

Том 165, Выпуск 3

ISSN 0044-4510

Март 2024



ЖУРНАЛ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ и ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ



НАУКА

— 1727 —

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЖУРНАЛ
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ
И ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

ОСНОВАН В МАРТЕ 1873 ГОДА

ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

МОСКВА

ТОМ 165, ВЫПУСК 3

МАРТ 2024

РАН

ЖУРНАЛ ИЗДАЕТСЯ ПОД РУКОВОДСТВОМ ОТДЕЛЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК РАН

СОДЕРЖАНИЕ

АТОМЫ, МОЛЕКУЛЫ, ОПТИКА

- Влияние концентрации нанопластинок CdSe в коллоидном растворе на нелинейное изменение поглощения Клименко Г. А., Козлова М. В., Ежова К. В., Саиджонов Б. М., Васильев Р. Б., Смирнов А. М. 307
- Влияние фазы ионизирующего предельно короткого лазерного импульса на образование квантовых вихрей в плотности распределения фотоэлектрона Ларионов Н. В. 317
- Дифракционное излучение на открытом конце круглого волновода с диэлектрическим заполнением Галямин С. Н. 326
- Поляризационные характеристики спектра электродинамического эффекта Штарка Демура А. В., Леонтьев Д. С., Лисица В. С. 341

ТВЕРДЫЕ ТЕЛА И ЖИДКОСТИ

- Изменение свойств пленок дихалькогенидов переходных металлов на различных стадиях их формирования в процессе химического газофазного осаждения Логинов А. Б., Исмагилов Р. Р., Федотов П. В., Сапков И. В., Куватов М. М., Логинов Б. А., Образцова Е. Д., Образцов А. Н. 355
- Характеристики дефектов и энтропия смешения в высокоэнтропийных сплавах системы FeNiCrCoCu Кончаков Р. А., Макаров А. С., Кобелев Н. П., Хоник В. А. 367
- Предсказание низкотемпературных фаз сульфида серебра, производных от аргентита Садовников С. И., Костенко М. Г., Гусев А. И., Лукоянов А. В. 374

**ПОРЯДОК, БЕСПОРЯДОК И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ
В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ**

- Ферромагнитный порядок в вандерваальсовом соединении Fe_3GeTe_2 Меньшенин В. В. 389

Спин-флоп-переход, индуцирующий магнитострикционные и магнитодиэлектрические аномалии в монокристалле α -MnS	Абрамова Г. М., Фрейдман А. Л., Скоробогатов С. А., Воротынов А. М., Жарков С. М., Молокеев М. С., Панкрац А. И.	396
Исследование фазовых переходов и термодинамических свойств модели Поттса с фрустрациями на решетке кагоме	Рамазанов М. К., Муртазаев А. К., Магомедов М. А., Ризванова Т. Р.	404

ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Влияние легирования кремнием на термодинамические, магнитные и упругие свойства ОЦК-сплавов Fe–Cr	Пономарева А. В.	410
Различные режимы электронного транспорта в допированных нанопроволоках InAs	Жуков А. А., Батов И. Е.	424

СТАТИСТИЧЕСКАЯ И НЕЛИНЕЙНАЯ ФИЗИКА, ФИЗИКА «МЯГКОЙ» МАТЕРИИ

Два этапа формирования структуры ветвления листового дерева	Григорьев С. В., Шнырков О. Д., Пшеничный К. А., Яшина Е. Г.	438
---	--	-----

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ НАНОПЛАСТИНОК CdSe В КОЛЛОИДНОМ РАСТВОРЕ НА НЕЛИНЕЙНОЕ ИЗМЕНЕНИЕ ПОГЛОЩЕНИЯ

Г. А. Клименко ^{a*}, М. В. Козлова ^a, К. В. Ежова ^b, Б. М. Саиджонов ^c, Р. Б. Васильев ^c,
А. М. Смирнов ^{d,e}

^a Физический факультет, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119991, Москва, Россия

^b Институт «Высшая инженерно-техническая школа», Университет ИТМО
197101, Санкт-Петербург, Россия

^c Факультет наук о материалах, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119991, Москва, Россия

^d Физический факультет, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119991, Москва, Россия

^e Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова Российской академии наук
125009, Москва, Россия

Поступила в редакцию 5 сентября 2023 г.,
после переработки 20 октября 2023 г.
Принята к публикации 26 октября 2023 г.

Экспериментально исследованы особенности нелинейного поглощения коллоидных растворов нанопластинок CdSe толщиной 2.5 и 3.5 монослоя в зависимости от концентрации в случае их резонансного стационарного возбуждения наносекундными лазерными импульсами. Обнаружен рост амплитуды дифференциального пропускания и интенсивности насыщения поглощения на длинах волн экситонных переходов, связанных с тяжелыми дырками, для двух серий образцов при увеличении концентрации нанопластинок в коллоидном растворе, что объяснено процессом заполнения фазового пространства экситонов. Для коллоидных растворов нанопластинок высокой концентрации выявлена область отрицательных значений дифференциального пропускания при достаточно высокой интенсивности накачки и объяснена переходом от режима насыщения поглощения к режиму оптического усиления.

DOI: 10.31857/S0044451024030015

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние несколько десятилетий особый практический и научный интерес вызывают полупроводниковые структуры пониженной размерности. Совершенствование методов коллоидного роста нанокристаллов привело в возможности создания нанокристаллов с заданными оптическими и электронными свойствами ввиду возможности контроля параметров кристаллической решетки, морфологии, размера и размерности, а также возможности создания гетероструктурных нанокристаллов: квантовых точек [1], нанотетраподов [2, 3], нанопластинок [4–6] и наносвистков [7].

Квантово-размерные полупроводниковые кристаллы характеризуются пространственным ограничением движения носителей заряда, что определяет значительную модификацию их энергетического спектра от исходного спектра объемного полупроводника. Контролируя размер и размерность нанокристаллов, возможно создавать объекты с заданной эффективной шириной запрещенной зоны, с управляемым дискретным оптическим спектром. Помимо этого, определяющим отличием квантово-размерных полупроводниковых кристаллов от объемных полупроводников являются существенно большие сила осциллятора и энергия связи экситонов. Общая особенность всех низкоразмерных структур — особый вид спектров поглощения и фотолюминесценции (ФЛ) вследствие возможности проявления в них влияния формы

* E-mail: klimenko.ga17@physics.msu.ru

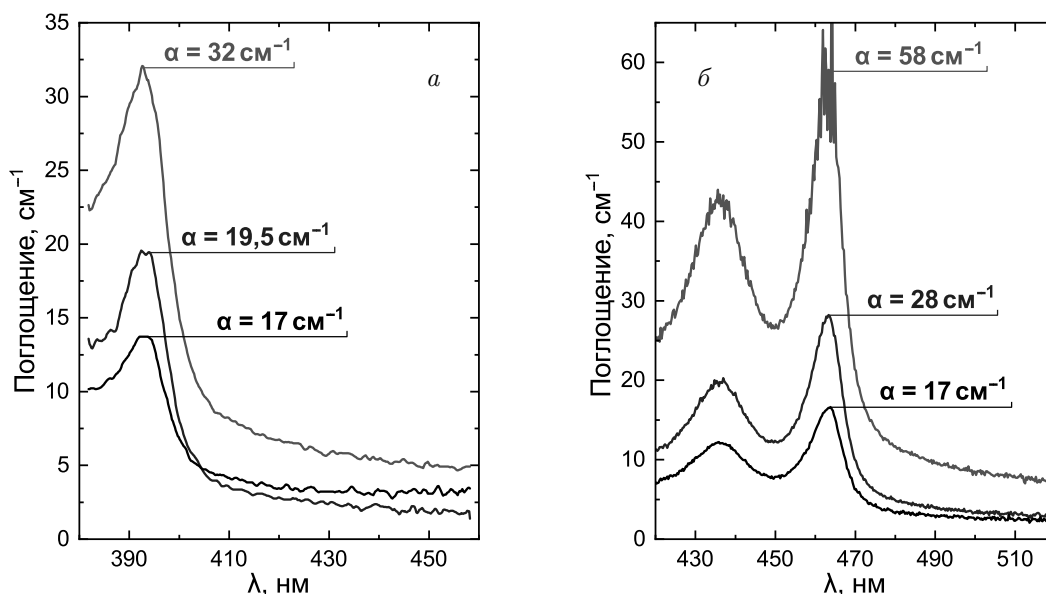


Рис. 1. (В цвете онлайн) Линейные спектры поглощения коллоидных нанопластинок: CdSe393 (а) и CdSe463 (б)

наноструктур на энергию связи экситонов [8], локализацию зарядов [9], зарядово-индуцированный эффект Штарка [10].

Вышеупомянутые особенности нанокристаллов открывают исключительные возможности для проектирования эффективных оптоэлектронных приборов, принцип действия которых определяется экситонными процессами. В качестве примеров можно отметить успешное создание фототранзисторов [11], высокоэффективных солнечных концентраторов [12–14], светодиодов [15–17], рабочих элементов активной среды лазера [18], модуляторов добротности [19], биомаркеров [20].

Сравнительно недавно был впервые синтезирован новый тип наночастиц [4] — полупроводниковые двумерные нанокристаллы планарной геометрии (CdSe, CdS, CdTe, CdSe/CdS, CdSe/CdZnS), получившие название «нанопластины». За счет латеральных размеров 30–200 нм и толщины, не превышающей нескольких атомных слоев (3–7 монослоев), эффект размерного квантования в данных объектах реализуется только в одном выделенном направлении. Важной особенностью подобных нанокристаллов выступает возрастающее отношение поверхностных атомов к атомам в объеме, что приводит к повышению влияния поверхностных состояний на оптические свойства наноструктур [21, 22]. При захвате носителей заряда на локализованные поверхностные состояния в результате оже-рекомбинации [23–26] возможно как увеличение времен релаксации ФЛ при излучательной релаксации с поверхностных состояний, так и ускоренная депопуляция при преобладании безызлучательных процессов. Данное свой-

ство особенно характерно и для ультратонких нанопластинок. Для контроля данных свойств с помощью коллоидного синтеза выращиваются гетероструктурные нанокристаллы [27], в том числе второго рода, которые представляют особый интерес из-за эффекта фотоиндуцированного разделения зарядов [28, 29].

Кроме того, для нанопластинок характерны гораздо меньшие значения стока сдвига и времени затухания люминесценции в сравнении с иными низкоразмерными структурами (в частности, с квантовыми точками) [30]. Третьим эффектом, выделяющим нанопластины на фоне остальных наноструктур, является узкая полоса люминесценции [31].

Данная работа направлена на определение влияния концентрации нанопластинок CdSe в коллоидном растворе на нелинейное изменение поглощения в случае стационарного возбуждения носителей заряда наносекундными лазерными импульсами, а также на установление особенностей насыщения поглощения, обусловленных эффектом заполнения фазового пространства экситонов [32].

2. ИССЛЕДУЕМЫЕ ОБРАЗЦЫ И СХЕМА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования были выбраны коллоидные растворы нанопластинок CdSe: CdSe393 и CdSe463 с толщинами 2.5 монослоя (1.2 нм) и 3.5 монослоя (1.5 нм) соответственно (цифра в обозначении образцов указывает на длину волны экситонного перехода $1_{hh}-1_e$, связанного с тяжелыми дырками, рис. 1).

Образцы были синтезированы методом коллоидной химии и обладают кристаллической структурой сфалерита. В качестве растворителя использовался гексан, прозрачный в исследуемом оптическом диапазоне. Для проведения измерений коллоидные растворы нанопластинок CdSe помещались в стеклянную кювету толщиной 1 мм. Все измерения проводились при комнатной температуре. Начальная концентрация нанопластинок в коллоидном растворе составляла порядка 10^{15} см^{-3} . Последовательное уменьшение концентрации в 2 и 3 раза проводилось путем добавления растворителя в исходный коллоидный раствор. Для характеристики коллоидных растворов нанопластинок CdSe различных толщин и концентраций были измерены их линейные спектры поглощения. На спектрах поглощения коллоидных растворов нанопластинок CdSe с толщинами 2.5 монослоя (рис. 1а) максимум поглощения на длине волны 393 нм соответствует экситонному переходу $1_{hh}-1_e$. Положение данного максимума не зависит от концентрации раствора. В зависимости от значения коэффициента поглощения α (рассчитанного из закона Бугера $I = I_0 e^{-\alpha d}$) коллоидные растворы нанопластинок CdSe393 были переобозначены как CdSe14, CdSe19 и CdSe32 для малой, средней и большой концентрации раствора соответственно. Спектры линейного поглощения коллоидных нанопластинок CdSe толщиной 3.5 монослоя (рис. 1б) характеризуются двумя максимумами, положение которых не зависят от концентрации, и соответствуют экситонным переходам, связанным с легкими ($1_{lh}-1_e$; 436 нм) и тяжелыми ($1_{hh}-1_e$; 463 нм) дырками. Аналогично для коллоидных растворов нанопластинок CdSe463 были введены обозначения CdSe17, CdSe28 и CdSe58 для малой, средней и большой концентрации раствора соответственно. Разрешимость экситонных пиков при комнатной температуре указывает на их значительную энергию связи [33] и монодисперсность нанокристаллов по толщине.

Для определения нелинейного изменения поглощения коллоидных растворов нанопластинок был применен метод накачки и зондирования. Возбуждение образцов осуществлялось импульсами третьей гармоники (360 нм) лазера $\text{Nd}^{3+} : \text{YAP}$ ($\text{Nd}^{3+} : \text{YAlO}_3$; $\lambda = 1080 \text{ нм}$), работающего в режиме модуляции добротности (длительность импульсов $\tau \approx 9 \text{ нс}$). Одновременное зондирование осуществлялось широкополосной ФЛ органических красителей BBQ ($\text{C}_{48}\text{H}_{66}\text{O}_2$) для нанопластинок CdSe393, а также Coumarin-120 ($\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_2$) для нанопластинок CdSe463. Подбор красителей определялся со-

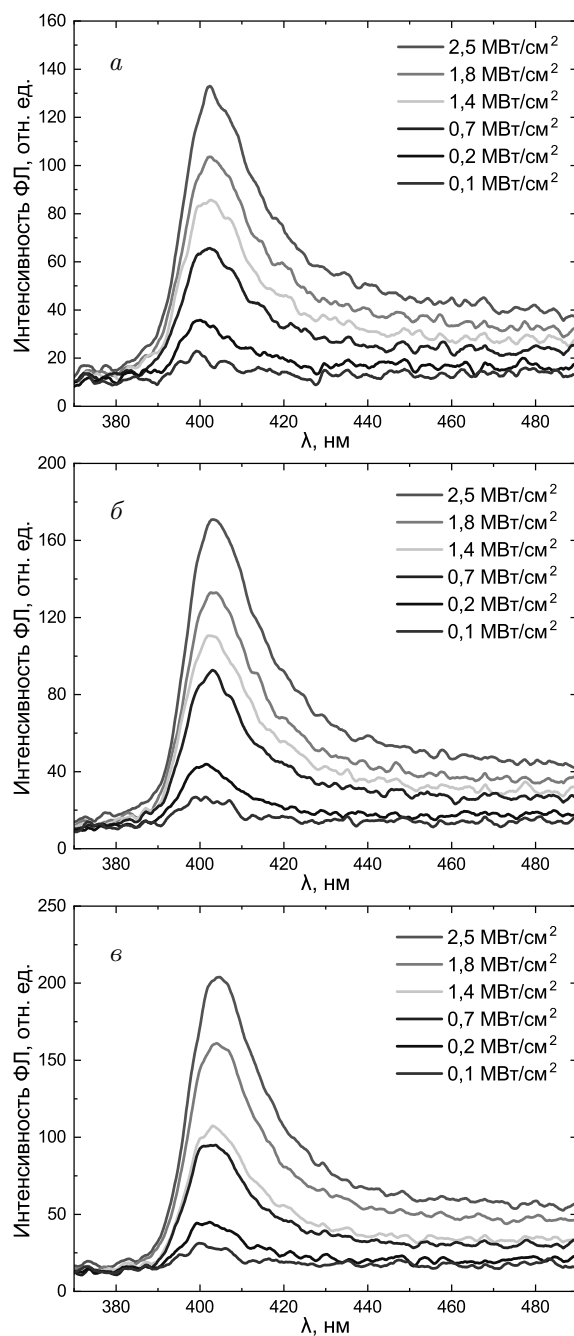


Рис. 2. (В цвете онлайн) Спектры ФЛ коллоидных нанопластинок CdSe393 при различных интенсивностях накачки для растворов малой (а), средней (б) и высокой (в) концентрации (время экспозиции $t = 3 \text{ с}$)

гласно их спектрам поглощения с целью охвата по длинам волн основных полос экситонного поглощения исследуемых нанопластинок. Кроме того, учитывались условия пространственного и временного совмещения лучей накачки и зондирования. В частности, длительность ФЛ красителей составляет порядка 1 нс, что позволяло выполнить условие одновременного возбуждения и зондирования образцов.

Интенсивность возбуждающего излучения I_{pump} изменялась от 0.3 до 2.5 МВт/см² при помощи нейтральных светофильтров. Спектры пропускания и ФЛ нанопластинок CdSe были измерены с помощью CCD-камеры Pixis 256, совмещенной с полихроматором SpectraPro 2300.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По спектрам ФЛ нанопластинок CdSe (рис. 2 и 3) были построены зависимости длин волн, соответствующих максимуму ФЛ, и значений полуширины пика ФЛ от интенсивности накачки (рис. 4а,б).

По спектрам ФЛ коллоидных нанопластинок CdSe393 (рис. 2), CdSe463 (рис. 3) при различных концентрациях и интенсивностях накачки установлены длины волн их максимумов (402 ± 3 нм и 472 ± 1 нм соответственно), отличных от длин волн максимумов поглощения (393 нм и 463 нм соответственно) ввиду стоксова сдвига (около 10 нм; излучение фотонов сдвигается относительно их поглощения в длинноволновую область в том числе за счет передачи части энергии в излучение оптического фонона). Кроме того, было обнаружено, что для образцов CdSe463 ширина пиков ФЛ увеличивается с ростом интенсивности накачки (рис. 4а,б), а максимум спектра ФЛ сдвигается в красную область (рис. 4д,е). Уширение и сдвиг пиков ФЛ на величину около 4 нм (или 23 мэВ) объясняется излучением заряженных экситонов (трионов) [34] и биэкситонов [35]. Кроме этого, отмечено, что с увеличением плотности излучающих наночастиц амплитуды пиков ФЛ при одинаковых уровнях возбуждения имеют большие значения (рис. 4в,з).

Для определения особенностей нелинейного поглощения образцов был применен метод накачки и зондирования, подробно описанный в работе [36]. По измеренным спектрам пропускания были рассчитаны спектры дифференциального пропускания (differential transmission, DT) [37]:

$$DT(\lambda) = \frac{T(\lambda) - T_0(\lambda)}{T_0(\lambda)}, \quad (1)$$

где $T(\lambda)$ и $T_0(\lambda)$ – спектры пропускания возбужденных и невозбужденных образцов соответственно. На рис. 5 и 6 представлены спектры DT коллоидных нанопластинок при различных интенсивностях накачки. Для образцов серии CdSe393 измеренный максимум спектра DT связан с просветлением экситонного перехода из подзоны тяжелых дырок. Для образцов серии CdSe463 установлено наличие двух максимумов, соответствующих экситонным переходам из подзон легких и тяжелых дырок.

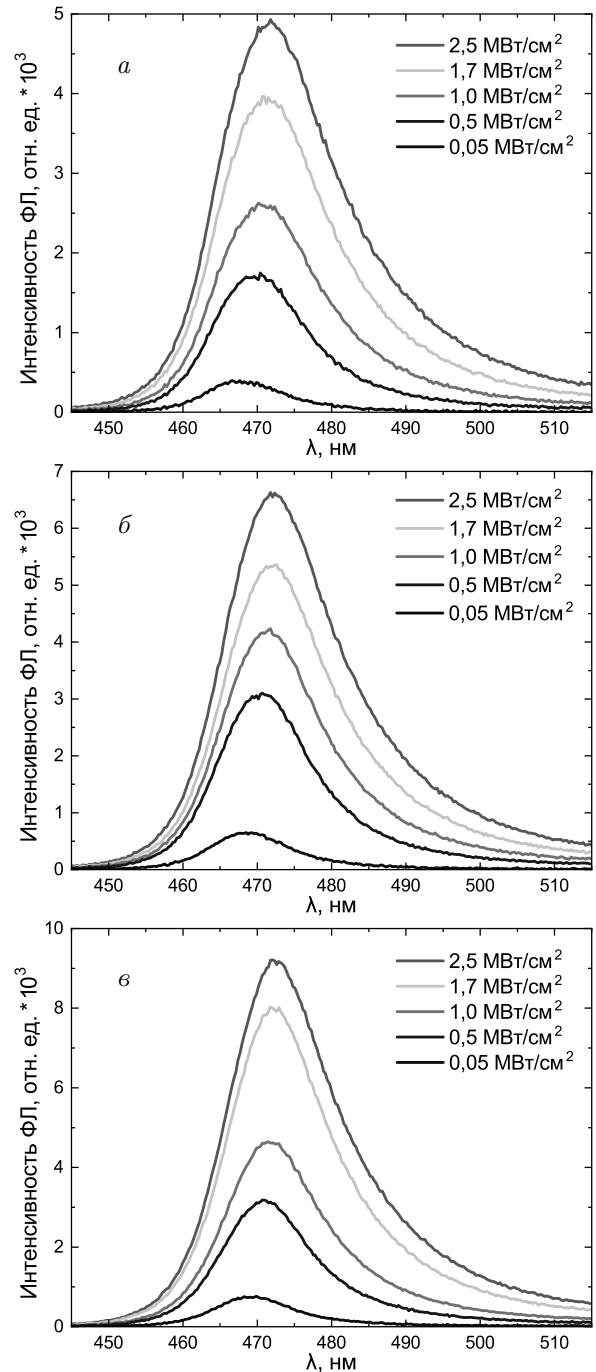


Рис. 3. (В цвете онлайн) Спектры ФЛ коллоидных нанопластинок CdSe463 при различных интенсивностях накачки для растворов малой (а), средней (б) и высокой (в) концентрации (время экспозиции $t = 3$ с)

На основе этих данных были также построены зависимости максимумов DT от интенсивности накачки (рис. 7, 8). Для определения интенсивностей насыщения I_s для каждого из исследуемых экситонных переходов в нанопластинках CdSe была использована полуэмпирическая зависимость ампли-

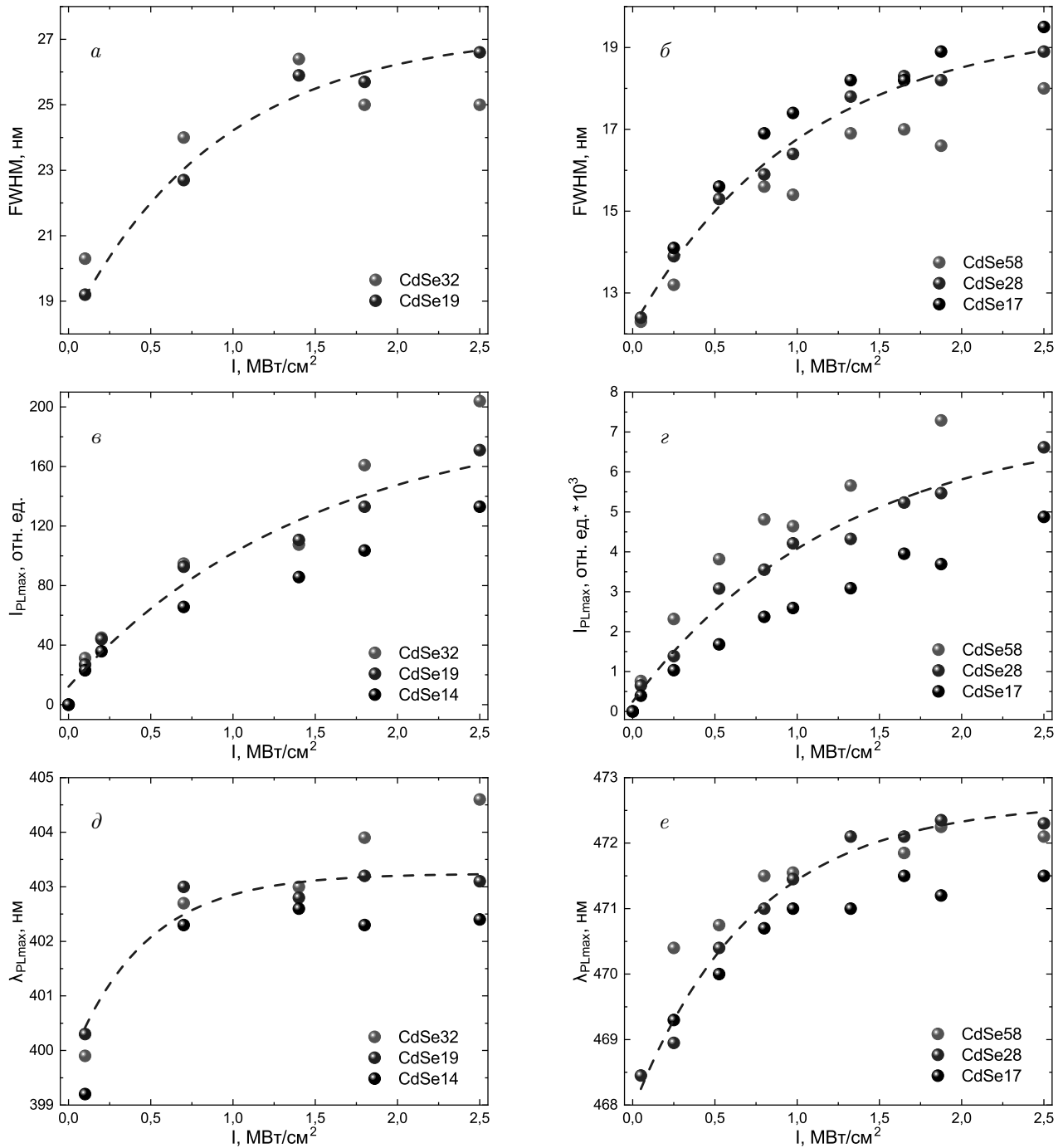


Рис. 4. (В цвете онлайн) Зависимость полуширин (*а, б*), интенсивностей (*в, г*) и длин волн (*д, е*) пиков ФЛ коллоидных растворов CdSe393 (*а, в, д*) и CdSe463 (*б, г, е*) от интенсивности накачки. Синие штриховые линии представлены для улучшения визуального восприятия экспериментальных данных

туды DT от интенсивности накачки [37]:

$$DT(I) = DT_{max} \left(1 - \frac{1}{1 + I/I_s} \right). \quad (2)$$

Для нанопластинок CdSe393 (рис.7), согласно формуле (2), были получены значения $I_s \approx 0.5 \pm 0.1 \text{ MBT/cm}^2$ для образца низкой кон-

центрации CdSe14 и $I_s \approx 0.6 \pm 0.1 \text{ MBT/cm}^2$ для образца средней концентрации CdSe19. Для нанопластинок CdSe463 (рис.8) были получены значения $I_s(lh) \approx 0.9 \pm 0.5 \text{ MBT/cm}^2$ и $I_s(hh) \approx 1.4 \pm 0.4 \text{ MBT/cm}^2$ для образца низкой концентрации CdSe17; $I_s(lh) \approx 0.7 \pm 0.2 \text{ MBT/cm}^2$ и $I_s(hh) \approx 1.6 \pm 0.6 \text{ MBT/cm}^2$ для образца сред-

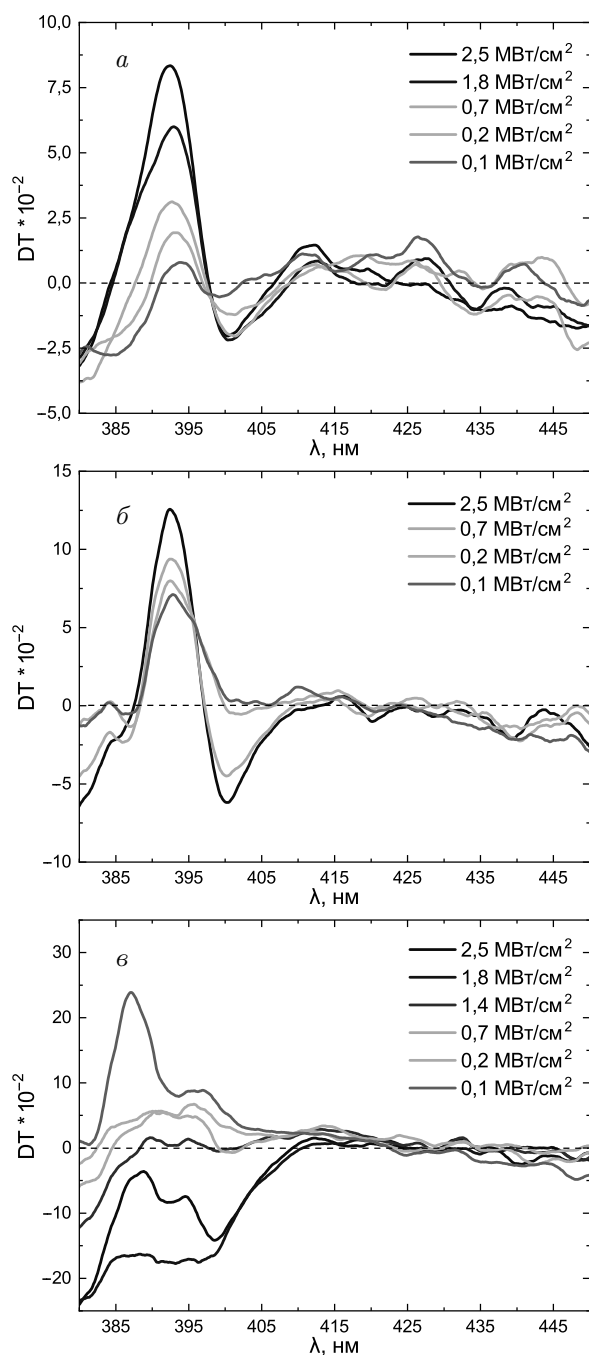


Рис. 5. (В цвете онлайн) Спектры дифференциального пропускания коллоидных нанопластинок CdSe393 малой (а), средней (б) и высокой (в) концентрации при различных интенсивностях накачки

ней концентрации CdSe28. Это свидетельствует о росте амплитуды DT и интенсивности насыщения поглощения на длинах волн экситонных переходов $1_{hh}-1_e$ для обоих образцов, CdSe393 и CdSe463, при увеличении концентрации нанопластинок в коллоидном растворе, что объяснено процессом заполнения фазового пространства экситонов.

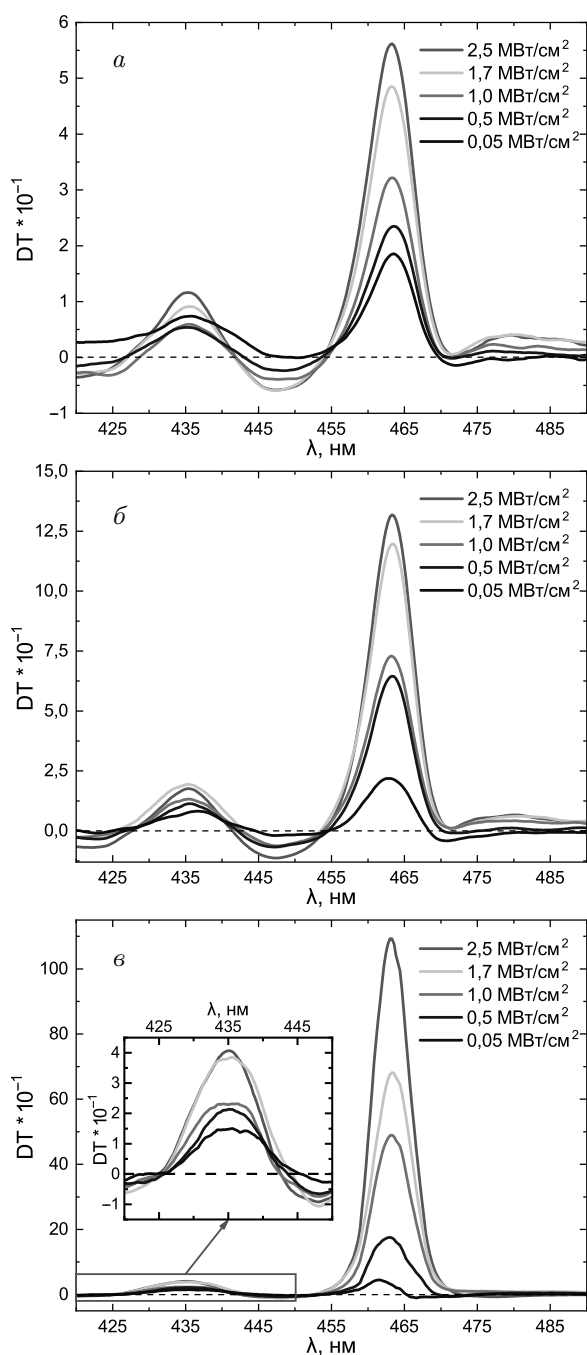


Рис. 6. (В цвете онлайн) Спектры дифференциального пропускания коллоидных нанопластинок CdSe463 малой (а), средней (б) и высокой (в) концентрации при различных интенсивностях накачки

Особый интерес представлял случай высокой концентрации для коллоидных растворов нанопластинок обеих толщин. Для раствора нанопластинок CdSe393 в случае высокой концентрации (рис. 7б) при умеренных значениях интенсивности накачки (до 1.5 MBt/cm^2) выявлен рост пропускания, тогда как при значениях интенсивности накачки бо-

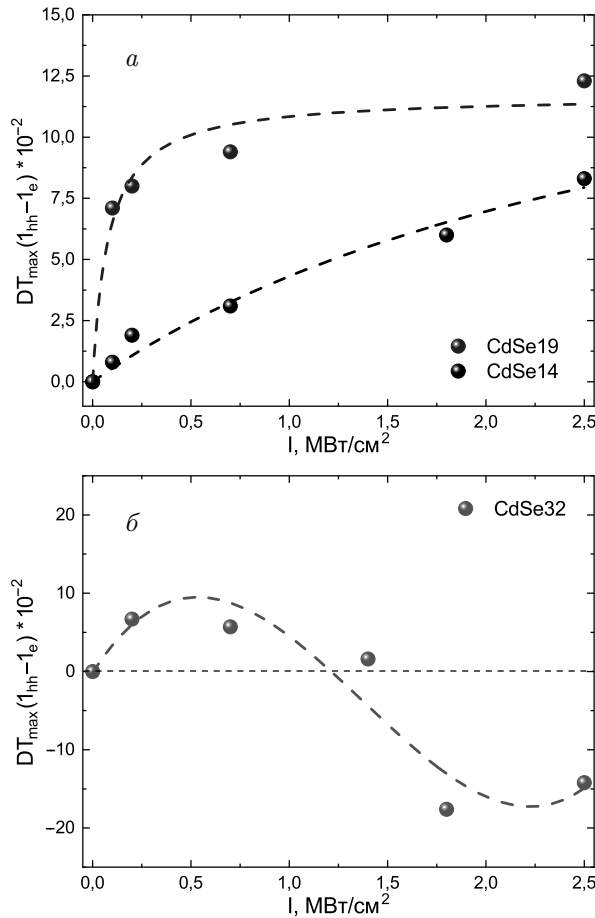


Рис. 7. (В цвете онлайн) Зависимость максимумов дифференциального пропускания, соответствующих переходу $1_{hh}-1_e$, от интенсивности накачки для коллоидных нанопластинок CdSe393 малой/средней (а) и высокой (б) концентрации

лее 1.5 МВт/см^2 обнаружен, наоборот, рост поглощения. Такой переход от увеличения к уменьшению пропускания может быть объяснен проявлением вынужденного излучения при резонансном возбуждении экситонного перехода, связанного с тяжелыми дырками, и переходом от режима насыщения поглощения к режиму оптического усиления [38]. Тем не менее наличие оптического усиления или усиленного спонтанного излучения является существенным, но не в полной мере достаточным условием для реализации вынужденного излучения в сильно ограниченных системах. Отсутствие отрицательного DT-сигнала для экситонных переходов $1_{hh}-1_e$ в коллоидных растворах с меньшей концентрацией нанопластинок CdSe можно объяснить недостаточной интенсивностью накачки или сильно ограниченной длиной активной среды (кювета 1 мм).

По спектрам DT коллоидного раствора нанопластинок CdSe463 высокой концентрации (рис. 8в) бы-

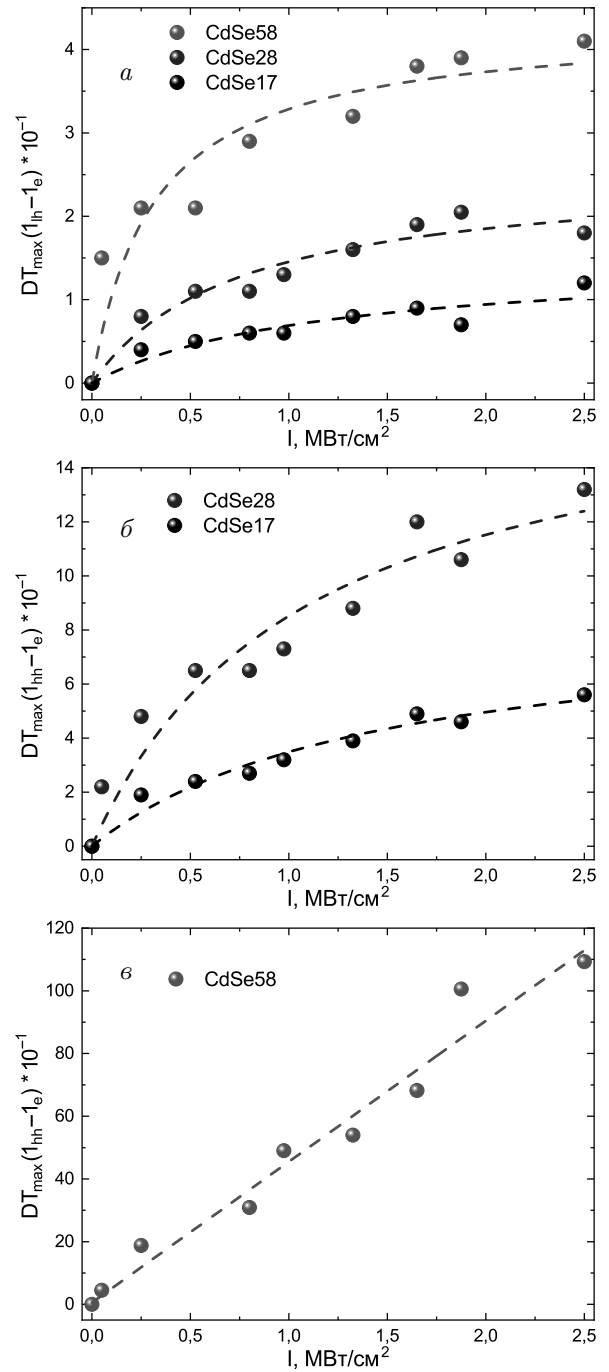


Рис. 8. (В цвете онлайн) Зависимость максимумов дифференциального пропускания, соответствующих пикам $1_{lh}-1_e$ (а) и $1_{hh}-1_e$ (б, в), от интенсивности накачки для коллоидных нанопластинок CdSe463 малой/средней (а, б) и высокой (в) концентрации

ли обнаружены рост пропускания и насыщение поглощения на длине волны экситонных переходов, связанных с легкими и тяжелыми дырками, однако переход от насыщения поглощения к вынужденному излучению выявлен не был (отсутствие области с отрицательными значениями DT). Для

экситонного перехода $1_{lh}-1_e$, связанного с легкими дырками, согласно формуле (2), было возможно определить интенсивность насыщения поглощения $I_s(lh) \approx 0.5 \pm 0.1$ МВт/см². В случае же экситонного перехода $1_{hh}-1_e$, связанного с тяжелыми дырками, определить данную характеристику не представляется возможным. При увеличении интенсивности возбуждения выявлен резкий, практически линейный, рост амплитуды ДТ, что может свидетельствовать о граничном соотношении интенсивности возбуждения и концентрации коллоидного раствора нанопластинок CdSe463, при превышении которого возможен переход к режиму оптического усиления. Аналогичные результаты были продемонстрированы и объяснены в работе [38]. Недостижение оптического усиления в коллоидном растворе нанопластинок популяции CdSe463 при тех же интенсивностях возбуждения, что и для популяции CdSe393, по-видимому, объясняется различными режимами возбуждения. В случае с нанопластинками CdSe393 возбуждение осуществляется на длине волны, соответствующей резонансному возбуждению экситонов $1_{lh}-1_e$, которые достаточно эффективно передают энергию экситонам, связанным с тяжелыми дырками, $1_{hh}-1_e$ [5, 6], в то время как при возбуждении на длине волны 360 нм в нанопластинках CdSe463 первоначально рождаются свободные электроны и дырки, которым для связывания в экситоны необходимо отдать суммарно энергию $E_b \approx 0.77$ эВ.

Таким образом, в последнем (нерезонансном) случае для достижения оптического усиления требуются большие интенсивности возбуждения. Кроме этого, дополнительные сложности могут возникать с избыточной энергией свободных электронов и дырок, которые как приводят к передаче энергии фононам и локальному нагреву нанопластинок, так и провоцируют безызлучательную оже-рекомбинацию [23–26], опустошающую рабочее состояние.

Процесс оже-рекомбинации в полупроводниковых нанокристаллах может дополнительно приводить к захвату свободных носителей на поверхность и проявляться в ФЛ с участием дефектов. В исследуемых нанопластинках толщиной 2.5 монослоя (CdSe393) и 3.5 монослоя (CdSe463) [39] полоса ФЛ, связанная с дефектами, располагается в диапазоне длин волн 430–700 нм и 470–700 нм соответственно. Как правило, интенсивность ФЛ на дефектах насыщается при уровнях возбуждения низких по сравнению с насыщением поглощения основного экситонного перехода, вследствие того, что время релаксации превышает единицы микросекунд.

4. ВЫВОДЫ

Определено влияние концентрации коллоидных нанопластинок CdSe различных толщин на нелинейное изменение поглощения при стационарном возбуждении носителей заряда наносекундными лазерными импульсами. Для образцов серии CdSe393 реализовано резонансное возбуждение экситонов, связанных с легкими дырками. Обнаружен рост дифференциального пропускания (ДТ) коллоидных растворов нанопластинок CdSe различных концентраций. Просветление, увеличивающееся с ростом оптического возбуждения, объяснено заполнением фазового пространства экситонов. Обнаружено увеличение ДТ коллоидного раствора нанопластинок CdSe393 высокой концентрации (CdSe32) на длине волны экситонного перехода из подзоны тяжелых дырок в подзону проводимости только при интенсивностях накачки до 1.5 МВт/см². При интенсивности накачки выше 1.5 МВт/см² выявлено отрицательное ДТ, которое может быть объяснено переходом от насыщения поглощения к режиму оптического усиления. При возбуждении свободных электронов и дырок, реализованном в коллоидном растворе нанопластинок CdSe463, обнаружен рост ДТ для всех исследуемых концентраций. В исследуемом диапазоне интенсивностей возбуждения переход от насыщения поглощения к режиму оптического усиления не достигается, однако выявлен резкий рост амплитуды ДТ, что может свидетельствовать о граничном соотношении интенсивности возбуждения и концентрации коллоидного раствора нанопластинок CdSe463, при превышении которого возможен переход к режиму оптического усиления.

Благодарности. Выражаем отдельную благодарность В. С. Днепровскому за плодотворное обсуждение результатов.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-72-10008).

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Matijevic and W.D. Murphy, *Preparation and Properties of Monodispersed Spherical Colloidal Particles of Cadmium Sulfide*, J. Coll. Interface Sci. **86**, 476 (1982).
2. A. D. Golinskaya, A. M. Smirnov, M. V. Kozlova et al., *Tunable Blue-Shift of the Charge-Transfer Photoluminescence in Tetrapod-Shaped CdTe/CdSe Nanocrystals*, Results Phys. **27**, 104488 (2021).

3. A. Fiore, R. Mastria, M. G. Lupo et al., *Tetrapod-Shaped Colloidal Nanocrystals of II-VI Semiconductors Prepared by Seeded Growth*, J. Am. Chem. Soc. **131**, 2274 (2009).
4. S. Ithurria and B. Dubertret, *Quasi 2D Colloidal CdSe Platelets with Thicknesses Controlled at the Atomic Level*, J. Am. Chem. Soc. **130**, 16504 (2008).
5. A. M. Smirnov, V. N. Mantsevich, D. S. Smirnov et al., *Heavy-Hole and Light-Hole Excitons in Nonlinear Absorption Spectra of Colloidal Nanoplatelets*, Sol. St. Comm. **299**, 113651 (2019).
6. A. M. Smirnov, A. D. Golinskaya, B. M. Saidzhonov et al., *Exciton-Exciton Interaction and Cascade Relaxation of Excitons in Colloidal CdSe Nanoplatelets*, J. Luminescence **229**, 117682 (2021).
7. A. S. Baimuratov, Y. K. Gun'ko, A. G. Shalkovskiy et al., *Optical Activity of Chiral Nanoscrolls*, Adv. Opt. Mat. **5**, 1600982 (2017).
8. L. V. Keldysh, *Excitons in Semiconductor-Dielectric Nanostructures*, Phys. Stat. Sol. (a) **164**, 3 (1997).
9. S. Malkmus, S. Kudera, L. Manna et al., *Electron-Hole Dynamics in CdTe Tetrapods*, J. Phys. Chem. B **110**, 17334 (2006).
10. C. Heyn, L. Ranasinghe, M. Zocher et al., *Shape-Dependent Stark Shift and Emission-Line Broadening of Quantum Dots and Rings*, J. Phys. Chem. C **124**, 19809 (2020).
11. E. Lhuillier, A. Robin, S. Ithurria et al., *Electrolyte-Gated Colloidal Nanoplatelets-Based Phototransistor and its Use for Bicolor Detection*, Nano Lett. **14**, 2715 (2014).
12. F. Meinardi, F. Bruni, and S. Brovelli, *Luminescent Solar Concentrators for the Building-Integrated Photovoltaics*, Nature Rev. Mat. **2**, 1 (2017).
13. H. Lee, S. W. Yoon, J. P. Ahn et al., *Synthesis of type II CdTe/CdSe heterostructure tetrapod nanocrystals for PV applications*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **93**, 779 (2009).
14. H. Lee, S. Kim, W.-S. Chung et al., *Hybrid Solar Cells Based on Tetrapod Nanocrystals: The Effects of Compositions and Type II Heterojunction on Hybrid Solar Cell Performance*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **95**, 446 (2011).
15. Z. Chen, B. Nadal, B. Mahler et al., *Quasi-2D Colloidal Semiconductor Nanoplatelets for Narrow Electroluminescence*, Adv. Funct. Mat. **24**, 295 (2014).
16. F. Chen, Q. Lin, H. Shen et al., *Blue Quantum Dot-Based Electroluminescent Light-Emitting Diodes*, Mat. Chem. Frontiers **4**, 1340 (2020).
17. R. B. Vasiliev, D. N. Dirin, M. S. Sokolikova et al., *Growth of Near-IR Luminescent Colloidal CdTe/CdS Nanoheterostructures Based on CdTe Tetrapods*, Mendelev Comm. **19**, 128 (2009).
18. B. Guzelturk, Y. Kelestemur, M. Olutas et al., *Amplified Spontaneous Emission and Lasing in Colloidal Nanoplatelets*, ACS Nano **8**, 6599 (2014).
19. N. E. Watkins, J. Guan, B. T. Diroll et al., *Surface Normal Lasing from CdSe Nanoplatelets Coupled to Aluminum Plasmonic Nanoparticle Lattices*, J. Phys. Chem. C **125**, 19874 (2021).
20. Y. Wang, V. D. Ta, Y. Gao et al., *Stimulated Emission and Lasing from CdSe/CdS/ZnS Core-Multi-Shell Quantum Dots by Simultaneous Three-Photon Absorption*, Adv. Mat. **26**, 2954 (2014).
21. S. Dayal and C. Burda, *Surface Effects on Quantum Dot-Based Energy Transfer*, J. Am. Chem. Soc. **129**, 7977 (2007).
22. S. F. Wuister, A. van Houselt, C. de Mello Donega et al., *Temperature Antiquenching of the Luminescence from Capped CdSe Quantum Dots*, Angew. Chem. Int. Ed. **43**, 3029 (2004).
23. P. A. Frantsuzov and R. A. Marcus, *Explanation of Quantum Dot Blinking without the Long-Lived Trap Hypothesis*, Phys. Rev. B **72**, 155321 (2005).
24. A. Katsaba, V. Fedyanin, S. Ambrozevich et al., *Characterization of Defects in Colloidal CdSe Nanocrystals by the Modified Thermostimulated Luminescence Technique*, Semiconductors **47**, 1328 (2013).
25. M. S. Zabolotskii, A. V. Katsaba, S. A. Ambrozevich et al., *Reversible and Irreversible Degradation of CdS/ZnSe Nanocrystals Capped with Oleic Acid*, Phys. St. Sol. (RRL)-Rapid Res. Lett. **14**, 2000167 (2020).
26. A. V. Katsaba, S. A. Ambrozevich, V. V. Fedyanin et al., *Effect of Auger Recombination in Ensemble of CdSe Nanocrystals on their Luminescence*, J. Luminescence **214**, 116601 (2019).
27. M. A. Hines and P. Guyot-Sionnest, *Synthesis and Characterization of Strongly Luminescing ZnS-Capped CdSe Nanocrystals*, J. Phys. Chem. **100**, 468 (1996).
28. S. Kumar, M. Jones, S. S. Lo et al., *Nanorod Heterostructures Showing Photoinduced Charge Separation*, Small **3**, 1633 (2007).
29. A. Vitukhnovsky, A. Shul'ga, S. Ambrozevich et al., *Effect of Branching of Tetrapod-Shaped CdTe/CdSe Nanocrystal Heterostructures on their Luminescence*, Phys. Lett. A **373**, 2287 (2009).

30. M. D. Tessier, C. Javaux, I. Maksimovic et al., *Spectroscopy of Single CdSe Nanoplatelets*, ACS Nano **6**, 6751 (2012).
31. P. M. Allen and M. G. Bawendi, *Ternary I-III-IV Quantum Dots Luminescent in the Red to Near-Infrared*, J. Am. Chem. Soc. **130**, 9240 (2008).
32. S. Schmitt-Rink, D. S. Chemla, and D. A. B. Miller, *Theory of Transient Excitonic Optical Nonlinearities in Semiconductor Quantum-Well Structures*, Phys. Rev. B **32**, 6601 (1985).
33. A. W. Achtstein, A. Schliwa, A. Prudnikau et al., *Electronic Structure and Exciton-Phonon Interaction in Two-Dimensional Colloidal CdSe Nanosheets*, Nano Lett. **12**, 3151 (2012).
34. E. V. Shornikova, L. Biadala, D. R. Yakovlev et al., *Addressing the Exciton Fine Structure in Colloidal Nanocrystals: the Case of CdSe Nanoplatelets*, Nanoscale **10**, 646 (2018).
35. J. Grim, S. Christodoulou, F. Di Stasio et al., *Continuous-Wave Biexciton Lasing at Room Temperature Using Solution-Processed Quantum Wells*, Nature Nanotechnol. **9**, 891 (2014).
36. А. М. Смирнов, А. Д. Голинская, К. В. Ежова и др., *Особенности нелинейного поглощения коллоидных растворов квантовых точек CdSe/ZnS при стационарном однофотонном возбуждении экситонов*, ЖЭТФ **152**, 1046 (2017).
37. O. Svelto, *Principles of Lasers*, Springer New, York (2010), Vol. 620.
38. A. M. Smirnov, A. D. Golinskaya, V. N. Mantsevich et al., *Optical Gain Appearance in the CdSe/CdS Nanoplatelets Colloidal Solution*, Results Phys. **32**, 105120 (2022).
39. B. M. Saidzhonov, V. B. Zaytsev, R. B. Vasiliev, *Effect of PMMA Polymer Matrix on Optical Properties of CdSe Nanoplatelets*, J. Luminescence **237**, 1118175 (2021).

ВЛИЯНИЕ ФАЗЫ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ПРЕДЕЛЬНО КРОТКОГО ЛАЗЕРНОГО ИМПУЛЬСА НА ОБРАЗОВАНИЕ КВАНТОВЫХ ВИХРЕЙ В ПЛОТНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФОТОЭЛЕКТРОНА

*Н. В. Ларионов **

*Санкт-Петербургский государственный морской технический университет
190121, Санкт-Петербург, Россия,
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
195251, Санкт-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 7 октября 2023 г.,
после переработки 3 ноября 2023 г.
Принята к публикации 3 ноября 2023 г.

