mTHPC from inclusion complexes with β -CDPS and CM- β -CDPS is significantly lower than the dissociation rate of its from inclusion complexes with M- β -CD. The introduction of photosensitisers as part of inclusion complexes with polymeric cyclodextrins may provide a greater degree of control over the distribution of the drugs, as well as the ability to predict pharmacokinetic behaviour of pigment.

Keywords: temoporfin; photosensitizer; inclusion complexes; cyclodextrins; polymers; lipid vesicles.

Acknowledgements. This work was carried out within the framework of the state programmes of scientific research «Biotechnologies-2» (assignment 1.29.2) and «Convergence-2025» (assignment 3.03.7.2).

Введение

Циклические полисахариды циклодекстрины (ЦД) широко применяются для решения разнообразных медицинских и биотехнологических задач. Благодаря способности образовывать комплексы включения с различными молекулами, обусловленной пространственной структурой в виде усеченного конуса с липофильной внутренней полостью и гидрофильной периферической поверхностью, ЦД используются при разработке и совершенствовании лекарственных форм для химиотерапии различных заболеваний, в том числе фотодинамической терапии (ФДТ) [1; 2].

Производные β -ЦД (рис. 1, б) демонстрируют высокое сродство к арилзамещенным порфиринам (АП), которые применяются в методе ФДТ в качестве фотосенсибилизирующих агентов. Механизмы взаимодействия АП с ЦД являлись предметом многочисленных научных исследований [3–5]. Согласно экспериментальным данным время существования комплексов АП с ЦД невелико [6], поэтому в средах, содержащих биологические молекулы, АП могут легко перераспределяться из комплексов включения на данные структуры [7]. В силу этого использование производных β -ЦД для введения фотосенсибилизаторов (ФС) на основе АП влияет на процессы их биораспределения.

Увеличить время существования комплексов АП с ЦД можно посредством применения полимерных производных ЦД, в которых молекула ФС способна образовывать комплексы одновременно с двумя циклодекстриновыми звеньями [8]. В данном случае разрыв одного контакта не приводит к освобождению молекулы ФС, при этом существует большая вероятность образования новых связей с другими звеньями полимерной цепи. Предполагается, что подобные особенности взаимодействия могут значительно влиять на физико-химические характеристики комплексов включения АП с полимерами ЦД [9].

Целью настоящей работы являлись сравнительное исследование процессов взаимодействия мономерного β -ЦД и двух полимерных производных β -ЦД с порфириновым ФС и оценка скоростей диссоциации молекул ФС из состава комплексов включения с производными β -ЦД.

Материалы и методы исследования

Реагенты. В работе использовали ФС *meta*-тетра(гидроксифенил)хлорин (мТГФХ) под торговым наименованием «Темопорфин» (*Biolitec Research*, Германия). Его растворяли в 99,6 % этаноле до получения стоковой концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Готовый раствор мТГФХ хранили в защищенном от света месте при температуре 4 °С. Структурная формула исследуемого ФС представлена на рис. 1, а.

Кроме того, в работе использовали метил- β -циклодекстрин (М- β -ЦД) производства компании *AraChem* (Нидерланды), а также растворимые полимерные производные ЦД производства фирмы *CycloLab* (Венгрия) – полимер β -циклодекстрина (β -ЦДПР) и полимер карбоксиметил- β -циклодекстрина (КМ- β -ЦДПР). Согласно документации полимерные производные ЦД получены путем случайного сшивания мономеров ЦД (β -ЦД и карбоксиметил- β -циклодекстрина (КМ- β -ЦД)) с эпихлоргидрином. Молекулы β -ЦДПР и КМ- β -ЦДПР содержали в среднем 100–110 мономерных циклодекстриновых звеньев.

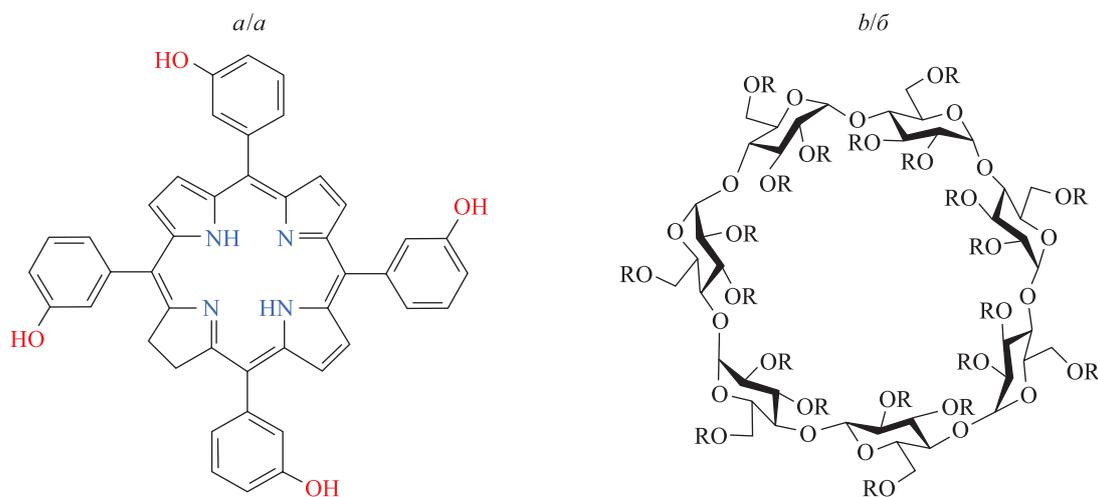


Рис. 1. Молекулярная структура мТГФХ (а), β -ЦД и его производных (б)
(для β -ЦД R = H, для М- β -ЦД R = H или R = CH₃, для КМ- β -ЦД R = H или R = COOH)

Fig. 1. Molecular structures of *meta*-tetra(hydroxyphenyl)chlorine (mTHPC) (a),
 β -cyclodextrin (β -CD) and its derivatives (b)
(for β -CD R = H, for methyl- β -cyclodextrin (M- β -CD) R = H or R = CH₃,
for carboxymethyl- β -cyclodextrin R = H or R = COOH)

Водные растворы готовили на основе фосфатно-солевого буфера (ФСБ) (8 г NaCl, 0,2 г KCl, 1,44 г Na₂HPO₄ и 0,24 г KH₂PO₄ на 1 л раствора; pH 7,4). При работе исходный раствор ФСБ разбавляли дистиллированной водой в соотношении 1 : 4.

Приготовление липидных везикул. Униламеллярные липидные везикулы готовили из синтетического дипальмитоилфосфатидилхолина (ДПФХ) производства компании *Sigma-Aldrich* (США) на ручном экструдере *Avanti Mini-Extruder* (*Avanti Polar Lipids*, США) по методу Бенгема, используя поликарбонатные

мембранные фильтры Nuclepore® (*Whatman*, Великобритания) с порами размером 100 нм. Высушенную липидную пленку гидратировали ФСБ при постоянном перемешивании. Качество суспензии липосом контролировали методом динамического светорассеяния.

Абсорбционные и флуоресцентные измерения. Спектральные характеристики ФС регистрировали на спектрофотометре PV-1251C (*SOLAR*, Беларусь) и спектрофлуориметре CM-2203 (*SOLAR*), оборудованных термостатируемой ячейкой. Концентрацию мТГФХ определяли по величине оптической плотности на длине волны $\lambda = 417$ нм, коэффициент молярной экстинкции мТГФХ в растворе этанола составлял $1,5 \cdot 10^5$ (моль/л)⁻¹ · см⁻¹. Оптическая плотность всех образцов на длинах волн возбуждения и регистрации флуоресценции не превышала 0,02.

Исследование динамики перераспределения ФС между биологическими структурами. Для измерения количества ФС, связанного с производными β -ЦД в присутствии липидных везикул, использовали описанный ранее метод [10], основанный на особенностях спектрально-флуоресцентных характеристик мТГФХ при образовании комплексов с различными биологическими структурами.

Результаты и их обсуждение

Анализ спектрально-флуоресцентных характеристик мТГФХ. Следует отметить, что мТГФХ имеет характерный для хлоринов спектр поглощения: в видимой области спектра наблюдаются интенсивная полоса Сорс с максимумом при 417 нм и четыре Q-полосы, из которых наиболее интенсивной является длинноволновая полоса с максимумом при 651 нм. Как и многие АП, молекулы мТГФХ в водных растворах агрегируют, что приводит к характерным изменениям их абсорбционных и флуоресцентных свойств [11–13]. В присутствии биологических структур происходит мономеризация мТГФХ [14]. При этом спектрально-флуоресцентные характеристики ФС восстанавливаются. Согласно работам [10; 15] абсорбционные свойства мТГФХ в суспензии липосом и в составе комплексов включения с β -ЦД близки к характеристикам ФС в органических растворителях. Показано, что спектры возбуждения флуоресценции мТГФХ в составе различных биологических молекул могут отличаться (рис. 2), что, вероятно, обусловлено особенностями влияния микроокружения на электронную структуру молекул пигмента. Эти особенности можно использовать для определения природы центров связывания, а также для анализа процессов миграции молекул пигмента между различными структурами. Согласно нашим данным наиболее информативным является параметр ψ , определяемый как отношение интенсивностей флуоресценции мТГФХ при возбуждении на длинах волн $\lambda_1 = 400$ нм и $\lambda_2 = 430$ нм (I_{400}/I_{430}). Значение $\psi = 1,15$ соответствует флуоресценции мТГФХ, связанного с М- β -ЦД. Величина параметра ψ , равная 0,65 (0,66), характерна для флуоресценции мТГФХ в комплексах включения с КМ- β -ЦДПР (β -ЦДПР). Для флуоресценции молекул мТГФХ, включенных в состав липидных везикул, величина параметра ψ составляет 0,95.

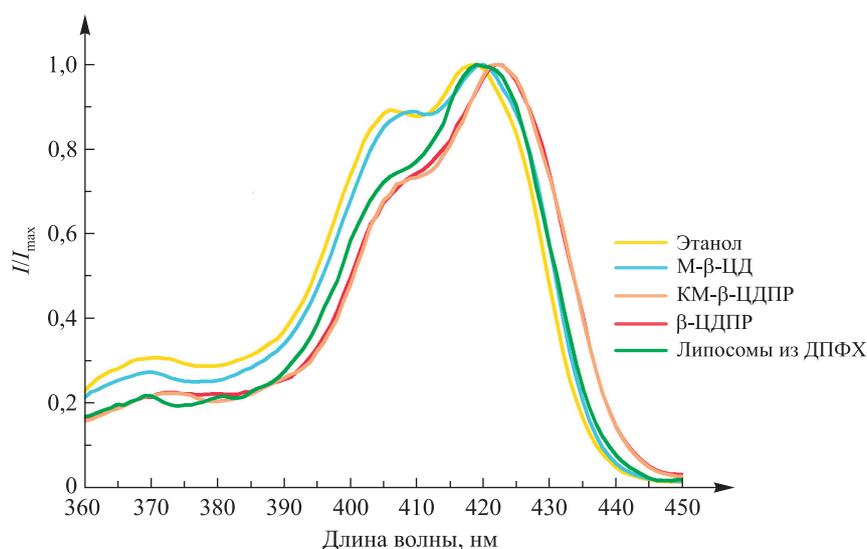


Рис. 2. Нормированные спектры флуоресценции мТГФХ (0,1 мкмоль/л) в этаноле и в водных растворах М- β -ЦД (10 мкмоль/л), КМ- β -ЦДПР (10 мкмоль/л), β -ЦДПР (10 мкмоль/л), липосом из ДПФХ (0,1 ммоль/л)

Fig. 2. Normalised fluorescence spectra of mTHPC (0.1 $\mu\text{mol/L}$) in ethanol and in aqueous solutions of M- β -CD (10 $\mu\text{mol/L}$), carboxymethyl- β -cyclodextrin polymer (CM- β -CDPS) (10 $\mu\text{mol/L}$), β -cyclodextrin polymer (β -CDPS) (10 $\mu\text{mol/L}$), liposomes from dipalmitoylphosphatidylcholine (0.1 mmol/L)

Определение констант связывания. Проведенные ранее исследования показали, что оценивать величину константы связывания ($K_{св}$) мТГФХ с производными β -ЦД можно на основании анализа изотерм связывания ФС в растворах с различной концентрацией β -ЦД [3; 16]. Так, при изучении взаимодействия мТГФХ с М- β -ЦД была получена константа связывания, равная $7,1 \cdot 10^5$ (моль/л) $^{-1}$; для триметил- β -циклодекстрина константа связывания с мТГФХ существенно выше – $1,1 \cdot 10^7$ (моль/л) $^{-1}$. Подобный алгоритм определения констант связывания может быть использован и в случае с полимерными β -ЦД.

На рис. 3 представлены зависимости относительного квантового выхода флуоресценции мТГФХ в водном растворе при варьировании концентрации производных β -ЦД (М- β -ЦД, КМ- β -ЦДПР и β -ЦДПР).

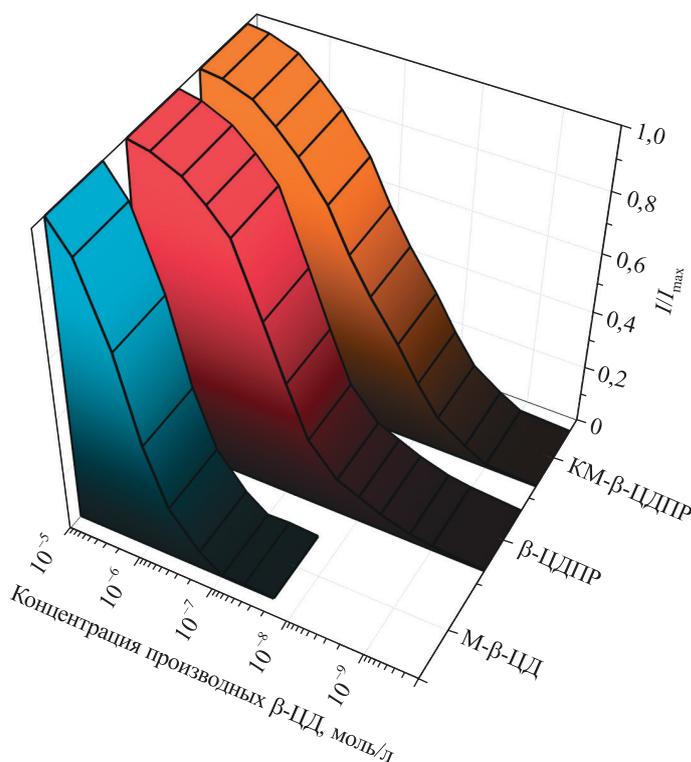


Рис. 3. Нормированные зависимости относительного квантового выхода флуоресценции мТГФХ (0,1 мкмоль/л) в водном растворе при варьировании концентрации производных β -ЦД

Fig. 3. Normalised dependences of the relative fluorescence quantum output of mTHPC (0.1 $\mu\text{mol/L}$) in aqueous solution when varying the concentration of β -CD derivatives

Для М- β -ЦД наблюдается S-образная кривая с резким наклоном. Рост величины относительного квантового выхода флуоресценции на 90 % происходит в интервале изменения концентрации β -ЦД не более чем на порядок. В случае взаимодействия с КМ- β -ЦДПР и β -ЦДПР наблюдаются также S-образные изотермы, которые смещены в область меньших молярных концентраций. При этом увеличение относительного квантового выхода флуоресценции на 90 % происходит при изменении концентрации β -ЦД более чем на два порядка. На основании анализа кривых титрования были оценены значения кажущихся констант связывания мТГФХ с производными β -ЦД (см. таблицу). Согласно полученным данным аффинность мТГФХ к КМ- β -ЦДПР и β -ЦДПР существенно выше, чем к М- β -ЦД. Более объективным является сравнение показателей связывания молекул ФС с учетом различий концентрации мономерных циклодекстриновых звеньев. Перерасчет изотерм связывания с учетом степени полимеризации показывает, что относительное сродство мТГФХ к мономерному β -ЦД значительно выше, чем к его полимерным производным.

Отличия формы изотерм связывания, вероятно, обусловлены влиянием особенностей структуры полимеров на процессы формирования комплексов включения. Присутствие циклодекстриновых звеньев в составе линейной полимерной молекулы может влиять на вероятность образования комплексов со стехиометрией 1 : 2. В случае с КМ- β -ЦДПР этот эффект может быть выражен более значительно вследствие влияния заряженных групп COO^- на конформационную подвижность полимерной цепи.

Значения кажущихся констант связывания мТГФХ
с производными β -ЦД, (моль/л)⁻¹Values of apparent binding constants of mTHPC
with β -CD derivatives, (mol/L)⁻¹

Производные β -ЦД	$K_{св}$	$K_{св}^*$
М- β -ЦД	$6,8 \cdot 10^5$	–
КМ- β -ЦДПР	$1,8 \cdot 10^7$	$1,6 \cdot 10^5$ – $1,8 \cdot 10^5$
β -ЦДПР	$6,1 \cdot 10^6$	$5,5 \cdot 10^4$ – $6,1 \cdot 10^4$

Примечание. $K_{св}^*$ – значения констант связывания, рассчитанные на одно мономерное циклодекстриновое звено в составе полимерных β -ЦД.

Кинетика высвобождения мТГФХ из комплексов включения. Следует отметить, что при использовании различных систем для введения лекарственных препаратов в организм важное значение имеют не только равновесные, но и кинетические характеристики комплексообразования, отражающие скорость, с которой молекулы лекарственного соединения образуют комплекс и выходят из него. Ранее для комплексов включения ФС с мономерными ЦД была проведена оценка констант скоростей ассоциации и диссоциации [7]. Показано, что константы скоростей диссоциации пигмента из комплексов включения велики, вследствие чего время нахождения молекул ФС в составе комплекса включения мало. Исходя из этого, вероятность нахождения мТГФХ в составе комплекса включения с ЦД в значительной степени определяется концентрацией ЦД.

В настоящей работе проведено сравнение скоростей диссоциации мТГФХ из комплексов включения с мономерным и полимерными β -ЦД. Оценить скорость выхода молекул мТГФХ из состава комплексов включения с производными β -ЦД можно на основании анализа изменений интенсивности флуоресценции мТГФХ при разведении растворов комплексов включения ФС с ЦД. Снижение концентрации ЦД в растворе смещает равновесие в процессе формирования комплексов включения в сторону их диссоциации с последующей агрегацией свободных молекул ФС. Действительно, при разведении растворов комплексов включения мТГФХ (5 мкмоль/л) с мономерным М- β -ЦД (20 мкмоль/л) в 100 раз относительный квантовый выход флуоресценции молекул ФС снижается на 50 % в течение 30 мин, а через 2 ч падает на 90 % от первоначального значения. При разведении растворов комплексов включения мТГФХ (5 мкмоль/л) с КМ- β -ЦДПР и β -ЦДПР (20 мкмоль/л) наблюдается очень медленное уменьшение интенсивности флуоресценции ФС. Изменение относительного квантового выхода флуоресценции мТГФХ в обоих образцах через 2 ч не превышает 18–22 %.

Более объективные данные при сравнении скоростей диссоциации можно получить на основании анализа скоростей перераспределения молекул ФС из состава комплексов включения на липидные везикулы. Действительно, при внесении в раствор комплексов включения мТГФХ с β -ЦД избытка липидных везикул скорость процесса перераспределения определяется в основном скоростью выхода ФС из состава комплексов включения с β -ЦД. Следить за процессом перераспределения можно посредством измерений величины параметра ψ , который характеризует отличия полосы Core в спектрах возбуждения флуоресценции мТГФХ, связанного с различными структурами.

На рис. 4 представлены кривые, иллюстрирующие скорости перераспределения мТГФХ из комплексов включения с исследуемыми производными β -ЦД (М- β -ЦД, КМ- β -ЦДПР и β -ЦДПР) на липидные везикулы.

Согласно полученным данным для мономерного β -ЦД наблюдается очень быстрое перераспределение молекул мТГФХ, что, очевидно, связано с их высокой скоростью диссоциации из комплексов включения. Для обоих полимерных производных β -ЦД процесс перераспределения осуществляется значительно медленнее. Для того чтобы молекулы пигмента вышли из комплексов включения с КМ- β -ЦДПР и связались с липидными везикулами, требуется около 30 мин. За это время из комплексов включения с β -ЦДПР перераспределяется всего 15 % молекул ФС. Разница в скоростях перераспределения мТГФХ из комплексов включения с полимерными производными β -ЦД, возможно, обусловлена отличиями количественных характеристик связывания мТГФХ с полимерами. Интересным представляется тот факт, что КМ- β -ЦДПР, несмотря на более высокую аффинность при равновесном связывании с мТГФХ, характеризуется более высокой скоростью диссоциации из комплексов включения по сравнению с β -ЦДПР.

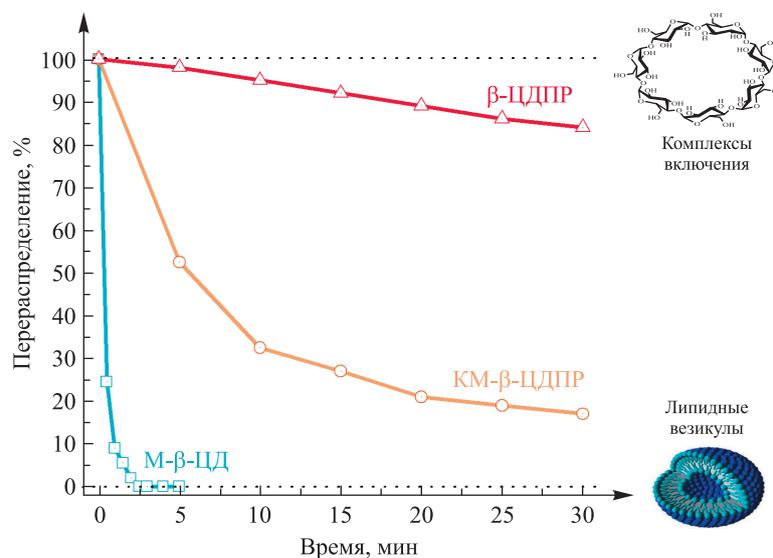


Рис. 4. Кинетика перераспределения мТГФХ (0,1 мкмоль/л) из комплексов включения с М-β-ЦД (0,1 мкмоль/л), КМ-β-ЦДПР (0,1 мкмоль/л), β-ЦДПР (0,1 мкмоль/л) на липидные везикулы (0,2 ммоль/л)

Fig. 4. Kinetics of redistribution of mTHPP (0.1 μmol/L) from inclusion complexes with M-β-CD (0.1 μmol/L), CM-β-CDPS (0.1 μmol/L), β-CDPS (0.1 μmol/L) to lipid vesicles (0.2 mmol/L)

Заключение

Согласно проведенным исследованиям мТГФХ эффективно взаимодействует как с мономерными, так и с полимерными производными β-ЦД. Характеристики процесса комплексообразования для исследованных β-ЦД существенно различаются. Относительное сродство мТГФХ к мономерному β-ЦД меньше, чем к его полимерным производным, однако сродство ФС к мономерным циклодекстриновым звеньям в составе полимерной молекулы больше. Значительно различаются скорости диссоциации молекул пигмента из состава комплексов включения с мономерными и полимерными β-ЦД. Полученные результаты позволяют предположить, что введение лекарственных препаратов в составе комплексов с полимерными ЦД может обеспечить большую степень контроля их распределения, а в случае ФДТ даст возможность прогнозировать фармакокинетическое поведение ФС при использовании специальных фармакологических форм.

Библиографические ссылки / References

1. Conceicao J, Adeoyo O, Cabral-Marques HM, Sousa Lobo JM. Cyclodextrins as drug carriers in pharmaceutical technology: the state of the art. *Current Pharmaceutical Design*. 2018;24(13):1405–1433. DOI: 10.2174/1381612824666171218125431.
2. Ben Mihoub A, Larue L, Moussaron A, Youssef Z, Colombeau L, Baros F, et al. Use of cyclodextrins in anticancer photodynamic therapy treatment. *Molecules*. 2018;23(8):1936. DOI: 10.3390/molecules23081936.
3. Yakavets I, Lassalle H-P, Yankovsky I, Ingrosso F, Monari A, Bezdetnaya L, et al. Evaluation of temoporfin affinity to β-cyclodextrins assuming self-aggregation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2018;367:13–21. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2018.07.046.
4. Guo Xiliang, An Wenting, Shuang Shaomin, Cheng Fangqin, Dong Chuan. Study on spectroscopic characterization of meso-tetrakis(4-hydroxyphenyl)porphyrin (THPP) in β-cyclodextrin and its derivatives. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2005;173(3):258–263. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2005.04.004.
5. Mavridis IM, Yannakopoulou K. Porphyrinoid – cyclodextrin assemblies in biomedical research: an update. *Journal of Medicinal Chemistry*. 2020;63(7):3391–3424. DOI: 10.1021/acs.jmedchem.9b01069.
6. Kano K, Nishiyabu R, Asada T, Kuroda Y. Static and dynamic behavior of 2 : 1 inclusion complexes of cyclodextrins and charged porphyrins in aqueous organic media. *Journal of the American Chemical Society*. 2002;124(33):9937–9944. DOI: 10.1021/ja020253n.
7. Yakavets IV, Yankovsky I, Khludayev II, Lassalle HP, Bezdetnaya LN, Zorin VP. Optical methods for the analysis of the temoporfin photosensitizer distribution between serum proteins and methyl-β-cyclodextrin nanocarriers in blood serum. *Journal of Applied Spectroscopy*. 2018;84(6):1030–1036. DOI: 10.1007/s10812-018-0582-z.
8. Bibby DC, Davies NM, Tucker IG. Mechanisms by which cyclodextrins modify drug release from polymeric drug delivery systems. *International Journal of Pharmaceutics*. 2000;197(1–2):1–11. DOI: 10.1016/S0378-5173(00)00335-5.
9. Matencio A, Hoti G, Monfared YK, Rezayat A, Pedrazzo AR, Caldera F, et al. Cyclodextrin monomers and polymers for drug activity enhancement. *Polymers*. 2021;13(11):1684. DOI: 10.3390/polym13111684.

10. Yakavets I, Yankovsky I, Bezdetnaya L, Zorin V. Soret band shape indicates mTHPC distribution between β -cyclodextrins and serum proteins. *Dyes and Pigments*. 2017;137:299–306. DOI: 10.1016/j.dyepig.2016.11.007.
11. Bonnett R, Charlesworth P, Djelal BD, Foley S, McGarvey DJ, Truscott TG. Photophysical properties of 5,10,15,20-tetrakis(*m*-hydroxyphenyl)porphyrin (m-THPP), 5,10,15,20-tetrakis(*m*-hydroxyphenyl)chlorin (m-THPC) and 5,10,15,20-tetrakis(*m*-hydroxyphenyl)bacteriochlorin (m-THPBC): a comparative study. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*. 1999;2:325–328. DOI: 10.1039/A805328F.
12. Redmond RW, Land EJ, Truscott TG. Aggregation effects on the photophysical properties of porphyrins in relation to mechanisms involved in photodynamic therapy. In: Kessel D, editor. *Methods in porphyrin photosensitization*. New York: Plenum Press; 1985. p. 293–302 (Advances in experimental medicine and biology; volume 193). DOI: 10.1007/978-1-4613-2165-1_28.
13. Triesscheijn M, Ruevekamp M, Out R, Van Berkel TJC, Schellens J, Baas P, et al. The pharmacokinetic behavior of the photosensitizer *meso*-tetra-hydroxyphenyl-chlorin in mice and men. *Cancer Chemotherapy and Pharmacology*. 2007;60(1):113–122. DOI: 10.1007/s00280-006-0356-9.
14. Ali S, Amin MU, Ali MY, Tariq I, Pinnapireddy SR, Duse L, et al. Wavelength dependent photo-cytotoxicity to ovarian carcinoma cells using temoporfin loaded tetraether liposomes as efficient drug delivery system. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. 2020;150:50–65. DOI: 10.1016/j.ejpb.2020.03.008.
15. Kirejev V, Gonçalves AR, Aggelidou C, Manet I, Mårtensson J, Yannakopoulou K, et al. Photophysics and *ex vivo* biodistribution of β -cyclodextrin-*meso*-tetra(*m*-hydroxyphenyl)porphyrin conjugate for biomedical applications. *Photochemical and Photobiological Sciences*. 2014;13(8):1185–1191. DOI: 10.1039/c4pp00088a.
16. Thordarson P. Determining association constants from titration experiments in supramolecular chemistry. *Chemical Society Reviews*. 2011;40(3):1305–1323. DOI: 10.1039/C0CS00062K.

Получена 06.02.2024 / исправлена 20.02.2024 / принята 20.02.2024.
Received 06.02.2024 / revised 20.02.2024 / accepted 20.02.2024.

АНАЛИЗ РАЗВИТИЯ ЭПИДЕМИИ COVID-19 В РАЗЛИЧНЫХ СТРАНАХ С ПОМОЩЬЮ ДРОБНО-ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ МОДЕЛИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ИНФЕКЦИИ

Т. А. ЕФИМОВА¹⁾, И. А. ТИМОЩЕНКО²⁾, М. А. ГЛЕЦЕВИЧ²⁾

¹⁾Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси,
пр. Независимости, 68, 220072, г. Минск, Беларусь

²⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Аннотация. Проведен анализ развития эпидемии COVID-19 в 100 странах мира с помощью модели распространения инфекции, основанной на применении дробных производных. Показано, что разработанная модель позволяет адекватно воспроизводить динамику числа смертей и новых случаев заражения во всех исследуемых государствах. Установлено, что по характеру развития эпидемии рассматриваемые страны можно разделить на три кластера, каждый из которых характеризуется своим социально-демографическим составом населения и уровнем экономического развития. Выявление таких кластеров в дальнейшем может направить на более оптимальный и быстрый поиск параметров модели, которая будет использована для воспроизведения и прогнозирования развития инфекций, схожих по схеме распространения с инфекцией COVID-19. Для описания второй и последующих волн эпидемии предложена модификация модели. Данная модификация включает в себя дополнительное уравнение, учитывающее наличие индивидуумов, зараженных вирусом, но не являющихся его распространителями. Показано, что с каждой последующей волной эпидемии порядок дробной производной, позволяющий достичь наилучшего соответствия модели статистическим данным, стремится к единице. Можно предположить, что этот факт является отражением роста числа новых штаммов вируса, циркулирующих среди населения.

Ключевые слова: COVID-19; производные дробных порядков; инкубационный период; кластеризация.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Ф22М-024).

Образец цитирования:

Ефимова ТА, Тимошенко ИА, Глецевич МА. Анализ развития эпидемии COVID-19 в различных странах с помощью дробно-дифференциальной модели распространения инфекции. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2024;2:38–49.
EDN: NMQTDW

For citation:

Efimova TA, Timoshchenko IA, Hliatsevich MA. Analysis of the development of COVID-19 epidemic in different countries using the fractional differential model of infection spread. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2024;2:38–49. Russian. EDN: NMQTDW

Авторы:

Татьяна Адамовна Ефимова – младший научный сотрудник центра «Нанопотоника».

Игорь Андреевич Тимошенко – старший преподаватель кафедры компьютерного моделирования физического факультета.

Марина Александровна Глецевич – кандидат физико-математических наук; доцент кафедры высшей математики и математической физики физического факультета.

Authors:

Taisia A. Efimova, junior researcher at the Centre «Nanophotonics».

efimovataya77@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0001-8334-5773>

Igor A. Timoshchenko, senior lecturer at the department of computer modelling, faculty of physics.

timoshchenkoia@bsu.by
<https://orcid.org/0000-0003-2830-9213>

Maryna A. Hliatsevich, PhD (physics and mathematics); associate professor at the department of higher mathematics and mathematical physics, faculty of physics.

gletsev@bsu.by
<https://orcid.org/0009-0000-9906-1628>

ANALYSIS OF THE DEVELOPMENT OF COVID-19 EPIDEMIC IN DIFFERENT COUNTRIES USING THE FRACTIONAL DIFFERENTIAL MODEL OF INFECTION SPREAD

T. A. EFIMOVA^a, I. A. TIMOSHCHENKO^b, M. A. HLIATSEVICH^b

^a*B. I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus,
68 Niezaliezhnasci Avenue, Minsk 220072, Belarus*

^b*Belarusian State University, 4 Niezaliezhnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus*

Corresponding author: M. A. Hliatsevich (gletsev@bsu.by)

Abstract. The evolution of the COVID-19 epidemic in 100 countries of the world was analysed using the infection spread model based on the use of fractional calculus. It was shown that the developed model allows one to adequately reproduce the dynamics of the number of deaths and the number of new cases of infection in all studied states. It has been established that, according to the main characteristics of the epidemic spread, the countries under consideration can be distributed into three clusters, each of which is characterised by its socio-demographic composition of the population and the level of economic development. Identification of such clusters in the future can lead to a more optimal and rapid search for model parameters that will be used to reproduction and predict the development of infections similar in distribution pattern to the COVID-19 infection. To describe the second and subsequent waves of the epidemic, a modification of the model has been proposed. This modification includes an additional equation that accounts the presence of individuals infected with the virus, but who are not contagious. It was shown that with each subsequent wave of the epidemic, the order of the fractional derivative, which makes it possible to achieve the best fit to statistical data, tends to unity. It can be hypothesised that this fact is a reflection of the increasing number of new strains of the virus circulating in the population.

Keywords: COVID-19; fractional derivatives; incubation period; clustering.

Acknowledgements. This work was carried out with the financial support of the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant No. F22M-024).

Введение

Несмотря на то что в мае 2023 г. Всемирная организация здравоохранения отменила статус пандемии COVID-19, объявленный в марте 2020 г., актуальность исследования распространения инфекций, передающихся воздушно-капельным путем, остается довольно высокой ввиду вероятной вспышки новых заболеваний. Анализ статистических данных, собранных на протяжении нескольких волн эпидемии, необходим для разработки наиболее эффективных стратегий предотвращения распространения вируса среди населения. Эффективность таких стратегий во многом зависит от количества факторов, которые учитываются при анализе протекания эпидемии и позволяют выявить специфику передачи вируса и борьбы с последствиями инфекции для регионов с определенным социально-демографическим составом населения и уровнем экономического развития.

В настоящее время существует ряд математических моделей, описывающих динамику распространения инфекций как переходы отдельных индивидуумов между компартментами восприимчивых к инфекции, инфицированных, выздоровевших и умерших. Впервые компартментарная модель такого типа была предложена У. О. Кермаком и А. Г. Маккендриком [1] в начале XX в. для описания эпидемии гриппа. С того времени разработаны различные ее модификации, учитывающие особенности конкретных инфекций (например, наличие продолжительного инкубационного периода), а также модели, которые для повышения достоверности результатов привлекают более сложный, чем системы обыкновенных дифференциальных уравнений, математический аппарат [2; 3]. К данным моделям можно отнести модели с использованием дробных производных. Ранее производные дробного порядка нашли применение в различных областях науки и техники, таких как изучение вязкоупругости, обработка сигналов и изображений, диффузия макромолекул, благодаря способности моделировать и описывать аномальную динамику реальных процессов с памятью и наследственными свойствами [4; 5]. Этими же свойствами характеризуются процессы распространения многих инфекций, в том числе COVID-19. Тем не менее в литературе имеется ограниченное число работ по моделированию развития инфекций с использованием дробной производной, хотя представленные в них результаты указывают на эффективность применения такого математического аппарата.

Ранее в статье [6] была предложена математическая модель распространения пандемии COVID-19, основанная на обыкновенных дифференциальных уравнениях с дробной производной по времени, в которой учитывались восприимчивость населения к инфекции, инкубационный период, число контактов

между здоровыми и больными людьми, число зараженных, выздоровевших и умерших в определенный период. Показано, что предложенная модель позволяет адекватно описать статистические данные по итальянскому региону Ломбардия. В настоящей статье с помощью этой модели исследуется развитие эпидемии для большого количества регионов в течение второй и последующей волн пандемии.

Целью данной работы является изучение возможности широкого применения моделей с дробной производной для описания распространения инфекции COVID-19 во всем мире, а также выявление связи между параметрами модели, характерными для определенного региона, и показателями, отражающими его социально-демографический состав населения и уровень экономического развития.

Теоретические основы

Для анализа распространения инфекции в различных странах мира была использована модель, представленная системой из пяти дифференциальных уравнений с дробной производной Герасимова – Капуто:

$$D_{0,t}^{\alpha} s(t) = -\beta_i s i - \beta_e s e - \mu s,$$

$$D_{0,t}^{\alpha} e(t) = \beta_i s i + \beta_e s e - \sigma e - \varphi_e e - \mu e,$$

$$D_{0,t}^{\alpha} i(t) = \sigma e - \varphi_d i - \varphi_r i - \mu i,$$

$$D_{0,t}^{\alpha} r(t) = \varphi_r i + \varphi_e e - \mu r,$$

$$D_{0,t}^{\alpha} d(t) = \varphi_d i,$$

где $s(t)$ – число здоровых людей, восприимчивых к инфекции; $e(t)$ – число заразившихся людей, у которых заболевание находится в инкубационном периоде; $i(t)$ – число заболевших людей с клиническими признаками болезни; $r(t)$ – число переболевших людей, более не восприимчивых к инфекции; $d(t)$ – число умерших людей; $n = s(t) + e(t) + i(t) + r(t)$ – общее количество живых людей. Функции $s(t)$, $e(t)$, $i(t)$, $r(t)$ и $d(t)$ нормированы на общую численность населения страны. Параметры, входящие в модель: α – порядок дробной производной; σ – величина, обратная инкубационному периоду болезни; φ_r – коэффициент выздоровления; φ_e – коэффициент бессимптомного выздоровления; φ_d – коэффициент смертности среди заболевших; β_e – коэффициент бессимптомной передачи заболевания; β_i – коэффициент симптомной передачи заболевания; μ – коэффициент смертности без вируса COVID-19. Численная реализация данной модели выполнена с помощью алгоритма Адамса – Башфорта – Моултона [7].

Результаты и их обсуждение

Первоначально был проведен сравнительный анализ применения разработанной модели и модели с производными целых порядков для воспроизведения динамики заболевания в течение первой волны для 10 стран, выбор которых определялся условием различного характера протекания инфекции. Установлено, что для всех случаев математическая модель с применением производной дробного порядка намного точнее описывает зависимости числа смертей и новых случаев заражения от времени, но оптимальный порядок дробной производной определяется исследуемой страной (например, для Канады и Великобритании наилучшее соответствие модели статистическим данным получено при порядке дробной производной 0,7, для Сербии – при порядке дробной производной 0,9). Также установлено, что разработанная модель распространения инфекции с дробными производными гораздо лучше позволяет аппроксимировать число смертей, чем число новых случаев заражения. Можно предположить, что этот факт обусловлен объективными причинами, а именно сложностями получения достоверных статистических данных о новых случаях заражения. С другой стороны, данные о смертности от COVID-19 являются гораздо более надежными. Таким образом, имеющиеся данные о числе новых случаев заражения могут привести к нереалистичной аппроксимации параметров, и наоборот, данные о числе смертей от COVID-19 обеспечивают большую достоверность калибровки параметров модели. Исходя из этих соображений, при определении параметров модели были введены требование минимизации численных отличий моделируемых и реальных показателей в подгруппе умерших и требование качественного согласия динамики развития инфекции для подгруппы зараженных.

На основании анализа статистики заболеваемости и результатов вычислительного эксперимента по предложенной в работе схеме можно сделать вывод о том, что чем острее развивается эпидемия, тем выше порядок дробной производной, необходимый для лучшего соответствия модели статистическим

данным. Например, в Сербии наблюдалась более резкая вспышка заболевания, чем в Канаде и Великобритании. Об этом свидетельствует более высокий порядок дробной производной, обеспечивающий наилучший результат аппроксимации распространения инфекции в Сербии. Тем не менее число смертей от COVID-19 там ниже. Для того чтобы определить, чем вызваны такие различия, были проведены аппроксимация данных и расчет коэффициентов для 100 стран по всему миру. Полученные результаты представлены в табл. 1. Поскольку разработанная модель для каждого случая распространения инфекции в отдельно взятой стране позволяет при сопутствующих параметрах адекватно воспроизводить динамику количества людей в различных подгруппах, можно сделать вывод о том, что данная модель устойчива к общим случаям, т. е. не требует обширных модификаций или увеличения числа параметров для достижения приемлемых результатов в каждом конкретном случае.

Таблица 1

Рассчитанные параметры модели для различных стран мира

Table 1

Calculated model parameters for different countries of the world

Страна	β_e	β_i	φ_r	φ_d	φ_e	α
Австрия	4,91	3,66	1,29	0,07	4,76	0,90
Андорра	5,43	5,26	2,43	0,59	4,76	0,70
Аргентина	4,88	4,59	2,26	0,06	4,77	0,80
Афганистан	4,85	3,50	2,23	0,10	4,76	0,80
Бангладеш	4,85	5,33	2,18	0,06	4,76	0,80
Барбадос	4,81	2,85	5,14	0,33	4,70	1,00
Беларусь	4,93	7,00	2,23	0,06	4,76	0,70
Бельгия	5,03	5,66	1,40	1,03	4,74	0,65
Бенин	4,88	0,51	2,23	0,06	4,76	1,00
Бермуды	4,93	4,48	2,23	0,26	4,76	0,80
Болгария	4,85	2,81	2,23	0,14	4,76	0,90
Босния и Герцеговина	4,93	4,29	2,23	0,10	4,76	0,90
Великобритания	5,00	4,54	1,55	2,00	4,76	0,70
Венгрия	4,93	3,63	3,44	0,22	4,76	1,00
Венесуэла	4,74	5,66	2,23	0,03	4,76	0,80
Габон	4,93	4,07	2,23	0,04	4,76	0,70
Гаити	4,85	3,07	2,23	0,06	4,76	0,90
Гана	4,81	4,33	2,23	0,03	4,76	0,90
Гватемала	4,88	3,85	2,23	0,25	4,76	0,70
Гвинея-Бисау	4,93	1,85	2,23	0,04	4,76	0,90
Германия	5,10	4,00	3,77	0,53	4,81	0,90
Гондурас	5,00	0,29	2,22	0,14	4,76	0,70
Грузия	4,77	6,14	2,23	0,02	4,77	0,90
Дания	4,90	5,50	2,00	0,22	4,76	0,90
Демократическая Республика Конго	4,81	2,63	2,23	0,14	4,76	1,00
Джибути	4,93	5,92	2,23	0,09	4,76	0,90
Египет	4,81	4,37	2,23	0,15	4,76	0,80
Израиль	5,00	4,48	2,50	0,09	4,81	1,00
Индия	4,93	0,51	2,23	0,09	4,76	0,90
Иран	4,93	2,14	2,23	0,26	4,76	1,00

Продолжение табл. 1
 Continuation of the table 1

Страна	β_e	β_i	φ_r	φ_d	φ_e	α
Ирландия	5,11	5,40	1,40	0,44	4,76	0,60
Испания	4,96	3,18	0,48	0,20	4,77	0,80
Италия	5,00	6,74	2,23	0,96	4,76	0,90
Казахстан	4,85	4,14	2,40	0,02	4,76	0,80
Камерун	4,88	2,74	2,23	0,06	4,76	0,90
Канада	4,88	7,00	2,00	0,74	4,76	0,70
Кения	4,74	5,07	2,23	0,14	4,76	1,00
Кипр	4,93	4,48	2,23	0,06	4,76	0,70
Колумбия	4,82	4,48	3,00	0,44	4,63	0,55
Коморы	4,81	5,63	2,23	0,03	4,76	0,90
Конго	4,81	4,44	4,37	0,14	4,74	1,00
Косово	4,81	4,48	2,23	0,06	4,76	1,00
Коста-Рика	4,88	5,77	3,44	0,03	4,81	1,00
Кот-д'Ивуар	4,93	0,10	7,00	0,07	4,76	0,80
Кыргызстан	4,81	4,48	2,23	0,07	4,76	0,90
Латвия	4,99	4,92	2,11	0,03	4,76	0,80
Лесото	4,85	3,55	2,23	0,05	4,76	1,00
Ливан	4,81	4,48	2,03	0,03	4,76	1,00
Литва	4,93	4,48	2,23	0,06	4,76	1,00
Люксембург	5,14	5,50	1,80	0,17	4,76	0,80
Мавритания	4,92	2,80	2,23	0,10	4,76	0,90
Мадагаскар	4,77	5,14	2,23	0,03	4,76	0,90
Малави	4,77	4,78	2,23	0,07	4,76	1,00
Мальдивы	5,03	3,77	2,23	0,04	4,76	0,60
Мальта	4,90	5,20	3,00	0,07	4,76	0,70
Мексика	4,92	3,85	2,23	0,47	4,76	0,60
Мозамбик	4,74	4,40	2,23	0,04	4,76	0,90
Молдова	4,93	5,70	2,23	0,22	4,76	0,70
Непал	4,85	4,05	2,23	0,01	4,76	1,00
Нидерланды	4,99	4,81	2,23	0,98	4,76	0,80
Никарагуа	4,81	4,29	2,23	0,06	4,76	1,00
Норвегия	4,88	4,48	2,26	0,09	4,76	1,00
Объединенные Арабские Эмираты	5,00	4,48	1,88	0,05	4,76	0,60
Остров Мэн	5,03	3,88	2,23	0,40	4,76	0,90
Пакистан	4,93	1,55	2,23	0,06	4,76	0,80
Панама	4,99	4,40	2,12	0,25	4,76	0,60
Парагвай	4,77	4,48	2,35	0,03	4,76	1,00
Польша	4,88	1,92	2,51	0,15	4,76	0,90
Португалия	4,93	6,63	2,23	0,23	4,76	0,80
Россия	4,99	5,00	2,23	0,11	4,76	0,60
Румыния	4,93	4,66	2,23	0,12	4,76	1,00

Окончание табл. 1
Ending of the table 1

Страна	β_e	β_i	φ_r	φ_d	φ_e	α
Сан-Марино	5,57	3,40	1,26	0,92	4,76	0,40
Сан-Томе и Принсипи	5,22	4,48	2,23	0,06	4,76	0,80
Саудовская Аравия	5,03	4,48	2,23	0,06	4,76	0,50
Сенегал	4,81	3,03	2,23	0,04	4,76	1,00
Сербия	4,93	3,33	2,23	0,08	4,76	0,90
Сингапур	5,26	4,48	2,23	0,01	4,76	0,40
Словакия	4,77	4,59	2,23	0,03	4,76	1,00
Словения	4,93	4,48	2,23	0,09	4,76	1,00
Судан	4,77	5,18	2,23	0,10	4,76	1,00
США	5,13	4,96	2,23	0,65	4,76	0,60
Сьерра-Леоне	4,88	1,11	2,23	0,09	4,76	0,90
Тринидад и Тобаго	5,03	4,49	2,23	0,13	4,76	0,60
Тунис	4,93	2,00	2,23	0,16	4,76	0,70
Турция	5,03	5,07	2,23	0,10	4,76	0,80
Украина	4,93	3,18	2,23	0,06	4,76	0,90
Уругвай	4,74	3,77	2,23	0,07	4,76	0,90
Финляндия	4,78	6,90	2,23	0,15	4,77	1,00
Франция	5,18	4,14	2,23	0,44	4,76	0,50
Хорватия	4,85	6,66	2,23	0,05	4,76	1,00
Центрально-Африканская Республика	4,93	2,22	5,00	0,08	4,76	1,00
Черногория	4,81	4,48	2,23	0,04	4,76	1,00
Чехия	4,93	6,29	3,51	0,09	4,76	1,00
Швейцария	5,00	5,03	2,33	0,33	4,76	0,80
Швеция	5,08	4,48	2,23	0,88	4,76	0,60
Эквадор	5,07	2,74	2,23	0,33	4,76	0,90
Эль-Сальвадор	4,93	4,48	3,40	0,11	4,76	0,70
Эстония	4,93	4,48	2,23	0,09	4,76	0,90
Эфиопия	4,81	2,94	2,23	0,06	4,76	1,00
Япония	4,81	3,75	2,23	0,07	4,76	1,00

Чтобы изучить возможность выявления групп государств со схожими значениями параметров, была проведена кластеризация всех стран, для которых рассчитывались параметры модели. Кластеризация выполнялась методом K -средних [8]. Цель алгоритма K -средних – разделить M точек в N измерениях на K кластеров таким образом, чтобы сумма квадратов расстояний внутри кластера была минимизирована. В ходе работы принято решение отказаться от требования того, чтобы результаты расчетов с использованием предложенной модели имели минимальную сумму квадратов расстояний для всех разделов, за исключением случаев, когда M , N малы и $K = 2$, ввиду непрактичности данного требования применительно к рассматриваемой задаче. Вместо этого остановились на поиске «локальных» оптимумов – таких решений, для которых никакое перемещение точки из одного кластера в другой не уменьшит сумму квадратов внутри кластера [9]. Также была определена степень взаимного влияния коэффициентов модели друг на друга. Она показала, что параметры модели являются практически независимыми, и их можно анализировать по отдельности.