Теоретически исследуются квантовые вихри, образованные фотоэлектроном, полученным в результате надбарьерной ионизации двумерного атома водорода предельно коротким лазерным импульсом. Анализируется чувствительность квантовых вихрей к начальной фазе ионизирующего поля. Уточняются интерференционные эффекты, ответственные за появление вихрей. Для рассматриваемой модели обсуждается использование различных калибровок при описании взаимодействия электрона с полем.

DOI: 10.31857/S0044451024030027

1. ВВЕДЕНИЕ

Появление источников электромагнитных импульсов с интенсивностью и длительностью сопоставимыми с соответствующими атомными значениями открыло возможности для исследования и управления состояниями одиночных атомов и молекул, а также их ансамблей. Такие возможности востребованы как в квантово-информационных приложениях, так и при исследовании новых режимов управления на атомарных масштабах [1–10].

Одним из нетривиальных эффектов при воздействии на атом лазерного импульса длительностью всего в несколько атомных единиц времени является появление вихревых структур в электронной плотности. Первое теоретическое предсказание таких структур было сделано в 2010 году в работе [11]. Позже в работах [12, 13] вихревые структуры были выявлены в распределении по импульсам для фотоэлектрона, вырванного в процессе ионизации атома гелия лазерным импульсом. Экспериментальное

подтверждение вихревых образований появилось в 2017 году в работе [14]. В этом эксперименте рассматривалась многофотонная ионизация атомов калия последовательностью фемтосекундных лазерных импульсов.

В настоящее время теоретические исследования подобных вихрей ведутся во многих научных группах [15–31]. Подходы к исследованию этих образований представлены как разработками оригинальных численных методов решения нестационарного уравнения Шредингера или эквивалентных ему уравнений квантовой гидродинамики (см., к примеру, [32]), так и отысканием асимптотических решений.

В работах [16–19] нами исследовались такие вихревые образования, как квантовые вихри [24], возникающие при надбарьерной ионизации двумерного водородоподобного атома сверхкоротким лазерным импульсом. Эти вихри проявляют себя как специфические неоднородности в пространственном распределении фотоэлектрона: центр вихря это нуль волновой функции, вокруг которого векторное поле скорости закручивается (отметим, что первый, кто связал появление нулей волновой функции с возникновением вихрей, был Дирак [33]).

Используя нестационарную теорию возмущений, мы получили аналитическое выражение для вол-

* E-mail: larionov.nickolay@gmail.com

новой функции фотоэлектрона, которая позволила увидеть интерференционную природу вихрей и проанализировать их зависимость от некоторых параметров импульса. Результаты аналитического подхода подтвердились численными расчетами.

В упомянутых работах поле лазерного импульса моделировалось косинусоидальной зависимостью на временном интервале $[0, T]$ ($1 < T < 10$ отн. ед.), содержащем всего несколько периодов колебаний. При этом в моменты включения и выключения импульса всегда задавалось максимальное значение амплитуды, т.е. реализовывалась вариация предельного случая внезапного возмущения [34]. Другие вариации воздействия лазерного импульса исследованы не были.

В данной работе, оставаясь в рамках решений, полученных в [17–19], будет исследовано влияние начальной фазы поля импульса на образование квантовых вихрей.

Все вычисления будут проведены в импульсном пространстве. В частности, для идентификации квантовых вихрей в этом пространстве будет использован так называемый «симметричный» поток вероятности [19, 35], чувствительный к фазе волновой функции.

Также будет уделено внимание интерференционным эффектам, ответственным за образование квантовых вихрей: в распределении фотоэлектрона по импульсам выделим соответствующий интерференционный член.

Отдельно будет рассмотрен вопрос о выборе калибровки при нахождении приближенного решения уравнения Шредингера для рассматриваемой модели.

Статья построена следующим образом. В разд. 2 коротко приведен вывод волновой функции фотоэлектрона и обсуждены используемые приближения. Даны выражения для потоков вероятностей. В разд. 3 приведены результаты расчетов и их анализ. В разд. 4 обсуждается использование различных калибровок при описании взаимодействия электрона с полем. Последний раздел подытоживает проделанную работу.

В работе используется атомная система единиц: $\hbar = 1$, $m_e = 1$, $e = 1$.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОД

Оператор Гамильтона $\hat{H}$ двумерного атома водорода, взаимодействующего с полем лазера, имеет стандартный вид:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} = \hat{H}_0 - \hat{\mathbf{d}}\mathbf{F}(t), \quad (1)$$

где $\hat{H}_0$ — невозмущенный гамильтониан атома, а оператор взаимодействия $\hat{V}$ записан в дипольном приближении, где $\hat{\mathbf{d}} = -\hat{\mathbf{r}}$ — оператор дипольного момента атома и $\mathbf{F}(t)$ — вектор напряженности электрического поля лазера.

Решение нестационарного уравнения Шредингера ищется в виде следующей суперпозиции:

$$|\Psi(t)\rangle = |\Psi_{1,0}^{(0)}\rangle e^{-iE_1 t} + \sum_m \int_0^\infty b_{k,m}(t) |\Psi_{k,m}^{(0)}\rangle e^{-iE_k t} k dk. \quad (2)$$

Здесь первое слагаемое соответствует основному (начальному) состоянию атома с энергией $E_1 = -1/2$ [36, 37] (полагаем зарядовое число $Z = 1/2$). Нижние индексы «1, 0» у вектора $|\Psi_{1,0}^{(0)}\rangle$ указывают на главное квантовое число $n = 1$ и проекцию момента $m = 0$ на ось z . Второе слагаемое описывает состояние фотоэлектрона и представлено суперпозицией цилиндрических волн. Индексы у соответствующих векторов $|\Psi_{k,m}^{(0)}\rangle$ характеризуют энергию фотоэлектрона

$$E_k = k^2/2 = (k_x^2 + k_y^2)/2$$

и проекцию момента $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Неизвестные амплитуды $b_{k,m}(t)$, такие что $b_{k,m}(0) = 0$, $\forall k, m$.

Запись искомого состояния в виде (2) аналогична записи, используемой в теории Келдыша [38, 39], за исключением того, что вместо волковских функций стоят цилиндрические волны. Такая запись подразумевает, что интенсивность лазерного поля должна быть меньше атомной, так чтобы вероятность ионизации атома была мала. Также подразумевает, что воздействие кулоновского потенциала остаточного иона на фотоэлектрон пренебрежимо мало.

Исследование квантовых вихрей в работе будем проводить в импульсном пространстве. Для этого спроецируем искомое состояние $|\Psi(t)\rangle$ (2) на собственные векторы $|\mathbf{k}\rangle$ оператора импульса $\hat{\mathbf{k}}$. Тогда, используя явный вид необходимых волновых функций [40]

$$\begin{aligned} \Psi_{1,0}^{(0)}(\mathbf{k}) &= \frac{2\Phi_0(\varphi_k)}{(k^2 + 1)^{3/2}}, \\ \Psi_{k',m}^{(0)}(\mathbf{k}) &= (-i)^{|m|} \frac{\delta(k' - k)}{k'} \Phi_m(\varphi_k), \end{aligned} \quad (3)$$

где

$$\Phi_m(\varphi_k) = \frac{e^{im\varphi_k}}{\sqrt{2\pi}},$$

(k, φ_k) — полярные координаты импульса $\mathbf{k}$, получаем

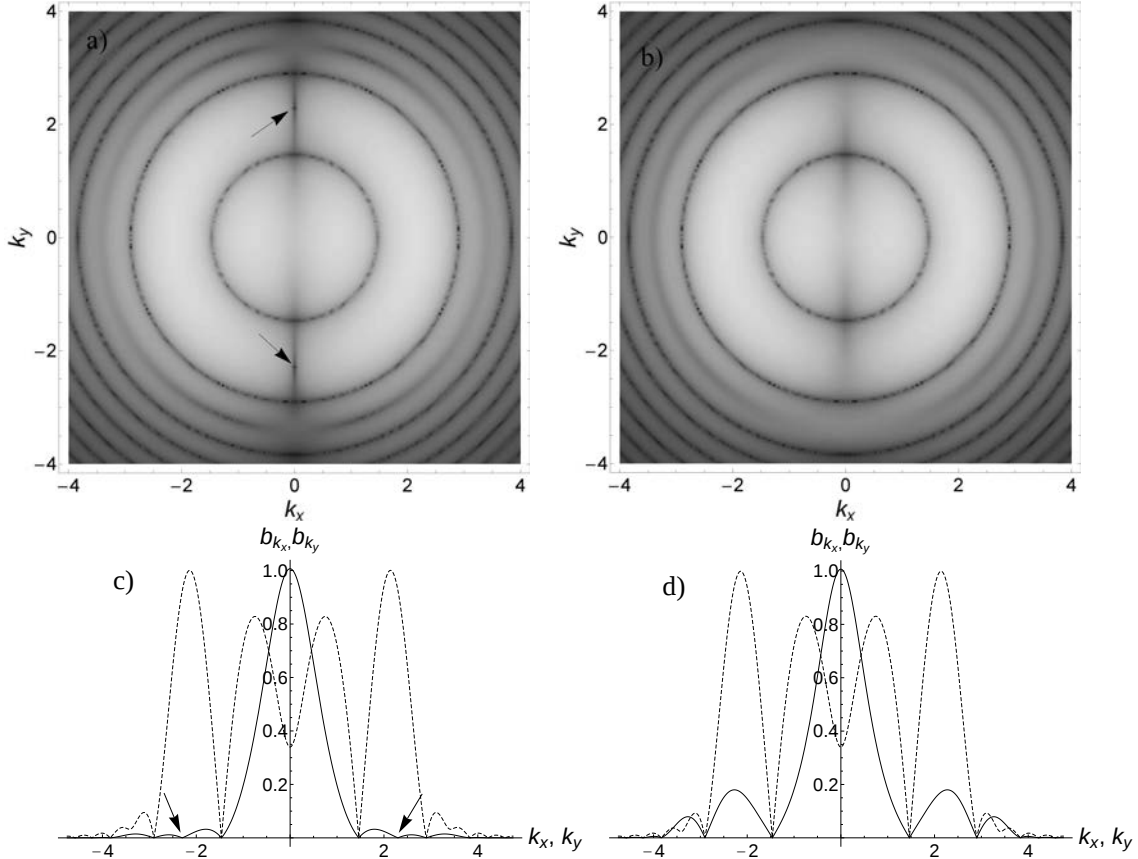


Рис. 1. *a* и *b* — Плотность распределения фотоэлектрона по импульсам $\ln(\rho)$. *c* и *d* — Зависимости абсолютных значений волновой функции b_{k_x} , b_{k_y} от компонент k_x , k_y соответственно. Параметры импульса: $F_0 = 0.4$, $\omega = \pi$, $\alpha = 0$, $T = 4$

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{k}, t) &\equiv \langle \mathbf{k} | \Psi(t) \rangle = \\ &= \frac{2\Phi_0(\varphi_k)}{(k^2 + 1)^{3/2}} e^{-iE_1 t} + \\ &+ \sum_m b_{k,m}(t) (-i)^{|m|} \Phi_m(\varphi_k) e^{-iE_k t}. \end{aligned} \quad (4)$$

Далее, подставляя разложение (4) в уравнение Шредингера, получаем систему уравнений для нахождения неизвестных амплитуд $b_{k,m}(t)$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial b_{k,m}(t)}{\partial t} &= \\ &= \frac{-i}{2} (F_-(t) \delta_{m,+1} + F_+(t) \delta_{m,-1}) \frac{6k e^{i\omega_{k1} t}}{(k^2 + 1)^{5/2}} + \\ &+ \frac{(-i)^{|m-1|-|m|}}{2} F_-(t) \left(\frac{\partial}{\partial k} - ikt - \frac{m-1}{k} \right) b_{k,m-1}(t) + \\ &+ \frac{(-i)^{|m+1|-|m|}}{2} F_+(t) \left(\frac{\partial}{\partial k} - ikt + \frac{m+1}{k} \right) b_{k,m+1}(t), \end{aligned} \quad (5)$$

где $\omega_{k1} = (k^2 + 1)/2$ — частота перехода $E_1 \rightarrow E_k$ и введено обозначение

$$F_{\pm}(t) = F_x(t) \pm iF_y(t).$$

При выводе (5) было использовано явное выражение для оператора взаимодействия в импульсном представлении:

$$\hat{V} = \mathbf{F}(t) i \nabla_k, \quad \nabla_k = \partial / \partial \mathbf{k}.$$

Отличие системы (5) от соответствующей системы уравнений, используемой нами ранее (см. [17–19]), состоит в учете произвольной поляризации поля $\mathbf{F}(t)$.

Решение системы (5) ищем в виде итерационного ряда

$$b_{k,m}(t) = \sum_{s=0}^{\infty} b_{km,10}^{(s)}(t),$$

где $b_{km,10}^{(s)} \sim F^s$, а добавленный нижний индекс «10» указывает на начальное связанное состояние электрона. Отсюда волновая функция фотоэлектрона во втором порядке теории возмущений равна

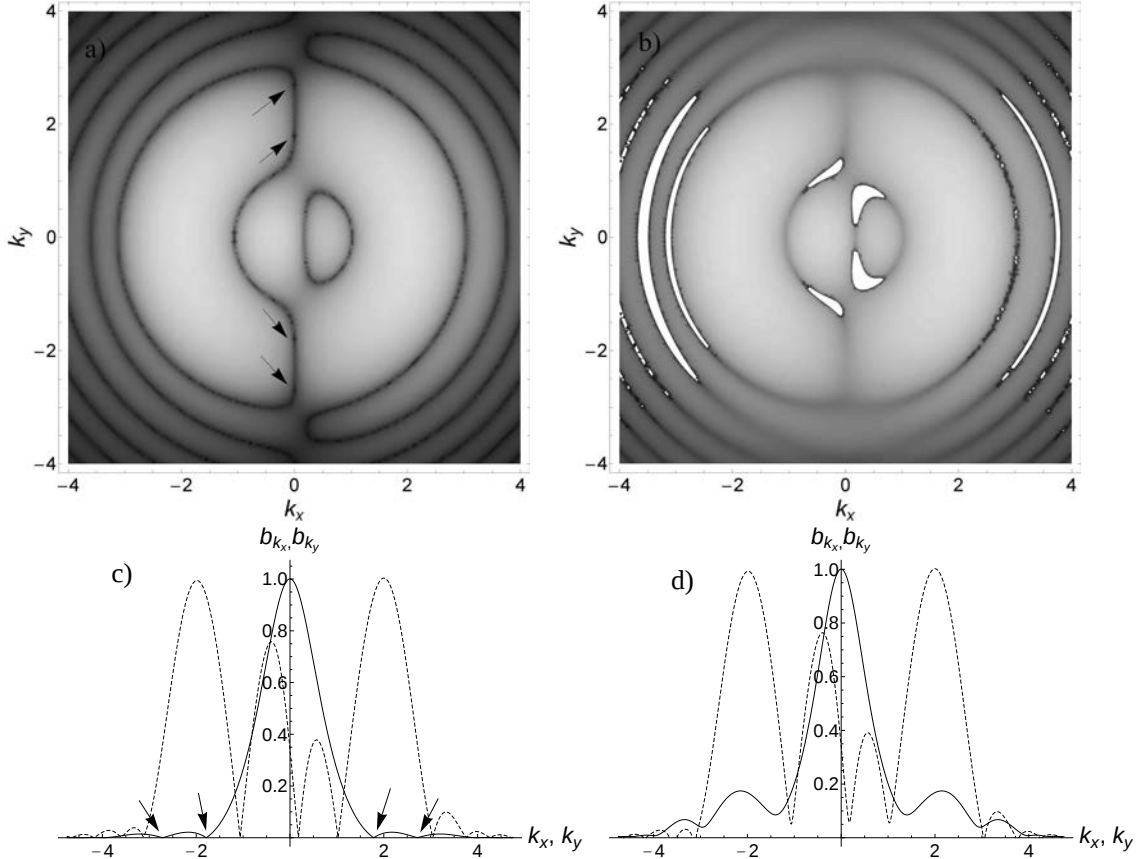


Рис. 2. а и b — Плотность распределения фотоэлектрона по импульсам $\ln(\rho)$. с и d — Зависимости абсолютных значений волновой функции b_{k_x} , b_{k_y} от компонент k_x , k_y соответственно. Параметры импульса: $F_0 = 0.4$, $\omega = \pi$, $\alpha = 0$, $T = 3$

$$\begin{aligned} \tilde{\Psi}(\mathbf{k}, t) = & -i\sqrt{\frac{2}{\pi}}b_{k1,10}^{(1)}(t)\cos(\varphi_k)e^{-iE_k t} + \\ & + \frac{1}{\sqrt{2\pi}}b_{k0,10}^{(2)}(t)e^{-iE_k t} - \sqrt{\frac{2}{\pi}}b_{k2,10}^{(2)}(t)\cos(2\varphi_k)e^{-iE_k t}, \end{aligned} \quad (6)$$

где тильда над Ψ указывает, что связанное состояние опущено, т.е. интерференцией между начальным и конечными состояниями электрона пренебрегается. Отметим, что в предыдущих наших работах [17, 18] использовалось обозначение

$$\tilde{\Psi}(\mathbf{k}, t) = b(\mathbf{k}, t)e^{-iE_k t}.$$

Также при записи (6) было учтено, что

$$b_{k1,10}^{(1)}(t) = b_{k-1,10}^{(1)}(t), \quad b_{k2,10}^{(2)}(t) = b_{k-2,10}^{(2)}(t).$$

Для наглядности выпишем явное выражение для плотности распределения фотоэлектрона по импульсам, которое понадобится нам при обсуждении интерференционных эффектов

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{k}, t) \equiv |\tilde{\Psi}(\mathbf{k}, t)|^2 = & \frac{1}{\pi} \{ 2\cos^2(\varphi_k)|b_{k1,10}^{(1)}(t)|^2 + \\ & + \frac{1}{2}|b_{k0,10}^{(2)}(t)|^2 + 2\cos^2(2\varphi_k)|b_{k2,10}^{(2)}(t)|^2 - \\ & - 2\text{Re} [ib_{k1,10}^{(1)}(t)b_{k0,10}^{(2)*}(t)]\cos(\varphi_k) + \\ & + 4\text{Re} [ib_{k1,10}^{(1)}(t)b_{k2,10}^{(2)*}(t)]\cos(\varphi_k)\cos(2\varphi_k) - \\ & - 2\text{Re} [b_{k0,10}^{(2)}(t)b_{k2,10}^{(2)*}(t)]\cos(2\varphi_k) \}, \end{aligned} \quad (7)$$

где $\text{Re}[z]$ означает действительную часть z .

Теперь выпишем и обсудим преимущества так называемого [19, 35] «симметричного» потока вероятности

$$\begin{aligned} \bar{\mathbf{j}}(\mathbf{k}, t) = & -\frac{1}{2i}[\tilde{\Psi}^*(\mathbf{k}, t)\nabla_{\mathbf{k}}\tilde{\Psi}(\mathbf{k}, t) - \\ & - \tilde{\Psi}(\mathbf{k}, t)\nabla_{\mathbf{k}}\tilde{\Psi}^*(\mathbf{k}, t)]. \end{aligned} \quad (8)$$

Запишем найденную волновую функцию (6) в виде

$$\tilde{\Psi}(\mathbf{k}, t) = \sqrt{\rho(\mathbf{k}, t)}e^{-i\chi(\mathbf{k}, t)},$$

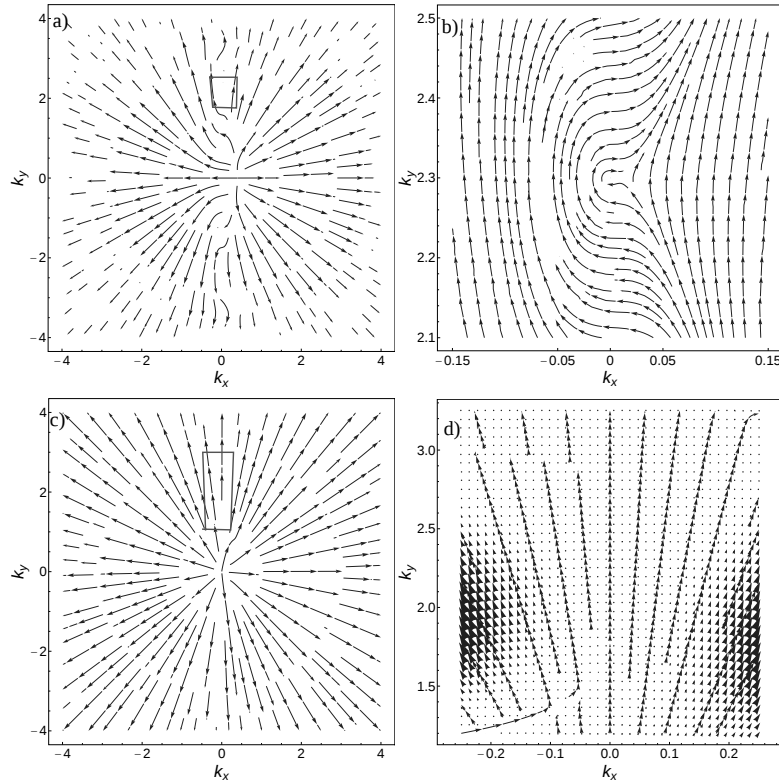


Рис. 3. Векторное поле для «симметричного» потока $\bar{\mathbf{j}}$. $T = 4$ (a, c), $T = 3$ (b, d). b, d — Увеличенные области векторного поля (красные прямоугольники), содержащие квантовые вихри

где $\chi(\mathbf{k}, t)$ — фаза. Тогда, подставляя $\tilde{\Psi}(\mathbf{k}, t)$ в (8), получаем

$$\bar{\mathbf{j}}(\mathbf{k}, t) = -\rho(\mathbf{k}, t) \nabla_{\mathbf{k}} \chi(\mathbf{k}, t).$$

Таким образом, поток $\bar{\mathbf{j}}(\mathbf{k}, t)$ чувствителен к фазе волновой функции $\tilde{\Psi}(\mathbf{k}, t)$, в то время как стандартный поток в импульсном пространстве дается выражением

$$\mathbf{j}(\mathbf{k}, t) = \mathbf{k} \rho(\mathbf{k}, t).$$

Также будем использовать нормированный «симметричный» поток

$$\bar{\mathbf{v}}(\mathbf{k}, t) = \bar{\mathbf{j}}(\mathbf{k}, t) / \rho(\mathbf{k}, t) = -\nabla_{\mathbf{k}} \chi(\mathbf{k}, t),$$

который будем называть полем скоростей.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Двумерный атом водорода облучается линейно поляризованным вдоль оси x лазерным импульсом, напряженность электрического поля которого имеет вид

$$\mathbf{F}(t) = \mathbf{e}_x F_0 \cos(\omega t - \alpha) [\theta(T - t) - \theta(-t)]. \quad (9)$$

где $\mathbf{e}_x$ — единичный вектор в направлении оси x , F_0 — постоянная амплитуда, ω — частота, α — начальная фаза, $\theta(t)$ — функция Хевисайда, T — длительность импульса.

Плотность распределения (7) и «симметричный» поток (8) (далее просто поток) будем рассматривать на временах $t > T$:

$$\rho = \rho(k_x, k_y, t > T), \quad \bar{\mathbf{j}} = (\bar{j}_x, \bar{j}_y),$$

где

$$\bar{j}_i = \bar{j}_i(k_x, k_y, t > T), \quad i = x, y.$$

3.1. Интерференционный вклад

Вначале проверим, какой из интерференционных членов в выражении (7) отвечает за образование квантовых вихрей. Выберем параметры импульса близкие к тем, для которых ранее уже идентифицировались вихри [16, 17]: $F_0 = 0.4$, $\omega = \pi$, $\alpha = 0$, $T = 4$.

На рис. 1 представлены графики плотности распределения фотоэлектрона по импульсам ρ (для более четкого отображения графики строятся для

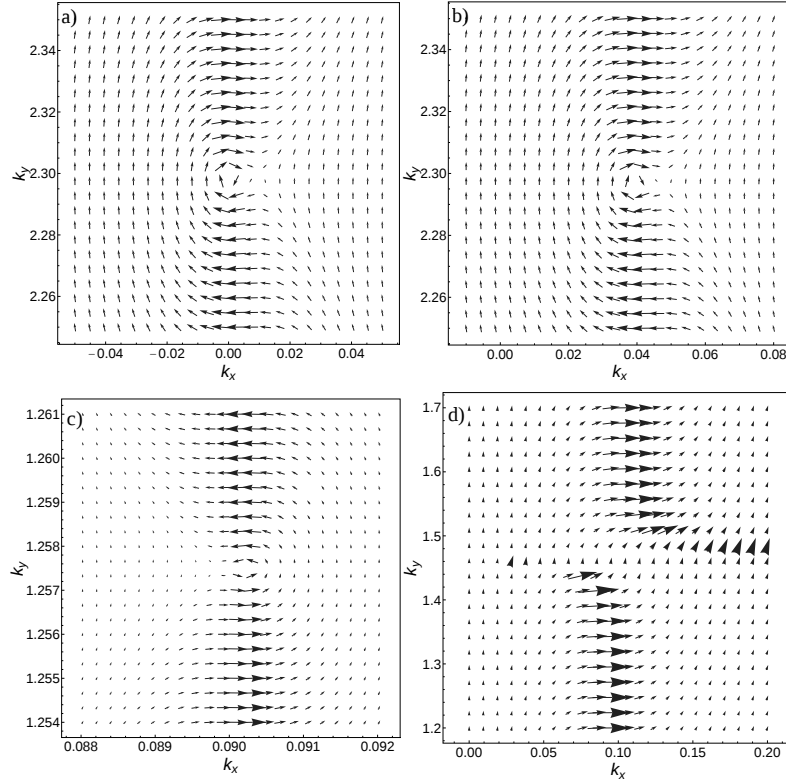


Рис. 4. Векторное поле для $\bar{\nu}$. $\alpha = 0$ (a), $\pi/10$ (b), $\pi/3$ (c), $\pi/2$ (d). Для всех графиков $F_0 = 0.4$, $\omega = \pi$, $T = 4$

$\ln(\rho)$), а также нормированные на свои максимумы следующие зависимости модуля волновой функции:

$$b_{k_x} \equiv |\tilde{\Psi}(k_x, 0, t > T)|/|\tilde{\Psi}_{max}|,$$

$$b_{k_y} \equiv |\tilde{\Psi}(0, k_y, t > T)|/|\tilde{\Psi}_{max}|.$$

Для выбранных параметров импульса образуются два симметричных вихря с центрами в точках $k_{x0} = 0$, $k_{y0} = \pm\sqrt{2\pi-1} \approx \pm 2.3$ (указаны стрелками, рис. 1a,c). Теперь, сравнивая плотность ρ (7) с той же плотностью, но в которой отброшен один из трех интерференционных членов, находим, что за образование вихрей отвечает последнее слагаемое в (7). Это слагаемое описывает интерференцию состояний фотоэлектрона соответствующих цилиндрическим волнам с квантовыми числами $m = 0, \pm 2$. Эти состояния есть результат двухфотонного перехода через промежуточные состояния непрерывного спектра:

$$|\Psi_{1,m=0}^{(0)}\rangle \rightarrow \sum_k |\Psi_{k,m=\pm 1}^{(0)}\rangle \rightarrow |\Psi_{k,m=0,\pm 2}^{(0)}\rangle,$$

На рис. 1 b, d построены графики без учета этого интерференционного члена. Видно, что вихри отсутствуют.

Аналогичный результат по влиянию интерференционных членов можно получить и для других значений длительности импульса, к примеру, когда T нечетно и наблюдаются две пары симметричных вихрей [16, 17].

На рис. 2 для $T = 3$ (остальные параметры такие же, как на рис. 1), построены ρ и b_{k_x} , b_{k_y} . Исключение последнего интерференционного слагаемого в (7) приводит к исчезновению вихрей (рис. 2 b, d), центры которых даются координатами $k_{x0} = 0$, $k_{y0} = \pm\sqrt{4\pi/3-1} \approx \pm 1.78$, $k_{x0} = 0$, $k_{y0} = \pm\sqrt{8\pi/3-1} \approx \pm 2.71$ (рис. 2 a, c).

3.2. «Симметричный» поток $\bar{\mathbf{j}}$

Как показано в [19], квантовые вихри в импульсном пространстве удобно идентифицировать с помощью «симметричного» потока (8). На рис. 3 для двух рассмотренных выше длительностей импульса $T = 3, 4$ построено векторное поле $\bar{\mathbf{j}} = (\bar{j}_x, \bar{j}_y)$.

На рис. 3a,c видно, что в обоих случаях поле $\bar{\mathbf{j}}$ расходится из центра и на больших масштабах это расхождение близко к радиальному. Однако в области, где наблюдаются квантовые вихри, линии тока

искривляются (выделено красными прямоугольниками). На рис. 3*b,d* эти области увеличены.

Для одиночного изолированного вихря, который имеет место при $T = 4$, отчетливо видно наличие вращательной компоненты поля вокруг центра вихря (см. также [19]). Для случая $T = 3$ такой красивой картины нет, но видна область слома линий тока. Именно вдоль этой узкой области (светлая дуга), как это было показано нами ранее (см. рис. 4 в [16]), и локализуются два вихря.

3.3. Чувствительность квантовых вихрей к начальной фазе поля

На рис. 4 представлено векторное поле скоростей $\bar{\mathbf{v}} = (\bar{j}_x/\rho, \bar{j}_y/\rho)$ для четырех случаев: $\alpha = 0$ (a), $\pi/10$ (b), $\pi/3$ (c), $\pi/2$ (d). Остальные параметры импульса такие же, как на рис. 1.

Видно, что при увеличении фазы вихрь смещается. Для α близких к $\pi/2$ характерное вихревое поведение поля $\bar{\mathbf{v}}$ наблюдается в существенно более узком интервале значений k_x , нежели чем в случае, когда $\alpha = 0$. Для синусоидальной зависимости, т. е. когда включение и выключение импульса перестают быть внезапными, идентифицировать вихрь уже не удастся.

На рис. 5 построена зависимость модуля волновой функции $b_{k_y, \min} \equiv |\tilde{\Psi}(k_{x, \min}; k_y, t > T)|$ от k_y при разных значениях проекции $k_{x, \min}$ соответствующих локальному минимуму $\tilde{\Psi}$. На графике видно смещение центра вихря при увеличении фазы α .

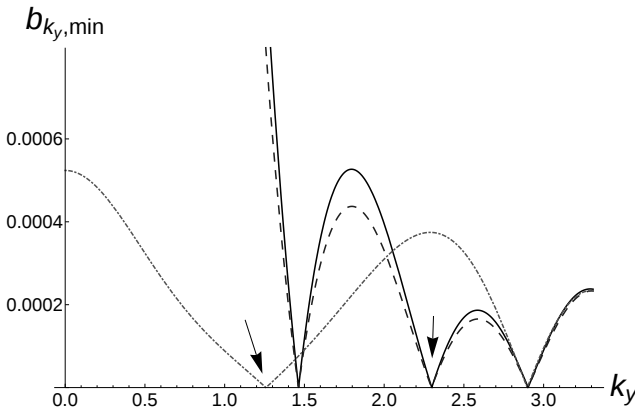


Рис. 5. Зависимость модуля волновой функции $b_{k_y, \min}$ от проекции k_y вблизи центра вихря: $\alpha = 0$, $k_{x, \min} = 0$ — сплошная линия, $\alpha = \pi/10$, $k_{x, \min} \approx 0.04$ — штрихи, $\alpha = \pi/3$, $k_{x, \min} \approx 0.09$ — штрихпунктир. Для всех графиков $F_0 = 0.4$, $\omega = \pi$, $T = 4$

Важно отметить, что строгий нуль найденной волновой функции $\tilde{\Psi}$ (6), указывающий на центр

вихря, имеет место только при $\alpha = 0$. Для других рассмотренных $\alpha \neq 0$ соответствующие значения $k_{x, \min}$ характеризуют локальные минимумы, при этом $b_{k_y, \min} \neq 0$.

4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОНА С ПОЛЕМ В «КАЛИБРОВКЕ СКОРОСТИ»

Как известно, точные решения уравнения Шредингера, полученные в двух разных калибровках — в «калибровке длины» и в «калибровке скорости», дают одинаковые предсказания для вероятностей переходов в атомных системах. Конечно, это имеет место только в том случае, когда нерелятивистская система взаимодействует с той частью мод электромагнитного поля, длина волны которых существенно превышает размер системы (см., например, [41]).

В случае же приближенных решений, найденных, к примеру, с использованием теории возмущений, результаты, полученные в разных калибровках, не обязаны совпадать [38]. Поэтому представляет интерес рассмотреть решаемую здесь задачу в «калибровке скорости».

Выпишем соответствующий оператор возмущения

$$\hat{V} = \frac{1}{c} \mathbf{A}(t) \hat{\mathbf{p}} + \frac{1}{2c^2} \mathbf{A}^2(t), \quad (10)$$

где векторный потенциал

$$\mathbf{A}(t) = -ce_x \int_0^t F_x(t') dt',$$

$$F_x(t) = \mathbf{e}_x \cdot \mathbf{F}(t),$$

(см. (9)). Взяв искомую волновую функцию в виде (2) и проделывая те же манипуляции, что и в случае с «калибровкой длины», получаем следующие уравнения для неизвестных амплитуд:

$$\begin{aligned} \frac{\partial b_{k, m}(t)}{\partial t} = & \frac{A_x(t)}{2c} (\delta_{m, +1} + \delta_{m, -1}) \frac{2ke^{i\omega_{k1}t}}{(k^2 + 1)^{3/2}} - \\ & - (i)^{|m|+1-|m-1|} \frac{A_x(t)}{2c} k \cdot b_{k, m-1}(t) - \\ & - (i)^{|m|+1-|m+1|} \frac{A_x(t)}{2c} k \cdot b_{k, m+1}(t) - \\ & - i \frac{A_x^2(t)}{2c^2} b_{k, m}(t) - \\ & - i \frac{A_x^2(t)}{c^2} \delta_{m, 0} \frac{e^{i\omega_{k1}t}}{(k^2 + 1)^{3/2}}. \quad (11) \end{aligned}$$

Видно, что система (11) имеет более простой вид по сравнению с системой (5), полученной в «калибровке длины»: отсутствуют производные по k , т. е. эти

уравнения относительно просты для численных вычислений.

Как показали предварительные расчеты, применение теории возмущений к системе (11), вплоть до второго порядка включительно, позволяет обнаружить квантовые вихри, исследованные в данной работе. Результаты, получающиеся в двух разных калибровках, близки друг другу. Имеющиеся небольшие расхождения не затрагивают основные выводы работы и могут быть исследованы отдельно.

Отметим, что при получении (11) использовались те же базисные функции невозмущенной задачи, что и при выводе системы (5). Такой выбор оправдан сделанным в работе приближением внезапного включения и выключения возмущения [41].

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной статье теоретически исследовалось влияние начальной фазы ионизирующего предельно короткого лазерного импульса на образование квантовых вихрей. Показано, что варьирование фазы может приводить как к локализованному вихрю с хорошо определяемым центром, так и к «размазанной» вихревой структуре. При этом важным аспектом здесь является реализация предельного случая внезапного возмущения, представляющего собой разновидность «встряски» типа «включения» [34].

Выделен интерференционный вклад в плотности распределения фотоэлектрона, отвечающий за образование вихрей. Этот вклад обусловлен интерференцией состояний фотоэлектрона, образованных при двухфотонном переходе через промежуточные состояния непрерывного спектра.

Подтверждена возможность идентификации квантовых вихрей в импульсном пространстве с помощью «симметричного» потока (8). В отличие от работы [19], в которой рассмотрен случай четного T , в данной работе также исследован случай нечетного T , когда появляются две пары квантовых вихрей.

Проведено обсуждение выбора калибровки при описании взаимодействия электрона с полем.

Уравнения для амплитуд вероятностей в «калибровке скорости» (11) имеют более простой вид, чем в случае «калибровки длины» (5) и относительно просты для численных расчетов. Обнаруженные небольшие различия между результатами предварительных вычислений, полученными в разных калибровках, не сказываются на основных выводах статьи.

Благодарности. Автор выражает свою признательность С. В. Божокину за ценные замечания и обсуждения полученных автором результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Misawa, Adv. Phys. X **1**, 544 (2016), DOI: 10.1080/23746149.2016.1221327.
2. Hongxia Qi, Zhenzhong Lian, Dehou Fei, Zhou Chen, and Zhan Hu, Adv. Phys. X **6**(1), 1 (2021), DOI: 10.1080/23746149.2021.1949390.
3. T. Brixner, G. Krampert, T. Pfeifer, R. Selle, G. Gerber, M. Wollenhaupt, O. Graefe, C. Horn, D. Liese, and T. Baumert, Phys. Rev. Lett. **92**, 208301 (2004), DOI: 10.1103/PhysRevLett.92.208301.
4. A. A. Andreev and K. Y. Platonov, Bull. Lebedev Phys. Inst. **50**, S1029 (2023), DOI: 10.3103/S1068335623210030.
5. Н. Н. Розанов, Опт. и спектр. **124**, 75 (2018), DOI: 10.21883/OS.2018.01.45361.174-17.
6. Р. М. Архипов, П. А. Белов, М. В. Архипов, А. В. Пахомов, Н. Н. Розанов, КЭ **52**, 610 (2022), EDN: SJZCBY.
7. Р. М. Архипов, М. В. Архипов, И. Бабушкин, А. В. Пахомов, Н. Н. Розанов, Письма в ЖЭТФ **114**, 298 (2021), DOI: 10.31857/S123456782117002X.
8. Р. М. Архипов, М. В. Архипов, А. В. Пахомов, Н. Н. Розанов, Опт. и спектр. **128**, 106 (2020), DOI: 10.21883/OS.2020.01.48845.257-19.
9. М. К. Есеев, В. И. Матвеев, Д. Н. Макаров, Письма в ЖЭТФ **114**, 444 (2021), DOI: 10.31857/S1234567821190034.
10. Д. Н. Макаров, В. И. Матвеев, Письма в ЖЭТФ **103**, 851 (2016), DOI: 10.7868/S0370274X16120043.
11. S. Y. Ovchinnikov, J. Sternberg, J. Macek, T.-G. Lee, and D. R. Schultz, Phys. Rev. Lett. **105**, 203005 (2010), DOI: 10.1103/PhysRevLett.105.203005.
12. J. M. Ngoko Djiokap, S. X. Hu, L. B. Madsen, N. L. Manakov, A. V. Meremianin, and A. F. Starace, Phys. Rev. Lett. **115**, 113004 (2015), DOI: 10.1103/PhysRevLett.115.113004.
13. J. M. Ngoko Djiokap, A. V. Meremianin, N. L. Manakov, S. X. Hu, L. B. Madsen, and A. F. Starace, Phys. Rev. A **94**, 013408 (2016), DOI: 10.1103/PhysRevA.94.013408.

14. D. Pengel, S. Kerbstadt, D. Johannmeyer, L. Englert, T. Bayer, and M. Wollenhaupt, *Phys. Rev. Lett.* **118**, 053003 (2017), DOI:10.1103/PhysRevLett.118.053003.
15. J. M. Ngoko Djiokap, S. X. Hu, L. B. Madsen, N. L. Manakov, A. V. Meremianin, and A. F. Starace, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 113004 (2015), DOI: 10.1103/PhysRevLett.115.113004.
16. С. Ю. Овчинников, Н. В. Ларионов, А. А. Смирновский, А. А. Шмидт, Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Физико-математические науки **10**, 111 (2017), DOI: 10.18721/JPM.10409.
17. Н. В. Ларионов, С. Ю. Овчинников, А. А. Смирновский, А. А. Шмидт, ЖТФ **88**, 1621 (2018), DOI: 10.21883/JTF.2018.11.46621.177-18.
18. Н. В. Ларионов, Д. Н. Макаров, А. А. Смирновский, С. Ю. Овчинников, ЖЭТФ **156**, 1035 (2019), DOI: 10.1134/S0044451019120010.
19. Н. В. Ларионов, В. М. Молчановский, arXiv:2310.05937 [quant-ph], DOI: 10.48550/arXiv.2310.05937.
20. J. H. Chen, X. R. Xiao, S. F. Zhao, and L. Y. Peng, *Phys. Rev. A* **101**, 033409 (2020), DOI: 10.1103/PhysRevA.101.033409.
21. F. Cajiao Velez, J. Z. Kaminski, and K. Krajewska, *Phys. Rev. A* **101**, 053430 (2020), DOI: 10.1103/PhysRevA.101.053430.
22. F. Cajiao Velez, L. Geng, J. Z. Kaminski, L. Y. Peng, and K. Krajewska, *Phys. Rev. A* **102**, 043102 (2020), DOI: 10.1103/PhysRevA.102.043102.
23. L. Geng, F. Cajiao Velez, J. Z. Kaminski, L. Y. Peng, and K. Krajewska, *Phys. Rev. A* **102**, 043117 (2020), DOI: 10.1103/PhysRevA.102.043117.
24. L. Geng, F. Cajiao Velez, J. Z. Kaminski, L. Y. Peng, and K. Krajewska, *Phys. Rev. A* **104**, 033111 (2021), DOI: 10.1103/PhysRevA.104.033111.
25. A. S. Maxwell, G. S. J. Armstrong, M. F. Ciappina, E. Pisanty, Y. Kang, A. C. Brown, M. Lewenstein, and C. F. de Morisson Faria, *Faraday Discuss.* **228**, 394 (2021), DOI: 10.1039/D0FD00105H.
26. Y. Kang, E. Pisanty, M. Ciappina, M. Lewenstein, C. Figueira de Morisson Faria, and A.S. Maxwell, *Eur. Phys. J. D* **75**, 199 (2021), DOI: 10.1140/epjd/s10053-021-00214-4.
27. A. S. Maxwell, L. B. Madsen, and M. Lewenstein, *Nature Commun.* **13**, 4706 (2022), DOI: 10.1038/s41467-022-32128-z.
28. X. B. Planas, A. Ordonez, M. Lewenstein, and A. S. Maxwell, *Phys. Rev. Lett.* **129**, 233201 (2022), DOI: 10.1103/PhysRevLett.129.233201.
29. K. V. Bazarov and O. I. Tolstikhin, *Phys. Rev. A* **107**, 053114 (2023), DOI: 10.1103/PhysRevA.107.053114.
30. Rong-Rong Wang, Mao-Yun Ma, Liang-Cai Wen, Zhong Guan, Zeng-Qiang Yang, Zhi-Hong Jiao, Guo-Li Wang, and Song-Feng Zhao, *J. Opt. Soc. Am. B* **40**, 1749 (2023), DOI: 10.1364/JOSAB.483574.
31. G. M. Filippov, A. S. Sabirov, V. A. Aleksandrov, and A. V. Stepanov, *J. Surf. Investig.* **14**, 1228 (2020), DOI: 10.1134/S1027451020050262.
32. S. Y. Ovchinnikov, J. H. Macek, and D. R. Schultz, *Phys. Rev. A* **90**, 062713 (2014), DOI: 10.1103/PhysRevA.90.062713.
33. P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc. A* **133**, 60 (1931).
34. А. М. Дыхне, Г. Л. Юдин, УФН **125**, 377 (1978), DOI: 10.3367/UFNr.0125.197807a.0377.
35. R. F. Nalewajski, *J. Math. Chem.* **53**, 1966 (2015), DOI: 10.1007/s10910-015-0526-2.
36. B. Zaslow and M. E. Zandler, *Amer. J. Phys.* **35**, 1118 (1967), DOI: 10.1119/1.1973790.
37. X. L. Yang, S. H. Guo, F. T. Chan, K. W. Wong, and W. Y. Ching, *Phys. Rev. A* **43**, 1186 (1991), DOI: 10.1103/PhysRevA.43.1186.
38. М. В. Федоров, ЖЭТФ **149**, 522 (2016), EDN: VZSCXF.
39. А. М. Желтиков, УФН **187**, 1169 (2017), DOI: 10.3367/UFNe.2017.08.038198.
40. В.А. Диткин, А.П. Прудников, *Интегральные преобразования и операционное исчисление*, Физматгиз, Москва (1961).
41. В.В. Батыгин, И.Н. Топтыгин, *Современная электродинамика, часть 1. Микроскопическая теория: Учебное пособие*, НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», Москва–Ижевск (2005).
42. C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, and G. Grynberg, *Atom-Photon Interactions: Basic Processes and Applications*, John Wiley and Sons, Inc., New York (1992).

ДИФРАКЦИОННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ НА ОТКРЫТОМ КОНЦЕ КРУГЛОГО ВОЛНОВОДА С ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ЗАПОЛНЕНИЕМ

*С. Н. Галямин**

*Санкт-Петербургский государственный университет
199034, Санкт-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 12 октября 2023 г.,
после переработки 7 ноября 2023 г.
Принята к публикации 8 ноября 2023 г.

Представлено аналитическое решение канонической задачи дифракционного излучения равномерно движущегося точечного заряда на открытом конце круглого волновода со сплошным диэлектрическим заполнением. Рассмотрен случай движения вдоль оси. При решении использован модифицированный метод сшивания, приводящий к уравнению Винера–Хопфа–Фока, а после его формального решения — к бесконечной линейной системе уравнений на коэффициенты возбуждения волноводных мод. Данная система решается численно методом редукции с любой заданной точностью. Численные результаты получены для случая вылета заряда из волновода.

DOI: 10.31857/S0044451024030039

1. ВВЕДЕНИЕ

Под дифракционным обычно понимают излучение, которое генерируется равномерно движущимся точечным зарядом (или иным источником) на различных неоднородностях и при этом не может быть сведено к переходному излучению или излучению Вавилова – Черенкова [1]. От классических задач дифракции (наиболее характерными из которых являются, например, дифракция плоской волны на полуплоскости, круглом отверстии в проводящем экране или клине, а также излучение волноводной моды из открытого конца волновода) данная задача отличается не математической сутью, а лишь специфическим видом источника, который взаимодействует с неоднородностью своим кулоновским полем (последнее может быть разложено по убывающим от траектории заряда плоским волнам). Однако исторически ситуация сложилась таким образом, что несмотря на общность задач и методов решения, теория дифракционного излучения (ДИ) развивалась достаточно изолированно от теории дифракции, особенно в последние десятилетия, поэтому ряд важных дифракционных задач с движущимся источником не был рассмотрен до сих пор.

Основы теории ДИ изложены, например, в фундаментальных обзорах [1, 2], где рассматривались идеально проводящие неоднородности в вакууме. В работе [1] изложена теория ДИ для ряда двумерных задач, имеющих строгое решение, работа [2] посвящена развитию скалярной теории ДИ. Также следует упомянуть ряд работ, где рассматривались волноводные задачи [3–5] и развивались иные методы расчета ДИ от сложных неоднородностей [6–9].

Однако в последние годы существенно возросла важность теории ДИ при наличии диэлектрических неоднородностей. В определенном смысле все началось с излучения Вавилова – Черенкова в волноводах со слоистым заполнением, которое на протяжении последних десятилетий успешно используется в методе «кильватерного ускорения» заряженных частиц [10–16]. Типично применяемой структурой является так

* E-mail: s.galyamin@spbu.ru

называемый «капилляр», т. е. диэлектрическая трубка с осесимметричным вакуумным каналом (для пропускания заряженных частиц) и металлическим напылением снаружи. Те же капилляры, которые используются в рамках кильватерного ускорения, а также аналогичные, но более многослойные структуры, было предложено использовать и для генерации узкополосного излучения (в том числе и в терагерцовом диапазоне) [9, 17–20]. При этом возникает важный вопрос эффективного вывода сгенерированного излучения из волновода в открытое пространство, который, будучи сформулирован математически, приводит к семейству задач теории ДИ на открытом конце волновода с диэлектрическим заполнением.

Как известно из теории дифракции на аналогичных структурах, наличие диэлектрика существенно усложняет задачу: например, возникают бесконечные линейные [21–24] или нелинейные [25, 26] системы, а решение не строится в замкнутом виде. Возможно по этой причине до настоящего времени в литературе отсутствует строгое решение ряда классических задач ДИ с диэлектрической неоднородностью вышеописанного типа (за исключением ряда работ автора данной статьи [26, 27], где, однако, рассматривалась «закрытая» геометрия), в то время как аналогичные вакуумные структуры были с различных сторон проанализированы [3–5].

Настоящая работа посвящена изложению строгого аналитического подхода для анализа ДИ на открытом конце круглого волновода со слоистым диэлектрическим заполнением, что устраняет отмеченный пробел в теории ДИ (для наглядности изложения рассмотрен простейший случай сплошного заполнения). Идея данного метода (на примере дифракции волноводной моды) представлена в статьях [21, 22] для плоскопараллельной геометрии, а для цилиндрической геометрии этот метод развивался в наших недавних работах [28, 29], хотя некоторые его элементы содержатся также и в статье [30].

Наконец, следует отметить, что с точки зрения терминологии в данном случае вероятно правильнее было бы говорить не только о ДИ, но о совокупности ДИ и переходного излучения. Однако рассматриваемая задача и по постановке, и по методам решения наиболее близка к теории дифракции, поэтому мы не упоминаем переходное излучение ни в названии, ни во Введении, но затронем этот вопрос при обсуждении аналитических результатов.

2. ФОРМУЛИРОВКА ЗАДАЧИ И РЕШЕНИЕ

Задачу будем решать для амплитуд фурье-гармоник искоемых полей (фактически — в гармоническом режиме), т. е. предполагаем, что компоненты поля разложены в интеграл Фурье вида

$$H_\varphi = \int_{-\infty}^{+\infty} H_{\varphi\omega} e^{-i\omega t} d\omega = 2\text{Re} \int_0^{+\infty} H_{\varphi\omega} e^{-i\omega t} d\omega, \quad (1)$$

и необходимо найти $H_{\varphi\omega}$ и аналогичные амплитуды остальных компонент (используется цилиндрическая система координат ρ, φ, z). Благодаря второму равенству в (1) достаточно считать, что $\omega > 0$. Рассматривается полубесконечный круглый волновод радиуса a в вакууме, заполненный диэлектриком с $\varepsilon > 1$ (рис. 1). По оси волновода равномерно со скоростью $v = c\beta$ (c — скорость света в вакууме) движется точечный заряд q . Для определенности будем считать, что черенковское условие выполнено, т. е. $\varepsilon\beta^2 > 1$, однако на структуре общего решения это предположение никак не сказывается.

Задача осесимметричная, поэтому вне источника остальные ненулевые компоненты поля выражаются следующим образом:

$$E_{\rho\omega} = \frac{1}{ik_0\varepsilon} \frac{\partial H_{\varphi\omega}}{\partial z}, \quad E_{z\omega} = \frac{i}{k_0\varepsilon\rho} \left(H_{\varphi\omega} + \rho \frac{\partial H_{\varphi\omega}}{\partial \rho} \right), \quad (2)$$

где $k_0 = \omega/c + i\delta$ ($\delta \rightarrow +0$, т. е. предполагается наличие малой положительной мнимой части у k_0 , которое можно трактовать как введение малого затухания в вакуум).

Падающее поле внутри волновода ($\rho < a, z < 0$) имеет вид

$$H_{\varphi\omega}^{(i)} = \frac{iqs}{2c} e^{i\frac{\omega}{v}z} \left[H_1^{(1)}(\rho s) - \frac{H_0^{(1)}(as)}{J_0(as)} J_1(\rho s) \right], \quad (3)$$

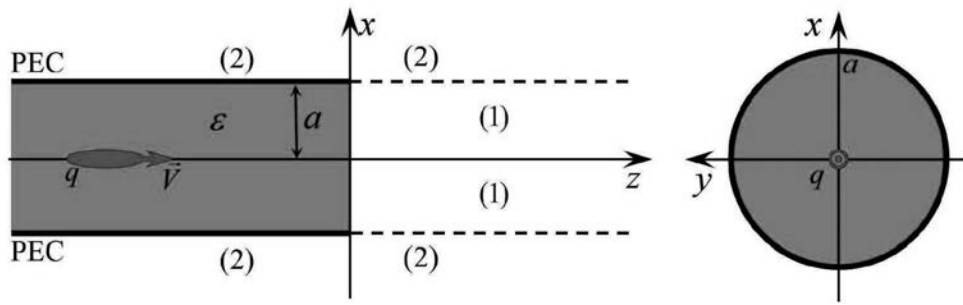


Рис. 1. Геометрия задачи и основные обозначения

где

$$s = \sqrt{k_0^2/\beta^2(\varepsilon\beta^2 - 1)}, \quad \text{Im } s > 0.$$

Падающее поле в вакууме зададим всюду вне волновода, оно имеет вид

$$H_{\varphi\omega}^{(i0)} = \frac{iqs_0}{2c} e^{i\frac{\omega}{v}z} H_1^{(1)}(\rho s_0), \quad (4)$$

где

$$s_0 = i\sigma_0, \quad \sigma_0 = k_0\sqrt{\beta^{-2} - 1}, \quad \text{Re } \sigma_0 > 0.$$

Отраженное обратно в волновод поле имеет вид

$$H_{\varphi\omega}^{(r)} = \frac{iq}{2c} \sum_{m=1}^{\infty} M_m J_1\left(\frac{\rho j_{0m}}{a}\right) e^{-ik_{zm}z}, \quad (5)$$

где j_{0m} — нули функции Бесселя $J_0(\xi)$,

$$k_{zm} = \sqrt{k_0^2\varepsilon - \frac{j_{0m}^2}{a^2}}, \quad \text{Im } k_{zm} > 0. \quad (6)$$

Коэффициенты $\{M_m\}$ требуется найти. Однако из условия Мейкснера на ребре $\rho = a - 0$, $z = -0$ можно установить поведение этих коэффициентов при больших номерах [25, 26, 28, 29]:

$$M_m \sim m^{-(1+\tau)} \quad \text{при } m \rightarrow \infty, \quad \tau = \frac{1}{\pi} \arcsin \frac{\varepsilon - 1}{2(\varepsilon + 1)}, \quad (7)$$

причем $0 < \tau < 1/6$.