В результате реализации приведенного алгоритма были выявлены три кластера стран, обозначенные как кластеры 0, 1 и 2. Географическое расположение государств из трех указанных кластеров представлено на рис. 1.

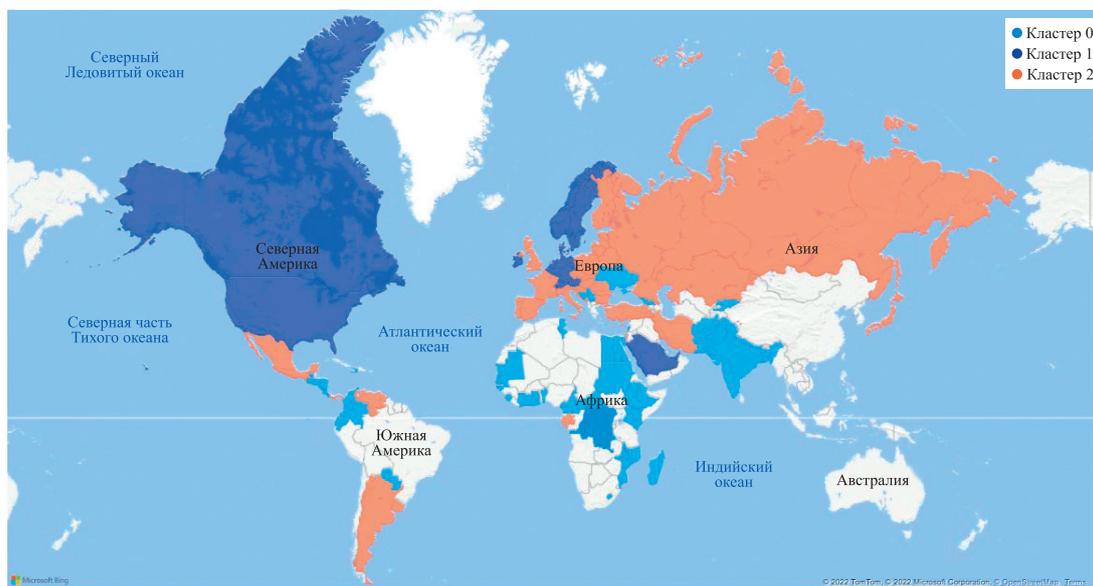


Рис. 1. Распределение исследуемых стран мира по кластерам
 Fig. 1. Distribution of the studied countries of the world by clusters

Основные различия в значениях параметров предложенной модели между кластерами наблюдаются для коэффициента симптомной передачи заболевания (β_i), коэффициента смертности среди заболевших (φ_d) и порядка дробной производной (α). Для выяснения особенностей распространения инфекции COVID-19, описываемых параметрами модели, в зависимости от социально-экономического развития стран для каждого кластера на основе статистических данных были рассчитаны следующие экономико-демографические показатели: процент населения старше 65 лет, процент населения, живущего за чертой бедности, процент курильщиц женского пола, процент курильщиков мужского пола, валовый внутренний продукт (ВВП) на душу населения, индекс человеческого развития, средняя продолжительность жизни, медианный возраст, плотность населения. Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты кластеризации

Table 2

Results of clusterisation

Параметры	Кластер 0	Кластер 1	Кластер 2
Порядок дробной производной	0,89	0,71	0,84
Коэффициент симптомной передачи заболевания	3,65	4,81	4,54
Коэффициент смертности среди заболевших	0,10	0,44	0,23
Процент населения старше 65 лет	5,88	14,86	14,78
Процент населения, живущего за чертой бедности	21,64	6,93	6,05
Процент курильщиц женского пола	8,11	17,47	18,57
Процент курильщиков мужского пола	32,90	26,98	33,91
ВВП на душу населения, долл. США	5794,28	56 876,50	26 121,17
Индекс человеческого развития	0,62	0,91	0,84
Средняя продолжительность жизни, лет	68,63	81,58	77,89
Медианный возраст, лет	25,36	39,64	38,14
Плотность населения, чел./км ²	176,10	698,10	166,05

При сравнительном анализе кластеров в первую очередь стоит отметить тот факт, что коэффициент смертности среди заболевших и коэффициент симптомной передачи заболевания для кластера 0 меньше аналогичных величин для других кластеров. Соответственно, можно предположить, что заболеваемость

COVID-19 в странах кластера 0 должна быть меньше. В то же время существенным показателем является более высокий порядок дробной производной. Этот результат можно интерпретировать следующим образом: в течение первой волны эпидемии не были эффективно введены сдерживающие факторы (например, карантин и строгие социальные ограничения). Вместе с тем в странах, где полученный при аппроксимации статистических данных результатами моделирования порядок дробной производной меньше, количество людей из инфицированной популяции уменьшается более плавно. Данный факт указывает на то, что распределение нагрузки и принятые социальные меры позволяют не допустить коллапса системы здравоохранения¹.

Более высокий порядок дробной производной у стран кластера 0 может быть связан с более низким уровнем экономического развития государств данной категории в целом: такие показатели, как ВВП на душу населения, индекс человеческого развития, средняя продолжительность жизни, здесь ниже, чем в остальных кластерах. Процент населения, живущего за чертой бедности, в странах кластера 0 гораздо выше, чем в странах других кластеров. Соответственно, можно предположить, что в государствах кластера 0 большее количество людей не получают медицинских услуг на достаточном для избегания заражения уровне. С другой стороны, у этого кластера наименьший коэффициент смертности среди заболевших, хотя медицинское обслуживание не настолько хорошее, как в странах остальных кластеров. Данная особенность может быть связана с тем, что в государствах кластера 0 самый низкий процент населения старше 65 лет, а как известно, именно пожилое население является группой наибольшего риска при заболевании COVID-19. Для сравнения: только в Канаде вклад домов престарелых в общую смертность от SARS-CoV-2 составляет около 80 % [10]. Еще одним из факторов влияния является более засушливый климат в рассматриваемый период времени, который препятствует воздушно-капельному механизму распространения инфекции COVID-19 в странах этого кластера [11; 12].

Несмотря на успешное применение разработанной модели для описания динамики числа смертей и новых случаев заражения для первой волны пандемии, было установлено, что для второй волны эпидемии данная модель не позволяет получить адекватное воспроизведение распространения инфекции. Была выдвинута гипотеза о том, что ввиду мутагенности вируса передача инфекции приобретает ряд особенностей. В целях учета этого фактора принято решение модифицировать модель, более детально описав механизмы передачи и развития заболевания. В результате было добавлено дополнительное уравнение, описывающее динамику численности популяции, у представителей которой заболевание находится в инкубационном периоде, но при этом они не являются активными распространителями инфекции. Данное уравнение введено на основании недавних исследований [13], согласно которым заразность проявляется не на первый день после непосредственного заражения. Иммунный ответ может существенно варьироваться от человека к человеку, и начало распространения вируса с момента заражения строго индивидуально.

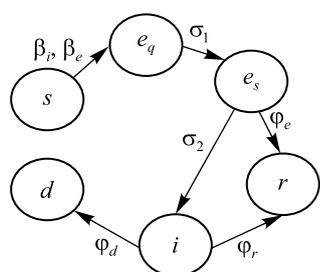


Рис. 2. Блок-схема, описывающая динамику переходов между компартментами населения в предлагаемой модели

Fig. 2. Flowchart describing the dynamics of transitions between population compartments in the proposed model

Соответственно, в предлагаемую модель был добавлен дополнительный компартмент e_q , обозначающий людей, которые уже заразились патогеном, однако еще не являются активными его распространителями. Заражение происходит при взаимодействии восприимчивого к инфекции населения (s) с инфицированными людьми (i) или бессимптомными распространителями болезни (e_s). Население из подгруппы e_q переходит в компартмент e_s со скоростью σ_1 , являющейся величиной, обратной времени, за которое развивается способность организма распространять вирус (около 48 ч). Население из подгруппы e_s переходит в компартмент i со скоростью σ_2 , которая определяется инкубационным периодом. Схема переходов индивидуумов между компартментами представлена на рис. 2.

Инкубационный период вируса – это промежуток времени между вероятным самым ранним контактом с источником передачи инфекции и самым ранним появлением первых симптомов. Инкубационный период является одним из важнейших эпидемиологических параметров инфекционных заболеваний. Знание инкубационного периода заболевания имеет большое значение для определения числа новых случаев заболевания, управления возникающими угрозами, оценки продолжительности

последующего наблюдения для отслеживания контактов и выявления вторичных случаев заражения, а также для разработки программ общественного здравоохранения, направленных на сокращение передачи заболевания восприимчивым людям [14; 15].

¹Coronavirus disease (COVID-2019) situation reports [Electronic resource] // World Health Organisation : website. URL: <https://www.who.int/emergencies/diseases/novel-coronavirus-2019/situation-reports> (date of access: 12.02.2024).

В соответствии с блок-схемой динамики переходов между компартментами населения модифицированная модель распространения SARS-CoV-2 представляет собой систему из шести уравнений в дробных производных и носит название модели SEqEsIRD (аббревиатура по указанным выше компартментам населения):

$$\begin{aligned} D_{0,t}^\alpha s(t) &= -\beta_i s i - \beta_e s e, \\ D_{0,t}^\alpha e_q(t) &= \beta_i s i + \beta_e s e - \sigma_1 e_q, \\ D_{0,t}^\alpha e_s(t) &= \sigma_1 e_q - \sigma_2 e_s - \varphi_e e_s, \\ D_{0,t}^\alpha i(t) &= \sigma_2 e_s - \varphi_d i - \varphi_r i, \\ D_{0,t}^\alpha r(t) &= \varphi_r i + \varphi_e e, \\ D_{0,t}^\alpha d(t) &= \varphi_d i. \end{aligned}$$

Поскольку в модель были добавлены новые параметры (σ_1 и σ_2), то аппроксимация статистических данных проводилась с учетом варьирования этих параметров.

Для валидации предложенной модели с введенным дополнительным компартментом был произведен полный расчет всех волн эпидемии для различных стран. В качестве наглядного примера ниже приведены данные для Бельгии как представителя кластера 1, в котором были предприняты наиболее эффективные правительственные меры по борьбе с распространением заболевания. Благодаря введенному в модель дополнительному уравнению появилась возможность адекватного описания второй и последующих волн эпидемии, данные о которых представлены на рис. 3–6 (количество людей нормировано на общую численность населения).

С использованием уточненной модели изучена динамика распространения вируса на протяжении двухлетнего периода для Австрии, Бельгии, Великобритании, Венгрии, Германии, Дании, Ирландии, Испании, Италии, Канады, Латвии, Литвы, Нидерландов, Норвегии, Польши, Португалии, Словакии, Словении, США, Финляндии, Франции, Хорватии, Чехии, Швеции, Швейцарии, Эстонии. В результате рассчитаны коэффициенты предлагаемой модели для всех волн заболевания COVID-19, наблюдавшихся за исследуемый период.

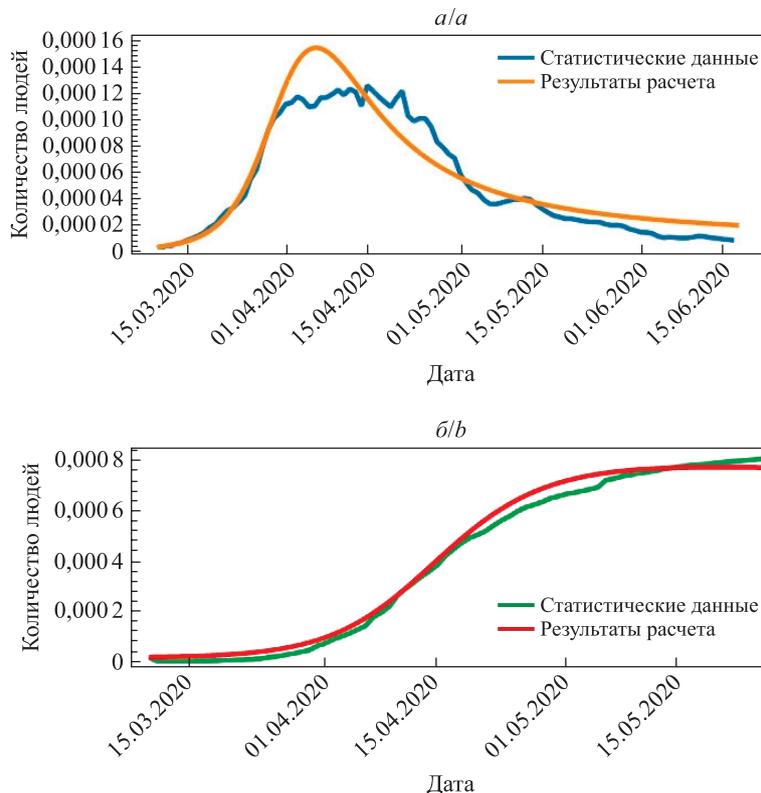


Рис. 3. Развитие первой волны эпидемии в Бельгии ($\alpha = 0,80$):
 а – число новых случаев заражения; б – кумулятивное число смертей
 Fig. 3. Development of the first wave of epidemic in Belgium ($\alpha = 0,80$):
 a – number of new cases of infection; b – cumulative number of deaths

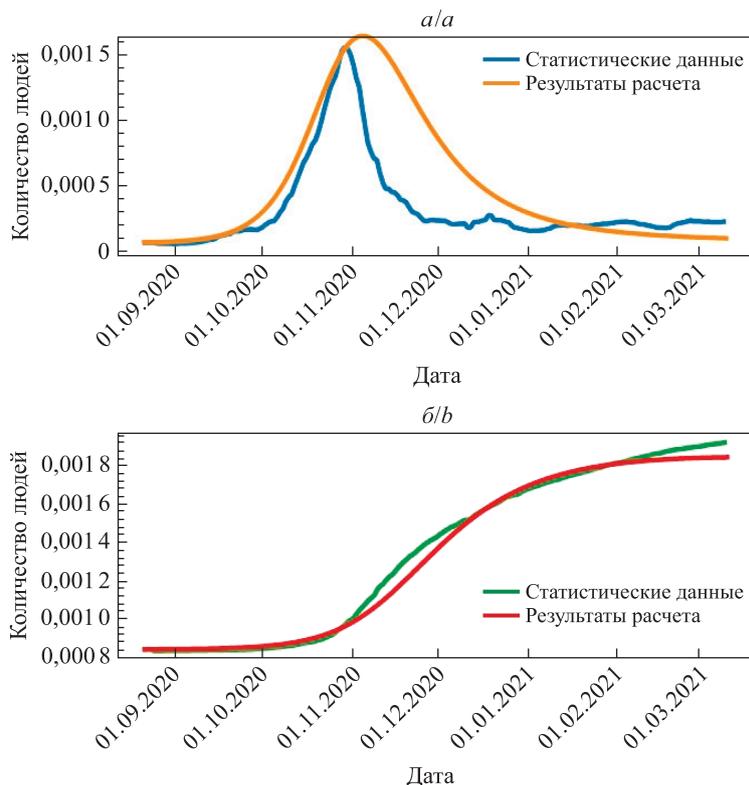


Рис. 4. Развитие второй волны эпидемии в Бельгии ($\alpha = 0,90$):
a – число новых случаев заражения; *б* – кумулятивное число смертей
 Fig. 4. Development of the second wave of epidemic in Belgium ($\alpha = 0,90$):
a – number of new cases of infection; *b* – cumulative number of deaths

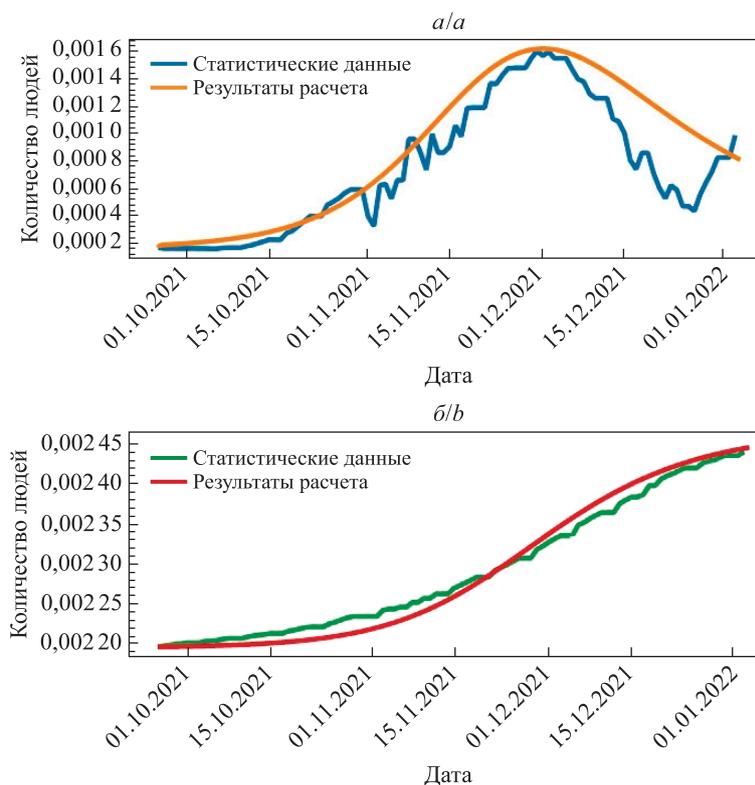


Рис. 5. Развитие третьей волны эпидемии в Бельгии ($\alpha = 0,90$):
a – число новых случаев заражения; *б* – кумулятивное число смертей
 Fig. 5. Development of the third wave of epidemic in Belgium ($\alpha = 0,90$):
a – number of new cases of infection; *b* – cumulative number of deaths

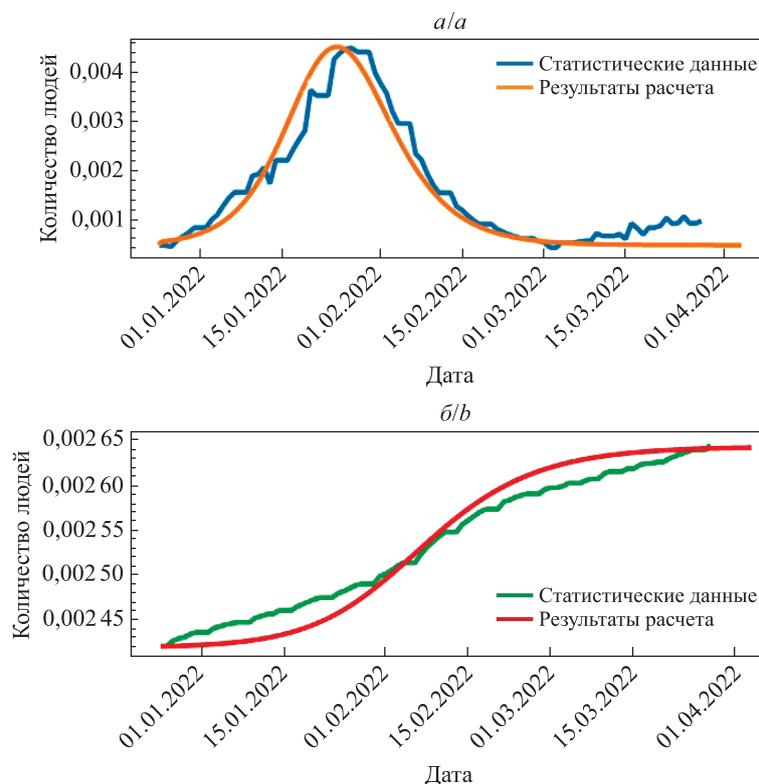


Рис. 6. Развитие четвертой волны эпидемии в Бельгии ($\alpha = 1,00$):
 a – число новых случаев заражения; b – кумулятивное число смертей
Fig. 6. Development of the fourth wave of epidemic in Belgium ($\alpha = 1,00$):
 a – number of new cases of infection; b – cumulative number of deaths

Ключевой стала тенденция, выявленная в изменении порядка дробной производной (α). У всех стран независимо от кластерной принадлежности значение данного параметра со временем стремилось к единице. Эта тенденция свидетельствует о том, что динамика распространения болезни стремится от аномальной к нормальной.

Полученный результат может указывать на то, что порядок дробной производной определяется не только степенью принимаемых мер по контролю заболевания, но и количеством штаммов вируса, циркулирующих среди населения [16]. Таким образом, увеличение значения параметра α позволяет отразить процесс появления новых мутаций вируса. В пользу этого факта говорит то, что повышение порядка дробной производной характерно абсолютно для всех стран, так же как и появление мутаций. Данный вывод подтверждается и тем, что значение коэффициента смертности среди заболевших (φ_d) с каждой волной уменьшалось. Исходя из вышесказанного, можно предположить, что комплекс мер, предпринимаемых правительствами разных стран (ношение масок, ограничение контактов, локдаун и др.), становился более эффективным и приводил к уменьшению числа летальных исходов. Тем не менее заражаемость вирусом COVID-19 росла. Это наблюдение можно объяснить тем, что мутировавший штамм распространялся с большей скоростью.

Заключение

Введение дробных производных в модели описания распространения инфекции позволяет более точно по сравнению с моделями с целыми производными воспроизвести статистические данные протекания пандемии. Этот вывод справедлив для всех изученных стран, что обосновывает широкую область использования дробных производных. Полученные результаты также указывают на то, что при выборе порядка дробной производной для моделирования последующих эпидемий, коэффициента симптомной передачи заболевания и коэффициента смертности среди заболевших следует учитывать медианный возраст населения, плотность населения и ряд экономических показателей.

Кроме того, необходимо отметить, что для вирусов, характеризующихся продолжительным инкубационным периодом, в начале которого индивидум не является распространителем болезни, предпочтительно применять предложенную в данной работе модель SEqEsIRD, включающую уравнение для соответствующего компартмента населения.

Библиографические ссылки / References

1. Kermack WO, McKendrick AG. A contribution to the mathematical theory of epidemics. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*. 1927;115(772):700–721. DOI: 10.1098/rspa.1927.0118.
2. Boscheri W, Dimarco G, Pareschi L. Modeling and simulating the spatial spread of an epidemic through multiscale kinetic transport equations. *Mathematical Models and Methods in Applied Sciences*. 2021;31(6):1059–1097. DOI: 10.1142/S0218202521400017.
3. Bertaglia G, Pareschi L. Hyperbolic models for the spread of epidemics on networks: kinetic description and numerical methods. *ESAIM: Mathematical Modelling and Numerical Analysis*. 2021;55(2):381–407. DOI: 10.1051/m2an/2020082.
4. Debnath L. Recent applications of fractional calculus to science and engineering. *International Journal of Mathematics and Mathematical Sciences*. 2003;2003:3413–3442. DOI: 10.1155/S0161171203301486.
5. Sun H, Zhang Y, Baleanu D, Chen W, Chen Y. A new collection of real world applications of fractional calculus in science and engineering. *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation*. 2018;64:213–231. DOI: 10.1016/j.cnsns.2018.04.019.
6. Efimova TA, Timoshchenko IA, Abrashina-Zhadaeva NG. Fractional differential model of the spread of COVID-19. *Journal of the Belarusian State University. Physics*. 2021;3:40–48. DOI: 10.33581/2520-2243-2021-3-40-48.
7. Diethelm K, Ford NJ, Freed AD. A predictor-corrector approach for the numerical solution of fractional differential equations. *Nonlinear Dynamics*. 2002;29(1–4):3–22. DOI: 10.1023/A:1016592219341.
8. Pedregosa F, Varoquaux G, Gramfort A, Michel V, Thirion B, Grisel O, et al. Scikit-learn: machine learning in Python. *Journal of Machine Learning Research*. 2011;12:2825–2830.
9. Li W, Cerise JE, Yang Y, Han H. Application of t-SNE to human genetic data. *Journal of Bioinformatics and Computational Biology*. 2017;15(4):1750017. DOI: 10.1142/S0219720017500172.
10. Yousefpour A, Jahanshahi H, Bekiros S. Optimal policies for control of the novel coronavirus disease (COVID-19) outbreak. *Chaos, Solitons and Fractals*. 2020;136:109883. DOI: 10.1016/j.chaos.2020.109883.
11. Park M, Cook AR, Lim JT, Sun Y, Dickens BL. A systematic review of COVID-19 epidemiology based on current evidence. *Journal of Clinical Medicine*. 2020;9(4):967. DOI: 10.3390/jcm9040967.
12. Zhou J, Singanayagam A, Goonawardane N, Moshe M, Sweeney FP, Sukhova K, et al. Viral emissions into the air and environment after SARS-CoV-2 human challenge: a phase 1, open label, first-in-human study. *The Lancet Microbe*. 2023;4(8):e579–e590. DOI: 10.1016/S2666-5247(23)00101-5.
13. Nishiura H, Mizumoto K, Ejima K, Zhong Y, Cowling BJ, Omori R. Incubation period as part of the case definition of severe respiratory illness caused by a novel coronavirus. *Eurosurveillance*. 2020;25(4):20296. DOI: 10.2807/ese.17.42.20296-en.
14. Backer JA, Klinkenberg D, Wallinga J. Incubation period of 2019 novel coronavirus (2019-nCoV) infections among travellers from Wuhan, China, 20–28 January 2020. *Eurosurveillance*. 2020;25(5):2000062. DOI: 10.2807/1560-7917.ES.2020.25.5.2000062.
15. Du M, Ma Y, Deng J, Liu M, Liu J. Comparison of long COVID-19 caused by different SARS-CoV-2 strains: a systematic review and meta-analysis. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2022;19(23):16010. DOI: 10.3390/ijerph192316010.
16. Aràndiga F, Baeza A, Cordero-Carrión I, Donat R, Martí MC, Mulet P, et al. A spatial-temporal model for the evolution of the COVID-19 pandemic in Spain including mobility. *Mathematics*. 2020;8(10):1677. DOI: 10.3390/math8101677.

Получена 10.04.2024 / исправлена 17.04.2024 / принята 18.04.2024.
Received 10.04.2024 / revised 17.04.2024 / accepted 18.04.2024.

ФИЗИКА

КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

CONDENSED STATE PHYSICS

УДК 546.62:542.93

МИКРОСТРУКТУРА СПЛАВОВ ИЗ АЛЮМИНИЕВОГО ЛОМА И ВИСМУТА

В. Г. ШЕПЕЛЕВИЧ¹⁾

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

Аннотация. Сплавы Al – 1,3–2,6 мас. % Bi изготовлены на основе алюминиевого лома, содержащего около 0,3 мас. % кремния и железа, и висмута с чистотой 99,999 % сплавлением при 800 °С и последующей заливкой в графитовую изложницу. Средняя скорость охлаждения расплава составляла примерно 10 К/с. В сплавах выявлены преимущественно шарообразные выделения висмута, расположенные главным образом на границах зерен. Методом случайных секущих определены параметры микроструктуры сплавов. Средняя длина хорд случайных секущих на сечениях зерен алюминия равна 71 мкм, средний размер зерен алюминия составляет 120 мкм, а удельная поверхность границ зерен алюминия – 0,026 мкм⁻¹. Максимальный диаметр дисперсных частиц висмута достигает 10 мкм, а средний диаметр – 2,1 мкм, удельная поверхность межфазной границы алюминий – висмут равна 0,008 мкм⁻¹. Отмечено образование скоплений, включающих выделения железосодержащей фазы в виде тонких пластин толщиной 0,3–0,8 мкм. Уменьшение микротвердости сплава Al – 2,6 мас. % Bi при изохронном отжиге обусловлено развитием диффузионных процессов при температуре выше 80 °С, что способствует коалесценции дисперсных частиц висмута.

Ключевые слова: сплав; алюминий; висмут; зерно; удельная поверхность.

Образец цитирования:

Шепелевич В.Г. Микроструктура сплавов из алюминиевого лома и висмута. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2024;2:50–56.
EDN: KNFWNC

For citation:

Shepelevich VG. Microstructure of alloys of aluminium scrap and bismuth. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2024;2:50–56. Russian.
EDN: KNFWNC

Автор:

Василий Григорьевич Шепелевич – доктор физико-математических наук, профессор; профессор кафедры физики твердого тела и нанотехнологий физического факультета.

Author:

Vasily G. Shepelevich, doctor of science (physics and mathematics), full professor; professor at the department of solid state physics and nanotechnologies, faculty of physics.
shepelevich@bsu.by
<https://orcid.org/0000-0002-5899-1690>

MICROSTRUCTURE OF ALLOYS OF ALUMINIUM SCRAP AND BISMUTH

V. G. SHEPELEVICH^a

^aBelarusian State University, 4 Niezaliezhnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

Abstract. Al – 1.3–2.6 wt. % Bi alloys are made on the basis of aluminium scrap containing about 0.3 wt. % silicon and iron, and bismuth with a purity of 99.999 %, fused at 800 °C and then subsequent filling into a graphite mold. The average rate of melt cooling was approximately 10 K/s. The alloys contain mainly spherical bismuth precipitates, located preferentially at the grain boundaries. The microstructure parameters of the alloys were determined by the random secant method. The average length of chords of random secants on sections of aluminium grains is 71 μm , the average size of aluminium grains is 120 μm , the specific surface area of aluminium grain boundaries is 0.026 μm^{-1} . The maximum diameter of dispersive bismuth particles reaches 10 μm , and the average diameter is 2.1 μm , the specific surface area of the interphase boundary aluminium – bismuth is 0.008 μm^{-1} . Clusters are formed, including iron-containing phase in the form of plates 0.3–0.8 μm . The decrease in the microhardness of Al – 2.6 wt. % Bi alloy during isochronous annealing is due to the development of diffusion processes at temperature above 80 °C, which promotes the coalescence of dispersed bismuth particles.

Keywords: alloy; aluminium; bismuth; grain; specific surface area.

Введение

Микроструктура и физические свойства сплавов алюминия с висмутом, индием и свинцом недостаточно изучены, что обусловлено их ограниченным применением в различных отраслях промышленности, энергетике и других сферах деятельности человека. Однако в последние два десятилетия возрос научный и практический интерес к упомянутым материалам. Так, на основе системы алюминий – свинец разработаны антифрикционные сплавы, механические свойства и эксплуатационные характеристики которых зависят не только от химического состава, но и от размера фаз, их морфологии и распределения [1]. Сплавы на основе алюминия и висмута могут быть использованы для защиты металлов от коррозии [2], что важно для промышленности, производства транспортных средств и строительства. Кроме того, сплавы системы алюминий – висмут взаимодействуют с водой, при этом выделяется водород, что имеет большое значение для водородной энергетики [3–6]. Данное взаимодействие зависит от температуры, давления, химического состава сплава и его микроструктуры. Для снижения стоимости водорода вместо алюминия, получаемого электролизом, целесообразно использовать сплавы из алюминиевого лома (например, провода, трубы, посуду, конструкционные изделия и др.). Исследование микроструктуры таких сплавов является целью настоящей работы.

Материалы и методы исследования

Сплавы из алюминиевого лома, содержащего около 0,3 мас. % железа и кремния, и висмута с чистотой 99,999 % получены сплавлением. Концентрация висмута в них равна 1,3 и 2,6 мас. %. Материалы расплавляли при температуре выше 800 °C и заливали в графитовую изложницу. Скорость охлаждения расплава составляла примерно 10 К/с. Исследование микроструктуры сплавов осуществлялось с помощью растрового электронного микроскопа LEO-1455VP (*Carl Zeiss*, Германия), оснащенного приставкой для проведения рентгеноспектрального анализа, при рабочем напряжении 20 кВ. Параметры микроструктуры определены методом случайных секущих [7] с погрешностью 5–10 %. Измерение микротвердости сплавов выполнялось на приборе ПМТ-3 (ОАО «Ломо», Россия) под нагрузкой 20 г при изохронном отжиге с выдержкой 20 мин при каждой температуре в интервале от 20 до 160 °C. Погрешность измерения микротвердости составила 4 %.

Результаты и их обсуждение

Изображение микроструктуры сплава Al – 2,6 мас. % Bi приведено на рис. 1. На темном фоне наблюдаются светлые выделения. Большинство из них имеют форму круга, некоторые – форму треугольника с вогнутыми сторонами или отрезка.

Распределение элементов на поверхности шлифа сплава Al – 1,3 мас. % Bi (рис. 2) позволило установить, что светлыми выделениями являются частицы висмута, а темными областями – выделения алюминия.

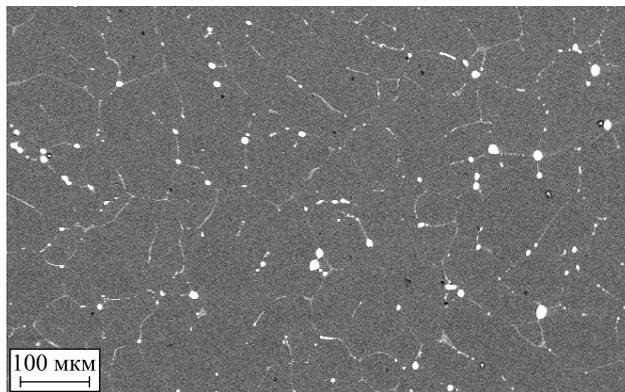


Рис. 1. Микроструктура сплава Al – 2,6 мас. % Bi
Fig. 2. Microstructure of the Al – 2.6 wt. % Bi alloy

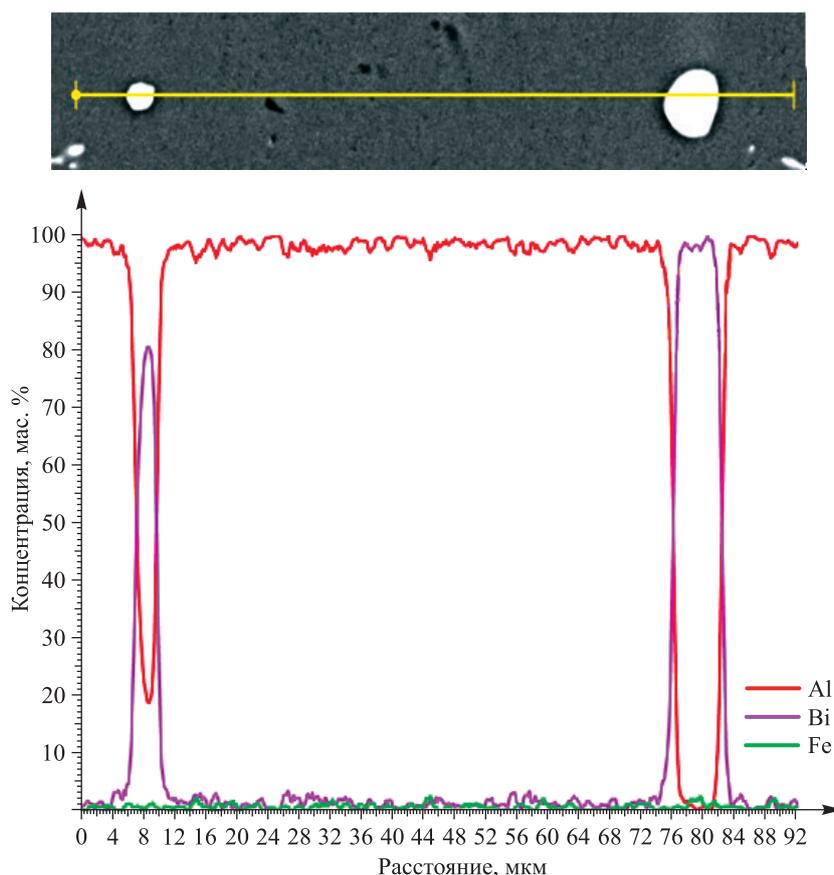


Рис. 2. Распределение элементов вдоль линии сканирования электронного луча на поверхности сплава Al – 1,3 мас. % Bi
Fig. 2. Distribution of elements along the scanning of the electron beam on the surface of the Al – 1.3 wt. % Bi alloy

Выделения висмута располагаются преимущественно на границах зерен, декорируя их, что позволяет определить параметры зеренной структуры. Средняя длина хорд случайных секущих на сечениях зерен алюминия равна 71 мкм, средний размер зерен алюминия составляет 120 мкм, а удельная поверхность границ зерен алюминия – $0,026 \text{ мкм}^{-1}$.

Распределение частиц висмута сплава Al – 2,6 мас. % Bi по размерным группам представлено на рис. 3. Доля сечений частиц висмута в виде треугольников и отрезков соответствует последней колонке гистограммы (Y). Наибольшая доля частиц приходится на минимальную размерную группу, в которой находятся сечения диаметром менее 2 мкм. С увеличением размерности групп доля частиц висмута в них уменьшается. Средний диаметр частиц висмута составляет 2,1 мкм, удельная поверхность межфазной границы алюминий – висмут равна $0,008 \text{ мкм}^{-1}$.

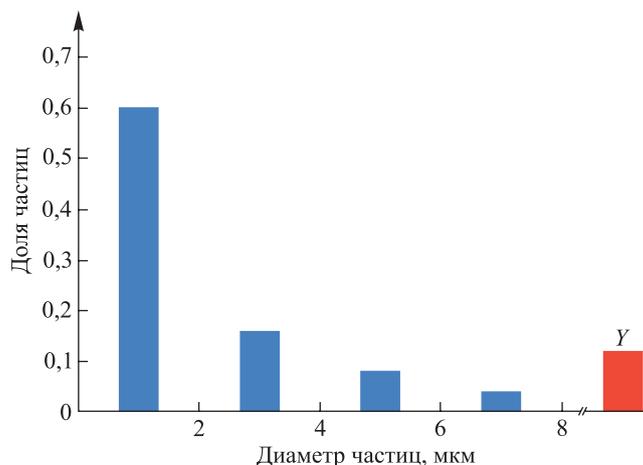


Рис. 3. Распределение частиц висмута сплава Al – 2,6 мас. % Bi по размерным группам

Fig. 3. Distribution of bismuth particles of the Al – 2.6 wt. % Bi alloy by size groups

Кроме того, в исследуемых сплавах на границах зерен наблюдаются скопления белых и серых выделений, сечения которых имеют форму небольших отрезков или кругов (рис. 4). Их образование возможно из-за оттеснения малорастворимых атомов железа при кристаллизации в оставшуюся жидкую фазу, что обуславливает увеличение в ней концентрации железа. Появление областей с повышенной концентрацией железа приводит к протеканию эвтектического превращения, при котором формируются железосодержащие выделения, что подтверждается рентгеноспектральным микроанализом (рис. 5), согласуется с диаграммой состояния алюминий – железо [8] и данными, приведенными в работе [9].

Формирование неоднородной структуры в исследуемых сплавах связано с особенностями диаграммы состояния алюминий – висмут [8]. В данной системе при температуре выше 657 °С имеет место расслоение расплава на две жидкости (L_1 и L_2), отличающиеся составом. При этом объемная доля жидкости L_1 , обогащенной алюминием, значительно больше объемной доли жидкости L_2 , обогащенной висмутом. Жидкость L_1 при охлаждении ниже 657 °С испытывает монотектическое превращение, при котором образуются зерна алюминия, а атомы висмута и железа оттесняются в оставшуюся жидкость. В случае охлаждения ниже 652 °С возможно протекание эвтектического превращения (концентрация железа составляет примерно 0,9 ат. %), при котором образуется соединение Al_4Fe . Формирование железосодержащей фазы в сплавах системы алюминий – железо наблюдалось ранее [9]. Жидкость L_2 , обогащенная висмутом, при охлаждении ниже 270 °С испытывает эвтектическое превращение, при котором выделяются висмут и алюминий. Выделения висмута и железосодержащей фазы располагаются преимущественно на границах зерен алюминия. Выделения железосодержащей фазы имеют пластинчатую структуру; толщина пластин находится в интервале 0,3–0,8 мкм. Выделившийся алюминий присоединяется к зернам алюминия, образованным ранее при монотектическом превращении. В ходе рентгеноспектрального микроанализа не удалось обнаружить скоплений кремния, т. е. он более однородно распределен в алюминии, чем висмут и железо.

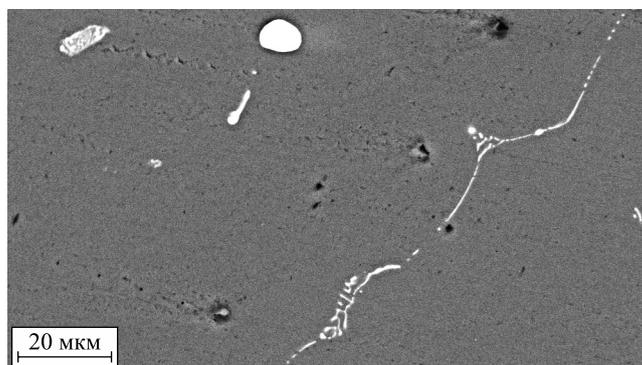


Рис. 4. Скопления выделений фаз в сплаве Al – 2,6 мас. % Bi

Fig. 4. Accumulation of phase precipitation in the Al – 2.6 wt. % Bi alloy

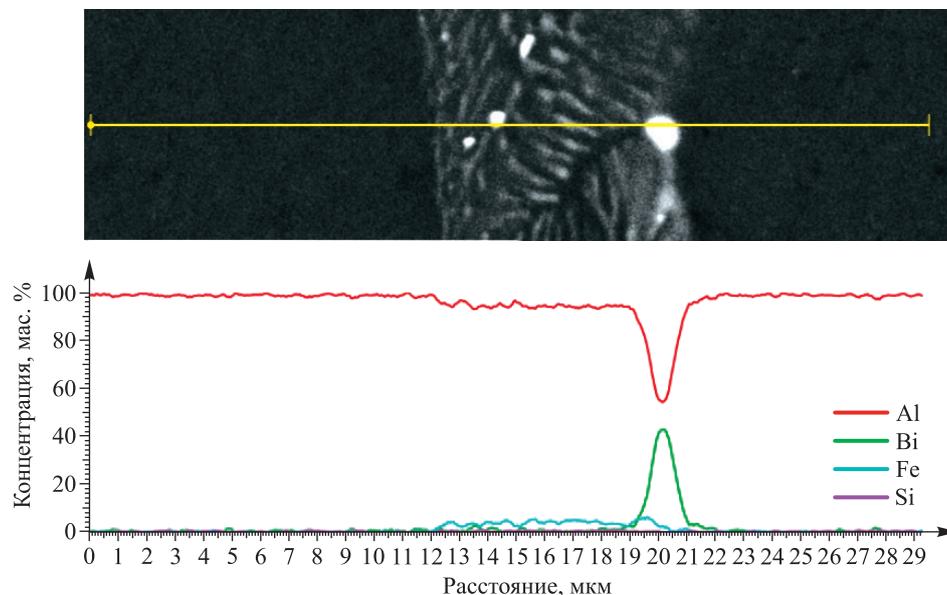


Рис. 5. Распределение элементов на участке, содержащем алюминий, висмут, железо и кремний, в сплаве Al – 2,6 мас. % Bi

Fig. 5. Distribution of elements in an area containing aluminium, bismuth, iron and silicon of the Al – 2.6 wt. % Bi alloy

Наличие в сплаве дисперсных частиц висмута обуславливает его метастабильное состояние. Изменение микротвердости сплава Al – 2,6 мас. % Bi при изохронном отжиге, проведенном в интервале температур 20–160 °С, представлено на рис. 6. В диапазоне температур 80–140 °С наблюдается относительное уменьшение микротвердости, равное примерно 10 %.

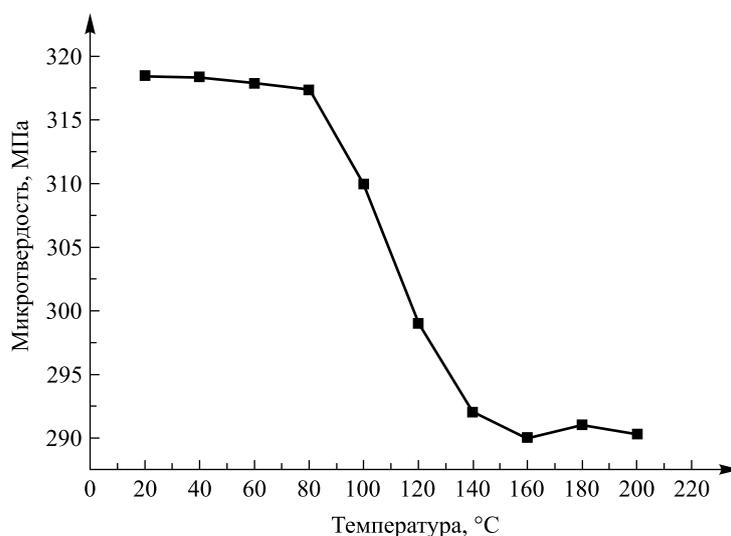


Рис. 6. Изменение микротвердости сплава Al – 2,6 мас. % Bi при изохронном отжиге

Fig. 6. Change of microhardness of the Al – 2.6 wt. % Bi alloy during isochronous annealing

Изменение микротвердости сплава при изохронном отжиге обусловлено развитием диффузионных процессов, которые способствуют коалесценции дисперсных частиц висмута [10]. Происходит растворение мелких частиц и увеличение крупных выделений висмута. Аналогичное изменение микротвердости наблюдается в сплавах алюминий – свинец и алюминий – олово [11; 12], что объясняется коалесценцией выделений легирующих элементов. В сплавах алюминий – висмут также уменьшается количество мелких частиц висмута, относящихся к первой размерной группе (см. рис. 3), что и приводит к наблюдаемому снижению микротвердости.

Заключение

Кристаллизация сплавов Al – 1,3–2,6 мас. % Bi, изготовленных на основе алюминиевого лома, содержащего около 0,3 мас. % кремния и железа, и висмута при средней скорости охлаждения расплава примерно 10 К/с, приводит к формированию зеренной структуры со средним размером зерен алюминия 120 мкм и удельной поверхностью границ зерен алюминия $0,026 \text{ мкм}^{-1}$, а также дисперсных частиц висмута с максимальным диаметром 10 мкм, средним диаметром 2,1 мкм и удельной поверхностью межфазной границы алюминий – висмут $0,008 \text{ мкм}^{-1}$. Выделения висмута и железосодержащей фазы располагаются преимущественно на границах зерен алюминия. При изохронном отжиге в интервале температур 80–140 °С происходит снижение микротвердости, обусловленное уменьшением количества мелких частиц висмута.

Библиографические ссылки

1. Авраамов ЮС, Шляпин АД. *Сплавы на основе систем с ограниченной растворимостью в жидком состоянии (теория, технология, структура и свойства)*. Москва: Интерконтакт наука; 2002. 372 с.
2. Ганиев ИН, Нуров НР, Якубов УШ, Ботуров К. Влияние висмута на коррозионно-электрохимическое поведение алюминиевого сплава АЖ5К10 в среде электролита NaCl. *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение*. 2022;24(1):62–69. EDN: BENBYD.
3. Кошкин КН, Семенов ВВ, Серопян ГВ, Урусов КХ, авторы; научно-производственное предприятие «Квант», правообладатель. *Способ получения водорода*. Патент RU 2356830. 27 мая 2009 г.
4. Школьников ЕИ, Атманюк ИН, Долженко АВ, Янилкин ИВ, авторы; общество с ограниченной ответственностью «Хэнди-Пауэр», правообладатель. *Способ активации алюминия для получения водорода*. Патент RU 2606449. 10 января 2017 г.
5. Козин ЛФ, Волков СВ, Гончаренко СГ, Ткач СВ, Данильцев БИ. Кинетика и механизм коррозионного растворения в воде активированного висмутом алюминия. *Украинский химический журнал*. 2009;75(11):3–9.
6. Шепелевич ВГ. Структура быстрозатвердевших фольг сплавов Al – Bi. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. 2022;1:75–79. DOI: 10.33581/2520-2243-2022-1-75-79.
7. Салтыков СА. *Стереометрическая металлография (стереология металлических материалов)*. Москва: Metallurgiya; 1976. 272 с.
8. Лякишев НП, редактор. *Диаграммы состояния двойных металлических систем. Том 1*. Москва: Машиностроение; 1996. 992 с.
9. Бродова ИГ, Есин ВО, Поленц ИВ, Коршунов ИП, Федоров ВМ, Лебедева ТИ и др. Структура и свойства быстроохлажденного сплава Al – 8 мас. % Fe в зависимости от температурной обработки расплава. *Расплавы*. 1990;1:16–20.
10. Мартин Дж, Доэрти Р. *Стабильность микроструктуры металлических систем*. Алексеев ОА, Хабаров ВС, переводчики; Быков ВН, редактор. Москва: Атомиздат; 1978. 280 с.
11. Грачев АИ, Лозенко ВВ, Шепелевич ВГ. Структура быстрозатвердевших фольг монотектического сплава алюминий – свинец. *Материаловедение*. 2009;12:41–44. EDN: KZEUTL.
12. Шепелевич ВГ, Грачев АИ. Структура и стабильность быстрозатвердевшей фольги сплавов системы алюминий – олово. *Вестник БГУ. Серия 1, Физика. Математика. Информатика*. 2008;2:19–21. EDN: TDNJKF.

References

1. Avraamov YuS, Shlyapin AD. *Splavy na osnove sistem s ogranichennoi rastvorimost'yu v zhidkom sostoyanii (teoriya, tekhnologiya, struktura i svoistva)* [Alloys based on systems with limited solubility in the liquid state (theory, technology, structure and properties)]. Moscow: Interkontakt nauka; 2002. 372 p. Russian.
2. Ganiev IN, Nurov NR, Yakubov USh, Boturov K. Influence of bismuth on corrosion-electrochemical behavior of aluminum alloy Al5Fe10Si, in the medium of electrolyte NaCl. *Bulletin of Perm National Research Polytechnic University. Mechanical Engineering, Materials Science*. 2022;24(1):62–69. Russian. EDN: BENBYD.
3. Koshkin KN, Semenov VV, Seropjan GV, Urusov KKh, inventors; Research-Production Enterprise «Kvant», assignee. *Sposob polucheniya vodoroda* [Method of obtaining hydrogen]. Patent RU 2356830. 2009 May 27. Russian.
4. Shkolnikov EI, Atmanyuk IN, Dolzhenko AV, Yanilkin IV, inventors; Limited Liability Company «HandyPower», assignee. *Sposob aktivatsii alyuminiya dlya polucheniya vodoroda* [Method of activating aluminium for producing hydrogen]. Patent RU 2606449. 2017 January 10. Russian.
5. Kozin LF, Volkov SV, Goncharenko SG, Tkach SV, Daniltsev BI. Kinetics and mechanism of corrosion dissolution in water activated aluminium by bismuth. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2009;75(11):3–9. Russian.
6. Shepelevich VG. The structure of rapidly solidified foil of Al – Bi alloys. *Journal of the Belarusian State University. Physics*. 2022;1:75–79. Russian. DOI: 10.33581/2520-2243-2022-1-75-79.
7. Saltykov SA. *Stereometricheskaya metallografiya (stereologiya metallicheskih materialov)* [Stereometric metallography (stereology of metallic materials)]. Moscow: Metallurgiya; 1976. 272 p. Russian.
8. Lyakishev NP, editor. *Diagrammy sostoyaniya dvoinykh metallicheskih sistem. Tom 1* [Diagrams of the state of binary metallic systems. Volume 1]. Moscow: Mashinostroenie; 1996. 992 p. Russian.
9. Brodova IG, Esin VO, Polents IV, Korshunov IP, Fedorov VM, Lebedeva TI, et al. [The structure and properties of rapidly solidified Al – 8 wt. % Fe alloy depending on the heat treatment of the melt]. *Rasplavy*. 1990;1:16–20. Russian.

10. Martin JW, Doherty RD. *Stability of microstructure in metallic systems*. Cambridge: Cambridge University Press; 1976. X, 298 p.
Russian edition: Martin J, Doherty R. *Stabil'nost' mikrostruktury metallicheskih sistem*. Alekseev OA, Khabarov VS, translators; Bykov VN, editor. Moscow: Atomizdat; 1978. 280 p.
11. Grachev AI, Lozenko VV, Shepelevich VG. [Structure of rapidly solidified foils of aluminum – lead monotectic alloy]. *Materialovedenie*. 2009;12:41–44. Russian. EDN: KZEUTL.
12. Shepelevich VG, Grachev AI. Structure and stability of rapidly solidified foils of aluminum – tin alloys. *Vestnik BGU. Seriya 1, Fizika. Matematika. Informatika*. 2008;2:19–21. Russian. EDN: TDNJKF.

Получена 10.01.2024 / исправлена 30.01.2024 / принята 30.01.2024.
Received 10.01.2024 / revised 30.01.2024 / accepted 30.01.2024.

ФОРМИРОВАНИЕ СИЛИЦИДОВ В ДВУХСЛОЙНЫХ СТРУКТУРАХ НИКЕЛЬ-ВАНАДИЕВЫЙ СПЛАВ – ПЛАТИНА НА КРЕМНИИ ПРИ БЫСТРОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

Я. А. СОЛОВЬЁВ¹⁾, П. И. ГАЙДУК²⁾

¹⁾«Интеграл» – управляющая компания холдинга «Интеграл»,
ул. Казинца, 121а, 220108, г. Минск, Беларусь

²⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Аннотация. Методами резерфордского обратного рассеяния, рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии и просвечивающей электронной дифракции исследовано влияние температуры быстрой термической обработки структур никель-ванадиевый сплав – платина на кремниевых подложках с ориентацией (111) на структурно-фазовые превращения в формирующихся слоях силицидов и их контактно-барьерные свойства. Толщина слоя никель-ванадиевого сплава (93 мас. % Ni, 7 мас. % V) составляла от 20 до 60 нм, толщина слоя платины – 40 нм. Быструю термическую обработку проводили в режиме теплового баланса путем облучения обратной стороны подложек некогерентным световым потоком кварцевых галогенных ламп постоянной мощности в среде азота в течение 7 с до достижения температуры от 400 до 600 °С. Обнаружено, что при температуре 400 °С на границе раздела с кремнием формируется слой PtSi. Увеличение температуры до 450 °С приводит к диффузии никеля из поверхностного слоя к подложке с последующим образованием на границе раздела с кремнием квази-эпитаксиальных доменов NiSi. При температуре выше 500 °С происходят усиление диффузии платины к границе раздела с кремнием и формирование двойного силицида NiPtSi. В диапазоне температур от 550 до 600 °С профиль распределения никеля и платины по толщине силицидного слоя становится равномерным. При этом содержание в нем никеля пропорционально исходной толщине слоя никель-ванадиевого сплава, а ванадий после быстрой термической обработки локализуется в приповерхностной области силицидного слоя и не влияет на его контактно-барьерные свойства. Установлено, что силицидный слой с уменьшенной дефектностью границы раздела с кремнием и наилучшей воспроизводимостью высоты барьера Шоттки формируется при температуре 550 °С. При изменении толщины слоя никель-ванадиевого сплава высота барьера Шоттки в этом случае варьируется от 0,77 до 0,81 В.

Ключевые слова: силициды; никель; платина; быстрая термическая обработка; структурно-фазовые превращения; барьер Шоттки.

Благодарность. Работа выполнена в рамках проектов государственных программ научных исследований «Фотоника, опто- и микроэлектроника» (№ гос. регистрации 20191100) и «Фотоника и электроника для инноваций» (№ гос. регистрации 20212702). Авторы признательны О. В. Мильчанину и С. В. Злоцкому за помощь в проведении эксперимента.

Образец цитирования:

Соловьёв ЯА, Гайдук ПИ. Формирование силицидов в двух-слойных структурах никель-ванадиевый сплав – платина на кремнии при быстрой термической обработке. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2024; 2:57–68.
EDN: LHVXIX

For citation:

Solovjov JA, Gaiduk PI. Formation of the silicides in two-layer structures nickel-vanadium alloy – platinum on silicon during rapid heat treatment. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2024;2:57–68. Russian.
EDN: LHVXIX

Авторы:

Ярослав Александрович Соловьёв – кандидат технических наук, доцент; заведующий отраслевой лабораторией новых технологий и материалов.

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

Authors:

Jaroslav A. Solovjov, PhD (engineering), docent; head of the laboratory of new technologies and materials.

jsolovjov@integral.by

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

gaiduk@bsu.by

FORMATION OF THE SILICIDES IN TWO-LAYER STRUCTURES NICKEL-VANADIUM ALLOY – PLATINUM ON SILICON DURING RAPID HEAT TREATMENT

J. A. SOLOVJOV^a, P. I. GAIDUK^b

^a«Integral» – Holding Management Company, 121a Kazinka Street, Minsk 220108, Belarus

^bBelarusian State University, 4 Niezaliezhnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

Corresponding author: J. A. Solovjov (jsolovjov@integral.by)

Abstract. Using Rutherford backscattering, X-ray phase analysis, transmission electron microscopy and transmission electron diffraction methods, the effect of the temperature of rapid heat treatment of two-layer structures nickel-vanadium alloy – platinum on silicon substrates with orientation (111) on structural-phase transformations in the forming silicide layers and their contact barrier properties. The thickness of the nickel-vanadium alloy layer (93 wt. % Ni, 7 wt. % V) was from 20 to 60 nm, the thickness of the platinum layer was 40 nm. Rapid heat treatment was carried out in the thermal balance mode by irradiating reverse side of the substrates with an incoherent light flux of quartz halogen lamps of constant power in a nitrogen ambient for 7 s until a temperature of 400 to 600 °C. It was found that at a temperature of 400 °C, a PtSi layer is formed at the interface with silicon. At a temperature of 450 °C, nickel diffusion from the surface layer to the substrate is observed, followed by the formation of quasi-epitaxial NiSi domains at the interface with silicon. At temperatures above 500 °C, increased diffusion of platinum to the interface with silicon is observed with the formation of NiPtSi silicide composition. At the temperatures from 550 to 600 °C, the nickel and platinum distribution over the layer thickness becomes uniform. The nickel content in it is proportional to the initial thickness of the nickel-vanadium alloy layer, and the vanadium is localised in the near-surface region of the silicide layer and does not affect the contact barrier properties. It has been established that a silicide layer with minimal defects in the interface with silicon and the best reproducibility of the Schottky barrier height is formed at a temperature of 550 °C. In this case the Schottky barrier height varies from 0.77 to 0.81 V when the thickness of the nickel-vanadium alloy layer changes.

Keywords: silicides; nickel; platinum; rapid heat treatment; structural-phase transformations; Schottky barrier.

Acknowledgements. This work was carried out within the framework of projects of the state programmes of scientific research «Photonics, opto- and microelectronics» (state registration No. 20191100) and «Photonics and electronics for innovations» (state registration No. 20212702). The authors are grateful to O. V. Milchanin and S. V. Zlotsky for assistance in performing the experiment.

Введение

Слои силицидов, сформированные диффузионным синтезом структуры Ni/Pt/Si, находят применение в контактных системах различных изделий кремниевой микроэлектроники в качестве термостабильного материала омических и выпрямляющих контактов, токоведущих дорожек, а также диодов Шоттки [1–4]. Несомненным преимуществом данной технологии является простота управления высотой барьера Шоттки путем изменения соотношения толщин слоев Pt и Ni [5; 6].

При взаимодействии кремния с двойными слоями металлов наблюдается сложная кинетика, которая в значительной степени зависит от преобладающих диффундирующих элементов, температуры образования силицидов, а также от реакций между металлами в двухслойной структуре [7]. Моносилициды платины и никеля имеют одинаковую кристаллическую структуру с близкими параметрами решетки и могут формировать тройные растворы при температурах диффузионного синтеза более 600 °C [7]. Введение в слои никеля легирующих добавок приводит к замедлению скорости его диффузии и повышению энергии активации процесса образования силицида [8]. В то же время формирование силицидов при быстрой термической обработке (БТО), напротив, вызывает ускорение диффузионных процессов и снижение их энергии активации [9].

Высота барьера Шоттки силицидных слоев, полученных диффузионным синтезом, главным образом зависит не столько от фазового состава границы раздела с кремнием, сколько от характера перераспределения на ней платины и никеля [3]. Кроме того, структурно-морфологические особенности границы раздела силицид – кремний оказывают существенное влияние на плотность обратного тока выпрямляющих контактов [10].

Таким образом, исследование особенностей структурно-фазовых превращений в силицидных слоях, сформированных при БТО структуры никель-ванадиевый сплав – платина на кремнии (Ni – V/Pt/Si), а также контактно-барьерных свойств данных силицидов является важным как с научной, так и с практической точки зрения.

Настоящая работа посвящена установлению влияния температуры БТО структуры Ni – V/Pt/Si на структурно-фазовые превращения в слоях силицидов и их контактно-барьерные свойства.

Материалы и методы исследования

Для исследования структурно-фазовых превращений в силицидных слоях использовали подложки, представляющие собой эпитаксиальные слои легированного фосфором кремния, сформированные на подложках из легированного мышьяком монокристаллического кремния диаметром 100 мм с удельным сопротивлением 0,003 Ом · см и ориентацией (111). Толщина эпитаксиального слоя составляла ~5,0 мкм, а удельное сопротивление достигало ~0,5 Ом · см. После стандартной очистки в перекисно-аммиачном растворе и последующей обработки в растворе плавиковой кислоты на поверхность эпитаксиального слоя последовательно наносили слой платины толщиной 40 нм магнетронным распылением мишени из платины с чистотой 99,93 % на установке MRC-603 (*Materials Research Corporation*, США) в среде аргона с чистотой 99,993 %, а затем слой никель-ванадиевого сплава толщиной 20; 40 и 60 нм магнетронным распылением мишени из сплава, содержащего 93 мас. % Ni и 7 мас. % V, на установке UHV PVD (*Syskey Technology*, Тайвань) в среде аргона с чистотой 99,9999 %. Далее подложки подвергали БТО в режиме теплового баланса путем облучения их обратной стороны некогерентным световым потоком кварцевых галогенных ламп постоянной мощности на установке JetFirst-100 (*Jipelec*, Франция) в среде азота с чистотой 99,995 % в течение 7 с до достижения температуры от 400 до 600 °С. Перед нагревом камеру двукратно вакуумировали с промежуточным и финальным напуском азота. Контроль температуры рабочей стороны подложки осуществляли термопарой с точностью до ±0,5 °С.

Для исследования контактно-барьерных свойств силицидов слои платины и сплава Ni – V последовательно наносили на структуры диодов Шоттки с охраняющим кольцом, сформированным в эпитаксиальном слое легированного фосфором кремния толщиной 12 мкм с удельным сопротивлением 2,5–2,8 Ом · см на подложке из монокристаллического кремния диаметром 100 мм с удельным сопротивлением 0,003 Ом · см и ориентацией (111). При этом поверхность подложек была покрыта слоем термического окисла кремния толщиной ~0,6 мкм со вскрытыми контактными окнами. После диффузионного синтеза силицидного слоя остатки непрореагировавших металлов удаляли с поверхности окисла кремния в растворе царской водки при температуре 75 °С. Затем стандартными методами магнетронного распыления и фотолитографии формировали диффузионно-барьерный слой ванадия толщиной ~0,15 мкм и металлизацию анода из сплава Al – Si толщиной до 3,0 мкм. Далее подложку утоняли с нерабочей стороны до остаточной толщины структуры ~300 мкм и на шлифованной поверхности формировали металлизацию катода путем последовательного нанесения слоев титана, сплава Ni – V и серебра магнетронным распылением соответствующих мишеней. После формирования диодных структур подложки разделяли на кристаллы размером 2,7 × 2,7 мм и собирали их в пластиковый корпус типа КТ-28 (ГО-220).

Профили распределения концентрации атомов и толщину слоев в структурах Ni – V/Pt/Si измеряли методом резерфордского обратного рассеяния (РОР) ионов He⁺ с энергией 1,2 МэВ. Образцы фиксировали в кассете-держателе, закрепленной на двухосевом гониометре, и ориентировали относительно падающего пучка с точностью не хуже 0,02°. Частицы, рассеянные под углом 170°, регистрировали кремниевым поверхностно-барьерным детектором. Диаметр анализирующего пучка составлял 0,7–1,0 мм, ток пучка – 5–20 нА, общая доза ионов при снятии одного спектра достигала 5–100 мкКл. Разрешающая способность регистрирующего тракта была равна 11–14 кэВ. Исследования РОР проводили с применением ядерно-физического комплекса на основе электростатического ускорителя ионов AN-2500 (*High Voltage Engineering Europa*, Нидерланды). При преобразовании шкалы энергий в шкалу глубин использовали пакет расчетных программ *HEAD6* (Институт прикладных физических проблем имени А. Н. Севченко БГУ, Беларусь).

Исследование фазового состава структур Ni – V/Pt/Si проводили методом рентгенофазового анализа (РФА). Измерения выполняли на дифрактометре Ultima IV (*Rigaku*, Япония) с использованием геометрии Брэгга – Brentano в излучении CuK_α (λ = 0,154 179 нм). Исследуемый образец размещали на столике приставки для тонких пленок. Предварительно производили автоматическую настройку высоты образца. Съемку образцов осуществляли в диапазоне углов 2θ от 20° до 100° с шагом 0,05° и скоростью движения детектора 2 град/мин. Фазовый состав определяли с помощью программного обеспечения *PDXL* (версия 2.0) (*Rigaku*).

Исследование структурно-фазовых свойств образцов проводили методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и просвечивающей электронной дифракции (ПЭД) с применением электронного микроскопа Hitachi H-800 (Япония) при ускоряющем напряжении 200 кВ, а также гониометрического устройства. При анализе особенностей структурно-фазовых превращений в многослойных структурах использовали стандартные методы получения и анализа дифракционного контраста в сочетании с данными микродифракции. Для проведения ПЭМ-исследований образцы препарировали в виде планарных (метод Р-ПЭМ) и поперечных (метод Х-ПЭМ) сечений, что позволяло получать полную и статистически достоверную информацию о структурно-фазовых превращениях в слоях. Препарирование образцов для Р-ПЭМ осуществляли химико-динамическим травлением по методу вращающегося стакана в полирующем травителе с соотношением кислот $\text{HNO}_3 : \text{HF} = 6 : 1$. Образцы для Х-ПЭМ готовили механическим утонением структур путем их шлифовки и полировки абразивными материалами с последующей двусторонней ионно-лучевой обработкой.

Высоту барьера Шоттки силицидных контактов определяли методом вольт-амперных характеристик (ВАХ) путем экспоненциальной аппроксимации начального участка прямой ВАХ диода Шоттки к оси ординат [11]. Для расчета высоты барьера Шоттки ϕ_B (в вольтах) использовали формулу

$$\phi_B = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{SA^*T^2}{I_0} \right),$$

где k – постоянная Больцмана, Дж · К⁻¹; T – абсолютная температура выпрямляющего контакта, К; q – элементарный заряд, Кл; S – площадь выпрямляющего контакта, см²; A^* – эффективная постоянная Ричардсона, А · см² · К⁻²; I_0 – ток насыщения, определяемый по начальному участку ВАХ и численно равный предэкспоненциальному множителю прямой ее экспоненциальной аппроксимации, А.

Измерения ВАХ выпрямляющих контактов проводили с помощью анализатора параметров полупроводниковых приборов В1500А (*Agilent Technologies*, США). Плотность обратного тока определяли при обратном смещении на диодных структурах величиной 100 В.

Результаты и их обсуждение

Структурно-фазовые превращения. ПЭМ-исследования исходной структуры Ni – V/Pt/Si показывают, что после нанесения пленки металлов имеют поликристаллическое строение со средним размером зерен ~5–10 нм (рис. 1, а). ПЭД-картина представляет собой наложение непрерывных дифракционных колец от двухфазной системы никеля и платины, которые имеют гранецентрированную кубическую решетку (Fm3m). Интенсивность дифракционных колец неравномерно распределяется по кругу, усиливаясь в направлениях, соосных с кристаллографическими направлениями подложки (см. рис. 1, а), что указывает на текстурированность структуры: зерна никеля и платины обладают преимущественной ориентацией (111), обусловленной ориентацией подложки Si (111). Методом РФА определено, что фаза пленки сплава Ni – V представляет собой твердый раствор ванадия в никеле и ее параметр решетки (0,353 0–0,353 2 нм в зависимости от образца) выше, чем параметр решетки фазы чистого никеля (0,350 6 нм), ввиду большего радиуса атома ванадия (179 пм) по сравнению с таковым атома никеля (163 пм).

Типичные спектры РОР, полученные от структур Ni – V/Pt/Si до и после БТО (рис. 2), а также результаты их обработки в виде послойного распределения концентраций атомов платины и никеля (рис. 3) показывают, что после БТО при температуре 400 °С на границе раздела с кремнием формируется слой Pt₄₀Si₆₀, а ближе к поверхности – слой Ni₇₀Pt₃Si₂₇. Эти два слоя разделены тонкой прослойкой Ni₂₇Pt₃₁Si₄₂. На поверхности остается слой почти чистого никель-ванадиевого сплава Ni₈₀V₁₃Si₇. Анализ распределения концентраций различных атомов позволяет заключить, что в случае БТО при температуре 400 °С основным диффундирующим элементом является кремний, поскольку и атомы платины, и атомы никеля существенно не изменяют свою первоначальную (после осаждения) локацию, тогда как атомы кремния сильно диффундируют из подложки вплоть до поверхности.

Данные РФА (рис. 4) и ПЭМ (см. рис. 1) свидетельствуют о формировании в этих условиях фаз PtSi и Ni₂Si (+Pt). Моносилицид платины имеет микрокристаллическую структуру с размером зерен ~30–100 нм (см. рис. 1, б), что приводит к получению достаточно узких и высоких дифракционных максимумов на рентгенограмме (см. рис. 4) и интенсивных колец на ПЭД-картине (см. рис. 1, б, вставка). Кристаллическим является и тонкий поверхностный слой сплава Ni₈₀V₁₃Si₇ (рис. 5, а). Фаза Ni₂Si (+Pt), напротив, имеет нанодисперсную (почти аморфную) структуру, которая обуславливает размытие контраста на ПЭМ-микрофотографиях, уменьшение пиков на рентгенограмме и дает диффузные кольца на ПЭД-картине (см. рис. 1, б, и рис. 4).

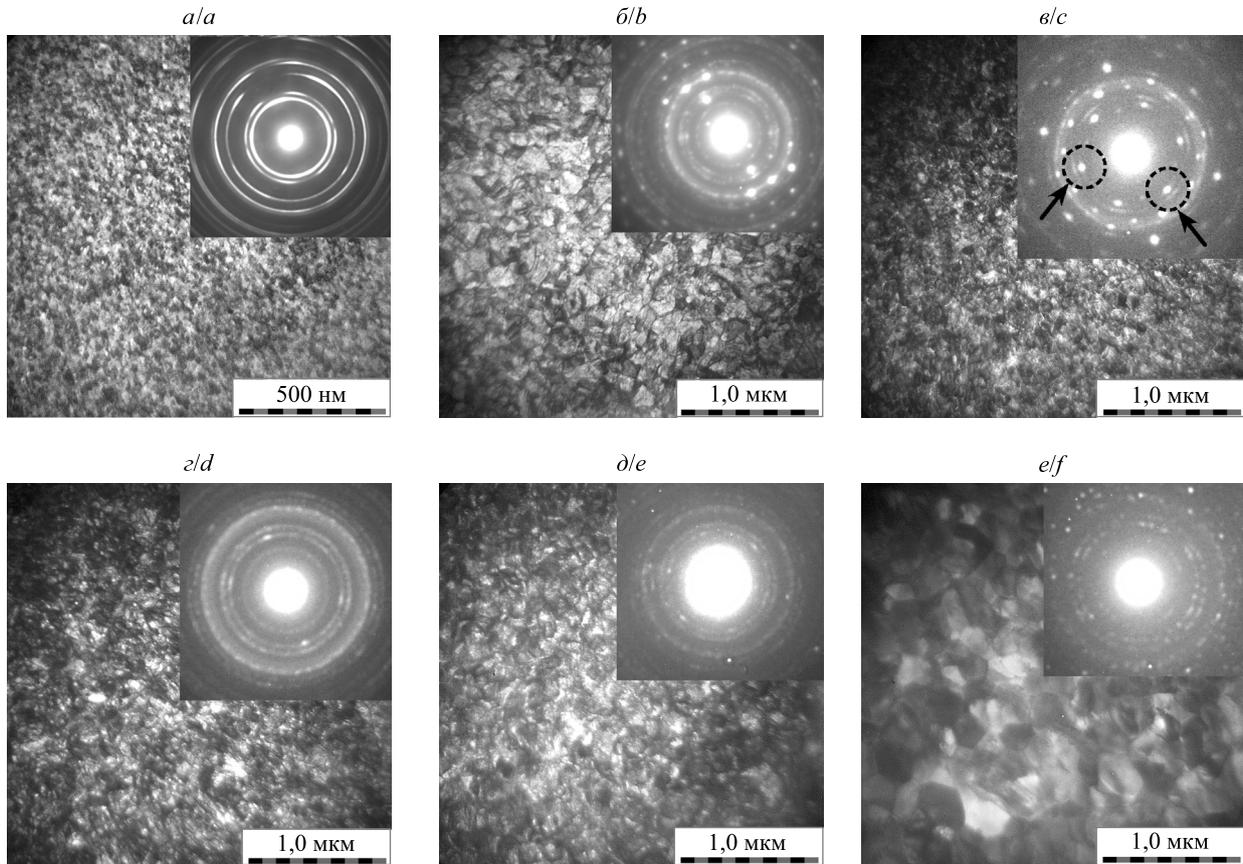


Рис. 1. Светлопольные Р-ПЭМ-микрофотографии и ПЭД-картины (на вставках), полученные от структуры Ni – V/Pt/Si с толщиной слоя сплава Ni – V 40 нм до БТО (а) и после БТО при температуре 400 °С (б), 450 °С (в), 500 °С (г), 550 °С (д) и 600 °С (е)

Fig. 1. Bright-field plan-view transmission electron microscopy micrographs and transmission electron diffraction patterns (on insets) obtained from the Ni – V/Pt/Si structure with a Ni – V alloy layer thickness of 40 nm before rapid heat treatment (a) and after rapid heat treatment at a temperature of 400 °C (b), 450 °C (c), 500 °C (d), 550 °C (e) and 600 °C (f)

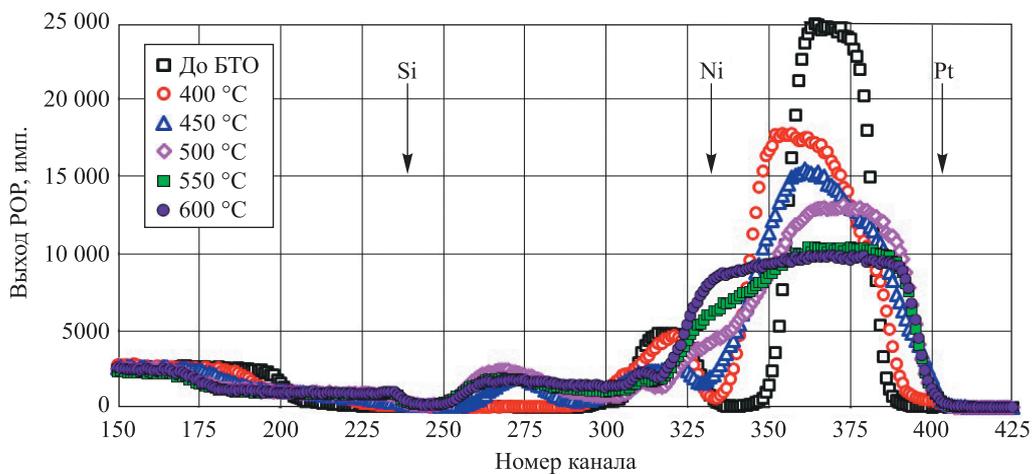


Рис. 2. Спектры РОР, полученные от структуры Ni – V/Pt/Si с толщиной слоя сплава Ni – V 40 нм до БТО и после БТО при различных температурах

Fig. 2. Rutherford backscattering spectra obtained from the Ni – V/Pt/Si structure with a Ni – V alloy layer thickness of 40 nm before rapid heat treatment and after rapid heat treatment at different temperatures

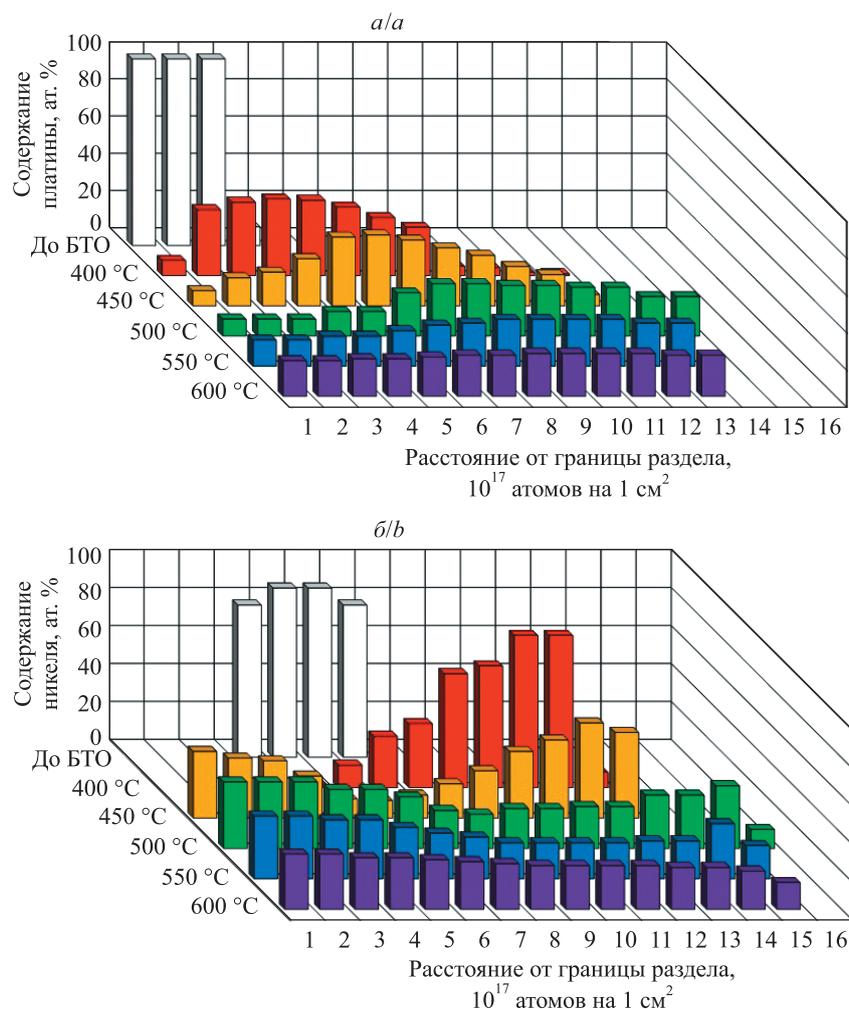


Рис. 3. Распределение концентраций атомов платины (а) и никеля (б) по толщине в структуре Ni – V/Pt/Si до БТО и после БТО при различных температурах

Fig. 3. The thickness distribution of platinum (a) and nickel (b) atom concentrations in the Ni – V/Pt/Si structure before rapid heat treatment and after rapid heat treatment at different temperatures

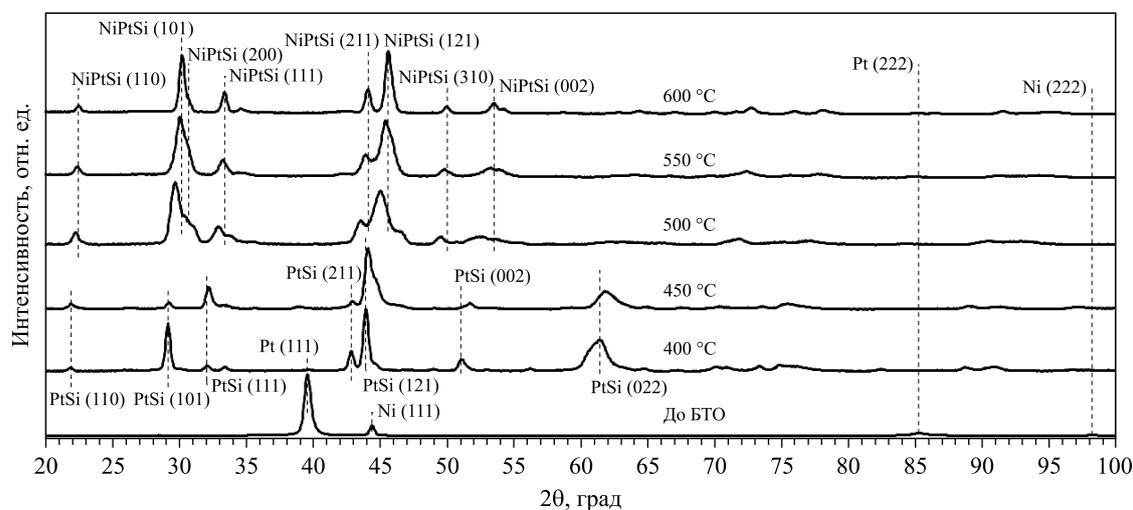


Рис. 4. Рентгенограммы, полученные от структуры Ni – V/Pt/Si с толщиной слоя сплава Ni – V 40 нм до БТО и после БТО при различных температурах

Fig. 4. X-ray diffraction patterns obtained from the Ni – V/Pt/Si structure with a Ni – V alloy layer thickness of 40 nm before rapid heat treatment and after rapid heat treatment at different temperatures

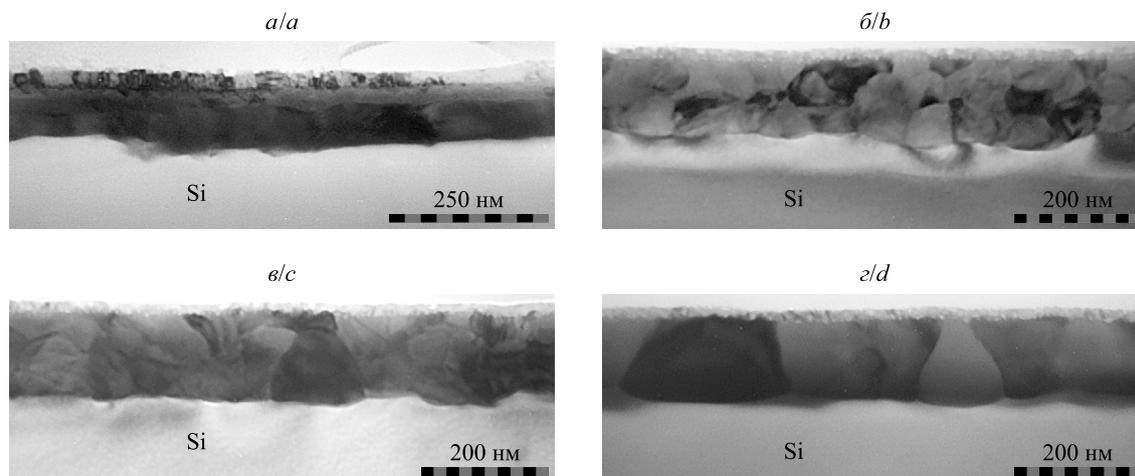


Рис. 5. Светлопольные X-ПЭМ-микрофотографии, полученные от структуры Ni – V/Pt/Si с толщиной слоя сплава Ni – V 40 нм после БТО при температуре 450 °C (а), 500 °C (б), 550 °C (в) и 600 °C (г)

Fig. 5. Bright-field cross-section transmission electron microscopy micrographs obtained from the Ni – V/Pt/Si structure with a Ni – V alloy layer thickness of 40 nm after rapid heat treatment at a temperature of 450 °C (a), 500 °C (b), 550 °C (c) and 600 °C (d)

Совершенно иная ситуация с формированием силицидов складывается при увеличении температуры БТО выше 450 °C. На рис. 2 хорошо видно появление дополнительного пика на спектре РОР в области каналов 270–280, что является следствием сильной диффузии атомов никеля из приповерхностного слоя к кремниевой подложке через слой моносилицида платины. При этом важно отметить, что, во-первых, никель становится преобладающим диффундирующим элементом, а во-вторых, не происходит доминирующего встраивания атомов никеля в решетку моносилицида платины, о чем свидетельствует провал на спектре РОР в области каналов 290–300. В то же время атомы платины начинают активно диффундировать к поверхности и достаточно хорошо встраиваются в решетку силицида никеля (см. рис. 3, а и б).

Очевидно, что перемещение атомов никеля к границе раздела силицид – кремний с полным или частичным вытеснением оттуда платины (моносилицида платины) должно сопровождаться соответствующими структурно-фазовыми превращениями. На рентгенограмме дополнительных пиков, связанных с силицидом никеля на границе раздела с кремнием, не зарегистрировано (см. рис. 4), однако на ПЭД-картине появляются точечные рефлексы от силицида никеля, соосные с рефлексами Si (220) и имеющие дугообразную форму (на рис. 1, в, часть из них охвачены пунктирным кругом). В соответствии с результатами наших недавних исследований [10] такие экстрарефлексы возникают вследствие дифракции электронов на силициде никеля, сформированном на кремнии в виде квазиэпитаксиальных ламелей силицидной фазы. В ряде публикаций (см., например, [12]) подобные эпитаксиальные структуры получили название трансротационных доменов, поскольку они образуются в результате сферического или цилиндрического изгиба определенных кристаллографических плоскостей пленки в целях адаптации к кристаллической структуре подложки.

При БТО в диапазоне температур от 450 до 550 °C приграничный квазиэпитаксиальный слой NiSi сохраняется, однако в его составе увеличивается доля атомов Pt (см. рис. 3). Слои, располагающиеся ближе к поверхности, приобретают состав двойных силицидов NiPtSi, в которых количество атомов Ni и Pt практически одинаково. Данный факт свидетельствует о том, что атомы Pt более растворимы в силициде NiSi, чем атомы Ni в силициде PtSi. При этом необходимо принимать во внимание, что фазы NiSi и PtSi являются изоморфными, обладают одинаковой орторомбической структурой с близкими параметрами решетки и должны образовывать псевдобинарные твердые растворы. Результаты структурно-фазовых исследований методами РФА, ПЭМ и ПЭД (см. рис. 1 и 4) подтверждают данное положение. В частности, БТО образцов Ni – V/Pt/Si с толщиной слоя сплава Ni – V 40 нм при температуре 500 °C приводит к сдвигу дифракционных пиков в область больших углов 2θ (см. рис. 4). Результаты расчета параметров решетки полученной фазы методом Ритвельда (см. таблицу) указывают на формирование фазы NiPtSi с орторомбической решеткой (Pbnm). Увеличение температуры БТО приводит к уменьшению параметров решетки фазы NiPtSi (см. таблицу). Как следует из данных РОР (см. рис. 3), после БТО при температуре 600 °C формируется практически однородный слой силицида NiPtSi, граничащий с кремниевой

подложкой. Состав слоя силицида NiPtSi изменяется в зависимости от исходной толщины слоя сплава Ni – V следующим образом:

- Ni₁₅Pt₂₈Si₅₇ (для структуры Ni – V/Pt/Si с толщиной слоя сплава Ni – V 20 нм);
- Ni₂₅Pt₂₂Si₅₃ (для структуры Ni – V/Pt/Si с толщиной слоя сплава Ni – V 40 нм);
- Ni₃₀Pt₁₈Si₅₂ (для структуры Ni – V/Pt/Si с толщиной слоя сплава Ni – V 60 нм).

Параметры решетки орторомбической фазы NiPtSi, полученные из данных РФА для структур Ni – V/Pt/Si с различной толщиной слоя сплава Ni – V после БТО

Lattice parameters of the orthorhombic NiPtSi phase obtained from X-ray phase analysis data for Ni – V/Pt/Si structures with different thickness of the Ni – V alloy layer after rapid heat treatment

Толщина слоя сплава Ni – V в структуре Ni – V/Pt/Si	Температура БТО, °С	Параметр решетки, нм		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
20	450	0,5918	0,5570	0,3575
	500	0,5903	0,5512	0,3544
	550	0,5876	0,5437	0,3491
	600	0,5886	0,5439	0,3490
40	450	0,5923	0,5580	0,3587
	500	0,5845	0,5445	0,3496
	550	0,5843	0,5395	0,3456
	600	0,5827	0,5368	0,3429
60	450	0,5902	0,5536	0,3560
	500	0,5822	0,5412	0,3493
	550	0,5876	0,5347	0,3685
	600	0,5804	0,5414	0,3628

Отдельно необходимо отметить особенности превращений в слоях, содержащих примесные атомы ванадия. Из анализа спектров РОР (см. рис. 2) следует, что во всех случаях независимо от температуры БТО и исходной толщины слоя сплава Ni – V атомы ванадия не диффундируют вглубь структуры, а остаются локализованными в тонком приповерхностном слое и входят в состав либо металлических сплавов (при температуре БТО 400–500 °С), либо сложного четырехкомпонентного силицида (при более высокой температуре БТО). Присутствие ванадия в составе сложного силицида, образовавшегося при температуре БТО выше 500 °С, приводит к формированию нанопористой структуры приповерхностного слоя, о чем можно судить по данным Х-ПЭМ (рис. 5, в и з). Также следует отметить, что при увеличении исходной толщины слоя сплава Ni – V с 20 до 60 нм толщина нанопористого приповерхностного слоя увеличивается с 10 до 30 нм, что коррелирует с количеством ванадия в исходном слое. Причины формирования нанопор в приповерхностном слое, содержащем атомы ванадия, в настоящее время не выяснены (будут являться предметом дальнейших исследований). Вместе с тем, поскольку нанопористый слой пространственно отделен от границы раздела силицид – кремний и не распространяется вглубь силицидного слоя, то его влияние на электронные и электрофизические свойства барьеров Шоттки представляется малосущественным.