Дальнейший ход решения аналогичен работе [28]. Дифракционное поле в вакууме (области «1» и «2», см. рис. 1) описывается уравнением Гельмгольца:

$$[\partial^2/\partial z^2 + \partial^2/\partial \rho^2 + \rho^{-1}\partial/\partial \rho + (k_0^2 - \rho^{-2})] H_{\varphi\omega}^{(1,2)} = 0. \quad (8)$$

Вводим в рассмотрение функции $\Psi_{\pm}(\rho, \alpha)$, являющиеся по сути односторонними фурье-преобразованиями поля $H_{\varphi\omega}$ (здесь и далее нижний индекс $\pm$ означает, что функция голоморфна и не имеет нулей, соответственно, в верхней полуплоскости, $\text{Im } \alpha > -\delta$, или в нижней полуплоскости, $\text{Im } \alpha < \delta$):

$$\Psi_+^{(1,2)}(\rho, \alpha) = (2\pi)^{-1} \int_0^{\infty} dz H_{\varphi\omega}^{(1,2)}(\rho, z) e^{i\alpha z}, \quad (9)$$

$$\Psi_-^{(2)}(\rho, \alpha) = (2\pi)^{-1} \int_{-\infty}^0 dz H_{\varphi\omega}^{(2)}(\rho, z) e^{i\alpha z}, \quad (10)$$

и аналогичные фурье-преобразования поля $E_{z\omega}^{(1,2)}$, например:

$$\Phi_+^{(1,2)}(\rho, \alpha) = (2\pi)^{-1} \int_0^\infty dz \frac{k_0}{i} E_{z\omega}^{(1,2)}(\rho, z) e^{i\alpha z}. \quad (11)$$

Дальнейшие преобразования подробно изложены в статье [28], поэтому здесь приведем их схематично. В области «1» ($\rho < a, z > 0$) применяем одностороннее преобразование (9) к (8) и получаем неоднородное дифференциальное уравнение на функцию $\Psi_+^{(1)}(\rho, \alpha)$, в левой части которого стоит оператор Бесселя, а правая часть определяется значениями $\partial H_{\varphi\omega}/\partial z|_{z=0}$ и $H_{\varphi\omega}|_{z=0}$ и находится из граничных условий непрерывности тангенциальных компонент поля в сечении $z = 0$. В области «2» ($\rho > a, -\infty < z < +\infty$) к (8) применяем обычное преобразование Фурье, представляя его в виде суммы (9) и (10), и получаем однородное уравнение Бесселя на функцию $\Psi_-^{(2)}(\rho, \alpha) + \Psi_+^{(2)}(\rho, \alpha)$. Общие решения этих уравнений имеют следующий вид:

$$\Psi_+^{(1)}(\rho, \alpha) = C_1 J_1(\rho\kappa) + D_1 H_1^{(1)}(\rho\kappa) + \tilde{\Psi}_p^{(1)}(\rho, \alpha), \quad (12)$$

$$\Psi_-^{(2)}(\rho, \alpha) + \Psi_+^{(2)}(\rho, \alpha) = C_2 H_1^{(1)}(\rho\kappa), \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\Psi}_p^{(1)}(\rho, \alpha) = & \frac{i}{2\pi} \frac{iq}{2c} \left[\frac{\omega/(v\varepsilon) - \alpha}{\kappa^2 - s^2} s \left(H_1^{(1)}(\rho s) - \frac{H_0^{(1)}(as)}{J_0(as)} J_1(\rho s) \right) - \right. \\ & - \frac{s_0}{\omega/v + \alpha} H_1^{(1)}(\rho s_0) - \\ & \left. - \sum_{m=1}^{\infty} M_m \frac{k_{zm}/\varepsilon + \alpha}{\alpha_m^2 - \alpha^2} J_1 \left(\frac{\rho j_{0m}}{a} \right) \right], \end{aligned} \quad (14)$$

где $C_{1,2}, D_1$ — некоторые константы, которые будут определены ниже,

$$\alpha_m = \sqrt{k_0^2 - \frac{j_{0m}^2}{a^2}}, \quad \text{Im } \alpha_m > 0, \quad (15)$$

— продольные волновые числа вакуумного волновода радиуса a .

Отметим, что принципиальным моментом для построения корректного решения является наличие в общем решении (12) слагаемого $D_1 H_1^{(1)}(\rho\kappa)$. Напомним, что $\Psi_+^{(1)}(\rho, \alpha)$ является преобразованием дифракционного поля в вакуумной области, т. е. соответствует решению *однородных* уравнений Максвелла. Частное же решение (14) содержит сингулярные на оси функции (засчет различия в падающем поле слева и справа от границы $z = 0$), особенность которых при $\rho = 0$ следует скомпенсировать подбором константы D_1 . Данное обстоятельство является нетипичным, так как обычно в качестве решения однородного уравнения Бесселя в области, содержащей нулевую точку, берутся только регулярные решения, т. е. функции Бесселя.

Итак, особенность при $\rho \rightarrow 0$ в (12) будет скомпенсирована при выборе

$$D_1 = \frac{-i}{2\pi} \frac{iq}{2c} \kappa \left(\frac{\omega/(v\varepsilon) - \alpha}{\kappa^2 - s^2} - \frac{1}{\omega/v + \alpha} \right), \quad (16)$$

поэтому можно переписать

$$\Psi_+^{(1)}(\rho, \alpha) = C_1 J_1(\rho\kappa) + \Psi_p^{(1)}(\rho, \alpha), \quad (17)$$

где

$$\begin{aligned} \Psi_p^{(1)}(\rho, \alpha) = & \frac{i}{2\pi} \frac{iq}{2c} \left[\frac{\omega/(v\varepsilon) - \alpha}{\kappa^2 - s^2} \left(s H_1^{(1)}(\rho s) - \kappa H_1^{(1)}(\rho\kappa) - s \frac{H_0^{(1)}(as)}{J_0(as)} J_1(\rho s) \right) - \right. \\ & - \frac{1}{\omega/v + \alpha} \left(s_0 H_1^{(1)}(\rho s_0) - \kappa H_1^{(1)}(\rho\kappa) \right) - \\ & \left. - \sum_{m=1}^{\infty} M_m \frac{k_{zm}/\varepsilon + \alpha}{\alpha_m^2 - \alpha^2} J_1 \left(\frac{\rho j_{0m}}{a} \right) \right]. \end{aligned} \quad (18)$$

Аналогично

$$\Phi_+^{(1)}(\rho, \alpha) = C_1 \frac{i\kappa}{k_0} J_0(\rho\kappa) + \Phi_p^{(1)}(\rho, \alpha), \quad (19)$$

$$\Phi_-^{(2)}(\rho, \alpha) + \Phi_+^{(2)}(\rho, \alpha) = C_2 \frac{i\kappa}{k_0} H_0^{(1)}(\rho\kappa), \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \Phi_p^{(1)}(\rho, \alpha) = & \frac{i}{2\pi} \frac{i}{k_0} \frac{iq}{2c} \left[\frac{\omega/(v\varepsilon) - \alpha}{\kappa^2 - s^2} \left(s^2 H_0^{(1)}(\rho s) - \kappa^2 H_0^{(1)}(\rho\kappa) - s^2 \frac{H_0^{(1)}(as)}{J_0(as)} J_0(\rho s) \right) - \right. \\ & - \frac{1}{\omega/v + \alpha} \left(s_0^2 H_0^{(1)}(\rho s_0) - \kappa^2 H_0^{(1)}(\rho\kappa) \right) - \\ & \left. - \sum_{m=1}^{\infty} M_m \frac{j_{0m}}{a} \frac{k_{zm}/\varepsilon + \alpha}{\alpha_m^2 - \alpha^2} J_0 \left(\frac{\rho j_{0m}}{a} \right) \right]. \end{aligned} \quad (21)$$

Из условия $E_{z\omega}^{(2)} = 0$ при $\rho = a$, $z < 0$ получаем

$$C_2 = \frac{\Phi_+^{(2)}(a, \alpha) + \frac{i}{2\pi} \frac{iq}{2c} \frac{i}{k_0} \frac{s_0^2 H_0^{(1)}(as_0)}{\alpha + \omega v^{-1} - i0}}{i\kappa k_0^{-1} H_0^{(1)}(a\kappa)}. \quad (22)$$

Сшивая $E_{z\omega}$ при $\rho = a$, $z > 0$, получаем

$$C_1 = \frac{\Phi_+^{(2)}(a, \alpha) - \Phi_p^{(1)}(a, \alpha)}{i\kappa k_0^{-1} J_0(a\kappa)}. \quad (23)$$

Далее, сшивая $H_{\varphi\omega}$ при $\rho = a$, $z > 0$ и используя (23) и (21), получаем связь

$$\begin{aligned} \Psi_+^{(2)}(a, \alpha) = & \frac{k_0}{i} \frac{\Phi_+^{(2)}(a, \alpha) J_1(a\kappa)}{\kappa J_0(a\kappa)} + \frac{i}{2\pi} \frac{iq}{2c} \frac{1}{J_0(a\kappa)} \left[\frac{2i}{a\pi} \frac{\omega/(v\varepsilon) - \alpha}{\kappa^2 - s^2} \frac{J_0(as) - J_0(a\kappa)}{J_0(as)} + \right. \\ & + \frac{s_0}{\omega v^{-1} + \alpha} \left(\frac{s_0}{\kappa} H_0^{(1)}(as_0) J_1(a\kappa) - J_0(a\kappa) H_1^{(1)}(as_0) - \frac{2i}{\pi a s_0} \right) \Big] - \\ & - \frac{i}{2\pi} \frac{iq}{2c} \sum_{m=1}^{\infty} M_m J_1(j_{0m}) \frac{k_{zm}/\varepsilon + \alpha}{\alpha_m^2 - \alpha^2}. \end{aligned} \quad (24)$$

Нетрудно видеть, что правая часть (24) не имеет точек ветвления, а также не имеет полюсов в точках обращения в нуль знаменателей $\omega v^{-1} + \alpha$ и $\kappa^2 - s^2$. Однако формально она имеет «паразитные» полюса при $\alpha = \alpha_p$, $p = 1, 2, \dots$, которые должны быть скомпенсированы наложением так называемых «регуляризующих соотношений» на функцию $\Phi_+^{(2)}(a, \alpha)$ (см. [28]):

$$\begin{aligned} & \frac{k_0}{i} \Phi_+^{(2)}(a, \alpha_p) + \\ & + \frac{i}{2\pi} \frac{iq}{2c} \frac{1}{J_1(j_{0p})} \left[\frac{j_{0p}}{a} \left(\frac{2i}{a\pi} \frac{\omega/(v\varepsilon) - \alpha_p}{(j_{0p}/a)^2 - s^2} + \frac{1}{\omega/v + \alpha_p} \left(\frac{s_0^2 a}{j_{0p}} J_1(j_{0p}) H_0^{(1)}(as_0) - \frac{2i}{a\pi} \right) \right) + \right. \\ & \left. + \frac{M_p a}{2} \left(\frac{k_{zp}}{\varepsilon} + \alpha_p \right) J_1^2(j_{0p}) \right] = 0, \quad p = 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (25)$$

Теперь, подставляя (22) в (13) и используя связь (24), получаем уравнение Винера – Хопфа – Фока:

$$\begin{aligned} & \Psi_-^{(2)}(a, \alpha) + \frac{2k_0 \Phi_+^{(2)}(a, \alpha)}{\kappa G(\alpha)} + \frac{i}{2\pi} \frac{iq}{2c} \frac{1}{J_0(a\kappa)} \times \\ & \times \left[\frac{2i}{a\pi} \frac{\omega/(v\varepsilon) - \alpha}{\kappa^2 - s^2} \frac{J_0(as) - J_0(a\kappa)}{J_0(as)} + \frac{s_0}{\omega/v + \alpha} \left(\frac{s_0}{\kappa} H_0^{(1)}(as_0) J_1(a\kappa) - J_0(a\kappa) H_1^{(1)}(as_0) - \frac{2i}{a s_0 \pi} \right) \right] - \\ & - \frac{i}{2\pi} \frac{iq}{2c} \sum_{m=1}^{\infty} M_m J_1(j_{0m}) \frac{k_{zm}/\varepsilon + \alpha}{\alpha_m^2 - \alpha^2} - \frac{i}{2\pi} \frac{iq}{2c} \frac{s_0^2 H_0^{(1)}(as_0) H_1^{(1)}(a\kappa)}{\kappa H_0^{(1)}(a\kappa)(\alpha + \omega v^{-1} - i0)} = 0, \end{aligned} \quad (26)$$

где

$$G(\alpha) = \pi a \kappa J_0(a\kappa) H_0^{(1)}(a\kappa).$$

Выполняя стандартные факторизации и асимптотические оценки, получаем формальное решение уравнения (26) в следующем виде:

$$\Phi_+^{(2)}(a, \alpha) = \frac{i}{2\pi} \frac{iq}{2c} \frac{\kappa_+(\alpha) G_+(\alpha)}{2k_0} \left[\sum_{m=1}^{\infty} (M_m J_1(j_{0m}) U_{m+}(\alpha) + V_{m+}(\alpha)) - s_0^2 H_0^{(1)}(as_0) T_+(\alpha) \right], \quad (27)$$

где

$$\kappa_{\pm} = \sqrt{k_0 \pm \alpha}, \quad G(\alpha) = G_+(\alpha) G_-(\alpha)$$

(для вычисления $G_{\pm}(\alpha)$ могут быть использованы стандартные интегральные формулы из [25]),

$$U_{m+}(\alpha) = G_+(\alpha_m) \kappa_+(\alpha_m) \frac{k_{zm}/\varepsilon - \alpha_m}{2\alpha_m(\alpha_m + \alpha)}, \quad (28)$$

$$V_{m+}(\alpha) = \frac{2i}{a\pi} \frac{G_+(\alpha_m) \kappa_+(\alpha_m) j_{0m}}{a^2 \alpha_m J_1(j_{0m})(\alpha_m + \alpha)} \left(\frac{\omega/(v\varepsilon) + \alpha_m}{(j_{0m}/a)^2 - s^2} + \frac{1}{\alpha_m - \frac{\omega}{v}} \right), \quad (29)$$

$$T_+(\alpha) = \frac{2i}{\alpha + \omega/v - i0} \left[\frac{1}{G_+(\alpha) \kappa_+(\alpha)} - \frac{1}{G_+(-\omega/v) \kappa_+(-\omega/v)} \right]. \quad (30)$$

Подставляя решение (27) в условие (25), получаем бесконечную линейную систему уравнений на искомые коэффициенты $\{M_m\}$:

$$\sum_{m=1}^{\infty} W_{pm} M_m = w_p, \quad p = 1, 2, \dots, \quad (31)$$

где

$$\begin{aligned} W_{pm} &= J_1(j_{0m}) \left[\kappa_+(\alpha_p) G_+(\alpha_p) U_{m+}(\alpha_p) + \delta_{mp} i a \left(\frac{k_{zm}}{\varepsilon} + \alpha_m \right) \right], \\ w_p &= \frac{-2i j_{0p}}{a J_1(j_{0p})} \left[\frac{2i}{\pi a} \frac{\omega/(v\varepsilon) - \alpha_p}{(j_{0p}/a)^2 - s^2} + \frac{1}{\alpha_p + \omega/v} \left(\frac{s_0^2 a}{j_{0p}} J_1(j_{0p}) H_0^{(1)}(as_0) - \frac{2i}{a\pi} \right) \right] - \\ &\quad - \kappa_+(\alpha_p) G_+(\alpha_p) \left[\sum_{m=1}^{\infty} V_{m+}(\alpha_p) + i s_0^2 H_0^{(1)}(as_0) T_+(\alpha_p) \right], \end{aligned} \quad (32)$$

где δ_{mp} — символ Кронекера. Как можно показать, данная система сходится и может решаться численно методом редукции (аналогично тому, как решалась похожая система в [28]), в результате чего набор коэффициентов $\{M_m\}$ можно считать известным. После этого нетрудно вычислить и поле вне волновода.

В частности, для области $z > 0$ имеем следующее единое представление для всех ρ (соответствующие преобразования аналогичны преобразованиям в [28] и достаточно громоздки, поэтому мы их здесь не приводим):

$$\begin{aligned} H_{\varphi\omega}^{(1,2)}(\rho, z > 0) &= \frac{i}{2\pi} \frac{iq}{2c} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\kappa_+(\alpha_m) G_+(\alpha_m)}{\alpha_m} Q_m 2\pi a L_m^+(\rho, z) + \\ &\quad + \frac{i}{2\pi} \frac{iq}{2c} \frac{s_0^2 H_0^{(1)}(as_0)}{G_+(-\omega/v) \kappa_+(-\omega/v)} 2\pi a L_{\beta}^+(\rho, z). \end{aligned} \quad (33)$$

Здесь

$$Q_m = \frac{1}{2i} \left[\frac{2i}{\pi a} \frac{j_{0m}}{a^2 J_1(j_{0m})} \left(\frac{\omega/(v\varepsilon) + \alpha_m}{(j_{0m}/a)^2 - s^2} + \frac{1}{\alpha_m - \omega/v} \right) + M_m J_1(j_{0m}) \frac{k_{zm}/\varepsilon - \alpha_m}{2} \right]. \quad (34)$$

Функция L_m^+ имеет вид (ее определение совпадает с формулой (47) в работе [28]):

$$L_m^+(\rho, z) = \int_{-\Gamma'_+} \frac{\kappa(\alpha) J_1(\rho\kappa) J_0(a\kappa)}{\kappa_+(\alpha) G_+(\alpha) (\alpha - \alpha_m)} e^{i\alpha z} d\alpha, \quad (35)$$

где контур $-\Gamma'_+$ идет из точки k_0 вдоль разреза функции $\kappa(\alpha)$ в первом квадранте по берегу с $\arg \kappa = 0$. Для этого контура справедлива следующая параметризация:

$$\alpha = k'_0 k''_0 / \alpha'' + i\alpha'', \quad \alpha'' \in [k''_0, \infty).$$

Функция L_β^+ отличается от L_m^+ заменой $\alpha_m \rightarrow \omega/v$ и имеет вид

$$L_\beta^+(\rho, z) = \int_{-\Gamma'_+} \frac{\kappa(\alpha) J_1(\rho \kappa) J_0(a \kappa)}{\kappa_+(\alpha) G_+(\alpha) (\alpha - \omega/v)} e^{i\alpha z} d\alpha. \quad (36)$$

Для асимптотического анализа поля более удобно следующее представление для поля в области «2» ($\rho > a$, $-\infty < z < \infty$) с интегралами по вещественной оси α :

$$\begin{aligned} H_{\varphi\omega}^{(2)}(\rho, z) &= \frac{i}{2\pi} \frac{iq}{2c} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\kappa_+(\alpha_m) G_+(\alpha_m)}{\alpha_m} Q_m I_m^{(2)}(\rho, z) + \\ &+ \frac{i}{2\pi} \frac{iq}{2c} \frac{s_0^2 H_0^{(1)}(a s_0)}{G_+(-\omega/v) \kappa_+(-\omega/v)} I_\beta^{(2)}(\rho, z), \end{aligned} \quad (37)$$

где

$$I_m^{(2)}(\rho, z) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\kappa_+(\alpha) G_+(\alpha) H_1^{(1)}(\rho \kappa)}{\kappa(\alpha) H_0^{(1)}(a \kappa) (\alpha + \alpha_m)} e^{-i\alpha z} d\alpha, \quad (38)$$

$$I_\beta^{(2)}(\rho, z) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\kappa_+(\alpha) G_+(\alpha) H_1^{(1)}(\rho \kappa)}{\kappa(\alpha) H_0^{(1)}(a \kappa) (\alpha + \omega/v - i0)} e^{-i\alpha z} d\alpha. \quad (39)$$

Второе слагаемое в (33) и (37) описывает дифракционное излучение при вылете заряда из открытого конца вакуумного волновода. В частности, второе слагаемое в (37) совпадет с соответствующим выражением в работе [4] (с учетом очевидных переобозначений). Первое слагаемое в (33) и (37) (сумма по m) обусловлено наличием границы раздела вакуум-диэлектрик на торце волновода, поэтому его можно трактовать как переходное излучение на границе раздела конечного размера, ограниченной стенками волновода. Отметим также, что полученное выше решение справедливо как для случая вылета заряда из волновода ($v > 0$, рис. 1), так и для случая влета ($v < 0$), однако в дальнейшем обсуждается только случай $v > 0$.

Обсудим процедуру асимптотического вычисления поля в дальней зоне (в области «2») с помощью метода перевала [32]. Поместим в точку $x = y = z = 0$ начало сферической системы координат R, θ, φ , угол θ будем отсчитывать от положительного направления оси z . Асимптотика интеграла (38) исследована в работе [28]. Как обычно, считаем, что выполнены неравенства, определяющие дальнюю зону, $k_0 R \gg 1$, а также $R \gg a$ и угол наблюдения θ лежит в диапазоне $\theta \gg \theta_{\min}$, $\pi - \theta \gg \theta_{\min}$, где $\theta_{\min} = 1/\sqrt{k_0 R}$ (отметим, что всюду в дальнейшем предполагается, что $1/\sqrt{k_0 R} > a/R$, т. е. минимальный и максимальный углы наблюдения всегда лежат в области «2»).

Главный член асимптотики интеграла (38) имеет вид сферической волны:

$$I_m^{(2)}(\rho, z) \approx \pi a \frac{\exp(ik_0 R)}{R} \frac{\kappa_-(k_0 \cos \theta)}{G_+(k_0 \cos \theta)} \frac{2J_0(ak_0 \sin \theta)}{k_0 \cos \theta - \alpha_m}. \quad (40)$$

Асимптотика интеграла (39) строится в целом аналогичным образом. Отметим, что вклад полюса $\alpha = -\omega/v + i0$ является экспоненциально малым при β далеко от 1, поэтому его обычно не учитывают в главном члене [33]. Однако при $\beta \rightarrow 1$ вклад этого полюса перестает быть в общем случае пренебрежимо

малым, кроме того при малых углах наблюдения θ он находится вблизи седловой точки. С учетом этого факта асимптотика (39) имеет следующий вид (см. [32]):

$$I_{\beta}^{(2)}(\rho, z) \approx I_{\beta}^{(2)P}(\rho, z)\Phi(\theta - \theta_{\beta}) + \pi a \frac{\exp(ik_0 R)}{R} \left[\frac{\kappa_{-}(k_0 \cos \theta)}{G_{+}(k_0 \cos \theta)} \frac{2J_0(ak_0 \sin \theta)}{k_0 \cos \theta - \omega/v} - \frac{\sqrt{\kappa(\omega/v)}}{\sqrt{k_0 \sin \theta}} \frac{\sqrt{2}J_0(a\kappa(\omega/v))}{b_0(\theta)G_{+}(\omega/v)\kappa_{+}(\omega/v)} \right] \pm \pm \pi a \frac{\exp(ik_0 R - i(3\pi/4))}{\sqrt{R \sin \theta}} 2iQ \left(\mp i\sqrt{k_0 R} e^{i\frac{\pi}{4}} b_0(\theta) \right) \exp[-ik_0 R b_0^2(\theta)] \frac{\sqrt{2\kappa(\omega/v)}J_0(a\kappa(\omega/v))}{G_{+}(\omega/v)\kappa_{+}(\omega/v)}, \quad (41)$$

где $\Phi(\theta)$ — ступенчатая функция Хэвисайда, угол θ_{β} определен равенством $\cos \theta_{\beta} = \beta$ или равенством $\sin \theta_{\beta} = \gamma^{-1}$ ($\gamma = 1/\sqrt{1 - \beta^2}$ — Лоренц-фактор), вычет в полюсе $\alpha = -\omega/v + i0$, обозначенный как $I_{\beta}^{(2)P}(\rho, z)$, связан с падающим полем вне волновода (4) соотношением

$$\frac{i}{2\pi} \frac{iq}{2c} \frac{s_0^2 H_0^{(1)}(as_0)}{G_{+}(-\omega/v)\kappa_{+}(-\omega/v)} I_{\beta}^{(2)P}(\rho, z) = -H_{\varphi\omega}^{(i0)}(\rho, z), \quad (42)$$

$$b_0(\theta) = \sqrt{1 - \sin(\theta + \theta_0)}, \quad \theta_0 = \pi/2 - i \operatorname{arccch}(\beta^{-1}), \quad \operatorname{Re} b_0 < 0, \quad (43)$$

знаки $\pm$ соответствуют $\arg b_0 \leq 3\pi/4$,

$$Q(y) = \int_y^{\infty} \exp(-\xi^2) d\xi = e^{-y^2} \int_0^{\infty} \exp(-\xi^2 - 2\xi y) d\xi. \quad (44)$$

Первое слагаемое в (41), согласно равенствам (37) и (42), компенсирует падающее поле $H_{\varphi\omega}^{(i0)}(\rho, z)$ в области углов $\theta > \theta_{\beta}$. Таким образом, собственное поле заряда вне волновода оказывается сосредоточенным внутри конуса $\theta < \theta_{\beta}$, угол раствора которого уменьшается с ростом Лоренц-фактора γ , $\theta_{\beta} \sim 1/\gamma$ при $\gamma \gg 1$. Однако границы этого конуса не являются резкими, поскольку равномерная асимптотическая формула (41) описывает плавный переход от наличия вклада полюса к его отсутствию. Также поскольку обсуждаемый первый член в выражении (41) пропорционален падающему полю $H_{\varphi\omega}^{(i0)}(\rho, z)$, данную асимптотику необходимо рассматривать совместно с падающим полем. Целесообразно ввести соответствующую величину $I^{(i0)}(\rho, z)$ согласно равенству

$$H_{\varphi\omega}^{(i0)}(\rho, z) = \frac{i}{2\pi} \frac{iq}{2c} \frac{s_0^2 H_0^{(1)}(as_0)}{G_{+}(-\omega/v)\kappa_{+}(-\omega/v)} I^{(i0)}(\rho, z). \quad (45)$$

Тогда сумма $I^{(i0)}(\rho, z) + I_{\beta}^{(2)}(\rho, z)$ пропорциональна полному полю в области «2» в случае вылета заряда из открытого конца вакуумного волновода и, с учетом равномерной асимптотики (41) для второго слагаемого, описывает плавный переход от наличия собственного поля заряда внутри конуса $\theta < \theta_{\beta}$ к его отсутствию вне данного конуса.

При $\beta \rightarrow 1$ первое слагаемое в квадратных скобках в (41) имеет особенность при $\theta \rightarrow 0$ (полнос приближается к седловой точке), эта особенность компенсируется вторым слагаемым в квадратных скобках, и в целом квадратная скобка всегда конечна. Скачок первого слагаемого в (41) при $\theta = \theta_{\beta}$, связанный с «включением» функции Хэвисайда при $\theta > \theta_{\beta}$, компенсируется скачком в последнем слагаемом, так как при переходе θ через значение θ_{β} полюс $\alpha = -\omega/v + i0$ пересекает контур наискорейшего спуска, $\arg b_0(\theta)$ переходит через значение $3\pi/4$ и значение функции $Q(y)$ меняется скачком, величина которого определяется соотношением

$$Q(y) + Q(-y) = \sqrt{\pi}.$$

В случае, когда полюс далек от седловой точки, т. е. когда угол θ удовлетворяет неравенству

$$|\sqrt{k_0 R} b_0(\theta)| \gg 1,$$

имеем

$$\pm 2iQ \left(\mp i\sqrt{k_0 R} e^{i\frac{\pi}{4}} b_0(\theta) \right) \exp[-ik_0 R b_0^2(\theta)] \approx \frac{-\exp(-i\pi/4)}{\sqrt{k_0 R} b_0(\theta)}, \quad (46)$$

и асимптотика принимает более простой вид (т. е. переходит в обычную «неравномерную» асимптотику):

$$I_{\beta}^{(2)}(\rho, z) \approx I_{\beta}^{(2)P}(\rho, z)\Phi(\theta - \theta_{\beta}) + \pi a \frac{\exp(ik_0 R)}{R} \frac{\kappa_{-}(k_0 \cos \theta)}{G_{+}(k_0 \cos \theta)} \frac{2J_0(ak_0 \sin \theta)}{k_0 \cos \theta - \omega/v}, \quad (47)$$

где второе слагаемое аналогично по виду выражению (40) и описывает сферическую волну дифракционного излучения.

Обсудим более подробно условие достаточной удаленности полюса от седловой точки, которое запишем в виде

$$|\sqrt{k_0 R} b_0(\theta)| = \sqrt{\Lambda},$$

где Λ — некоторое «большое» число. После несложных преобразований имеем

$$|\sqrt{k_0 R} b_0(\theta)| = \sqrt{k_0 R} \sqrt{\beta^{-1} - \cos \theta} = \sqrt{\Lambda}. \quad (48)$$

При угле наблюдения $\theta = \theta_{\beta}$ условие (48) дает

$$k_0 R = \Lambda \beta \gamma^2,$$

что при $\gamma \gg 1$ переходит в

$$k_0 R \approx \Lambda \gamma^2.$$

При минимальном угле наблюдения

$$\theta = \theta_{\min} = 1/\sqrt{k_0 R}, \quad k_0 R \gg 1,$$

условие (48) дает

$$k_0 R = \frac{\Lambda - 1/2}{\beta^{-1} - 1},$$

что при $\gamma \gg 1$ переходит в

$$k_0 R \approx (2\Lambda - 1)\gamma^2.$$

Асимптотика функции $Q(y)$, следующая из (46), достаточно хорошо работает уже при $\Lambda = 10$. Поэтому при таком значении Λ и $\gamma \gg 1$ использование «неравномерной» асимптотики (47) при $\theta = \theta_{\beta}$ оправданно на расстояниях $R \geq 10\gamma^2/k_0$, а при $\theta = 1/\sqrt{k_0 R}$ (т. е. на минимальном угле) — на расстояниях $R \geq 19\gamma^2/k_0$, т. е. начиная с практически вдвое большего расстояния. Из (48) также следует, что если «неравномерная» асимптотика при соответствующем R применима, например, при $\theta = \theta_{\beta}$, то она также применима и при всех больших θ ($|b_0(\theta)|$ монотонно возрастает с ростом θ). При $\theta \sim \theta_{\beta}$ использование «неравномерной» асимптотики неоправданно при $\Lambda < 10$, что будет проиллюстрировано далее.

3. ЧИСЛЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В рамках современных практических применений рассматриваемой волноводной структуры наибольший интерес представляет генерация излучения Вавилова – Черенкова (ИВЧ) релятивистскими электронными сгустками в волноводе (в виде дискретного набора так называемых «черенковских мод») и его выход из открытого конца в свободное пространство. Отметим, что в последнее время типичными являются эксперименты по регистрации ИВЧ в достаточно узком спектральном диапазоне. Например, в работе [34] спектр ИВЧ измерялся в диапазоне длин волн 0.8–1.6 см, в работе [35] исследовалось сверх-узкополосное ИВЧ в далеком инфракрасном диапазоне с относительной шириной спектральной полосы порядка $10^{-4} - 10^{-5}$, в работе [36] представлены результаты регистрации ИВЧ на длине волны 600 нм при ширине полосы 10 нм. Поэтому, имея в виду такие узкополосные измерения, мы в данной работе ограничимся анализом фурье-гармоник поля. Также в дальнейшем будут рассматриваться релятивистские скорости заряда, а для получения графических результатов для фурье-гармоник поля будут главным образом использоваться соответствующие черенковские частоты.

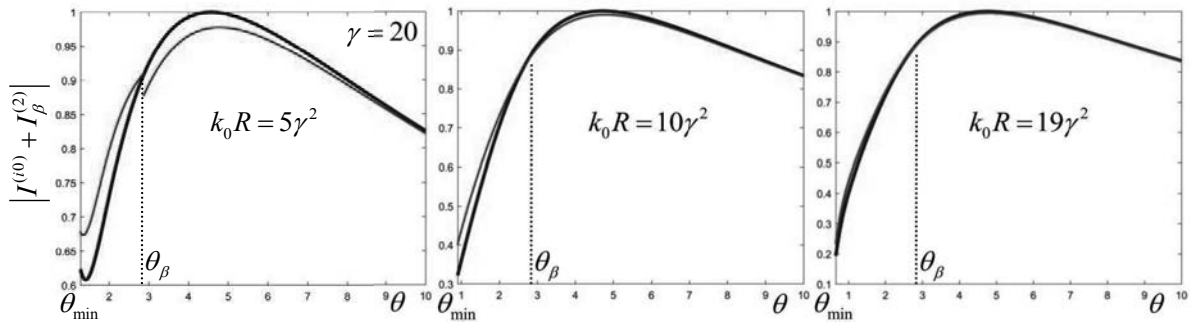


Рис. 2. (Цветной онлайн) Модуль фурье-гармоники полного поля (для случая вылета заряда из вакуумного волновода) в дальней зоне области «2» при малых углах $\theta \sim \theta_{\beta}$, значении Лоренц-фактора $\gamma = 20$ и различных расстояниях R на первой черенковской частоте, $\omega = \omega_1^{\text{CR}}$. Синяя линия рассчитана по формуле равномерной асимптотики (41), красная — по формуле «неравномерной» асимптотики (47). Каждый график нормирован на максимум синей кривой. Параметры задачи: $a = 0.24$ см, $\varepsilon = 2 + 0.001i$, $q = -1$ нКл, $\omega_1^{\text{CR}} \approx 2\pi \cdot 47.8$ ГГц

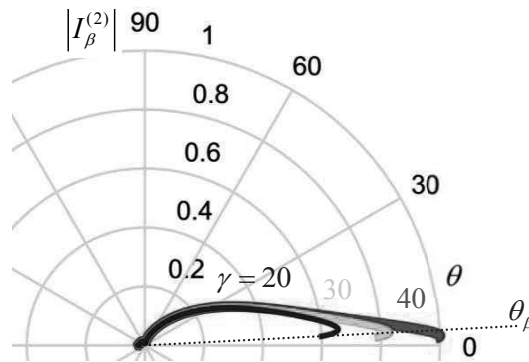


Рис. 3. (Цветной онлайн) Нормированные диаграммы направленности излучения точечного заряда при его вылете из открытого конца вакуумного волновода при различных γ в диапазоне углов $\theta \in [\theta_{\beta}, \pi - \theta_{\beta}]$. Параметры задачи те же, что и на рис. 2. Пунктирной линией показан угол θ_{β} для $\gamma = 20$

При заданной скорости заряда β (или при заданном Лоренц-факторе γ) частота «черенковской моды» f_l^{CR} (l — номер моды) определяется из известного соотношения

$$\omega_l^{\text{CR}} = 2\pi f_l^{\text{CR}} = c\beta j_{0l}/(a\sqrt{\varepsilon\beta^2 - 1}), \quad (49)$$

где j_{0l} — l -ый нуль функции Бесселя $J_0(\xi)$. Соотношение (49) означает, что $k_{zl} = \omega_l^{\text{CR}}/v$, т. е. l -ая волноводная мода синхронна с зарядом, при этом также выполняется равенство $as = j_{0l}$.

На этой частоте, вообще говоря, падающее поле внутри волновода (3) равно бесконечности из-за наличия $J_0(as)$ в знаменателе, что отражается также и на итоговых формулах (32) и (34), где в знаменателе стоит выражение $j_{0m}^2 a^{-2} - s^2$, которое также обращается в нуль. Поэтому мы поступаем следующим образом: вводим в диэлектрик малое поглощение, т. е. считаем, что

$$\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon'', \quad \varepsilon'' > 0 \quad (\omega > 0), \quad \varepsilon'' \ll \varepsilon'.$$

Черенковская частота, вычисленная по формуле (49) с таким ε , также становится комплексной величиной с малой отрицательной мнимой частью. Дальнейшие расчеты проводим на частоте $\omega = \text{Re} \omega_l^{\text{CR}}$, на которой падающее поле (3) и соответствующие слагаемые в формулах (34) и (32) конечны, но имеют резкие максимумы. Таким образом, частотный спектр переходного излучения на рассматриваемой границе раздела конечного размера (первое слагаемое в (33) и (37)) имеет ярко выраженные максимумы на черенковских частотах, т. е. имеет те же характерные особенности, что и падающее поле (3).

В первую очередь рассмотрим асимптотическое поведение суммы $I^{(i0)}(\rho, z) + I_{\beta}^{(2)}(\rho, z)$, совпадающей с точностью до множителя с фурье-гармоникой полного поля в области «2» в случае отсутствия диэлектри-

ческого заполнения волновода (т. е. при вылете заряда из вакуумного волновода). На рис. 2 представлены зависимости модуля этой величины в дальней зоне ($k_0 R \gg 1$) при $\gamma = 20$ и сравнительно малых углах θ ($\theta \sim \theta_\beta$). Частота ω для определенности выбрана равной первой черенковской частоте ω_1^{CR} , но никакой сильной зависимости от близости (или удаленности) данной частоты к черенковским частотам полное поле в вакуумном случае не имеет, что вполне естественно. Математически это выражается в том, что величина Q_m (34), имеющая резкую зависимость от частоты в окрестности ω_m^{CR} , $m = 1, 2, \dots$, входит только в первое слагаемое в (37). Синие линии рассчитаны по равномерной асимптотической формуле (41), красные линии — по формуле «неравномерной» асимптотики (47). Видно, что при $k_0 R = 5\gamma^2 = 2000$ ($\Lambda = 5$, левый график на рис. 2) «неравномерная» асимптотика имеет заметный скачек при $\theta = \theta_\beta$ и существенно отличается от равномерной практически во всем представленном на графике диапазоне углов. Математически это вызвано тем, что при $\Lambda = 5$ аргумент функции Q в (41) недостаточно велик при этих углах наблюдения и формула (46) несправедлива. С физической точки зрения это означает, что рассмотренный диапазон углов при данном R лежит в области, аналогичной по своей сути «области полутени», где сферическая волна излучения неотделима от полного поля.

При $k_0 R = 10\gamma^2 = 4000$ ($\Lambda = 10$, средний график на рис. 2) аргумент функции Q в (41) достаточно велик при $\theta = \theta_\beta$ и больших углах, поэтому кривые практически совпадают при $\theta \geq \theta_\beta$ (скачек при $\theta = \theta_\beta$ также становится несущественным), однако заметные отличия все еще имеются при $\theta < \theta_\beta$. Наконец, при $\Lambda = 19$ (правый график на рис. 2) кривые практически совпадают во всем представленном диапазоне углов, в т. ч. и при $\theta = \theta_{\min}$.

Однако диапазон углов, при котором (47) является асимптотикой исходного интеграла (39), ограничен в области малых углов дополнительным неравенством $\theta \gg \theta_{\min}$. При $\gamma \gg 1$ угол $\theta_\beta \approx \gamma^{-1}$ и следовательно при $k_0 R \geq 10\gamma^2$ удовлетворяет этому дополнительному неравенству, так как при этом $\theta_{\min} \leq (\sqrt{10}\gamma)^{-1}$. Поэтому при $\theta \geq \theta_\beta$ и $R \geq 10\gamma^2/k_0$ формула (47) описывает асимптотику интеграла (39), а второе слагаемое в этой формуле описывает асимптотику суммы $I^{(i0)}(\rho, z) + I_\beta^{(2)}(\rho, z)$, т. е. с точностью до множителя — асимптотику фурье-гармоники полного поля в вакуумном случае. В этом диапазоне углов и расстояний полное поле представлено только сферической волной «вакуумного» дифракционного излучения, можно говорить о диаграмме направленности этого излучения, а собственное поле заряда несущественно, так как скачек на кривых рис. 2, связанный с этим полем, пренебрежимо мал.

На рис. 3 представлены нормированные диаграммы направленности дифракционного излучения на открытом конце вакуумного волновода (т. е. «вакуумного» дифракционного излучения) при различных γ в диапазоне углов $\theta \in [\theta_\beta, \pi - \theta_\beta]$ на частоте первой «черенковской моды». Эти диаграммы определяются множителем при $\exp(ik_0 R)/R$ второго слагаемого в (47). Видно, что с ростом γ в выбранных пределах диаграмма практически не меняет своей формы, однако величина главного лепестка увеличивается.

Далее будет рассмотрено излучение при наличии диэлектрического заполнения волновода. На рис. 4 представлены диаграммы направленности излучения в дальней зоне ($\pi - \theta_\beta \geq \theta \geq \theta_\beta$, $R = 10\gamma^2/k_0$), рассчитанные по общей формуле (37) с учетом асимптотики интеграла $I_m^{(2)}(\rho, z)$ в виде сферической волны (40) и асимптотики интеграла $I_\beta^{(2)}(\rho, z)$ в виде сферической волны (47) (второе слагаемое). Сплошная (красная) линия соответствует полному полю, т. е. учитываются оба слагаемых в (37), пунктирная (зеленая) линия соответствует первому слагаемому в (37) (сумма по m), штрихпунктирная (синяя) линия — второму слагаемому в (37). Кривые нормированы на максимум штрихпунктирной линии, т. е. на максимум дифракционного излучения в вакуумном случае. От графика к графику увеличивается частота: на верхнем левом графике (обозначенном «0%») частота равна ω_1^{CR} , далее на каждом графике указана прибавка к ω_1^{CR} в процентах от разницы $\omega_2^{\text{CR}} - \omega_1^{\text{CR}}$.

Ровно на черенковской частоте «вакуумное» дифракционное излучение пренебрежимо мало (штрихпунктирная линия практически не видна на графике «0%») и поле излучения полностью определяется первым слагаемым в формуле (37), излучение при малых углах («вперед») практически отсутствует, имеется сильное излучение «назад», т. е. при углах, близких к $\pi - \theta_\beta$. Отметим, что существенное излучение в направлении, составляющим малый угол со стенкой волновода, имеет место и при возбуждении волновода ТМ-модой [28, 33]. С ростом частоты (добавка 2-10%) «вакуумное» дифракционное излучение начинает сказываться при малых углах $\theta \sim \theta_\beta$, и при добавке в 20% оно превышает излучение «назад», обусловленное первым слагаемым в (37). При этом излучение в других направлениях (отличных от «вперед» и «назад»)

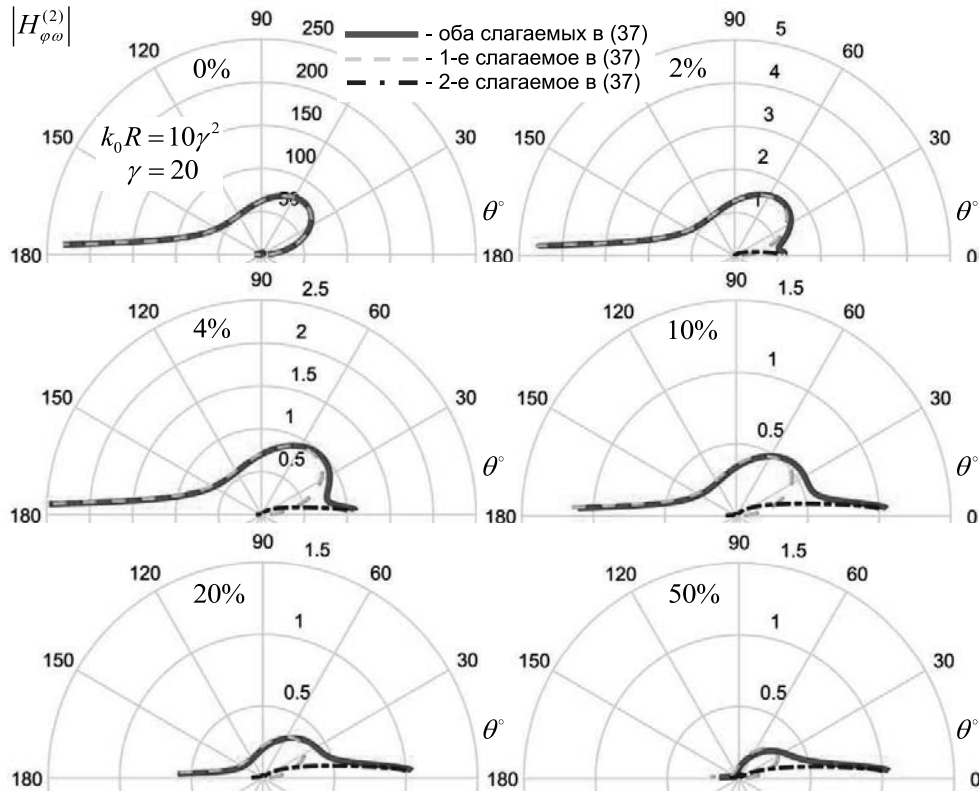


Рис. 4. (Цветной онлайн) Диаграммы направленности излучения точечного заряда при его вылете из открытого конца волновода с диэлектрическим заполнением при $\gamma = 20$ и $R = 10\gamma^2/k_0$ в диапазоне углов $\theta \in [\theta_\beta, \pi - \theta_\beta]$ на частотах, смещенных с первой черенковской частоты ω_1^{CR} на долю разности $\omega_2^{\text{CR}} - \omega_1^{\text{CR}}$, указанную в процентах на каждом графике. Сплошная (красная) линия рассчитана по формуле (37), зеленая (пунктирная) линия — вклад первого слагаемого в (37), синяя (штрихпунктирная) — вклад второго слагаемого в (37). Кривые нормированы на максимум синей (штрихпунктирной) линии. Остальные параметры те же, что и на рис. 2, $\omega_2^{\text{CR}} \approx 2\pi \cdot 109.9$ ГГц

существенно меньше. Наконец, при добавке 50% «вакуумное» дифракционное излучение практически определяет полное излучение.

На рис. 5 представлены диаграммы излучения на черенковских частотах с номерами $l = 1, 2, 5, 10$, кривые нормированы на максимум «вакуумного» дифракционного излучения (само оно не представлено ввиду пренебрежимой малости, что видно по нормировке). Также видно, что с ростом номера «черенковской» моды увеличивается угол максимума излучения в переднее полупространство и уменьшается ширина соответствующего главного лепестка. При малых l очень сильно излучение «назад», с ростом номера моды его роль уменьшается. При $l \geq 2$ имеются слабые побочные лепестки, наличие которых связано с излучением распространяющихся мод, номер которых отличен от l .

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе представлено строгое решение задачи о дифракционном излучении равномерно движущегося точечного заряда на открытом конце круглого волновода со сплошным диэлектрическим заполнением. Решение состоит из двух компонент. Первая компонента — это дифракционное излучение на открытом конце волновода без диэлектрического заполнения, так называемое «вакуумное» дифракционное излучение. Вторую компоненту можно трактовать как переходное излучение на ограниченной кромками волновода границе раздела диэлектрик-вакуум. На частотах излучения Вавилова–Черенкова (они удовлетворяют условию $as = j_{0m}$, $m = 1, 2, \dots$) первая компонента пренебрежима мала, и диаграмма направленности излучения определяется второй компонентой, как правило она имеет ярко выраженный главный лепесток при угле

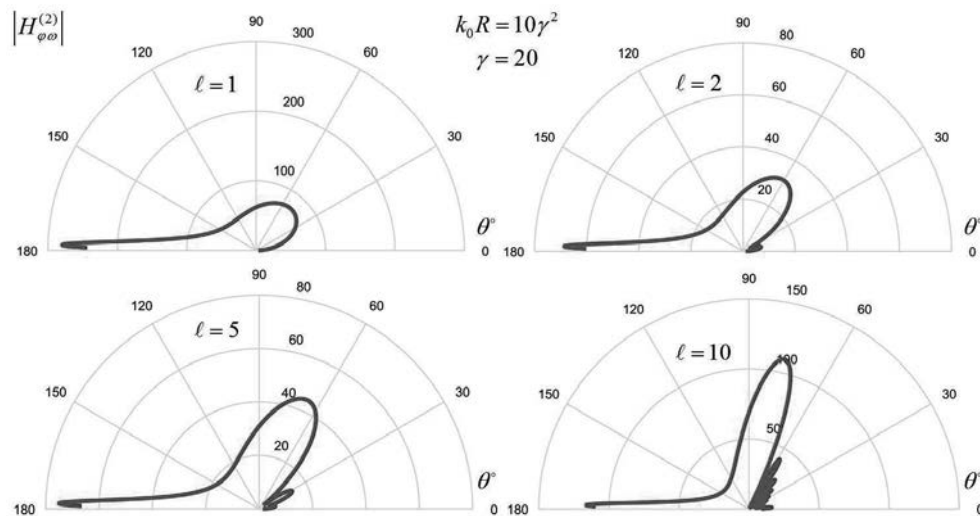


Рис. 5. Диаграммы направленности излучения точечного заряда при его вылете из открытого конца волновода с диэлектрическим заполнением при $\gamma = 20$, $R = 10\gamma^2/k_0$ на черенковской частоте с номером $l = 1, 2, 5, 10$ (номер указан на каждом графике) в диапазоне углов $\theta \in [\theta_\beta, \pi - \theta_\beta]$. Кривые рассчитаны по формуле (37) и нормированы на максимум второго слагаемого в этой формуле. Параметры задачи те же, что и на рис. 4, $\omega_5^{\text{CR}} \approx 2\pi \cdot 297.2$ ГГц, $\omega_{10}^{\text{CR}} \approx 2\pi \cdot 609.8$ ГГц

наблюдения, существенно большем нуля. Вдали от черенковских частот первая компонента доминирует и формирует диаграмму направленности с узким лепестком в окрестности оси структуры (соответствующий угол максимума по порядку величины равен обратному Лоренц-фактору заряда).

Отметим, что с точки зрения практических применений, описанных во Введении, необходимо было бы исследовать более реалистичную структуру, имеющую на оси вакуумный канал для беспрепятственного пролета заряда. Сделанное приближение об однородности диэлектрического заполнения вызвано главным образом соображениями максимально возможной простоты и наглядности изложения. Решенная в данной работе задача является необходимым первым шагом на пути решения более сложных задач, например, задачи о дифракционном излучении на открытом конце волновода с вакуумным каналом и слоем диэлектрика. Представленный метод можно без принципиальных трудностей применить как к описанной двухслойной структуре, так и к более многослойным структурам аналогично тому, как это было сделано в наших работах [28, 29, 37], где рассматривались задачи без внешнего источника с возбуждением в виде волноводной моды.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-72-10137).

ЛИТЕРАТУРА

1. B. M. Bolotovskii and G. V. Voskresenskii, *Diffraction radiation*, Usp. Fiz. Nauk, **88**, 209 (1966).
2. B. M. Bolotovskii and E. A. Galst'yan, *Diffraction and diffraction radiation*, Usp. Fiz. Nauk, **170**, 809 (2000).
3. S. Kheifets, L. Palumbo and V. G. Vaccaro, *Electromagnetic fields scattered by a charge moving on the axis of a semi-infinite circular waveguide: Radiation spectrum and longitudinal impedance*, IEEE Trans. Nucl. Science, **34**, 1094 (1987).
4. A. V. Tyukhtin, *Self-acceleration of a charge traveling into a waveguide*, Phys. Rev. ST Accel. Beams, **17**, 021303 (2014).
5. S. N. Galyamin, A. V. Tyukhtin, V. V. Vorobev, A. A. Grigoreva and A. Aryshev, *Bunch imaging at the open end of an embedded circular waveguide*, IEEE Trans. Microwave Theory Techn., **66**, 2100 (2018).