Изменение зеренной структуры силицидного слоя NiPtSi с увеличением температуры БТО прослеживается при сравнении типичных ПЭМ-микрофотографий на рис. 1 и 5. В частности, можно отметить, что с ростом температуры увеличивается размер зерен поликристаллического силицида, за исключением температурного интервала 400–500 °С, когда размер зерен сначала увеличивается (по сравнению с таковым осажденных слоев), а затем несколько уменьшается (см. рис. 1, а, б и в). Дальнейший рост температуры до 600 °С приводит к увеличению зерен вплоть до субмикронных размеров. Этот на первый взгляд противоречивый факт объясняется последовательным формированием различных фаз в процессе БТО при температурах 400 °С и свыше 450 °С. Как следует из сравнения данных РОР (см. рис. 3) и РФА (см. рис. 4), основными фазами, формируемыми после БТО при температуре 400 °С, являются простые силицидные фазы Ni₂Si и PtSi, тогда как при увеличении температуры БТО до 450 °С и выше начинают превалировать сложные силицидные фазы NiPtSi. Можно предположить, что образование сложных силицидов требует больших энергетических затрат (имеет большую энергию активации), поскольку

включает дополнительные диффузионные процессы, а также сопровождается конфигурационными перестройками в элементарных ячейках силицидов и связанными с этим изменениями длины химических связей и их переориентацией (изменением ближнего порядка в расположении атомов).

Как сказано выше, БТО при 450 °С приводит к преобладанию силицидов NiPtSi сложного состава. Дальнейшее повышение температуры сопровождается непрерывным ростом размера зерен. Здесь, однако, важно отметить, что увеличение зерен до субмикронных размеров не вызывает существенного повышения шероховатости границы раздела силицид – кремний. Из X-ПЭМ-микрофотографий (см. рис. 5) видно, что даже после БТО при 600 °С граница раздела остается гладкой. Авторы полагают, что такая особенность строения границы раздела обусловлена благоприятным влиянием квазиэпитаксиального слоя силицида никеля на промежуточном этапе формирования силицидов, как это обсуждалось ранее в наших статьях и публикациях других авторов [12–15].

Контактно-барьерные свойства. Структурно-фазовые превращения в структуре Ni – V/Pt/Si после БТО приводят к соответствующим изменениям контактно-барьерных свойств. Так, после БТО при температурах 400 и 450 °С высота барьера Шоттки находится на уровне от 0,81 до 0,82 В (рис. 6), т. е. приближается к справочному значению для PtSi, равному 0,88 В [16], что обусловлено преимущественным влиянием на высоту барьера Шоттки именно данной фазы независимо от толщины верхнего слоя сплава Ni – V.

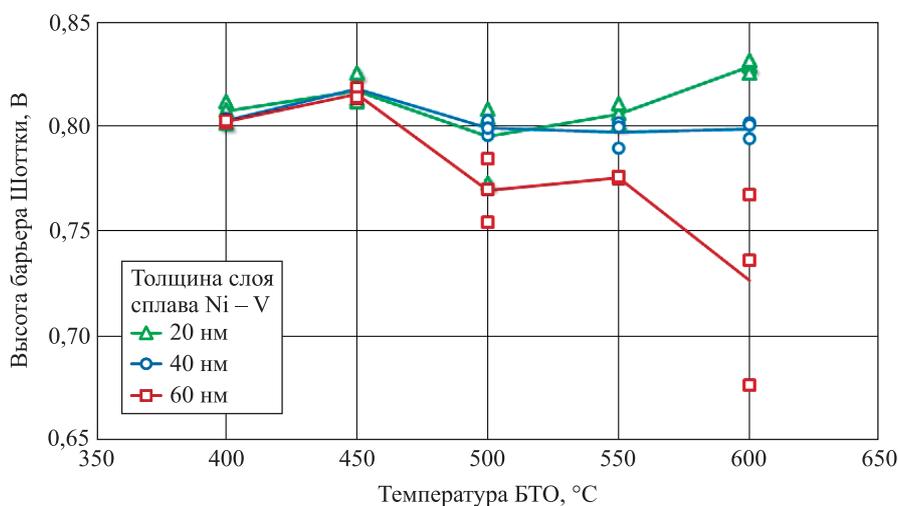


Рис. 6. Зависимость высоты барьера Шоттки структуры Ni – V/Pt/Si от температуры БТО при толщине слоя сплава Ni – V 20; 40 и 60 нм

Fig. 6. The dependence of the Schottky barrier height of the Ni – V/Pt/Si structure on the rapid heat treatment temperature at a Ni – V alloy layer thickness of 20; 40 and 60 nm

После БТО при температуре 500 °С наблюдается снижение средней высоты барьера Шоттки до 0,79–0,80 В при толщине слоя сплава Ni – V 20 и 40 нм и до 0,77 В при толщине слоя сплава Ni – V 60 нм, что обусловлено притоком атомов никеля к границе раздела с кремнием и формированием фаз моносилицида никеля, характеризующихся более низкой по сравнению с фазой PtSi высотой барьера Шоттки (0,66 В для фазы Ni₂Si и 0,65 В для фазы NiSi [16]). Увеличение разброса значений высоты барьера Шоттки указывает на разброс значений скорости протекания диффузионных процессов по площади структуры.

В случае БТО при температуре 550 °С средняя высота барьера Шоттки при толщине слоя сплава Ni – V 20 нм возрастает до 0,81 В, что свидетельствует об увеличении доли фазы PtSi на границе раздела силицид – кремний. При толщине слоя сплава Ni – V 40 и 60 нм средняя высота барьера Шоттки сохраняется на уровне ~0,80 и 0,77 В соответственно. В то же время при толщине слоя сплава Ni – V 60 нм существенно снижается разброс значений данной величины, что обусловлено уменьшением разброса значений скорости формирования силицидных фаз.

После БТО при температуре 600 °С для структур Ni – V/Pt/Si с толщиной слоя сплава Ni – V 20 нм наблюдается дальнейшее увеличение средней высоты барьера Шоттки до 0,83 В, что указывает на преимущественное влияние на данный параметр фазы PtSi. При толщине слоя сплава Ni – V 40 нм средняя высота барьера Шоттки остается на уровне ~0,80 В, а при толщине слоя сплава Ni – V 60 нм уменьшается до ~0,78 В, что обусловлено увеличением содержания никеля у границы раздела с кремнием. При этом наблюдается разброс значений высоты барьера Шоттки от 0,68 до 0,77 В, что указывает на существенную пространственную неоднородность распределения фаз NiSi и PtSi на границе раздела с кремнием.

В целом значения высоты барьера Шоттки после БТО структуры Ni – V/Pt/Si при температуре 600 °C коррелируют с приведенными выше данными о содержании платины в пограничном слое двойного силицида NiPtSi. Также следует отметить справедливость ранее сделанного вывода об отсутствии существенного влияния содержащих ванадий поверхностных слоев на электронные и электрофизические свойства барьеров Шоттки.

Анализ зависимости плотности обратного тока через силицидные контакты от температуры БТО (рис. 7) показывает, что при ее повышении от 400 до 450 °C плотность обратного тока для структур Ni – V/Pt/Si с толщиной слоя сплава Ni – V 20; 40 и 60 нм возрастает более чем на порядок величины. На фоне стабильных значений высоты барьера Шоттки данный факт указывает на увеличение плотности дефектов на границе раздела силицид – кремний, обусловленных диффузией компонентов структуры и фазовыми перестроениями, что также подтверждается развитой морфологией этой границы раздела (см. рис. 5, а).

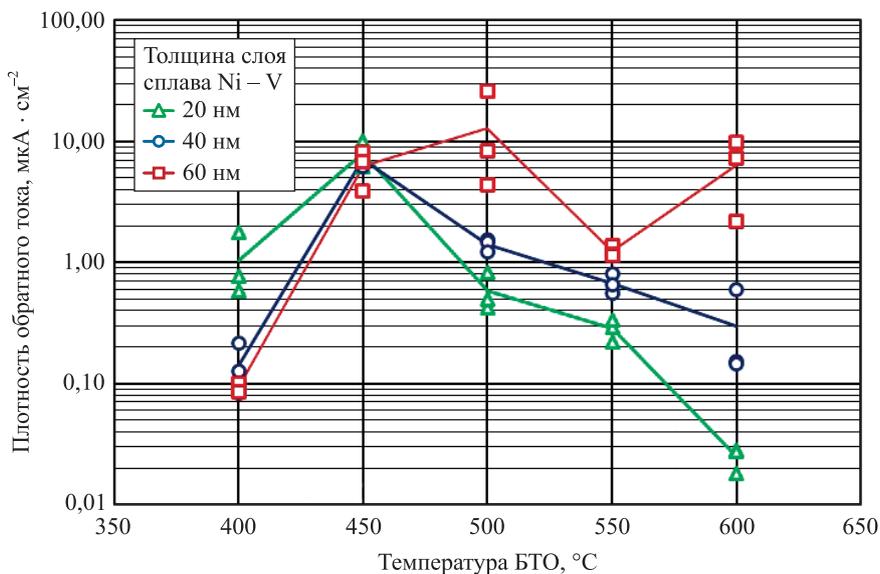


Рис. 7. Зависимость плотности обратного тока через структуру Ni – V/Pt/Si от температуры БТО при толщине слоя сплава Ni – V 20; 40 и 60 нм

Fig. 7. The dependence of reverse current density through Ni – V/Pt/Si structure on the rapid heat treatment temperature at a Ni – V alloy layer thickness of 20; 40 and 60 nm

Для структур Ni – V/Pt/Si с толщиной слоя сплава Ni – V 40 и 20 нм дальнейшее повышение температуры БТО вплоть до 600 °C приводит к уменьшению плотности обратного тока на один и два порядка величины соответственно, что вызвано снижением плотности дефектов на границе раздела силицид – кремний и сглаживанием ее морфологии (см. рис. 5, в и г). Кроме того, во втором случае дополнительное влияние на уменьшение плотности обратного тока оказывает увеличение высоты барьера Шоттки.

Для структур с толщиной слоя сплава Ni – V 60 нм повышение температуры БТО до 500 °C приводит к дальнейшему росту плотности обратного тока, что, по-видимому, обуславливается снижением высоты барьера Шоттки (см. рис. 6) и свидетельствует о сохранении высокой плотности дефектов на границе раздела силицид – кремний. При температуре БТО 550 °C наблюдаются снижение средней плотности обратного тока на порядок величины и существенное уменьшение разброса значений этого параметра, что говорит о снижении плотности дефектов на границе раздела силицид – кремний на фоне сглаживания ее морфологии. Дальнейшее увеличение температуры БТО до 600 °C снова приводит к кратному росту плотности обратного тока и разбросу значений этой величины, что в данном случае коррелирует с уменьшением высоты барьера Шоттки с одновременным увеличением разброса ее значений.

Таким образом, на величину плотности обратного тока силицидных контактов, полученных БТО структуры Ni – V/Pt/Si, влияет как высота их барьера Шоттки, так и плотность дефектов на границе раздела силицид – кремний, обусловленных диффузией компонентов структуры и фазовыми перестроениями.

Заключение

В результате проведенных исследований установлено влияние температуры БТО структур Ni – V/Pt/Si с толщиной слоя сплава Ni – V 20; 40 и 60 нм на структурно-фазовые превращения в формирующихся слоях силицидов и их контактно-барьерные свойства.

Так, при температуре БТО 400 °С на границе раздела с кремнием формируется слой PtSi. При температуре БТО 450 °С происходит диффузия никеля из поверхностного слоя к подложке с последующим образованием на границе раздела с кремнием квазиэпитаксиальных доменов NiSi. При температуре БТО выше 500 °С наблюдаются усиление диффузии платины к границе раздела с кремнием и формирование двойного силицида NiPtSi. В диапазоне температур БТО от 550 до 600 °С распределение никеля и платины по толщине силицидного слоя становится равномерным. При этом содержание в нем никеля пропорционально исходной толщине слоя сплава Ni – V, а ванадий после БТО локализуется в приповерхностной области силицидного слоя и не влияет на его контактно-барьерные свойства.

Установлено, что силицидный слой с уменьшенной дефектностью границы раздела с кремнием и наилучшей воспроизводимостью высоты барьера Шоттки формируется при температуре БТО 550 °С. Высота барьера Шоттки в этом случае изменяется от 0,77 В (для толщины слоя сплава Ni – V 60 нм) до 0,81 В (для толщины слоя сплава Ni – V 20 нм).

Библиографические ссылки

1. Finstad TG, Mayer JW, Nicolet M-A. The formation of NiSi from Ni₂Si studied with a platinum marker. *Thin Solid Films*. 1978; 51(3):391–394. DOI: 10.1016/0040-6090(78)90303-6.
2. Турцевич АС, Соловьёв ЯА, Ануфриев ДЛ, Мильчанин ОВ. Структурно-морфологические особенности границы раздела Si/PtSi в диодах Шоттки для силовой электроники. *Вакуумная техника и технология*. 2006;16(4):271–275. EDN: HVUGUF.
3. Mantovani S, Nava F, Nobili C, Queirolo G, Celotti G. Pt – Ni bilayers on n-type silicon: metallurgical and electrical behavior. *Journal of Applied Physics*. 1984;55(4):899–908. DOI: 10.1063/1.333141.
4. Liu JF, Feng JY, Zhu J. Comparison of the thermal stability of NiSi films in Ni/Pt/(111)Si and Ni/Pt/(100)Si systems. *Journal of Applied Physics*. 2001;90(2):745–749. DOI: 10.1063/1.1379053.
5. Finstad TG. Silicide formation with nickel and platinum double layers on silicon. *Thin Solid Films*. 1978;51(3):411–424. DOI: 10.1016/0040-6090(78)90305-X.
6. Finstad TG, Nicolet M-A. Silicide formation with bilayers of Pd – Pt, Pd – Ni, and Pt – Ni. *Journal of Applied Physics*. 1979; 50(1):303–307. DOI: 10.1063/1.325659.
7. Hung L-S. Interactions between binary metallic alloys and Si, GeSi and GaAs. *Materials Science Reports*. 1992;7(6):221–269. DOI: 10.1016/0920-2307(92)90009-P.
8. Doering R, Nishi Y, editors. *Handbook of semiconductor manufacturing technology*. 2nd edition. Boca Raton: CRC Press; 2008. 1720 p. DOI: 10.1201/9781420017663.
9. Пилипенко ВА. *Быстрые термообработки в технологии СБИС*. Минск: Издательский центр БГУ; 2004. 531 с.
10. Chaplanov AM, Markevich MI, Malyshko AN, Shcherbakova YeN, Solodukha VA, Turtsevich AS, et al. Features of phase transformations in a Ni_v – Pt – Si system during stationary stepped annealing. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 2015;79(11):1360–1363. DOI: 10.3103/S1062873815110052.
11. Зи СМ. *Физика полупроводниковых приборов. Книга 1*. Гергель ВА, Ракитин ВВ, переводчики; Сурис РА, редактор. Москва: Мир; 1984. 456 с.
12. Соловьёв ЯА, Гайдук ПИ. Особенности структурно-фазовых превращений в слоях сплава Ni – Pt – V на кремнии при быстрой термической обработке. *Доклады БГУИР*. 2024;22(4):5–13.
13. Alberti A, Bongiorno C, Alippi P, La Magna A, Spinella C, Rimini E. Structural characterization of Ni₂Si pseudoepitaxial transrotational structures on [001] Si. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. 2006; 62(part 5):729–736. DOI: 10.1107/S0108768106029727.
14. Alberti A, La Magna A. Role of the early stages of Ni – Si interaction on the structural properties of the reaction products. *Journal of Applied Physics*. 2013;114(12):121301. DOI: 10.1063/1.4818630.
15. Houmada K, Perrin-Pellegrino C, Mangelinck D. Effect of Pt addition on Ni silicide formation at low temperature: growth, redistribution, and solubility. *Journal of Applied Physics*. 2009;106(6):063511. DOI: 10.1063/1.3204948.
16. Maex K, van Rossum M, editors. *Properties of metal silicides*. Stevenage: INSPEC; 1995. XIV, 335 p. (EMIS datareviews series; number 14).

References

1. Finstad TG, Mayer JW, Nicolet M-A. The formation of NiSi from Ni₂Si studied with a platinum marker. *Thin Solid Films*. 1978; 51(3):391–394. DOI: 10.1016/0040-6090(78)90303-6.
2. Turtsevich AS, Solovjov JA, Anufriev DL, Milchanin OV. [Structural and morphological features of Si/PtSi interface in Schottky diodes for power electronics]. *Vakuumnaya tekhnika i tekhnologiya*. 2006;16(4):271–275. Russian. EDN: HVUGUF.
3. Mantovani S, Nava F, Nobili C, Queirolo G, Celotti G. Pt – Ni bilayers on n-type silicon: metallurgical and electrical behavior. *Journal of Applied Physics*. 1984;55(4):899–908. DOI: 10.1063/1.333141.
4. Liu JF, Feng JY, Zhu J. Comparison of the thermal stability of NiSi films in Ni/Pt/(111)Si and Ni/Pt/(100)Si systems. *Journal of Applied Physics*. 2001;90(2):745–749. DOI: 10.1063/1.1379053.
5. Finstad TG. Silicide formation with nickel and platinum double layers on silicon. *Thin Solid Films*. 1978;51(3):411–424. DOI: 10.1016/0040-6090(78)90305-X.
6. Finstad TG, Nicolet M-A. Silicide formation with bilayers of Pd – Pt, Pd – Ni, and Pt – Ni. *Journal of Applied Physics*. 1979; 50(1):303–307. DOI: 10.1063/1.325659.
7. Hung L-S. Interactions between binary metallic alloys and Si, GeSi and GaAs. *Materials Science Reports*. 1992;7(6):221–269. DOI: 10.1016/0920-2307(92)90009-P.

8. Doering R, Nishi Y, editors. *Handbook of semiconductor manufacturing technology*. 2nd edition. Boca Raton: CRC Press; 2008. 1720 p. DOI: 10.1201/9781420017663.
9. Pilipenko VA. *Bystrye termoobrabotki v tekhnologii SBIS* [Rapid thermal treatments in ULSI technology]. Minsk: Publishing Centre of the Belarusian State University; 2004. 531 p. Russian.
10. Chaplanov AM, Markevich MI, Malyshko AN, Shcherbakova YeN, Solodukha VA, Turtsevich AS, et al. Features of phase transformations in a Ni_{1-x}–Pt–Si system during stationary stepped annealing. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 2015;79(11):1360–1363. DOI: 10.3103/S1062873815110052.
11. Sze SM. *Physics of semiconductor devices*. 2nd edition. New York: John Wiley and Sons; 1981. XII, 868 p.
Russian edition: Sze SM. *Fizika poluprovodnikovykh priborov. Kniga 1*. Gergel' VA, Rakitin VV, translators; Suris RA, editor. Moscow: Mir; 1984. 456 p.
12. Solovjov JA, Gaiduk PI. Features of structural and phase transitions in layers of Ni–Pt–V alloy on silicon during rapid heat treatment. *Doklady BGUIR*. 2024;22(4):5–13. Russian.
13. Alberti A, Bongiorno C, Alippi P, La Magna A, Spinella C, Rimini E. Structural characterization of Ni₂Si pseudoepitaxial transrotational structures on [001] Si. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. 2006; 62(part 5):729–736. DOI: 10.1107/S0108768106029727.
14. Alberti A, La Magna A. Role of the early stages of Ni–Si interaction on the structural properties of the reaction products. *Journal of Applied Physics*. 2013;114(12):121301. DOI: 10.1063/1.4818630.
15. Hoummada K, Perrin-Pellegrino C, Mangelinck D. Effect of Pt addition on Ni silicide formation at low temperature: growth, redistribution, and solubility. *Journal of Applied Physics*. 2009;106(6):063511. DOI: 10.1063/1.3204948.
16. Maex K, van Rossum M, editors. *Properties of metal silicides*. Stevenage: INSPEC; 1995. XIV, 335 p. (EMIS datareviews series; number 14).

Получена 07.02.2024 / исправлена 29.02.2024 / принята 05.03.2024.
Received 07.02.2024 / revised 29.02.2024 / accepted 05.03.2024.

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ НАНЕСЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ НИТРИДНЫХ И КАРБОНИТРИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ИХ СТРУКТУРУ, ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

С. В. КОНСТАНТИНОВ¹⁾, Ф. Ф. КОМАРОВ¹⁾,
И. В. ЧИЖОВ²⁾, В. А. ЗАЙКОВ²⁾, Д. В. ЖИГУЛИН³⁾

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⁾«Интеграл» – управляющая компания холдинга «Интеграл»,
ул. Казинца, 121а, 220108, г. Минск, Беларусь

Аннотация. Методом реактивного магнетронного распыления с использованием различных режимов нанесения сформированы наноструктурированные нитридные (TiAlCuN) и карбонитридные (TiAlCuCN) покрытия. Изучены структура, морфология, оптические и электрофизические свойства полученных покрытий, такие как толщина пленки (h), средняя шероховатость (S_a), коэффициент солнечного поглощения (α_s), коэффициент излучения (ϵ_0), отношение коэффициента солнечного поглощения к коэффициенту излучения (α_s/ϵ_0), равновесная температура (T_p), коэффициент фототермического преобразования (η), поверхностное сопротивление (R_{\square}), удельное сопротивление ($R_{уд}$), плазменная длина волны (λ_p), концентрация электронов (N) и подвижность носителей заряда (μ). Установлено, что данные покрытия являются электропроводящими. Введение углерода в состав покрытия TiAlCuN приводит к измельчению его структуры, формированию преимущественно глобулярной морфологии, делая материал более однородным по поверхности и глубине. Покрытия, нанесенные с использованием мишени, состоящей из 46 ат. % Ti, 46 ат. % Al, 8 ат. % Cu, имеют большие коэффициенты солнечного поглощения (на 32 %), коэффициент излучения (на 69 %) и коэффициент фототермического преобразования (на 31 %), меньшее отношение коэффициента солнечного поглощения к коэффициенту излучения (на 21 %) и равновесную температуру (на 50 %), чем

Образец цитирования:

Константинов СВ, Комаров ФФ, Чижов ИВ, Зайков ВА, Жигулин ДВ. Влияние режимов нанесения наноструктурированных нитридных и карбонитридных покрытий на их структуру, оптические и электрофизические свойства. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2024;2:69–83.
EDN: FTXLTA

For citation:

Konstantinov SV, Komarov FF, Chizhov IV, Zaikov VA, Zhyhulin DV. The effect of deposition regimes of nanostructured nitride and carbonitride coatings on their structure, optical and electrophysical properties. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2024;2:69–83. Russian.
EDN: FTXLTA

Авторы:

Станислав Валерьевич Константинов – кандидат физико-математических наук, доцент; ведущий научный сотрудник лаборатории элионики.

Фадей Фадеевич Комаров – доктор физико-математических наук, академик НАН Беларуси, профессор; заведующий лабораторией элионики.

Игорь Викторович Чижов – аспирант кафедры физической электроники и нанотехнологий факультета радиофизики и компьютерных технологий. Научный руководитель – С. В. Константинов.

Валерий Александрович Зайков – старший научный сотрудник кафедры физической электроники и нанотехнологий факультета радиофизики и компьютерных технологий.

Дмитрий Владимирович Жигулин – начальник сектора физико-технического анализа государственного центра «Бел-микроанализ».

Authors:

Stanislav V. Konstantinov, PhD (physics and mathematics), docent; leading researcher at the laboratory of elionics.
svkonstantinov@bsu.by

<https://orcid.org/0000-0002-4489-8751>

Fadei F. Komarov, doctor of science (physics and mathematics), academician of the National Academy of Sciences of Belarus, full professor; head of the laboratory of elionics.

komarovf@bsu.by

<https://orcid.org/0000-0001-8292-8942>

Igor V. Chizhov, postgraduate student at the department of physical electronics and nanotechnologies, faculty of radiophysics and computer technologies.

igorchizhovwork@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0002-4455-2128>

Valery A. Zaikov, senior researcher at the department of physical electronics and nanotechnologies, faculty of radiophysics and computer technologies.

valery48@tut.by

Dmitry V. Zhyhulin, head of the sector of physical and technical analysis, state centre «Belmicroanalysis».

zhygulin@mail.ru

образцы, полученные посредством распыления мишени, включающей 69 ат. % Ti, 23 ат. % Al, 8 ат. % Cu. Установлено, что добавление меди в состав нитрида TiAlN при оптимальных условиях нанесения приводит к уменьшению удельного сопротивления покрытия TiAlCuN в 4,0–7,5 раза по сравнению с таковым покрытия TiAlN. Полученные наноструктурированные покрытия TiAlCuN и TiAlCuCN перспективны для использования в качестве терморегулирующих покрытий для корпуса, систем и устройств малых космических аппаратов.

Ключевые слова: реактивное магнетронное распыление; наноструктурированные покрытия TiAlCuN и TiAlCuCN; оптические свойства; электрофизические свойства; космическое материаловедение.

THE EFFECT OF DEPOSITION REGIMES OF NANOSTRUCTURED NITRIDE AND CARBONITRIDE COATINGS ON THEIR STRUCTURE, OPTICAL AND ELECTROPHYSICAL PROPERTIES

S. V. KONSTANTINOV^a, F. F. KOMAROV^a,
I. V. CHIZHOV^b, V. A. ZAIKOV^b, D. V. ZHYHULIN^c

^aA. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems, Belarusian State University,
7 Kurchatava Street, Minsk 220045, Belarus

^bBelarusian State University, 4 Niezaliezhnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

^c«Integral» – Holding Management Company, 121a Kazinca Street, Minsk 220108, Belarus

Corresponding author: S. V. Konstantinov (svkonstantinov@bsu.by)

Abstract. Nanostructured nitride (TiAlCuN) and carbonitride (TiAlCuCN) coatings were formed using the reactive magnetron sputtering method in various deposition regimes. The structure, morphology, optical and electrophysical properties of the obtained coatings, such as film thickness (h), average roughness (S_a), solar absorption coefficient (α_s), emissivity (ϵ_0), ratio of solar absorption coefficient to emissivity (α_s/ϵ_0), equilibrium temperature (T_p), photothermal conversion coefficient (η), surface resistance (R_s), resistivity (ρ), plasma wavelength (λ_p), electron concentration (N) and charge carrier mobility (μ), were studied. It has been discovered that the resulting coatings are electrically conductive. The introduction of carbon into the composition of the TiAlCuN coating leads to a refinement of its structure and the formation of a predominantly globular morphology, making the material more uniform on surface and in depth. Coatings deposited using a target with a composition of 46 at. % Ti, 46 at. % Al, 8 at. % Cu, have higher solar absorption coefficient (by 32 %), emissivity (by 69 %) and photothermal conversion coefficient (by 31 %), lower ratio of solar absorption coefficient to emissivity (by 21 %) and equilibrium temperature (by 50 %), than samples obtained using a target with a composition of 69 at. % Ti, 23 at. % Al, 8 at. % Cu. It has been observed that the addition of copper to the composition of the TiAlN nitride under optimal deposition conditions leads to a decrease in the resistivity of the TiAlCuN coating by 4.0–7.5 times compared to that of the TiAlN coating. Thus, the formed nanostructured TiAlCuN and TiAlCuCN coatings are promising for use as thermoregulatory ones for housings, systems and devices of small spacecrafts.

Keywords: reactive magnetron sputtering; nanostructured TiAlCuN and TiAlCuCN coatings; optical properties; electrophysical properties; space materials science.

Введение

Наноструктурированные нитридные (TiAlCuN) и карбонитридные (TiAlCuCN) покрытия обладают перспективными механическими свойствами для обеспечения надежного функционирования систем малых космических аппаратов, а именно высокими твердостью и стойкостью к ударным нагрузкам, отличной сопротивляемостью пластической деформации [1; 2]. Кроме того, уникальным свойством подобных керамических покрытий является высокая радиационная стойкость к высокоэнергетическому ионизирующему облучению [3–9].

При проектировании космического аппарата важно учитывать, каких температур будут достигать различные узлы во время полета. Блоки чувствительной электроники должны быть защищены от воздействия негативных факторов и эксплуатироваться в оптимальном температурном диапазоне. Экстремальные перепады температур, которым материалы подвергаются в течение длительного времени в космосе, оказывают непосредственное влияние на их функциональные свойства. Выбор материала покрытия, отвечающего жестким требованиям для применения в космическом пространстве, является сложной задачей. Для прогнозирования температуры космического аппарата в космосе необходимо знать оптические характеристики материала корпуса спутника. В работе [10] было определено значение коэффициента полного солнечного поглощения (a_s) для спутников сферической и цилиндрической формы

с учетом коэффициента отражения. Суммарный полусферический коэффициент излучения ($e_H(T)$) для спутника сферической формы измерялся калориметрическим методом и сравнивался с результатами измерения коэффициента отражения в инфракрасном диапазоне (от 2 до 30 мкм). Было установлено, что соотношение a_s/ϵ_0 для графита составляет 0,95–1,11, при этом равновесная температура спутников находится в интервале 90–380 К. Для нитрида титана (TiN) соотношение a_s/ϵ_H достигает значений 2,64–4,64 при равновесной температуре 130–490 К [10]. Равновесные температуры для сферических и цилиндрических космических аппаратов были рассчитаны с использованием солнечных постоянных на Венере, Земле и Сатурне [10]. Рассмотренные покрытия являются перспективными для задач терморегулирования малых космических аппаратов.

Авторами работы [11] были оценены эффективность фототермического преобразования тонкопленочных покрытий, их термическая стабильность, а также предложены пути и способы улучшения оптических и, как следствие, тепловых характеристик. Отмечено, что нитридные и карбонитридные покрытия, как правило, демонстрируют высокие механические свойства и хорошую термическую стабильность.

Исследования карбонитридного покрытия TiAlCN [12] показали изменения удельного сопротивления пленок в пределах от 1,982 до 3,169 мОм · см при варьировании технологических условий осаждения. Коэффициент солнечного поглощения (α_s) составлял от 0,24 до 0,54, коэффициент излучения (ϵ_0) – от 0,33 до 0,52, а их отношение (α_s/ϵ_0) достигало от 0,60 до 1,44, что свидетельствует о возможности изменения оптических и электрофизических характеристик покрытий, наносимых вакуумными методами, путем выбора оптимальных условий их формирования.

Таким образом, актуальной задачей является установление влияния режимов нанесения на оптические и электрофизические свойства наноструктурированных нитридных (TiAlCuN) и карбонитридных (TiAlCuCN) керамических покрытий с добавлением меди, формируемых методом реактивного магнетронного распыления и являющихся перспективными для применения в качестве терморегулирующих покрытий для космической техники.

Материалы и методы исследования

Осаждение покрытий TiAlCuN и TiAlCuCN производилось методом реактивного магнетронного распыления с использованием композитных мишеней, состав которых представлен в табл. 1. Нанесение осуществлялось на модернизированной установке УВН-2М, оснащенной магнетронным распылителем и ионным источником «Радикал», системами нагрева подложек, подачи смещения на подложку и модульным комплексом управления расходом газов (МКУРГ), по ранее отработанной технологии [1; 2]. Откачка вакуумной камеры, оснащенной азотной ловушкой, производилась с помощью диффузионного паромасляного и форвакуумного насосов. Вакуумная система позволяла получать предельное остаточное давление $9 \cdot 10^{-4}$ Па. Напыляемые подложки – монокристаллический кремний (Si (100)), оксид кремния (SiO₂), ситалл (марка СТ-1) – закрепляли на плоском нагреваемом подложкодержателе.

Для контроля расхода реактивных газов – азота (N₂) и ацетилена (C₂H₂) – использовалась зависимость характеристик спектров оптического излучения разряда от содержания газов в вакуумной камере. Количество углерода в составе покрытий контролировалось соотношением парциальных давлений реактивных газов $P_{N_2}/P_{C_2H_2}$.

В работе применялся одноканальный алгоритм контроля расхода газов, который сводится к регистрации и поддержанию на заданном уровне интенсивности одного контрольного спектрального элемента – линии титана I_{Ti} 506,5 нм. Используемая система контроля расхода газов МКУРГ [1; 2] позволяет поддерживать постоянное соотношение потоков распыленных атомов металла мишени и потока реактивного газа на подложку при постоянных рабочем давлении и параметрах на источнике питания. Такой способ управления нанесением покрытий и контроля процесса реактивного магнетронного распыления обеспечивает высокую воспроизводимость формирования покрытий по составу и толщине [3–6].

Таблица 1

Состав мишеней TiAlCu, изготовленных методом взрывного прессования

Table 1

Compositions of TiAlCu targets manufactured by explosive pressing

Номер мишени	Состав мишени					
	Ti, мас. %	Ti, ат. %	Al, мас. %	Al, ат. %	Cu, мас. %	Cu, ат. %
3	56	46	31	46	13	8
4	74,5	69	14	23	11,5	8

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием электронного микроскопа Hitachi SU-3400 (Япония) были изучены структура и морфология полученных покрытий. Ускоряющее напряжение электронного пучка составляло 15 кВ. Микроскоп был оснащен датчиком рентгеновского излучения (энергодисперсионным спектрометром), позволяющим определять элементный состав исследуемых покрытий методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС). Толщину покрытий изучали по СЭМ-микрофотографиям поперечных сколов образцов на подложках из кремния и оксида кремния. Морфологию поверхности исследовали с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) NanoEducator II (ООО «НТ-МДТ», Россия). Сканирование поверхности образцов производилось на поле размером 2×2 мкм. Обработка полученных данных выполнялась в программном комплексе *Gwyddion*. Спектры отражения от покрытий регистрировались на установке Lambda-1050 UV/Vis (*PerkinElmer*, США) в диапазоне длин волн 190–2500 нм. Поверхностное сопротивление (R_{\square}) пленок измерялось четырехзондовым методом с помощью цифрового прибора ИУС-3 (Россия) в центре образца при комнатной температуре. Погрешность измерений не превышала 5 %.

Результаты и их обсуждение

В табл. 2 представлены данные о составе сформированных покрытий TiAlCuN и TiAlCuCN. Степень реактивности процесса и соотношение между металлическими и неметаллическими компонентами являются основными параметрами, определяющими состав и, как следствие, структуру и свойства наносимых покрытий, позволяя тем самым формировать наноматериал с желаемыми характеристиками.

Таблица 2

Степень реактивности (α), доля металлических компонентов (Ti + Al),
 доля неметаллических компонентов (N + C), отношение доли металлических компонентов
 к доле неметаллических компонентов ((Ti + Al)/(N + C)) различных образцов
 покрытий TiAlCuN и TiAlCuCN

Table 2

The degree of reactivity (α), the proportion of metallic components (Ti + Al),
 the proportion of non-metallic components (N + C), the ratio of the proportion of metallic components
 to the proportion of non-metallic components ((Ti + Al)/(N + C)) of various samples
 of TiAlCuN and TiAlCuCN coatings

Образец	α	Ti + Al, ат. %	N + C, ат. %	(Ti + Al)/(N + C)
3N1	0,605	44,80	45,89	0,976
3N2	0,474	48,05	38,97	1,233
4N1	0,605	45,19	45,53	0,993
4N2	0,474	56,79	31,70	1,791
3CN1	0,605	42,23	48,36	0,873
3CN2	0,474	51,77	39,99	1,295
4CN1	0,605	51,51	41,73	1,234
4CN2	0,474	59,97	30,99	1,935

На рис. 1 представлены СЭМ-изображения поверхности и поперечного скола исследуемых покрытий. Видно, что для образца 3N1, полученного посредством распыления мишени 3 в режиме 1 (состав покрытия близок к стехиометрическому), характерна V-образная столбчатая структура. Средний диаметр столбцов роста на поверхности составляет около (90 ± 5) нм. Толщина сформированного наноструктурированного покрытия равна 1730 нм (см. рис. 1, б). На поверхности покрытия отсутствуют трещины и пустоты, что свидетельствует о его однородности. Образец 3CN1 (см. рис. 1, в и г), полученный с использованием аналогичных параметров нанесения ($\alpha = 0,605$, мишень 3, режим 1), имеет субнанокристаллическую глобулярную структуру без ярко выраженного направления роста. На рис. 1, г, отмечена толщина оксида кремния, равная 456 нм. Введение углерода способствовало изменению соотношения между металлическими и неметаллическими компонентами покрытия (см. табл. 2), что, в свою очередь, привело к преобразованию структуры покрытия, а именно к переходу от V-образной столбчатой структуры к мелкозернистой глобулярной структуре.

СЭМ-изображения поверхности и поперечного скола покрытий, сформированных посредством распыления мишени 3 в режиме 2 (с обогащением металлическими компонентами), приведены на рис. 2. На поверхности полученных образцов покрытий TiAlCuN и TiAlCuCN отсутствуют капельная фракция, сколы, пустоты и отслоения. Образец 3N2 имеет текстурированную поверхность (см. рис. 2, *a*) с доминирующим направлением роста. На изображении поперечного скола (см. рис. 2, *б*) можно наблюдать чередование столбчатой и глобулярной структур нанокompозита. Толщина нитридного и карбонитридного покрытий составляет 1290 и 1530 нм соответственно. Анализ микрофотографий всех исследуемых образцов показывает, что поверхность полученных нанокompозитов является гладкой без разрывов и макро-включений, негативно влияющих на свойства наноструктурированного материала.

Покрытие TiAlCuCN, сформированное с добавлением углерода (образец 3CN2), имеет V-образную структуру (см. рис. 2, *з*), а также текстурированную поверхность без доминирующего направления роста (см. рис. 2, *в*). Покрытие, обогащенное металлическими компонентами (образец 3N2) (см. рис. 2, *a*), обладает более мелкозернистой структурой, чем образец 3N1 (см. рис. 1, *a*), состав которого близок к стехиометрическому. В силу малого изменения соотношения между металлическими и неметаллическими компонентами (см. табл. 2) преобразование морфологии не столь значительно, как в случае с образцами 3N1 и 3CN1.

На рис. 3 представлены покрытия TiAlCuN и TiAlCuCN, нанесенные с помощью мишени 4 в режиме 1 (со стехиометрическим соотношением компонентов). Образец 4N1 (см. рис. 3, *a*) имеет текстурированную поверхность без видимых дефектов.

На рис. 3, *б*, наблюдается столбчатая структура (диаметр столбцов роста составляет около 150 нм) с небольшим наклоном относительно нормали к подложке. Введение углерода в покрытие с аналогичными параметрами нанесения (образец 4CN1) (см. рис. 3, *в* и *з*) привело к переходу от столбчатой структуры (см. рис. 3, *б*) к глобулярной.

Морфология поверхности и поперечный скол покрытий TiAlCuN (образец 4N2) и TiAlCuCN (образец 4CN2), сформированных с помощью мишени 4 в режиме 2 (с недостатком азота), представлены на рис. 4. Образец 4N2 имеет мелкую столбчатую структуру (около 10 нм) с наклоном относительно нормали к подложке. На поверхности нанокompозита отсутствуют видимые дефекты (см. рис. 4, *a*), негативно влияющие на свойства покрытия. Образец 4CN2, легированный углеродом, обладает однородной глобулярной структурой без доминирующего направления роста (см. рис. 4, *з*).

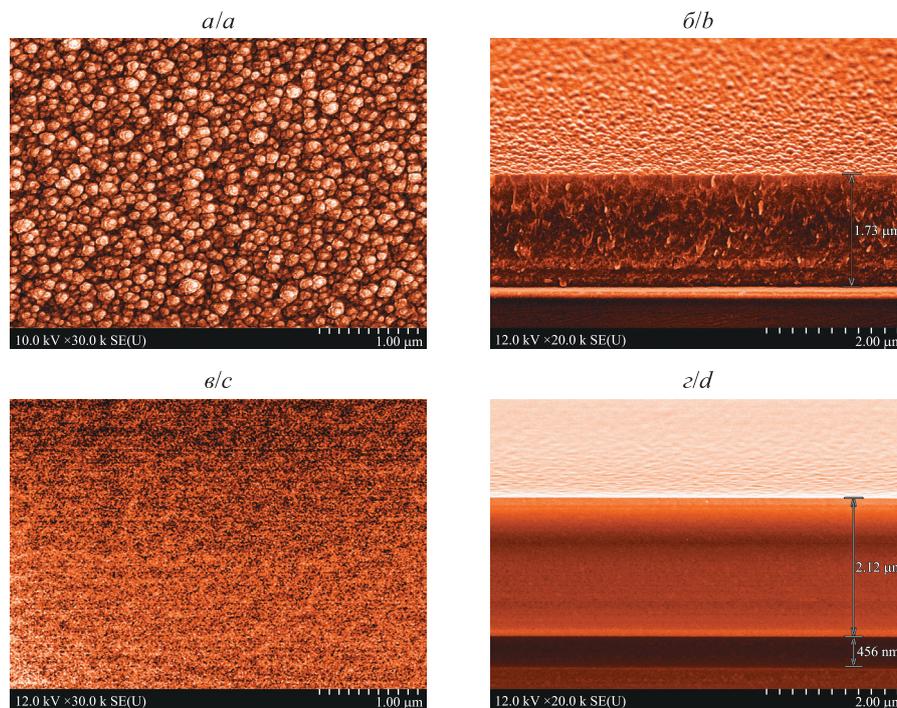


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности (*a*, *в*) и поперечного скола (*б*, *з*) покрытий TiAlCuN и TiAlCuCN, нанесенных с использованием мишени 3 в режиме 1 (образец 3N1 на подложке из Si (*a*, *б*) и образец 3CN1 на подложке из SiO₂ (*в*, *з*) соответственно)

Fig. 1. Scanning electron microscopy (SEM) images of the surface (*a*, *c*) and cleavage (*b*, *d*) of TiAlCuN and TiAlCuCN coatings deposited using target 3 in mode 1 (sample 3N1 on Si substrate (*a*, *b*) and sample 3CN1 on SiO₂ substrate (*c*, *d*) respectively)

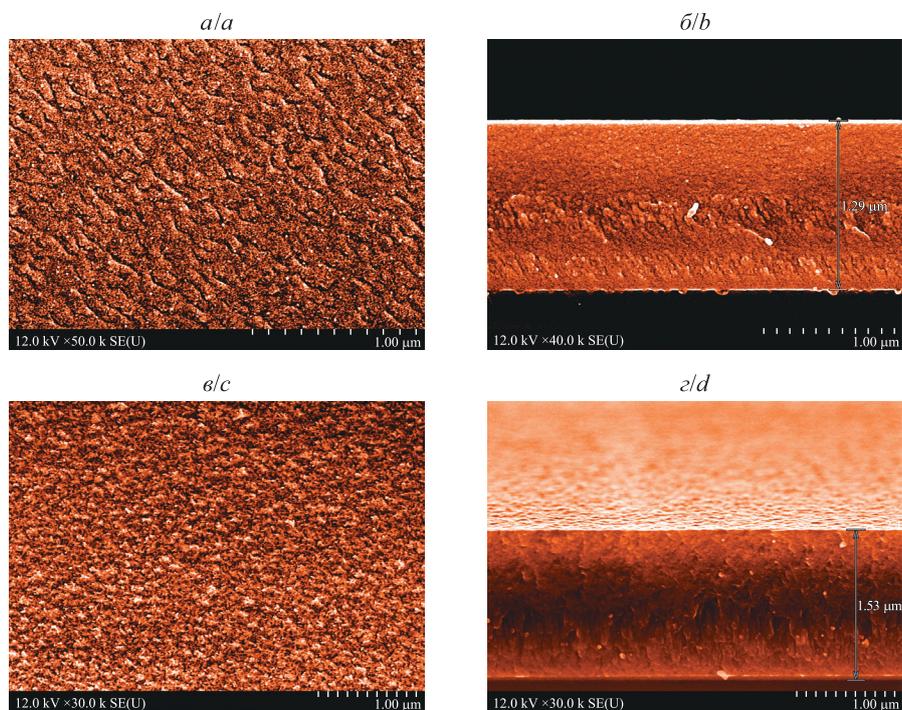


Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности (а, в) и поперечного скола (б, г) покрытий TiAlCuN и TiAlCuCN, нанесенных с использованием мишени 3 в режиме 2 (образец 3N2 на подложке из Si (а, б) и образец 3CN2 на подложке из Si (в, г) соответственно)

Fig. 2. SEM images of the surface (a, c) and cleavage (b, d) of TiAlCuN and TiAlCuCN coatings deposited using target 3 in mode 2 (sample 3N2 on Si substrate (a, b) and sample 3CN2 on Si substrate (c, d) respectively)

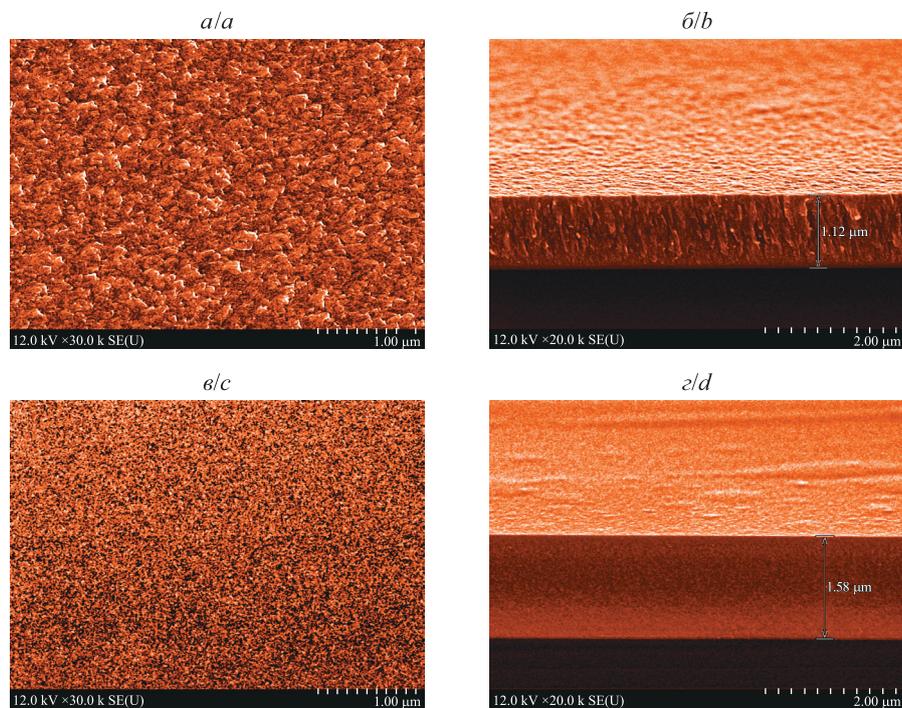


Рис. 3. СЭМ-изображения поверхности (а, в) и поперечного скола (б, г) покрытий TiAlCuN и TiAlCuCN, нанесенных с использованием мишени 4 в режиме 1 (образец 4N1 на подложке из Si (а, б) и образец 4CN1 на подложке из Si (в, г) соответственно)

Fig. 3. SEM images of the surface (a, c) and cleavage (b, d) of TiAlCuN and TiAlCuCN coatings deposited using target 4 in mode 1 (sample 4N1 on Si substrate (a, b) and sample 4CN1 on Si substrate (c, d) respectively)

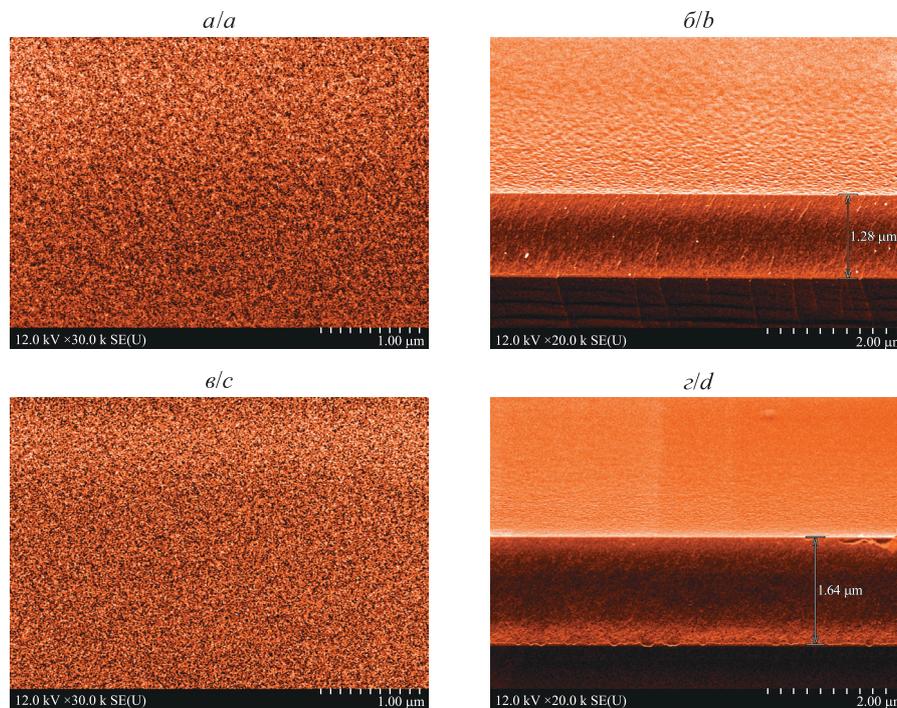


Рис. 4. СЭМ-изображения поверхности (а, в) и поперечного скола (б, г) покрытий TiAlCuN и TiAlCuCN, нанесенных с использованием мишени 4 в режиме 2 (образец 4N2 на подложке из Si (а, б) и образец 4CN2 на подложке из Si (в, г) соответственно)

Fig. 4. SEM images of the surface (a, c) and cleavage (b, d) of TiAlCuN and TiAlCuCN coatings deposited using target 4 in mode 2 (sample 4N2 on Si substrate (a, b) and sample 4CN2 on Si substrate (c, d) respectively)

Анализ СЭМ-микрофотографий поверхностей и поперечных сколов (см. рис. 1–4) сформированных покрытий указывает на прямое влияние соотношения между металлическими и неметаллическими компонентами (см. табл. 2) на морфологию исследуемых нанокомпозитов. Введение углерода в состав покрытия TiAlCuN приводит к измельчению его структуры, формированию преимущественно глобулярной морфологии, делая материал более однородным по поверхности и глубине. Покрытие, нанесенное с использованием мишени 3 (образец 3N1), отличается округлой формой кристаллитов на поверхности (см. рис. 1, а), а для покрытия, полученного с помощью мишени 4 (образец 4N1), характерна заостренная форма зерен (см. рис. 3, а). Нитридам, сформированным в режиме 2 (с избытком металлических компонентов) (образцы 3N2, 4N2), свойственна более мелкозернистая структура, чем покрытиям, осажденным в режиме 1 (со стехиометрическим соотношением компонентов) (образцы 3N1, 4N1).