6. D. V. Karlovets and A. P. Potylitsyn, *On the theory of diffraction radiation*, Journal of Experimental and Theoretical Physics, **107**, 755 (2008).
7. D. Karlovets and A. Potylitsyn, *Generalized surface current method in the macroscopic theory of diffraction radiation*, Physics Letters A, **373**, 1988 (2009).
8. A. Potylitsyn, M. I. Ryazanov, M. N. Strikhanov and A. A. Tishchenko, *Diffraction Radiation from Relativistic Particles*, Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 239 (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011).
9. M. Ivanyan, A. Grigoryan, A. Tsakanian and V. Tsakanov, *Wakefield radiation from the open end of an internally coated metallic tube*, Phys. Rev. ST Accel. Beams, **17**, 074701 (2014).
10. A. M. Altmark, A. D. Kanareykin and I. L. Sheinman, *Tunable wakefield dielectric-filled accelerating structure*, Tech. Phys., **50**, 87 (2005).
11. E. A. Nanni, W. R. Huang, K.-H. Hong, K. Ravi, A. Fallahi, G. Moriena, R. J. Dwayne Miller and F. X. Kärtner, *Terahertz-driven linear electron acceleration*, Nature Communications, **6**, 8486 (2015).
12. B. D. O'Shea, G. Andonian, S. Barber, K. Fitzmorris, S. Hakimi, J. Harrison, P. D. Hoang, M. J. Hogan, B. Naranjo, O. B. Williams, V. Yakimenko and J. Rosenzweig, *Observation of acceleration and deceleration in gigaelectron-volt-per-metre gradient dielectric wakefield accelerators*, Nature Communications, **7**, 12763 (2016).
13. D. Wang, X. Su, L. Yan, Y. Du, Q. Tian, Y. Liang, L. Niu, W. Huang, W. Gai, C. Tang and S. Antipov, *Phase control with two-beam interferometry method in a terahertz dielectric wakefield accelerator*, Appl. Phys. Lett., **111**, 174102 (2017).
14. C. Jing, S. Antipov, M. Conde, W. Gai, G. Ha, W. Liu, N. Neveu, J. Power, J. Qiu, J. Shi, D. Wang and E. Wisniewski, *Electron acceleration through two successive electron beam driven wakefield acceleration stages*, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A, **898**, 72 (2018).
15. M. T. Hibberd, A. L. Healy, D. S. Lake, V. Georgiadis, E. J. H. Smith, O. J. Finlay, T. H. Pacey, J. K. Jones, Y. Saveliev, D. A. Walsh, E. W. Snedden, R. B. Appleby, G. Burt, D. M. Graham and S. P. Jamison, *Acceleration of relativistic beams using laser-generated terahertz pulses*, Nature Photonics, **14**, 755 (2020).
16. H. Tang, L. Zhao, P. Zhu, X. Zou, J. Qi, Y. Cheng, J. Qiu, X. Hu, W. Song, D. Xiang, and J. Zhang, *Stable and scalable multistage terahertz-driven particle accelerator*, Phys. Rev. Lett., **127**, 074801 (2021).
17. S. N. Galyamin, A. V. Tyukhtin, S. Antipov, and S. S. Baturin, *Terahertz radiation from an ultra-relativistic charge exiting the open end of a waveguide with a dielectric layer*, Opt. Express, **22**, 8902 (2014).
18. D. Wang, X. Su, Y. Du, Q. Tian, Y. Liang, L. Niu, W. Huang, W. Gai, L. Yan, C. Tang, and S. Antipov, *Non-perturbing THz generation at the Tsinghua university accelerator laboratory 31 MeV electron beamline*, Review of Scientific Instruments, **89**, 093301 (2018).
19. L. Zhao, H. Tang, C. Lu, T. Jiang, P. Zhu, L. Hu, W. Song, H. Wang, J. Qiu, C. Jing, S. Antipov, D. Xiang, and J. Zhang, *Femtosecond relativistic electron beam with reduced timing jitter from THz driven beam compression*, Phys. Rev. Lett., **124**, 054802 (2020).
20. S. Jiang, W. Li, Z. He, Q. Jia, and L. Wang, *Intrinsically reducing divergence angle of Cherenkov radiation from dielectric capillary*, Opt. Lett., **45**, 5416 (2020).
21. G. Voskresenskii and S. Zhurav, Radiotekhnika i Elektronika, **12**, 2608 (1976).
22. G. Voskresenskii and S. Zhurav, Radiotekhnika i Elektronika, **23**, 2505 (1978).
23. S. Koshikawa and K. Kobayashi, *Diffraction by a terminated semi-infinite parallel-plate waveguide with three-layer material loading*, IEEE Transactions on Antennas and Propagation, **45**, 949 (1997).
24. Y. Hameş and I. H. Tayyar, *Radiation from dielectric-filled thick-walled parallel-plate waveguide junction loaded with a dielectric half-plane*, Electromagnetics, **25**, 245 (2005).
25. R. Mittra and S. W. Lee, *Analytical Techniques in the Theory of Guided Waves*, (Macmillan, 1971).

26. S. N. Galyamin, A. V. Tyukhtin, V. V. Vorobev, A. A. Grigoreva and A. S. Aryshev, *Cherenkov radiation of a charge exiting open-ended waveguide with dielectric filling*, Phys. Rev. Accel. Beams, **22**, 012801 (2019).
27. S. N. Galyamin, A. V. Tyukhtin and V. V. Vorobev, *Radiation from open ended waveguide with dielectric loading*, Nuclear Instr. Meth. Phys. Res. B, **402**, 144 (2017).
28. S. N. Galyamin, V. V. Vorobev and A. V. Tyukhtin, *Diffraction at the open-ended dielectric-loaded circular waveguide: Rigorous approach*, IEEE Trans. Microwave Theory Techn., **69**, 2429 (2021).
29. S. N. Galyamin and V. V. Vorobev, *Diffraction at the open end of dielectric-lined circular waveguide*, IEEE Trans. Microwave Theory and Techn., **70**, 3087 (2022).
30. I. H. Tayyar and A. Buyukaksoy, *A Wiener-Hopf analysis of the coaxial waveguide radiator*, 2011 International Conference on Electromagnetics in Advanced Applications (2011), pp. 580–583.
31. L. Weinstein, *The Theory of Diffraction and the Factorization Method: generalized Wiener-Hopf Technique*, Golem Series in Electromagnetics, V. 3 (Golem Press, 1969).
32. L. B. Felsen and N. Marcuvitz, *Radiation and Scattering of Waves* (Wiley Interscience, New Jersey, 2003).
33. Б. М. Болотовский, Д. М. Седракан, *Излучение частицы от открытого конца волновода*, Изв. АН Арм. ССР, **17**, 119 (1964).
34. N. Sei and T. Takahashi, *First demonstration of coherent Cherenkov radiation matched to circular plane wave*, Scientific Reports, **7**, 17440 (2017).
35. P. Karataev, K. Fedorov, G. Naumenko, K. Popov, A. Potylitsyn, and A. Vukolov, *Ultra-monochromatic far-infrared Cherenkov diffraction radiation in a super-radiant regime*, Scientific Reports, **10**, 20961 (2020).
36. R. Kieffer, L. Bartnik, M. Bergamaschi, V. V. Bleko, M. Billing, L. Bobb, J. Conway, M. Forster, P. Karataev, A. S. Konkov, R. O. Jones, T. Lefevre, J. S. Markova, S. Mazzoni, Y. Padilla Fuentes, A. P. Potylitsyn, J. Shanks, and S. Wang, *Direct observation of incoherent Cherenkov diffraction radiation in the visible range*, Phys. Rev. Lett., **121**, 054802 (2018).
37. S. N. Galyamin, *Cherenkov Wakefield Radiation from an Open End of a Three-Layer Dielectric Capillary*, arXiv.org. 2022. URL: <https://doi.org/10.48550/arXiv.2205.03986>.

ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СПЕКТРА ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА ШТАРКА

А. В. Демура ^{a,*}, Д. С. Леонтьев ^a, В. С. Лисица ^{a,b,c}

^a Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
123182, Москва, Россия

^b Национальный исследовательский университет «МФТИ»
141701, Долгопрудный, Московская обл., Россия

^c Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»
115409, Москва, Россия

Поступила в редакцию 27 октября 2023 г.,
после переработки 15 ноября 2023 г.
Принята к публикации 15 ноября 2023 г.

Проведено детальное исследование физических процессов, ответственных за образование спектра атома водорода, возникающего при движении атома поперек сильного магнитного поля — так называемый электродинамический эффект Штарка, известный также как MSE (Motional Stark Effect). Исследованы механизмы формирования населенностей возбужденных водородных уровней при столкновениях с протонами плазмы. Сопоставлены данные теории и экспериментов по полным и парциальным по параболическим квантовым числам сечениям возбуждения уровней в системе координат движущегося атома. Предложен универсальный подход для расчета сечений с учетом их адиабатического уменьшения в области малых энергий в параболическом базисе волновых функций, селективный по параболическим квантовым числам. Разработанный метод применен для построения радиационно-столкновительной кинетической модели для расчета парциальных населенностей возбужденных штарковских подуровней с учетом ионизации протонами. Выявлены источники термодинамически неравновесной природы населенностей штарковских подуровней электродинамического эффекта Штарка в широком диапазоне изменения плотности плазмы. Рассчитаны интенсивности штарковских π - и σ -компонент линии H_α в зависимости от энергии пучка, величины магнитного поля и плотности плазмы. Рассчитаны некоторые поляризационные характеристики спектров MSE в термоядерной плазме с магнитным удержанием. Полученные результаты находятся в разумном соответствии с имеющимися литературными данными. Разработанный подход представляет интерес как общезначимый, так и для MSE-спектроскопии в токамаках и других экспериментальных условий.

DOI: 10.31857/S0044451024030040

1. ВВЕДЕНИЕ

Наблюдение электродинамического эффекта Штарка или MSE (Motional Stark Effect) применяется в целях диагностики при зондировании плазмы пучком нейтрального водорода поперек магнитного поля $\mathbf{B}$. При этом регистрация и анализ поляризационных характеристик эмиссионного спектра, формирующегося в электрическое поле

$$\mathbf{F} = \frac{\mathbf{v} \times \mathbf{B}}{c},$$

возникающем в системе координат движущегося со скоростью $\mathbf{v}$ атома при пересечении им магнитных

силовых линий, дают информацию о величине и распределении магнитных полей и связанных с ними токов [1–7], где c — скорость света. Действительно, спектр водородного атома в стационарном однородном электрическом поле $\mathbf{F}$ состоит из штарковских π -компонент, поляризованных вдоль $\mathbf{F}$, и σ -компонент с поляризацией поперек $\mathbf{F}$, расщепление которых пропорционально величине электрического поля [1, 2]. Вследствие этого при отсутствии изотропии для реальной геометрии плазменной установки, например, токамака, можно выделять и анализировать поляризованные составляющие наблюдаемого эмиссионного спектра [1–20]. Экспериментальные реализации методики являются локальными и обладают довольно хорошим пространственным разрешением [1–20]. В случае токамака ее можно применить для выявления профиля наклона магнитной

* E-mail: demura45@gmail.com

силовой линии $\gamma_p(r) = \arctg(B_p(r)/B_t)$ (где $\mathbf{B}_t$ — тороидальное, а $\mathbf{B}_p$ — связанное с током разряда полоидальное магнитные поля, r — величина малого радиуса, отсчитываемого от положения магнитной оси плазмы в тороидальной разрядной камере) путем определения локальных отклонений вектора $\mathbf{B}$ от исходного вектора тороидального поля $\mathbf{B}_t$ на малый угол [1–7]. Знание профиля угла магнитной силовой линии, в свою очередь, позволяет установить пространственные распределения абсолютных величин параметров разряда, например коэффициента запаса устойчивости шнура, разрядного тока, и оценить профиль плотности тока в разряде токамака [1–7].

Проблеме MSE-диагностики посвящена обширная литература, в которой обсуждаются как теоретические основы метода MSE [1–20], так и его реализация и интерпретация в эксперименте [1–20]. Однако обе эти задачи являются очень комплексными и сложными. В настоящей же работе рассматриваются только теоретические аспекты этой проблемы.

Для использования MSE-диагностики в эксперименте предполагается измерение интенсивности и поляризации излучения атомов пучка в плазме. Для этого необходимо знать населенности штарковских подуровней. Это предполагает решение задачи по атомной кинетике штарковских состояний. Для решения кинетической задачи штарковских подуровней необходимы скоростные коэффициенты столкновительных и радиационных процессов в базисе параболических волновых функций водородного атома, которые включают описание возбуждения, девозбуждения, радиационного распада и ионизации при столкновениях с протонами и электронами плазмы с учетом переходов как между уровнями с разным главным квантовым числом n , так и между подуровнями одного n . Специфика этой кинетической задачи состоит в необходимости использования штарковского (параболического) базиса, в то время как ранее такого рода данные рассчитывались только в базисе сферических волновых функций с усреднением по магнитным квантовым числам, вовлеченных во взаимодействие уровней атома [11, 17–20]. На следующем шаге населенности штарковских состояний используются для вычисления спектра излучения и определения его поляризационных характеристик для целей MSE-диагностики. На выходные данные влияют не только выбор базиса волновых функций, но и методы и приближения, используемые для вычисления сечений процессов и их скоростных коэффициентов в условиях отсутствия термодинамического равновесия и в присутствии внешнего электрического поля электродинамической природы.

В отличие от ранее полученных результатов, в данной работе на всех этапах расчета используется параболический базис волновых функций и борновские сечения столкновительных процессов с нормированной вероятностью соответствующих переходов. Отклонение от борновского приближения в области малых скоростей учитывается введением адиабатического фактора, возникающего из расчетов методом сильной связи двухуровневой системы [21]. Проведенное детальное сравнение с литературными данными [11, 22–24] демонстрирует высокую эффективность и надежность предлагаемого подхода и полученных результатов.

2. РАСЧЕТ СЕЧЕНИЙ ВОЗБУЖДЕНИЯ ШТАРКОВСКИХ ПОДУРОВНЕЙ В ПАРАБОЛИЧЕСКОМ БАЗИСЕ ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ ВОДОРОДОПОДОВНОГО ИОНА

2.1. Общие положения

Наблюдаемый спектр излучения штарковской структуры уровней, образующейся при движении пучка быстрых атомов поперек магнитного поля, формируется атомными процессами, определяющими населенности верхних уровней индивидуальных штарковских компонент. Возбуждение штарковских подуровней (компонент) определяется в основном столкновениями с быстрыми протонами, движущимися с надтепловой скоростью в системе координат атома. Характерные скорости нейтралов диагностических пучков [11, 17–20], а следовательно, и в протон-атомных столкновениях сравнимы или несколько превосходят значения типичных величин атомных скоростей электронов на первой борновской орбите, отвечающих энергии протонов порядка 25 кэВ. С точки зрения физики атомных столкновений этот диапазон скоростей является промежуточным между быстрыми (борновский предел) и медленными (адиабатический предел) столкновениями. Параметр адиабатичности, определяемый отношением разности энергий верхнего и нижнего уровней к частоте возмущения, сильно различается для переходов из основного состояния и между возбужденными уровнями. Для переходов из основного состояния учет адиабатического фактора существен, тогда как для переходов между возбужденными уровнями им можно пренебречь, если разность энергий соответствующих уровней невелика, например, для переходов между состояниями с одним и тем же главным квантовым числом n .

При рассмотрении неупругих столкновений тяжелых частиц — атомов водорода с протонами — импульс быстрой частицы практически не меняется [25], а эффективный переданный импульс $\mathbf{q}$ относительно мал и с хорошей точностью практически перпендикулярен импульсу падающей частицы [25]. Для расчета эффективных сечений возбуждения переходов в атоме водорода при столкновениях с протонами в работе используются параболические волновые функции. Рассмотрение разбито на три случая: 1) возбуждение из основного состояния; 2) переходы между возбужденными состояниями; 3) переходы между штарковскими подуровнями внутри данного уровня с главным квантовым числом n .

На рис. 1 представлена схема взаимного направления векторов в лабораторной системе координат пучка: $\mathbf{q}$ — переданный импульс, который лежит в одной плоскости с индуцированным электрическим полем $\mathbf{F}$ и составляет с ним произвольный угол α ; $\mathbf{V}$ — вектор магнитного поля, $\mathbf{v}$ — скорость ионов плазмы, которые налетают на нейтралы диагностического пучка в лабораторной системе. Эта скорость по величине равна скорости пучка $\mathbf{V}$ и направлена в противоположную сторону.

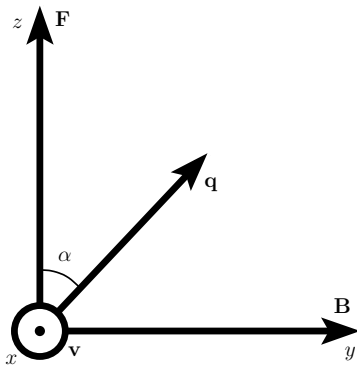


Рис. 1. Схема векторов MSE

Расчет эффективных сечений столкновения проводился в первом борновском приближении [24, 25] (атомные единицы):

$$\sigma(v) = 2\pi \int_{q_{min}}^{q_{max}} \frac{dq}{q^3} W(q), \quad (1)$$

$$q_{min} = \frac{\Delta E}{v}, \quad q_{max} = 2v,$$

где ΔE — разность энергий между уровнями, $W(q)$ — вероятность перехода, определяемая формулой

$$W(q) = \int_0^{2\pi} \frac{d\alpha}{2\pi} W(\alpha, q), \quad W(\alpha, q) = \frac{4|R(\alpha, q)|^2}{v^2}, \quad (2)$$

$R(\alpha, q)$ — матричный элемент перехода [25]. В пара-

болическом базисе (с учетом выбранной геометрии задачи) он имеет вид

$$R(\alpha, q) = \langle n'k'm' | e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | nkm \rangle =$$

$$= \int_0^\infty d\xi \int_0^\infty d\eta \frac{\xi + \eta}{4} \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{2\pi} \Psi_{n'k'm'}^*(\xi, \eta, \varphi) \times$$

$$\times \exp \left\{ iq \left(\frac{\xi - \eta}{2} \cos \alpha + \sqrt{\xi\eta} \sin \alpha \sin \varphi \right) \right\} \times$$

$$\times \Psi_{nkm}(\xi, \eta, \varphi), \quad (3)$$

где n, k, m — главное, электрическое и магнитное квантовые числа начального состояния, n', k', m' — главное, электрическое и магнитное квантовые числа конечного состояния; Ψ_{nkm} и $\Psi_{n'k'm'}$ — параболические волновые функции начального и конечного состояний соответственно; ξ, η — параболические координаты, φ — азимутальный угол.

Используя интегральное представление функции Бесселя первого рода с целым порядком s [26],

$$J_s(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \exp\{-is\tau + x \sin \tau d\tau\},$$

проинтегрируем (3) по азимутальному углу φ :

$$\int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{2\pi} \exp \left\{ i\Delta m\varphi + q\sqrt{\xi\eta} \sin \alpha \sin \varphi \right\} =$$

$$= e^{i\Delta m\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{d\varphi'}{2\pi} \exp \left\{ -i\Delta m\varphi' + iq\sqrt{\xi\eta} \sin \alpha \sin \varphi' \right\} =$$

$$= (-1)^{\Delta m} J_{\Delta m}(x), \quad (4)$$

$$\varphi = \pi - \varphi', \quad \Delta m = m - m', \quad x = q\sqrt{\xi\eta} \sin \alpha.$$

Тогда выражение для матричного элемента приобретает вид

$$R(\alpha, q) = (-1)^{\Delta m} \int_0^\infty d\xi \int_0^\infty d\eta \frac{\xi + \eta}{4} \times$$

$$\times \Psi_{n',k',m'}^*(\xi, \eta) \exp \left\{ iq \frac{\xi - \eta}{2} \cos \alpha \right\} \Psi_{n,k,m}(\xi, \eta) \times$$

$$\times J_{\Delta m}(q\sqrt{\xi\eta} \sin \alpha), \quad (5)$$

где $\Psi_{n,k,m}(\xi, \eta)$ и $\Psi_{n',k',m'}(\xi, \eta)$ — координатные части параболических волновых функций. Во избежание путаницы следует указать, что маркировка волновых функций с помощью электрического квантового числа k делается для краткости и упрощения записи, поскольку эти функции являются произведением двух волновых функций, зависящих от раз-

ных переменных и параболических квантовых чисел n_1 и n_2 соответственно, а $k = n_1 - n_2$ [25, 27]. И именно в терминах параболических квантовых чисел n_1 , n_2 проводятся реальные вычисления [25] матричных элементов.

2.2. Обобщение борновского приближения с учетом нормировки вероятности и адиабатического фактора

Как известно, условия применимости первого борновского приближения могут нарушаться, если выражение для вероятности перехода оказывается больше единицы [28, 29]. Этот недостаток принято устранять введением принудительной нормировки выражения для вероятности перехода в борновском приближении [28, 29], для чего необходимо решать трансцендентные уравнения на каждом шаге интегрирования, при представлении эффективного сечения столкновения в виде интеграла по прицельному параметру ρ [28, 29]. Однако в силу эквивалентности квазиклассического и волнового рассмотрений борновского приближения [30] в настоящей работе нормировка достигается новым более простым способом — введением фактора ветвления по переданному импульсу q . При этом нормированная вероятность имеет вид

$$W_{norm}(q) = \frac{W(q)}{1 + W(q)}. \quad (6)$$

Кроме этого, при малых энергиях стандартные борновские сечения неупругих переходов нарушаются, что приводит, как известно, к резкому возрастанию сечений в области малых скоростей [21, 25, 28, 29]. Корректный учет перехода в область медленных столкновений представляет собой сложную проблему, связанную с решением задачи сильной связи атомных состояний, которая, однако, радикально зависит от числа учитываемых уровней. В данной работе указанная проблема решается на основе метода сильной связи в двухуровневой системе [20], в котором учитывается сильная попарная связь между основным и возбужденным состояниями. Этот метод позволяет перейти к малым скоростям путем умножения выражения $W(q)$ на дополнительный адиабатический фактор. Адиабатический фактор определяется экспонентой с показателем, равным отношению частоты перехода $\omega = \Delta E/\hbar$ к обратному времени столкновений

$$\tau_{col}^{-1} = \frac{v}{\rho_W} \sim \frac{v^2}{n^2}$$

со знаком минус [21], где ρ_W — радиус Вейскопфа.

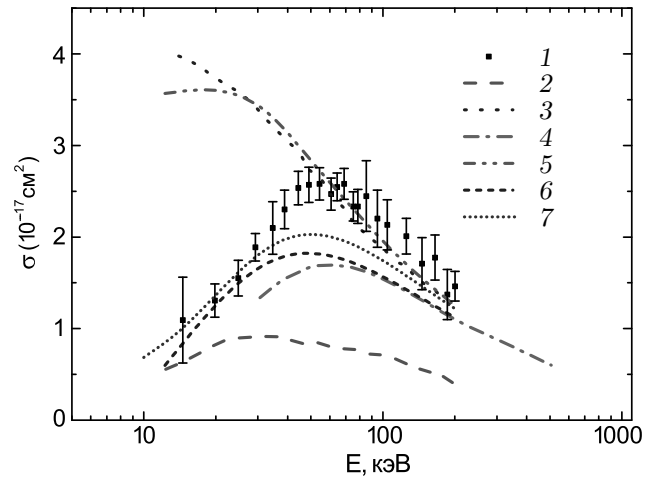


Рис. 2. Суммарное сечение возбуждения уровня с $n = 3$ из основного состояния: 1 — эксперимент [22]; 2 — модель сильной связи, учитывающая 7 состояний [23]; 3 — метод Борна [24]; 4 — метод Глаубера [11]; 5 — метод Борна с нормировкой вероятности (6); 6 — метод Борна с нормировкой вероятности и адиабатическим фактором (7); 7 — расчет по аппроксимационной формуле [33]

В этом случае нормированная вероятность определяется формулой

$$W_{norm}(q) = \frac{W(q) \exp \left\{ -\frac{\Delta E n^2}{v^2} \right\}}{1 + W(q) \exp \left\{ -\frac{\Delta E n^2}{v^2} \right\}}. \quad (7)$$

Дальнейшая подстановка (6) и (7) в (1) позволяет получить нормированные эффективные сечения возбуждения, с корректным поведением в области малых энергий столкновения.

Анализ имеющихся литературных данных [11, 22–24] показывает, что даже для атома водорода результаты вычислений сечений возбуждения разными методами сильно отличаются как друг от друга, так и в сравнении с экспериментом [22]. На рис. 2 представлены результаты расчетов сечений возбуждения уровня $n = 3$ из основного состояния в первом борновском приближении [24, 25] (далее для краткости называемого методом Борна), методом сильной связи [23] и методом Глаубера [11, 31, 32]. Приведенные на рисунке сечения (кривые 4–6) являются суммой парциальных сечений возбуждения перехода по параболическим квантовым числам km . Из представленного сравнения следует, что суммарное сечение, рассчитанное в борновском приближении в параболическом базисе по формуле (6), совпадает с аналогичным суммарным сечением, рассчитанным в сферических координатах [24]. Это условие должно выполняться из общих соображений [25] и является индикатором точности проведенных расчетов. В области малых энергий с экспериментом лучше согла-

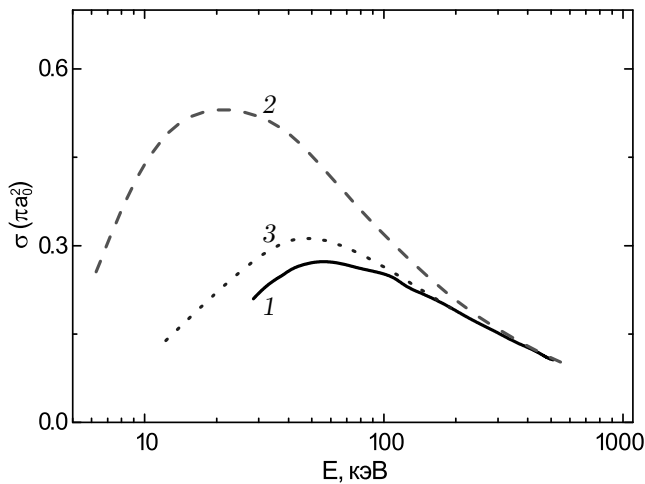


Рис. 3. Эффективные сечения перехода $100 \rightarrow 210$: 1 — метод Глаубера [11]; 2 — метод Борна с нормировкой вероятности (6); 3 — метод Борна с нормировкой вероятности и адиабатическим фактором (7)

суются расчеты методом Борна с нормировкой вероятности и с учетом адиабатического фактора (7) и методом Глаубера [11]. При больших энергиях достаточно хорошее согласие с экспериментальными данными показывают как метод Борна, так и метод Глаубера [11]. В то же время суммарное сечение, рассчитанное в модели сильной связи [23], учитывающей 7 состояний, лежит гораздо ниже остальных.

Следует отметить, что расчеты в [11] также проводились в базисе сферических волновых функций (ВФ) $n'l'm'$, но заданных в столкновительной системе координат, с использованием их преобразования поворотом в ВФ nlm , определенные в системе координат, связанной с электрическим полем, и последующего выражения в этой системе параболических ВФ через указанные ВФ nlm . Такое громоздкое преобразование приводит к появлению в выражении для эффективных сечений членов, обусловленных интерференцией амплитуд рассеяния, и значительно усложняет анализ и получение результатов.

Для построения кинетической радиационно-столкновительной модели необходимы расчеты парциальных сечений возбуждения переходов по параболическим квантовым числам. На рис. 3 и 4 представлено сравнение парциальных сечений возбуждения из основного состояния, рассчитанных методом Борна с нормировкой вероятности (6) и с учетом адиабатического фактора (7). Видно, что при учете адиабатического фактора в области малых энергий сечения возбуждения уменьшаются, а при большой энергии сечения приближаются к борновскому пределу.

Кроме эффективных парциальных сечений возбуждения из основного состояния для анализа атом-

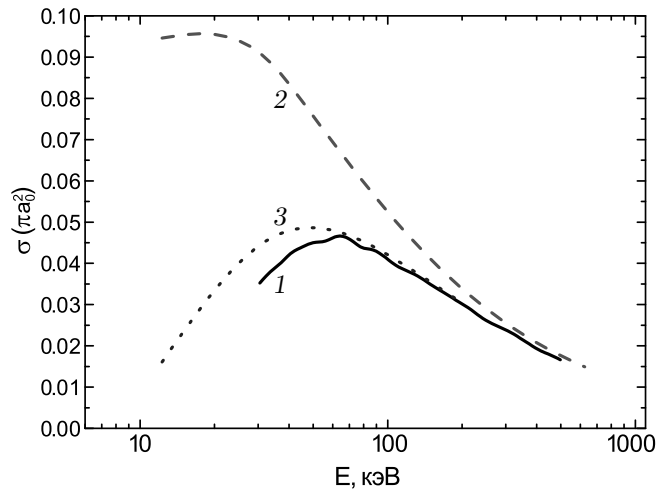


Рис. 4. Эффективные сечения перехода $100 \rightarrow 320$: 1 — метод Глаубера [11]; 2 — метод Борна с нормировкой вероятности (6); 3 — метод Борна с нормировкой вероятности и адиабатическим фактором (7)

ной кинетики в рамках такого же подхода были выполнены численные расчеты парциальных сечений переходов между возбужденными уровнями nkm с разными главными квантовыми числами, а также переходов без изменения главного квантового числа. Как функции энергии эти сечения ведут себя в той или иной мере подобно описанным выше зависимостям, но демонстрируют сильный разброс значений для разных конкретных nkm верхнего и нижнего уровней, который может достигать несколько порядков. При этом, например, сечения переходов между состояниями с главными квантовыми числами, отличающимися на 1, могут быть как одного порядка с сечениями без изменения n , так и отличаться от них на несколько порядков. Поэтому отсутствие результатов расчета таких сечений в литературе и иррегулярность значений сильно усложняют анализ атомной кинетики в nkm -представлении.

3. РАДИАЦИОННО-СТОЛКНОВИТЕЛЬНАЯ КИНЕТИКА ЗАСЕЛЕНИЯ ШТАРКОВСКИХ ПОДУРОВНЕЙ

На основе рассчитанных в базисе параболических волновых функций данных по радиационно-столкновительным процессам была построена кинетическая модель для определения населенностей всех состояний атома водорода в диапазоне главных квантовых чисел $n = 1-6$. Скорости радиационных распадов рассчитывались по формулам Гордона [27]. Сечения возбуждения и девозбуждения в столкновениях с протонами были вычислены в соответствии с процедурой, описанной в разд. 2. Решалась система из 56 линейных алгебраических урав-

нений, определяющая заселение штарковских подуровней N_a :

$$-N_a[N_p \sum_b g_b v \sigma_{ab}(v) + A_a^{Tot} + N_p \sigma_a^{ion}(v)] + \sum_{b \neq a} N_b [A_{ba} + g_a N_p v \sigma_{ba}(v)] = 0, \\ A_a^{Tot} = \sum_{b < a} A_{ab}, \quad a, b = 1-56, \quad (8)$$

где a, b — наборы квантовых чисел nkm соответствующего состояния, g_a, g_b — статистический вес состояния, A_{ab} — вероятность радиационного распада, N_p — плотность плазмы, $\sigma_a^{ion}(v)$ — сечение ионизации уровня a [33, 34]. При этом рассматривалось два случая: 1) без ионизации из-за столкновений с протонами ($\sigma_{ion}(v) = 0$); 2) с ионизацией. Для эффективных интегральных сечений ионизации уровней с главным квантовым числом n были использованы аппроксимационные формулы [33, 34], которые получены фиттингом результатов расчетов методом Монте-Карло [35]. Поскольку парциальные сечения столкновительной ионизации параболических состояний отсутствуют в литературе, использовались полные сечения ионизации протонами, приведенные в [33, 34]. Кинетическая модель была ограничена только состояниями $n = 1-6$, при этом для описания кинетики подуровней с $n = 6$ использовались полные аппроксимационные сечения возбуждения из [33, 34]. Такой выбор базиса основан на утверждениях [17–19] о малом влиянии кинетики верхних уровней с $n \geq 5$ на населенности штарковских подуровней с $n = 3$, определяющих поляризационные характеристики излучения линии H_α . Кроме того, как видно из проведенных ранее расчетов [17, 18], при плотности плазмы $\sim 10^{13} \text{ см}^{-3}$ населенности состояний с ростом n резко уменьшаются по величине, а абсолютная амплитуда скачков населенностей разных состояний km в пределах одного n становится очень малой, поэтому использование огрубленного подхода в виде полных сечений ионизации протонами выглядит вполне оправданным в контексте заявленных целей. Кроме того, в предположении стационарности дополнительным условием является равенство суммы относительных населенностей всех уровней 1. На рис. 5 показаны рассчитанные в работе населенности уровней при величине магнитного поля $B = 3 \text{ Тл}$, энергии пучка $E = 50 \text{ кэВ}$ и плотности плазмы $N_p = 3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$.

Сравнение с данными работы [17] обнаруживает относительно удовлетворительное согласие распределений населенностей в диапазоне $n = 1-6$, если принять во внимание, что в [17] кинетическая схе-

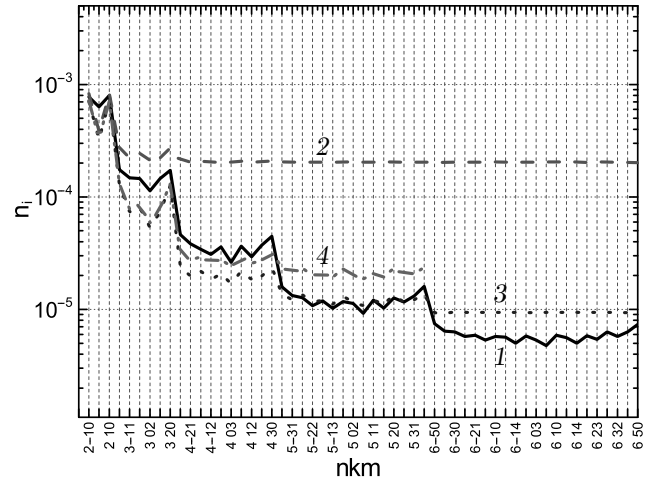


Рис. 5. Расчетные относительные населенности $n_i = N_i/g_i$ штарковских подуровней $i = nkm$, деленные на статистический вес при $B = 3 \text{ Тл}$, $N_p = 3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, $E = 50 \text{ кэВ}$: 1 — данные работы [17]; 2 — расчет по кинетической модели без учета ионизации протонами (состояния $n = 1-6$); 3 — расчет по кинетической модели с учетом ионизации протонами (состояния $n = 1-6$); 4 — расчет по кинетической модели с учетом ионизации протонами (состояния $n = 1-5$)

ма включала уровни с $n = 1-10$ и решалась система нестационарной кинетики с учетом столкновительной ионизации ионами и перезарядки на нейтральном пучке, а также электрон-атомных столкновений [11]. В работе [17] использовался метод Глаубера для расчета сечений возбуждения с помощью сферических волновых функций nkm с последующим переходом к параболическим квантовым числам. Проведенное сравнение демонстрирует существенное влияние ионизации протонами на распределение населенностей верхних уровней, и в меньшей степени — на распределение населенностей нижних с $n = 2-3$. Кроме того, также продемонстрировано влияние числа учтенных состояний. Показано, что населенности состояний $n = 3-5$, полученные в кинетической модели с $n = 1-6$, лежат ниже населенностей, которые получены с $n = 1-5$. В то же время для состояний уровня с $n = 3$ эта разница относительно мала. Также видно, что результаты нашей работы воспроизводят форму распределения населенностей из работы [17], поскольку в ней также использовались сечения ионизации при столкновениях с протонами и перезарядки из [33], которые не зависят от электрического k и магнитного m квантовых чисел. Имеющиеся отличия могут быть связаны также с тем, что в нашей кинетической модели пренебрегалось вкладом столкновений с электронами по сравнению с протонами.

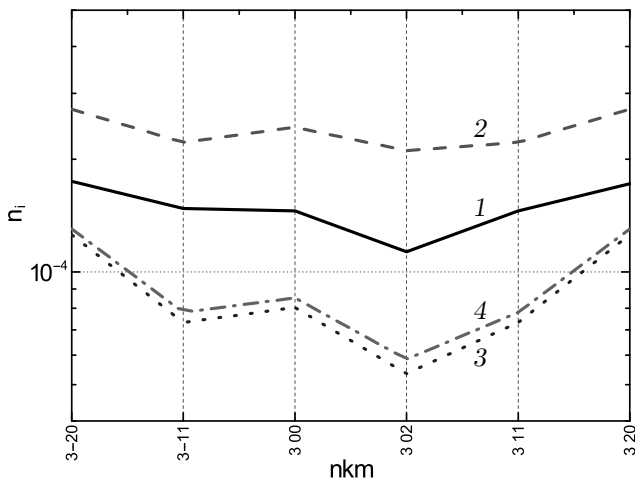


Рис. 6. Расчетные относительные населенности верхних штарковских подуровней линии H_α , деленные на статистический вес $n_i = N_i/g_i$ при $B = 3$ Тл, $N_p = 3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, $E = 50$ кэВ. 1 — данные работы [17]; 2 — расчет по кинетической модели без учета ионизации протонами (состояния $n = 1-6$); 3 — расчет по кинетической модели с учетом ионизации протонами (состояния $n = 1-6$); 4 — расчет по кинетической модели с учетом ионизации протонами (состояния $n = 1-5$)

В работе [17] проведен также расчет населенностей с учетом ионизации индуцированным (электродинамическим) электрическим полем, однако этот канал не оказывает существенного влияния на населенности уровней с $n = 2-6$. Действительно, расчеты по полуэмпирической формуле [36], показывают, что скорость ионизации полем при $E = 100$ кэВ и $B = 5$ Тл для уровней с $n = 5$ ничтожно мала, а для $n = 6$ на 8–10 порядков ниже других каналов распада — радиационного, девозбуждения и ионизации протонами. Этот канал распада необходимо будет включать, если расчеты кинетики будут охватывать также уровни с $n \geq 8$.

На рис. 6 в увеличенном масштабе представлены расчетные относительные населенности верхних штарковских подуровней компонент линии H_α . Как видно из этого сравнения, населенности в модели с $n = 1-5$ мало отличаются от случая $n = 1-6$. Это находится в соответствии с сопоставлением результатов расчетов с $n = 1-10$ в [17] и с $n = 1-5$ в [19]. При этом влияние канала ионизации протонами очень существенно, в то время как в цитируемых работах, с которыми проводилось сравнение, это никак не отмечалось и не анализировалось.

Действительно, как показывает анализ, среднее отклонение в процентах настоящих расчетов населенностей для системы уровней $n = 1-6$ и условий на рис. 6 от данных [17] без учета ионизации прото-

нами составляет около 1840%, с учетом ионизации — около 39%, а для $n = 3$ — около 62–42%.

В работах [8, 11, 17–20] справедливо указывалось, что заселение штарковских подуровней атомов диагностического пучка должно быть неравновесным — нетермодинамическим, однако при этом результаты кинетических расчетов никак не анализировались на предмет характера этой неравновесности. Сопоставление скоростных коэффициентов, проведенное нами для условий, представленных на рис. 5, показывает, что скорости возбуждения протонами и скорости переходов между возбужденными уровнями значительно превосходят радиационные константы, что соответствует условиям статистического характера населенностей штарковских подуровней. С другой стороны, ввиду малости разности энергий этой системы квантовых состояний по сравнению с энергией пучка, все сечения возбуждения приблизительно одинаковы, что в конечном итоге приводит к равной населенности всех состояний (кривая 2 на рис. 5). В то же время скорости ионизации протонами при плотности $N_p = 3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ намного больше радиационных констант, поэтому населенности в итоге определяются равновесием между процессами возбуждения и ионизации. Скорости ионизации протонами растут заметным образом по мере увеличения n , в то время как скорости возбуждения в среднем приблизительно постоянны, что и приводит к уменьшению населенностей в этом случае с ростом n (см. рис. 5). Как мы видим, подобно данным, приведенным в [17–20], населенности в пределах фиксированного главного квантового числа слегка убывают при уменьшении электрического квантового числа. Это объясняется тем, что сечения возбуждения имеют тенденцию к снижению по мере увеличения магнитного квантового числа верхнего подуровня.

С другой стороны, при малой плотности плазмы следует ожидать реализацию коронального равновесия, когда населенности определяются отношением скорости возбуждения из основного состояния к скорости полного радиационного распада. На рис. 7 показаны результаты расчетов относительных населенностей при энергии пучка $E = 50$ кэВ и плотности плазмы $N_p = 10^{10} \text{ см}^{-3}$.

Для такой малой плотности скорость ионизации при столкновениях с протонами уже оказывается меньше радиационных констант и существенно вклада в распределение населенностей не вносит. Поскольку при этом скорости возбуждения разных уровней по-прежнему близки по величине, распределение населенностей в зависимости от nkm приобретает характер своеобразных пилообразных коле-

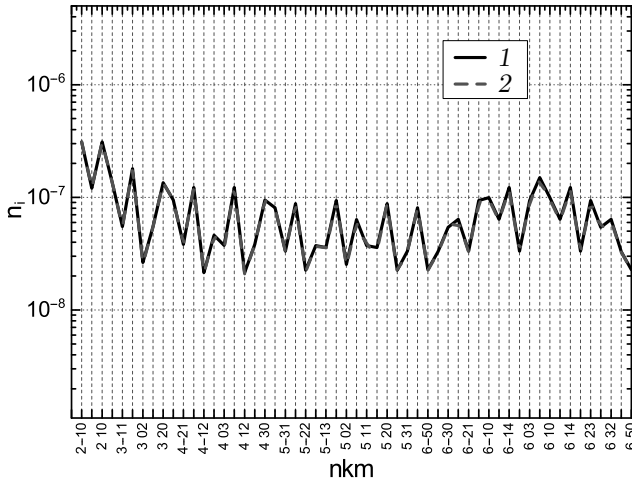


Рис. 7. Расчетные относительные населенности штарковских подуровней линии H_α , деленные на статистический вес $n_i = N_i/g_i$ при $B = 3$ Тл, $N_p = 10^{10} \text{ см}^{-3}$, $E = 50$ кэВ. 1 — расчет по кинетической модели без учета ионизации протонами (состояния $n = 1-6$); 2 — расчет по кинетической модели с учетом ионизации протонами (состояния $n = 1-6$)

баний около некоторого среднего значения по мере чередования отношения статистических весов, принимающих для штарковских подуровней только два значения 1 или 2, что, собственно, и отображено на рис. 7. При этом, несмотря на такое нестандартное поведение населенностей, имеет место корональное равновесие.

4. СИНТЕТИЧЕСКИЙ MSE-СПЕКТР ИЗЛУЧЕНИЯ ЛИНИИ H_α

В MSE-диагностике, как правило, анализируются поляризационные характеристики эмиссионного спектра штарковского мультиплета линии H_α [1–20]. Абсолютная полная интенсивность I_{3j-2i} некоторой индивидуальной штарковской компоненты $3j \rightarrow 2i$ линии H_α определяется стандартным выражением

$$I_{3j-2i} = A_{3j-2i} \hbar \omega_{3j-2i} \frac{N_{3j}}{g_{3j}}, \quad (9)$$

где A_{3j-2i} — вероятность радиационного распада с подуровня $3j$ на подуровень $2i$, $\hbar \omega_{3j-2i}$ — энергия между уровнями, N_{3j} , g_{3j} — населенность и статистический вес состояния $3j$ [27], а цифры в нижних индексах равны значениям главных квантовых чисел соответствующих уровней. Для расчета интенсивностей компонент линии решается стационарная система кинетических уравнений для населенностей штарковских подуровней верхнего уровня $3j$ с учетом его связи с другими уровнями. Как указывалось выше, в работе используются эффективные

сечения столкновительных переходов, рассчитанные методом Борна с нормировкой вероятности и адиабатическим фактором (см. разд. 2). В статистическом пределе [27] — большой плотности — считается, что заселение уровней происходит пропорционально их статистическому весу, а интенсивность I_{3j-2i}^{St} определяется выражением

$$I_{3j-2i}^{St} \sim A_{3j-2i} \hbar \omega_{3j-2i}, \quad (10)$$

так что населенности разных штарковских подуровней одинаковы! Однако, как показывают детальные кинетические расчеты в неравновесной системе плазма + пучок нейтральных атомов с энергией, много большей температуры плазмы, наблюдается разница населенностей штарковских подуровней даже при очень большой плотности плазмы.

В динамическом пределе [27] — малой плотности — населенности уровней определяются соотношением между возбуждением из основного состояния и полной вероятностью радиационного распада A_{3j}^{Tot} , а интенсивность компоненты $3j$ в динамическом пределе I_{3j}^{Dyn} для системы уровней $n = 1-6$ определяется выражением

$$I_{3j}^{Dyn} = A_{3j-2i} \hbar \omega_{3j-2i} \frac{N_p v}{A_{3j}^{Tot}} \left[\sigma_{1-3j} + \sum_a \frac{A_{4a-3j} \sigma_{1-4a}}{A_{4a}^{Tot}} + \sum_b \frac{A_{5b-3j} \sigma_{1-5b}}{A_{5b}^{Tot}} + \sum_c \frac{A_{6c-3j} \sigma_{1-6c}}{A_{6c}^{Tot}} \right]. \quad (11)$$

Здесь $\sigma_{1-nj,a,b,c}$ — сечения возбуждения из основного состояния на уровень с главным квантовым числом n и набором электрического и магнитного квантовых чисел km (j — для $n = 3$, a — для $n = 4$, b — для $n = 5$, c — для $n = 6$) с учетом адиабатического фактора, $A_{na,b,c-3j}$ — вероятность радиационного распада с уровня $n = 4, 5, 6$ на уровень $3j$, $A_{na,b,c}^{Tot}$ — полная вероятность радиационного распада, N_p — плотность плазмы, v — скорость пучка.

На рис. 8–10 представлены синтетические спектры линии H_α с длиной волны 656 нм, соответствующие различным параметрам плазмы и пучка. Все относительные интенсивности нормированы на соответствующую расчетную величину интенсивности центральной компоненты линии. Для понимания соотношения между кинетическим и статистическим распределениями интенсивностей во врезках приведены константы увеличения или уменьшения значений в случае нормировки кинетических распределений на значение статистической интенсивности цен-

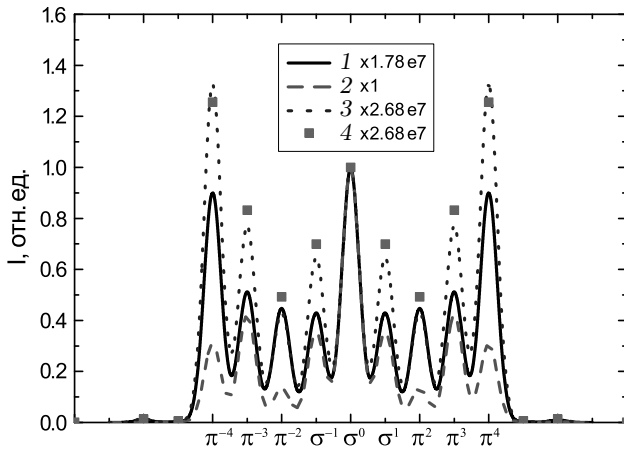


Рис. 8. Синтетический MSE-спектр излучения линии H_α в относительных единицах для $B = 5$ Тл, $N_p = 10^{10} \text{ см}^{-3}$, $E = 100$ кэВ: 1 — расчет методом Борна с нормировкой вероятности и адиабатическим фактором (9) с учетом ионизации; 2 — статистическое распределение населенностей (10); 3 — распределение населенностей в динамическом пределе (11); 4 — расчет из работы [19] методом Глаубера

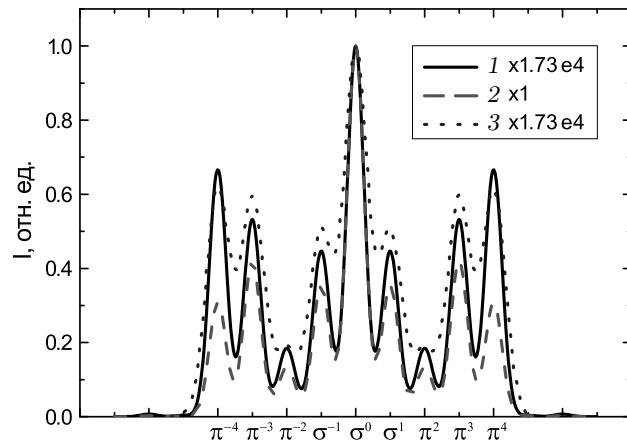


Рис. 9. Синтетический MSE-спектр излучения линии H_α в относительных единицах для $B = 3$ Тл, $N_p = 10^{13} \text{ см}^{-3}$, $E = 50$ кэВ: 1 — метод Борна с нормировкой вероятности и адиабатическим фактором (9) с учетом ионизации; 2 — статистическое распределение населенностей (10); 3 — расчет из работы [10] методом Глаубера

тральной компоненты. На оси абсцисс π^d или σ^d обозначают относительное положение центра сублиний отдельных штарковских компонент в соответствии с их поляризацией (π или σ) и относительным расщеплением $d = (3k_j - 2k_i)$ (в единицах $(3/2)F$) от положения центральной компоненты линии. Для демонстрации синтетического спектра выбран гауссовский профиль штарковских компонент с одинаковой полушириной $\delta = 0.25$ в тех же относительных единицах оси абсцисс на рис. 8. Величина полуширины выбрана исключительно в целях наглядного отображения спектра линии.

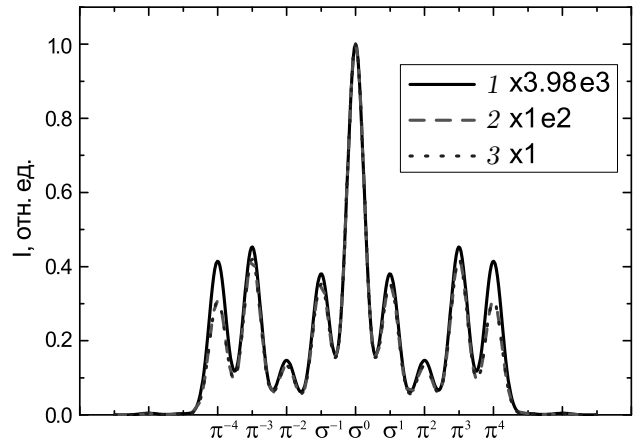


Рис. 10. Синтетический MSE-спектр излучения линии H_α в относительных единицах для $B = 3$ Тл, $N_p = 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $E = 50$ кэВ: 1 — расчет методом Борна с нормировкой вероятности, адиабатическим фактором (9) и с учетом ионизации; 2 — расчет методом Борна с нормировкой вероятности и адиабатическим фактором (9) без учета ионизации; 3 — статистическое распределение населенностей (10)

Для расчета населенностей использовалась кинетическая модель, учитывающая ионизацию водорода при столкновении с протонами [32] в предположении наблюдения в направлении, перпендикулярном скорости пучка.

Из сопоставления (10) и (11) следует, что статистические населенности всегда больше динамического предела и соответственно результатов кинетического расчета при малой плотности, но при большой плотности это соотношение неочевидно. Это подтверждается результатами расчетов синтетического спектра H_α с помощью описанной выше кинетической модели, которые представлены на рис. 8. В то же время рис. 8–10 имеют в основном демонстрационный характер, так как соответствующие расчеты были выполнены, чтобы выявить характер изменения синтетического спектра в зависимости от величины магнитного поля, плотности плазмы и энергии пучка. Например, для таких больших значений магнитного поля, как на рис. 8, уже необходимо учитывать квадратичный эффект Зеемана и упрощенное представление о MSE здесь неприменимо [37].

Из рис. 8–10 видно, как реализуется корональное приближение при малой плотности плазмы и статистический предел в плотной плазме. По мере увеличения плотности на рис. 9, 10 отличие синтетических интенсивностей, полученных из расчетов полной кинетики с учетом ионизации протонами, от статистических уменьшается. Кроме того, на рис. 10 заметно, что учет ионизации отклоняет отношение интенсивностей от статистического предела, что свидетельствует об изменении характера равновесия.

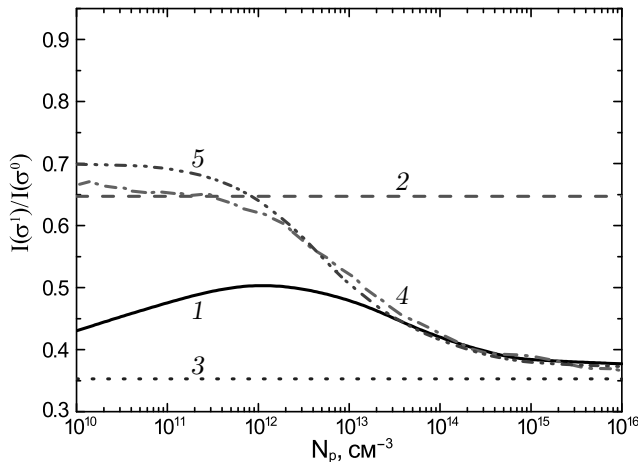


Рис. 11. Отношение интенсивностей $I(\sigma^1)/I(\sigma^0)$ линии H_α в зависимости от плотности плазмы ($B = 5$ Тл, $E = 100$ кэВ): 1 — расчетные данные по (9) с учетом ионизации; 2 — динамический предел (11); 3 — статистический предел (10); 4 — данные [17]; 5 — данные работы [19]

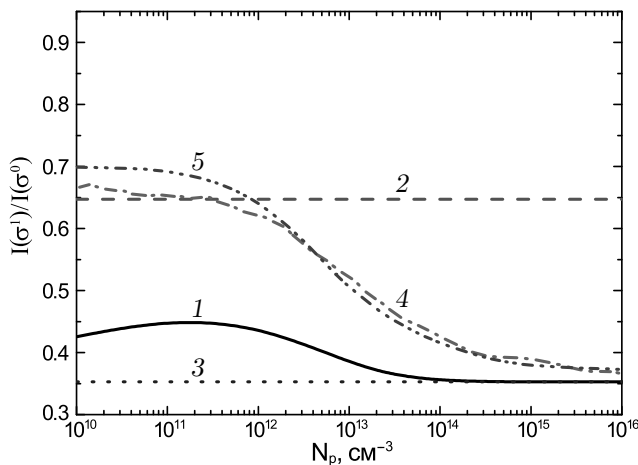


Рис. 12. Отношение интенсивностей $I(\sigma^1)/I(\sigma^0)$ линии H_α в зависимости от плотности плазмы ($B = 5$ Тл, $E = 100$ кэВ): 1 — расчетные данные по (9); 2 — динамический предел (11); 3 — статистический предел (10); 4 — данные [17]; 5 — данные работы [19]

Проведенное сопоставление относительных интенсивностей на рис. 8–10, нормированных на соответствующее значение интенсивности центральной компоненты, демонстрирует хорошее согласие с результатами других авторов.

Результаты этого анализа показывают, что и при малых, и при больших плотностях «кинетические» населенности в системе нейтральный энергичный пучок — плазма много меньше статистических и носят неравновесный нетермодинамический характер.

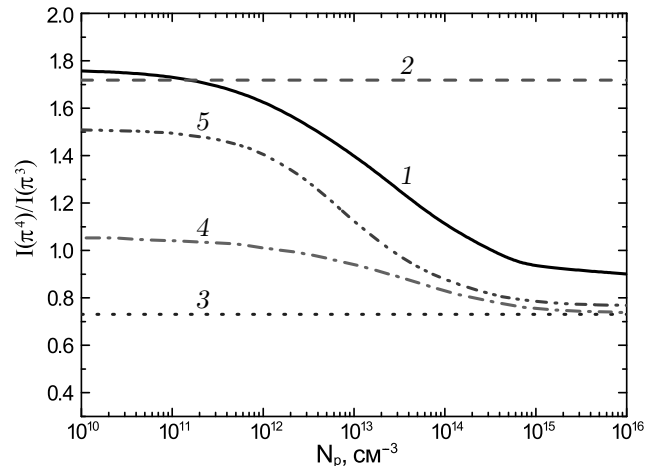


Рис. 13. Отношение интенсивностей $I(\pi^4)/I(\pi^3)$ линии H_α в зависимости от плотности плазмы ($B = 5$ Тл, $E = 100$ кэВ): 1 — расчетные данные (9) с учетом ионизации; 2 — динамический предел (11); 3 — статистический предел (10); 4 — данные [17]; 5 — данные работы [19]

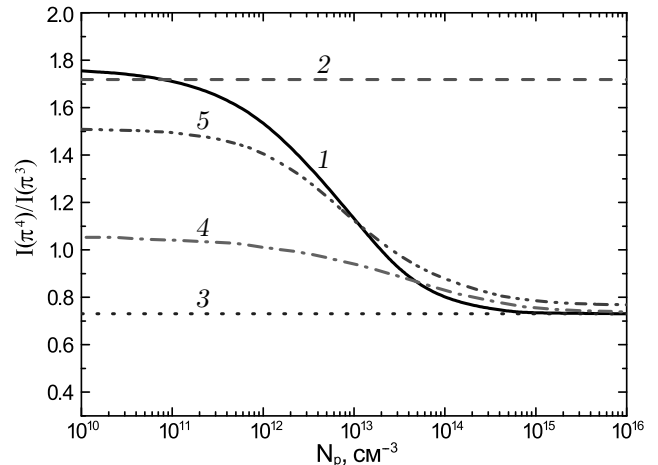


Рис. 14. Отношение интенсивностей $I(\pi^4)/I(\pi^3)$ линии H_α в зависимости от плотности плазмы ($B = 5$ Тл, $E = 100$ кэВ): 1 — расчетные данные по (9) без учета ионизации; 2 — динамический предел (11); 3 — статистический предел (10); 4 — данные [17]; 5 — данные работы [19]

5. ПРЕДЕЛЬНЫЕ СЛУЧАИ ОТНОШЕНИЯ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ

На рис. 11–16 представлены отношения интенсивностей некоторых компонент линии H_α как функции плотности плазмы. Из рисунков видно, что при малых плотностях плазмы реализуется корональное равновесие, и отношение интенсивностей близко к динамическому пределу, а в пределе больших плотностей отношение интенсивностей приближается к статистическому пределу. Отклонение от

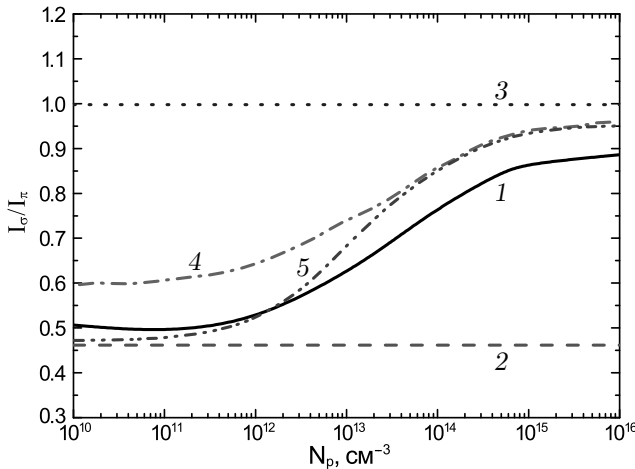


Рис. 15. Отношение суммы интенсивностей σ -компонент I_σ , деленной на статистический вес равный 2 из-за двух независимых поляризаций, к сумме интенсивностей π -компонент I_π линии H_α в зависимости от плотности плазмы ($B = 5$ Тл, $E = 100$ кэВ): 1 — расчетные данные по (9) с учетом ионизации; 2 — динамический предел (11); 3 — статистический предел (10); 4 — данные [17]; 5 — данные работы [19]

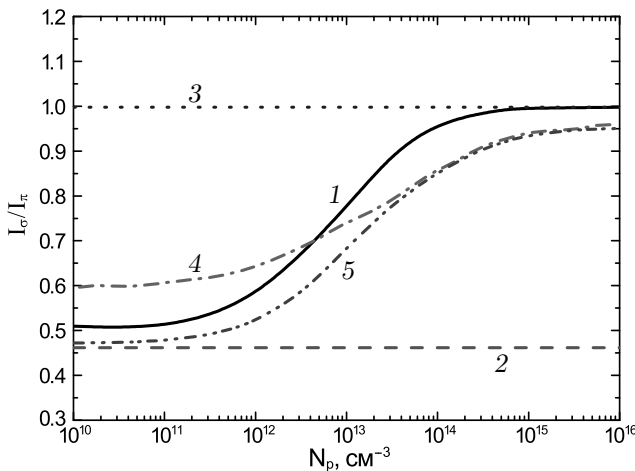


Рис. 16. Отношение суммы интенсивностей σ -компонент I_σ , деленной на статистический вес равный 2 из-за двух независимых поляризаций, к сумме интенсивностей π -компонент I_π линии H_α в зависимости от плотности плазмы ($B = 5$ Тл, $E = 100$ кэВ): 1 — расчетные данные по (9) без учета ионизации; 2 — динамический предел (11); 3 — статистический предел (10); 4 — данные [17]; 5 — данные работы [19]

него связано с ионизацией атомов пучка при столкновениях с протонами плазмы. Проведено сравнение с результатами работ [17] и [19], в которых для расчета сечений возбуждения использовались сферические волновые функции с последующим переходом в параболический базис, а сами сечения вычислялись методом Глаубера. В работе [17] в кинетической мо-

дели рассматривались состояния вплоть до $n = 10$, в то время как в [19] расчеты были ограничены состояниями с $n = 5$. Можно заметить влияние отношения интенсивностей компонент от числа учтенных состояний.

6. ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ MSE-СПЕКТРОВ ИЗЛУЧЕНИЯ

В случае, если конструкционные особенности установки позволяют осуществить наблюдение по направлению, перпендикулярному скорости пучка, линия наблюдения образует угол θ с направлением электрического поля. Тогда вектор колебаний электрического поля электромагнитной волны (ЭМВ) излучения будет составлять угол $\pi/2 - \theta$ с направлением электрического поля. Вектор колебаний излучения π -компонент вдоль электрического поля будет иметь проекцию на вектор поляризации ЭМВ, пропорциональный $\cos(\pi/2 - \theta) = \sin \theta$. В то же время вектор колебаний σ -компонент в плоскости, перпендикулярной скорости, будет составлять с вектором поляризации ЭМВ угол θ и давать вклад в интенсивность $I_\sigma \cos^2 \theta$, где I_σ обозначает половину суммарной интенсивности σ -компонент линии. Также σ -компоненты будут давать вклад в поляризацию ЭМВ, перпендикулярную плоскости, образованной вектором электрического поля и направлением наблюдения, и направленную вдоль скорости с интенсивностью, равной I_σ . Тогда степень поляризации излучения относительно направления скорости при таком наблюдении можно выразить в виде

$$P = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}} = \frac{I_\pi \sin^2 \theta + I_\sigma \cos^2 \theta - I_\sigma}{I_\pi \sin^2 \theta + I_\sigma (\cos^2 \theta + 1)} = \frac{(I_\pi - I_\sigma) \sin^2 \theta}{I_\pi \sin^2 \theta + I_\sigma (\cos^2 \theta + 1)}. \quad (12)$$

Важно отметить, что в пределе больших плотностей и в отсутствие ионизации степень поляризации стремится к нулю при любом угле наблюдения в статистическом пределе. На рис. 17 приведены зависимости степени поляризации излучения линии H_α от угла θ при различных плотностях плазмы, полученные в рамках настоящей кинетической модели без учета ионизации протонами.

Как видно на рис. 17, при увеличении плотности плазмы степень поляризации линии H_α стремится к нулю при любом значении угла θ . При этом, как отмечалось в разд. 3, учет ионизации нарушает статистический предел, и поэтому даже при большой плотности степень поляризации не стремится

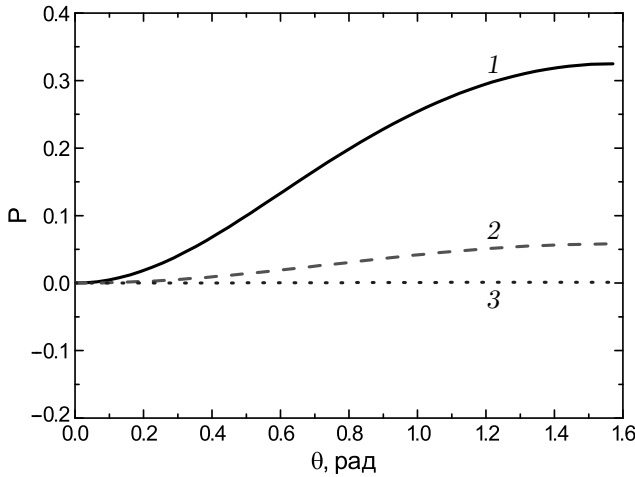


Рис. 17. Степень поляризации линии H_α без учета влияния ионизации в зависимости от угла θ ($B = 5$ Тл, $E = 100$ кэВ) при разных значениях плотности плазмы N_e [см $^{-3}$]: 1 — 10^{10} ; 2 — $3 \cdot 10^{13}$; 3 — 10^{16}

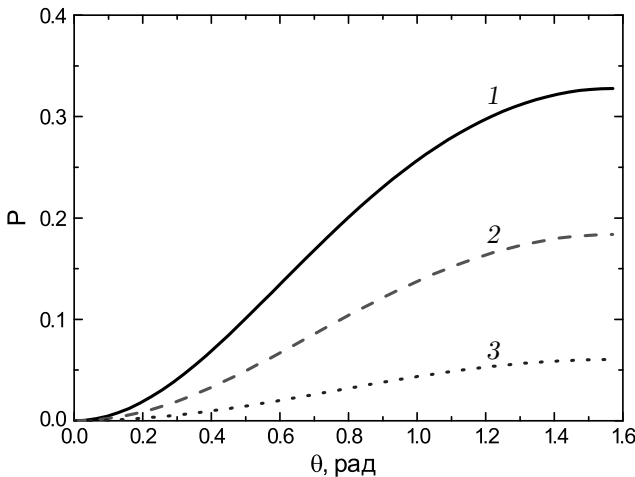


Рис. 18. Степень поляризации линии H_α с учетом влияния ионизации в зависимости от угла θ ($B = 5$ Тл, $E = 100$ кэВ) при разных значениях плотности плазмы N_e [см $^{-3}$]: 1 — 10^{10} ; 2 — $3 \cdot 10^{13}$; 3 — 10^{16}

к нулю, как это видно на рис. 18. Также интересно проследить за поведением степени поляризации при фиксированном угле наблюдения в зависимости от плотности плазмы. Такие зависимости приведены на рис. 19 и 20.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование поляризационных характеристик эмиссионного спектра штарковских компонент линии H_α в условиях наблюдения перпендикулярно направлению диагностического пучка нейтралов для MSE-диагностики, инжектируемого поперек магнитного поля установки. Для получения синтетического спектра развит метод

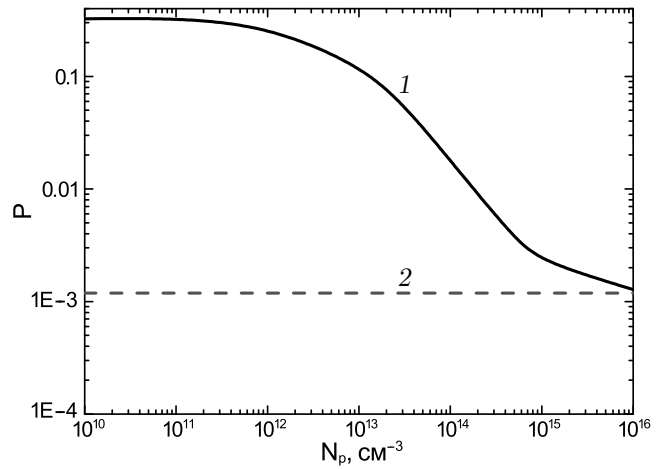


Рис. 19. Степень поляризации линии H_α при $B = 5$ Тл, $E = 100$ кэВ, $\theta = 90^\circ$: 1 — без учета влияния ионизации в зависимости от плотности плазмы; 2 — статистический предел в этих условиях

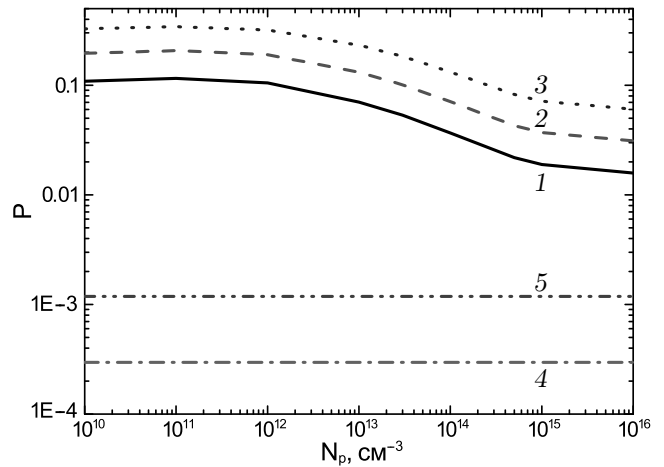


Рис. 20. Степень поляризации линии H_α с учетом влияния ионизации в зависимости от плотности плазмы при различных углах ($B = 5$ Тл, $E = 100$ кэВ): 1 — $\theta = 30^\circ$; 2 — $\theta = 45^\circ$; 3 — $\theta = 90^\circ$; 4 — статистический предел при $\theta = 90^\circ$; 5 — статистический предел при $\theta = 30^\circ$

расчета эффективных сечений возбуждения переходов между штарковскими подуровнями водородоподобного атома при столкновениях с протонами, основанный на методе Борна с нормированной вероятностью перехода и адиабатическим фактором, обеспечивающим более корректное поведение эффективных сечений в области малых энергий столкновения, когда формально применимость метода Борна нарушается. Расчеты проведены в базисе параболических волновых функций с осью квантования вдоль направления электродинамического электрического поля в системе координат покоя диагностического пучка. Как и в методе Глаубера [11, 31, 32], при этом учитывается, что в этой

области энергий столкновений тяжелых частиц [11], характерной для пучков нейтралов MSE-диагностики, эффективный передаваемый импульс перпендикулярен направлению скорости пучка. Создана кинетическая радиационно-столкновительная модель расчета населенностей штарковских подуровней водородного атома в базисе параболических волновых функций с квантовыми числами $n_1 n_2 m$, охватывающая все состояния с главным квантовым числом n в интервале 1–6. Проведены расчеты населенностей штарковских подуровней для $n = 1–6$ с учетом и без учета процесса столкновительной ионизации протонами и на их основе рассчитаны синтетические эмиссионные спектры интенсивности штарковских компонент линии H_α для разных параметров плазмы и диагностического пучка. Показано, что при малой плотности плазмы распределение населенностей по штарковским подуровням соответствует корональному равновесию. При повышении плотности плазмы сохраняется нетермодинамический характер равновесия, при котором населенности штарковских подуровней определяются в основном процессами возбуждения и ионизации при столкновениях с протонами. Таким образом, в отличие от предыдущих исследований проанализированы и найдены причины нетермодинамического характера населенностей штарковских подуровней нейтральных атомов энергичного пучка в термоядерной плазме с магнитным удержанием. Исследовано поведение отношения интенсивностей отдельных штарковских компонент в зависимости от плотности плазмы и параметров диагностического пучка в пределах статистического и динамического заселения уровней. Прослежены зависимости поляризационной характеристики линии H_α от плотности плазмы и углов наблюдения относительно направления индуцированного электрического поля поперек скорости пучка. Выявлено изменение статистического предела поляризационной характеристики под влиянием процесса ионизации протонами для разных углов наблюдения относительно направления индуцированного электрического поля. Все стадии исследования сопровождаются сравнением с литературными данными, которое демонстрирует разумное соответствие с результатами настоящей работы.

Необходимо подчеркнуть, что предыдущие расчеты [17, 19], выполненные с помощью сечений, рассчитанных в nlm -базисе сферических волновых функций, в основном были нацелены на использование уже имеющихся данных, хотя верифицированной базы сечений возбуждения водородных уровней до сих пор не существует. Представленный и

использованный в настоящей работе весь набор сечений и скоростных коэффициентов рассчитан численно универсальным образом в параболическом базисе волновых функций впервые в соответствии с физической постановкой задачи. При этом хотя и наблюдается некоторое отличие кинетических расчетов, относительное и качественное их поведение демонстрирует подобие, что в целом подтверждает достоверность и надежность результатов настоящей работы.

Полученные результаты представляют общефизический интерес и могут быть использованы для планирования и интерпретации экспериментальных измерений, ориентированных на определение профиля наклона магнитной силовой линии [1–7], который, в свою очередь, позволяет установить пространственные распределения абсолютных величин параметров разряда [3], например, таких как коэффициент запаса устойчивости шнура [3], разрядный ток [1–7] и профиль плотности тока в разряде токамака [1–7].

Благодарности. Авторы выражают признательность за полезные обсуждения В. А. Крупину, А. Б. Кукушкину, В. А. Неверову, И. А. Земцову, М. Р. Нурғалиеву и Е. Стамбульчику, а также А. Ю. Летунову за деятельное участие на начальном этапе работы.

Финансирование. Данная работа выполнена в рамках государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

ЛИТЕРАТУРА

1. Yu. I. Galushkin, Soviet Astronomy AJ **14**, 301 (1970).
2. F. M. Levinton, R. J. Fonck, G. M. Gammel et al., Phys. Rev. Lett. **63**, 2060 (1989).
3. В. А. Крупин, С. Н. Иванов, А. А. Медведев и др., Препринт ИАЭ-5940/7 (1995).
4. H. Y.-H. Yuh, PhD Thesis, MIT, Cambridge (2005).
5. R. Reimer, PhD Thesis, Universitat Greifswald, Greifswald (2016).
6. A. Thorman, PhD Thesis, The Australian National University, Canberra (2018).
7. F. M. Levinton and H. Yuh, Rev. Sci. Instrum. **79**, 10F522 (2008).
8. M. F. Gu, C. T. Holcomb, R. J. Jayakuma et al., J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys. **41**, 095701 (2008).

9. W. Mandl, R. C. Wolf, M. G. von Hellermann et al., *Plasma Phys. Control. Fusion* **35**, 1373 (1993).
10. N. A. Pablant, K. H. Burrell, R. J. Groebner et al., *Rev. Sci. Instrum.* **79**, 10F517 (2008).
11. O. Marchuk, Yu. Ralchenko, R. K. Janev et al., *J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys.* **43**, 011002 (2010).
12. R. Reimer, A. Dinklage, J. Geiger et al., ASDEX Upgrade and Wendelstein 7-X Teams, *Contrib. Plasma Phys.* **50**, 731 (2010).
13. E. Delabie, M. Brix, C. Giroud et al., *Plasma Phys. Control. Fusion* **52**, 125008 (2010).
14. A. Dinklage, R. Reimer, R. Wolf, Wendelstein 7-X Team, M. Reich, and ASDEX Upgrade Team, *Fusion Sci. Technol.* **59**, 406 (2011).
15. R. Reimer, A. Dinklage, R. Fischer et al., and ASDEX Upgrade, *Rev. Sci. Instrum.* **84**, 113503 (2013).
16. R. C. Wolf, A. Bock, O. P. Ford et al., *J. Instrum.* **10**, P1008 (2015).
17. Yu. Ralchenko, O. Marchuk, W. Biel et al., *Rev. Sci. Instrum.* **83**, 10D504 (2012).
18. O. Marchuk, Yu. Ralchenko, and D. R. Schultz, *Plasma Phys. Control. Fusion* **54**, 095010 (2012).
19. M. von Hellermann, M. de Bock, O. Marchuk et al., *Atoms* **7**, 30 (2019).
20. O. Marchuk, D. R. Schultz, and Yu. Ralchenko, *Atoms* **8**, 8 (2020).
21. И. И. Собельман, *Введение в теорию атомных спектров*, ГИФМЛ, Москва (1963).
22. J. T. Park, J. E. Aldag, J. M. George et al., *Phys. Rev. A* **14**, 608 (1976).
23. D. Rapp and D. Dinwiddie, *Convergence of the Hydrogenic Expansion in H^+H Scattering*, *J. Chem. Phys.* **57**, 4919 (1972).
24. D. R. Bates and G. Griffing, *Proc. Phys. Soc. A London* **66**, 64 (1953).
25. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика. Нерелятивистская теория*, т. III, Физматлит, Москва (2002).
26. И. С. Градштейн, И. М. Рыжик, *Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений*, Наука, Москва (1971).
27. Г. Бете, Э. Солпитер, *Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами*, ГИФМЛ, Москва (1960).
28. I. Y. Skobelev and A. V. Vinogradov, *J. Phys. B: Atom. Mol. Phys.* **11**, 2899 (1978).
29. А. В. Виноградов, И. Ю. Скобелев, А. М. Урнов и др., *Труды ФИАН* **119**, 120 (1980).
30. А. В. Виноградов, *Труды ФИАН* **51**, 44 (1970).
31. R. J. Glauber, *High Energy Collision Theory*, in *Lectures in Theoretical Physics*, Vol. 1, Interscience, New York (1959), p. 315.
32. V. Franco and B. K. Thomas, *Phys. Rev. A* **4**, 945 (1971).
33. R. K. Janev, D. Reiter, and U. Samm, *Collision Processes in Low-Temperature Hydrogen Plasmas*, Forschungszentrum Jülich (2003).
34. R. K. Janev and J. J. Smith, *Cross Sections for Collisions Processes of Hydrogen Atoms with Electrons, Protons and Multiply Charged Ions*, Suppl. Nucl. Fusion 4, IAEA, Vienna (1993).
35. R. E. Olson, *J. Phys. B* **13**, 483 (1980).
36. R. J. Damburg and V. V. Kolosov, *J. Phys. B: Atom. Mol. Phys.* **12**, 2637 (1979).
37. P. A. Braun and E. A. Solov'ev, *J. Phys. B: Atom. Mol. Phys.* **17**, L211 (1984).

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ДИХАЛЬКОГЕНИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА РАЗЛИЧНЫХ СТАДИЯХ ИХ ФОРМИРОВАНИЯ В ПРОЦЕССЕ ХИМИЧЕСКОГО ГАЗОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ

А. Б. Логинов^{a*}, Р. Р. Исмагилов^a, П. В. Федотов^{b,c}, И. В. Сапков^a, М. М. Кузатов^a,
Б. А. Логинов^d, Е. Д. Образцова^{b,c}, А. Н. Образцов^a

^a Физический факультет, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119991, Москва, Россия

^b Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук
119991, Москва, Россия

^c Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)
141701, Московская обл., Долгопрудный, Россия

^d Национальный исследовательский университет «МИЭТ»
124498, Москва, Россия

Поступила в редакцию 11 июля 2023 г.,
после переработки 21 сентября 2023 г.
Принята к публикации 2 октября 2023 г.

Исследовано формирование мезопористых пленок дихалькогенидов переходных металлов (MoS_2 , WS_2) в ходе процесса химического газозофазного осаждения с использованием газообразного сероводорода и термически распыляемого переходного металла (Mo или W). Исследованы морфология, спектры комбинационного рассеяния света, фотolumинесцентные свойства и электрическая проводимость пленок дихалькогенидов переходных металлов, полученных при различных концентрациях прекурсоров и длительности осаждения. Проведенный анализ позволил выявить основные стадии роста пленок: формирование островков в виде изолированных двумерных кристаллитов; частичное наложение кристаллитов при их постепенном разрастании в плоскости подложки; формирование сплошной планарной пленки; образование и дальнейший рост пластинчатых кристаллитов, ориентированных перпендикулярно к поверхности подложки. Качественные изменения морфологии, фотolumинесцентной и электрической проводимостей на различных стадиях формирования покрытий дихалькогенидами переходных металлов объясняются с учетом взаимодействия их электронной подсистемы с подложкой и соседними кристаллитами.

DOI: 10.31857/S0044451024030052

1. ВВЕДЕНИЕ

Дихалькогениды переходных металлов (ДПМ) представляют собой класс соединений, которые, благодаря своим уникальным свойствам, привлекают значительное внимание в научном и техническом сообществе в последние десятилетия [1–3]. Кристаллическая решетка ДПМ имеет слоистую структуру. Отличительным свойством этой структуры является то, что все ковалентные связи между ато-

мами замыкаются внутри слоя, а межслоевая связь реализуется слабым вандерваальсовым взаимодействием, что, в частности, позволяет легко отделять слои друг от друга и использовать изолированные слои для проведения исследований, для создания устройств электроники на основе монослоев ДПМ и для других целей. Химическая формула ДПМ обычно записывается как MoX_2 , где М — атом переходного металла (Mo, W, Re, V, Ta и др.), а X — халькоген (S, Se, Te). Одиночный слой ДПМ может быть представлен в виде чередующихся двумерных гексагональных структур, две из которых образованы атомами халькогенов, а между ними расположена

* E-mail: loginov.ab15@physics.msu.ru

третья из атомов переходного металла. Результирующая структура монослоя ДПМ при такой упаковке атомов $X-M-X$ оказывается лишенной центра инверсии, что приводит, совместно со сравнительно большой массой атомов, к возникновению ряда уникальных свойств (наличие неэквивалентных долин (K и K') в законе дисперсии электронов, спиновое расщепление валентной зоны и др.) и делает возможным рассматривать такие материалы в качестве основы для создания перспективных устройств спинтроники и долинтроники [4, 5].

Отдельные монокристаллы ДПМ, содержащие один или несколько слоев, проявляют ярко выраженные двумерные свойства. Эффекты размерного квантования, связанные с малой толщиной таких кристаллитов (вплоть до 10 нм), приводят к проявлению физических свойств, обусловленных двумерным характером электронного газа в этих структурах [6, 7]. В частности, значительно уменьшенное диэлектрическое экранирование приводит к увеличению энергии связи связанных состояний электронов и дырок и ведет к возможности существования экситонов и трионов (и наблюдения связанных с ними эффектов) при комнатных температурах, что открывает дорогу к их практическому использованию [8, 9]. Замена типа переходных атомов в химической структуре при мало изменяющейся кристаллической решетке может кардинально изменить свойства ДПМ. Так, в зависимости от числа d -электронов у переходного атома зоны в электронном спектре заполняются различными способами, и ДПМ может проявлять как металлические, так и полупроводниковые или диэлектрические свойства. Сочетание различных типов ДПМ со схожей кристаллической решеткой ведет к формированию эпитаксиальных гетеропереходов, которые могут быть использованы в различных электронных устройствах [10–12].

Особый интерес ДПМ представляют для оптоэлектроники. При уменьшении количества слоев в кристалле до одного полупроводниковые ДПМ переходят от непрямозонного состояния к прямозонному, вследствие чего многократно повышаются вероятность электронных переходов и эффективность соответствующих процессов, связанных с поглощением или испусканием фотонов. Так, например, монослой MoS_2 (одного из самых распространенных представителей ДПМ) может поглощать до 20% падающего на него светового излучения в некотором диапазоне длин волн [13, 14]. Важное влияние на свойства ДПМ оказывает морфология исследуемых образцов. Подавляющее число работ сконцентрировано на изучении и применении пленок или отдель-

ных кристаллитов ДПМ, плоскости атомных слоев в которых параллельны подложке (так называемые планарные кристаллиты) [15–17]. Но, так как свойства ДПМ кристаллита зависят в том числе и от его окружения (например, от характеристик соприкасающейся с ним подложки), определенный интерес представляют пленки ДПМ, состоящие из кристаллитов, атомные слои которых ориентированы перпендикулярно подложке, и контакт между ними ограничен относительно небольшой областью. Такие кристаллиты называют «вертикально ориентированными». Пленки, состоящие из большого числа таких вертикально ориентированных кристаллитов, имеют более высокую удельную поверхность и объем материала на единицу площади подложки по сравнению с планарными слоями, что может количественно и качественно улучшить некоторые параметры устройств, создаваемых на их основе [18, 19].

Одним из самых простых (и наиболее распространенных до настоящего времени) методов получения различных двумерных материалов, в том числе и ДПМ, стал метод механического расщепления объемного кристалла [20]. Получаемые таким образом планарные кристаллиты ДПМ имеют поперечные размеры вплоть до нескольких десятков микрометров и обладают наилучшим по сравнению с другими методами структурным качеством. Метод механического расщепления широко используется при изучении фундаментальных свойств планарных ДПМ структур, однако мало пригоден для применения в промышленном производстве из-за плохой воспроизводимости результатов и невозможности масштабирования такой технологии.

Метод химического осаждения из газовой фазы (CVD — chemical vapor deposition) рассматривается в настоящее время в качестве одного из наиболее перспективных альтернативных способов получения тонкопленочных дихалькогенидов переходных металлов [21]. С использованием этого метода возможен синтез материалов с достаточно высокой степенью чистоты, контролируемой морфологией и химическим составом. CVD-процесс состоит в формировании материалов в результате химической реакции, протекающей на поверхности подложки, находящейся в контакте с газовой фазой, содержащей необходимые прекурсоры. Для получения ДПМ прекурсоры, содержащие переходные металлы и халькогены, вводятся в реакционную камеру, как правило, посредством термического разложения исходных реагентов. К преимуществам метода химического осаждения из газовой фазы можно отнести возможности контроля толщины пленки, ее струк-

туры и химического состава, а также способности осаждения на больших площадях и поверхностях различного профиля.

Развитие этого метода необходимо для совершенствования технологии производства устройств электроники и оптоэлектроники, основанных на ДПМ, таких как транзисторы, солнечные элементы, светодиоды и другие [10, 12, 22]. Морфология ДПМ-пленок, которая существенным образом влияет на все их свойства и возможность применения, сильно зависит от параметров CVD-синтеза. Несмотря на широкую распространенность CVD-метода, параметры синтеза в большинстве случаев выбираются эмпирически на основе достаточно общих исходных представлений. В частности, в связи с этим представляется необходимым исследование механизмов формирования ДПМ-пленок, включая выявления взаимосвязи изменений их физических свойства с параметрами используемых процессов синтеза. Детальное изучение процесса формирования пленок ДПМ необходимо также для развития методов контролируемого изменения физических свойств, морфологии и особенностей структуры получаемых материалов.

В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования формирования пленок MoS_2 и WS_2 с целью выявления особенностей изменения их морфологических и физических свойств при использовании предложенной нами новой разновидности методики CVD-синтеза [23], включающей использование в качестве прекурсоров газообразного сероводорода и термически распыляемого Mo или W. Структурно-морфологические свойства и состав полученных пленочных материалов анализировались с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ), спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и фотолюминесцентной (ФЛ) спектроскопии. Также проводилось исследование электрической проводимости образцов получаемых пленок.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза пленок MoS_2 и WS_2 использовалась новая вариация CVD-метода, представленная нами ранее [23]. Отличительной особенностью данного метода является использование в качестве исходных реагентов газообразного сероводорода и металлических молибдена или вольфрама в виде тонких нитей.

Реакционная камера объемом 5 л предварительно откачивается двухступенчатым пластинчато-роторным вакуумным насосом до давления

$8.0 \cdot 10^{-3}$ мбар. Сероводород через игольчатый натекатель, контролирующий его поток, поступает в реакционную камеру. Контролируемый с помощью датчика Пирани уровень давления в реакционной камере достигается уравниванием скоростей откачки, задаваемой форвакуумным насосом, и поступления сероводорода через регулируемый натекатель. Синтез всех образцов, исследованных в данной работе, проводился при давлении сероводорода в камере $8.0 \cdot 10^{-1}$ мбар. Поток сероводорода, поступающего в камеру по кварцевой трубке, направляется на систему параллельных нитей из Mo или W. Нити крепятся к металлическим держателям и нагреваются протекающим через них электрическим током величиной 500–900 мА на одну нить до температуры, лежащей в диапазоне от 1000 до 2000 °С. Температура нитей контролируется с помощью оптического пирометра через стеклянную крышку реакционной камеры. В результате постепенного термического испарения нагретых нитей создается газообразный поток атомов металла, увлекаемый потоком сероводорода. Сероводород, обдувающий нагретые нити, частично разлагается на водород и серу. Перпендикулярно (или под углом до 40°) к общему потоку газа на заданном расстоянии 5–30 мм от нитей располагается подложка. Подложка крепится к кремниевой пластине, выполняющей также роль нагревателя.

Резистивный нагрев кремниевой пластины при пропускании тока позволяет устанавливать температуру закрепленной на ней подложки на выбранном уровне от комнатной до 1300 °С. Температура подложки также контролируется оптическим пирометром. При этом неоднородность распределения температуры по поверхности подложки учитывалась с помощью методики, представленной в работе [24].

На рис. 1 схематически представлен использованный метод осаждения ДПМ-пленок с помощью CVD-синтеза в смеси паров металла (Mo или W) и сероводорода (H_2S), активируемого за счет контакта с нагретыми металлическими нитями. Представленный на рис. 1 пример показывает использование в качестве подложки окисленного кремния ($\text{Si}(100)$) с толщиной слоя оксида (SiO_2) 300 нм. В работе также использовались подложки других типов: полированные пластины Si с кристаллографической ориентацией поверхности (100) и (111); пластины плавленого кварца; пластины плавленого кварца с молибденовой пленкой толщиной 3 нм, нанесенной методом магнетронного распыления; свежесколотая слюда; поликристаллическая корундовая керамика с разме-

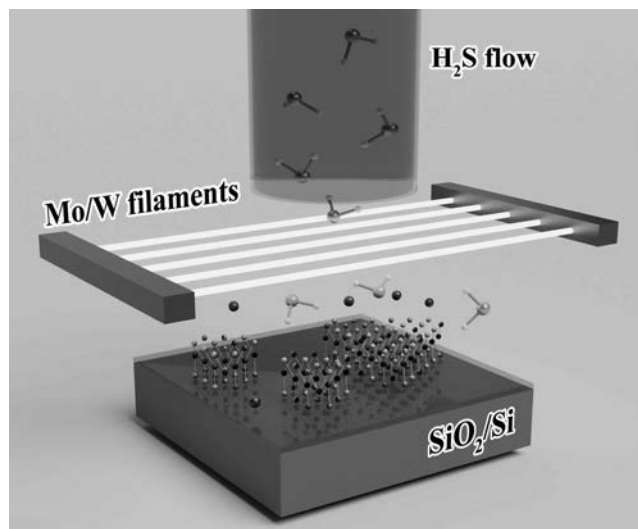


Рис. 1. Схема использовавшегося в работе метода CVD-синтеза ДПМ-пленок (MoS_2 или WS_2) на подложке в виде окисленного кремния с использованием в качестве прекурсоров газообразного сероводорода (H_2S) и получаемого термическим распылением нитей металла (Mo или W соответственно)

ром зерен 1–10 мкм; такая же керамика со слоем Pt, нанесенным электролитическим образом. Возможность быстрого (характерное время порядка 1 с) и независимого изменения концентраций прекурсоров в газовой смеси существенно отличает использованную методику от традиционной, использующей прекурсоры, формирующиеся, например, путем разложения порошкообразных S и MoO_3 или WO_3 [25]. Одним из результатов данного преимущества была малая длительность формирования сплошного покрытия MoS_2 , которая составляла около 15 с, что на порядок меньше по сравнению, например, с традиционной методикой [25]. Также использованная методика обеспечивает возможность контролируемого осаждения и, соответственно, исследования процесса формирования пленок, включая изменение их структурно-морфологических особенностей, на самых ранних этапах, что было использовано в настоящей работе. Скорость формирования сплошного покрытия в использованной нами конфигурации CVD-синтеза определяется поступающими в реакционную зону на поверхности подложки потоками металла (определяется скоростью испарения металлических нитей и зависит, в частности, от их температуры) и сероводорода, а также от расстояния между подложкой и нитями. При этом, как будет показано ниже, результаты осаждения слабо зависят от материала и температуры (в диапазоне 500–800 °C) подложки.

Для выявления и изучения различных стадий формирования пленок MoS_2 и WS_2 было проведено несколько серий экспериментов по CVD-синтезу, отличающихся друг от друга температурой нитей, потоком сероводорода и расстоянием от нитей до подложки при неизменной температуре подложки, равной 780 °C. Полученные образцы пленок исследовались с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ, Supra 40, Carl Zeiss), снабженного конфокальным оптическим микроскопом спектрометра комбинационного рассеяния света (HORIBA LabRAM HR Evolution UV-VIS-NIR-Open) с возбуждением с помощью лазера Nd : YAG (532 нм, 14 мВт) и спектрометра для измерения фотолуминесценции (Horiba Jobin-Yvon NanoLog-4), оснащенного ПЗС-детектором InGaAs (для работы в диапазоне 850–1600 нм) и ФЭУ R928P (для работы в диапазоне 180–850 нм). Измерение электрической проводимости пленок осуществлялось с помощью пикоамперметра Keithley 6487.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Состав продуктов осаждения, получаемых в ходе проведенных исследований, определялся материалом используемых металлических нитей (Mo или W). На рис. 1 представлены характерные РЭМ-изображения пленок MoS_2 , полученных при варьировании длительности осаждения от 15 до 120 с. По данным предыдущих исследований [23], а также в соответствии с приведенными ниже результатами КРС-спектроскопии состав получаемых пленок соответствует MoS_2 . В данных экспериментах в качестве подложки использовались пластины монокристаллического Si с оксидным слоем толщиной 300 нм. Температура подложек поддерживалась на уровне 780 °C. Через каждую из семи молибденовых нитей толщиной 60 мкм протекал ток 0.83 А, что приводило к их нагреву до температур порядка 1500 °C. Поток сероводорода устанавливался таким образом, чтобы давление в камере, откачиваемой форвакуумным насосом, составляло $8.0 \cdot 10^{-1}$ мбар. Расстояние от молибденовых нитей до подложки составляло 5 мм. Из РЭМ-изображений видно, что даже при минимальном времени осаждения, равном 15 с, на поверхности подложки формируется практически сплошное покрытие в виде гладкой пленки без явных признаков наличия морфологических выступов (рис. 2с). При увеличении времени осаждения наблюдались выступающие над основной гладкой поверхностью образования, ориентированные перпендикулярно подложке. Пластинчатая форма и ори-

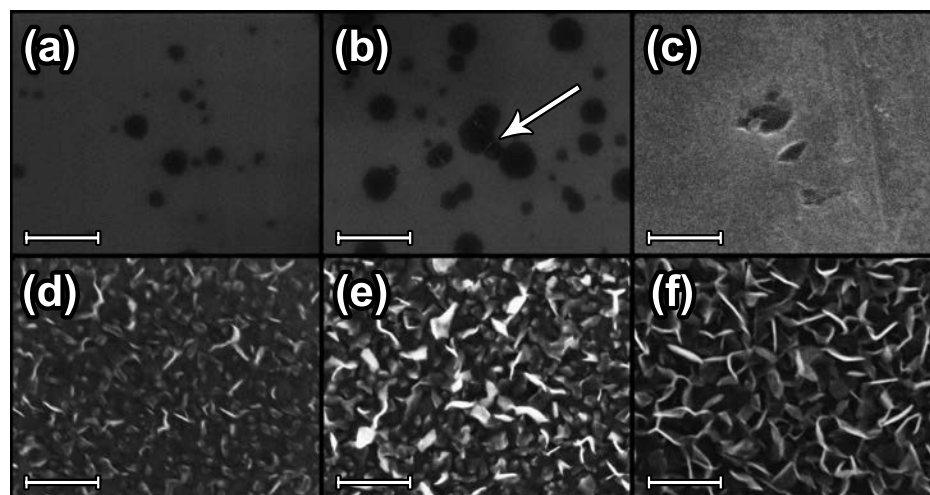


Рис. 2. РЭМ-изображения MoS_2 -материала, полученного на подложках из окисленного кремния при различных длительностях процесса CVD-синтеза: *a, b* — длительность процесса 5 мин, ток накала 0.77 А на одну нить, расстояние между подложкой и нитями 6 и 5 мм соответственно; *c, d, e, f* — ток накала 0.83 А на одну нить, расстояние между подложкой и нитями 5 мм, длительность осаждения 15, 30, 60, 120 с соответственно. Стрелкой указано место формирования вертикально ориентированного кристаллита. Изображения получены в одном масштабе, масштабный отрезок на всех изображениях равен 300 нм

ентация таких образований относительно подложки становятся более явными с увеличением длительности процесса осаждения (рис. 2*d, e, f*). При длительности 120 с пластинчатые образования нанометровой толщины достигают латеральных размеров (вдоль и перпендикулярно поверхности подложки) 100–200 нм (рис. 2*f*). Для изучения более ранних стадий формирования пленки MoS_2 были проведены эксперименты CVD-синтеза, в которых для уменьшения скорости осаждения ток, протекающий через каждую из семи молибденовых нитей был снижен до 0.77 А. При таком токе накала нитей и расстоянии между нитями и подложкой, равном 6 мм, за 5 мин формировались покрытия, характерная морфология которых представлена на рис. 2*a*. Как видно из представленного на этом рисунке РЭМ-изображения, осаждаемый материал состоит из изолированных друг от друга островков плоской формы с поперечными размерами 50–150 нм. Некоторые из островков имеют огранку, соответствующую кристаллической структуре MoS_2 . При таких же параметрах роста, но при уменьшении расстоянии между нитями и подложкой до 5 мм (рис. 2*b*) скорость осаждения увеличивалась, и морфология пленки менялась. С увеличением длительности осаждения наблюдается постепенное слияние островков. При этом в местах их соприкосновения формируются линейные структуры, которые после заполнения основной части поверхности подложки, видимо, становятся центрами зарождения пластинчатых образо-

ваний, ориентированных перпендикулярно подложке и наблюдаемых, например, на рис. 2*d, e, f*.

Аналогичные изменения морфологии пленок в процессе осаждения наблюдались и при синтезе с использованием вольфрамовых нитей диаметром 10 мкм. Из-за меньшего давления паров испаряемого металла (W) [26] такие нити приходилось нагревать до больших температур порядка 1700 °С, пропуская через каждую из семи нитей ток 0.42 А. На рис. 3 представлены РЭМ-изображения полученных пленок WS_2 , процесс осаждения которых проходил на подложках, плоскость которых была расположена под углом к плоскости нитей. Таким образом, на каждом из образцов можно было определить влияние расстояния между подложкой и нитями на скорость осаждения и, как следствие, на морфологию пленки. В качестве подложек также использовались пластины Si с оксидным слоем толщиной 300 нм. Температура подложек устанавливалась равной 920 °С, давление сероводорода в камере равнялось $80 \cdot 10^{-1}$ мбар, время синтеза составляло 8 мин. При таких параметрах в тех областях на подложке, расстояние до которых от вольфрамовых нитей было максимальным (5 мм), наблюдался рост отдельных кристаллитов WS_2 правильной треугольной формы с латеральными размерами около 1 мкм (рис. 3*a*). При уменьшении расстояния до нитей (т. е. при более высокой скорости осаждения), кристаллиты WS_2 , как и в случае с MoS_2 (см. рис. 2*d*), начинали «сталкиваться» друг с другом, что в ко-

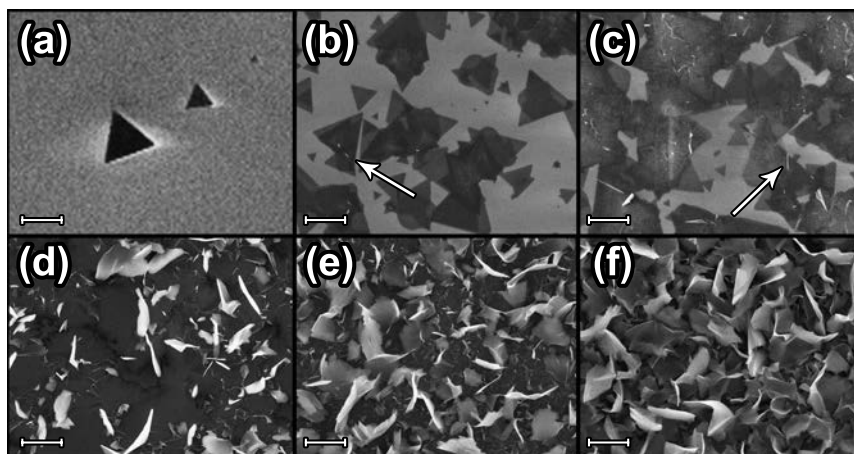


Рис. 3. РЭМ-изображения WS_2 -материала, полученного в процессе синтеза, проводившегося при различных расстояниях между W-нитей и подложкой: 5 мм (a); 4.6 мм (b); 4.2 мм (c); 3.8 мм (d); 3.4 мм (e); 3 мм (f). Стрелками указаны места формирования вертикально ориентированных кристаллитов. Все изображения представлены в одном масштабе, масштабный отрезок равен 1 мкм

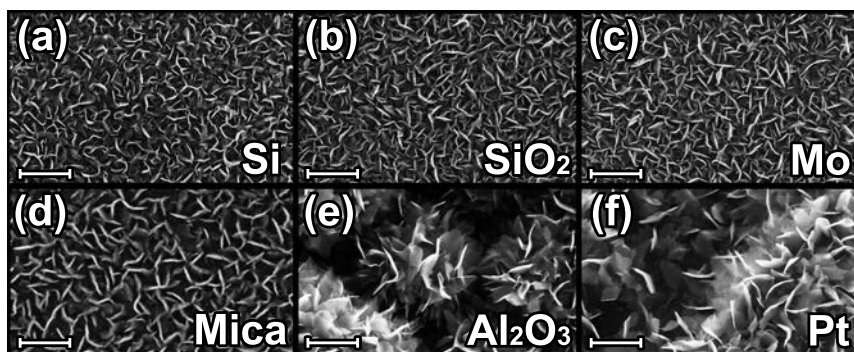


Рис. 4. РЭМ-изображения MoS_2 -пленок, полученных на различных подложках при использовании одинаковых параметров CVD-процесса: полированные Si-пластины (a); пластины плавленого кварца (b); Mo на плавленом кварце (c); свежесколотая слюда (d); корундовая поликристаллическая керамика Al_2O_3 (e); Pt на корундовой керамике (f). Все изображения представлены в одном масштабе, масштабный отрезок равен 500 нм

нечном итоге приводило к формированию сплошной пленки, а линейные структуры, образующиеся в местах контактов островков двумерного WS_2 , выступали в качестве зародышеобразования для последующего формирования пластинчатых кристаллитов, ориентированных перпендикулярно поверхности подложки (рис. 3b,c). В областях подложки, расположенных на меньших расстояниях до нитей, пленка полностью покрывала подложку и наблюдался выраженный рост вертикально ориентированных кристаллитов (стенок) из мест их зародышеобразования на межостровковых (межзеренных) границах. Существенным отличием в динамике роста пленок WS_2 по сравнению с MoS_2 была значительно меньшая скорость образования исходных островков. Размер кристаллитов WS_2 , перед тем как они начинали соприкасаться друг с другом, составлял око-

ло 1 мкм, и кристаллиты успевали приобрести правильную треугольную огранку. Размер кристаллитов MoS_2 перед их срастанием был почти на порядок меньше и составлял в среднем около 150 нм.

Эксперименты по осаждению MoS_2 -пленок также проводились с использованием подложек, изготовленных из различных материалов, различающихся составом, кристаллографической ориентацией и степенью шероховатости поверхности. В качестве подложек использовались: полированные пластины Si с кристаллографической ориентацией поверхности (100) и (111); пластины Si(100) с оксидным слоем толщиной 300 нм; пластины плавленого кварца; пластины плавленого кварца с молибденовой пленкой толщиной 3 нм, нанесенной методом магнетронного распыления; свежесколотая слюда; поликристаллическая корундовая керамика с разме-

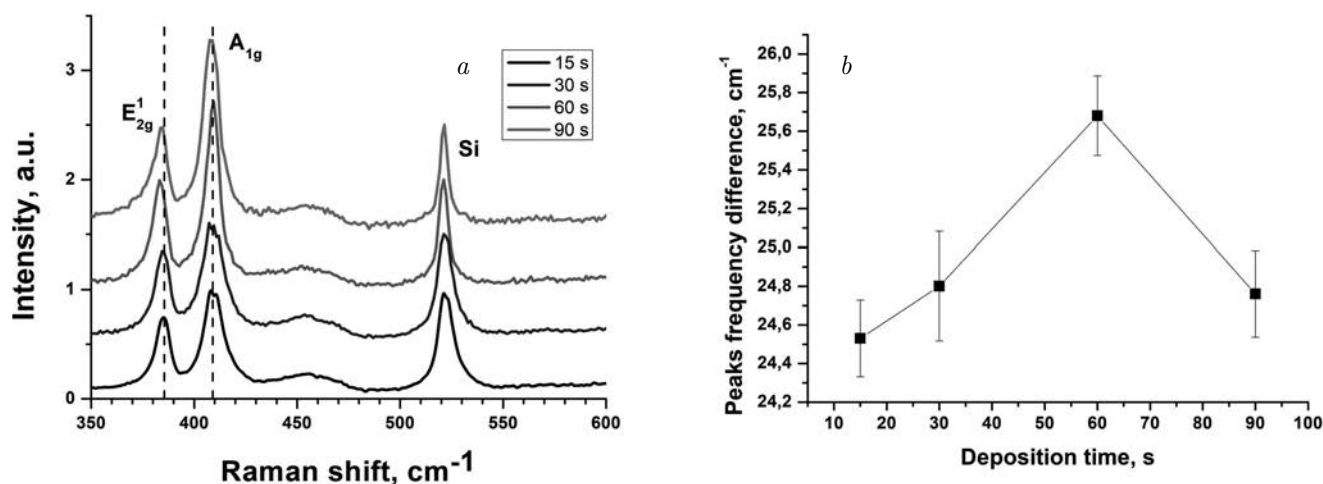


Рис. 5. *a* — КРС-спектры MoS₂-материала, полученного при разных длительностях осаждения. Спектры нормированы на интенсивность линии 520 см⁻¹, соответствующей кристаллическому кремнию. Для наглядности спектры смещены в вертикальном направлении. *b* — Зависимость расстояния между КРС-пиками MoS₂ от длительности осаждения

ром зерен 1–10 мкм; такая же керамика со слоем Pt, нанесенным электролитическим образом. Процесс синтеза проходил при температурах подложек 500–700 °C, при токе накала молибденовых нитей 0.83 А, расстоянии от поверхности подложек до нитей 5 мм, давлении сероводорода $8.0 \cdot 10^{-1}$ мбар и длительности осаждения 7 мин. Как это следует из РЭМ-изображений, некоторые из которых представлены на рис. 4, морфология пленок, полученных при указанных условиях, была примерно одинаковой для всех типов подложек, независимо от состава материала и степени шероховатости (шероховатость у корундовой керамики и электролитически осажденной платины была существенно выше, чем у подложек других типов). При попытке использования металлического Ni в качестве подложки вместо осаждения MoS₂-пленки наблюдалось сульфидирование никеля с образованием NiS. Стойкость к воздействию сероводорода при температурах 500–800 °C является, видимо, единственным ограничением при выборе подложек для получения пленок MoS₂. При соблюдении этого условия материал подложек не оказывает существенного влияния на механизм формирования пленок MoS₂. Это, в частности, может служить основанием для возможности обобщения результатов исследований, проведенных различными методами (КРС, ФЛ, измерение электрического сопротивления) для пленок, выращенных на разных подложках, выбиравшихся из соображений удобства реализации каждой конкретной методики.