На рис. 5 изображена морфология поверхности образцов нитрида титана TiAlCuN, исследованная с помощью АСМ. Полученные результаты хорошо согласуются с данными СЭМ. Средняя шероховатость (S_a) образца 3N1 равна 4,5 нм, образца 3N2 – 6,2 нм, образца 4N1 – 3,1 нм, образца 4N2 – 2,2 нм. Средний размер зерен для образца 3N1 составил около (88 ± 5) нм, для образца 4N1 – (38 ± 5) нм.

Поглощательная и отражательная способность любых покрытий зависит от большого количества факторов, влияющих на их электронную структуру и морфологию – элементный и фазовый состав, размер зерен, шероховатость, наличие пустот и т. д. [11]. Варьирование условий осаждения покрытий также изменяет их оптические характеристики в широком спектральном диапазоне [11; 12].

С помощью спектрофотометра Lambda-1050 UV/Vis был измерен коэффициент отражения покрытий TiAlCuN и TiAlCuCN в видимой и ближней инфракрасной областях спектра. Кривые спектрального коэффициента отражения имеют характер, подобный характеру аналогичных кривых металлических покрытий, что хорошо объясняется теорией Друде – Лоренца [10].

На рис. 6 представлены кривые суммарного отражения ($R_{\text{сум}}$) образцов нитридных (TiAlCuN) и карбонитридных (TiAlCuCN) покрытий на подложках из оксида кремния, демонстрирующие металлический характер отражения. Наибольшим коэффициентом отражения в измеряемом спектре обладает образец 4CN2, а наименьшим – образец 3N1. Форма кривой коэффициента отражения у образца 3N1 обусловлена его морфологией (см. рис. 5, а, и рис. 1, а). Выявлено, что добавление углерода в состав покрытий значительно увеличивает коэффициент отражения в инфракрасном диапазоне излучения.

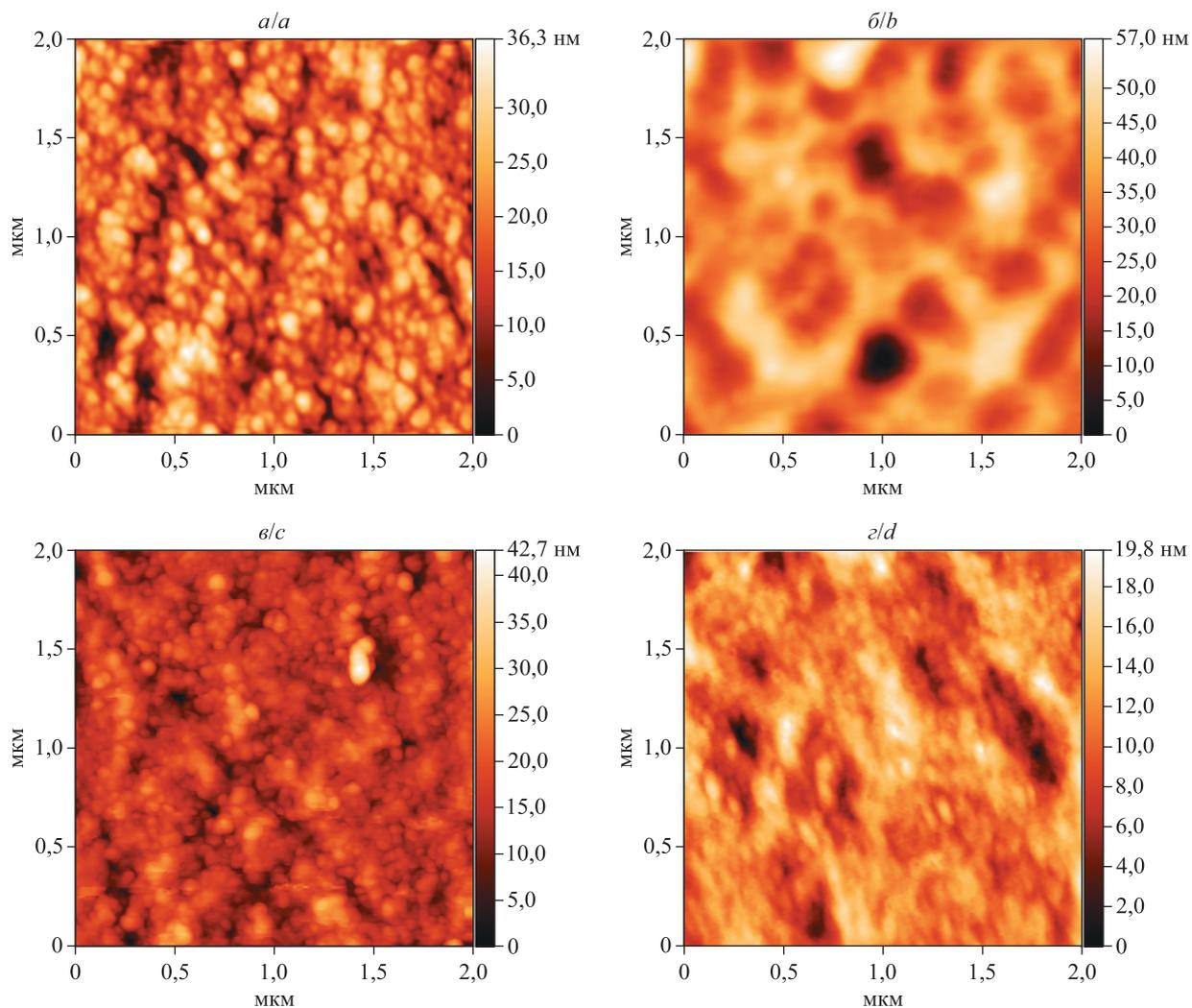


Рис. 5. АСМ-фотографии поверхности образцов покрытия TiAlCuN:
 а – образец 3N1; б – образец 3N2; в – образец 4N1; г – образец 4N2
 Fig. 5. Atomic force microscopy photographs of the surface of TiAlCuN coating samples:
 a – sample 3N1; b – sample 3N2; c – sample 4N1; d – sample 4N2

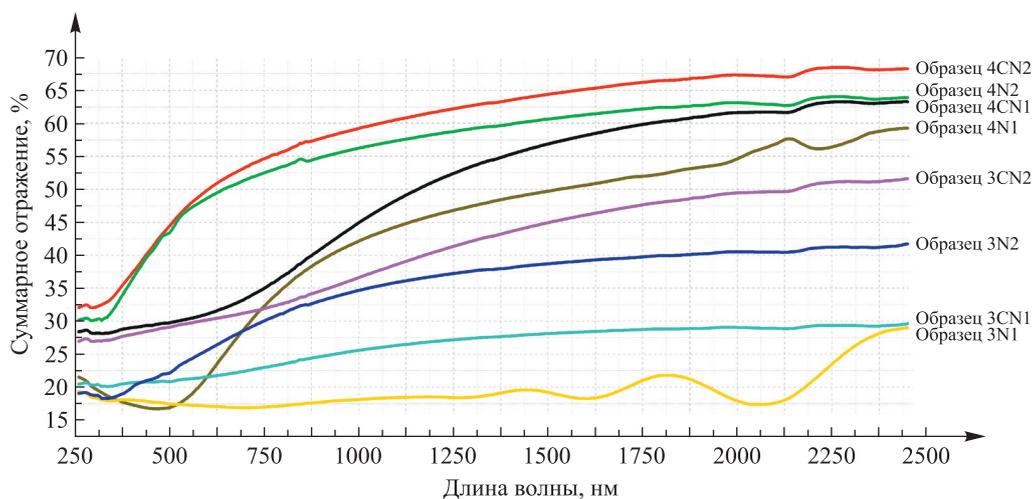


Рис. 6. Спектры суммарного отражения различных образцов покрытий TiAlCuN и TiAlCuCN
 Fig. 6. Total reflection spectra of various samples of TiAlCuN and TiAlCuCN coatings

Из полученных спектров суммарного отражения с использованием программного модуля, реализованного на языке программирования Python (версия 3) согласно теоретическим данным [10], авторами были определены коэффициент солнечного поглощения (α_s), коэффициент излучения (ε_0), отношение коэффициента солнечного поглощения к коэффициенту излучения (α_s/ε_0), равновесная температура (T_p) и коэффициент фототермического преобразования (η) для сформированных наноструктурированных покрытий TiAlCuN и TiAlCuCN.

Спектральный коэффициент поглощения ($A(\lambda)$) рассчитывался из закона сохранения энергии по формуле

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

где $T(\lambda)$ – пропускание ($T(\lambda) = 0$ во всем исследуемом спектральном интервале; принимаем покрытия как непрозрачные); $R(\lambda)$ – спектральный коэффициент отражения; λ – длина волны падающего излучения.

Так как пропускание $T(\lambda) = 0$, соотношение между спектральными коэффициентами излучения ($\varepsilon(\lambda)$), поглощения ($A(\lambda)$) и отражения ($R(\lambda)$) можно определить с помощью закона Кирхгофа [10]:

$$\varepsilon(\lambda) = A(\lambda) = 1 - R(\lambda).$$

Коэффициент солнечного поглощения (α_s) и коэффициент излучения (ε_0) для покрытий TiAlCuN и TiAlCuCN рассчитывались согласно теоретическим данным [10] по формулам

$$\alpha_s = \frac{\int_0^{\infty} A(\lambda) P_{\lambda}^i d\lambda}{\int_0^{\infty} P_{\lambda}^i d\lambda},$$

$$\varepsilon_0 = \frac{\int_0^{\infty} \varepsilon(\lambda) P_{\lambda}^{bb}(T) d\lambda}{\int_0^{\infty} P_{\lambda}^{bb}(T) d\lambda},$$

где P_{λ}^i – спектральная плотность мощности падающего солнечного излучения; $P_{\lambda}^{bb}(T)$ – спектральная плотность мощности излучения абсолютно черного тела (АЧТ).

Спектральная плотность мощности излучения АЧТ рассчитывалась по формуле Планка:

$$P_{\lambda}^{bb}(T) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1},$$

где h – постоянная Планка; c – скорость света в вакууме; k – постоянная Больцмана; T – температура АЧТ.

Равновесная температура (T_p) тела в космосе определяется внутренним нагревом (от бортовой электроники) и излучательным обменом с окружающей средой. Нагрев нано- и микроспутников от работающей внутри электроники обычно мал по сравнению с внешним нагревом от солнца, поэтому в теоретических расчетах им часто пренебрегают. Расчет равновесной температуры в нашем случае проводился без учета внутреннего нагрева по формуле

$$T_p = \sqrt[4]{\frac{S\alpha_s}{4\varepsilon_0\sigma}},$$

где σ – постоянная Стефана – Больцмана ($\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8}$ Вт · м⁻² · К⁻⁴); S – солнечная постоянная ($S = 1360$ Вт/м²) [10; 11; 13].

Для оценки эффективности преобразования падающего излучения в тепловую энергию вычисляется коэффициент фототермического преобразования (η) по формуле [11]

$$\eta = B\alpha_s - \frac{\varepsilon_0\sigma T^4}{Q_{sol}},$$

где B – эмпирический коэффициент ($B = 0,91$); T – температура покрытия; Q_{sol} – мощность солнечного излучения на единицу площади ($Q_{sol} = 150$ кВт/м²). Потери на излучение учитываются коэффициентом излучения (ε_0).

Не менее важной особенностью определения коэффициента солнечного поглощения (α_s) является зависимость мощности солнечного излучения от пропускания атмосферы. Для расчета α_s использовался спектр излучения солнца за пределами атмосферы (воздушная масса АМ0).

В табл. 3 представлены коэффициент солнечного поглощения, коэффициент излучения, а также их отношение, равновесная температура, коэффициент фототермического преобразования для покрытий TiAlCuN и TiAlCuCN на подложках из ситалла и оксида кремния (SiO₂).

Таблица 3

Коэффициент солнечного поглощения (α_s), коэффициент излучения (ϵ_0),
отношение коэффициента солнечного поглощения к коэффициенту излучения (α_s/ϵ_0),
равновесная температура (T_p) и коэффициент фототермического преобразования (η)
для различных образцов покрытий TiAlCuN и TiAlCuCN

Table 3

Solar absorption coefficient (α_s), emissivity (ϵ_0),
ratio of solar absorption coefficient to emissivity (α_s/ϵ_0), equilibrium temperature (T_p)
and photothermal conversion coefficient (η) for various samples of TiAlCuN and TiAlCuCN coatings

Образец	Подложка	α_s	ϵ_0	α_s/ϵ_0	$T_p, ^\circ\text{C}$	η
3CN1	Ситалл	0,76	0,70	1,08	10,62	0,69
3CN1	SiO ₂	0,77	0,71	1,09	11,24	0,70
3CN2	Ситалл	0,65	0,48	1,35	26,59	0,59
3CN2	SiO ₂	0,67	0,52	1,28	22,55	0,60
3N1	Ситалл	0,82	0,71	1,15	14,93	0,74
3N1	SiO ₂	0,82	0,75	1,08	10,71	0,74
3N2	Ситалл	0,70	0,58	1,20	18,36	0,64
3N2	SiO ₂	0,65	0,48	1,37	27,80	0,59
4CN1	Ситалл	0,60	0,37	1,64	41,58	0,55
4CN1	SiO ₂	0,62	0,39	1,57	38,39	0,56
4CN2	Ситалл	0,47	0,32	1,48	33,53	0,43
4CN2	SiO ₂	0,49	0,32	1,55	37,38	0,44
4N1	Ситалл	0,67	0,41	1,65	42,16	0,61
4N1	SiO ₂	0,64	0,43	1,48	33,88	0,58
4N2	Ситалл	0,49	0,36	1,36	27,28	0,45
4N2	SiO ₂	0,46	0,31	1,47	33,18	0,42

Наименьшие значения коэффициента солнечного поглощения ($\alpha_s = 0,46$), а также коэффициента излучения ($\epsilon_0 = 0,31$) и коэффициента фототермического преобразования ($\eta = 0,42$) демонстрирует образец 4N2 на подложке из SiO₂. В свою очередь, наибольшие значения данных величин ($\alpha_s = 0,82$; $\epsilon_0 = 0,75$; $\eta = 0,74$) характерны для образца 3N1. Самая высокая равновесная температура ($T_p = 42,16 ^\circ\text{C}$) обнаружена у покрытия TiAlCuN (образец 4N1), а самая низкая ($T_p = 10,62 ^\circ\text{C}$) – у покрытия TiAlCuCN (образец 3CN1).

Влияние мишени, режима нанесения и легирования углеродом на усредненные значения коэффициента солнечного поглощения, коэффициента излучения и их отношения, равновесной температуры, коэффициента фототермического преобразования для покрытий TiAlCuN и TiAlCuCN отражено в табл. 4. Покрытия, нанесенные с использованием мишени 3, имеют бóльшие коэффициент солнечного поглощения (на 32 %), коэффициент излучения (на 69 %) и коэффициент фототермического преобразования (на 31 %), меньшие отношение коэффициента солнечного поглощения к коэффициенту излучения (на 21 %) и равновесную температуру (на 50 %), чем образцы, полученные посредством распыления мишени 4. Наноконпозиты, сформированные в режиме 1, отличаются бóльшими коэффициентами α_s (на 24 %), ϵ_0 (на 33 %) и η (на 24 %) и меньшими значениями α_s/ϵ_0 (на 3 %) и T_p (на 10 %) по сравнению с образцами, полученными в режиме 2. Карбонитрид TiAlCuCN характеризуется более высокими значениями отношения коэффициента солнечного поглощения к коэффициенту излучения (на 3 %) и равновесной температуры (на 7 %), но меньшими коэффициентом солнечного поглощения (на 4 %), коэффициентом излучения (на 5 %) и коэффициентом фототермического преобразования (на 4 %), чем нитрид TiAlCuN.

Таблица 4

Влияние мишени, режима нанесения и легирования углеродом на усредненные значения коэффициента солнечного поглощения (α_s), коэффициента излучения (ε_0), отношения коэффициента солнечного поглощения к коэффициенту излучения (α_s/ε_0), равновесной температуры (T_p) и коэффициента фототермического преобразования (η) для покрытий TiAlCuN и TiAlCuCN

Table 4

Effect of the target, the mode of sputtering and carbon doping on the average values of the solar absorption coefficient (α_s), the emissivity (ε_0), the ratio of solar absorption coefficient to emissivity (α_s/ε_0), the equilibrium temperature (T_p) and the photothermal conversion coefficient (η) for TiAlCuN and TiAlCuCN coatings

Вариант	α_s	ε_0	α_s/ε_0	$T_p, ^\circ\text{C}$	η
<i>Мишень</i>					
Мишень 3	0,73	0,62	1,20	17,85	0,66
Мишень 4	0,56	0,36	1,53	35,92	0,51
<i>Режим нанесения</i>					
Режим 1	0,71	0,56	1,34	25,44	0,65
Режим 2	0,57	0,42	1,38	28,33	0,52
<i>Неметаллические компоненты</i>					
CN	0,63	0,48	1,38	27,74	0,57
N	0,66	0,50	1,35	26,04	0,60

Важной характеристикой терморегулирующих защитных покрытий для космической техники является электрическое сопротивление. Покрытия, обладающие низким поверхностным сопротивлением (R_\square), будут препятствовать локальному скоплению заряда, способного повредить бортовую электронику космического аппарата [12]. Поверхностное сопротивление исследуемых покрытий определялось из выражения

$$R_\square = \frac{4,53U}{I},$$

где U – напряжение, измеряемое между двумя внутренними зондами с помощью вольтметра с высоким входным сопротивлением; I – ток, пропускаемый через два внешних зонда (для измерений выбирался рабочий ток $I = 20$ мА).

При известных толщинах покрытий и значениях их поверхностного сопротивления можно определить удельное сопротивление ($R_{уд}$) по формуле

$$R_{уд} = R_\square h,$$

где h – толщина пленки.

Взаимодействие света с металлическими покрытиями и металлоподобными системами достаточно хорошо описывается теорией Друде – Лоренца [10], которая качественно соответствует экспериментальным данным по отражению света в металлоподобных системах [14]. Обработка результатов исследований влияния микроскопической структуры поверхности на отражение света обычно производится в рамках трехслойной модели (воздух – покрытие – подложка), использованной в работах [13; 15]. В этой модели получают точные выражения для коэффициента отражения света (формулы Друде). В работе [16] показано, что плазменная частота соответствует точке перегиба на графике зависимости спектрального коэффициента отражения ($R(\lambda)$) от длины волны падающего излучения (λ). Формула плазменной длины волны (λ_p) имеет вид

$$\lambda_p = \sqrt{\frac{\pi}{Nr_e}}, \quad (1)$$

где N – концентрация электронов; r_e – радиус электрона ($r_e = 2,818 \cdot 10^{-15}$ м) [16].

Таким образом, уравнение (1) позволяет по величине плазменной длины волны, определяемой точкой перегиба на графике зависимости спектрального коэффициента отражения от длины волны падающего излучения, оценить концентрацию электронов в покрытии по формуле

$$N = \frac{\pi}{\lambda_p^2 r_e}.$$

Подвижность носителей заряда (μ) оценивалась по формуле

$$\mu = \frac{1}{eNR_{уд}},$$

где e – заряд электрона ($e = -1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл) [16].

Покрyтия, изготовленные с помощью мишени 4, демонстрируют бoльшую подвижность носителей заряда (табл. 5), чем аналогичные покрyтия, полученные посредством распыления мишени 3, что обусловлено бoльшим содержанием металлических компонентов в составе нанокмозита (см. табл. 2). Образцы, осажденные в режиме 2, характеризуются более высокой концентрацией электронов по сравнению с таковой у аналогичных образцов, полученных в режиме 1. Добавление углерода в состав покрyтия повышает его удельное сопротивление. Обращает на себя внимание существенное различие в концентрации электронов и подвижности носителей заряда при одинаковых значениях сопротивления покрyтий на разных подложках. По всей видимости, это связано с влиянием интерфейса покрyтие – подложка при прохождении излучения.

Все сформированные покрyтия TiAlCuN и TiAlCuCN являются электропроводящими, что важно для космической техники, так как они будут препятствовать локальному скоплению заряда, способного повредить чувствительные элементы полезной нагрузки малого космического аппарата.

Таблица 5

Поверхностное сопротивление (R_{\square}), толщина пленки (h),
удельное сопротивление ($R_{уд}$), плазменная длина волны (λ_p), концентрация электронов (N)
и подвижность носителей заряда (μ) различных образцов покрyтий TiAlCuN и TiAlCuCN

Table 5

Surface resistance (R_{\square}), film thickness (h), resistivity (ρ),
plasma wavelength (λ_p), electron concentration (N) and charge carrier mobility (μ)
of various samples of TiAlCuN and TiAlCuCN coatings

Образец	Подложка	R_{\square} , Ом/□	h , нм	$R_{уд}$, 10^{-8} Ом · м	λ_p , нм	N , 10^{28} м ⁻³	μ , см ² /(В · с)
3CN1	Ситалл	32,66	2120	6924	840	0,16	0,57
3CN1	SiO ₂	32,66	2120	6924	621	0,29	0,31
3CN2	Ситалл	6,99	1530	1069	839	0,16	3,69
3CN2	SiO ₂	6,99	1530	1069	362	0,85	0,69
3N1	Ситалл	33,57	1730	5808	2232	0,02	4,8
3N1	SiO ₂	33,57	1730	5808	2416	0,02	5,63
3N2	Ситалл	5,37	1290	693	519	0,41	2,18
3N2	SiO ₂	5,37	1290	693	616	0,29	3,07
4CN1	Ситалл	2,83	1580	447	832	0,16	8,67
4CN1	SiO ₂	2,83	1580	447	821	0,17	8,43
4CN2	Ситалл	1,36	1640	223	426	0,61	4,56
4CN2	SiO ₂	1,36	1640	223	513	0,42	6,6
4N1	Ситалл	2,98	1120	334	630	0,28	6,65
4N1	SiO ₂	2,98	1120	334	664	0,25	7,39
4N2	Ситалл	1,20	1280	154	388	0,74	5,5
4N2	SiO ₂	1,20	1280	154	423	0,62	6,51

Сводная табл. 6 позволяет сравнить удельное сопротивление различных нитридных и карбонитридных керамических покрyтий. Среднее значение удельного сопротивления для сформированных методом реактивного магнетронного распыления нитрида TiAlCuN и карбонитрида TiAlCuCN составляет $3267 \cdot 10^{-8}$ и $3572 \cdot 10^{-8}$ Ом · м соответственно. Легирование покрyтия TiAlCuN углеродом повышает удельное сопротивление примерно на 9 %. Добавление меди к нитриду TiAlN при оптимальных условиях нанесения (образец 4N2) приводит к уменьшению удельного сопротивления покрyтия TiAlCuN в 4,0–7,5 раза по сравнению с таковым покрyтия TiAlN. По-видимому, это происходит за счет сегрегации меди по границам кристаллитов с формированием высокопроводящей аморфной прослойки.

Наноккомпозит карбонитрида TiAlCuCN имеет в среднем на 72 % большее сопротивление, чем покрытие TiAlN, что обусловлено изменением морфологии материала и уменьшением среднего размера зерна. Возможной причиной этого стала сегрегация меди в аморфной межкристаллитной прослойке, приведшая к сдерживанию роста кристаллитов.

Таблица 6

Значения удельного сопротивления ($R_{уд}$)
и соотношения между металлическими
и неметаллическими компонентами (Me/(C + N))
для различных покрытий

Table 6

Values of resistivity (ρ) and ratio between metallic
and non-metallic components (Me/(C + N)) for various coatings

Тип покрытия	$R_{уд}$, 10^{-8} Ом · м	Me/(C + N)	Источник
TiN	25	1,22	[17]
TiCN	42–71	1,01–1,24	[17]
TiC	100	1,22	[17]
TiAlCN	1982–3169	0,80–2,25	[12]
TiAlN	616–1171	0,2–1,0	[12]
TiAlSiN	920–42 600	0,74–1,12	–
TiAlSiCN	510–23 600	1,11–2,18	–
TiAlCuN	154–5808	0,98–1,79	–
TiAlCuCN	223–6924	0,87–1,93	–

Сформированные нитридные (TiAlCuN) и карбонитридные (TiAlCuCN) покрытия демонстрируют хорошие оптические и электрофизические свойства, что определяет их как перспективные материалы для использования в качестве терморегулирующих покрытий в космической технике.

Заключение

Методом реактивного магнетронного распыления с использованием композитных мишеней сформированы нитридные (TiAlCuN) и карбонитридные (TiAlCuCN) покрытия. Анализ СЭМ-микрофотографий полученных покрытий свидетельствует о непосредственном влиянии соотношения между металлическими и неметаллическими компонентами на морфологию. Обнаружено, что все покрытия имеют V-образную столбчатую структуру. Средний диаметр столбцов роста составляет около (90 ± 5) нм. Добавление углерода к нитриду TiAlCuN приводит к измельчению структуры покрытия, формированию мелкозернистой глобулярной морфологии, делая материал более однородным по поверхности и глубине.

Отмечено, что все сформированные покрытия являются электропроводящими. Среднее значение удельного сопротивления для нитридов TiAlCuN и карбонитридов TiAlCuCN составляет $3267 \cdot 10^{-8}$ и $3572 \cdot 10^{-8}$ Ом · м соответственно. Выявлено, что введение углерода в состав покрытия TiAlCuN повышает удельное сопротивление примерно на 9 %.

Установлено, что добавление меди к нитриду TiAlN при оптимальных условиях нанесения (образец 4N2) приводит к уменьшению удельного сопротивления покрытия TiAlCuN в 4,0–7,5 раза по сравнению с таковым покрытия TiAlN за счет сегрегации меди по границам кристаллитов с формированием высокопроводящей аморфной прослойки.

Покрытия, осажденные посредством распыления мишени 4, демонстрируют подвижность носителей заряда, которая в среднем в 2,5 раза превышает подвижность носителей заряда у образцов, полученных при схожих условиях, но с использованием мишени 3. Данный факт обусловлен большим содержанием металлических компонентов в составе сформированного наноккомпозита.

Измерены коэффициенты суммарного и диффузного отражения для исследуемых покрытий в видимом, ближнем инфракрасном и ближнем ультрафиолетовом диапазонах ($\lambda = 200–2500$ нм). Наибольшим коэффициентом суммарного отражения в измеряемом спектре обладает образец 4CN2, а наименьшим – образец 3N1. Выявлено, что добавки меди и углерода способствуют интенсификации отражательной способности покрытий TiAlCuN и TiAlCuCN. Рассчитаны коэффициент солнечного поглощения, коэффициент излучения, отношение коэффициента солнечного поглощения к коэффициенту излучения,

а также равновесная температура и коэффициент фототермического преобразования для исследуемых покрытий. На основании совместного анализа результатов определения спектрального коэффициента отражения и электрофизических измерений оценены плазменная длина волны, концентрация электронов и подвижность носителей заряда в тонкопленочных структурах TiAlCuN и TiAlCuCN.

Таким образом, сформированные методом реактивного магнетронного распыления наноструктурированные нитридные (TiAlCuN) и карбонитридные (TiAlCuCN) покрытия являются перспективными для использования в качестве пассивных терморегулирующих покрытий для малых и сверхмалых спутников.

Библиографические ссылки

1. Komarov FF, Konstantinov SV, Chizhov IV, Zaikov VA, Zubar TI, Trukhanov AV. Nanostructured TiAlCuN and TiAlCuCN coatings for spacecraft: effects of reactive magnetron deposition regimes and compositions. *RSC Advanced*. 2023;13(27):18898–18907. DOI: 10.1039/D3RA02301J.
2. Константинов СВ, Комаров ФФ, Чижов ИВ, Зайков ВА. Структурно-фазовые состояния и микромеханические свойства наноструктурированных покрытий TiAlCuN. *Доклады Национальной академии наук Беларуси*. 2023;67(2):101–110. DOI: 10.29235/1561-8323-2023-67-2-101-110.
3. Konstantinov SV, Wendler E, Komarov FF, Zaikov VA. Radiation tolerance of nanostructured TiAlN coatings under Ar⁺ ion irradiation. *Surface and Coatings Technology*. 2020;386:125493. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.125493.
4. Komarov FF, Konstantinov SV, Zaikov VA, Pil'ko VV. Effects of proton irradiation on the structural-phase state of nanostructured TiZrSiN coatings and their mechanical properties. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 2021;94(6):1609–1618. DOI: 10.1007/s10891-021-02442-2.
5. Konstantinov SV, Komarov FF. Effects of nitrogen selective sputtering and flaking of nanostructured coatings TiN, TiAlN, TiAlYN, TiCrN, (TiHfZrVNB)N under helium ion irradiation. *Acta Physica Polonica A*. 2019;136(2):303–309. DOI: 10.12693/APhys-PolA.136.303.
6. Konstantinov SV, Komarov FF, Pilko VV, Kukareko VA. Wear resistance and radiation tolerance of He⁺-irradiated magnetron sputtered TiAlN coatings. *High Temperature Material Processes*. 2014;18(1–2):135–141. DOI: 10.1615/HighTempMatProc.2015015569.
7. Uglov VV, Abadias G, Zlotski SV, Kvasov NT, Saladukhin IA, Malashevich AA. Blister formation in ZrN/SiN multilayers after He irradiation. *Surface and Coatings Technology*. 2018;344:170–176. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2018.02.095.
8. Popović M, Novaković M, Pjević D, Vaña D, Jugović D, Tošić D, et al. Investigating on the microstructure and optical properties of Au, Ag and Cu implanted TiN thin films: the effects of surface oxidation and ion-induced defects. *Journal of Alloys and Compounds*. 2024;976:173046. DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.173046.
9. Uglov VV, Abadias G, Zlotski SV, Saladukhin IA, Cherenda NN. Surface blistering in ZrSiN nanocomposite films irradiated with He ions. *Surface and Coatings Technology*. 2020;394:125654. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.125654.
10. Veszelei M, Veszelei E. Optical properties and equilibrium temperatures of titanium-nitride- and graphite-coated Langmuir probes for space application. *Thin Solid Films*. 1993;236(1–2):46–50. DOI: 10.1016/0040-6090(93)90640-B.
11. Xu Ke, Du Miao, Hao Lei, Mi Jing, Yu Qinghe, Li Shijie. A review of high-temperature selective absorbing coatings for solar thermal applications. *Journal of Materiomics*. 2020;6(1):167–182. DOI: 10.1016/j.jmat.2019.12.012.
12. Климович ИМ, Комаров ФФ, Зайков ВА. Влияние температуры нагрева подложек и потенциала смещения на оптические характеристики Ti – Al – Cu – N покрытий. *Доклады Национальной академии наук Беларуси*. 2018;62(4):415–422. DOI: 10.29235/1561-8323-2018-62-4-415-422.
13. Wainstein DL, Vakhrushev VO, Kovalev AI. Control of optical properties of metal-dielectric planar plasmonic nanostructures by adjusting their architecture in the case of TiAlN/Ag system. *Journal of Physics: Conference Series*. 2017;857:012054. DOI: 10.1088/1742-6596/857/1/012054.
14. Бродский АМ, Урбах МИ. Влияние микроскопической структуры поверхностей металлов на их оптические свойства. *Успехи физических наук*. 1982;138(3):413–453. DOI: 10.3367/UFNr.0138.198211b.0413.
15. An L, Ali ST, Søndergaard T, Nørgaard J, Tsao Y-C, Pedersen K. Optimization of TiAlN/TiAlON/Si₃N₄ solar absorber coatings. *Solar Energy*. 2015;118:410–418. DOI: 10.1016/j.solener.2015.05.042.
16. Jyothi J, Biswas A, Sarkar P, Soum-Glaude A, Nagaraja HS, Barshilia HC. Optical properties of TiAlC/TiAlCN/TiAlSiCN/TiAlSiCO/TiAlSiO tandem absorber coatings by phase-modulated spectroscopic ellipsometry. *Applied Physics A*. 2017;123(7):496. DOI: 10.1007/s00339-017-1103-2.
17. Lengauer W, Binder S, Aigner K, Etmayer P, Guillou A, Debuigne J, et al. Solid state properties of group IVb carbonitrides. *Journal of Alloys and Compounds*. 1995;217(1):137–147. DOI: 10.1016/0925-8388(94)01315-9.

References

1. Komarov FF, Konstantinov SV, Chizhov IV, Zaikov VA, Zubar TI, Trukhanov AV. Nanostructured TiAlCuN and TiAlCuCN coatings for spacecraft: effects of reactive magnetron deposition regimes and compositions. *RSC Advanced*. 2023;13(27):18898–18907. DOI: 10.1039/D3RA02301J.
2. Konstantinov SV, Komarov FF, Chizhov IV, Zaikov VA. Structural-phase states and micromechanical properties of nanostructured TiAlCuN coatings. *Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*. 2023;67(2):101–110. Russian. DOI: 10.29235/1561-8323-2023-67-2-101-110.
3. Konstantinov SV, Wendler E, Komarov FF, Zaikov VA. Radiation tolerance of nanostructured TiAlN coatings under Ar⁺ ion irradiation. *Surface and Coatings Technology*. 2020;386:125493. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.125493.
4. Komarov FF, Konstantinov SV, Zaikov VA, Pil'ko VV. Effects of proton irradiation on the structural-phase state of nanostructured TiZrSiN coatings and their mechanical properties. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 2021;94(6):1609–1618. DOI: 10.1007/s10891-021-02442-2.

5. Konstantinov SV, Komarov FF. Effects of nitrogen selective sputtering and flaking of nanostructured coatings TiN, TiAlN, TiAlYN, TiCrN, (TiHfZrVNb)N under helium ion irradiation. *Acta Physica Polonica A*. 2019;136(2):303–309. DOI: 10.12693/APhys-PolA.136.303.
6. Konstantinov SV, Komarov FF, Pilko VV, Kukareko VA. Wear resistance and radiation tolerance of He⁺-irradiated magnetron sputtered TiAlN coatings. *High Temperature Material Processes*. 2014;18(1–2):135–141. DOI: 10.1615/HighTempMatProc.2015015569.
7. Uglov VV, Abadias G, Zlotski SV, Kvasov NT, Saladukhin IA, Malashevich AA. Blister formation in ZrN/SiN multilayers after He irradiation. *Surface and Coatings Technology*. 2018;344:170–176. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2018.02.095.
8. Popović M, Novaković M, Pjević D, Vaňa D, Jugović D, Tošić D, et al. Investigating on the microstructure and optical properties of Au, Ag and Cu implanted TiN thin films: the effects of surface oxidation and ion-induced defects. *Journal of Alloys and Compounds*. 2024;976:173046. DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.173046.
9. Uglov VV, Abadias G, Zlotski SV, Saladukhin IA, Cherenda NN. Surface blistering in ZrSiN nanocomposite films irradiated with He ions. *Surface and Coatings Technology*. 2020;394:125654. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.125654.
10. Veszelei M, Veszelei E. Optical properties and equilibrium temperatures of titanium-nitride- and graphite-coated Langmuir probes for space application. *Thin Solid Films*. 1993;236(1–2):46–50. DOI: 10.1016/0040-6090(93)90640-B.
11. Xu Ke, Du Miao, Hao Lei, Mi Jing, Yu Qinghe, Li Shijie. A review of high-temperature selective absorbing coatings for solar thermal applications. *Journal of Materiomics*. 2020;6(1):167–182. DOI: 10.1016/j.jmat.2019.12.012.
12. Klimovich IM, Komarov FF, Zaikov VA. Influence of substrate heating and bias potential on the Ti–Al–C–N coatings optical characteristics. *Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*. 2018;62(4):415–422. Russian. DOI: 10.29235/1561-8323-2018-62-4-415-422.
13. Wainstein DL, Vakhrushev VO, Kovalev AI. Control of optical properties of metal-dielectric planar plasmonic nanostructures by adjusting their architecture in the case of TiAlN/Ag system. *Journal of Physics: Conference Series*. 2017;857:012054. DOI: 10.1088/1742-6596/857/1/012054.
14. Brodskii AM, Urbakh MI. [The effect of the microscopic structure of metal surfaces on their optical properties]. *Uspekhi fizicheskikh nauk*. 1982;138(3):413–453. Russian. DOI: 10.3367/UFNr.0138.198211b.0413.
15. An L, Ali ST, Søndergaard T, Nørgaard J, Tsao Y-C, Pedersen K. Optimization of TiAlN/TiAlON/Si₃N₄ solar absorber coatings. *Solar Energy*. 2015;118:410–418. DOI: 10.1016/j.solener.2015.05.042.
16. Jyothi J, Biswas A, Sarkar P, Soum-Glaude A, Nagaraja HS, Barshilia HC. Optical properties of TiAlC/TiAlCN/TiAlSiCN/TiAlSiCO/TiAlSiO tandem absorber coatings by phase-modulated spectroscopic ellipsometry. *Applied Physics A*. 2017;123(7):496. DOI: 10.1007/s00339-017-1103-2.
17. Lengauer W, Binder S, Aigner K, Ettmayer P, Guillou A, Debuigne J, et al. Solid state properties of group IVb carbonitrides. *Journal of Alloys and Compounds*. 1995;217(1):137–147. DOI: 10.1016/0925-8388(94)01315-9.

Получена 11.01.2024 / исправлена 19.02.2024 / принята 19.02.2024.
Received 11.01.2024 / revised 19.02.2024 / accepted 19.02.2024.

УДК 539.2

ИЗМЕНЕНИЯ В ПРИПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ СТАЛИ, ОБРАБОТАННОЙ ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ

Н. И. ПОЛЯК¹⁾, В. М. АНИЩИК¹⁾, В. В. ХОДАСЕВИЧ¹⁾

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

Аннотация. Исследовано влияние облучения импульсным электронным пучком с энергией $E = 300$ кэВ, количеством импульсов $N = 100$, длительностью импульса $\tau = 50$ нс и плотностью тока $J = 3$ А/см² на морфологию поверхности и физико-механические свойства приповерхностного слоя закаленной стали марки 65. Обнаружено, что обработка образцов электронным пучком приводит к формированию более развитого рельефа поверхности (с конусовидными образованиями различных размеров) в результате радиационной эрозии, а также к перераспределению атомов углерода в приповерхностном слое, обусловленному сверхбыстрым нагревом и резким охлаждением и появлением вследствие этого высокой концентрации вакансий и полей напряжений, оказывающих влияние на синтез оксикаридов сложного состава. Выявлено изменение физико-механических свойств (микротвердости по Виккерсу (HV_{μ}), твердости по Мартенсу (HM), твердости (H_{IT}), модуля Юнга (E_{IT}), ползучести (C_{IT}), работы упругой деформации (W_{el}), полной работы, совершенной при индентировании (W_{total}), упругой составляющей работы (η_{IT}) и упругого восстановления (R)) модифицированного слоя стали. Показано, что изменение параметров тонкой структуры (периода кристаллической решетки, величины микронапряжений, размера блоков мозаики), определенных с помощью рентгеноструктурного анализа, коррелирует с изменением ее физико-механических свойств.

Ключевые слова: импульсный электронный пучок; сталь; морфология поверхности; фазовый состав; структура; твердость; модуль Юнга.

Образец цитирования:

Поляк НИ, Анищик ВМ, Ходасевич ВВ. Изменения в приповерхностном слое стали, обработанной импульсным электронным пучком. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2024;2:84–92.
EDN: FCYGKT

For citation:

Poliak NI, Anishchik VM, Khodasevich VV. Changes in the near-surface layer of steel processed by a pulsed electron beam. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2024;2: 84–92. Russian.
EDN: FCYGKT

Авторы:

Наталья Ипполитовна Поляк – кандидат физико-математических наук, доцент; доцент кафедры физики твердого тела и нанотехнологий физического факультета.

Виктор Михайлович Анищик – доктор физико-математических наук, профессор; профессор кафедры физики твердого тела и нанотехнологий физического факультета.

Валерий Васильевич Ходасевич – кандидат физико-математических наук, доцент; ведущий специалист по учебному оборудованию кафедры физики твердого тела и нанотехнологий физического факультета.

Authors:

Natallia I. Poliak, PhD (physics and mathematics), docent; associate professor at the department of solid state physics and nanotechnologies, faculty of physics.

n.poliak@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0001-9560-9617>

Victor M. Anishchik, doctor of science (physics and mathematics), full professor; professor at the department of solid state physics and nanotechnologies, faculty of physics.

anishchik@bsu.by

<https://orcid.org/0000-0003-3294-2484>

Valery V. Khodasevich, PhD (physics and mathematics), docent; leading specialist in educational equipment at the department of solid state physics and nanotechnologies, faculty of physics.
khodasevich@bsu.by

CHANGES IN THE NEAR-SURFACE LAYER OF STEEL PROCESSED BY A PULSED ELECTRON BEAM

N. I. POLIAK^a, V. M. ANISHCHIK^a, V. V. KHODASEVICH^a

^aBelarusian State University, 4 Niezaliezhnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

Corresponding author: N. I. Poliak (n.poliak@mail.ru)

Abstract. The effect of irradiation by a pulsed electron beam with an energy of $E = 300$ keV, number of pulses of $N = 100$, pulse duration of $\tau = 50$ ns and current density of $J = 3$ A/cm² on the surface morphology and physico-mechanical properties of near-surface layer of hardened steel grade 65 has been studied. It was found that the treatment of samples with an electron beam leads to the formation of a more developed surface relief (with cone-shaped formations of various sizes) as a result of radiation erosion, the redistribution of carbon atoms in the near-surface layer due to ultrafast heating and abrupt cooling, the resulting appearance of a high concentration of vacancies and stress fields affecting the formation oxycarbides of complex composition. A change in the physical and mechanical properties (Vickers microhardness (HV_{μ}), Martens hardness (HM), indentation hardness (H_{IT}), Young's modulus (E_{IT}), indentation creep (C_{IT}), elastic reverse deformation work of indentation (W_{el}), total mechanical work of indentation (W_{total}), elastic component of work (η_{IT}) and indentation relaxation (R)) of the modified steel layer was revealed. It is shown that the change in the parameters of the fine structure (the period of the crystal lattice, the value of the microstresses and the size of the mosaic blocks) obtained by X-ray diffraction analysis correlates with a change in its physical and mechanical properties.

Keywords: pulsed electron beam; steel; surface morphology; phase composition; structure; hardness; Young's modulus.

Введение

В последнее время вызывает интерес обработка поверхности металлов импульсными электронными и ионными пучками с плотностью мощности 10^6 – 10^9 Вт/см². В зависимости от плотности мощности импульсные электронные пучки (ЭП) способны реализовывать различные режимы обработки мишени (разогрев, плавление, высокоскоростную закалку, рекристаллизацию), которые могут приводить к существенному изменению состояния поверхности и физико-механических свойств приповерхностного слоя [1–5].