Результаты РЭМ-исследований выявили морфологические изменения в получаемом при осаждении материале, которые указывают на наличие опреде-

ленных стадий в формировании ДПМ-пленок, одинаковых для их обоих типов. Такое подобие морфологических характеристик этих материалов, а также морфологии мезопористых нанографитных пленок, также получаемых с помощью CVD [27], может объясняться их слоистой атомной структурой. Образцы MoS₂, отвечающие различным стадиям роста пленок, также исследовались методом спектроскопии КРС. В качестве примера КРС-спектры для материала, полученного на подложках из полированного Si при длительностях процесса осаждения 15, 30, 60, 90 с, приведены на рис. 5*a*. Спектры нормировались на интенсивность линии 520 см⁻¹, соответствующей кремнию. При этом на рис. 5 спектры для наглядности смещены в вертикальном направлении. На данных спектрах видны характерные для MoS₂ линии (E_{2g}^1 - и A_{1g} -моды), расположенные на частотах 383 и 407 см⁻¹, а также КРС-линия кремния (521 см⁻¹), из которого была изготовлена подложка [18]. С увеличением длительности осаждения наблюдалось увеличение интенсивности MoS₂-линий и некоторое смещение их максимумов по отношению друг к другу и к линии Si в спектрах КРС. На рис. 5*b* изображена зависимость расстояния между максимумами КРС-линий MoS₂ от длительности осаждения. Принимая во внимание тот факт, что положение максимумов КРС-линий MoS₂ определяется, в том числе, количеством атомных слоев [18], представленные на рис. 5*b* данные указывают на немонотонный ход зависимости числа атомных слоев в кристаллитах MoS₂, составляющих полученный материал, от длительности процесса осаждения: на начальном этапе толщина кристаллитов увеличивает-

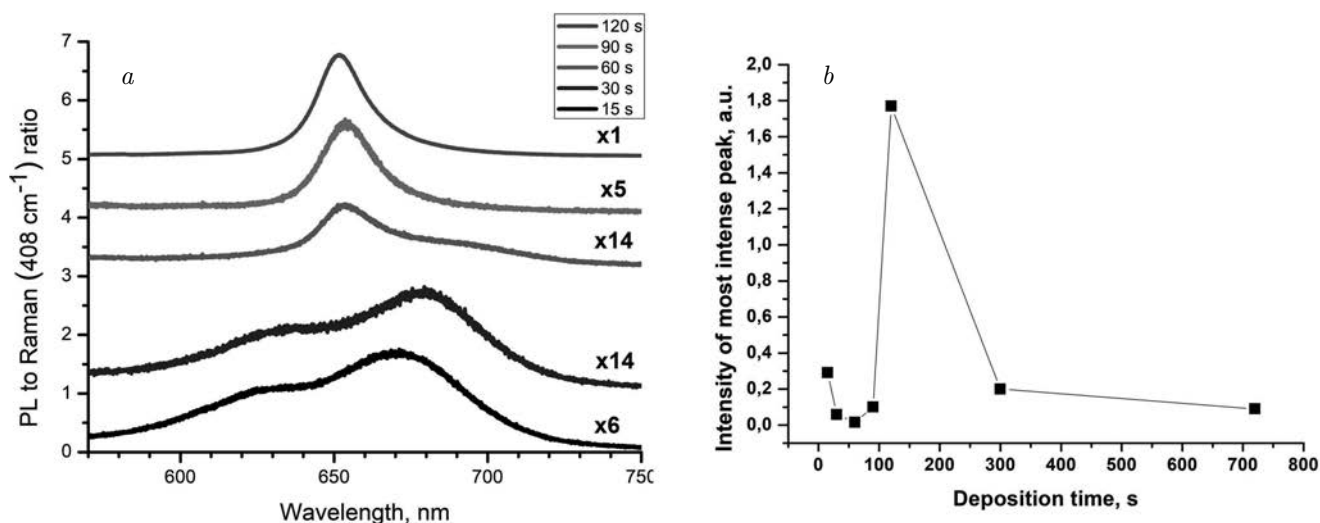


Рис. 6. *a* — Спектры ФЛ-пленок MoS_2 , полученных при различной длительности процесса осаждения (для наглядности спектры смещены относительно друг друга по вертикали, а нормировочные коэффициенты указаны рядом с соответствующими кривыми). *b* — Зависимость интенсивности самого интенсивного ФЛ-пика от времени осаждения

ся от примерно 2–3 до 4–5 атомных слоев, а затем, после 60 с, число слоев уменьшается.

Такая взаимосвязь числа слоев и положения линий КРС коррелирует с РЭМ-наблюдениями, в которых на начальных стадиях отмечается формирование и постепенное увеличение поперечных размеров и толщины пластинчатых кристаллитов при сохранении преимущественно горизонтального расположения составляющих их атомных слоев. На втором этапе преимущественным оказывается образование и рост кристаллитов MoS_2 , образованных атомными слоями, ориентированными в вертикальном направлении (т.е. перпендикулярно подложке), с меньшей толщиной, соответствующей 2–3 слоям.

Совместно с измерением КРС-спектров регистрировались и спектры ФЛ MoS_2 -пленок, характерные примеры которых представлены на рис. 6*a*. Спектры ФЛ нормировались по интенсивности на максимум КРС-линии 408 см^{-1} . Такая нормировка позволяет учесть аддитивный вклад в интенсивность ФЛ, определяемый объемом материала, попадающего в область возбуждения. Как видно на рис. 6*a*, нормированные спектры ФЛ меняются качественным образом по мере увеличения длительности осаждения. Нормировочные коэффициенты указаны на рисунке для каждого из спектров. При малых длительностях осаждения (15–30 с) в ФЛ-спектрах видны две полосы с максимумом на длинах волн 632 и 680 нм. Согласно литературным данным, такие ФЛ-полосы связаны с В-экситоном [28] и А-экситоном (трионом) [29]. При дальнейшем увеличении времени осаждения спектр ФЛ существен-

но меняется: возникает пик на длине волны 655 нм, который связан с распадом А-экситона, а интенсивность В-экситонного пика существенно снижается.

Дальнейшее увеличение длительности осаждения приводит к тому, что интенсивность А-экситонного пика возрастает на несколько порядков, и пики В- и А-экситонов перестают быть различимыми на его фоне. Отмеченное видоизменение спектров ФЛ может объясняться тем, что на начальных этапах роста пленки кристаллиты MoS_2 располагаются преимущественно параллельно подложке, соприкасаясь с ней всей своей плоскостью. Такое расположение оптимально для обеспечения взаимодействия электронных подсистем кристаллита и подложки, которое может приводить к созданию *n*-типа проводимости в MoS_2 и, как следствие, к снижению интенсивности А-экситонного пика ФЛ [30, 31].

При увеличении длительности осаждения из линейных дефектов на границах плоских зерен начинают образовываться кристаллиты MoS_2 , ориентированные перпендикулярно поверхности, которые связаны с подложкой не всей плоскостью, а лишь небольшой областью на их торце. Отсутствие эффективного контакта с подложкой приводит к уменьшению степени допирования и, соответственно, снижению эффективности подавления интенсивности А-экситонной полосы ФЛ, т.е. к росту интенсивности этой полосы с увеличением размеров вертикально ориентированных кристаллитов. На рис. 6*b* представлена зависимость максимальной интенсивности ФЛ (при нормировке спектра ФЛ на КРС-линию 408 см^{-1}) от длительности осаждения,

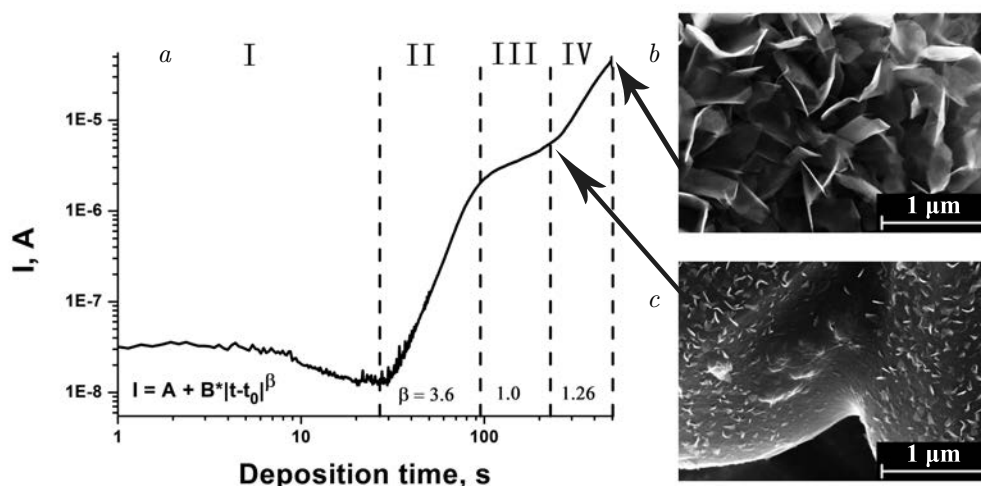


Рис. 7. *a* — Зависимость величины тока между контактами от длительности осаждения MoS_2 -материала. Измерения силы тока проводились при постоянном приложенном напряжении 2.0 В между Pt-контактами. *b* и *c* — РЭМ-изображения пленок, полученных при времени осаждения 500 и 120 с соответственно

которая, так же как и зависимость, представленная на рис. 5*b*, имеет немонотонный характер, отражающий наличие различных стадий формирования MoS_2 -материала.

Дальнейшее увеличение длительности осаждения ведет, как было показано ранее [23], к утолщению вертикально ориентированных кристаллитов, и снижению интенсивности ФЛ вследствие того, что MoS_2 при увеличении числа слоев перестает быть прямозонным полупроводником и электронные переходы с излучением фотона идут более низкими темпами [29].

В дополнение к описанным исследованиям КРС и ФЛ были проведены измерения электрической проводимости формируемого MoS_2 -материала непосредственно в ходе CVD-процесса (*in situ*). Для этого на поверхность Al_2O_3 -подложки электролитическим способом были нанесены два Pt-контакта в виде вложенных друг в друга гребенок. В ходе осаждения измерялся ток (с помощью пикоамперметра Keithley 6487) между платиновыми контактами при постоянном приложенном напряжении 2 В. График зависимости протекаемого тока (проводимости) от времени осаждения представлен на рис. 7*a*. На данном графике отчетливо выделяются 4 области, которые указывают на наличие различных стадий формирования материала. Область I характеризуется минимальным значением протекающего тока, величина которого определяется собственной проводимостью Al_2O_3 -подложки.

В областях II, III, IV, выделенных на рис. 7*a*, отмечалось изменение величины протекающего тока, которое может быть аппроксимировано степенны-

ми зависимостями с различными показателями, указанными на графике, представленном в двойных логарифмических координатах. Наличие указанных 4-х областей в зависимости изменения электрической проводимости осаждаемого материала от времени согласуется с данными по изменению КРС (рис. 5*b*) и ФЛ (рис. 6*b*). На начальном этапе, соответствующем области I на рис. 7*a*, идет формирование кристаллитов MoS_2 , изолированных (в том числе электрически) друг от друга. Соответственно, электрическая проводимость между контактами на подложке оказывается минимальной и неизменной вплоть до момента, когда возникает контакт между отдельными кристаллитами и образуется первый соединяющий два электрических контакта кластер из кристаллитов MoS_2 . На этапе формирования материала, соответствующем области II на рис. 7*a*, площадь контактов между отдельными кристаллитами увеличивается, т.е. идет их постепенное срастание и образование сплошной пленки. После того как образуется первый непрерывный канал протекания электрического тока от одного электрического контакта до другого по MoS_2 -пленке, проводимость начинает резко увеличиваться. Наблюдаемое резкое увеличение проводимости может быть описано с помощью перколяционной модели проводимости, в которой проводимость растет с увеличением числа путей протекания электрического тока через пленку [32].

Этот этап может быть охарактеризован степенной зависимостью с показателем $\beta_{II} = 3.6 \pm 0.1$. На этапе формирования осаждаемого материала, соответствующем области III на рис. 7*a*, дальнейшее увеличение электрической проводимости определяется

ростом толщины MoS_2 -пленки. Регистрируемая величина тока изменяется практически линейно с увеличением длительности осаждения (показатель степени $\beta_{\text{III}} = 1.0 \pm 0.2$). Можно отметить, что аналогичные зависимости, содержащие три этапа, были получены для изменения проводимости для пленок из углеродных нанотрубок при увеличении их концентрации [32]. Различия в показателях степенных зависимостях для нанотрубок (см. [32]) и пленок MoS_2 (см. рис. 7а) определяются, видимо, тем, что контакты между нанотрубками точечные, а для плоских кристаллитов MoS_2 — линейные. Кроме этого, при формировании MoS_2 -пленок наблюдается также этап, соответствующий области IV на рис. 7а, на котором рост электрической проводимости может объясняться образованием вертикально ориентированных кристаллитов. Область контактов таких кристаллитов увеличивается по мере увеличения длительности процесса осаждения, что приводит к росту показателя в степенной зависимости величины протекающего между контактами электрического тока: $\beta_{\text{IV}} = 1.266 \pm 0.003$.

После завершения проведения CVD-процесса, сопровождавшегося *in situ*-измерением сопротивления пленок, с помощью РЭМ проводился анализ морфологии образцов. Соответствующие РЭМ-изображения для образцов, полученных при длительности синтеза 500, 120 с, представлены на рис. 7а, б. Морфология пленки, полученной при длительности синтеза 500 с (рис. 7б), идентична пленкам, получавшимся на подложках других типов (см. рис. 4). При длительности осаждения 120 с (рис. 7с) наблюдаются заметные различия, определяемые, в том числе, зернистой структурой материала подложек Al_2O_3 : вертикально ориентированные кристаллиты MoS_2 образуются на поверхности в центральной части зерен Al_2O_3 (боковая часть кадра на рис. 7с), однако на границе между зернами (в центре кадра) количество таких кристаллитов значительно меньше, и пленка соответствует структуре MoS_2 с кристаллической ориентацией слоев преимущественно параллельно поверхности подложки.

Данное наблюдение может быть объяснено тем, что при постоянном потоке газообразных прекурсоров на наклоненной по отношению к нему поверхности количество молекул-прекурсоров, попадающих на единицу площади (следовательно, и скорость роста пленки), меньше, чем на поверхности, расположенной перпендикулярно газовому потоку. Таким образом, на рис. 7с пленка на границе зерен еще находится на завершающей стадии формирования сплошной пленки, а область вдали от границы —

уже на стадии образования вертикально ориентированных кристаллитов.

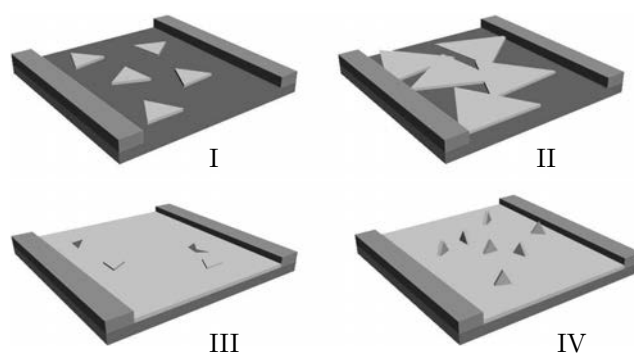


Рис. 8. Стадии роста пленок ДПМ: I — формирование изолированных островков; II — перколяционная стадия; III — формирование сплошной пленки; IV — нуклеация и рост вертикально ориентированных кристаллитов

Таким образом, данные, полученные с помощью различных методик (РЭМ, КРС, ФЛ и *in situ*-измерений электрической проводимости) согласуются друг с другом и, в частности, свидетельствуют о наличии нескольких стадий в формировании материала, которые схематически представлены на рис. 8 и включают следующие этапы.

I. Образование отдельных кристаллитов на поверхности подложки. Атомные слои в кристаллитах ориентированы параллельно поверхности подложки. Отсутствие контактов между кристаллитами приводит к отсутствию электрической проводимости. При этом хороший контакт с подложкой приводит к перераспределению зарядов и допированию кристаллитов электронами, которое проявляется в преобладании полос А- и В-экситонов в спектре ФЛ и подавлении полосы, связанной с А-экситоном. Толщина таких кристаллитов в соответствии с данными КРС, составляет 2–3 атомных слоя MoS_2 .

II. Объединение кристаллитов, разрастающихся вдоль поверхности подложки. Рост размеров кристаллитов вдоль поверхности подложки приводит к возникновению между ними контактов, в том числе электрических. Возникающая при этом электрическая проводимость увеличивается с увеличением длительности осаждения. Однако толщина отдельных кристаллитов остается аналогичной этапу I (2–3 атомных слоя).

III. Рост количества атомных слоев в кристаллитах MoS_2 , формирующих сплошную пленку. Продолжение процесса осаждения приводит к увеличению толщины пленки MoS_2 , которое

сопровождается ростом ее электрической проводимости и интенсивности ФЛ, отсутствие А-экситонного пика в спектре которой свидетельствует о сохраняющемся взаимодействии с подложкой и эффективном допировании электронами.

IV. Образование и рост кристаллитов MoS_2 , ориентированных перпендикулярно подложке. Линейные структурные дефекты, возникшие при контакте кристаллитов, разрастающихся вдоль поверхности подложки, служат центрами образования кристаллитов, растущих перпендикулярно подложке. Отсутствие прямого контакта с подложкой приводит к устранению допирования и соответствующему снятию подавления А-экситонного пика в спектре ФЛ. Толщина вертикально ориентированных кристаллитов на начальных стадиях их роста составляет 2–3 атомных слоя. По мере увеличения длительности осаждения толщина и латеральные размеры кристаллитов увеличиваются, что ведет к снижению интенсивности А-экситонного пика и смещению его положения в длинноволновую область (см. [23]).

Данная модель роста и перехода от «латеральной» морфологии пленок к «вертикальной» также может применяться для описания осаждения других двумерных (слоистых) материалов, таких как графен, гексагональный нитрид бора и др.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенной работы были получены данные, указывающие на наличие нескольких стадий в процессе получения ДПМ-материалов при осаждении из газовой фазы. Наблюдаемые изменения в спектрах ФЛ согласуются с предлагаемой моделью формирования таких материалов в части, объясняющей проявление экситонов различного типа из-за взаимодействия или его отсутствия формирующихся ДПМ-кристаллов MoS_2 и WS_2 с подложкой. Разработана модель роста пленок ДПМ (таких как MoS_2 и WS_2) в ходе химического осаждения из газовой фазы, в котором в качестве прекурсоров используются газообразный сероводород и термически распыляемый молибден или вольфрам. Выявленные для MoS_2 и WS_2 стадии формирования пленок включают следующие этапы: 1) образование изолированных кристаллических островков; 2) образование контактов между разрастающимися кристаллитами; 3) формирование сплошной поликристаллической пленки; 4) образование и рост вертикально ориентированных кристаллитов. Морфологические особенности пленок на данных стадиях были выявлены с помощью растровой электронной микроско-

пии (РЭМ). По результатам КРС- и ФЛ-спектроскопии было установлено, что среднее количество слоев в кристаллитах пленки меняется немонотонно. Пока пленка не стала сплошной, кристаллиты состоят из 2–3 слоев, затем количество слоев вырастает до 4–5. Однако после образования вертикально ориентированных кристаллитов их толщина вновь снижается до 2–3 слоев, что отражается на положении линий в спектрах КРС. Спектры ФЛ также качественно меняются в ходе осаждения пленки. На начальных этапах в спектре ФЛ преобладают линии, связанные с рекомбинацией А- и В-экситонов, однако при формировании вертикальных структур появляется новый пик, связанный с рекомбинацией А-экситона, на фоне которого исходные экситонные пики через определенное время осаждения перестают быть различимы. Измерения проводимости пленки в ходе ее осаждения также подтверждают описанную модель. Зависимость проводимости от времени соответствует четырем этапам, которые могут быть сопоставлены со стадиями роста пленки, представленными в предлагаемой модели роста. Определение стадий формирования пленок ДПМ и физических свойств, характерных для каждой из стадий, способствуют развитию технологий CVD-синтеза ДПМ-материалов с заранее заданными свойствами.

Благодарности. В работе использовалось оборудование Учебно-методического центра литографии и микроскопии МГУ им. М. В. Ломоносова.

Финансирование. Исследования процесса синтеза поддержаны Российским научным фондом (грант № 23-22-00132). Исследования морфологических свойств пленок выполнены при поддержке Фонда развития теоретической физики и математики «БАЗИС» (грант № 21-2-10-34-1). Оптические исследования выполнялись при поддержке Российского научного фонда (грант № 21-72-20050).

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Manzeli, D. Ovchinnikov, D. Pasquier et al., *Nat. Rev. Mater.* **2**, 17033 (2017).
2. Л. А. Чернозатонский, А. А. Артюх, *УФН* **188**, 3 (2018).
3. G. R. Bhimanapati, Z. Lin, V. Meunier et al., *ACS Nano* **9**, 11509 (2015).
4. Y. Feng, L. Shen, M. Yang et al., *WIREs Comput. Mol. Sci.* **7**, 5 (2017).
5. J. R. Schaibley, H. Yu, G. Clark et al., *Nat. Rev. Mater.* **1**, 16055 (2016).

6. T.-H. Wang and H.-T. Jeng, *Npj Comput. Mater.* **3**, 5 (2017).
7. Y. Yi, Z. Chen, X. Yu et al., *Adv. Quantum Technol.* **2**, 1800111 (2019).
8. Y. Lin, X. Ling, L. Yu et al., *Nano Lett.* **14**, 5569 (2014).
9. K. F. Mak and J. Shan, *Nat. Photonics* **10**, 216 (2016).
10. X.-Q. Zhang, C.-H. Lin, Y.-W. Tseng et al., *Nano Lett.* **15**, 410 (2015).
11. Y. Liu, N. O. Weiss, X. Duan et al., *Nature Rev. Mat.*, **1**, 16042 (2016).
12. P. K. Sahoo, S. Memaran, Y. Xin et al., *Nature*, **553**, 7686, 63 (2018).
13. M. Bernardi, M. Palummo, and J. C. Grossman, *Nano Lett.* **13**, 3664 (2013).
14. Y. Sheng, T. Chen, Y. Lu et al., *ACS Nano* **13**, 4530 (2019).
15. H. F. Liu, S. L. Wong, D. Z. Chi, *Chem. Vap. Depos.* **21**, 241 (2015).
16. C. S. Lau, J. Y. Chee, L. Cao et al., *Adv. Mater.* **34**, 2103907, (2022).
17. X. Ma, J. Zhang, Y. Sun et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14** **41**, 47288 (2022).
18. X. Peng, J. Chen, S. Wang et al., *Appl. Surf. Sci.* **599**, 153904 (2022).
19. S. Mobtakeri, S. Habashyani, and E. Gur, *ACS Applied Materials and Interfaces*, **14**, 25741 (2022).
20. V. Forsberg, R. Zhang, J. Backstrom et al., *PLOS ONE* **11**, e0154522 (2016).
21. J. Sun, X. Li, W. Guo et al., *Crystals* **7**, 198 (2017).
22. S. Li, X. Chen, F. Liu, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 11636 (2019).
23. A. B. Loginov, P. V. Fedotov, S. N. Bokova-Sirosh et al., *Phys. Stat. Sol. B* **260**, 2200481 (2022).
24. А. Б. Логинов, Р. Р. Исмагилов, С. Н. Бокова-Сирош и др., *ЖТФ* **91**, 1509 (2021).
25. С. А. Смагулова, П. В. Винокуров, А. А. Семенова и др., *ФТП* **54**, 376 (2020).
26. М. С. Аржаков, Н. А. Александрова, А. Е. Жирнов и др., *ДАН* **418**, 782 (2008).
27. А. А. Золотухин, А. Н. Образцов, А. О. Устинов и др., *ЖЭТФ* **124**, 1291 (2003).
28. N. Scheuschner, O. Ochedowski, A.-M. Kaulitz et al., *Phys. Rev. B* **89**, 125406 (2014).
29. A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang et al., *Nano Lett.* **10**, 1271 (2010).
30. K. F. Mak, K. He, C. Lee et al., *Nat. Mater.* **12**, 207 (2013).
31. A. R. Klots, A. K. M. Newaz, B. Wang et al., *Sci. Rep.* **4**, 6608 (2014).
32. B. M. Lee and K. J. Loh, *J. Mater. Sci.* **50**, 2973 (2015).

ХАРАКТЕРИСТИКИ ДЕФЕКТОВ И ЭНТРОПИЯ СМЕШЕНИЯ В ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВАХ СИСТЕМЫ FeNiCrCoCu

Р. А. Кончаков^{а*}, А. С. Макаров^а, Н. П. Кобелев^б, В. А. Хоник^а

^а Воронежский государственный педагогический университет
394043, Воронеж, Россия

^б Институт физики твердого тела им. Ю. А. Осипьяна Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 17 июля 2023 г.,
после переработки 3 октября 2023 г.
Принята к публикации 6 ноября 2023 г.

Моделирование методами классической молекулярной динамики и статистики для ряда монокристаллов системы FeNiCrCoCu показало, что с ростом энтропии смешения монотонно убывают средняя энтальпия формирования межузельных дефектов и их сдвиговая восприимчивость. Для межузельных дефектов в кристаллах и подсистем дефектов стекол того же состава установлено, что средние девиаторные компоненты дипольных тензоров убывают с ростом энтропии смешения, при этом убывание происходит сильнее в высокоэнтропийной области. Все это может свидетельствовать о наличии корреляции между энтропией смешения и свойствами подсистемы дефектов кристаллического и стеклообразного состояний.

DOI: 10.31857/S0044451024030064

1. ВВЕДЕНИЕ

Важнейшим термодинамическим потенциалом, характеризующим стеклообразное состояние, является энтропия. В первую очередь это связано с поиском сплавов с высокой стеклообразующей способностью [1–5]. Интерес к энтропии стекол значительно усилился в последние два десятилетия в связи с интенсивными исследованиями высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) [6–10]. Широко распространенное определение понятия «высокоэнтропийный сплав» основано на вычислении энтропии смешения

$$S_{mix} = -R \sum c_i \ln(c_i),$$

где c_i — атомные концентрации компонентов сплава, R — газовая постоянная [7, 10]. Высокоэнтропийными считаются сплавы, для которых $S_{mix} > 1.5$.

Кристаллические ВЭС обычно имеют гранецентрированную кубическую, гексагональную или объемноцентрированную кубическую решетку [11–14]. ВЭС имеют специфические механические, транс-

портные, электрические и магнитные свойства [11, 15–17], их тепловые свойства чрезвычайно чувствительны к малым изменениям энтропии смешения [18]. Например, изменение S_{mix} на величину $0.02R$ приводит к существенному (в 1.5–2 раза) изменению ширины области переохлажденной жидкости и интервала плавления [18]. Магнитные и магнитокалорические свойства высокоэнтропийных стекол системы GdScCoNiAl также очень чувствительны к изменению энтропии смешения. В частности, малое изменение S_{mix} приводит к значительному изменению намагниченности, температуры Кюри, магнитной энтропии [18]. Таким образом, важной задачей является выяснение роли энтропии в формировании свойств ВЭС в кристаллическом и стеклообразном состояниях.

Основным структурным свойством стеклообразного состояния является наличие локальной икозаэдрической симметрии [19–23]. При этом в стекле имеются наноразмерные области, отличающиеся, в сравнении с окружающей аморфной матрицей, избыточной энергией, пониженным сопротивлением сдвиговым перестройкам и низкочастотными особенностями спектра колебательной плотности состояний. Такие области называют дефектами стеклообразного состояния. Современные представления о структуре и происхождении дефектов

* E-mail: konchakov.roman@gmail.com

в стеклах чрезвычайно разнообразны и широко обсуждаются. Например, дефектами в стекле называют свободный объем [24], зоны сдвиговой трансформации [25], дефекты течения [26], жидкоподобные области [27], динамические неоднородности [28], области неаффинных смещений [29], струноподобные солитоны [30], квазиточечные дефекты [31], упругие диполи [32].

Модель упругих диполей представляется нам привлекательной, так как позволяет сопоставить характеристики дефектов в стекле и соответствующем материнском кристалле, где таковыми являются межузельные дефекты в гантельной конфигурации [33], а также построить гипотезу о происхождении дефектов в стекле. Например, в работе [34] был предложен механизм формирования аморфной матрицы и дефектов в аморфном алюминии на основе кластеризации межузельных гантелей, возникающих в процессе плавления кристалла. Как показал модельный расчет энтропии формирования межузельных дефектов в алюминии, более половины избыточной энтропии стеклообразного состояния (разность энтропии стекла и соответствующего материнского кристалла) может формироваться уже на этапе плавления за счет генерации межузельных гантелей [35].

Исходя из изложенного, можно предположить, что более подробное изучение подсистемы дефектов окажется полезным для понимания особенностей стекол, в том числе высокоэнтропийных. Задача настоящей работы заключалась в расчете ряда характеристик дефектов в кристаллическом и стеклообразном состояниях и установлении корреляции этих характеристик с энтропией смешения S_{mix} . Какие-либо аналогичные исследования нам не известны.

2. МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Для исследования были выбраны сплавы системы FeNiCrCoCu, так как в области высокоэнтропийных состояний (т.е. при $S_{mix} > 1.5$) кристаллы этой системы имеют устойчивую однофазную структуру в виде деформированной ГЦК-решетки, что облегчает вычисление модулей упругости. Расчеты методами классической молекулярной динамики и статики выполнялись в пакете LAMMPS [36] с межатомным потенциалом из работы [37]. Этот потенциал уже был нами ранее использован для расчета характеристик дефектов в кристалле Fe₂₀Ni₂₀Cr₂₀Co₂₀Cu₂₀ [38] и идентификации дефектов в стекле того же состава [33].

Состав модельной системы варьировался следующим образом. Содержание железа увеличивалось с шагом в 4 ат.%, начиная с наиболее высокоэнтропийного состояния с равным содержанием компонентов, а содержание всех остальных компонентов уменьшалось соответственно на 1 ат.%.

Исходные кристаллические состояния получались путем генерации ГЦК-решеток размером 4000 атомов (т.е. $10 \times 10 \times 10$ трансляций) со случайным расположением атомов разных элементов в соответствующих пропорциях. Стеклообразные состояния создавались путем закалки расплава от $T = 3000$ К до нулевой температуры со скоростью охлаждения $5 \cdot 10^{13}$ К/с.

Энтальпия формирования H_f межузельных дефектов рассчитывалась по формуле

$$H_f = H_{rel} - H_{ini} \frac{N \pm 1}{N},$$

где H_{ini} — энтальпия идеальной решетки, H_{rel} — энтальпия системы после внедрения дефекта и релаксации структуры. Межузельные дефекты в гантельной конфигурации вносились в систему при $T = 0$ К с последующей релаксацией структуры методом сопряженных градиентов.

Модули сдвига вычислялись при нулевой температуре как отношение изменения механических напряжений к соответствующим малым деформациям модельной системы. Сдвиговая восприимчивость межузельных гантелей β рассчитывалась по формуле Гранато [39]

$$G/G_{perf} = \exp(-\beta c),$$

где G_{perf} и G — модули сдвига бездефектного кристалла и кристалла, содержащего межузельные дефекты гантельной конфигурации в концентрации c соответственно.

Спектры колебательной плотности состояний (vibrational density of states, VDOS) вычислялись как квадрат модуля преобразования Фурье автокорреляционной функции скорости. При этом для каждой конфигурации модельной системы проводилось усреднение 100 колебательных спектров VDOS.

Дипольный тензор P_{ij} упругих диполей (межузельных дефектов) определяется как производная тензора механических напряжений σ_{ij} по числу n дефектов в единице объема при постоянной величине деформации ε [40]:

$$P_{ij} = \left. \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial n} \right|_{\varepsilon}. \quad (1)$$

В компьютерной модели дипольные тензоры дефектов можно вычислять по приближенной формуле [32,33]

$$P_{ij} \approx V_0 \left(\sigma_{ij}^{N+n_i} - \sigma_{ij}^N \right) / n^{int}, \quad (2)$$

где N — число атомов в идеальной кристаллической решетке, n^{int} — число межузельных дефектов, V_0 — объем модельной системы.

В случае стекла, для которого не существует общепринятого корректного определения бездефектного состояния, каждому атому модельной системы ставился в соответствие дипольный тензор

$$P_{ij} = V_0 \left(\sigma_{ij}^N - \sigma_{ij}^{N-1} \right), \quad (3)$$

где σ_{ij}^N и σ_{ij}^{N-1} — тензоры напряжений до и после удаления этого атома [33]. Перед удалением осуществлялась оптимизация структуры с изменением объема модельной системы. После удаления проводилась оптимизация структуры без изменения объема, сохраняя $\varepsilon = \text{const}$, как этого требует формула (1).

Расчитанные тензоры P_{ij} приводились к диагональному виду и представлялись как сумма шаровой и девиаторной компонент:

$$P_{ij} = \frac{1}{3} \delta_{ij} P_{ll} + \left(P_{ij} - \frac{1}{3} \delta_{ij} P_{ll} \right). \quad (4)$$

Концентрации дефектов в стеклах оценивались двумя способами. Концентрация c_g вычислялась на основе межузельной теории [39] по формуле

$$c_g = -\frac{1}{\beta} \ln \frac{G_{glass}}{G_{cryst}},$$

где G_{glass} и G_{cryst} — модули сдвига стекла и соответствующего материнского кристалла. Концентрация c_d вычислялась на основе анализа распределения максимальных девиаторных компонент дипольных тензоров всех атомов стекла (более подробно описано в следующем разделе).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показана зависимость модулей сдвига G кристаллов и стекол от концентрации железа в сплаве. На этом же рисунке показано изменение энтропии смешения S_{mix} при варьировании химического состава. Видно, что с изменением химического состава модуль сдвига кристаллов монотонно меняется, при этом большие значения модуля сдвига

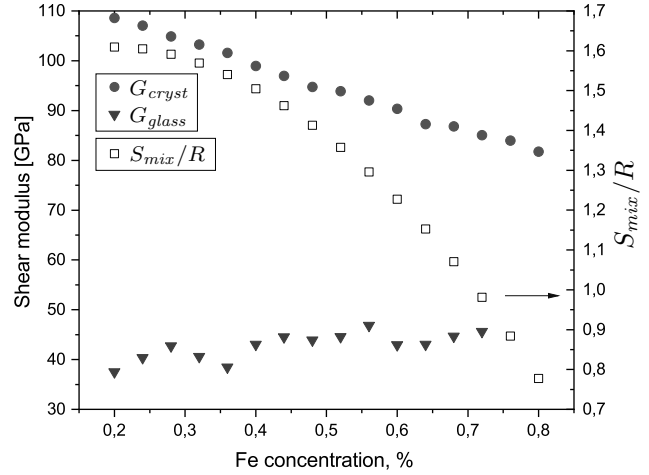


Рис. 1. Модули сдвига монокристаллов и стекол системы FeNiCrCoCu (левая шкала) и энтропия смешения (правая шкала) в зависимости от концентрации железа в сплаве

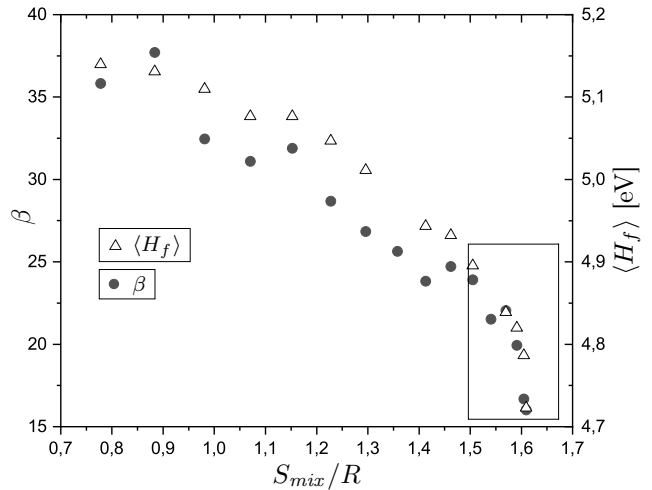


Рис. 2. Сдвиговая восприимчивость межузельных дефектов в монокристаллах системы FeNiCrCoCu (левая шкала) и средняя энтальпия формирования межузельных дефектов (правая шкала) в зависимости от энтропии смешения

наблюдаются в области более высоких значений энтропии смешения. Модуль сдвига стекла меняется не так сильно, но в среднем монотонно растет с ростом концентрации железа.

В рамках рассматриваемой схемы варьирования составов каждому сплаву однозначно соответствует определенное значение энтропии смешения S_{mix} . Поэтому можно рассматривать зависимость различных характеристик дефектов от энтропии смешения как от независимого параметра.

На рис. 2 показана зависимость средней энтальпии формирования межузельных дефектов $\langle H_f \rangle$ от энтропии смешения. Видно, что во всех случаях величина $\langle H_f \rangle$ достаточно высокая в сравнении с таковой для отдельных компонентов [41], т. е. сплавы

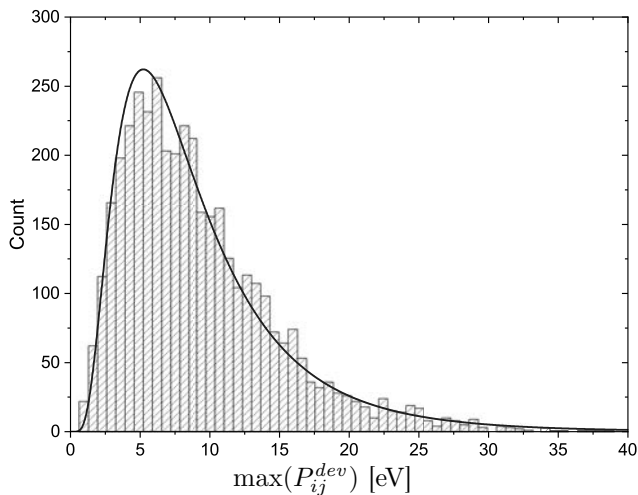


Рис. 3. Распределение максимальных девиаторных компонент дипольных тензоров атомов в стекле $\text{Fe}_{24}\text{Ni}_{19}\text{Cr}_{19}\text{Co}_{19}\text{Cu}_{19}$

системы FeNiCrCoCu могут обладать хорошей радиационной устойчивостью. При этом более интенсивное изменение энтальпии формирования межузельных дефектов происходит в интервале высокоэнтропийных состояний (при $S_{mix} > 1.5$), эта область выделена прямоугольником.

На том же рис. 2 показана зависимость сдвиговой восприимчивости межузельных дефектов β [39] от энтропии смешения. Видно, что рост S_{mix} приводит к монотонному изменению сдвиговой восприимчивости, которая является интегральной характеристикой межузельных дефектов. Как и в случае $\langle H_f \rangle$, более сильное изменение β происходит в высокоэнтропийной области.

Как упоминалось выше, структурные дефекты в стеклообразном и кристаллическом состояниях имеют общую микроскопическую природу — являются упругими диполями. Следовательно, можно предполагать, что величина S_{mix} будет коррелировать и со свойствами подсистемы дефектов в стеклах. Выделение подсистемы дефектов в стеклах делалось по схеме, которая была предложена нами в работе [33]. Согласно этой схеме, подсистему дефектов формируют атомы, у которых девиаторные компоненты дипольных тензоров превышают средние значения в 2.5 раза. На рис. 3 для примера показано распределение максимальных девиаторных компонент дипольных тензоров атомов в стекле $\text{Fe}_{24}\text{Ni}_{19}\text{Cr}_{19}\text{Co}_{19}\text{Cu}_{19}$. Как и в работе [33], это распределение имеет вид, близкий к логнормальному распределению (показано сплошной кривой).

В качестве косвенного подтверждения гипотезы о том, что на основе анализа дипольных тензоров

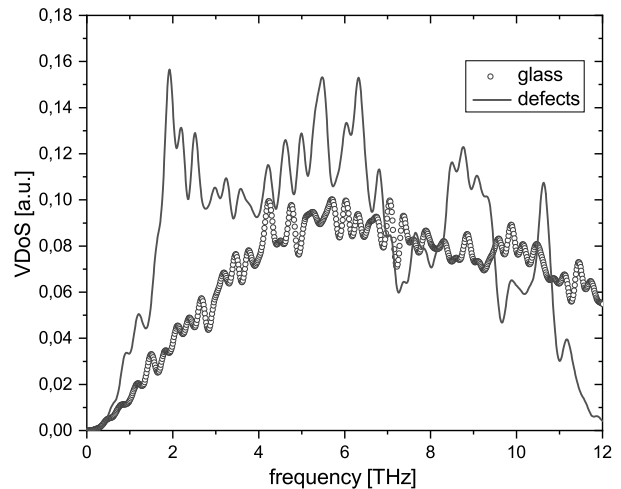


Рис. 4. Спектры колебательной плотности состояний стекла $\text{Fe}_{24}\text{Ni}_{19}\text{Cr}_{19}\text{Co}_{19}\text{Cu}_{19}$ и его подсистемы дефектов

можно идентифицировать подсистему дефектов стекол, на рис. 4 показаны колебательные плотности состояний стекла $\text{Fe}_{24}\text{Ni}_{19}\text{Cr}_{19}\text{Co}_{19}\text{Cu}_{19}$ и его дефектной подсистемы. Видно, что в области низких частот (около 2 ТГц) наблюдаются пики, характерные для дефектов межузельного типа в кристаллах и дефектов в стеклах [42–44]. На рис. 5 в качестве примера показана визуализация с помощью программы OVITO [45] распределения атомов (и их ближайших соседей), формирующих часть подсистемы дефектов в стекле $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}$, индексы Вороного которых равны $\langle 0, 1, 10, 2 \rangle$ и $\langle 0, 2, 8, 2 \rangle$. Видно, что конфигурация подсистемы дефектов неоднородна по атомному окружению.

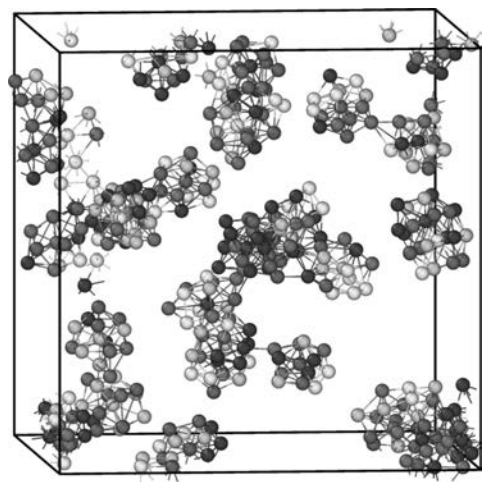


Рис. 5. Визуализация части подсистемы дефектов с индексами Вороного $\langle 0, 1, 10, 2 \rangle$ и $\langle 0, 2, 8, 2 \rangle$ и их ближайшего окружения в стекле $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}$

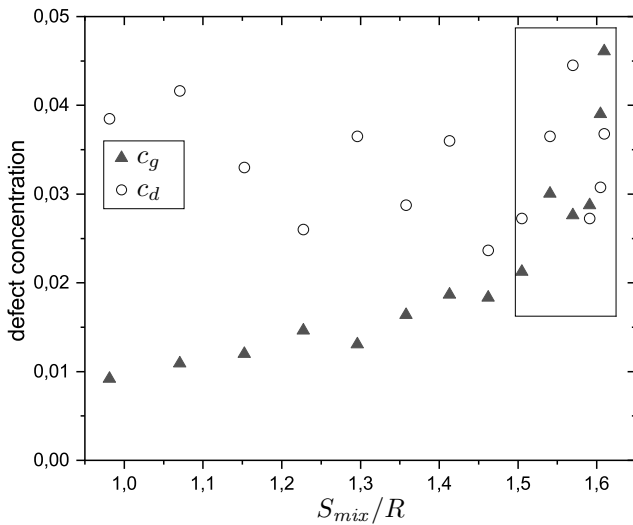


Рис. 6. Концентрации дефектов в стеклах системы FeNiCrCoCu, рассчитанные на основе анализа девиаторных компонент дипольных тензоров [33], а также на основе межузельной теории [39]

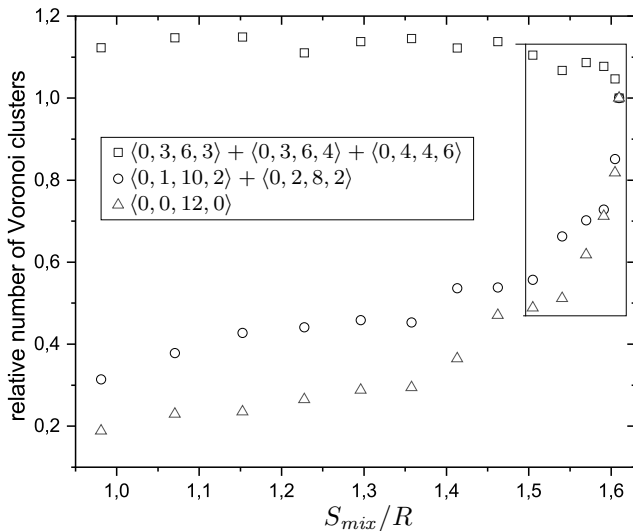


Рис. 7. Относительное число многогранников Вороного в стеклах системы FeNiCrCoCu в зависимости от энтропии смешения

На рис. 6 показано сравнение оценок концентрации дефектов c_g и c_d в стеклах, рассчитанных на основе межузельной теории и из анализа распределений девиаторных компонент дипольных тензоров соответственно. Видно, что значения концентрации дефектов в обоих случаях достаточно разумные и качественно согласуются, особенно в высокоэнтропийной области (выделена прямоугольником).

В качестве структурной характеристики исследуемых систем мы использовали распределение многогранников Вороного, которые однозначно определяются набором четырех индексов $\langle n_3, n_4, n_5, n_6 \rangle$. На рис. 7 показано относительное число наиболее встречающихся многогранников

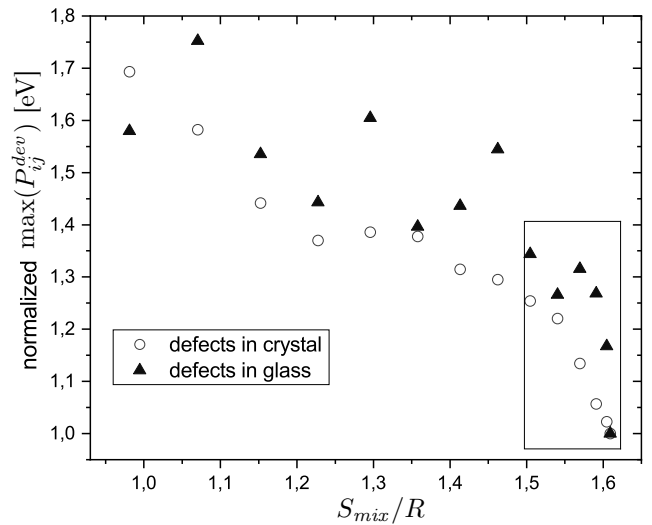


Рис. 8. Нормированные средние значения девиаторных компонент дипольных тензоров дефектов в монокристаллах и стеклах системы FeNiCrCoCu в зависимости от энтропии смешения

Вороного в зависимости от энтропии смешения. За единицу принято количество соответствующих многогранников в системе $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}$, имеющей наибольшую энтропию смешения. На том же рисунке отдельно показано относительное количество икосаэдрических кластеров с индексами Вороного $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$, которые представляют особый интерес [20, 46].

Многогранники Вороного с индексами $\langle 0, 1, 10, 2 \rangle$ и $\langle 0, 2, 8, 2 \rangle$ являются наиболее распространенными среди дефектов, их суммарная концентрация в стекле $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}$ около 0.6%. В свою очередь, многогранники с индексами $\langle 0, 3, 6, 3 \rangle$, $\langle 0, 3, 6, 4 \rangle$ и $\langle 0, 4, 4, 6 \rangle$ можно отнести к аморфной матрице, так как их суммарная концентрация в наиболее высокоэнтропийном стекле около 32%.

Концентрация икосаэдрических кластеров в том же стекле около 0.5%. При этом ядро икосаэдрического кластера составляют 13 атомов. Если к ним прибавить атомы, находящиеся в первой координационной сфере атомов ядра, то объем икосаэдрического кластера составляет около 45 атомных объемов. Далее можно оценить объемную долю этих кластеров (исходя из 5% концентрации междоузлий, см. рис. 6), она получается около 35%, что выглядит вполне разумно.

На рис. 7 видно, что, как и в случае сдвиговой восприимчивости, более резкое изменение количества многогранников Вороного, соответствующих дефектам и икосаэдрическим кластерам, происходит в высокоэнтропийной области, выделенной прямоугольником.

Дефекты межузельного типа представляют собой упругие диполи, а величина девиаторных компонент дипольных тензоров упругих диполей непосредственно определяет степень их взаимодействия с полем сдвиговых напряжений. Как было ранее показано в работе [33] для стекла $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}$, при сдвиговой деформации модельной системы происходит поворот осей упругих диполей. При этом наибольшие углы поворота наблюдаются именно в области подсистемы дефектов.

На рис. 8 приведены зависимости нормированных средних девиаторных компонент дипольных тензоров от энтропии смешения для дефектов в монокристаллах и стеклах. Нормировка делалась на значения соответствующих величин в состоянии с наибольшей энтропией смешения (т.е. при равенстве концентраций всех компонентов). Видно, что с ростом S_{mix} обе величины убывают. Как и для предыдущих характеристик дефектов, более интенсивное снижение происходит в высокоэнтропийной области, выделенной прямоугольником.

Снижение средних значений девиаторных компонент дипольных тензоров может являться следствием снижения средней энтальпии формирования дефектов, что способствует формированию большего количества дефектов и большей степени их кластеризации. При этом кластеризация дефектов межузельного типа приводит к уменьшению девиаторных компонент, которые приближаются к величинам характерным для аморфной матрицы [33].

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для 16-ти металлических сплавов системы FeNiCrCoCu , различающихся энтропией смешения, были рассчитаны средние энтальпии формирования межузельных дефектов в кристалле, их сдвиговые восприимчивости и девиаторные компоненты дипольных тензоров. Установлено, что с ростом энтропии смешения эти характеристики монотонно убывают, при этом убывание в области высокоэнтропийных состояний происходит быстрее.

Для стекол того же состава были рассчитаны средние девиаторные компоненты дипольных тензоров подсистемы дефектов. Установлено, что с ростом энтропии смешения эти компоненты, как и в кристалле, монотонно убывают. Таким образом, можно сделать вывод, что характеристики дефектов, как в кристаллическом, так и в стеклообразном состояниях, коррелируют с энтропией смешения.

Выполнена оценка концентрации дефектов в стеклах, основанная на анализе распределений девиаторных компонент дипольных тензоров атомов. Показано, что при этом получаются разумные величины концентрации дефектов, согласующиеся с соответствующими оценками на основе межузельной теории.

Полученные результаты могут оказаться полезными для понимания роли энтропии смешения в формировании специфических свойств высокоэнтропийных сплавов в кристаллическом и стеклообразном состояниях.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-12-00162).

ЛИТЕРАТУРА

1. S. C. Glade, R. Busch, D. S. Lee, and W. L. Johnson, *J. Appl. Phys.* **87**, 7242 (2000).
2. X. Ji and Y. Pan, *J. Non-Cryst. Solids* **353**, 2443 (2007).
3. S. Guo, Q. Hu, C. Ng, and C. T. Liu, *Intermetallics* **41**, 96 (2013).
4. H.-R. Jiang, B. Bochtler, S. S. Riegler, X.-S. Wei, N. Neuber, M. Frey, I. Gallino, R. Busch, and J. Shen, *J. Alloys Compd.* **844**, 156126 (2020).
5. A. S. Makarov, G. V. Afonin, R. A. Konchakov, V. A. Khonik, J. C. Qiao, A. N. Vasiliev, and N. P. Koblelev, *Scripta Mater.* **239**, 115783 (2024).
6. J. W. Yeh, S. K. Chen, S. J. Lin, J. Y. Gan, T. S. Chin, T. T. Shun, C. H. Tsau, and S. Y. Chang, *Adv. Eng. Mater.* **6**, 299 (2004).
7. E. P. George, D. Raabe and R. O. Ritchie, *Nat. Rev. Mater.* **4**, 515 (2019).
8. Y. F. Ye, Q. Wang, J. Lu, C. T. Liu, and Y. Yang, *Materials Today* **19**, 349 (2016).
9. D. Kumar, *Progress in Materials Science* **136**, 101106 (2023).
10. W. Chen, *Nature Commun.* **14**, 2856 (2023).
11. Y. Zhang, T. T. Zuo, Z. Tang, M. C. Gao, K. A. Dahmen, P. K. Liaw, and Z. P. Lu, *Progress in Materials Science* **61**, 1 (2014).
12. R. E. Ryltsev, S. Kh. Estemirova, V. S. Gaviko, D. A. Yagodin, V. A. Bykov, E. V. Sterkhov, L. A. Cherepanova, I. S. Sipatov, I. A. Balyakin, and S. A. Uporov, *Materialia* **21**, 101311 (2022).

13. S. Uporov, S. Kh. Estemirova, V. A. Bykov, D. A. Zamyatin, and R. E. Ryltsev, *Intermetallics* **122**, 106802 (2020).
14. S. A. Uporov, R. E. Ryltsev, S. Kh. Estemirova, E. V. Sterkhov, and N. M. Chtchelkatchev, *Scripta Materialia* **193**, 108 (2021).
15. Z. Li, S. Zhao, R. O. Ritchie, and M. A. Meyers, *Progress in Materials Science* **102**, 296 (2019).
16. S. A. Uporov, R. E. Ryltsev, V. A. Bykov, S. Kh. Estemirova, and D. . Zamyatin, *J. Alloys and Compounds* **820**, 153228 (2020).
17. S. A. Uporov, R. E. Ryltsev, V. A. Sidorov, S. Kh. Estemirova, E. V. Sterkhov, I. A. Balyakin, and N. M. Chtchelkatchev, *Intermetallics* **140**, 107394 (2022).
18. S. A. Uporov, R. E. Ryltsev, V. A. Bykov, N. S. Uporova, S. Kh. Estemirova, and N. M. Chtchelkatchev, *J. of Alloys and Compounds* **854**, 157170 (2021).
19. H. W. Sheng, W. K. Luo, F. M. Alamgir, and E. Ma, *Nature* **439**, 419 (2006).
20. Y. Q. Cheng and E. Ma, *Prog. Mater. Sci.* **56**, 379 (2011).
21. W. H. Wang, *Prog. Mater. Sci.* **57**, 487 (2012).
22. A. Hirata, P. Guan, T. Fujita, Y. Hirotsu, A. Inoue, A. R. Yavari, T. Sakurai, and M. Chen, *Nature Materials* **10**, 28 (2011).
23. A. Hirata, L. J. Kang, T. Fujita, B. Klumov, K. Matsue, M. Kotani, A. R. Yavari, and M. W. Chen, *Science* **341**, 376 (2013).
24. F. Spaepen, *Acta Metall.* **25**, 407 (1977).
25. M. L. Falk and J. S. Langer, *Phys. Rev. E* **57**, 7192 (1998).
26. Y. C. Hu, P. F. Guan, M. Z. Li, C. T. Liu, Y. Yang, H. Y. Bai, and W. H. Wang, *Phys. Rev. B* **93**, 214202 (2016).
27. T. Egami, S. J. Poon, Z. Zhang, and V. Keppens, *Phys. Rev. B* **76**, 024203 (2007).
28. M. D. Ediger, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **51**, 99128 (2000).
29. H. L. Peng, M. Z. Li, and W. H. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 135503 (2011).
30. H. Zhang, C. Zhong, J. F. Douglas, X. Wang, Q. Cao, D. Zhang, and J.-Z. Jiang, *J. Chem. Phys.* **142**, 164506 (2015).
31. J. C. Qiao and J. M. Pelletier, *J. Mater. Sci. Technol.* **30**, 523 (2014).
32. P. A. Кончаков, Н. П. Кобелев, В. А. Хоник, А. С. Макаров, *ФТТ* **58(2)**, 209 (2016).
33. P. A. Кончаков, А. С. Макаров, А. С. Аронин, Н. П. Кобелев, В. А. Хоник, *Письма в ЖЭТФ* **115(5)**, 308 (2022).
34. R. A. Konchakov, A. S. Makarov, N. P. Kobelev, A. M. Glezer, G. Wilde, and V. A. Khonik, *J. Phys.: Condens. Matter* **31**, 385703 (2019).
35. P. A. Кончаков, А. С. Макаров, А. С. Аронин, Н. П. Кобелев, В. А. Хоник, *Письма в ЖЭТФ* **113**, 341 (2021).
36. J. Plimpton, *J. Comp. Phys.* **117**, 1 (1995).
37. D. Farkas and A. Caro, *J. Mater. Res.* **33**, 3218 (2018).
38. М. А. Кретьова, Р. А. Кончаков, Н. П. Кобелев, В. А. Хоник, *Письма в ЖЭТФ* **111(12)**, 806 (2020).
39. A. V. Granato, *Eur. Phys. J. B* **87**, 18 (2014).
40. D. A. Freedman, D. Roundy, and T. A. Arias, *Phys. Rev. B* **80**, 064108 (2009).
41. W. G. Wolfer, *Fundamental Properties of Defects in Metals*, Comprehensive Nuclear Materials, ed. by R. J. M. Konings, Elsevier, Amsterdam (2012).
42. Y. Zhang, C. Z. Wang, F. Zhang, M. I. Mendelev, M. J. Kramer, and K. M. Ho, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 151910 (2014).
43. T. Brink, L. Koch, and K. Albe, *Phys. Rev. B* **94**, 224203 (2016).
44. Н. П. Кобелев, В. А. Хоник, *УФН* **193**, 717 (2023).
45. A. Stukowski, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **18**, 015012 (2010).
46. B. A. Klumov, R. E. Ryltsev, and N. M. Chtchelkatchev, *JETP Letters* **104**, 546 (2016).

ПРЕДСКАЗАНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ФАЗ СУЛЬФИДА СЕРЕБРА, ПРОИЗВОДНЫХ ОТ АРГЕНТИТА

С. И. Садовников ^a, М. Г. Костенко ^a, А. И. Гусев ^{a*}, А. В. Лукоянов ^{b,c}

^a Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук
620990, Екатеринбург, Россия

^b Институт физики металлов им. М. Н. Михеева
Уральского отделения Российской академии наук
620108, Екатеринбург, Россия

^c Уральский федеральный университет им. Первого Президента России Б. Н. Ельцина
620002, Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 15 сентября 2023 г.,
после переработки 19 октября 2023 г.
Принята к публикации 20 октября 2023 г.

Широко известны такие фазы сульфида серебра, как объемно-центрированный кубический аргентит и моноклинный акантит. Традиционно акантит рассматривается как единственная низкотемпературная фаза сульфида серебра. Низкотемпературный моноклинный акантит можно рассматривать как результат упорядочения атомов серы в неметаллической объемно-центрированной кубической подрешетке аргентита, сопровождающегося перераспределением атомов серебра. Однако нельзя исключить возможное существование других низкотемпературных фаз сульфида серебра. Поиск модельных фаз сульфида серебра выполнен с использованием эволюционного алгоритма. Рассмотрена возможность образования фаз Ag_2S с кубической, тетрагональной, орторомбической, тригональной, моноклинной и триклинной симметриями. Расчет энергии когезии и энтальпии образования показал, что энергетически наиболее благоприятно образование низкосимметричных фаз Ag_2S . Вычислены упругие константы жесткости c_{ij} всех предсказанных фаз Ag_2S и определена их механическая устойчивость. Рассчитаны плотности электронных состояний предсказанных фаз Ag_2S . Найдены каналы переходов беспорядок–порядок, связанные с образованием из неупорядоченного аргентита низкотемпературного нерелаксированного моноклинного акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ и кубического (пространственная группа $Pn\bar{3}m$) сульфида серебра Ag_2S . Определены пространственные распределения модулей Юнга и всестороннего сжатия кубического (пространственная группа $Pn\bar{3}m$) сульфида серебра Ag_2S и установлена слабая анизотропия его упругих свойств.

DOI: 10.31857/S0044451024030076

1. ВВЕДЕНИЕ

Основными фазами сульфида серебра Ag_2S являются моноклинный (пространственная группа $P2_1/c$) акантит $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ и объемно-центрированный кубический (пространственная группа $Im\bar{3}m$) аргентит $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ [1]. При охлаждении ОЦК-аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ ниже температуры 450 К происходит фазовый переход с образованием моноклинного акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ [2]. В кубическом аргентите $\beta\text{-Ag}_{2\pm\delta}\text{S}$ с $\delta \approx 0.002$ может наблюдаться как небольшой дефицит, так и небольшой избыток

серебра. Крупнокристаллический (bulk) моноклинный акантит $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ является стехиометрическим, тогда как наночастицы сульфида серебра с размером менее 50 нм являются нестехиометрическими, имеют состав $\text{Ag}_{1.93}\text{S}$ и содержат вакантные узлы в металлической подрешетке [3].

Согласно [4, 5], структура акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ является результатом искажения ОЦК-подрешетки атомов серы S в структуре аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$. Превращение аргентит–акантит сопровождается искажением ОЦК-подрешетки атомов S до моноклинной подрешетки и смещениями атомов серы и серебра [6]. В общем случае превращение ОЦК-аргентита в низкотемпературный моноклинный акантит можно рассматривать как упорядочение в ОЦК-подрешетке атомов серы S [7]. Вариант упорядочения

* E-mail: gusev@ihim.uran.ru

аргентита с образованием моноклинной (пространственная группа $P2_1$) фазы Ag_2S был предложен в работе [8]. По-видимому, при понижении температуры в сульфиде серебра кроме акантита могут образовываться другие фазы сульфида серебра Ag_2S с иными структурами. Возможные модельные фазы сульфида серебра Ag_2S могут иметь кубическую, тетрагональную, орторомбическую, тригональную, моноклинную и триклинную симметрии.

Предсказание возможных модельных фаз сульфида серебра, имеющих иную, чем моноклинный акантит, структуру, важно для получения сульфидов серебра и сульфидных гетеронаноструктур типа $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$ с регулируемой шириной запрещенной зоны, что расширит потенциальное применение как сульфидов Ag_2S , так и гетероструктур $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$. В частности, применение фаз сульфида серебра, отличающихся по структуре от моноклинного акантита, благодаря более высокой скорости переключения позволит усовершенствовать работающие на основе гетероструктур $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$ резистивные переключатели и энергонезависимые устройства памяти. Кроме того, фазы сульфида серебра, отличающиеся от моноклинного акантита, могут использоваться для фотокаталитического окисления примесей в воде, а также для фотокаталитического расщепления воды как метода получения водорода. Именно потенциальная возможность существования низкотемпературных фаз сульфида серебра, являющихся производными от высокотемпературного аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$, но отличных от акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$, вызвала интерес к моделированию подобных структур. Заметим, что экспериментально низкотемпературные фазы Ag_2S , отличные от акантита, никто не наблюдал, так как трансформация кристаллической структуры акантита при температуре ниже 300 К кинетически затруднена, а дифракционные картины возможных родственных фаз Ag_2S трудно различимы.

При моделировании фаз Ag_2S учитывалось, что ближайшие расстояния между атомами Ag должны быть больше, чем удвоенный атомный радиус серебра, равный 0.144–0.146 нм [9], т. е. больше, чем 0.288–0.292 нм. Другими словами, атомы Ag в модельных фазах сульфида серебра Ag_2S могут находиться друг от друга на расстоянии не менее 0.288–0.292 нм. В качестве энергетических характеристик модельных фаз Ag_2S рассчитывались их энтальпии образования и энергии когезии, а для оценки механической стабильности предсказанных фаз использовались рассчитанные упругие константы жесткости c_{ij} .

2. МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Поиск возможных модельных фаз Ag_2S выполнялся с помощью программы USPEX (Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography) [10]. Эволюционный алгоритм USPEX, использованный для предсказания и моделирования кристаллических структур сульфидов серебра, подробно описан в работах [11–13].

Полная энергия предсказанных модельных структур рассчитывалась методом функционала электронной плотности (DFT) [14] с использованием приближения обобщенного градиента (GGA) в версии [15] и метода проекционных присоединенных волн (PAW) [16], реализованного в коде VASP (Vienna ab initio simulation package) [17]. Ступенчатая релаксация для определения равновесных параметров элементарных ячеек и положений атомов проводилась с помощью эволюционного алгоритма USPEX [10], а также с использованием алгоритма сопряженного градиента и квазиногового алгоритма RMM-DIIS, представленных в программном пакете VASP [18].

Термодинамическая устойчивость модельных фаз сульфидов серебра Ag_2S с разной кристаллической структурой оценивалась по их энтальпии образования ΔH_f при $T = 0$ К и $P = 0$ по реакции $2\text{Ag} + \text{S} = \text{Ag}_2\text{S}$ из металлического серебра Ag (пространственная группа № 225 — $Fm\bar{3}m$) и орторомбической серы S (пространственная группа № 70 — $Fddd$). Энтальпии образования ΔH_f предсказанных фаз Ag_2S определялись с учетом реального числа атомов в элементарных ячейках Ag, S и Ag_2S . Элементарная ячейка металлического серебра содержит четыре атома Ag ($N_{\text{Ag-cond}} = 4$), элементарная ячейка орторомбической серы S содержит 128 атомов S ($N_{\text{S-cond}} = 128$), а предсказанная фаза Ag_2S содержит Z формульных единиц. Число формульных единиц Ag_2S совпадает с числом атомов S в прогнозируемой фазе. С учетом этого энтальпия образования ΔH_f фазы Ag_2S определялась по формуле

$$\Delta H_f = \frac{1}{Z} \left[E_{\text{phase}} - \frac{N_{\text{Ag}} E_{\text{Ag-cond}}}{N_{\text{Ag-cond}}} - \frac{N_{\text{S}} E_{\text{S-cond}}}{N_{\text{S-cond}}} \right], \quad (1)$$

где E_{phase} — энергия предсказанной фазы Ag_2S , $E_{\text{Ag-cond}} = -10.86$ эВ — энергия конденсированного металлического серебра Ag с кубической (пространственная группа $Fm\bar{3}m$) структурой, $E_{\text{S-cond}} = -528.17$ эВ — энергия конденсированной серы S с орторомбической (пространственная груп-

па $Fddd$) структурой, N_{Ag} и N_S — числа атомов Ag и S в элементарной ячейке прогнозируемой фазы Ag_2S ; Z — количество формульных единиц в предсказываемой фазе Ag_2S . Деление на Z нормирует значения ΔH_f на одну формульную единицу Ag_2S (т. е. на один атом S). Энергии E_{phase} , $E_{Ag-cond}$ и E_{S-cond} были предварительно рассчитаны методом функционала электронной плотности в программном пакете VASP.

Электронная структура и полная энергия фаз Ag_2S были изучены в рамках теории функционала плотности [14] с использованием приближения обобщенного градиента [15] и метода проекционных присоединённых волн [17], реализованных в коде VASP [16, 18]. Диаграммы плотности электронных состояний (DOS) рассчитывались методом тетраэдров с поправками Блөхля (Blöchl) [19]. Кривые зонной структуры строились по траекториям k-точек с помощью инструмента SeeK-path, предложенного в работе [20].

Константы упругой жесткости c_{ij} рассчитывались методом конечных разностей, реализованным в программном пакете VASP [16–18]. Механическая устойчивость модельных структур определялась с использованием необходимых и достаточных критериев, приведенных в работе [21].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно эволюционному алгоритму USPEX, наряду с моноклинным акантитом $\alpha-Ag_2S$ в качестве альтернативных низкотемпературных фаз предположительно могут формироваться кубические (пространственные группы $Pn\bar{3}m$ и $Fd\bar{3}m$), тетрагональные (пространственные группы $P4c2$ и $P4/mmm$) и тригональные (пространственные группы $R\bar{3}$ и $R\bar{3}m$) фазы Ag_2S .

Энергетические характеристики этих модельных фаз Ag_2S , предсказанных с помощью кода USPEX, приведены в табл. 1.

Элементарные ячейки модельных кубических, тетрагональных и тригональных фаз Ag_2S , которые предположительно могут формироваться как альтернативные низкотемпературные фазы наряду с моноклинным акантитом $\alpha-Ag_2S$, показаны на рис. 1. Векторы трансляции и атомные координаты в элементарных ячейках этих модельных фаз Ag_2S приведены в табл. 2. Все эти модельные кристаллические структуры, а также описанные далее предсказанные орторомбические, моноклинные и триклинная структуры Ag_2S были визуализированы с помощью программы VESTA [22].

Энтальпии образования ΔH_f модельных кубических фаз Ag_2S с пространственными группами $Pn\bar{3}m$ и $Fd\bar{3}m$, показанных на рис. 1а, равны -0.191 и $+3.573$ эВ/форм.ед. (см. табл. 1). Ясно, что образование модельной кубической (пространственная группа $Fm\bar{3}m$) фазы Ag_2S термодинамически невозможно, тогда как модельная кубическая (пространственная группа $Pn\bar{3}m$) структура Ag_2S достаточно выгодна по энтальпии образования. Модельные тетрагональные структуры Ag_2S с пространственными группами $P4c2$ и $P4/mmm$, рассчитанные в коде USPEX, показаны на рис. 1б. Энтальпии образования ΔH_f этих структур равны $+0.394$ и $+1.313$ эВ/форм.ед. (см. табл. 1). Судя по положительным величинам энтальпий образования ΔH_f , образование таких тетрагональных структур сульфида серебра энергетически невозможно. Рассчитанные энтальпии образования ΔH_f модельных тригональных структур Ag_2S (пространственная группа $R\bar{3}$ и $R\bar{3}m$), показанных на рис. 1с, почти одинаковы и равны $+0.042$ и $+0.041$ эВ/форм.ед. соответственно (см. табл. 1). Ясно, что образование этих модельных тригональных структур Ag_2S тоже энергетически невыгодно.

Таким образом, среди кубических, тетрагональных и тригональных модельных фаз только предсказанная кубическая (пространственная группа $Pn\bar{3}m$) структура Ag_2S с энтальпией образования -0.191 эВ/форм.ед. может быть альтернативной низкотемпературной фазой сульфиды серебра.

Элементарные ячейки модельных орторомбических фаз Ag_2S с пространственными группами $Cmce$ и $Cmct$ показаны на рис. 2. Векторы трансляции и атомные координаты в элементарных ячейках орторомбических фаз Ag_2S приведены в табл. 3. Рассчитанные энтальпии образования ΔH_f этих структур равны -0.219 и -0.199 эВ/форм.ед. соответственно (см. табл. 1), поэтому их образование вполне возможно.

С помощью кода USPEX были рассчитаны также моноклинные (пространственная группа $P2_1/c$) модели структуры $\alpha-Ag_2S$ (акантит) до релаксации и после релаксации (рис. 3). Нерелаксированная структура соответствует моноклинной (пространственная группа $P2_1/c$) структуре акантита $\alpha-Ag_2S$, описанной в работе [23]. Первоначальная релаксация проводилась по энергии, затем структура пересчитывалась с более точными критериями сходимости. Векторы трансляции и атомные координаты в элементарных ячейках нерелаксированной и релаксированной моноклинные (пространственная группа $P2_1/c$) фаз сульфиды серебра со структу-

Таблица 1. Рассчитанные энтальпии образования ΔH_f и полное понижение симметрии N_{tot} предсказанных фаз сульфида серебра. E_{phase} — энергия предсказанной структуры Ag_2S , рассчитанная методом DFT в коде VASP

Симметрия и пространственная группа	Число атомов		Z	E_{phase} , эВ	ΔH_f , эВ/(Ag_2S форм. ед.)	N_{tot}
	N_{Ag}	N_{S}				
Кубическая ($224-Pn\bar{3}m$)	4	2	2	−19.498	−0.191	1.5
Кубическая ($227-Fd\bar{3}m$)	32	16	16	−95.749	3.573	8
Тетрагональная ($116-P4c2$)	8	4	4	−36.655	0.394	12
Тетрагональная ($123-P4/mmm$)	2	1	1	−8.2445	1.313	1.5
Тригональная ($148-R\bar{3}$)	2	1	1	−9.516	0.042	4
Тригональная ($166-R\bar{3}m$)	4	2	2	−19.033	0.041	4
Орторомбическая ($64-Cmce$)	16	8	8	−78.216	−0.219	30
Орторомбическая ($63-Cmcm$)	8	4	4	−39.027	−0.199	12
Моноклинная ($14-P2_1/c$) нерелаксированный акантит	8	4	4	−38.361	−0.033	24
Моноклинная ($14-P2_1/c$) релаксированный акантит	8	4	4	−39.028	−0.199	30
Моноклинная ($14-P2_1/c$)	8	4	4	−39.107	−0.219	36
Триклинная ($1-P1$)	8	4	4	−39.125	−0.223	96

рой акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ приведены в табл. 4. Лучшей по энтальпии образования оказалась релаксированная моноклинная (пространственная группа $P2_1/c$) модель акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$. Энтальпии образования ΔH_f нерелаксированной структуры акантита равна −0.033 эВ/форм. ед., тогда как энтальпии образования ΔH_f релаксированной структуры акантита существенно меньше и составляет −0.199 эВ/форм. ед. (см. табл. 1).

Расчет показал, что рентгенограмма нерелаксированного акантита с большой точностью совпадает с экспериментальными рентгенограммами крупнокристаллического моноклинного (пространственная группа $P2_1/c$) акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ [23]. После релаксации акантита несколько изменились параметры элементарной ячейки и, соответственно, координаты атомов Ag и S (см. табл. 4). В результате атомных смещений в релаксированной фазе наблюдается более упорядоченное размещение атомов, особенно атомов Ag, по сравнению с нерелаксированным акантитом (см. рис. 3). В частности, атомы Ag преимущественно располагаются в атомных плоскостях, перпендикулярных осям a и c элементарной ячейки. Заметим, что в многочисленных экспериментальных исследованиях сульфида серебра, обобщенных в работе [5], в качестве низкотемпературной фазы независимо от способа и условий синтеза наблюдался только нерелаксированный акантит.

Расчет других модельных структур Ag_2S показал, что описанная в литературе [4, 23] моноклинная структура акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ является не единственно возможной и наиболее энергетически выгодной низкотемпературной фазой сульфида серебра. В результате расчетов удалось найти моноклинную (пространственная группа $P2_1/c$) фазу Ag_2S (рис. 4, слева) с более низкой энергией в основном состоянии по сравнению с релаксированным акантитом. Векторы трансляции и атомные координаты в элементарной ячейке этой моноклинной (пространственная группа $P2_1/c$) фазы сульфида серебра приведены в табл. 5. Энтальпия образования ΔH_f этой моноклинной (пространственная группа $P2_1/c$) фазы Ag_2S равна −0.219 эВ/форм. ед. (см. табл. 1), т. е. на 0.02 эВ/форм. ед. меньше энтальпии релаксированного акантита.

В результате проведенного моделирования других возможных структур Ag_2S удалось установить, что моноклинные фазы сульфида серебра Ag_2S не самые энергетически выгодные низкотемпературные фазы. Расчеты позволили найти триклинную (пространственная группа $P1$) фазу Ag_2S (рис. 4, справа). Эта фаза Ag_2S имеет самые низкие энергию когезии $E_{coh} = -8.304$ эВ/форм. ед. и энтальпию образования $\Delta H_f = -0.223$ эВ/форм. ед. (см. табл. 1) в основном состоянии при $T = 0$ К и $P = 0$. Векторы трансляции и атомные координаты в элементарной

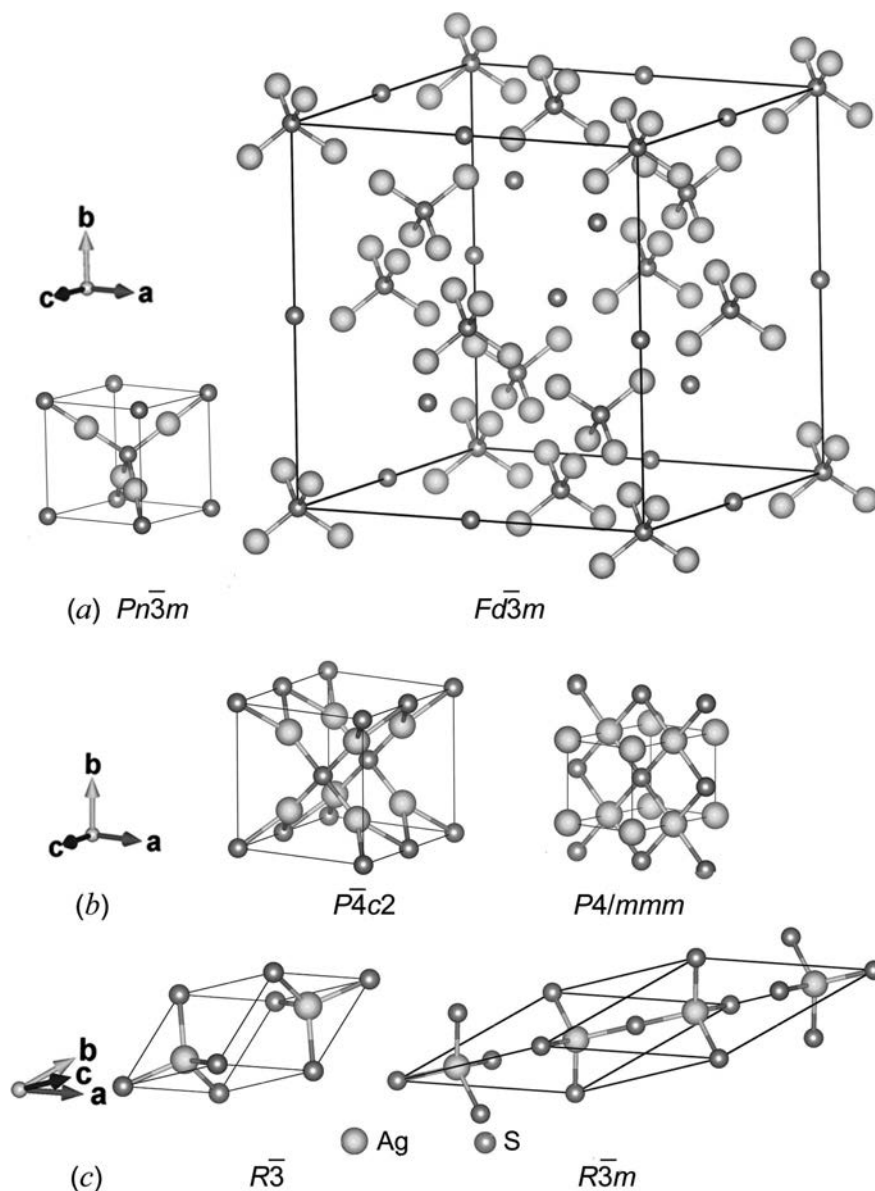


Рис. 1. Элементарные ячейки возможных упорядоченных структур Ag_2S , производных от аргентита: a — модельные кубические фазы Ag_2S с пространственными группами 224– $Pn\bar{3}m$ и 227– $Fd\bar{3}m$, b — модельные тетрагональные фазы Ag_2S с пространственными группами 116– $P4c2$ и 123– $P4/mmm$, c — модельные тригональные фазы Ag_2S с пространственными группами 148– $R\bar{3}$ и 166– $R\bar{3}m$

ячейке триклинной (пространственная группа $P1$) фазы Ag_2S приведены в табл. 5.

Расчеты модельных структур сульфида серебра Ag_2S с помощью эволюционного алгоритма USPEX [10–13] показали, что понижение симметрии фаз Ag_2S от кубической, тетрагональной и тригональной до орторомбической, моноклинной и, особенно, триклинной кристаллографических систем сопровождается уменьшением их энергии и образованием наиболее энергетически выгодных структур. Действительно, превращение высокотемпературного кубического (пространственная группа

$Im\bar{3}m$) аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ в любую модельную структуру Ag_2S будет происходить с понижением симметрии.

Кристаллографические точечные группы и все элементы их симметрии перечислены в монографии [24] в соответствии с обозначениями, принятыми в [25]: 48 элементов полной кубической группы симметрии $m\bar{3}m$ (O_h) последовательно обозначены от h_1 до h_{48} .

Точечная группа $m\bar{3}m$ (O_h) ОЦК-аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ включает все 48 элементов симметрии h_1 – h_{48} кубической группы [24], т. е. $N_{h\text{-arg}} = 48$.

Таблица 2. Предсказанные модельные кубические, тетрагональные и тригональные структуры Ag₂S

Симметрия	Пространственная группа	Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в модельных структурах		
				$x/a \equiv x/a$	$y/b \equiv y/b$	$z/c \equiv z/c$
Кубическая	¹⁾ 224- $Pn\bar{3}m$	Ag	4(<i>b</i>)	0.2500001	0.2500001	0.2500001
		S	2(<i>a</i>)	0	0	0
	²⁾ 227- $Fd\bar{3}m$	Ag	32(<i>e</i>)	0.0800106	0.0800106	0.0800106
		S1	8(<i>a</i>)	0	0	0
		S2	8(<i>b</i>)	0.5	0.5	0.5
Тетрагональная	³⁾ 116- $P\bar{4}c2$	Ag1	4(<i>e</i>)	0.2303562	0.2303562	0.25
		Ag2	4(<i>f</i>)	0.2303562	0.2303562	0.75
		S1	2(<i>b</i>)	0.5	0.5	0.25
		S2	2(<i>c</i>)	0	0	0
	⁴⁾ 123- $P4/mmm$	Ag1	1(<i>a</i>)	0	0	0
		Ag2	1(<i>b</i>)	0	0	0.5
		S	1(<i>d</i>)	0.5	0.5	0.5
Тригональная	⁵⁾ 148- $R\bar{3}$	Ag	2(<i>c</i>)	0.2500007	0.2500007	0.2500007
		S	1(<i>a</i>)	0	0	0
	⁶⁾ 166- $R\bar{3}m$	Ag1	2(<i>c</i>)	0.1249771	0.1249771	0.1249771
		Ag2	2(<i>c</i>)	0.3750229	0.3750229	0.3750229
		S1	1(<i>a</i>)	0	0	0
		S2	1(<i>b</i>)	0.5	0.5	0.5

¹⁾ Параметры предсказанной элементарной ячейки (пространственная группа $Pn\bar{3}m$): $a = b = c = 0.544009$ нм, $Z = 2$, $V = 0.16099736$ нм³, $\mathbf{a} = [100]_{cub}$, $\mathbf{b} = [010]_{cub}$, $\mathbf{c} = [001]_{cub}$.

²⁾ Параметры предсказанной элементарной ячейки (пространственная группа $Fd\bar{3}m$): $a = b = c = 1.723559$ нм, $Z = 8$, $V = 5.120101924$ нм³, $\mathbf{a} = [100]_{cub}$, $\mathbf{b} = [010]_{cub}$, $\mathbf{c} = [001]_{cub}$.

³⁾ Параметры предсказанной элементарной ячейки (пространственная группа $P\bar{4}c2$): $a = b = 0.628234$ нм, $c = 0.715433$ нм, $Z = 4$, $V = 0.282365157$ нм³, $\mathbf{a} = [100]_{tetr}$, $\mathbf{b} = [010]_{tetr}$ и $\mathbf{c} = [001]_{tetr}$.

⁴⁾ Параметры предсказанной элементарной ячейки (пространственная группа $P4/mmm$): $a = b = 0.357475$ нм, $c = 0.546104$ нм, $Z = 1$, $V = 0.069785624$ нм³, $\mathbf{a} = [100]_{tetr}$, $\mathbf{b} = [010]_{tetr}$, $\mathbf{c} = [001]_{tetr}$.

⁵⁾ Параметры предсказанной элементарной ячейки (пространственная группа $R\bar{3}$): $a = b = c = 0.440645$ нм, $\alpha = 60.005^\circ$, $V = 0.060506592$ нм³, $Z = 1$.

⁶⁾ Параметры предсказанной элементарной ячейки (пространственная группа $R\bar{3}m$): $a = b = c = 0.763092$ нм, $\alpha = 33.5637^\circ$, $V = 0.120980424$ нм³, $Z = 2$.

Вращательное снижение симметрии N_{rot} равно отношению числа элементов симметрии точечной группы аргентита к числу элементов симметрии $N_{h-phase}$, входящих в точечную группу рассматриваемой модельной структуры Ag₂S, т.е. $N_{rot} = N_{h-arg}/N_{h-phase} = 48/N_{h-phase}$. Понижение трансляционной симметрии равно относительному изменению объема элементарной ячейки при превращении аргентита в модельную структуру Ag₂S. Общее понижение симметрии $N_{tot} = N_{rot} \times N_{tr}$ есть произведение вращательного понижения симметрии на понижение трансляционной симметрии. Например, при переходе аргентита в моноклин-

ный акантит α -Ag₂S объем элементарной ячейки увеличивается в два раза, т.е. $N_{tr} = 2$; точечная группа $2/m$ (C_{2h}) акантита включает $N_{h-acanth} = 4$ элемента симметрии h_1 , h_4 , h_{25} и h_{28} , поэтому $N_{rot} = 12$, а общее понижение симметрии N_{tot} равно 24. Понижение симметрии N_{tot} предсказанных модельных фаз Ag₂S относительно аргентита приведено в табл. 1. На примере структур сульфида серебра с одинаковой моноклинной (пространственная группа $P2_1/c$) симметрией особенно наглядно видно, что наибольшее понижение симметрии приводит к образованию фаз с наименьшей энтальпией образования (см. табл. 1).

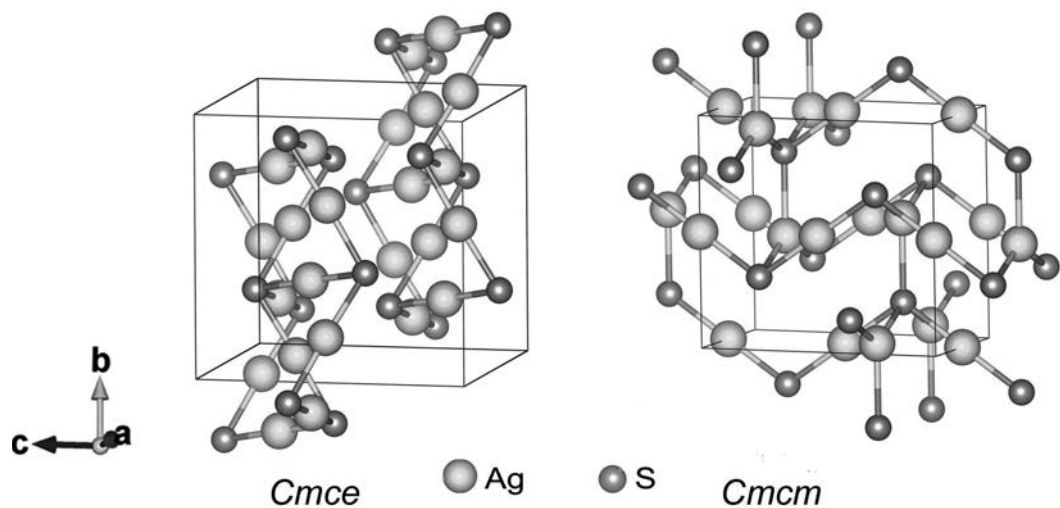


Рис. 2. Элементарные ячейки модельных орторомбических фаз Ag_2S с пространственными группами 64– $Cmce$ и 63– $Cmcm$

Таблица 3. Предсказанные модельные орторомбические структуры Ag_2S

Пространственная группа	Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в модельных структурах		
			$x/a \equiv x/a_{orthorh}$	$y/b \equiv y/b_{orthorh}$	$z/c \equiv z/c_{orthorh}$
¹⁾ 63– $Cmcm$	Ag	4(<u>b</u>)	0	0.5	0
	Ag	4(c)	0	0.04657	0.25
	S	4(<u>c</u>)	0	0.68496	0.25
²⁾ 64– $Cmce$	Ag1	8(e)	0.25	0.22162	0.25
	Ag2	8(f)	0	0.02841	0.75496
	S	8(f)	0	0.72452	0.39559

¹⁾ Параметры предсказанной элементарной ячейки (пространственная группа $Cmcm$): $a = 0.461442$ нм, $b = 0.738306$ нм, $c = 0.791054$ нм, $V = 0.269500$ нм³, $Z = 4$.
²⁾ Параметры предсказанной элементарной ячейки (пространственная группа $Cmce$): $a = 0.832398$ нм, $b = 0.834841$ нм, $c = 0.862424$ нм, $V = 0.599315$ нм³, $Z = 8$.

Все рассмотренные модельные низкотемпературные фазы Ag_2S весьма похожи по своему электронному строению. В их зонной структуре наблюдается запрещенная зона шириной от 0.6 до 1.5 эВ, указывающая на полупроводниковые свойства предсказанных фаз Ag_2S . Для релаксированных структур Ag_2S ширина запрещенной зоны E_g изменяется от 1.02 до 1.16 эВ и близка к экспериментально измеренным значениям 0.9–1.1 эВ [5].

Зонная структура нерелаксированного и релаксированного моноклинного (пространственная группа $P2_1/c$) акантита $\alpha\text{-}Ag_2S$ показана рис. 5а и 5б соответственно. Хорошо видно, что нерелаксированный акантит является прямозонным полупроводником. В результате релаксации зонная структура несколько изменилась, так как электрон, находящийся вблизи дна зоны проводимости, приобрел импульс, отличающийся от импульса электрона, распо-

ложенного вблизи максимума валентной зоны. Таким образом, релаксированный акантит становится непрямозонным полупроводником.

Плотности состояний нерелаксированного и релаксированного моноклинного (пространственная группа $P2_1/c$) акантита $\alpha\text{-}Ag_2S$ показаны на рис. 6а и 6б соответственно. Структура нерелаксированного акантита, сформированная по рентгеноструктурным данным [23], имеет значительно меньшую ширину запрещенной зоны, 0.72 эВ, по сравнению с $E_g = 1.02$ эВ релаксированного акантита $\alpha\text{-}Ag_2S$. Состояния вблизи уровня Ферми сформированы 4d-орбиталями Ag, состояния 3p S наиболее выражены в диапазонах энергий ниже 0.5–2.0 и 4.5–6.0 эВ относительно уровня Ферми.

Полная и парциальные плотности состояний предсказанной триклинной (пространственная группа $P1$) структуры Ag_2S с наименьшей эн-

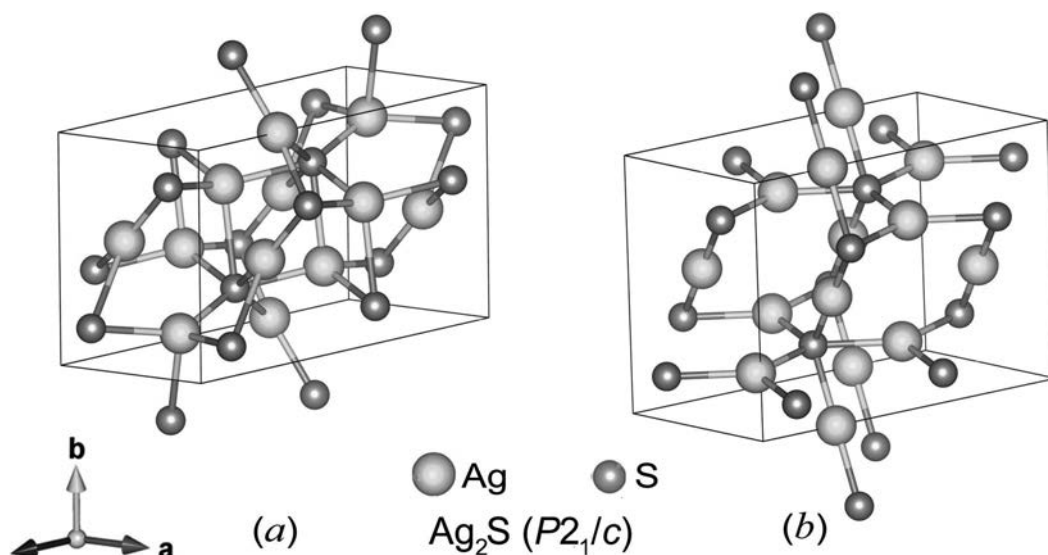


Рис. 3. Элементарные ячейки моноклинных (пространственная группа $P2_1/c$) фаз со структурой акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$. a — структура до релаксации [23], b — структура после релаксации

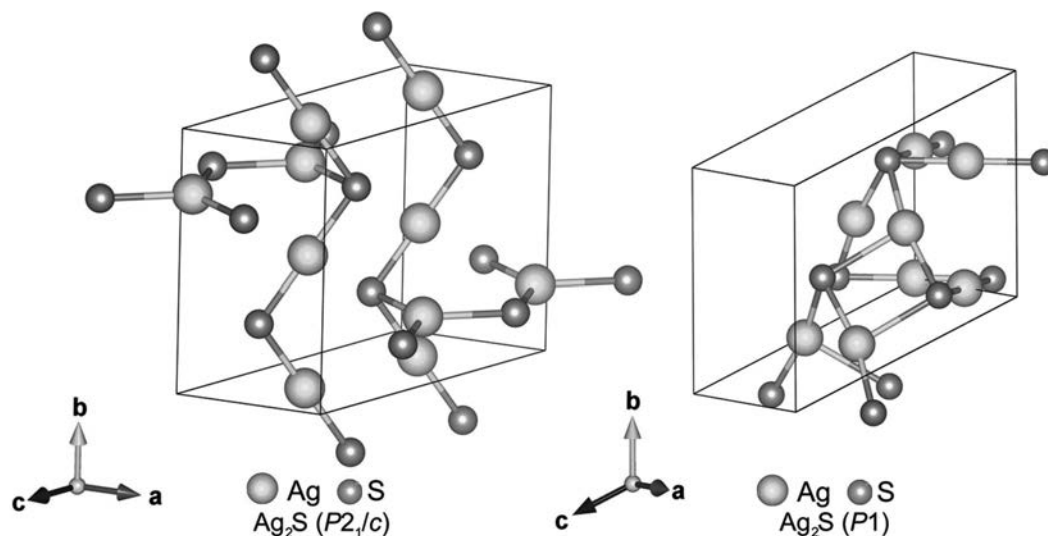


Рис. 4. Элементарная ячейка модельной моноклинной (пространственная группа $P2_1/c$) фазы Ag_2S (слева) с наименьшей среди предсказанных моноклинных структур энтальпией образования $\Delta H_f = -0.219$ эВ/форм. ед. и элементарная ячейка модельной триклинной (пространственная группа $P1$) фазы Ag_2S (справа) с наименьшей энтальпией образования $\Delta H_f = -0.223$ эВ/форм. ед.

тальпией образования $\Delta H_f = -0.223$ эВ/форм. ед. (см. табл. 1) показаны на рис. 6с. Ширина запрещенной зоны E_g триклинного сульфида серебра равна 1.16 эВ. Ширина запрещенной зоны E_g орторомбического (пространственная группа $Cmce$) сульфида серебра составляет 1.04 эВ (рис. 6d), что чуть больше E_g релаксированного акантита. Для моноклинного (пространственная группа $P2_1/c$) акантита и орторомбического (пространственная группа $Cmce$) сульфида серебра край валентной зоны вблизи уровня Ферми имеет наклон (см. рис. 6a, 6b и 6d) и напоминает экспериментальные опти-

ческие спектры [26, 27]. Ширина валентной зоны акантита приблизительно равна 4–6 эВ, что совпадает с данными эксперимента по фотоэлектронной спектроскопии сульфида серебра [8, 28].

Предсказанная кубическая (пространственная группа $Pn\bar{3}m$) структура Ag_2S была предложена как производная от структуры ОЦК (пространственная группа $Im\bar{3}m$) аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$. Энтальпия образования $\Delta H_f = -0.191$ эВ/форм. ед. этой структуры является одной из наименьших среди предсказанных фаз сульфида серебра. Электронная структура предсказанной кубической (простран-

Таблица 4. Моноклинные (пространственная группа 14 – $P2_1/c$) α - Ag_2S структуры акантита до релаксации [27] и после релаксации

Моноклинная (пространственная группа $P2_1/c$) α - Ag_2S	Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в модельных структурах		
			$x/a \equiv x/a_{\text{mon}}$	$y/b \equiv y/b_{\text{mon}}$	$z/c \equiv z/c_{\text{mon}}$
1) Нерелаксированная элементарная ячейка [27]	Ag1	4(e)	0.07157	0.48487	0.80943
	Ag2	4(<u>e</u>)	0.27353	0.67586	0.56247
	S	4(<u>e</u>)	0.4922	0.2341	0.13217
2) Релаксированная элементарная ячейка	Ag1	4(e)	0.04498	0.74996	0.47750
	Ag2	4(<u>e</u>)	0.50004	0.00001	0.25002
	S1	4(<u>e</u>)	0.31581	0.25002	0.34210

1) Параметры нерелаксированной элементарной ячейки (пространственная группа $P2_1/c$): $a = 0.42264$ нм, $b = 0.69282$ нм, $c = 0.953171$ нм, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 125.554^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 0.227068$ нм³, $Z = 4$.
2) Параметры релаксированной элементарной ячейки (пространственная группа $P2_1/c$): $a = 0.435628$ нм, $b = 0.791975$ нм, $c = 0.871257$ нм, $\alpha = 9^\circ$, $\beta = 116.111^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 0.269911$ нм³, $Z = 4$.

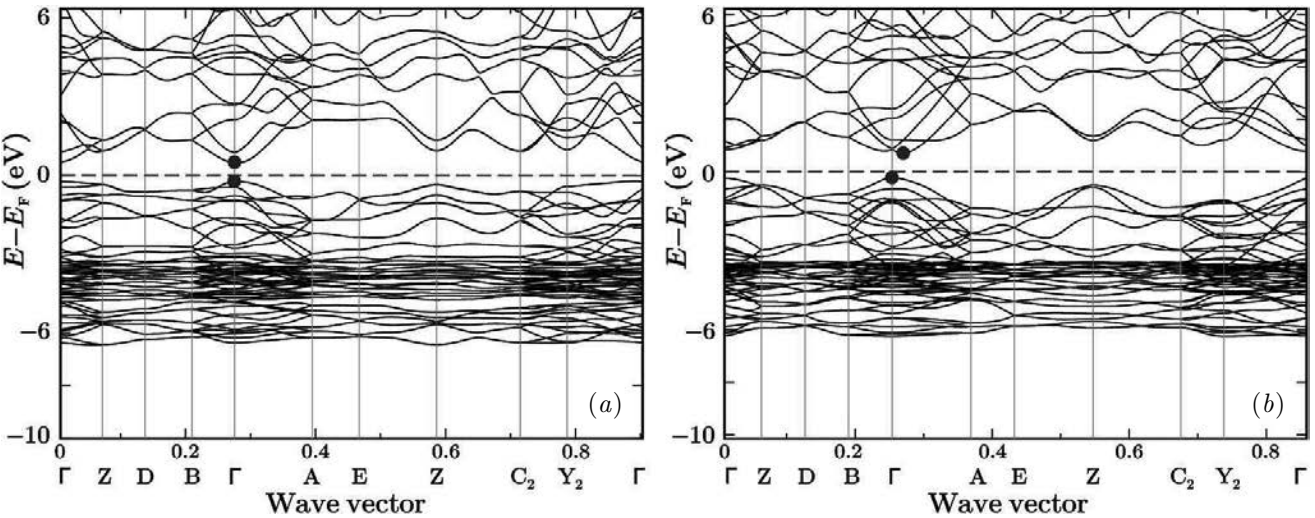


Рис. 5. Зонная структура нерелаксированного (a) и релаксированного (b) моноклинного (пространственная группа $P2_1/c$) акантита α - Ag_2S

ственная группа $Im\bar{3}m$) фазы Ag_2S (см. рис. 6e) заметно отличается от плотностей состояний других низкотемпературных фаз Ag_2S . Валентная зона кубической (пространственная группа $Pn\bar{3}m$) структуры Ag_2S расщеплена, а ширина запрещенной зоны составляет 1.54 эВ, т.е. примерно на 50% больше, чем E_g других предсказанных структур Ag_2S .
Найдем каналы структурных фазовых переходов беспорядок–порядок, связанные с образованием предсказанных моноклинного (пространственная группа $P2_1/c$) нерелаксированного акантита α - Ag_2S и кубической (пространственная группа $Pn\bar{3}m$) фа-

зы Ag_2S из ОЦК-аргентита (пространственная группа $Im\bar{3}m$) β - Ag_2S . Согласно [4] векторы трансляции элементарной ячейки идеальной моноклинной (пространственная группа $P2_1/c$) фазы α - Ag_2S в базисной решетке с ОЦК-структурой имеют вид

$$\mathbf{a}_{P2_1/c} = (\mathbf{a}_{bcc} + \mathbf{b}_{bcc} - \mathbf{c}_{bcc})/2 = \{1/2 \ 1/2 \ -1/2\}_{bcc},$$

$$\mathbf{b}_{P2_1/c} = (\mathbf{a}_{bcc} - \mathbf{b}_{bcc}) = \{1 \ -1 \ 0\}_{bcc}$$

и

$$\mathbf{c}_{P2_1/c} = 2\mathbf{c}_{bcc} = \{0 \ 0 \ 2\}_{bcc}.$$

Таблица 5. Предсказанные модельные моноклинная (пространственная группа $14-P2_1/c$) и триклинная (пространственная группа $1-P1$) структуры Ag_2S

Симметрия и пространственная группа	Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в модельных структурах		
			$x/a \equiv x/a$	$y/b \equiv y/b$	$z/c \equiv z/c$
1) Моноклинная (пространственная группа $14 - P2_1/c$)	Ag1	4(<i>e</i>)	0.52641	0.24248	0.47333
	Ag2	4(<i>e</i>)	0.02658	0.25188	0.47346
	S	4(<i>e</i>)	0.52441	0.39461	0.22983
2) Триклинная (пространственная группа $1 - P1$)	Ag1	1(<i>a</i>)	0.86160	0.11768	0.65392
	Ag2	1(<i>a</i>)	0.18251	0.45397	0.34767
	Ag3	1(<i>a</i>)	0.68702	0.45957	0.35685
	Ag4	1(<i>a</i>)	0.02431	0.56922	0.00840
	Ag5	1(<i>a</i>)	0.52371	0.56411	0.00802
	Ag6	1(<i>a</i>)	0.36410	0.10713	0.66484
	Ag7	1(<i>a</i>)	0.00327	0.00177	0.00153
	Ag8	1(<i>a</i>)	0.50720	0.00312	0.01042
	S1	1(<i>a</i>)	0.62789	0.41309	0.70515
	S2	1(<i>a</i>)	0.90766	0.15612	0.30911
	S3	1(<i>a</i>)	0.11466	0.85369	0.70273
	S4	1(<i>a</i>)	0.42086	0.71554	0.31158

1) Параметры нерелаксированной моноклинной элементарной ячейки (пространственная группа $P2_1/c$): $a = 0.590253$ нм, $b = 0.863974$ нм, $c = 0.836796$ нм, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 135.1413^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 0.301002437$ нм³, $Z = 4$.

2) Параметры триклинной элементарной ячейки (пространственная группа $P1$: $a = 0.593602$ нм, $b = 0.706832$ нм, $c = 0.781798$ нм, $\alpha = 116.4408^\circ$, $\beta = 110.9258^\circ$, $\gamma = 91.3246^\circ$, $V = 0.267753731$ нм³, $Z = 4$.

Базисные векторы $\mathbf{b}_i^*$ обратной решетки,

$$\mathbf{b}_1^* = \mathbf{a}_{P2_1/c}^*, \quad \mathbf{b}_2^* = \mathbf{b}_{P2_1/c}^*, \quad \mathbf{b}_3^* = \mathbf{c}_{P2_1/c}^*,$$

определяются через трансляционные векторы $\mathbf{a}_i$ ($\mathbf{a}_1 \equiv \mathbf{a}_{P2_1/c}^*$, $\mathbf{a}_2 \equiv \mathbf{b}_{P2_1/c}^*$, $\mathbf{a}_3 \equiv \mathbf{c}_{P2_1/c}^*$) элементарной ячейки по формуле

$$\mathbf{b}_t^* = 2\pi \frac{\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \tag{2}$$

где $i, j, k = 1, 2, 3$.