В связи с этим целью настоящей работы являлось изучение влияния облучения импульсным ЭП на морфологию поверхности и физико-механические свойства приповерхностного слоя стали.

Материалы и методы исследования

В работе исследовались закаленные образцы стали марки 65 (табл. 1) размером $10 \times 10 \times 2$ мм. Образцы выдерживались при температуре 830 °С в течение 30 мин, после чего охлаждались в воду, шлифовались и полировались. Облучение импульсным ЭП проводилось в вакууме ($\approx 1 \cdot 10^{-3}$ Па) на ускорителе «Астра-М» (Томский политехнический университет, Россия) [6] в следующем режиме: энергия $E = 300$ кэВ, количество импульсов $N = 100$, длительность импульса $\tau = 50$ нс, плотность тока $J = 3$ А/см².

Таблица 1

Химический состав стали, мас. %

Table 1

Chemical composition of steel, wt. %

Fe	C	Mn	Si	Cr	S	P
Основа	0,62–0,70	0,50–0,80	0,17–0,37	<0,25	<0,035	<0,035

Морфология поверхности образцов исследовалась на растровом электронном микроскопе (РЭМ) LEO-1455VP (*Carl Zeiss*, Германия). Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) проводился с помощью энергодисперсионного спектрометра Aztec Energy Advanced X-Max 80 (*Oxford Instruments*, Великобритания). Топография поверхности образцов изучалась на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47-PRO (ООО «НТ-МДТ», Россия). Рентгенографические исследования осуществлялись на дифрактометре Ultima IV (*Rigaku*, Япония) в излучении CuK_{α} ($\lambda = 0,15418$ нм) с использованием геометрии скользящего пучка (угол скольжения 1° , шаг $0,05^{\circ}$). Параметр решетки (a) определялся по угловому положению дифракционной линии (211) α -Fe, размер областей когерентного рассеяния (блоков мозаики (L)) и величина микронапряжений (ϵ) оценивались по уширению дифракционных линий (110) и (211) α -Fe соответственно.

Микротвердость по Виккерсу (HV_{μ}) образцов измерялась на микротвердомере DHV-1000 (*Jinan Victory Instrument*, Китай) по ГОСТ 9450-76¹. В целях исключения масштабного фактора измерения проводились при различных нагрузках на индентор (0,098; 0,245 и 0,490 Н), время выдержки под нагрузкой составляло 10 с. Значение HV_{μ} рассчитывалось по 10 отпечаткам при каждой нагрузке, погрешность измерений не превышала 5 %. Твердость по Мартенсу (HM), твердость (H_{IT}), модуль Юнга (E_{IT}), ползучесть (C_{IT}), работа упругой деформации (W_{el}), полная работа, совершенная при индентировании (W_{total}), упругая составляющая работы (η_{IT}) и упругое восстановление (R) образцов изучались методом инструментального индентирования (*indentation test*, IT) на приборе DUN-202 (*Shimadzu*, Япония) по ГОСТ Р 8.748-2011 (ISO 14577-1:2015)². Нагрузка на пирамиду Берковича составляла 0,294 Н, скорость нагружения – 0,070 Н/с. В режиме мононагружения ($n = 1$ цикл) время выдержки под нагрузкой равнялось 10 с, в режиме мультинагружения ($n = 10$ циклов) – 5 с для каждого цикла.

Результаты и их обсуждение

Морфология поверхности исходного и обработанного ЭП образцов стали представлена на рис. 1 и 2 соответственно. РЭМ-снимки получены с использованием режима вторичных электронов (*secondary electron*, SE), что позволяет наблюдать рельеф поверхности, и режима обратнорассеянных электронов (*backscattered electron detector*, BSD), когда на изображении поверхности образца можно видеть фазовый контраст, создаваемый благодаря различиям в его химическом составе. Так, на поверхности исходного образца присутствуют царапины, образовавшиеся в результате ее предварительной подготовки (см. рис. 1).

На поверхности обработанного ЭП образца можно видеть локально расположенные на светлом фоне темные участки. Они имеют сложную форму и отличаются меньшей плотностью по сравнению с матрицей сплава.

Как следует из данных РСМА (рис. 3 и 4), темные участки являются углеродсодержащими и характеризуются повышенным содержанием кислорода. Можно предположить, что такие изменения могут быть связаны с синтезом в приповерхностном слое стали, обработанной импульсным ЭП, оксикарбидов сложного состава.

В связи с разным масштабным уровнем рельефа исследования методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) проводились на участках, свободных от оксикарбидов (рис. 5), при этом значения шероховатости поверхности усреднялись по 5 различным участкам образца с одинаковой выборочной площадью. В результате облучения ЭП средняя шероховатость (Ra) и среднеквадратичное отклонение (Rq) уменьшаются от 32 до 28 нм и от 39 до 36 нм соответственно. Наличие царапин на поверхности стали после обработки ЭП свидетельствует о том, что приповерхностный слой не расплавляется.

Следует отметить, что на поверхности наблюдаются конусовидные образования высотой до 20 нм, также встречаются единичные образования, высота которых достигает 40 нм (см. рис. 5, з). Представляет интерес и форма отдельных конусов: некоторые из них полые внутри (рис. 6). Такое изменение рельефа поверхности и параметров шероховатости может быть связано с радиационной эрозией поверхности мишени. Согласно предложенной в статье [4] модели эрозии поверхности мишени под воздействием мощных импульсных пучков заряженных частиц при сходных с нашим случаем параметрах ЭП имеет место поверхностное испарение.

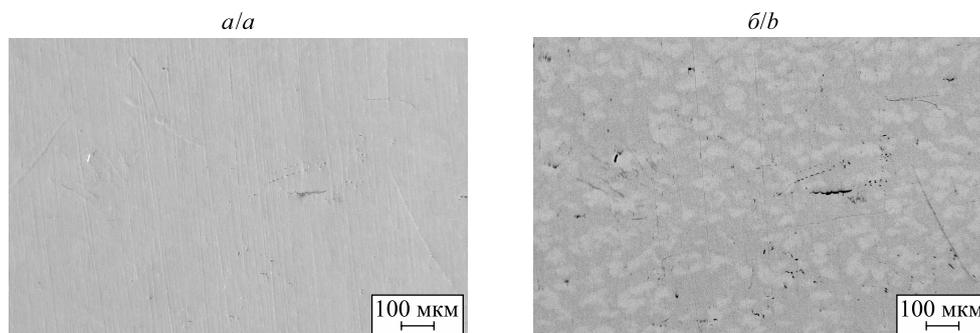


Рис. 1. РЭМ-изображения поверхности стали до обработки ЭП, полученные в режимах SE (а) и BSD (б)

Fig. 1. Scanning electron microscopy (SEM) images of the steel surface before treatment with an electron beam obtained in SE (a) and BSD (b) modes

¹ГОСТ 9450-76. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. Введ. 01.07.1977. М. : Изд-во стандартов, 1993. 33 с.

²ГОСТ Р 8.748-2011. Металлы и сплавы. Измерение твердости и других характеристик материалов при инструментальном индентировании. Ч. 1. Метод испытаний. Введ. 01.05.2013. М. : Стандартинформ, 2013. IV, 23 с.

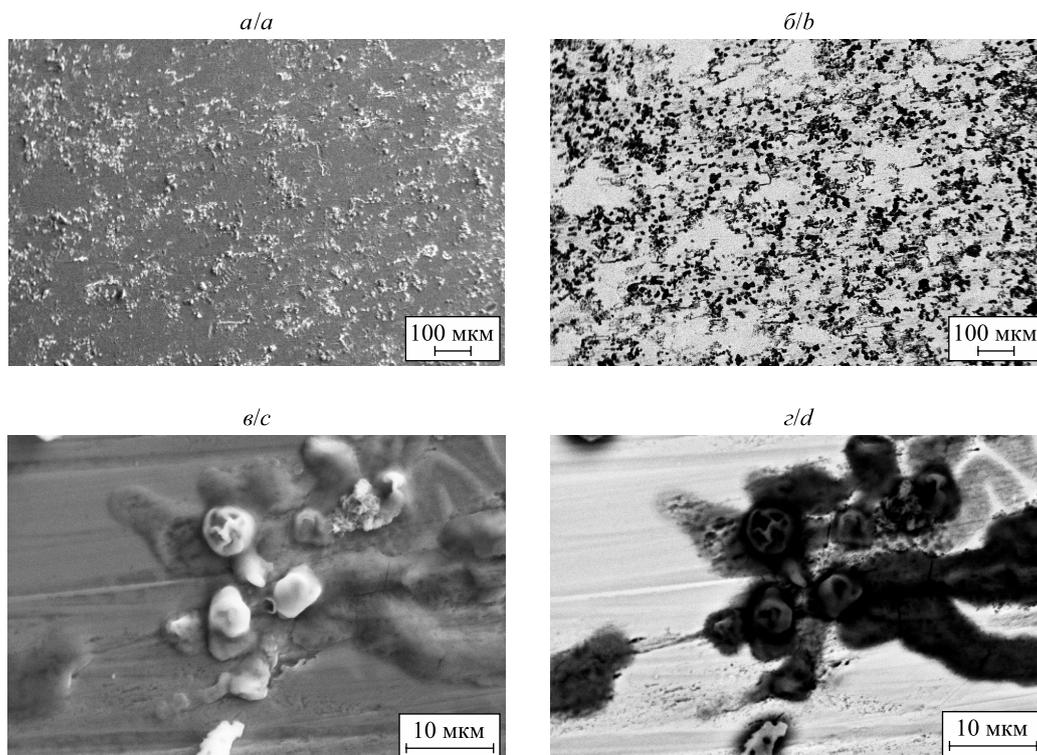


Рис. 2. РЭМ-изображения поверхности стали после обработки ЭП, полученные в режимах SE (а, в) и BSD (б, з)
Fig. 2. SEM images of the steel surface after treatment with an electron beam obtained in SE (a, c) and BSD (b, d) modes

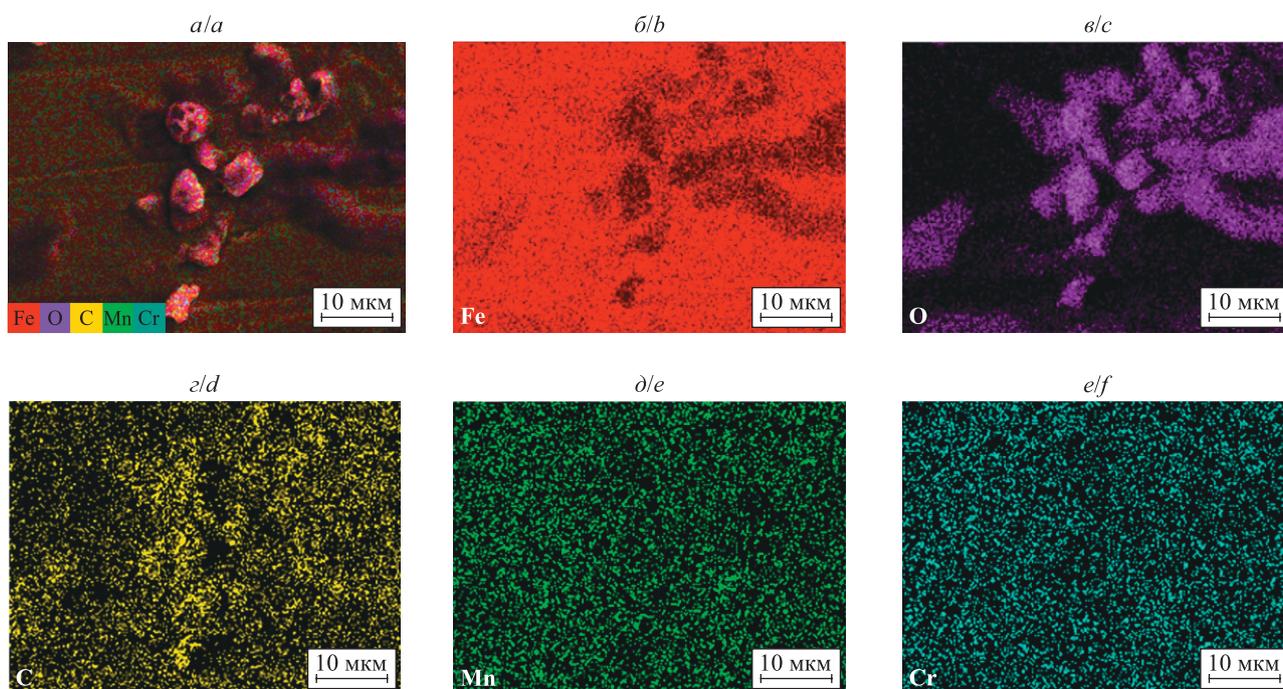


Рис. 3. Карты распределения химических элементов в стали после обработки импульсным ЭП

Fig. 3. Maps of the distribution of chemical elements in steel after treatment with a pulsed electron beam

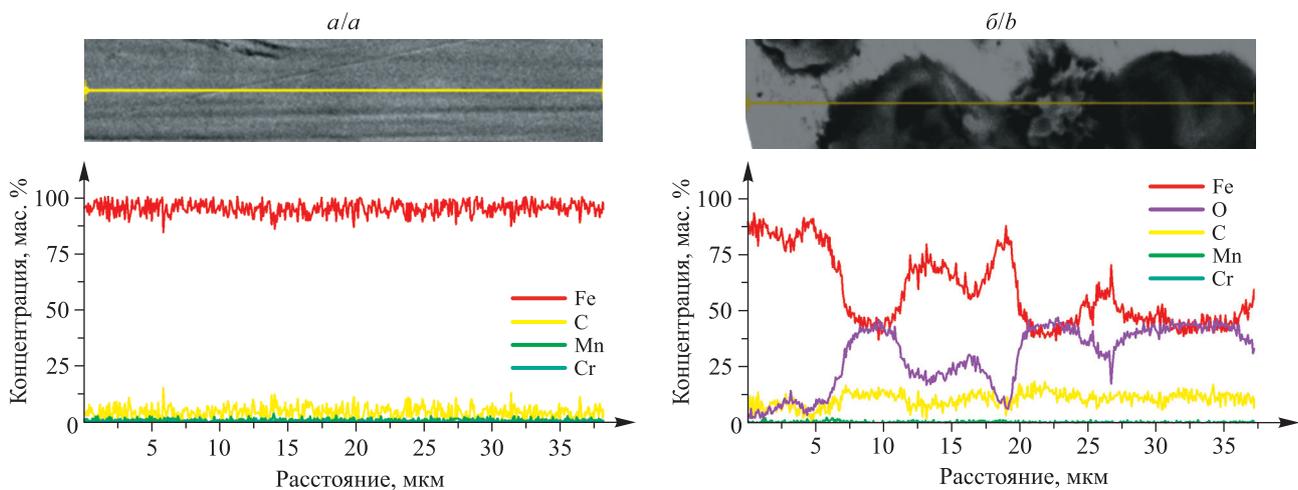


Рис. 4. Распределение химических элементов вдоль произвольной линии в приповерхностном слое исходного (а) и обработанного ЭП (б) образцов
 Fig. 4. Distribution of chemical elements along an arbitrary line in the near-surface layer of the original (a) and electron-beam-treated (b) samples

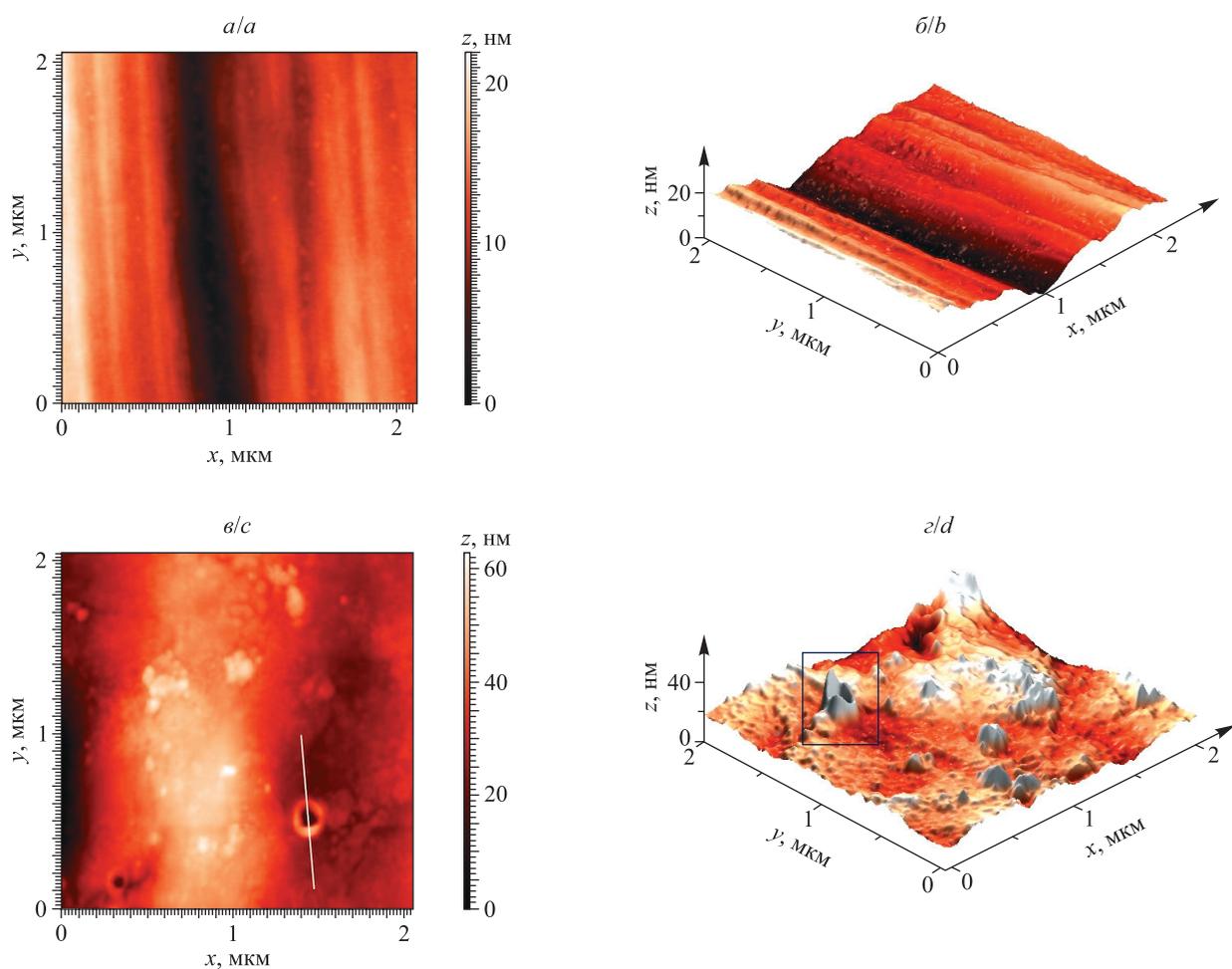


Рис. 5. Двумерные (а, в) и трехмерные (б, г) АСМ-изображения поверхности исходного (а, б) и обработанного ЭП (в, г) образцов
 Fig. 5. Two-dimensional (a, c) and three-dimensional (b, d) atomic force microscopy (AFM) images of the surface of the original (a, b) and electron-beam-treated (c, d) samples

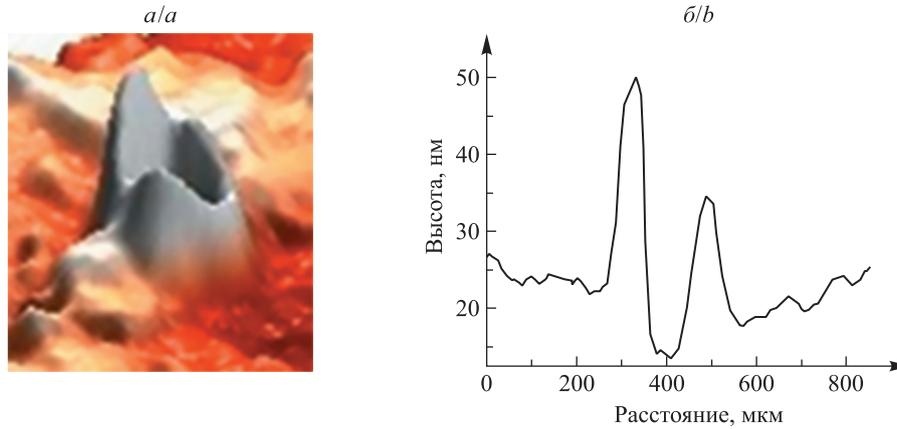


Рис. 6. Трехмерное АСМ-изображение конусовидного образования на поверхности стали, обработанной ЭП (а), и его профиль (б)
Fig. 6. Three-dimensional AFM image of a cone-shaped formation on the surface of steel treated with an electron beam (a) and its profile (b)

Таким образом, анализ представленных выше экспериментальных данных свидетельствует о существенном изменении состояния приповерхностных слоев стали, обработанной ЭП. Участки с повышенным содержанием кислорода и углерода (см. рис. 3 и 4) соответствуют частицам оксикаридов, образование которых вызвано интенсификацией диффузионных процессов вследствие не только сверхбыстрого нагрева (10^7 – 10^9 К/с) и резкого охлаждения (10^4 – 10^9 К/с), но и развития при этом значительных напряжений в приповерхностном слое мишени.

Как показали результаты рентгеноструктурного анализа [7], параметр решетки α -Fe для исходного образца составляет 0,286 51 нм, что ниже табличного значения ($a_{Fe} = 0,286 64$ нм). После воздействия ЭП его величина незначительно уменьшается (до 0,286 45 нм), при этом размер блоков мозаики увеличивается от 18,7 до 21,9 нм, а величина микронапряжений уменьшается от $3,29 \cdot 10^{-3}$ до $2,49 \cdot 10^{-3}$. Несмотря на то что поверхность обработанного ЭП образца приобрела радужный отлив, который становится заметен невооруженным глазом при толщине окисленного слоя 40–500 нм, рефлексы оксикаридов на дифрактограмме облученного образца не выявлены, что можно связать с их малой объемной долей [7].

Благодаря непрерывной регистрации глубины проникновения индентора h под приложенной нормальной нагрузкой F в течение времени t при индентировании можно определить упругопластические характеристики материалов [8]. На рис. 7 и 8 приведены типичные кривые «нагрузка – глубина проникновения индентора» и «глубина проникновения индентора – время» исследуемых образцов. Можно видеть, что глубина проникновения индентора h_{max} после выдержки под максимальной нагрузкой, глубина остаточного отпечатка h_0 после снятия нагрузки и упругая жесткость материала в отпечатке (наклон начального участка разгрузочной ветви) $S = \frac{dF}{dh}$ для обработанного ЭП образца значительно отличаются от таковых исходного образца.

Результаты инструментального индентирования, приведенные в табл. 2, показали заметные изменения физико-механических свойств приповерхностного слоя стали после ее обработки ЭП.

Таблица 2

Микротвердость по Виккерсу (HV_{μ}), твердость по Мартенсу (HM), твердость (H_{IT}), модуль Юнга (E_{IT}), ползучесть (C_{IT}), работа упругой деформации (W_{el}), полная работа, совершенная при индентировании (W_{total}), упругая составляющая работы (η_{IT}) и упругое восстановление (R) образцов стали до и после обработки ЭП

Table 2

Vickers microhardness (HV_{μ}), Martens hardness (HM), indentation hardness (H_{IT}), Young's modulus (E_{IT}), indentation creep (C_{IT}), elastic reverse deformation work of indentation (W_{el}), total mechanical work of indentation (W_{total}), elastic component of work (η_{IT}) and indentation relaxation (R) of the steel samples before and after treatment with an electron beam

Образец	HV_{μ} , ГПа	HM , ГПа	H_{IT} , ГПа	E_{IT} , ГПа	C_{IT} , %	$10^{-3} W_{el}$, мкН · м	$10^{-3} W_{total}$, мкН · м	η_{IT} , %	R , %
Исходный	$2,1 \pm 0,1$	2,1	2,5	202	3,2	36	313	11,5	12
Обработанный ЭП	–*	1,5	1,8	141	3,4	46	365	12,7	17

*Из-за наличия окисленных областей на поверхности образца корректно провести измерение HV_{μ} не удалось.

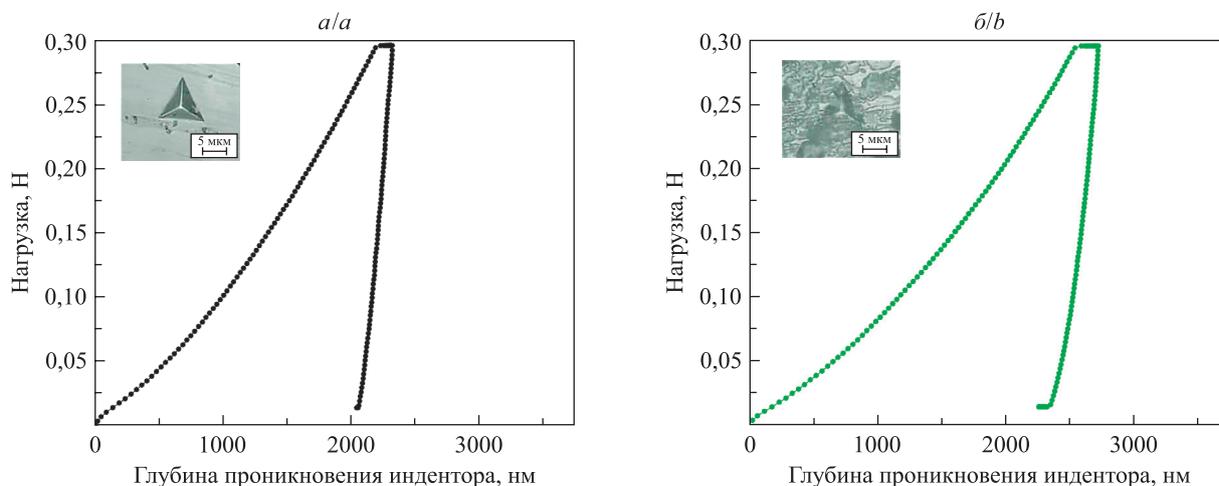


Рис. 7. Диаграммы инструментального индентирования «нагрузка – глубина проникновения индентора» исходного (а) и обработанного ЭП (б) образцов. На вставках приведены оптические снимки отпечатков индентора

Fig. 7. Diagrams of instrumental indentation «load – indenter penetration depth» of the original (a) and electron-beam-treated (b) samples. The inserts show optical images of indenter prints

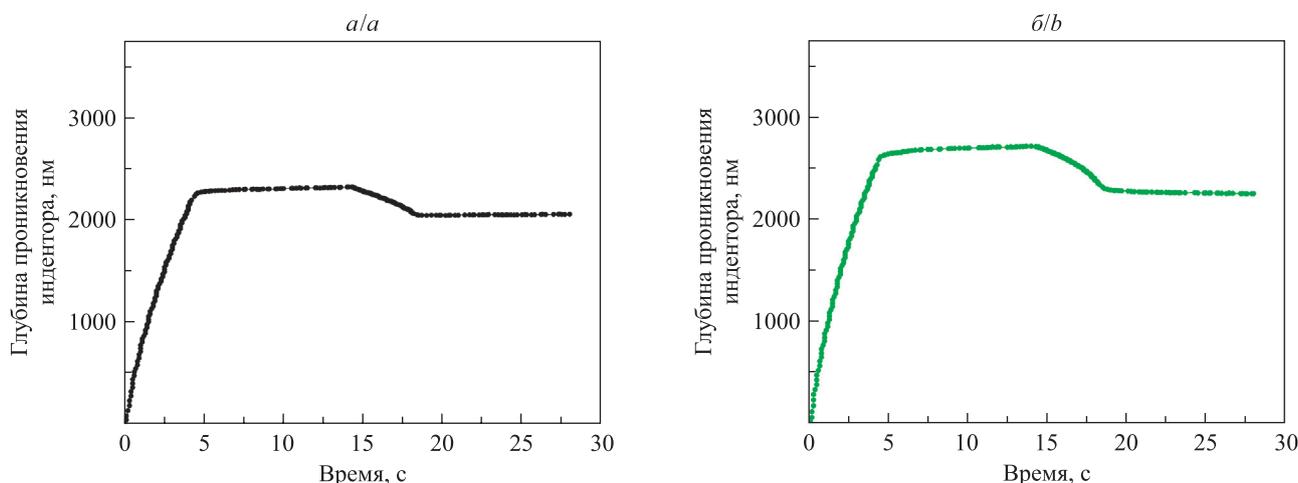


Рис. 8. Диаграммы инструментального индентирования «глубина проникновения индентора – время» исходного (а) и обработанного ЭП (б) образцов

Fig. 8. Diagrams of instrumental indentation «indenter penetration depth – time» of the original (a) and electron-beam-treated (b) samples

Микротвердость по Виккерсу исходного образца стали при глубине индентирования 2200–3000 нм составляет 2,1 ГПа, что совпадает со значением твердости по Мартенсу (см. табл. 2). Для обработанного ЭП образца наличие оксикаридов на поверхности не позволило корректно провести измерения длин диагоналей отпечатков и определить величину HV_{μ} (см. рис. 7, б, вставка). Твердость по Мартенсу находилась по максимальной глубине проникновения индентора (h_{\max}) как для мононагружения (см. табл. 2), так и для каждого цикла мультинагружения и соответствующей нагрузки (рис. 9 и 10). Можно видеть, что для исходного образца с увеличением глубины проникновения индентора от 420 до 2300 нм наблюдается уменьшение твердости по Мартенсу от 6,3 до 2,2 ГПа. Обработка образцов ЭП не повлияла на характер зависимостей $HM = f(h)$, при этом значения HM уменьшились на 30–35 % и составили 4,4 ГПа для $h = 530$ нм и 1,4 ГПа для $h = 2800$ нм. Как видно из представленных в табл. 2 данных, обработка ЭП также приводит к значительному уменьшению твердости и модуля Юнга приповерхностного слоя стали (на 28 и 30 % от исходных значений $H_{IT} = 2,5$ ГПа и $E_{IT} = 202$ ГПа соответственно). Скорость убывания H_{IT} и E_{IT} примерно одинакова для обоих режимов, ползучесть при этом незначительно возрастает. Полная работа деформации $W_{\text{total}} = W_{\text{el}} + W_{\text{pl}}$, совершенная при индентировании, тратится преимущественно на пластическую деформацию W_{pl} , при этом обработка ЭП приводит к увеличению работы упругой деформации W_{el} и упругого восстановления $R = \frac{h_{\max} - h_0}{h_{\max}}$.

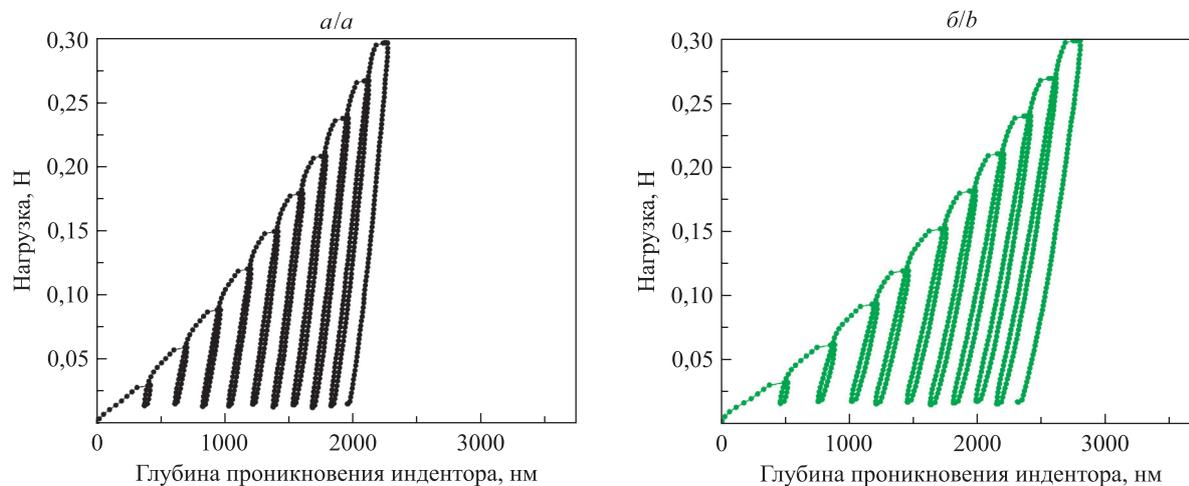


Рис. 9. Диаграммы инструментального индентирования «нагрузка – глубина проникновения индентора» исходного (а) и обработанного ЭП (б) образцов

Fig. 9. Diagrams of instrumental indentation «load – indenter penetration depth» of the original (a) and electron-beam-treated (b) samples

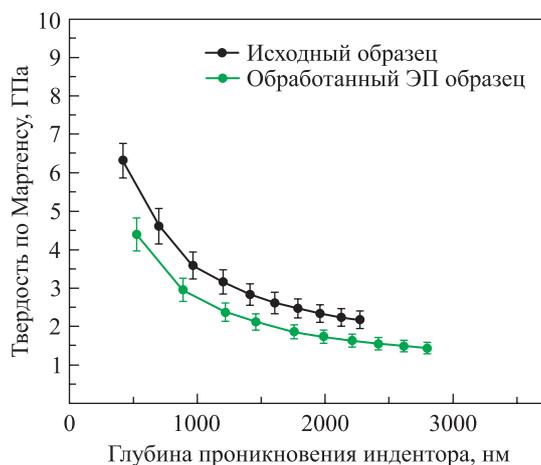


Рис. 10. Зависимость твердости по Мартенсу от глубины проникновения индентора для исходного и обработанного ЭП образцов

Fig. 10. Dependence of the Martens hardness on the indenter penetration depth of the original and electron-beam-treated samples

Результаты инструментального индентирования хорошо согласуются с данными рентгеноструктурного анализа, т. е. можно полагать, что изменение физико-механических свойств во многом обусловлено напряжениями в анализируемом слое. В то же время воздействие сверхбыстрого нагрева и резкого охлаждения при облучении приводит к образованию высокой концентрации вакансий в приповерхностном слое, что способствует протеканию структурно-фазовых превращений, а также изменению уровня напряжений [9] и параметра решетки мишени.

Заключение

Таким образом, обработка стали импульсным ЭП приводит к изменению морфологии поверхности, вызванному радиационной эрозией, интенсификации диффузионных процессов под воздействием сверхбыстрого нагрева и резкого охлаждения (с образованием высокой концентрации вакансий), перемешиванию компонентов сплава, синтезу новых фаз, распространению при этом упругопластических волн, релаксации напряжений и, как следствие, соответствующему изменению физико-механических свойств.

Библиографические ссылки

1. Диденко АН, Лигачев АЕ, Куракин ИБ. *Воздействие пучков заряженных частиц на поверхность металлов и сплавов*. Москва: Энергоатомиздат; 1987. 184 с.
2. Клопотов АА, Иванов ЮФ, Власов ВА, Потехаев АИ. Термодинамический анализ фазообразования в нержавеющей стали, обработанной высокоинтенсивным импульсным электронным пучком. В: Самсонов ВМ, Сдобняков НЮ, редакторы. *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. Выпуск 8*. Тверь: Тверской государственный университет; 2016. с. 155–163. EDN: XERSOX.
3. Рыкалин НН, редактор. *Воздействие концентрированных потоков энергии на материалы*. Москва: Наука; 1985. 246 с.
4. Блейхер ГА, Кривобоков ВП. Влияние параметров мощных импульсных пучков заряженных частиц на интенсивность и энергоэффективность эрозии поверхности металлов. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2013;2:48–54. DOI: 10.17073/1997-308X-2013-2-48-54.
5. Погребняк АД, Кульментьева ОП. Структурно-фазовые превращения в поверхностных слоях и свойства металлических материалов после импульсного воздействия пучков частиц. *Физическая инженерия поверхности*. 2003;1(2):108–136.
6. Egorov I, Esipov V, Remnev G, Kaikanov M, Lukonin E, Poloskov A. A high-repetition rate pulsed electron accelerator. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. 2013;20(4):1334–1339. DOI: 10.1109/TDEI.2013.6571453.
7. Поляк НИ, Анищик ВМ, Ходасевич ВВ, Викторовский НД, Караваева ВС, Егоров ИС. Структурно-фазовые изменения в стали, облученной импульсным пучком электронов. В: Рубаник ВВ, редактор. *Перспективные материалы и технологии. Материалы международного симпозиума; 21–25 августа 2023 г.; Минск, Беларусь*. Минск: Информационно-вычислительный центр Министерства финансов Республики Беларусь; 2023. с. 204–206.
8. Oliver WC, Pharr GM. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*. 1992;7(6):1564–1583. DOI: 10.1557/JMR.1992.1564.
9. Ткаченко ЭА, Постников ДВ. Расчет напряжений при радиационном облучении металлических сплавов. *Омский научный вестник*. 2013;123:29–31.

References

1. Didenko AN, Ligachev AE, Kurakin IB. *Vozdeistvie puchkov zaryazhennykh chastits na poverkhnost' metallov i splavov* [The effect of charged particle beams on the surface of metals and alloys]. Moscow: Energoatomizdat; 1987. 184 p. Russian.
2. Klopotov AA, Ivanov YuF, Vlasov VA, Potekhaev AI. [Thermodynamic analysis of phase formation in stainless steel treated with a high-intensity pulsed electron beam]. In: Samsonov VM, Sdobnyakov NYu, editors. *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov. Vypusk 8* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials. Issue 8]. Tver: Tver State University; 2016. p. 155–163. Russian. EDN: XERSOX.
3. Rykalin NN, editor. *Vozdeistvie kontsentrirrovannykh potokov energii na materialy* [The effect of concentrated energy flows on materials]. Moscow: Nauka; 1985. 246 p. Russian.
4. Bleikher GA, Krivobokov VP. The effect of powerful impulse charged particle beam parameters on intensity and energy efficiency of metal surface erosion. *Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya*. 2013;2:48–54. Russian. DOI: 10.17073/1997-308X-2013-2-48-54.
5. Pogrebnyak AD, Kul'ment'eva OP. Structure-phase transformations in near-surface layers and properties of metal materials after pulse influence of particle beams. *Physical Surface Engineering*. 2003;1(2):108–136. Russian.
6. Egorov I, Esipov V, Remnev G, Kaikanov M, Lukonin E, Poloskov A. A high-repetition rate pulsed electron accelerator. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. 2013;20(4):1334–1339. DOI: 10.1109/TDEI.2013.6571453.
7. Poliak NI, Anishchik VM, Khodasevich VV, Victorovsky ND, Karavaeva VS, Egorov IS. [Structural and phase changes in steel, irradiated by a pulsed electron beam]. In: Rubanik VV, editor. *Perspektivnye materialy i tekhnologii. Materialy mezhdunarodnogo simpoziuma; 21–25 avgusta 2023 g.; Minsk, Belarus'* [Advanced materials and technologies. Proceedings of the International symposium; 2023 August 21–25; Minsk, Belarus]. Minsk: Information and Computing Centre of the Ministry of Finance of the Republic of Belarus; 2023. p. 204–206. Russian.
8. Oliver WC, Pharr GM. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*. 1992;7(6):1564–1583. DOI: 10.1557/JMR.1992.1564.
9. Tkachenko EA, Postnikov DV. Calculation of stresses under irradiation of metal alloys. *Omsk Scientific Bulletin*. 2013;123:29–31. Russian.

Получена 28.02.2024 / исправлена 07.03.2024 / принята 07.03.2024.
Received 28.02.2024 / revised 07.03.2024 / accepted 07.03.2024.

УДК 535.375.54

СДВИГ ПОЛОС В СПЕКТРАХ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ КРЕМНИЙ – ГЕРМАНИЙ, ОБРАБОТАННЫХ В ВОДОРОДНОЙ ПЛАЗМЕ

В. С. ВОЛОБУЕВ¹⁾, А. В. ГИРО²⁾

¹⁾Белорусский государственный технологический университет,
ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Беларусь

²⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Аннотация. Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света исследованы пленки твердых растворов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($0,006 \leq x \leq 0,5$), выращенные методом молекулярно-лучевой эпитаксии на кремниевой подложке с использованием переходного слоя, а затем подвергнутые обработке в водородной плазме и термообработке при 275°C . Получены спектры комбинационного рассеяния света, записанные при комнатной температуре с помощью микро-рамановского спектрометра с разрешением $0,8 \text{ см}^{-1}$. Обнаружено, что обработка в водородной плазме приводит к сдвигу полос Si—Si, Ge—Ge и Si—Ge в спектрах в сторону более низких частот. Показано, что данный эффект связан с тем, что в процессе плазменной обработки атомы водорода проникают в междоузлия кристаллической решетки и вызывают ее растяжение. Рассчитанные величины коррелируют со значениями параметров решетки, найденными прямым методом рентгеновской дифракции. Полосы Si—H, наблюдаемые в спектрах чистого кремния, невозможно четко выделить в спектрах твердых растворов кремний – германий. Полученные результаты означают, что релаксация упругих напряжений в рассматриваемом случае происходит за счет изменения как длины связей Si—Si, так и угла между ними.

Ключевые слова: твердые растворы кремний – германий; водородная плазма; комбинационное рассеяние света.

BANDS SHIFTING IN THE RAMAN SPECTRA OF SILICON – GERMANIUM SOLID SOLUTIONS TREATED IN HYDROGEN PLASMA

V. S. VOLOBUEV^a, A. V. GIRO^b

^aBelarusian State Technological University, 13a Sviardlova Street, Minsk 220006, Belarus

^bBelarusian State University, 4 Niezaliezhnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

Corresponding author: V. S. Volobuev (vlasname@mail.ru)

Abstract. Silicon – germanium solid solution films with different compositions, treated in hydrogen plasma and also heat-treated at 275°C , were studied by Raman spectroscopy. It was found that treatment in hydrogen plasma leads to a shift of the Si—Si, Ge—Ge and Si—Ge bands in the Raman spectrum towards lower frequencies. The Si—H bands observed in the spectra of pure silicon are not observed in the spectra of silicon – germanium solid solutions.

Keywords: silicon – germanium solid solutions; hydrogen plasma; Raman scattering.

Образец цитирования:

Волобуев ВС, Гиро АВ. Сдвиг полос в спектрах комбинационного рассеяния света твердых растворов кремний – германий, обработанных в водородной плазме. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2024;2: 93–98.

EDN: DMJHCG

For citation:

Volobuev VS, Giro AV. Bands shifting in the Raman spectra of silicon – germanium solid solutions treated in hydrogen plasma. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2024;2:93–98. Russian.
EDN: DMJHCG

Авторы:

Влас Сергеевич Волобуев – кандидат физико-математических наук, доцент; старший преподаватель кафедры физико-химических методов и обеспечения качества факультета технологии органических веществ.

Алексей Владимирович Гиро – старший преподаватель кафедры физики твердого тела и нанотехнологий физического факультета.

Authors:

Vlas S. Volobuev, PhD (physics and mathematics), docent; senior lecturer at the department of physical-chemical methods and quality assurance, faculty of organic substances technology. vlasname@mail.ru

Alexei V. Giro, senior lecturer at the department of solid state physics and nanotechnologies, faculty of physics. giro@bsu.by

Введение

Интерес к получению и исследованию пленок твердых растворов кремний – германий на подложках из кремния обусловлен возможностью применения данных структур для создания приборов микро- и оптоэлектроники на основе кремниевой технологии. Водород в кремнии и твердых растворах кремний – германий является важной технологической примесью, влияющей на оптические, электрические, структурные и другие свойства материала. Одним из способов контроля состава и структуры пленок твердых растворов служит метод спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), который был основным методом данного исследования. Цель настоящей работы заключалась в анализе влияния компонентного состава твердых растворов кремний – германий и их обработки в водородной плазме на структурные свойства исследуемых образцов.

Материалы и методы исследования

В работе исследовались пленки твердых растворов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($0,006 \leq x \leq 0,5$) толщиной 1–2 мкм, выращенные методом молекулярно-лучевой эпитаксии на кремниевой подложке с использованием переходного слоя. Часть образцов были обработаны в высокочастотной (13,56 МГц, 50 Вт) водородной плазме при температуре 150 °С. Длительность обработки структур составляла до 10 ч. В качестве образца для сравнения дополнительно использовался кремний марки КДБ-10.

Спектры КРС записывались при комнатной температуре с помощью микрорамановского спектрометра Nanofinder High End (*LOTIS III*, Беларусь – Япония). Регистрация спектров осуществлялась по схеме обратного рассеяния при разрешении спектрометра $0,8 \text{ см}^{-1}$. Подводимая к образцу мощность была равна 2 мВт, а диаметр возбуждающего пучка составлял около 1 мкм. Применялось возбуждение излучением твердотельного лазера с длиной волны 532 нм.

Параметр решетки (a) твердых растворов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ определялся методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Ultima IV (*Rigaku*, Япония) с использованием излучения CuK_α ($\lambda = 0,154 \text{ нм}$).

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены спектры КРС пленок твердых растворов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. На приведенных спектрах можно выделить пики, обусловленные колебаниями связей Ge—Ge (I) и Si—Si (III), а также пики, соответствующие различным конфигурациям связи Si—Ge (II) [1]. Спектры нормированы на максимум интенсивности пика III. Максимумы полос Si—Si и Ge—Ge в спектрах исходных образцов смещены в область более низких частот по сравнению с таковыми в спектрах чистого кремния и германия. Обработка образцов в водородной плазме также приводит к сдвигу полос в сторону более низких частот, тогда как термообработка при 250 °С не оказывает существенного влияния на положение полос. Данный эффект обусловлен тем, что в процессе плазменной обработки относительно небольшие атомы водорода проникают в междоузлия кристаллической решетки и вызывают ее растяжение (это можно проверить с использованием формулы Грюнайзена [2]). В то же время термообработка при 275 °С не влияет на состояние внедренного водорода и кристаллическую решетку.

Смещение максимумов полос в спектрах КРС в зависимости от содержания германия приведено на рис. 2. Как видно из рис. 2, частоты колебаний связи Si—Ge не зависят от концентрации компонентов твердого раствора. Вместе с тем частоты колебаний связи Si—Si линейно убывают с ростом содержания германия, что связано с растяжением связей Si—Si в кристаллической решетке. Также видно, что внедренный водород оказывает влияние на колебание всех рассматриваемых связей в кристаллической решетке вне зависимости от концентрации германия.

Механические напряжения растяжения связей Si—Si, вызванного присутствием в растворе атомов германия [3], вследствие ангармонизма приводят к снижению частоты колебаний. Увеличение параметра решетки (в нм), найденное на основе результатов измерений дифракции рентгеновских лучей, хорошо описывается выражением $a = 0,544 + 0,018x$.

Для расчета величины a можно использовать соотношение Грюнайзена [1]

$$\frac{v_{\text{Si—Si}}^0}{v_{\text{Si—Si}}} = \frac{V}{V_0} \gamma_{\text{Si}},$$

где $v_{\text{Si—Si}}^0$ – частота колебаний связи Si—Si в недеформированной элементарной ячейке; $v_{\text{Si—Si}}$ – частота колебаний связи Si—Si в элементарной ячейке в твердом растворе; V_0 – объем недеформированной элементарной ячейки; V – объем элементарной ячейки в твердом растворе; γ_{Si} – параметр Грюнайзена.

Для кремния эти параметры имеют следующие значения: параметр решетки $a_{\text{Si}} = 0,357 \text{ нм}$ [4; 5], параметр Грюнайзена для связи Si—Si в диапазоне $0 < x < 0,3$ $\gamma_{\text{Si}} = 1,05–1,20$, $v_{\text{Si—Si}}^0 = 520 \text{ см}^{-1}$.

Таким образом, измерение частоты максимума полосы Si—Si позволяет определить состав твердых растворов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, используя вышеприведенные соотношения.

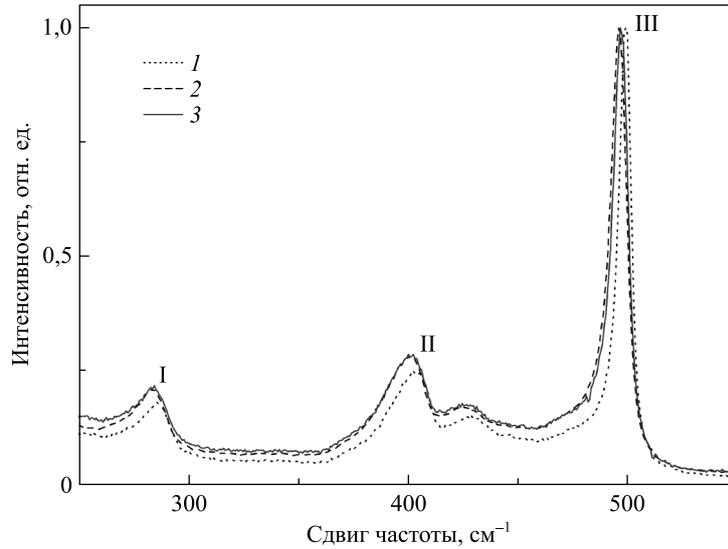


Рис. 1. Спектры КРС образцов твердого раствора $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ при $x = 0,3$
(1 – исходные образцы; 2 – образцы после обработки в водородной плазме;
3 – образцы после обработки в водородной плазме и термообработки при 275°C в течение 20 мин)

Fig. 1. Raman spectra of samples of the $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ solid solution at $x = 0.3$
(1 – initial samples; 2 – samples after treatment in hydrogen plasma;
3 – samples after treatment in hydrogen plasma and heat treatment at 275°C for 20 min)

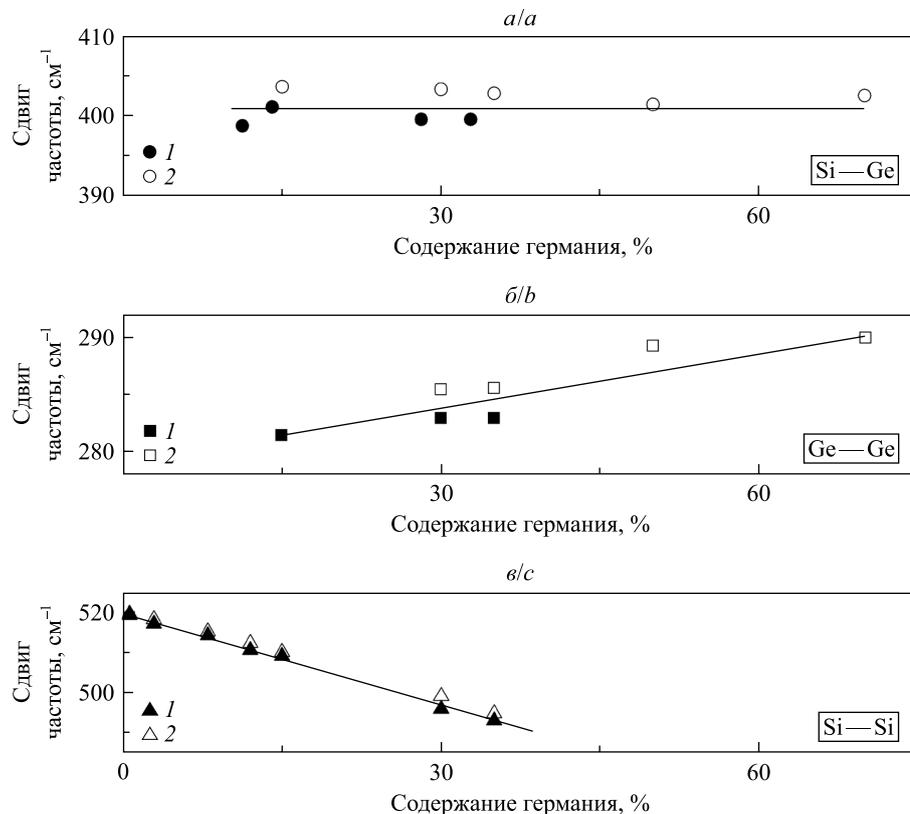


Рис. 2. Смещение максимумов полос в спектрах КРС образцов твердого раствора $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ в зависимости от содержания германия
(a – колебание связи Si—Ge; b – колебание связи Ge—Ge; v – колебание связи Si—Si;
1 – исходные образцы; 2 – образцы после обработки в водородной плазме)

Fig. 2. Shift of band maxima in the Raman spectra of samples of the $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ solid solution depending on the germanium content
(a – vibration of the Si—Ge bond; b – vibration of the Ge—Ge bond; c – vibration of the Si—Si bond;
1 – initial samples; 2 – samples after treatment in hydrogen plasma)

На рис. 3 представлены спектры КРС кремния и твердого раствора $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ при $x = 0,006$. Видно, что в спектрах чистого кремния наблюдаются полосы, связанные с колебаниями связи Si—H [6], в то же время в спектрах твердого раствора $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ их нельзя четко выделить на уровне шума. В образцах с большим содержанием германия отмечается аналогичная картина. Можно предположить, что атомы германия в твердом растворе препятствуют образованию связей Si—H, однако данное предположение требует дальнейшего изучения.

На рис. 4 представлены спектры, демонстрирующие положение пика КРС твердых растворов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ в зависимости от содержания германия.

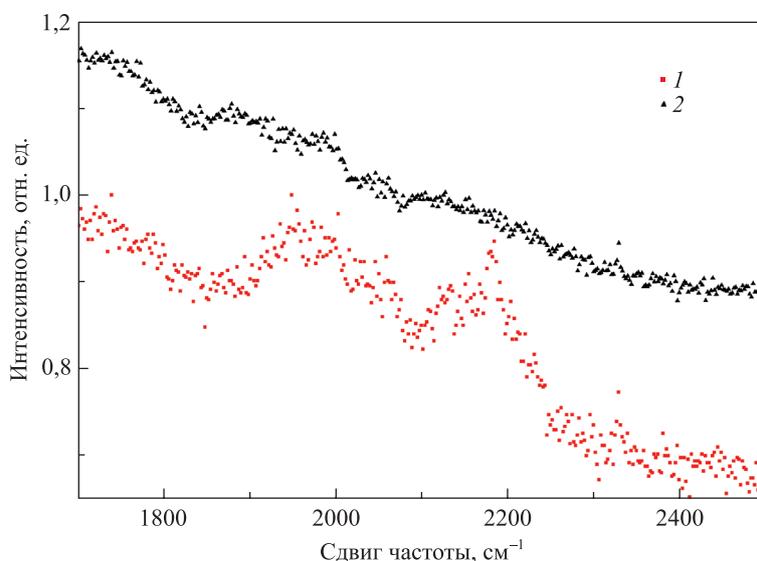


Рис. 3. Спектры КРС кремния (1) и твердого раствора $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ при $x = 0,006$ (2)

Fig. 3. Raman spectra of silicon (1) and the $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ solid solution at $x = 0.006$ (2)

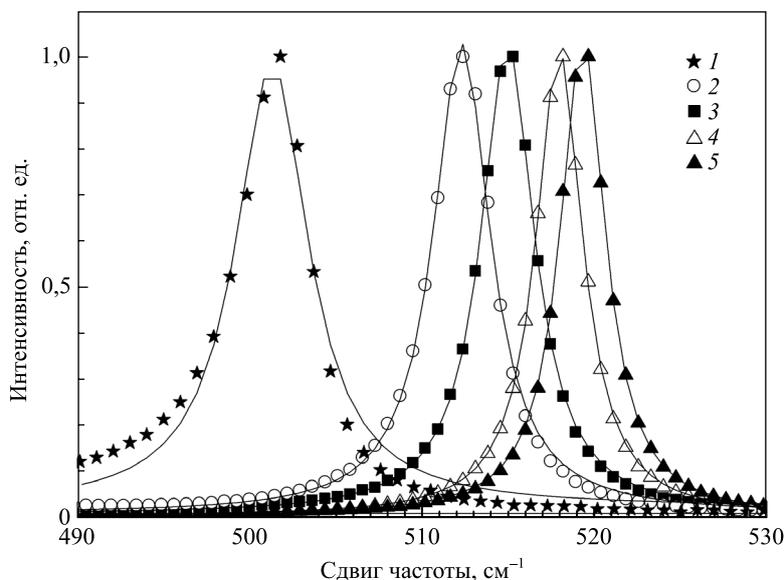


Рис. 4. Положение пика КРС твердых растворов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ в зависимости от содержания германия (1 – при $x = 0,3$; 2 – при $x = 0,12$; 3 – при $x = 0,08$; 4 – при $x = 0,029$; 5 – при $x = 0,006$). Сплошные линии соответствуют аппроксимации функцией Лоренца

Fig. 4. Position of the Raman peak of the $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ solid solutions depending on the germanium content (1 – at $x = 0.3$; 2 – at $x = 0.12$; 3 – at $x = 0.08$; 4 – at $x = 0.029$; 5 – at $x = 0.006$). Solid lines correspond to the approximation by the Lorentz function

Зависимость частоты наблюдаемого пика, обусловленного колебаниями связи Si—Si, от содержания германия может быть объяснена с помощью модели ангармонического кристалла за счет изменения длины связи между атомами при релаксации решетки в процессе образования твердого раствора. Действительно, в ангармоническом приближении возвращающая сила не подчиняется закону Гука, а нелинейно зависит от смещения [3]. В этом случае для определения параметра решетки из полученных данных можно использовать соотношение Грюнайзена. Результаты расчета приведены на рис. 5.

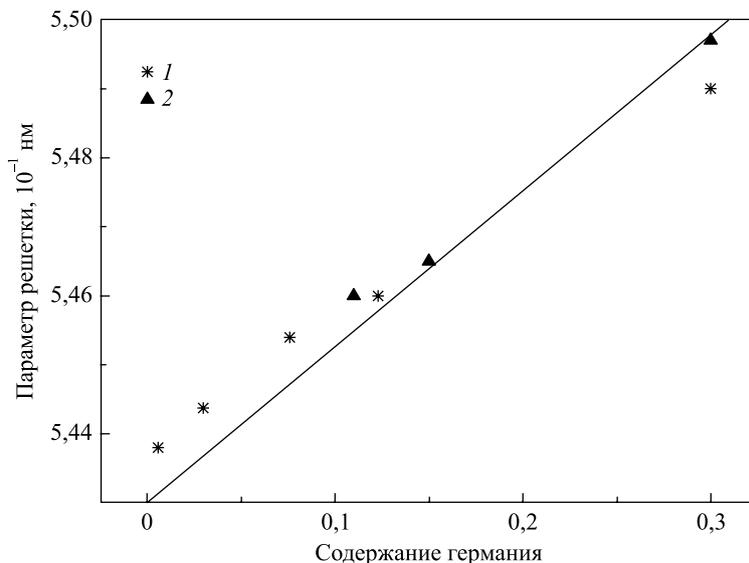


Рис. 5. Зависимость параметра решетки твердых растворов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ от содержания германия (1 – расчетные данные; 2 – результаты рентгенофазового анализа). Сплошная линия соответствует зависимости Вегарда

Fig. 5. Dependence of the lattice parameter of the $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ solid solutions on the germanium content (1 – calculated data; 2 – results of X-ray diffraction analysis). The solid line corresponds to the Vegard dependence

Вычисленные величины достаточно хорошо коррелируют со значениями параметров решетки, найденными прямым методом рентгеновской дифракции. На рис. 5 сплошной линией показана зависимость Вегарда [7], рассчитанная по формуле $a(x) = a_{\text{Si}} - (a_{\text{Ge}} - a_{\text{Si}})x$ и недостаточно хорошо описывающая экспериментальные данные. Известно [1; 4], что релаксированный твердый раствор $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ является термодинамически стабильным случайным раствором. Полученные результаты означают, что релаксация упругих напряжений в нашем случае происходит за счет изменения как длины связей Si—Si (предел Вегарда [7]), так и угла между ними (предел Полинга).

Заклучение

Таким образом, показано, что обработка в водородной плазме приводит к сдвигу полос Si—Si, Ge—Ge и Si—Ge в спектрах КРС твердых растворов кремний – германий в сторону более низких частот, что может быть связано с влиянием на кристаллическую решетку внедренного водорода. Последующая термообработка при 275 °С не вызывает существенных изменений в спектрах КРС. Полосы Si—H, наблюдаемые в спектрах КРС чистого кремния, не могут быть четко выделены в спектрах твердых растворов кремний – германий.

Библиографические ссылки

1. Гайслер ВА, Кузнецов ОА, Неизвестный ИГ, Орлов ЛК, Синюков МП, Талочкин АБ. Комбинационное рассеяние света на локальных колебаниях твердых растворов $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$. *Физика твердого тела*. 1989;31(11):292–297.
2. Васин АС, Вихрова ОВ, Василевский МИ. Расчет спектров комбинационного рассеяния света сплава $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. *Вестник Нижегородского университета имени Н. И. Лобачевского*. 2011;5(1):62–68. EDN: PJFAAZ.
3. Ансельм АИ. *Введение в теорию полупроводников*. 2-е издание. Москва: Наука; 1978. 616 с.
4. Васин АС. Моделирование локальных структурных свойств твердого раствора $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ с использованием эмпирических потенциалов. *Вестник Нижегородского университета имени Н. И. Лобачевского*. 2010;5(2):371–375. EDN: NCBHQF.

5. Stein HJ, Hahn SK. Hydrogen introduction and hydrogen-enhanced thermal donor formation in silicon. *Journal of Applied Physics*. 1994;75(7):3477–3481. DOI: 10.1063/1.356109.
6. Leitch AWR, Weber J, Alex V. Formation of hydrogen molecules in crystalline silicon. *Materials Science and Engineering B*. 1999;58(1–2):6–12. DOI: 10.1016/S0921-5107(98)00265-7.
7. Vegard L. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome. *Zeitschrift für Physik*. 1921;5(1):17–26. DOI: 10.1007/BF01349680.

References

1. Gaisler VA, Kuznetsov OA, Neizvestnyi IG, Orlov LK, Sinyukov MP, Talochkin AB. [Raman light scattering from local vibrations in $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ solid solutions]. *Fizika tverdogo tela*. 1989;31(11):292–297. Russian.
2. Vasin AS, Vikhrova OV, Vasilevskiy MI. Calculation of the Raman spectra of the $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloy. *Vestnik of Lobachevsky University of Nizhni Novgorod*. 2011;5(1):62–68. Russian. EDN: PJFAAZ.
3. Ansel'm AI. *Vvedenie v teoriyu poluprovodnikov* [Introduction to semiconductor theory]. 2nd edition. Moscow: Nauka; 1978. 616 p. Russian.
4. Vasin AS. Simulation of local structural properties of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloy using empirical potentials. *Vestnik of Lobachevsky University of Nizhni Novgorod*. 2010;5(2):371–375. Russian. EDN: NCBHQF.
5. Stein HJ, Hahn SK. Hydrogen introduction and hydrogen-enhanced thermal donor formation in silicon. *Journal of Applied Physics*. 1994;75(7):3477–3481. DOI: 10.1063/1.356109.
6. Leitch AWR, Weber J, Alex V. Formation of hydrogen molecules in crystalline silicon. *Materials Science and Engineering B*. 1999;58(1–2):6–12. DOI: 10.1016/S0921-5107(98)00265-7.
7. Vegard L. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome. *Zeitschrift für Physik*. 1921;5(1):17–26. DOI: 10.1007/BF01349680.

Получена 28.02.2024 / исправлена 15.03.2024 / принята 19.03.2024.
Received 28.02.2024 / revised 15.03.2024 / accepted 19.03.2024.

ОПТИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ

OPTICAL INSTRUMENTS

УДК 535.543.1

СОЗДАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МИКРОЛИНЗОВЫХ ЗАЩИТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ОПТИЧЕСКИ ИЗМЕНЯЮЩИМСЯ ЭФФЕКТОМ

Л. В. ТАНИН¹⁾, А. И. ГОРЧАРУК¹⁾

¹⁾Голографическая индустрия, пер. Калинина, 12, 220012, г. Минск, Беларусь

Аннотация. Отмечено, что оптические защитные элементы на основе полимерных микрооптических систем являются перспективной платформой для создания новых визуальных признаков, которые можно применять в технологиях защиты ценных бумаг и документов. Представлены физические принципы формирования стерео- и вариоизображений с помощью матрицы микролинз. Показано, что в результате комплексного взаимодействия между массивом микролинз и массивом микроизображений формируются мнимые синтезированные изображения, которые смещаются при изменении угла наблюдения, т. е. плавающие изображения. Такие изображения используются как защитный признак. С применением технологии цифровой записи голограмм получены решетки микроизображений с высоким разрешением, которое невозможно достичь с помощью традиционных методик печати. Разработан способ повышения контрастности между областями, содержащими микроизображения, и чистой пленкой.

Ключевые слова: голографический защитный элемент; голограмма; оптическая система; микролинза; микролинзовый массив; стереоэффект; параллакс; графическое изображение.

Образец цитирования:

Танин ЛВ, Горчарук АИ. Создание полимерных микролинзовых защитных элементов с оптически изменяющимся эффектом. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2024;2:99–107.
EDN: WSWVGT

For citation:

Tanin LV, Harcharuk AI. Creation of polymer microlens security elements with an optically varying effect. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2024;2:99–107. Russian.
EDN: WSWVGT

Авторы:

Леонид Викторович Танин – доктор физико-математических наук, академик Международной инженерной академии; председатель совета директоров, главный советник.
Андрей Иванович Горчарук – начальник отдела матриц.

Authors:

Leonid V. Tanin, doctor of science (physics and mathematics), academician of the International Academy of Engineering; chairman of the board of directors and chief adviser.
leonidtanin@gmail.com
Andrey I. Harcharuk, head of the matrix department.
gaiholin@gmail.com

CREATION OF POLYMER MICROLENS SECURITY ELEMENTS WITH AN OPTICALLY VARYING EFFECT

L. V. TANIN^a, A. I. HARCHARUK^a

^aHolography Industry, 12 Kalinina Lane, Minsk 220012, Belarus

Corresponding author: A. I. Harcharuk (gaiholin@gmail.com)

Abstract. It is noted that optical security elements based on polymer microoptical systems are a promising platform for creating new visual features that can be used in technologies for protecting securities and documents. The physical principles of stereo and vario image formation using a microlens matrix are presented. It is shown that as a result of the complex interaction between an array of microlenses and an array of microimages, virtual synthesised images are formed, which shift when the viewing angle changes, i. e. floating images. Such images are used as a security feature. With the use of digital hologram recording technology, microimage arrays with high resolution have been obtained, which cannot be achieved using traditional printing techniques. A method has been developed to increase the contrast between areas containing microimages and blank film.

Keywords: holographic security element; hologram; optical system; microlens; microlens array; stereo effect; parallax; graphic image.

Введение

Сегодня такие ценные бумаги, как банкноты, обычно содержат оптически изменяющиеся устройства, а именно дифракционные решетки или голографические оптические микроструктуры, что является признаком защиты от подделки и копирования. Данный факт обусловлен прогрессом в сфере технологий, при котором традиционные способы печати защищенных бумаг, в частности глубокая и офсетная печать, становятся более уязвимыми для попыток подделки и копирования. Дифракционные решетки и голографические оптические микроструктуры применяются повсеместно, и, следовательно, области техники по их изготовлению становятся все более доступными фальсификаторам. Оптические защитные элементы также можно создать с помощью неголографической микрооптики. Достоинство данной технологии состоит в том, что механическое копирование микрооптических элементов, таких как сферические микролинзы, имеющие характерный размер 1–50 мкм, весьма сложно реализовать, поскольку при любом незначительном изменении размеров или геометрических искривлениях происходит ухудшение либо подавление требуемых оптических свойств [1–3]. Кроме того, объемные изображения на основе линзово-растровой пленки дополнительно ограничены необходимостью точного совмещения микролинз и отпечатанных изображений и, как следствие, очень сложны в изготовлении с помощью технологий серийного производства, что препятствует их коммерческому использованию [4–6].

Цель настоящего исследования – разработка оптического защитного элемента, который содержит подложку с решеткой сферических микролинз на одной стороне и одной или несколькими решетками микроизображений на другой стороне.

Структура защитного устройства

В работе предложено линзово-растровое устройство (рис. 1) для применения в технологиях защиты ценных бумаг и документов. Устройство представляет собой двумерную периодическую матрицу микролинз, помещенных через оптическую прокладку над периодически сформированными микроизображениями. На рис. 2 приведено сечение устройства плоскостью, ортогональной его основанию, позволяющее описать конструктивные параметры системы. Микролинза l , как правило, имеет диаметр менее 50 мкм, зазор z между микролинзами обычно составляет 5 мкм или менее. Микроизображение 4 фокусируется микролинзой l и проецируется в направлении 9 . Эта система используется при наличии естественного освещения. Микроизображение 4 является одним из элементов периодической матрицы микроизображений с размерами и периодом $l\theta$, сопоставимыми с размерами и периодом матрицы микролинз. Толщина 5 оптической прокладки такова, что изображение формируется в фокальной плоскости микролинз (точка ll). Матрицу микроизображений защищает герметизирующий слой 6 . Он может быть прозрачным, металлическим, пигментированным, матовым, магнитным, полупрозрачным, окрашенным, с изменяющимися оптическими характеристиками или иметь любую комбинацию перечисленных свойств, что обеспечивает требуемые оптические эффекты либо дополнительные способы защиты ценных бумаг и документов.

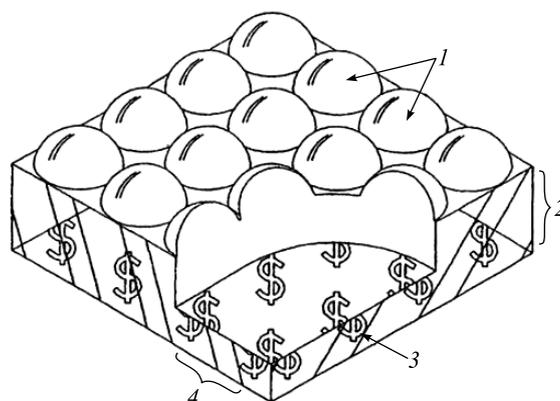


Рис. 1. Изометрический вид защитного устройства:
1 – микролинзы; 2 – толщина оптической прокладки;
3 – микроизображение; 4 – период микроизображения

Fig. 1. Isometric view of the security device:
1 – microlenses; 2 – optical spacer thickness;
3 – microimage; 4 – microimage period

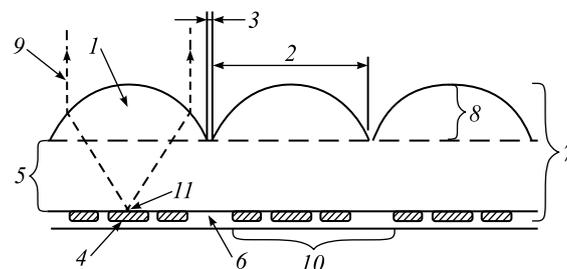


Рис. 2. Вид защитного устройства в ортогональной проекции:
1 – микролинза; 2 – диаметр микролинзы; 3 – расстояние (зазор) между микролинзами;
4 – микроизображение; 5 – толщина оптической прокладки; 6 – герметизирующий слой;
7 – общая толщина системы; 8 – высота микролинзы; 9 – ход луча;
10 – период микроизображения; 11 – фокусная точка

Fig. 2. View of the security device in orthogonal projection:
1 – microlens; 2 – microlens diameter; 3 – distance (gap) between microlenses;
4 – microimage; 5 – optical spacer thickness; 6 – sealing layer; 7 – total system thickness;
8 – microlens height; 9 – beam path; 10 – microimage period; 11 – focal point

Практическая проблема с линзово-растровыми устройствами заключается в том, что толщина защитного элемента зависит от ширины и количества чередующихся полос микроизображений [7]. Для функционирования оптического устройства обратное фокусное расстояние F микролинзы l должно быть таким, чтобы оно фокусировалось на полосах микроизображений 4 , а период повторения полос 10 должен быть равен диаметру 2 микролинзы (обозначим его через D). Обратное фокусное расстояние микролинзы l задается от задней поверхности линзы до фокусной точки 11 . Общий принцип для полимерных пленок – $F \geq 1,0-1,5D$.

Таким образом, чтобы устройство имело толщину 30 мкм, диаметр микролинз должен быть не более 30 мкм. Как следствие, период повторения полосы микроизображений также не должен превышать 30 мкм. Однако это невозможно при традиционных методиках печати, которые в лучшем случае могут обеспечить разрешение 1200 dpi, что составляет 20 мкм/пк.

В настоящей работе изображения с высоким разрешением созданы методом цифровой голографической записи оптических структур на фоторезист с последующим переносом полученных микрорельефных структур с помощью никелевой матрицы на поверхность полимерной пленки.

Рассмотрим подробно технологию изготовления защитного элемента для формирования двумерных и трехмерных изображений с использованием матрицы микролинз. Оптически изменяющееся устройство основано на взаимодействии между решеткой микролинз и соответствующим набором идентичных микроизображений. Когда решетки идеально совмещены, каждая микролинза имеет под собой микроизображение в точном соответствии, так что наблюдатель видит только одно увеличенное изображение.

Введение несовпадения шага между решеткой микролинз и решеткой микроизображений расщепляет одно увеличенное изображение на регулярную решетку изображений с увеличением числа видимых изображений и уменьшением их отдельного размера по мере того, как возрастает несовпадение шага. Также несовпадение шага может быть легко сформировано в результате вращения данных решеток друг относительно друга.

Перекрывающиеся области изображения, по сути, определяются посредством муаровой картинки, сформированной между решеткой линз и решеткой изображений, и поэтому данное оптическое устройство можно назвать увеличителем муара. Остановимся на эффекте формирования муара более подробно. Эффект муара двух периодических структур может быть объяснен при рассмотрении частотных векторов этих структур. Направление частотного вектора совпадает с направлением периодичности, а его длина определяет частоты решеток. Вектор выражается посредством декартовых координат (u, v) , где u и v – горизонтальная и вертикальная компоненты частоты.

Одномерная решетка представляется парой точек в частотной плоскости (решетка должна быть синусоидальной, чтобы иметь только две точки в частотной плоскости). Представление двух одномерных решеток с одинаковой частотой, но разной ориентацией как частотных векторов показано на рис. 3.

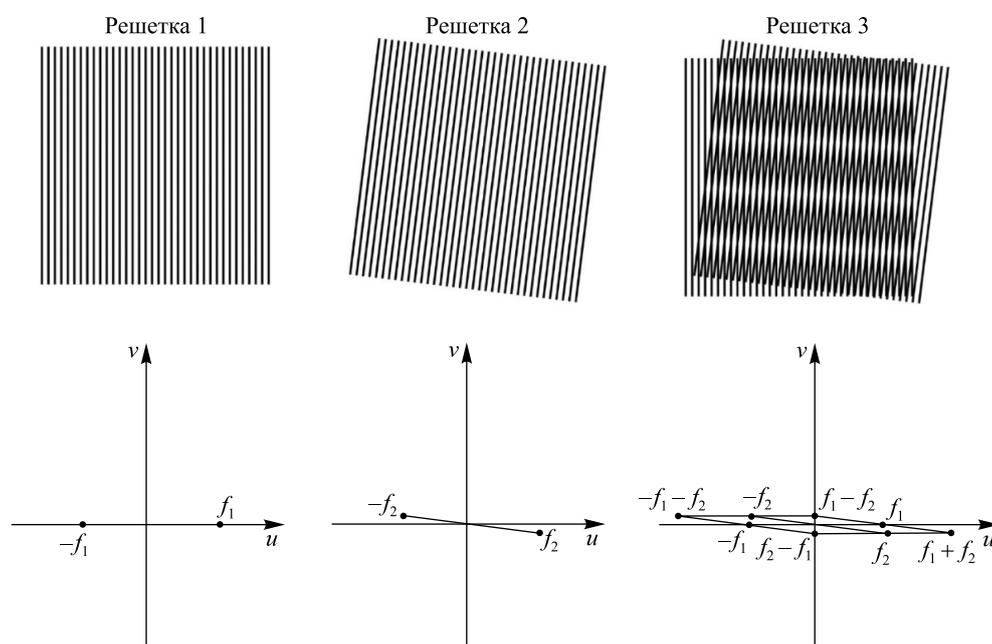


Рис. 3. Образование периодической муаровой структуры
 Fig. 3. Formation of a periodic moiré structure

Решетка 1 может быть представлена посредством точек f_1 и $-f_1$, а решетка 2 – посредством точек f_2 и $-f_2$, где f – пространственная частота, величина которой обратно пропорциональна периоду решетки. Спектр, генерируемый из свертывания двух частотных представлений (решетка 3), указывает, что возникают частоты муара. Муар, наблюдаемый при наложении двух решеток на рис. 3, соответствует точкам $f_1 - f_2$ и $f_2 - f_1$ в частотной плоскости. Для двумерных прямолинейных решеток применяется тот же принцип, но он реализуется в двух ортогональных направлениях одновременно.

Значительное увеличение микроизображения соответствует низкочастотному муару. Из частотного представления на рис. 3 можно видеть, что низкочастотный муар требует близкого совпадения частоты и ориентации решеток. Также из рис. 3 следует, что результирующий частотный вектор муара находится под углом примерно 90° к отдельным частотным векторам. Если вместо двух одномерных решеток имеем наложение решетки микролинз и решетки микроизображений, то результирующий частотный вектор муара соответствует решетке увеличенных изображений, которая ориентирована под углом примерно 90° к решеткам микролинз и микроизображений. Степень увеличения микроизображения зависит от соотношения частоты микроизображения и частоты увеличенного изображения (муара), т. е. $f_{\text{microimage}}/f_{\text{moiré}}$. В большинстве случаев степень ротационного смещения между решеткой микроизображений и решеткой микролинз находится в диапазоне $0,1-2,0^\circ$, что приводит к увеличению $\times 25-500$ для решетки микроизображений.

Формирование решетки микроизображений

На рис. 1 показано взаимодействие между решеткой микролинз и решеткой микроизображений. В этом примере решетка 3 символа \$ просматривается посредством решетки 1 микролинз. Типичная решетка 3 содержит множество символов, многократно повторяющихся в каждом направлении с регулярным шагом. В рассматриваемом примере диаметр микролинз D и, следовательно, шаг решетки 1 составляют 30 мкм. Поскольку решетки микроизображений и микролинз должны иметь одинаковый шаг, то микроизображение должно быть создано в рамках квадратной области размером 30×30 мкм или менее, так как предпочтительно оставлять зазор между микроизображениями. В квадратной области размером 30×30 мкм размер пиксела 1 мкм создает решетку изображений, содержащую 900 пк, что обеспечивает возможность формирования идентифицирующих изображений, таких как буквы и цифры. Если размер пиксела дополнительно уменьшается до 0,5 мкм, более сложные идентифицирующие изображения могут быть сформированы из решетки, содержащей 3600 пк.

Как было изложено выше, невозможно создавать такие изображения с высоким разрешением, используя традиционные методики печати. Формирование изображений с высоким разрешением обеспечивает технология цифровой записи голограмм. После этого структура может быть реплицирована в прозрачную полимерную пленку с помощью таких методик, как горячее тиснение и отверждение под действием УФ-облучения. Однако проблема этого подхода состоит в недостаточной контрастности между областью с изображением и областью без изображений. Преимуществом разработанного защитного элемента является то, что он генерирует изображение с высокими разрешением и контрастностью.

В основе повышения контрастности между областью с изображением и областью без изображений лежит тот факт, что периодические субмикронные структуры кажутся черными при металлизации [8]. Следовательно, можно записывать изображение на поверхность полимерной пленки в форме субмикронной структуры. При металлизации пленки обеспечивается высокая степень контрастности между областью с изображением в форме субмикронной структуры, которая отображается черной, и областью без изображений, имеющей яркий металлический оттенок. Микрорельефные структуры могут быть сформированы на покрытой фоторезистом стеклянной подложке посредством голографического экспонирования с помощью УФ-лазера. Формирование решетки микроизображений на поверхности чистой полимерной пленки представлено на рис. 4–6. На первоначальном этапе (см. рис. 4, *a*) формируется микрорельефная структура 2 в слое фоторезиста 3 на стеклянной основе 4.

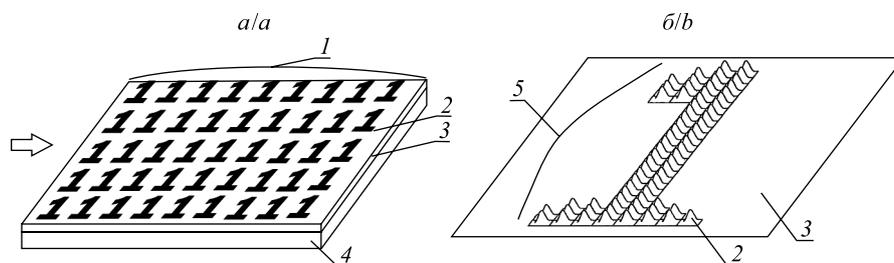


Рис. 4. Формирование микрорельефной структуры в форме решетки микроизображений в слое фоторезиста (*a*). Микрорельеф одного из идентифицирующих микроизображений (*b*): 1 – матрица микроизображений; 2 – микрорельефная структура; 3 – фоторезист; 4 – стеклянная основа; 5 – идентифицирующее изображение

Fig. 4. Formation of a microrelief structure in the form of a microimage array in a photoresist layer (*a*). Microrelief of one of the identifying microimages (*b*): 1 – microimage matrix; 2 – microrelief structure; 3 – photoresist; 4 – glass substrate; 5 – identifying microimage

Методики создания микрорельефной структуры в форме микроизображения включают в себя голографическое экспонирование, фотолитографию, лазерную запись и электронно-лучевые технологии. На рис. 4, *b*, показан микрорельеф одного из идентифицирующих микроизображений после проявления экспонированного фоторезиста. Далее этот оригинал используется для создания негатива микрорельефной структуры микроизображений 1 в никелевой матрице 2 с помощью стандартного процесса электролитического формования, изображенного в поперечном разрезе на рис. 5, *a*.

Структура микроизображений 1 в никелевой матрице 2 затем копируется на поверхность полимерной пленки 3 с использованием стандартных процессов копирования (см. рис. 5, *b*). Наиболее предпочтительными из них в данном случае являются горячее тиснение полимерной пленки и отверждение под

действием УФ-облучения, поскольку оба этих процесса обеспечивают непрерывное рулонное производство защитных элементов. На рис. 5, б, показан процесс копирования под действием УФ-облучения, когда тонкий слой УФ-отверждаемого полимера 4 наносится на чистую полимерную пленку 3, которая затем прижимается к никелевой матрице 2. Далее полимер отверждается до отделения от никелевой матрицы 2, после чего в полимерном слое 4 на поверхности чистой полимерной пленки 3 остается откопированная структура микроизображений. Одно из таких микроизображений представлено на рис. 6. Но при этом существует недостаточная контрастность между изображением и пленкой. Повысить контрастность можно за счет применения тонкого металлического слоя, такого как алюминий, ко всей активной поверхности устройства, в том числе микрорельефной просветляющей структуре. В результате формируется металлизированная пленка, представленная на рис. 6, б.

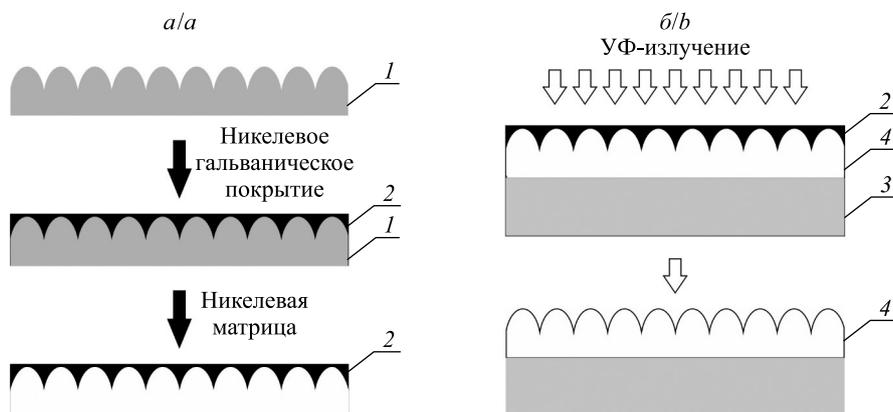


Рис. 5. Создание микрорельефной структуры микроизображений в никелевой матрице с помощью процесса электролитического формования (а) и перенос микрорельефной структуры на полимерную пленку (б):

1 – микрорельефная структура микроизображений; 2 – никелевая матрица; 3 – полимерная пленка; 4 – УФ-отверждаемый полимер

Fig. 5. Creation of microrelief microimage structure in a nickel matrix using an electrolytic molding process (a) and transfer of microrelief structure onto a polymer film (b):
 1 – microrelief microimage structure; 2 – nickel matrix; 3 – polymer film; 4 – UV curable polymer

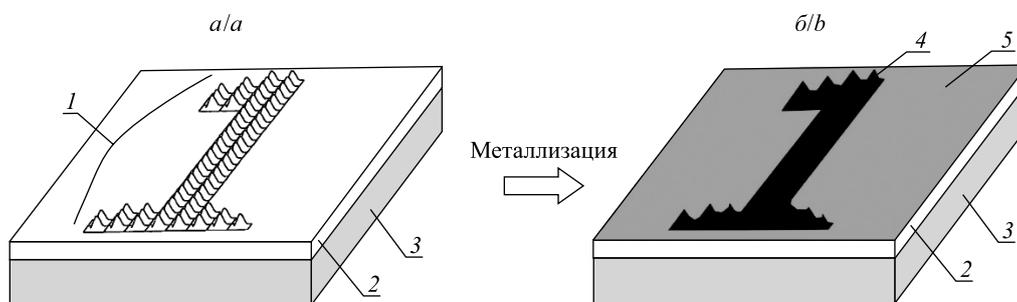


Рис. 6. Повышение контрастности структуры микроизображений на полимерной пленке методом металлизации поверхности полимера:
 1 – микроизображение; 2 – УФ-отверждаемый полимер; 3 – полимерная пленка; 4 – микрорельефная просветляющая структура в форме идентифицирующего изображения; 5 – металлизированная пленка

Fig. 6. Increasing the contrast of the structure of microimages on a polymer film by metallisation of the polymer surface:

1 – microimage; 2 – UV curable polymer; 3 – polymer film; 4 – microrelief antireflective structure in the form of an identifying image; 5 – metal-lised film

В данном случае микрорельефная просветляющая структура в форме идентифицирующего микроизображения 4 кажется черной по сравнению с неструктурированными областями пленки, имеющими металлический оттенок. Тонкий металлический слой 5 обычно формируется с помощью вакуумного осаждения.

Формирование двумерных и трехмерных изображений в результате взаимодействия между решеткой микролинз и решеткой микроизображений

Сначала рассмотрим простой пример, когда защитное устройство содержит одну решетку микроизображений «с», объединенную с одной решеткой микролинз. На рис. 7, а, представлено ротационное отношение между частотными векторами решетки 1 изображений «с», решеткой 2 микролинз и результирующей решеткой 3 увеличенных изображений «с», а на рис. 7, б, приведен соответствующий частотный спектр.

Решетка микролинз представлена на рис. 7, б, посредством частотных векторов $f_{\text{microlens}}^h$ и $f_{\text{microlens}}^v$, а решетка микроизображений «с» – посредством частотных векторов f_c^h и f_c^v . Частотный вектор решетки 1 микроизображений «с» повернут под углом α относительно частотного вектора решетки 2 микролинз, как показано на рис. 7. В этой компоновке частотные векторы $f_c^h - f_{\text{microlens}}^h$ и $f_c^v - f_{\text{microlens}}^v$ решетки 3 увеличенных изображений «с» находятся под углом примерно 90° к соответствующим горизонтальным и вертикальным частотным векторам решетки 2 микролинз. На рис. 7 представлены вертикальные и горизонтальные частотные векторы для решеток микролинз и микроизображений, но в последующих примерах, если не заявлено иное, частота решеток микролинз и микроизображений одинакова в двух ортогональных направлениях, и, следовательно, для простоты в соответствующем частотном спектре показан только один из частотных векторов.

В следующем примере в защитное устройство включена дополнительная решетка 3 микроизображений «О» (рис. 8), так что новое защитное устройство содержит две решетки микроизображений – решетку микроизображений «с» и решетку микроизображений «О», объединенные с одной решеткой микролинз.

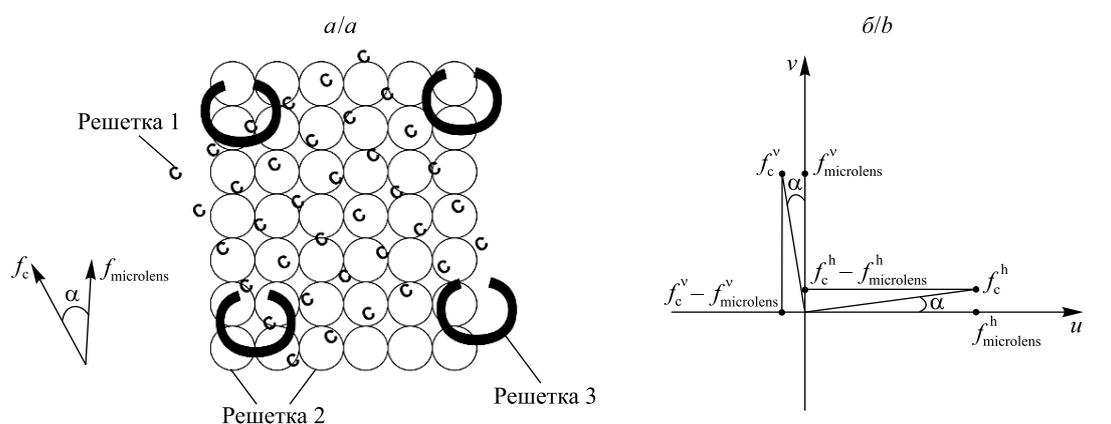


Рис. 7. Оптическая схема (а) и частотный спектр (б) защитного устройства с решеткой микроизображений «с», объединенной с решеткой микролинз

Fig. 7. Optical design (a) and frequency spectrum (b) of a security device with a microimage array «с» combined with a microlens array

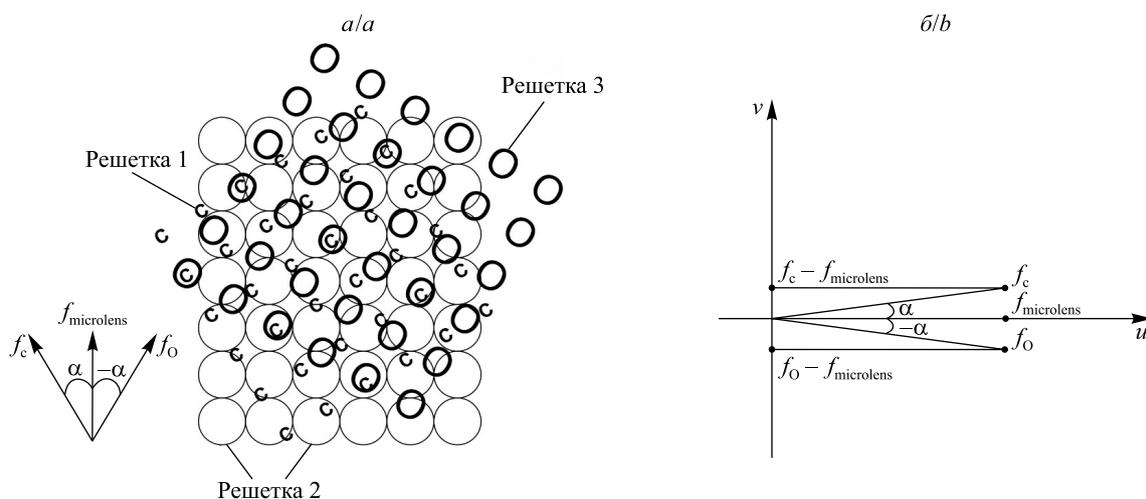


Рис. 8. Оптическая схема (а) и частотный спектр (б) защитного устройства с решетками микроизображений «с» и «О», объединенными с решеткой микролинз

Fig. 8. Optical diagram (a) and frequency spectrum (b) of a security device with microimage arrays «с» and «О» combined with a microlens array

Две решетки микроизображений расположены в одной плоскости, но имеют в ней разное ротационное направление. На рис. 8, б, показана ситуация, когда решетки 1 и 3 микроизображений, представленные посредством частотных векторов f_c и f_o , ориентированы таким образом, что они составляют угол α и $-\alpha$ к частотному вектору $f_{\text{microlens}}$ решетки 2 микролинз соответственно. Решетки увеличенных изображений представлены посредством векторов $f_o - f_{\text{microlens}}$ и $f_c - f_{\text{microlens}}$ и ориентированы под углом примерно 180° друг относительно друга, чтобы перемещаться в противоположных направлениях при наклоне. При определенных углах наклона изображения накладываются друг на друга. Пример этого показан на рис. 9, когда «с» перемещается к центру справа, а «О» – слева (см. рис. 9, изображения 1–3).

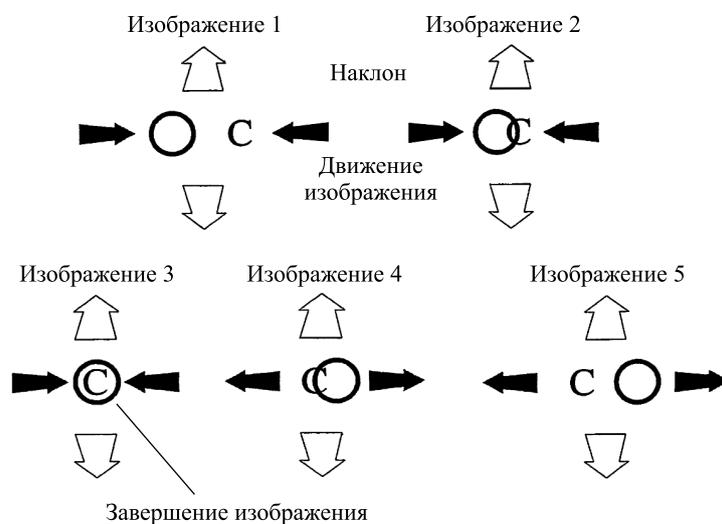


Рис. 9. Визуализация сформированного оптически изменяющегося эффекта
 Fig. 9. Visualisation of the generated optically varying effect

При конкретных углах наклона создается законченный символ © (см. рис. 9, изображение 3). Дальнейшее изменение наклона приводит к тому, что изображения продолжают перемещаться, но теперь удаляясь друг от друга (см. рис. 9, изображения 4 и 5). Сформированный оптически изменяющийся эффект повышает восприятие движения посредством того, что, во-первых, решетки изображений перемещаются в противоположном направлении, так что относительное движение дублируется, а во-вторых, решетки изображений перемещаются относительно эталонных точек (т. е. другой решетки изображений), которые находятся в том же поле зрения. Завершение одного изображения посредством перемещения вместе двух компонентных изображений при наклоне представляет легко запоминаемый и распознаваемый вышеописанный способ проверки подлинности, который обеспечивается простым перемещением изображений. Приведенный вариант не ограничивается решетками изображений, перемещающимися в противоположных направлениях. Альтернативно частотные векторы двух решеток увеличенных изображений могут быть модифицированы, чтобы обеспечить относительное перемещение в любом требуемом направлении.

Заключение

Таким образом, в работе предложен способ изготовления полимерных оптических защитных элементов с решеткой сферических микролинз на одной стороне и одной или несколькими решетками микроизображений на другой стороне. Разработана технология формирования микроизображений с высоким разрешением голографическим способом с последующим вакуумным напылением алюминия для повышения их контрастности. Экспериментально изучено влияние на оптический эффект диаметра микролинз и размера микроизображений. Результаты исследования позволяют отметить следующие основные технические характеристики микролинзовых защитных элементов, которые делают их конкурентоспособными с другими видами оптической защиты: толщину не более 30 мкм, высокую степень защиты от копирования оптическим и механическим способами, визуализацию защитных признаков оптического устройства без специального идентификационного оборудования.

Библиографические ссылки

1. Махов ЕМ, Потапов АИ, Махов ВЕ. *Прикладная оптика*. Санкт-Петербург: Северо-Западный государственный заочный технический университет; 2004. 348 с.
2. Джеррард А, Бёрч ДжМ. *Введение в матричную оптику*. Божков АИ, Власов ДВ, переводчики; Коробкин ВВ, редактор. Москва: Мир; 1978. 341 с.
3. Танин ЛВ, Моисеенко ПВ, Маникало ВВ, Бобореко АГ, Лущиков МН, Горчарук АИ и др., авторы; закрытое акционерное общество «Голографическая индустрия», общество с ограниченной ответственностью «Магия света», Институт физики имени Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларуси, Белорусский государственный университет, республиканское научно-техническое унитарное предприятие «Криптотех» Департамента государственных знаков Министерства финансов Республики Беларусь, республиканское унитарное предприятие «Минская печатная фабрика» Департамента государственных знаков Министерства финансов Республики Беларусь, правообладатели. *Идентификационная метка*. Патент BY 5765 U. 30 декабря 2009 г.
4. Васильев Г. Растровая стереофотография. *Советское фото*. 1970;4:36–37.
5. Fu Y, Ngoi ВКА. Investigation of direct milling of micro-optical elements with continuous relief on a substrate by focused ion beam technology. *Optical Engineering*. 2000;39(11):3008–3013. DOI: 10.1117/1.1312647.
6. Стинблик РА, Хёрт МДж, Джордан ГР, авторы; Визуал Физикс, ЛЛС, правообладатель. *Микрооптическая система безопасности и воспроизведения изображения*. Патент RU 2602397 C2. 22 ноября 2004 г.
7. Баля ВК, Денисюк ИЮ. Получение трехмерных оптических микроструктур с использованием лазерного гравера. *Известия вузов. Приборостроение*. 2012;55(3):51–55. EDN: OXQAZL.
8. Коммандер ЛДж, Истелл КДж, Ишервуд Р, Холмс БУ, авторы; Де Ла Рю Интернэшнл Лимитед, правообладатель. *Защитное устройство*. Евразийский патент 011968 В1. 30 апреля 2004 г.

References

1. Makhov EM, Potapov AI, Makhov VE. *Prikladnaya optika* [Applied optics]. Saint Petersburg: North-West State Correspondence Technical University; 2004. 348 p. Russian.
2. Gerrard A, Burch JM. *Introduction to matrix methods in optics*. London: John Wiley & Sons; 1975. XIII, 355 p. Russian edition: Gerrard A, Burch JM. *Vvedenie v matrichnyuyu optiku*. Bozhkov AI, Vlasov DV, translators; Korobkin VV, editor. Moscow: Mir; 1978. 341 p.
3. Tanin LV, Moiseenko PV, Manikalo VV, Boboreko AG, Lushchikov MN, Gorcharuk AI, et al., inventors; closed joint stock company «Holography Industry», limited liability company «Light Magic», B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Belarusian State University, republican scientific and technical unitary enterprise «Cryptotech» of the Department of State Signs of the Ministry of Finance of the Republic of Belarus, republican unitary enterprise «Minsk Printing Factory» of the Department of State Signs of the Ministry of Finance of the Republic of Belarus, assignee. *Identification mark*. Belarusian patent BY 5765 U. 2009 December 30. Russian.
4. Vasil'ev G. [Raster stereo photography]. *Sovetskoe foto*. 1970;4:36–37. Russian.
5. Fu Y, Ngoi ВКА. Investigation of direct milling of micro-optical elements with continuous relief on a substrate by focused ion beam technology. *Optical Engineering*. 2000;39(11):3008–3013. DOI: 10.1117/1.1312647.
6. Steenblik RA, Hurt MJ, Jordan GR, inventors; Visual Physics, LLC, assignee. *Micro-optical safety and image display system*. Russian Federation patent RU 2602397 C2. 2004 November 22. Russian.
7. Balia VK, Denisiuk IYu. Production of three-dimensional optical microstructures with the laser ablation method. *Izvestiya vuzov. Priborostroenie*. 2012;55(3):51–55. Russian. EDN: OXQAZL.
8. Commander LG, Eastell CJ, Isherwood R, Holmes BW, inventors; De La Rue International Limited, assignee. *Protective device*. Eurasian patent 011968 B1. 2004 April 30. Russian.

Получена 27.02.2024 / исправлена 04.04.2024 / принята 09.04.2024.
Received 27.02.2024 / revised 04.04.2024 / accepted 09.04.2024.

УДК 535.37

**ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ GaP,
ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РАСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ИНДИЯ**

**Д. И. БРИНКЕВИЧ¹⁾, В. С. ПРОСОЛОВИЧ¹⁾, Ю. Н. ЯНКОВСКИЙ¹⁾,
З. Т. КЕНЖАЕВ²⁾, Б. К. ИСМАЙЛОВ²⁾**

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

²⁾Ташкентский государственный технический университет им. Ислама Каримова,
ул. Университетская, 2, 100095, г. Ташкент, Узбекистан

Аннотация. Исследованы эпитаксиальные слои фосфида галлия, выращенные на подложках GaP и легированные редкоземельными элементами (РЗЭ) Gd и Dy в процессе кристаллизации из расплавов-растворов на основе In в интервале температур 975–670 °С. Концентрация РЗЭ в эпитаксиальных слоях была ниже предела обнаружения рентгеноспектральным анализом (0,01 ат. %). Измерение спектров фотолюминесценции проводилось в диапазоне температур 4,2–300,0 К. В спектрах исследованных образцов наблюдались типичные для монокристаллического GaP линии: линия экситона, связанного на сере и фосфоре, а также серия узких линий на фоне широкой полосы, обусловленной донорно-акцепторной парой с участием примесей углерода и серы. В ближнем инфракрасном диапазоне (1,4–1,8 эВ) присутствовала широкая полоса, обусловленная суперпозицией четырех полос с максимумами вблизи 1,53; 1,69; 1,85 и 1,35–1,40 эВ. Спектральная форма и интенсивность этой полосы зависели от условий роста и легирования. Введение Gd и Dy в расплав-раствор приводило к появлению узкой Х-линии ($\lambda = 541$ нм). Ее интенсивность возрастала с увеличением концентрации РЗЭ в расплаве. Интегральная интенсивность фотолюминесценции во всей исследуемой области длин волн также возрастала при добавлении РЗЭ в расплав-раствор. Скорее всего, это связано с увеличением времени жизни неравновесных носителей заряда в GaP : РЗЭ. Упомянутая Х-линия наблюдалась и в особо чистых слоях GaP. Однако ее интенсивность была значительно ниже, чем в эпитаксиальных слоях GaP : РЗЭ. Экспериментальные данные объясняются геттерированием в расплаве донорных примесей (S, Se, Te) и образованием дефектов акцепторного типа (предположительно, V_p или Ga_p) в эпитаксиальных слоях фосфида галлия при введении в расплав РЗЭ.

Образец цитирования:

Бринкевич ДИ, Просолович ВС, Янковский ЮН, Кенжаев ЗТ, Исмайлов БК. Фотолюминесценция эпитаксиальных слоев GaP, полученных из расплавов на основе индия. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2024; 2:108–114 (на англ.).
EDN: VTISRJ

For citation:

Brinkevich DI, Prasalovich US, Yankovski YuN, Kenzhaev ZT, Ismaylov BK. Photoluminescence of GaP epitaxial layers obtained from indium-based melts. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2024;2:108–114.
EDN: VTISRJ

Сведения об авторах см. на с. 114.

Information about the authors see p. 114.

Ключевые слова: фосфид галлия; эпитаксиальные слои; редкоземельные элементы; фотолюминесценция; кристаллизация из расплавов-растворов.

Благодарность. Работа выполнена в рамках государственной программы научных исследований «Материаловедение, новые материалы и технологии» (подпрограмма «Наноструктурные материалы, нанотехнологии, нанотехника (“Наноструктура”)), задание 2.16). Авторы признательны Н. А. Соболеву за помощь в измерении спектров фотолюминесценции и обсуждение экспериментальных результатов.

PHOTOLUMINESCENCE OF GaP EPITAXIAL LAYERS OBTAINED FROM INDIUM-BASED MELTS

D. I. BRINKEVICH^a, U. S. PRASALOVICH^a, Yu. N. YANKOVSKI^a,
Z. T. KENZHAEV^b, B. K. ISMAYLOV^b

^aBelarusian State University, 4 Niezaliezhnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

^bTashkent State Technical University named after Islam Karimov,
2 Universitetskaja Street, Tashkent 100095, Uzbekistan

Corresponding author: U. S. Prasalovich (prosolovich@bsu.by)

Abstract. In the present work, we investigate epitaxial layers of gallium phosphide grown on GaP substrates and doped by rare-earth elements (REE) Gd and Dy in the process of crystallisation from the melt-solutions on the base of In in the temperature interval of 975–670 °C. REE concentration in the epitaxial layers was below the detection limit by X-ray spectral analysis (0.01 at. %). Photoluminescence spectra were measured in the temperature range of 4.2–300.0 K. In the spectra of the studied samples, typical for single-crystal GaP lines were observed: line of exciton bound on sulphur and phosphorus, as well as a series of narrow lines on the background of a broad band due to the donor – acceptor pair involving carbon and sulphur impurities. In the near-infrared range (1.4–1.8 eV), a broad band due to the superposition of four bands with maxima near 1.53; 1.69; 1.85 and 1.35–1.40 eV was observed. The spectral shape and intensity of this band depended on the growth and doping conditions. The introduction Gd and Dy in melt resulted in occurrence of narrow X line ($\lambda = 541$ nm). Its intensity increased with the concentration increase of the REE in the melt. The photoluminescence intensity in all investigated region of waves lengths increased also with the addition of the REE in the melt-solution. This is most likely due to the increase in the lifetime of non-equilibrium charge carriers in GaP : REE. The mentioned X line was also observed in especially pure GaP layers. Then its intensity was considerably lower than in GaP : REE. The experimental data are explained by gettering in the melt of donor impurities (S, Se, Te) and formation of acceptor-type defects (presumably V_p or Ga_p) in epitaxial layers of gallium phosphide when REE are introduced into the melt.

Keywords: gallium phosphide; epitaxial layers; rare-earth elements; photoluminescence; crystallisation from the melt-solutions.

Acknowledgements. This work was carried out within the framework of the state programme of scientific research «Material science, new materials and technologies» (subprogramme «Nanostructural materials, nanotechnology, nanotechnology (“Nanostructure”)), assignment 2.16). The authors are grateful to N. A. Sobolev for help in measuring the photoluminescence spectra and discussing the experimental results.

Introduction

The interest to the GaP is caused by wide application of this semiconductor in the production of diodes for the visible region and multi-junction solar cells [1–5]. Rare-earth doped semiconductors exhibit sharp intra- f optical transitions and it has become apparent that in wide-band materials such as GaN and SiC, or in Si nanocrystals, the luminescence persists to room temperature. This has naturally led to an increased interest in the dopants in these materials [5; 6]. III–V semiconductors doping by rare-earth element (REE) Er have sharp and temperature-independent $4f$ -intrashell emission near 1.55 μm . It determines the prospects for their use in silica-based optical fibres with the lowest attenuation wavelength [2; 4].

The mechanism of the processes which occur when III–V monocrystal doped with the REE impurities is still open. For example, the authors of works [6; 7] assert, that in monocrystal GaP : REE the introduction of additional acceptor defects takes place. Another viewpoint is that the gettering of donor impurities by REE have been discussed [8; 9]. It should be noted that properties of GaP epitaxial layers grown from the melt with the doping of REE have not been investigated. Keeping this in mind, it is of great interest to study the electrical and recombination activity of the REE in GaP epitaxial layers.

Experimental part

The experiments were carried out on epitaxial layers of gallium phosphide (up to 15 μm thick) grown on GaP substrates. The epitaxial layers have been doped by REE Gd and Dy (GaP : REE) in the process of crystallisation from the melt-solutions on the base of In in the temperature interval of 975–670 $^{\circ}\text{C}$. The cooling rate of the solution was varied in the range of 0.5–4.0 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. The concentration of the REE in the melt did not exceed 0.2 wt. %. A part of samples has been grown from the melt treated by a high temperature (900 $^{\circ}\text{C}$, 33 h) vacuum treatment. The photoluminescence (PL) measurements were carried out at 4.2–300.0 K. Optical excitation was carried out by a DKsEI-1000 xenon arc lamp. InGaAs PIN photodetectors were used as a receiver of recombination radiation. Then the lock-in nanovoltmeter type 232B (*Unipan*, Poland) was used for impedance matching of the latter signal and narrowband low-frequency signal from amplifier. Amplification was performed to the signal modulation frequency (~ 16 Hz) of light beam that was determined by the rotational speed of the mechanical chopper. The PL spectra were detected from the illuminated side of samples.

Results and discussion

The concentration of the REE in the epitaxial layers was lower than the limit of detection by X-ray spectral analysis. Analysis of the capacitance – voltage measurements shows [10] that the doping of the epitaxial layers with shallow impurities is non-uniform over the depth. No electrically active defects with deep levels were discovered in the epitaxial layers (in concentrations $>10^{11}$ cm^{-3}) by capacitance spectroscopy. Doping with REE resulted in a sharp decrease of the concentration of free charge carriers, up to the point of inversion of the conductivity to the hole-type conductivity. It intensified the non-uniformity of the charge-carrier distribution in the epitaxial layer.

The typical GaP lines were observed in the PL spectra of all investigated samples (fig. 1): bound exciton recombination of sulphur (NP_S) and phosphorus (NP_P), as well as a series of narrow lines in the spectral region of 535–565 nm on the background of the broad band caused by the donor – acceptor pair (DAP) (fig. 2) involving the carbon and sulphur impurities [11].

In the near-infrared range (1.4–1.8 eV) the typical wide I band was observed in all PL spectra (see fig. 1). The spectral form and intensity of this band depended on the growth conditions and doping. It is a superposition of bands with maxima near 1.53 eV (I_2), 1.69 eV (I_3) and 1.85 eV (I_4) and weak band in the energy region of 1.35–1.40 eV (I_1), which were observed in GaP : REE (fig. 3). I_2 , I_3 , I_4 bands were previously observed by the authors of work [12] in GaP single crystals. However, their nature was not established.

The introduction of Dy and Gd into the melt resulted in increased the intensity of all PL lines and the appearance a narrow X line localised at 541 nm (fig. 4). Its intensity increased with increasing of the REE concentration in the melt. In addition, a reduction of the ratio of the intensities $\text{NP}_\text{S}/\text{DAP}$ was also observed (by a factor of ~ 1.5). On the other hand, a decrease in the intensity of excitation (by a factor of ~ 4) also resulted in a similar decrease in the intensity ratio $\text{NP}_\text{S}/\text{DAP}$. Therefore, the introduction of a REE impurity into the melt is identical to increasing the excitation intensity. The addition of REE into the melt would also increase the PL intensity in the entire experimental range of wavelengths (table 1). This is most likely due to an increase in the lifetime of the non-equilibrium charge carriers in GaP : REE (according to our estimates, by almost an order of magnitude).

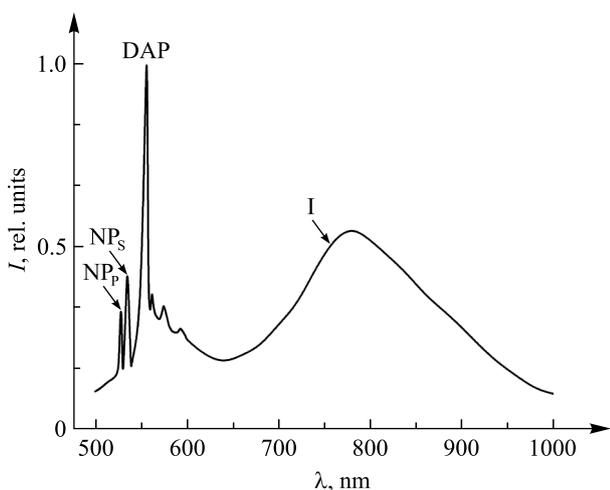


Fig. 1. PL spectra of standard GaP epitaxial layers at $T = 4.2$ K

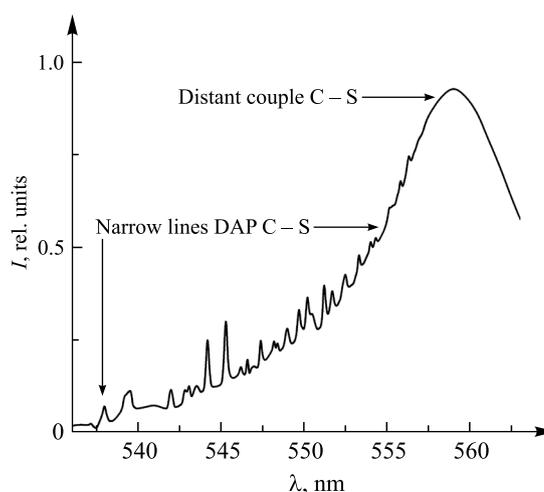


Fig. 2. PL spectra of DAP C-S in GaP epitaxial layers at $T = 4.2$ K

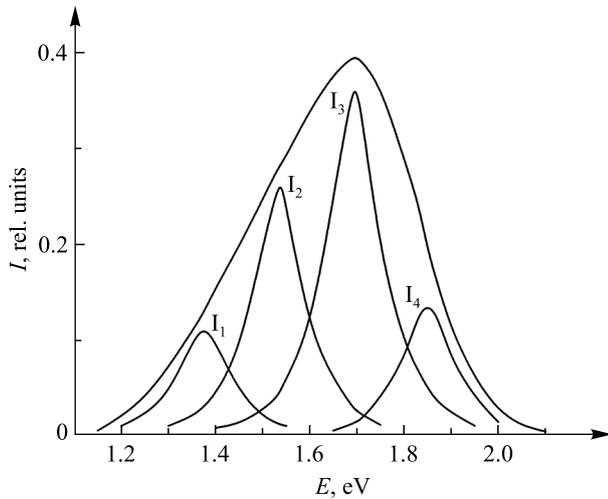


Fig. 3. Decomposition into I band components of GaP : REE epitaxial layers obtained from melt-solutions containing REE in the amount of 0.1 wt. %

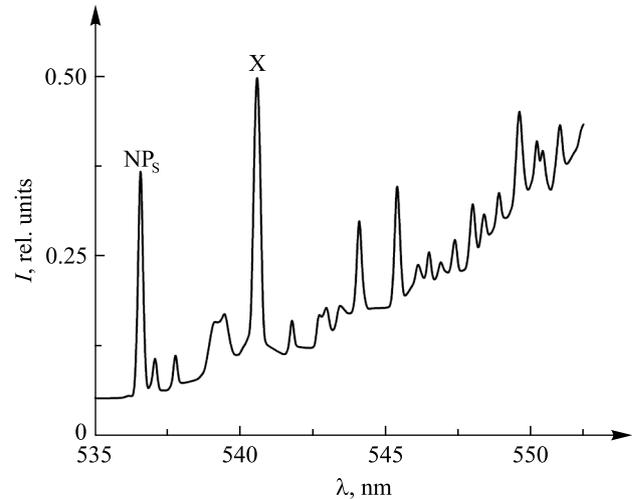


Fig. 4. PL spectra at $T = 4.2$ K of GaP : REE epitaxial layers obtained from melt-solutions with REE content of 0.2 wt. %, as well as ultrapure films obtained from the melt subjected to high-temperature heat treatment

Table 1

PL band intensities of GaP : REE epitaxial layers normalised to the DAP band intensity in control samples

REE content, wt. %	Band intensity, rel. units			NP _s /DAP
	X	DAP	I	
—	—	1.00	0.60	0.41
0.05	0.25	1.10	0.68	0.33
0.10	0.30	1.25	0.70	0.29
0.20	0.33	1.30	0.70	0.27

As the excitation intensity decreased, the intensity of the X band decreased synchronously with NP_s. Their intensity dropped sharply as the measurement temperature increased, and at $T > 100$ K they were not observed (table 2). This suggests that the above band is due to an exciton associated with a structural defect. However, the obtained experimental data do not allow to definitely interpret unambiguously the nature of the above mentioned X band. It can only be asserted reliably that it does not involve the REE, since it was also observed in ultrapure samples prepared from vacuum-annealed melt.

Table 2

Temperature dependences of the normalised intensities of the NP_s and X bands in GaP : REE grown from a melt-solution containing 0.2 wt. % REE

Temperature, K	Band intensity, rel. units	
	NP _s	X
4.2	0.41	0.62
78.0	0.06	0.09
110.0	—	—

In analysing the experimental data it is helpful, in our opinion, to take into account the results of investigations of Si : REE, in which the effect of the lanthanides on the impurity composition of the crystal can be traced unequivocally. In previous studies [13; 14] we determined that the introduction of a REE in concentrations of ~0.1 wt. % into the melt results in the removal carbon and other technological impurities (Au, Cu, etc.), which are effective recombination centres in silicon, from silicon single crystals and epitaxial layers. In addi-

tion, the REE in a melt effectively interact with carbon, forming compounds of the type REE_xC_y , which precipitate in the form of slag. It was also found that the REE interact with phosphorus, which is the main shallow impurity in silicon; this results in a lower concentration of the majority charge carriers in n -Si.

It is known [9; 11] that REE actively interact with impurities belonging to the group VI of the periodic system (specifically, with sulphur) in the melt. The interactions with the elements of groups II and III are less effective. It leads to decreasing the content of technological impurities in III–V compounds. On the other hand, when the apparatus with the melt is annealed, the volatile impurities evaporate first (in our case sulphur and phosphorus). To take the above in to consideration, we can resume that the decrease of the relation NP_S/DAP in pure samples and GaP : REE is stimulated by the melt purification from the technological impurity S. The increasing of the PL bands intensity determined by the increasing of the lifetime of the non-equilibrium charge carriers due to the REE gettering effect in the melt.

The X band is most likely due to a structural defect. The research of the static magnetic susceptibility of GaP : Dy [15] has shown that microinclusions of Dy interacted with elements of the group V (DyN and DyP). This fact testifies the ability of REE to shifting the stoichiometric equilibrium of the melt in the direction of Ga. It is should lead to generate the defect structure in GaP. The analysis of the experimental results does not exclude that the presence of the X line in the PL spectra is due to defects in V_p and Ga_p .

It is unlikely that the defect responsible for the X line contains carbon, since otherwise the X line in the epitaxial layers of ultrapure GaP would be more strongly expressed than in GaP : REE, which is not in agreement with the experimental data. Long-time heating of the melt should result in dissolution of the graphite apparatus, carbon enrichment of the melt, and an increase in the carbon impurity concentration (DAP band intensity) in the epitaxial layer. However, introduction of the REE lead to the reduction of carbon concentration in the epitaxial layer due to the formation of insolubility slags (such as REE_xC_y) in the melt. We observed a similar effect of carbon gettering by REE in melt during the growth of single-crystal silicon, as well as in obtaining Si epitaxial layers by liquid-phase epitaxy method [9; 14]. Therefore, from what we have said above, the assumption that the increase in the acceptor concentration accompanying doping of III–V compounds with lanthanides is connected with an increase in the carbon solubility for GaP is, in our opinion, not entirely correct. Thus, the participation of carbon impurities in the formation the defect responsible for the X line is improbable.

Conclusions

In the spectra of GaP epitaxial layers grown on gallium phosphide substrates during crystallisation from In-based melt-solutions in the temperature range of 975–670 °C, typical for single-crystal GaP lines were observed: line of exciton bound on sulphur and phosphorus, as well as a series of narrow lines on the background of a broad band caused by the DAP involving carbon and sulphur impurities. In the near-infrared range (1.4–1.8 eV), a broad band due to the superposition of four bands with maxima near 1.53; 1.69; 1.85 and 1.35–1.40 eV. The spectral shape and intensity of this band depended on the growth and doping conditions. The introduction of Gd and Dy into the melt-solution resulted in the appearance of a narrow X line ($\lambda = 541$ nm). Its intensity increased with increasing concentration of REE in the melt-solution. The integral intensity of PL in the whole investigated wavelength region also increased with the addition of REE in the melt-solution. The mentioned X line was also observed in particularly pure GaP layers. However, its intensity was much lower than in GaP : REE epitaxial layers. Content of REE in the epitaxial layers was below 0.01 at. % (limit of detection by X-ray spectral analysis). The totality of the experimental data obtained suggests that the X band is most likely due to an exciton bound on a structural defect (presumably V_p or Ga_p). Based on the experimental results and analysis of literature data, we can conclude that two mechanisms occur simultaneously when REE is introduced into the melt-solution: technological impurities in the melt are removed from the material and additional centres unrelated to REE are introduced.

Библиографические ссылки

1. Mauk MG. Liquid-phase epitaxy. In: Kuech TF, editor. *Handbook of crystal growth. Volume 3, Thin films and epitaxy: basic techniques, and materials, processes, and technology*. 2nd edition. Amsterdam: Elsevier; 2015. p. 225–316. DOI: 10.1016/B978-0-444-63304-0.00006-8.
2. Hu R, Chatratin I, Ho QD, To QD, Bryant GW, Janotti A. Rare-earth impurities in III–V semiconductors and their alloys. In: *Bulletin of the American Physical Society. APS March meeting – 2024: Monday – Friday, March 4–8, 2024; Minneapolis and virtual* [Internet]. College Park: American Physical Society; 2024 [cited 2024 April 1]. Available from: <https://meetings.aps.org/Meeting/MAR24/Session/F05.5>.
3. Huang SR, Lu X, Barnett A, Opila RL, Mogili V, Tanner DA, et al. Characterization of the microstructure of GaP films grown on {111} Si by liquid phase epitaxy. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2014;6(21):18626–18634. DOI: 10.1021/am503448g.
4. Vaisman M, Tomasulo S, Masuda T, Lang JR, Faucher J, Lee ML. Effects of growth temperature and device structure on GaP solar cells grown by molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*. 2015;106(6):063903. DOI: 10.1063/1.4908181.

5. Gorelenok AT, Kamanin AV, Shmidt NM. Rare-earth elements in the technology of III–V compounds and devices based on these compounds. *Semiconductors*. 2003;37(8):894–914. DOI: 10.1134/1.1601656.
6. Jones R. Structure and electrical activity of rare-earth dopants in semiconductors. *Optical Materials*. 2006;28(6–7):718–722. DOI: 10.1016/j.optmat.2005.09.005.
7. Pyshkin S, Ballato J, Bass M, Turri G. Evolution of luminescence from doped gallium phosphide over 40 years. *Journal of Electronic Materials*. 2009;38(5):640–646. DOI: 10.1007/s11664-009-0678-6.
8. Бринкевич ДИ, Вабишевич СА, Просолович ВС, Янковский ЮН. *Редкоземельные элементы в монокристаллическом кремнии*. Новополюк: Полоцкий государственный университет; 2003. 204 с.
9. Brinkevich DI, Kazuchits NM, Petrov VV. Epitaxial layers Si : (Sn, Yb) produced by the crystallization from the melt-solution on the basis of Sn. In: Pomrenke GS, Klein PB, Langer DW, editors. *Rare earth doped semiconductors: symposium held April 13–15, 1993, San Francisco, California, USA*. Pittsburgh: Materials Research Society; 1993. p. 79–84 (Materials Research Society symposium proceedings; volume 301). DOI: 10.1557/PROC-301-79.
10. Cristea MJ. Capacitance-voltage profiling techniques for characterization of semiconductor materials and devices. *Emerging Trends in Electrical, Electronics and Instrumentation Engineering: An International Journal*. 2014;1(3):29–38.
11. Мастеров ВФ, Захаренков ЛФ. Редкоземельные элементы в полупроводниках A^{III}B^V: обзор. *Физика и техника полупроводников*. 1990;24(4):610–630.
12. Garcia JA, Remon A, Dominguez-Adame F, Piqueras J. Study of radiative transitions in the range 1.5–2.1 eV in GaP. *Materials Chemistry and Physics*. 1991;28(3):267–274. DOI: 10.1016/0254-0584(91)90081-5.
13. Borschensky VV, Brinkevich DI, Petrov VV, Prosolovich VS. Monocrystal dislocationless Si : Ge, grown from the melt with Gd impurity. In: Pomrenke GS, Klein PB, Langer DW, editors. *Rare earth doped semiconductors: symposium held April 13–15, 1993, San Francisco, California, USA*. Pittsburgh: Materials Research Society; 1993. p. 73–78 (Materials Research Society symposium proceedings; volume 301). DOI: 10.1557/PROC-301-73.
14. Бринкевич ДИ, Казючиц НМ, Крюков ВЛ, Петров ВВ, Фурманов ГП. Эпитаксиальные слои кремния, полученные кристаллизацией из растворов-расплавов на основе олова. *Неорганические материалы*. 1992;28(3):473–475. EDN: AEKUGX.
15. Brinkevich DI, Vabishchevich NV, Prosolovich VS. Micromechanical properties of GaP<Dy> epilayers. *Inorganic Materials*. 2012;48(8):768–772. DOI: 10.1134/S0020168512070047.

References

1. Mauk MG. Liquid-phase epitaxy. In: Kuech TF, editor. *Handbook of crystal growth. Volume 3, Thin films and epitaxy: basic techniques, and materials, processes, and technology*. 2nd edition. Amsterdam: Elsevier; 2015. p. 225–316. DOI: 10.1016/B978-0-444-63304-0.00006-8.
2. Hu R, Chatratin I, Ho QD, To QD, Bryant GW, Janotti A. Rare-earth impurities in III–V semiconductors and their alloys. In: *Bulletin of the American Physical Society. APS March meeting – 2024: Monday – Friday, March 4–8, 2024; Minneapolis and virtual* [Internet]. College Park: American Physical Society; 2024 [cited 2024 April 1]. Available from: <https://meetings.aps.org/Meeting/MAR24/Session/F05.5>.
3. Huang SR, Lu X, Barnett A, Opila RL, Mogili V, Tanner DA, et al. Characterization of the microstructure of GaP films grown on {111} Si by liquid phase epitaxy. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2014;6(21):18626–18634. DOI: 10.1021/am503448g.
4. Vaisman M, Tomasulo S, Masuda T, Lang JR, Faucher J, Lee ML. Effects of growth temperature and device structure on GaP solar cells grown by molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*. 2015;106(6):063903. DOI: 10.1063/1.4908181.
5. Gorelenok AT, Kamanin AV, Shmidt NM. Rare-earth elements in the technology of III–V compounds and devices based on these compounds. *Semiconductors*. 2003;37(8):894–914. DOI: 10.1134/1.1601656.
6. Jones R. Structure and electrical activity of rare-earth dopants in semiconductors. *Optical Materials*. 2006;28(6–7):718–722. DOI: 10.1016/j.optmat.2005.09.005.
7. Pyshkin S, Ballato J, Bass M, Turri G. Evolution of luminescence from doped gallium phosphide over 40 years. *Journal of Electronic Materials*. 2009;38(5):640–646. DOI: 10.1007/s11664-009-0678-6.
8. Brinkevich DI, Vabishchevich SA, Prosolovich VS, Yankovski YuN. *Redkozemel'nye elementy v monokristallicheskom kremnii* [Rare-earth elements in monocrystalline silicon]. Navapolack: Polotsk State University; 2003. 204 p. Russian.
9. Brinkevich DI, Kazuchits NM, Petrov VV. Epitaxial layers Si : (Sn, Yb) produced by the crystallization from the melt-solution on the basis of Sn. In: Pomrenke GS, Klein PB, Langer DW, editors. *Rare earth doped semiconductors: symposium held April 13–15, 1993, San Francisco, California, USA*. Pittsburgh: Materials Research Society; 1993. p. 79–84 (Materials Research Society symposium proceedings; volume 301). DOI: 10.1557/PROC-301-79.
10. Cristea MJ. Capacitance-voltage profiling techniques for characterization of semiconductor materials and devices. *Emerging Trends in Electrical, Electronics and Instrumentation Engineering: An International Journal*. 2014;1(3):29–38.
11. Masterov VF, Zakharenkov LF. [Rare-earth elements in A^{III}B^V semiconductors: a review]. *Physics and Technics of Semiconductors*. 1990;24(4):610–630. Russian.
12. Garcia JA, Remon A, Dominguez-Adame F, Piqueras J. Study of radiative transitions in the range 1.5–2.1 eV in GaP. *Materials Chemistry and Physics*. 1991;28(3):267–274. DOI: 10.1016/0254-0584(91)90081-5.
13. Borschensky VV, Brinkevich DI, Petrov VV, Prosolovich VS. Monocrystal dislocationless Si : Ge, grown from the melt with Gd impurity. In: Pomrenke GS, Klein PB, Langer DW, editors. *Rare earth doped semiconductors: symposium held April 13–15, 1993, San Francisco, California, USA*. Pittsburgh: Materials Research Society; 1993. p. 73–78 (Materials Research Society symposium proceedings; volume 301). DOI: 10.1557/PROC-301-73.
14. Brinkevich DI, Kazuchits NM, Kryukov VL, Petrov VV, Furmanov GP. [Epitaxial layers of silicon obtained by crystallization from tin-based melt-solutions]. *Neorganicheskie materialy*. 1992;28(3):473–475. Russian. EDN: AEKUGX.
15. Brinkevich DI, Vabishchevich NV, Prosolovich VS. Micromechanical properties of GaP<Dy> epilayers. *Inorganic Materials*. 2012;48(8):768–772. DOI: 10.1134/S0020168512070047.

Received 04.04.2024 / revised 03.05.2024 / accepted 07.05.2024.

Авторы:

Дмитрий Иванович Бринкевич – кандидат физико-математических наук; ведущий научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории спектроскопии полупроводников кафедры физики полупроводников и нанoeлектроники физического факультета.

Владислав Савельевич Просолович – кандидат физико-математических наук, доцент; заведующий научно-исследовательской лабораторией спектроскопии полупроводников кафедры физики полупроводников и нанoeлектроники физического факультета.

Юрий Николаевич Янковский – кандидат физико-математических наук; ведущий научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории спектроскопии полупроводников кафедры физики полупроводников и нанoeлектроники физического факультета.

Зоир Тохир Кенжаев – кандидат физико-математических наук; доцент кафедры цифровой электроники и микроэлектроники факультета электроники и автоматизации.

Байрамбай Канатбаевич Исмаилов – кандидат физико-математических наук; доцент кафедры цифровой электроники и микроэлектроники факультета электроники и автоматизации.

Authors:

Dmitrii I. Brinkevich, PhD (physics and mathematics); leading researcher at the laboratory of semiconductor spectroscopy, department of semiconductor physics and nanoelectronics, faculty of physics.

brinkevich@bsu.by

Uladsiau S. Prasalovich, PhD (physics and mathematics), doцент; head of the laboratory of semiconductor spectroscopy, department of semiconductor physics and nanoelectronics, faculty of physics.

prosolovich@bsu.by

Yuri N. Yankovski, PhD (physics and mathematics); leading researcher at the laboratory of semiconductor spectroscopy, department of semiconductor physics and nanoelectronics, faculty of physics.

yankovski@bsu.by

Zoir T. Kenzhaev, PhD (physics and mathematics); associate professor at the department of digital electronics and microelectronics, faculty of electronics and automation.

zoir1991@bk.ru

Bayrambay K. Ismaylov, PhD (physics and mathematics); associate professor at the department of digital electronics and microelectronics, faculty of electronics and automation.

i.bairam@bk.ru

АННОТАЦИИ ДЕПОНИРОВАННЫХ В БГУ РАБОТ
INDICATIVE ABSTRACTS OF THE PAPERS DEPOSITED IN BSU

УДК 539.3/6(075.8)

Босяков С. М. Сопротивление материалов и основы строительной механики [Электронный ресурс] : электрон. учеб.-метод. комплекс для спец. 7-06-0533-06 «Механика и математическое моделирование» / С. М. Босяков ; БГУ. Электрон. текстовые дан. Минск : БГУ, 2023. 87 с. : ил. Библиогр.: с. 87. Режим доступа: <https://elib.bsu.by/handle/123456789/309960>. Загл. с экрана. Деп. в БГУ 01.03.2024, № 003201032024.

Электронный учебно-методический комплекс (ЭУМК) по учебной дисциплине «Сопротивление материалов и основы строительной механики» предназначен для студентов специальности 7-06-0533-06 «Механика и математическое моделирование». В ЭУМК содержатся теоретические материалы по расчету напряженного состояния в точке, по определению напряжений при растяжении-сжатии, изгибе, чистом сдвиге и кручении, сложном сопротивлении, по применению энергетических методов для определения упругих перемещений, а также по другим основным разделам сопротивления материалов и строительной механики. Приведены практические и индивидуальные задания по основным разделам учебного курса.

СОДЕРЖАНИЕ

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

<i>Сюй Ч., Новицкий А. В.</i> Светопоглощающая способность гиперкристаллов	4
<i>Эшкабилов Н. Б., Хайдаров Ш. Р., Курбаниязов А. С.</i> Новый подход к технологиям получения чистого вещества из горной породы с помощью лазерного излучения.....	11

ЛАЗЕРНАЯ ФИЗИКА

<i>Буров Л. И., Лобацевич П. М.</i> Моделирование тепловых эффектов на поляризационные переключения в поверхностно излучающих полупроводниковых лазерах	20
---	----

БИОФИЗИКА

<i>Коблов И. В., Кравченко И. Е., Зорина Т. Е., Каскх В., Зорин В. П.</i> Сравнительный анализ скорости диссоциации тетрапиррольных соединений из комплексов включения с мономерными и полимерными производными циклодекстрина.....	30
<i>Ефимова Т. А., Тимощенко И. А., Глецевич М. А.</i> Анализ развития эпидемии COVID-19 в различных странах с помощью дробно-дифференциальной модели распространения инфекции.....	38

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

<i>Шепелевич В. Г.</i> Микроструктура сплавов из алюминиевого лома и висмута	50
<i>Соловьёв Я. А., Гайдук П. И.</i> Формирование силицидов в двухслойных структурах никель-ванадиевый сплав – платина на кремнии при быстрой термической обработке	57
<i>Константинов С. В., Комаров Ф. Ф., Чижов И. В., Зайков В. А., Жигулин Д. В.</i> Влияние режимов нанесения наноструктурированных нитридных и карбонитридных покрытий на их структуру, оптические и электрофизические свойства	69
<i>Поляк Н. И., Анищик В. М., Ходасевич В. В.</i> Изменения в приповерхностном слое стали, обработанной импульсным электронным пучком	84
<i>Волбуев В. С., Гиро А. В.</i> Сдвиг полос в спектрах комбинационного рассеяния света твердых растворов кремний – германий, обработанных в водородной плазме.....	93

ОПТИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ

<i>Танин Л. В., Горчарук А. И.</i> Создание полимерных микролинзовых защитных элементов с оптически изменяющимся эффектом	99
---	----

ФИЗИКА И ТЕХНИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ

<i>Бринкевич Д. И., Просолович В. С., Янковский Ю. Н., Кенжаев З. Т., Исмаилов Б. К.</i> Фотолюминесценция эпитаксиальных слоев GaP, полученных из расплавов на основе индия.....	108
Аннотации депонированных в БГУ работ.....	115

CONTENTS

OPTICS AND SPECTROSCOPY

<i>Xu Ch., Novitsky A. V.</i> Light absorption abilities of hypercrystals.....	4
<i>Eshkabilov N. B., Khaidarov Sh. R., Kurbaniyazov A. S.</i> A new approach to technologies for obtaining pure matter from rock using laser radiation.....	11

LASER PHYSICS

<i>Burov L. I., Labatsevich P. M.</i> Modelling thermal effects on polarisation switching in surface-emitting semiconductor lasers.....	20
---	----

BIOPHYSICS

<i>Kablov I. V., Kravchenko I. E., Zorina T. E., Kaskeh V., Zorin V. P.</i> Comparative analysis of the dissociation rate of tetrapyrrole compounds from inclusion complexes with monomeric and polymeric cyclodextrin derivatives.....	30
<i>Efimova T. A., Timoshchenko I. A., Hliatsevich M. A.</i> Analysis of the development of COVID-19 epidemic in different countries using the fractional differential model of infection spread.....	38

CONDENSED STATE PHYSICS

<i>Shepelevich V. G.</i> Microstructure of alloys of aluminium scrap and bismuth.....	50
<i>Solovjov J. A., Gaiduk P. I.</i> Formation of the silicides in two-layer structures nickel-vanadium alloy – platinum on silicon during rapid heat treatment.....	57
<i>Konstantinov S. V., Komarov F. F., Chizhov I. V., Zaikov V. A., Zhyhulin D. V.</i> The effect of deposition regimes of nanostructured nitride and carbonitride coatings on their structure, optical and electro-physical properties.....	69
<i>Poliak N. I., Anishchik V. M., Khodasevich V. V.</i> Changes in the near-surface layer of steel processed by a pulsed electron beam.....	84
<i>Volobuev V. S., Giro A. V.</i> Bands shifting in the Raman spectra of silicon – germanium solid solutions treated in hydrogen plasma.....	93

OPTICAL INSTRUMENTS

<i>Tanin L. V., Harcharuk A. I.</i> Creation of polymer microlens security elements with an optically varying effect.....	99
---	----

SEMICONDUCTOR PHYSICS AND ENGINEERING

<i>Brinkevich D. I., Prasalovich U. S., Yankovski Yu. N., Kenzhaev Z. T., Ismaylov B. K.</i> Photoluminescence of GaP epitaxial layers obtained from indium-based melts.....	108
Indicative abstracts of the papers deposited in BSU.....	115

Журнал включен Высшей аттестационной комиссией Республики Беларусь в Перечень научных изданий для опубликования результатов диссертационных исследований по техническим (экспериментальная и прикладная физика; микро- и нанoeлектроника) и физико-математическим наукам.

Журнал включен в библиографическую базу данных научных публикаций «Российский индекс научного цитирования» (РИНЦ), China National Knowledge Infrastructure.

**Журнал Белорусского
государственного университета. Физика.
№ 2. 2024**

Учредитель:
Белорусский государственный университет

Юридический адрес: пр. Независимости, 4,
220030, г. Минск, Республика Беларусь.
Почтовый адрес: пр. Независимости, 4,
220030, г. Минск, Республика Беларусь.
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. Пижикова*
Корректор *Л. А. Меркуль*

Подписано в печать 31.05.2024.
Тираж 92 экз. Заказ 540.

Республиканское унитарное предприятие
«СтройМедиаПроект».
ЛП № 02330/71 от 23.01.2014.
Ул. В. Хоружей, 13/61, 220123,
г. Минск, Республика Беларусь.

© БГУ, 2024

**Journal
of the Belarusian State University. Physics.
No. 2. 2024**

Founder:
Belarusian State University

Registered address: 4 Niezaliezhnasci Ave.,
Minsk 220030, Republic of Belarus.
Correspondence address: 4 Niezaliezhnasci Ave.,
Minsk 220030, Republic of Belarus.
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 31.05.2024.
Edition 92 copies. Order number 540.

Republic Unitary Enterprise
«StroiMediaProekt».
License for publishing No. 02330/71, 23 January, 2014.
13/61 V. Haruzhaj Str.,
Minsk 220123, Republic of Belarus.

© BSU, 2024