Согласно расчету векторы обратной решетки нерелаксированного моноклинного акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ равны

$$\begin{aligned} \mathbf{a}^* &= \{1 \ 1 \ 0\}, \ \mathbf{b}^* = \{-1/2 \ -1/2 \ 0\}, \\ \mathbf{c}^* &= \{1/4 \ 1/4 \ 1/2\} \end{aligned}$$

в единицах $2\pi/a$. Первая зона Бриллюэна базисной объемно-центрированной кубической решетки имеет форму ромбодекаэдра. Комбинирование и

трансляция найденных векторов обратной решетки показали, что в первой зоне Бриллюэна базисной объемно-центрированной кубической неметаллической подрешетки аргентита находятся шесть неэквивалентных сверхструктурных векторов. Два из них — сверхструктурные волновые векторы

$$\mathbf{k}_9^{(1)} = \mathbf{b}_3/2, \quad \mathbf{k}_9^{(2)} = (\mathbf{b}_2 - \mathbf{b}_1)/2,$$

которые принадлежит шестилучевой лифшицевской звезде $\{\mathbf{k}_9\}$ с элементами — представителями симметрии h_1, h_2, h_5, h_6, h_9 и h_{11} . Четырьмя другими сверхструктурными векторами являются сверхструктурные волновые векторы

$$\begin{aligned} \mathbf{k}_4^{(1)} &= \mu \mathbf{b}_3 = (1/4 \ 1/4 \ 0), \\ \mathbf{k}_4^{(2)} &= \mu(\mathbf{b}_2 - \mathbf{b}_1) = (1/4 \ -1/4 \ 0) \end{aligned}$$

и противоположные волновые векторы

$$k_4^{(7)} = -\mathbf{k}_4^{(1)}, \quad k_4^{(8)} = -\mathbf{k}_4^{(2)}.$$

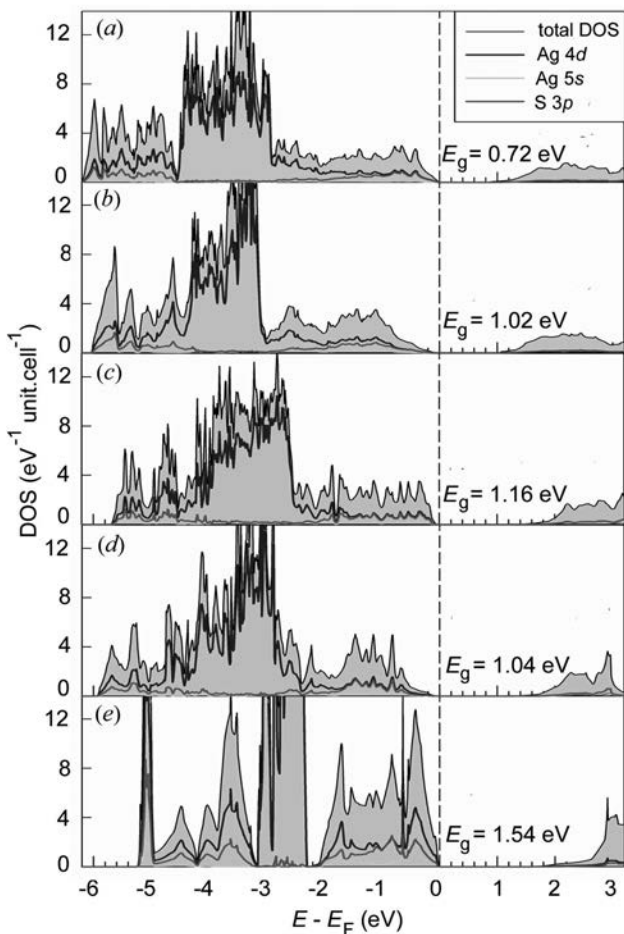


Рис. 6. Полная и парциальные Ag 4d-, Ag 5s- и S 3p-плотности состояний модельных структур сульфида серебра. Нерелаксированный (a) и релаксированный (b) моноклинный (пространственная группа $P2_1/c$) акантит α -Ag₂S; c — предсказанная триклинная (пространственная группа $P1$) структура Ag₂S, d — предсказанная орторомбическая (пространственная группа $Cmce$) структура Ag₂S, e — релаксированная кубическая (пространственная группа $Pn\bar{3}m$) структура Ag₂

Эти векторы являются лучами 12-лучевой нелифшицевской звезды $\{\mathbf{k}_4\}$ с текущим параметром $\mu_4 = 1/4$ и элементами симметрии $h_1, h_2, h_5, h_6, h_9, h_{11}, h_{25}, h_{26}, h_{29}, h_{30}, h_{33}$ и h_{35} . Здесь и далее нумерация и описание звезд $\{\mathbf{k}_s\}$ волновых векторов обратной решетки ОЦК-структуры и их лучей даны в соответствии с [29],

$$\mathbf{b}_1 = (0 \ 1 \ 1), \quad \mathbf{b}_2 = (1 \ 0 \ 1), \quad \mathbf{b}_3 = (1 \ 1 \ 0)$$

— структурные векторы обратной решетки базисной ОЦК-решетки в единицах $2\pi/a$; поворотные элементы симметрии h_i кубической группы в матричном виде описаны в [24]. Эти шесть сверхструктурных векторов входят в канал фазового перехода, свя-

занный с образованием обсуждаемой моноклинной (пространственная группа $P2_1/c$) сверхструктуры α -Ag₂S (рис. 7a).

Векторы трансляции примитивной кубической (пространственная группа $Pn\bar{3}m$) ячейки фазы Ag₂S в базисной решетке с ОЦК-структурой имеют вид

$$\mathbf{a}_{Pn-3m} = (1/2 \ 1 \ 0), \quad \mathbf{b}_{Pn-3m} = (-1/2 \ 1 \ 0),$$

$$\mathbf{c}_{Pn-3m} = (1/2 \ 0 \ 1).$$

Согласно расчету по формуле (2), базисные векторы $\mathbf{b}_i^*$ обратной решетки кубической фазы Ag₂S,

$$\mathbf{b}_1^* = \mathbf{a}_{Pn-3m}, \quad \mathbf{b}_2^* = \mathbf{b}_{Pn-3m}, \quad \mathbf{b}_3^* = \mathbf{c}_{Pn-3m},$$

найденные через трансляционные векторы примитивной кубической ячейки, равны

$$\mathbf{a}^* = \{1 \ 1/2 \ -1/2\}, \quad \mathbf{b}^* = \{1 \ -1/2 \ -1/2\},$$

$$\mathbf{c}^* = \{0 \ 0 \ 1\}$$

в единицах $2\pi/a$. Комбинируя и транслируя эти векторы, получаем, что в первой зоне Бриллюэна базисной объемно-центрированной кубической неметаллической подрешетки находятся три неэквивалентных сверхструктурных вектора:

$$\mathbf{k}_{12}^{(1)} = \mathbf{c}^* = (0 \ 0 \ 1), \quad \mathbf{k}_{12}^{(2)} = \mathbf{a}^* - \mathbf{b}^* = (0 \ 1 \ 0),$$

$$\mathbf{k}_{12}^{(5)} = -\mathbf{b}^* + \mathbf{k}_{12}^{(3)} = (0 \ 1/2 \ 1/2).$$

Два сверхструктурных вектора принадлежат 3-лучевой лифшицевской звезде $\mathbf{k}_{12}$ с элементами — представителями симметрии h_1, h_5 и h_9 и один вектор принадлежит 6-лучевой лифшицевской звезде $\mathbf{k}_9$ с элементами — представителями симметрии h_1, h_2, h_5, h_6, h_9 и h_{11} . Эти три сверхструктурных вектора входят в канал фазового перехода, связанный с образованием кубической (пространственная группа $Pn\bar{3}m$) сверхструктуры Ag₂S (рис. 7b).

Таким образом, удалось найти каналы переходов беспорядок-порядок, связанные с образованием предсказанных моноклинного (пространственная группа $P2_1/c$) нерелаксированного акантита α -Ag₂S и кубической (пространственная группа $Pn\bar{3}m$) фазы Ag₂S из объемно-центрированного (пространственная группа $Im\bar{3}m$) аргентита β -Ag₂S.

Постоянные упругой жесткости c_{ij} предсказанных модельных фаз сульфида серебра Ag₂S рассчитывались в программном пакете VASP. Постоянные упругой податливости s_{ij} определялись вычислением матриц (**S**) констант упругой податливости, которые обратны матрицам (**C**), т. е. (**S**) = (**C**)⁻¹. Мы на-

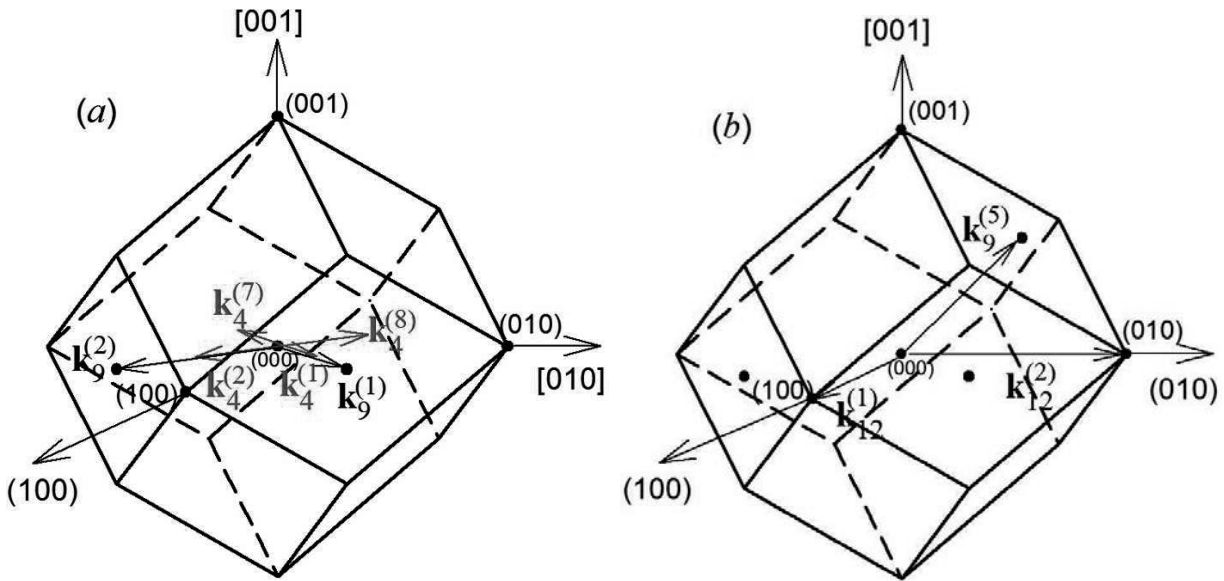


Рис. 7. Сверхструктурные векторы обратной решетки нерелаксированного моноклинного (пространственная группа $P2_1/c$) акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ (a) и предсказанной кубической (пространственная группа $Pn\bar{3}m$) фазы Ag_2S (b), входящие в соответствующие каналы фазовых переходов беспорядок–порядок, и их положение в первой зоне Бриллюэна ОЦК-решетки неупорядоченного арсена $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$

шли матрицы (S) предсказанных структур Ag_2S вычислением обратных матриц с использованием программы [30] для расчета обратных матриц.

Рассчитанные упругие константы c_{ij} использовались для оценки механической стабильности предсказанных модельных фаз Ag_2S с помощью критериев Борна [31] и необходимых и достаточных условий упругой устойчивости разных кристаллических систем, описанных в работе [21].

Необходимым, но не достаточным условием механической стабильности кристалла любой симметрии является положительность всех диагональных элементов матрицы констант упругой жесткости, т. е. $c_{ii} > 0$, $i = 1-6$.

Критерии устойчивости кубических кристаллов имеют вид [21, 31]

$$c_{ii} > 0, \quad c_{11} > c_{12}, \quad c_{44} > 0, \quad c_{11} + 2c_{12} > 0.$$

Эти критерии выполняются для кубических (пространственная группа $Fd\bar{3}m$ и $Pn\bar{3}m$) модельных фаз Ag_2S , поэтому они являются механически стабильными. Однако положительная энтальпия образования кубической фазы с пространственной группой $Fd\bar{3}m$ исключает существование такой фазы.

Условия механической стабильности тетрагональных и тригональных кристаллов имеют вид [21]

$$c_{11} > |c_{12}|, \quad c_{44} > 0, \quad c_{66} > 0, \\ (c_{11} + c_{12})c_{33} > 2c_{13}^2$$

и

$$c_{11} > |c_{12}|, \quad c_{44} > 0, \quad (c_{11} + c_{12})c_{33} > 2c_{13}^2, \\ (c_{11} - c_{12})c_{44} > 2c_{14}^2 + 2c_{15}^2.$$

Константы упругой жесткости рассмотренных модельных тетрагональных (пространственная группа $P4/mmm$ и $P\bar{4}c2$) и тригональных (пространственная группа $R\bar{3}$ и $R\bar{3}m$) фаз Ag_2S не удовлетворяют этим условиям, поэтому предсказываемые тетрагональные и тригональные фазы Ag_2S механически нестабильны.

Необходимые и достаточные условия механической стабильности [21] выполняются для орторомбических (пространственные группы $Cmcm$ и $Cmce$) модельных фаз Ag_2S , поэтому данные фазы являются механически устойчивыми. Для нерелаксированного и релаксированного моноклинного (пространственная группа $P2_1/c$) акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ константы упругой жесткости

$$c_{ii} > 0, \quad c_{22} + c_{33} > 2c_{23},$$

$$c_{11} + c_{22} + c_{33} > 2(c_{12} + c_{13} + c_{23}), \quad c_{33}c_{55} > c_{35}^2$$

и

$$c_{44}c_{66} > c_{46}^2$$

удовлетворяют необходимым и достаточным условиям механической устойчивости, поэтому указанные моноклинные (пространственная группа $P2_1/c$) фазы Ag_2S механически стабильны. Для триклинной (пространственная группа $P1$) модельной фазы Ag_2S константы упругой жесткости $c_{ii} > 0$. С

учетом этого можно считать, что триклинная (пространственная группа $P1$) модельная фаза Ag_2S удовлетворяет условиям механической устойчивости и является механически устойчивой.

Таким образом, среди рассмотренных низкотемпературных модельных фаз сульфида серебра механической стабильностью обладают только кубическая (пространственная группа $Pn\bar{3}m$), орторомбические (пространственная группа $Cmcm$ и $Cmce$), моноклинные (пространственная группа $P2_1/c$) и триклинная (пространственная группа $P1$) структуры Ag_2S .

Рассчитанные константы упругой жесткости предсказанной кубической (пространственная группа $Pn\bar{3}m$) структуры Ag_2S равны

$$c_{11} = 46.2, \quad c_{12} = 43.2, \quad c_{44} = 1.2 \text{ Па}.$$

Кубические кристаллы обладают анизотропией упругих свойств [32]. Согласно [32] зависимости модулей упругости от кристаллографического направления можно представить через тригонометрические функции направляющих углов θ . Другой вариант представления зависимостей модуля Юнга E_{hkl} , постоянной Пуассона μ_{hkl} и модуля сдвига G_{hkl} кубических кристаллов от кристаллографического направления $[hkl]$ реализован в работе [33]. Наличие угловых зависимостей модулей упругости или зависимостей модулей от кристаллографического направления $[hkl]$ свидетельствует об анизотропии упругих свойств кубических кристаллов.

Упругая матрица кубических кристаллов включает всего три независимые положительные константы упругой жесткости c_{11} , c_{12} и c_{44} . Согласно [33] модули упругости Юнга E и сдвига G и постоянная Пуассона μ кубических кристаллов имеют вид

$$E_{hkl} = \frac{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})c_{44}}{(c_{11} + c_{12})c_{44} - (2c_{44} - c_{11} + c_{12})(c_{11} + 2c_{12})\Gamma}, \quad (3)$$

$$G_{hkl} = \frac{2(c_{11} - c_{12})c_{44}}{4c_{44} - 6(2c_{44} - c_{11} + c_{12})\Gamma}, \quad (4)$$

$$\mu_{hkl} = \frac{1}{2} - \frac{E_{hkl}}{2(c_{11} + 2c_{12})}. \quad (5)$$

В формулах (3)–(5) величина Γ представляет собой фактор анизотропии кубических кристаллов,

$$\Gamma = \frac{h^2k^2 + h^2l^2 + k^2l^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2}.$$

Модуль всестороннего сжатия B кубических кристаллов не зависит от направления $[hkl]$ [32] и равен

$$B = \frac{c_{11} + 2c_{12}}{3}. \quad (6)$$

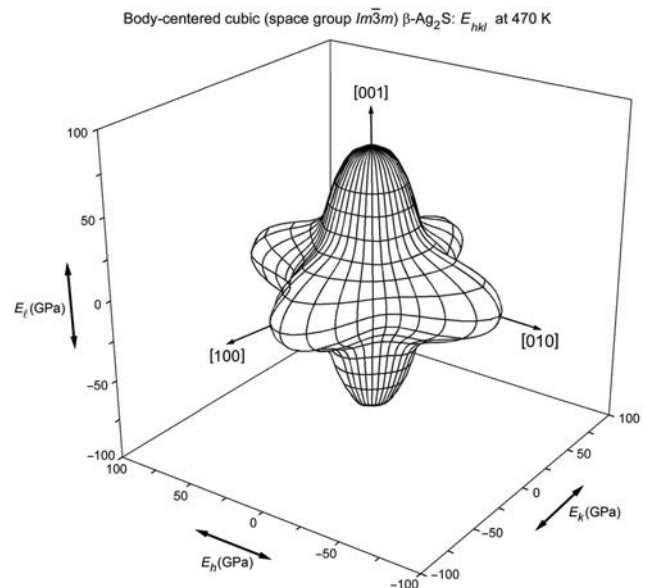


Рис. 8. Пространственное распределение модуля упругости E_{hkl} объемно-центрированного кубического (пространственная группа $Im\bar{3}m$) аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ при температуре 470 К

Рассчитанные константы упругой жесткости высокотемпературного сульфида серебра — объемно-центрированного кубического (пространственная группа $Im\bar{3}m$) аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ при $T = 470 \text{ К}$ равны

$$c_{11} = 89.6, \quad c_{12} = 4.0, \quad c_{44} = 17.2 \text{ ГПа}.$$

Как уже было отмечено, аргентит $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ является высокотемпературной фазой сульфида серебра, относительно которой предсказанные низкотемпературные структуры Ag_2S являются упорядоченными фазами. Рассчитанное пространственное трехмерное распределение модуля упругости E_{hkl} ОЦК-аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ при температуре 470 К показано на рис. 8.

Максимальная величина модуля упругости E_{hkl} аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ при $T = 470 \text{ К}$ в направлениях $[100]$, $[010]$ и $[001]$ и обратных направлениях равна 83.3 ГПа, минимальную величину 40.14 ГПа модуль упругости E_{hkl} аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ имеет в направлениях $[\pm 0.7071 \pm 0.7071 \pm 0.7071]$.

Пространственные трехмерные распределения модуля Юнга E_{hkl} и модуля всестороннего

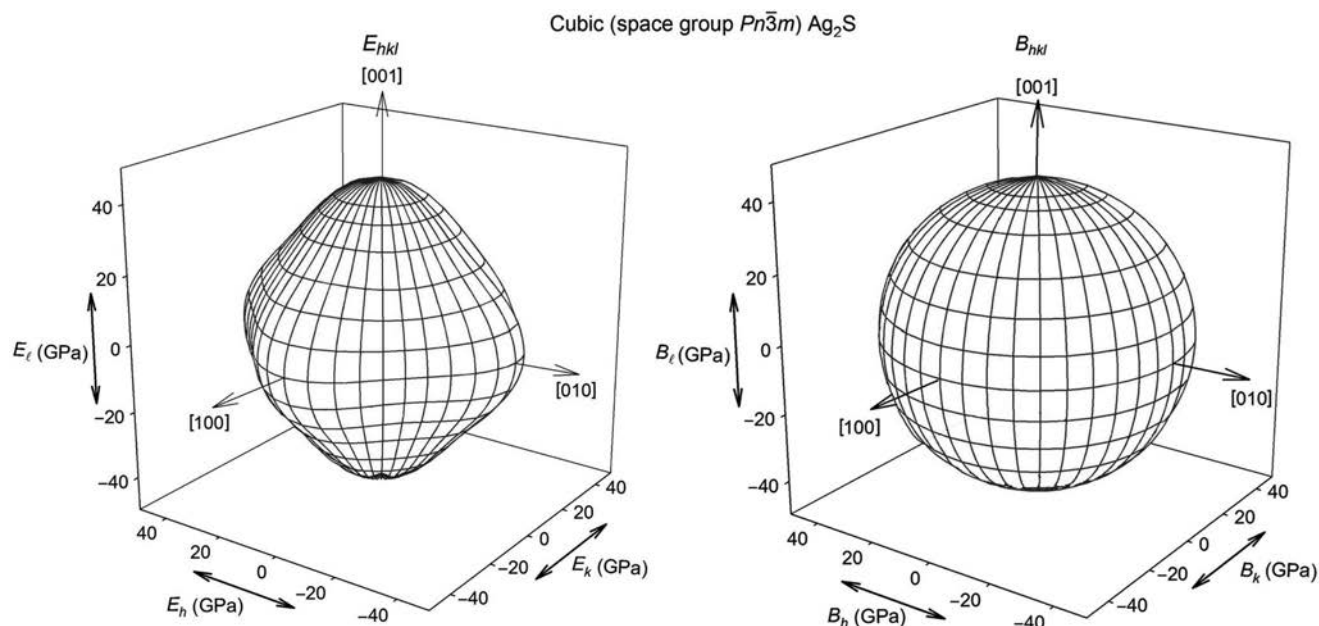


Рис. 9. Пространственные распределения модуля Юнга E_{hkl} (a) и модуля всестороннего сжатия B (b) предсказанного кубического (пространственная группа $Pn\bar{3}m$) сульфида серебра Ag_2S

сжатия B_{hkl} кубического (пространственная группа $Pn\bar{3}m$) сульфида серебра Ag_2S показаны на рис. 9. Наибольший модуль Юнга $E_{max} = 44.5$ ГПа наблюдается для внешней деформации, приложенной вдоль одного из кристаллографических направлений $[001]$, $[010]$ или $[100]$. Наименьшая величина $E_{min} = 35.7$ ГПа наблюдается в восьми эквивалентных направлениях $[\pm 1 \pm 1 \pm 1]$ в точках с координатами $h = k = l = \pm 0.7071$. Модуль всестороннего сжатия B_{hkl} одинаков во всех направлениях $[hkl]$ и имеет сферическую форму, рассчитанная величина модуля B_{hkl} кубического (пространственная группа $Pn\bar{3}m$) сульфида серебра Ag_2S составляет 44.2 ГПа.

Для оценки анизотропии кубических кристаллов используется критерий анизотропии Зенера [34]

$$A_{an} = \frac{2c_{44}}{c_{11} - c_{12}}.$$

Критерий Зенера $A_{an} = 1$ соответствуют идеально изотропным кубическим кристаллам. Для аргента β - Ag_2S критерий Зенера $A_{an} = 0.4$, что указывает на значительную анизотропию упругих свойств аргента. Для обсуждаемого кубического (пространственная группа $Pn\bar{3}m$) сульфида серебра Ag_2S критерий $A_{an} = 0.8$, что свидетельствует о небольшой анизотропии упругих свойств предсказанного кубического (пространственная группа $Pn\bar{3}m$) сульфида серебра, особенно в сравнении с аргентом.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью эволюционного алгоритма USPEX выполнен поиск модельных низкотемпературных фаз сульфида серебра. Рассмотрена возможность образования фаз Ag_2S , имеющих кубическую, тетрагональную, орторомбическую, тригональную, моноклинную и триклинную симметрии. Расчет энтальпии образования показал, что энергетически наиболее благоприятно образование низкосимметричных фаз Ag_2S . Определена механическая устойчивость всех предсказанных фаз Ag_2S . Показано, что кубическая (пространственная группа $Pn\bar{3}m$), орторомбические (пространственные группы $Cmcm$ и $Cmce$) и моноклинные (пространственные группы $P2_1$ и $P2_1/c$) предсказанные фазы Ag_2S являются механически стабильными. Установлено, что в зонной структуре всех рассмотренных низкотемпературных модельных фаз сульфида серебра имеется запрещенная зона, свидетельствующая об их полупроводниковых свойствах. Найдены каналы переходов беспорядок–порядок, связанные с образованием из неупорядоченного аргента низкотемпературного нерелаксированного моноклинного (пространственная группа $P2_1/c$) акантита α - Ag_2S и кубического (пространственная группа $Pn\bar{3}m$) сульфида серебра Ag_2S . Определены пространственные распределения модуля Юнга E_{hkl} и модуля всестороннего сжатия B_{hkl} кубического (пространствен-

ная группа $Pn\bar{3}m$) сульфида серебра Ag_2S , установлена слабая анизотропии упругих свойств предсказанного кубического сульфида серебра.

Финансирование. Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект №19-79-10101-П) в Институте химии твердого тела УрО РАН. Вычисления были выполнены на суперкомпьютере Ural в Институте математики и механики УрО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. C. Sharma and Y. A. Chang, Bull. Alloy Phase Diagrams **7**, 263 (1986).
2. W. T. Thompson and S. N. Flengas, Can. J. Chem. **49**, 1550 (1971).
3. S. I. Sadovnikov, A. I. Gusev, and A. A. Rempel, Phys. Chem. Chem. Phys. **17**, 12466 (2015).
4. R. Sadanaga and S. Sueno, Mineralog. J. Japan. **5**, 124 (1967).
5. S. I. Sadovnikov and A. I. Gusev, J. Mater. Chem. A **5**, 17676 (2017).
6. S. I. Sadovnikov, A. I. Gusev, and A. A. Rempel, Phys. Chem. Chem. Phys. **17**, 20495 (2015).
7. O. Alekperov, Z. Jahangirli, and R. Paucar, Phys. Stat. Sol. (b) **253**, 1 (2016).
8. S. Kashida, N. Watanabe, T. Hasegawa, H. Iida, M. Mori, and S. Savrasov, Sol. State Ionics **158**, 167 (2003).
9. S. F. Etris, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Metals and Alloys*, Wiley, New York (2001), vol. 4, p.761.
10. Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography. Manual. Version 9.4.4, <http://uspeX-team.org>
11. A. R. Oganov and C. W. Glass, J. Chem. Phys. **124**, paper 244704 (2006).
12. A. R. Oganov, A. O. Lyakhov, and M. Valle, Accounts Chem. Res. **44**, 227 (2011).
13. A. O. Lyakhov, A. R. Oganov, H. T. Stokes, and Q. Zhu, Comp. Phys. Comm. **184**, 1172 (2013).
14. W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
15. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
16. G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B **59**, 1758 (1999).
17. G. Kresse and J. Furthmüller, Comput. Mater. Sci. **6**, 15 (1996).
18. Vienna Ab-initio Simulation Package. VASP the GUIDE. April 20 (2016), <http://cms.mpi.univie.ac.at/VASP/>
19. P. E. Blüchl, O. Jepsen, and O. K. Andersen, Phys. Rev. B **49**, 16223 (1994).
20. Y. Hinuma, G. Pizzi, Y. Kumagai, F. Oba, and I. Tanaka, Comp. Mater. Sci. **128**, 140 (2017).
21. F. Mouhat and F.-X. Coudert, Phys. Rev. B **90**, 224104 (2014).
22. K. Momma and F. Izumi, J. Appl. Crystallogr. **44**, 1272 (2011).
23. S. I. Sadovnikov, A. I. Gusev, and A. A. Rempel, Superlat. Microstr. **83**, 35 (2015).
24. A. I. Gusev, A. A. Rempel, and A. J. Magerl, *Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds. Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides*, Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg–New York (2001).
25. O. V. Kovalev, *Irreducible Representations of the Space Groups*, Gordon and Breach, New York (1965).
26. A. I. Kryukov, O. L. Stroyuk, N. N. Zin'chuk, A. V. Korzhak, and S. Ya. Kuchmii, J. Mol. Catal. A **221**, 209 (2004).
27. S. I. Sadovnikov, Yu. V. Kuznetsova, and A. A. Rempel, Nanostr. Nano-Object. **7**, 81 (2016).
28. Q. Liu, Y. Pu, Zh. Zhao, J. Wang, and D. Wang, Transact. Tianjin Univ. **26**, 273 (2020).
29. О. В. Ковалев, *Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп*, Наука, Москва (1986).
30. <https://matrix.reshish.ru>
31. M. Born, Math. Proc. Camb. Phil. Soc. **36**, 160 (1940).
32. R. E. Newnham *Properties of Materials. Anisotropy, Symmetry, Structure*, Oxford Univ. Press, New York (2005).
33. T. Gnäupel-Herold, P. C. Brand, and H. J. Prask, J. Appl. Crystallogr. **31**, 929 (1998).
34. C. Zener *Elasticity and Anelasticity of Metals*, University of Chicago, Chicago (1948).

ФЕРРОМАГНИТНЫЙ ПОРЯДОК В ВАНДЕРВААЛЬСОВОМ СОЕДИНЕНИИ Fe_3GeTe_2

В. В. Меньшенин*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики металлов имени М. Н. Михеева
Уральского отделения Российской академии наук
620108, Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 1 августа 2023 г.,
после переработки 7 сентября 2023 г.
Принята к публикации 7 сентября 2023 г.

Исследован фазовый переход из парамагнитной в ферромагнитную фазу в вандерваальсовом объемном соединении Fe_3GeTe_2 . Использован ренормгрупповой подход, действие для которого построено с использованием теоретико-группового анализа определения неприводимого представления пространственной группы, ответственного за этот переход, в случае локализованных на железе магнитных моментов. Показано, что такое представление, допускающее ориентацию магнитных моментов вдоль оси c кристалла, существует. Влияние вакансий в одной из позиций железа на этот переход рассмотрено с помощью метода реплик по аналогии с описанием замороженных примесей. Найден степенной закон изменения намагниченности вблизи перехода с учетом наличия вакансий. Определено условие, когда вакансии подавляют этот переход. Возможное влияние сильных электронных корреляций и свободных электронов на устойчивость ферромагнитной фазы проанализировано с помощью t - J -модели для невырожденных электронов. В обобщенном приближении случайных фаз дополнительный вклад свободных электронов в формирование дальнего ферромагнитного порядка осуществляется через паулиевскую восприимчивость газа свободных электронов. Выписано условие устойчивости ферромагнитного состояния в этом случае.

DOI: 10.31857/S0044451024030088

практически однослойную структуру этого соединения пока получить не удалось.

1. ВВЕДЕНИЕ

Слоистые материалы со слабой межслойной вандерваальсовой связью вызывают повышенный интерес. Связано это с тем, что свойствами системы можно управлять, заменяя одни слои на другие или понижая размерность соединения, выделяя однослойные компоненты. Понижение же размерности приводит к усилению квантовых эффектов, что может оказаться полезным в приложениях. Примером такого соединения является дихалькогенид железа Fe_3GeTe_2 . Это соединение является металлическим ферромагнетиком [1–3]. При этом из расчетов на основе функционала плотности найдено, что дальний порядок сохраняется вплоть до одного слоя. Поэтому данное соединение является перспективным для устройств хранения информации. Отметим, что

Соединение Fe_3GeTe_2 впервые было синтезировано в 2006 году [1]. Оно кристаллизуется в гексагональную структуру, описываемую пространственной группой $P6_3/mmc(D_{6h}^4)$. Атомы железа занимают две неэквивалентные кристаллографические позиции, обозначаемые в [4] как $2c$ и $4e$ соответственно. Для стехиометрического состава при условии полной занятости для позиций Fe смешанная валентная формула для атома переходного металла может быть записана согласно $(\text{Fe}^{2+}) (\text{Fe}_2^{3+}) (\text{Ge}^{4-}) (\text{Te}_2^{2-})$ [1]. Соединение является слоистым. Каждый слой представляет собой сэндвич-структуру с двумя слоями атомов теллура, покрывающими тройной слой Fe_3Ge с обеих сторон [1]. Ниже 230 К была обнаружена спонтанная намагниченность, указывающая на ферромагнитное поведение. Имеет место сильная магнитная анизотропия вдоль оси c кристалла. Вакансии, имеющиеся в позиции $2c$, подавляют ферромагнитное упорядочение.

* E-mail: menshenin@imp.uran.ru

В литературе вызывает много споров вопрос о природе дальнего магнитного порядка. В некоторых работах утверждается, что это соединение является зонным магнетиком [2, 3]. В этом случае, как утверждают авторы этих работ, выполняется критерий Стонера для ферромагнитного упорядочения.

Обратим теперь внимание на применимость самого критерия Стонера к системам с сильными электронными корреляциями. О наличии таких корреляций в рассматриваемом соединении указано в работе [3]. Он может быть получен для этих систем из гамильтониана Хаббарда [5] в приближении, когда двухчастичное кулоновское отталкивание заменяется одночастичным взаимодействием. Однако это приближение физически является очень грубым. Дело в том, что по порядку величины плотность состояний на уровне Ферми обратно пропорциональна энергии Ферми. Сама же энергия Ферми по порядку величины равна интегралу перескока электрона на другой узел. Критерий Стонера позволяет прийти к заключению, что параметр кулоновского отталкивания на узле по порядку величины равен интегралу перескока. Поэтому теория возмущений по параметру, равному отношению кулоновского отталкивания к интегралу перескока, не справедлива ввиду того, что это отношение оказывается порядка единицы. Сам же критерий Стонера получен именно на основе этой теории возмущений. Кроме того, критерий Стонера завышает устойчивость ферромагнитной фазы.

В других работах [6–8] обращается внимание на то, что только наличием свободных электронов ферромагнетизм в этом соединении не описывается и нужно учитывать вклад локализованных электронов, а также наличие сильных электронных корреляций. Высказано также мнение, что магнитные свойства могут описываться в модели Гейзенберга локализованных магнитных моментов [9, 10].

Отметим для полноты картины, что объемное соединение Fe_3GeTe_2 демонстрирует большой аномальный эффект Холла [11], физику кондо-решетки [12], сильное увеличение массы электрона [13] и магнитокалорический эффект.

Цель настоящей работы состояла в анализе магнитного фазового перехода из парамагнитной фазы в ферромагнитную фазу на основе ренормгруппового подхода. При этом в рамках теоретико-группового рассмотрения находится неприводимое представление пространственной группы, по которому происходит переход, и построено действие, инвариантное относительно этого представления. Влияние вакансий в позициях железа на этот переход описы-

вается в предположении, что они могут рассматриваться, исходя из метода реплик, по аналогии с вброженными примесями. В рамках t - J -модели проанализирована устойчивость ферромагнитной фазы, принимая во внимание сильные электронные корреляции, о наличии которых в этом соединении упоминалось выше.

2. МАГНИТНОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ГРУППЫ $P6_3/mmc(D_{6h}^4)$

Во Введении уже было сказано, что соединение Fe_3GeTe_2 обладает фазовым переходом из парамагнитной в ферромагнитную фазу с сильной c -осевой анизотропией ниже 230 К. Магнитоупорядоченная фаза подавляется с увеличением концентрации вакансий. При этом вакансии наблюдаются только в позиции 2с атомов железа. Проанализируем этот переход исходя из теории фазовых переходов второго рода. Результаты упругого нейтронного рассеяния, приведенные в работе [6] на рис. 1, указывают на то, что этот переход относится ко второму роду.

Найдем прежде всего неприводимое представление (НП) пространственной группы $P6_3/mmc(D_{6h}^4)$, по которому может происходить этот переход. В данном подходе мы считаем, что на ионах железа, находящихся в кристаллографических позициях [4] $2c(3d^6)$ и $4e(3d^5)$ локализованы магнитные моменты. Это представление должно входить в состав магнитного представления пространственной группы. Поэтому нам необходимо сначала определить характеры магнитного представления. Найдем последние.

Используя равенство [14]

$$g\mathbf{r}_j = \mathbf{r}_i + \mathbf{a}_p, \quad (1)$$

где g — элемент пространственной группы, $\mathbf{r}_j$ — начальное положение иона железа в нулевой ячейке, $\mathbf{r}_i$ — его конечное положение в этой ячейке, $\mathbf{a}_p$ — возвращающая трансляция, с помощью которой атом возвращается в нулевую ячейку, определим те элементы пространственной группы, которые оставляют атомы железа на месте. Рассмотрим сначала ионы железа в позиции 2с. В этой позиции в нулевой ячейке координаты атомов равны [15] $(2/3, 4/3, 1/2)$ и $(4/3, 2/3, 3/2)$. Они заданы в гексагональной системе координат. Установка в [15] совпадает с установкой в интернациональных таблицах [4].

С помощью равенства (1) просто показать, что атомы 1 и 2 не меняют своих позиций (с точностью до возвращающих трансляций) под действием сле-

дующих элементов пространственной группы (в обозначениях монографии [15]):

$$e, h_3, h_5, h_8, h_{10}, h_{12}, h_{14}, h_{16}, h_{18}, h_{19}, h_{21}, h_{23},$$

где указана только «вращательная» часть элемента пространственной группы $g_i = \{h_i | \tau_i\}$, τ_i — нетривиальная трансляция. Атомы меняются местами под действием оставшихся элементов группы. Для позиции 4e атомы железа не меняют своего положения под действием элементов $e, h_3, h_5, h_{19}, h_{21}, h_{23}$. Найдем теперь характеры элементов магнитного представления, которые для нулевого волнового вектора определяются равенствами [14]

$$\chi_m^{\mathbf{k}=0} = \text{Sp } R_h \delta_h \sum_j \delta_{j,gj}, \quad (2)$$

где $\chi_m^{\mathbf{k}=0}$ — характер элемента группы, $\text{Sp } R_h$ — сумма диагональных элементов вращательной части элемента g , $\delta_h = 1$ для элементов первого рода [16] и $\delta_h = -1$ для элементов второго рода, дельта-символ $\delta_{j,gj}$ означает, что суммирование идет по тем атомам, которые не перемещаются под действием элемента g . Из равенства (2) получим следующие значения отличных от нуля характеров элементов в магнитном представлении

$$\chi_m^{\mathbf{k}=0}(e) = 18,$$

$$\begin{aligned} \chi_m^{\mathbf{k}=0}(g_8) &= \chi_m^{\mathbf{k}=0}(g_{10}) = \\ &= \chi_m^{\mathbf{k}=0}(g_{12}) = \chi_m^{\mathbf{k}=0}(g_{16}) = -2, \end{aligned} \quad (3)$$

$$\chi_m^{\mathbf{k}=0}(g_{19}) = \chi_m^{\mathbf{k}=0}(g_{21}) = \chi_m^{\mathbf{k}=0}(g_{23}) = -6,$$

$$\chi_m^{\mathbf{k}=0}(g_{14}) = \chi_m^{\mathbf{k}=0}(g_{18}) = 4.$$

Характеры остальных элементов группы равны нулю. Обычным образом, используя данные монографии [15], касающиеся НП группы $P6_3/mmc(D_{6h}^4)$, находим, что в состав магнитного представления входят только два двукратных одномерных представления этой группы, а именно, $2\tau_3$ и $2\tau_6$.

Рассмотрим сейчас величины [14]

$$\begin{aligned} S_{\lambda}^{\mathbf{k},\zeta}(i) &= \sum_{h \in G_k^0} d_{\lambda[\mu]}^{*\mathbf{k}\zeta} \delta_{i,gj} \delta_h \times \\ &\times \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_p(g, j)) \times \\ &\times \left(R_{x,[\beta]}^h, R_{y,[\beta]}^h, R_{z,[\beta]}^h \right), \end{aligned} \quad (4)$$

которые могут трактоваться как векторы атомных магнитных моментов системы, образующих магнитную структуру с волновым вектором $\mathbf{k}$. В равенстве (4) $d_{\lambda[\mu]}^{*\mathbf{k}\zeta}$ — сопряженный матричный элемент

ζ -го НП пространственной группы, индексы μ, j, β должны фиксироваться, G_k^0 — точечная группа волнового вектора. Отметим, что для ферромагнитного упорядочения волновой вектор равен нулю.

Можно показать, исходя из равенства (4), что представление τ_3 позволяет существование только вектора $\mathbf{S} = (0, 0, 1)$ на ионах железа в позиции $2c$, т.е. их магнитные моменты ориентированы вдоль оси z . Поскольку для намагниченности все элементы пространственной группы являются четными элементами [17], пространственная инверсия g_{13} в обозначениях монографии [15] не меняет направления магнитного момента, $\{h_{13}|000\}M_z = \delta_{h_{13}}(-M_z) = M_z$. Аналогичным образом устанавливается, что для позиции 4e ионов железа представление τ_3 также допускает ориентацию магнитных моментов вдоль оси z кристалла. Это означает, что переход в ферромагнитное состояние должен происходить по представлению τ_3 . Таким образом, теория групп допускает переход в ферромагнитное состояние с анизотропией вдоль оси z только по НП τ_3 .

Отметим теперь, что разложение магнитного представления по НП пространственной группы с учетом двумерных представлений включает двумерные представления $2\tau_9, 2\tau_{12}, \tau_{10}, \tau_{11}$. Эти представления, однако, не генерируют векторов $\mathbf{S}$, ориентированных вдоль оси z .

Таким образом, мы приходим к выводу, что переход из парамагнитного состояния в ферромагнитную фазу может происходить только по представлению τ_3 , причем в формировании дальнего порядка участвуют атомы железа в обеих кристаллографических позициях. Отметим, что теоретико-групповой анализ подтверждает, что эта фаза будет иметь анизотропию вдоль оси z .

Вернемся теперь к представлению τ_3 . Фазовый переход из парамагнитной в ферромагнитную фазу характеризуется однокомпонентным параметром порядка, который обозначим как $\varphi(x)$. Тогда действие S , инвариантное относительно представления τ_3 , записывается в виде

$$\begin{aligned} S(\varphi) &= \int d^d x \left(-\frac{1}{2} \frac{\partial \varphi(x)}{\partial x} \frac{\partial \varphi(x)}{\partial x} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{\xi}{2} \varphi^2(x) - \frac{b}{24} \varphi^4(x) \right), \end{aligned} \quad (5)$$

где $\xi = T - T_C$, T — температура системы, T_C — затравочная температура Кюри, b — заряд [18] (константа, характеризующая взаимодействие в системе). Выражение (5) полностью совпадает с неренор-

мированным действием одномерной модели φ^4 . Описание фазового перехода на основе этой модели методом ренормгруппы хорошо известно [19, 20]. Найдена устойчивая критическая точка и определены все критические индексы в 5-петлевом приближении. Мы не будем их здесь выписывать. Их можно найти, например, в монографии [18].

Влияние вакансий на этот фазовый переход проведем аналогично учету замороженных примесей в методе реплик. Тогда учет вакансий можно осуществить в виде добавки к обычному действию φ^4 взаимодействия вида [21]

$$V_{vac} = \int d^d x \psi(x) \varphi^2(x), \quad (6)$$

где $\psi(x)$ — гауссово случайное поле вакансий со средним значением

$$\langle \psi(x) \rangle = 0$$

и коррелятором

$$\Delta_\psi(x) = \langle \psi(x) \psi(x') \rangle = \lambda_0 \delta(x - x')$$

с затравочной константой $\lambda_0 > 0$, пропорциональной концентрации вакансий, $d = 4 - 2\varepsilon$, $\varepsilon \ll 1$, d — размерность пространства. Формальное описание вакансий методом реплик позволяет применить n -компонентное поле φ_a , $a = 1, \dots, n$ с неренормированным действием

$$S_1 = \int d^d x \left\{ -\frac{\psi^2(x)}{2\lambda_0} - \frac{1}{2} \frac{\partial \varphi_a(x)}{\partial x} \frac{\partial \varphi_a(x)}{\partial x} - \frac{\xi}{2} \varphi_a(x) \varphi_a(x) - \frac{b}{24} \sum_a \varphi_a^4(x) + \psi(x) \varphi_a(x) \varphi_a(x) \right\}. \quad (7)$$

В равенстве (7) подразумевается суммирование по повторяющимся индексам. Поскольку нас не интересуют свойства собственно вакансий, в действии (7) можно избавиться от поля $\psi(x)$. Проинтегрируем для этого функционал

$$Z = \int D\psi D\phi \exp \left\{ \int d^d x \left(-\frac{1}{2} \frac{\partial \varphi_a(x)}{\partial x} \frac{\partial \varphi_a(x)}{\partial x} - \frac{\xi}{2} \varphi_a(x) \varphi_a(x) - \frac{b}{24} \sum_a \varphi_a^4(x) \right) \right\} \times \exp \left\{ \int d^d x \left(-\frac{\psi^2(x)}{2\lambda_0} + \psi(x) \varphi_a(x) \varphi_a(x) \right) \right\}, \quad (8)$$

где

$$D\pi = \prod_a D\varphi_a,$$

имеющий смысл статистической суммы, по полю

$\psi(x)$. Это можно сделать точно, так как функциональный интеграл по этому полю является гауссовым. Имеем

$$\int D\psi \exp \left\{ \int d^d x \left(-\frac{\psi^2(x)}{2\lambda_0} + \psi(x) \varphi_a(x) \varphi_a(x) \right) \right\} = \exp \left\{ \int d^d x \frac{\lambda_0}{2} (\varphi_a(x) \varphi_a(x))^2 \right\} \sqrt{2\pi\lambda_0}. \quad (9)$$

Тогда действие (7) может быть переписано в виде

$$S_1 = \int d^d x \left\{ -\frac{1}{2} \frac{\partial \varphi_a(x)}{\partial x} \frac{\partial \varphi_a(x)}{\partial x} - \frac{\xi}{2} \varphi_a(x) \varphi_a(x) - \frac{b}{24} \sum_a \varphi_a^4(x) - \frac{b_1}{24} (\varphi_a(x) \varphi_a(x))^2 \right\}, \quad (10)$$

где $b_1 = -12\lambda_0$, а множитель $\sqrt{2\pi\lambda_0}$ мы опустили как несущественный. Действие (10) представляет собой действие для двухзарядной $O_n \varphi^4$ -модели. Полный анализ критического поведения такой модели в двухпетлевом приближении приведен в монографии [18]. Особенностью рассматриваемого случая является то, что в конце расчетов необходимо положить $n = 0$ [18].

Оказывается, что в этом случае приходится строить разложения не по малому параметру ε , а по $\sqrt{\varepsilon}$ [22]. Для этой ситуации в трехпетлевом приближении (в пределе $n = 0$) найдены критические индексы [23]. Поведение намагниченности M в окрестности критической точки, исходя из данных [23], имеет вид

$$M \sim |T - T_c^*|^\beta, \quad \beta = \frac{1}{2} - \frac{3}{4} \left(\frac{6}{53} \right)^2 \sqrt{2\varepsilon} - \frac{1284 + 189\zeta(3)}{53^2} \varepsilon,$$

T_c^* — температура перехода в ферромагнитную фазу, ζ — дзета-функция Римана. Однако для рассматриваемой модели устойчивость критической точки может быть нарушена, если выполняется неравенство

$$-12\lambda_0 + b < 0. \quad (11)$$

С ростом концентрации вакансий положительная константа λ_0 возрастает по величине, что приведет к выполнению (11). Тогда переход в ферромагнитную фазу будет подавлен.

Использованный выше подход, основанный на теоретико-групповом анализе, базировался на пред-

положении, что на ионах железа локализован магнитный момент. Обоснование его наличия в рамках зонной теории является следующим. В зонной теории металлов давно известно, что волновые функции d -состояний очень сильно локализованы внутри атомного остова. Поэтому их перекрытие между соседними атомами может приводить к образованию только узких зон. В переходных металлах не все внутренние d -уровни заполнены и они находятся близко к s - и p -уровням валентных электронов. Гибридизация s - и p -уровней приводит к возникновению зоны проводимости. Узкая d -зона находится внутри зоны проводимости и гибридизуется с ней в точках, где эти зоны пересекаются [24]. Эта гибридизация приводит к тому, что d -электроны оказываются лишь частично локализованными. Дело в том, что при образовании кристалла атомные волновые функции электронов исчезают из-за перекрытия атомных потенциалов. Однако это исчезновение не всегда будет полным; например, вблизи начальных d -уровней могут сохраниться виртуальные связанные состояния. Волновая функция в этих состояниях характеризуется большой амплитудой внутри остова, но не является строго там локализованной [24]. В результате электрон с большой вероятностью находится на переходном ионе, участвуя в формировании локального момента, но существует вероятность того, что он участвует и в проводимости. Однако этот одноэлектронный подход для обоснования появления локального магнитного момента в сильнокоррелированных металлах на основе $3d$ -переходных металлах плохо работает. Более подходящим оказывается подход с использованием модели Хаббарда. Для сильного отталкивания двух электронов на узле в электронном спектре этой модели появляются две хаббардовские подзоны однократно и двукратно занятых состояний [25]. Если отталкивание на узле стремится к бесконечности, а среднее число электронов на узле меньше единицы, то число пар стремится к нулю. Тогда однократно занятые состояния формируют локальные магнитные моменты [25].

Подойдем поэтому к проблеме появления ферромагнитной фазы в соединении Fe_3GeTe_2 , используя модель Хаббарда, а точнее t - J -модель. Единственное условие, которое нам потребуется из предыдущего рассмотрения, состоит в том, что переход происходит по одномерному представлению. Поэтому сделаем предположение, что для описания ферромагнитного состояния можно использовать модель Хаббарда для невырожденных электронов. Поясним, что понимается под словами невырожденные

электроны в этой модели. Известно [24], что общая модель взаимодействующих электронов, зонная структура которых может быть описана в подходе сильной связи, чрезвычайно сложна для исследования. Значительное упрощение для изучения свойств таких электронов проводится в модели Хаббарда, в которой существенным для исследования является только один орбитально невырожденный уровень, а все другие уровни не включаются в рассмотрение. Последнее утверждение основано на предположении о большой энергетической щели между этими уровнями и выделенным уровнем.

В работе [6] приведено значение параметра U , описывающего кулоновское отталкивание электронов на одном узле, $U \approx 5$ эВ. При таком большом значении параметра U слагаемое в гамильтониане Хаббарда, описывающее кулоновское отталкивание электронов на узле, рассматривается как гамильтониан нулевого приближения, а кинетическое слагаемое, связанное с перескоком электрона на соседний узел, играет роль возмущения [5]. Исключая из рассмотрения состояния системы с двумя электронами на узле и отбрасывая члены, зависящие от трех узлов, можно найти гамильтониан t - J -модели, в котором гамильтониан нулевого приближения линеен по операторам Хаббарда, а возмущение квадратично по этим операторам. Последнее обстоятельство позволяет построить диаграммную технику для операторов Хаббарда, в которой электронная функция Грина и функции Грина для поперечных и продольных спиновых компонент существенно отличаются от таковых в диаграммной технике для фермионных и спиновых операторов [5].

Гамильтониан t - J -модели имеет вид

$$H = t \sum_{i,j,\sigma} X_i^{\sigma 0} X_j^{0\sigma} + J \sum_{i,j} (X_i^{-+} X_j^{+-} - X_i^{++} X_j^{--}). \quad (12)$$

В гамильтониане (12) t — матричный элемент перескока электрона на соседний узел, $X_i^{\alpha\beta}$ — оператор Хаббарда, $\alpha, \beta = 0, +, -$, где «+» означает состояние со спином вверх, «-» — состояние со спином вниз, «0» — состояние без спина на узле, J — обменный интеграл. Для этой модели в работе [5] показано, что фурье-образ функции Грина для поперечных спиновых компонент,

$$D_{\perp}(1-2) = \langle T \tilde{X}^{+-}(1) \tilde{X}^{-+}(2) \rangle, \quad (13)$$

где T — упорядочение по времени, символ «тильда» означает представление взаимодействия, в парамаг-

нитном состоянии в обобщенном приближении случайных фаз может быть записан в виде

$$-D_{\perp}^*(k) = \chi(k) = \chi_0(k)[1 - \Lambda(k)][1 - Q(k)] + \chi_0(k)[\Phi(k) + J(k)]^{-1}. \quad (14)$$

В последнем равенстве

$$\chi_0(k) = \frac{1}{2} \frac{n_0}{T} \delta_{\omega(n),0} - \Pi(k),$$

$\omega(n)$ — мацубаровская частота,

$$n_0 = 2 \exp\left(\frac{\mu}{T}\right) \left(1 + 2 \exp\left(\frac{\mu}{T}\right)\right)^{-1},$$

а величины Λ, Q, Π, Φ в парамагнитной фазе определяются равенствами

$$\begin{aligned} \Pi(k) &= \frac{1}{N} \sum_{k(1)} G(k(1) - k) G(k(1)), \\ Q(k) &= \frac{1}{N} \sum_{k(1)} \epsilon(k(1)) G(k(1) - k) G(k(1)), \\ \Lambda(k) &= \frac{1}{N} \sum_{k(1)} \epsilon(k(1) - k) G(k(1) - k) G(k(1)), \quad (15) \\ \Phi(k) &= \frac{1}{N} \sum_{k(1)} \epsilon(k(1) - k) \epsilon(k(1)) \times \\ &\quad \times G(k(1) - k) G(k(1)), \end{aligned}$$

где N — число узлов решетки. В последних соотношениях электронная функция Грина берется в виде

$$\begin{aligned} G(k) &= (i\omega(n) - E(\mathbf{k}))^{-1}, \\ E(\mathbf{k}) &= \left(1 - \frac{n}{2}\right) \epsilon(\mathbf{k}) - \mu, \end{aligned} \quad (16)$$

где n — среднее число электронов на данном узле, μ — химический потенциал.

После аналитического продолжения

$$i\omega(n) \rightarrow \omega + i\delta$$

выражение (14) описывает восприимчивость парамагнитной фазы. В монографии [5] сформулировано утверждение, что $\chi_0(\mathbf{k}, \omega)$ представляет собой сумму вкладов от локализованных и коллективизированных состояний электронов. Локализованный вклад, обратно пропорциональный температуре, соответствует закону Кюри. Коллективизированный вклад является паулиевским. Этот вклад, связанный с электронной петлей, отвечает за восприимчивость газа невзаимодействующих свободных электронов. В этой же монографии показано, что при энергии Ферми $\epsilon_F > 0$ парамагнитная фаза теряет

устойчивость при $T = 0$, как видно из (14) в случае выполнения условия

$$\Phi(0, 0) + \kappa t z < 0, \quad (17)$$

т. е.

$$\kappa t z < \frac{\epsilon_F^2}{(1 - n/2)^2} N \left(\frac{\epsilon_F}{1 - n/2} \right). \quad (18)$$

В неравенстве (17) $\kappa = t/U$, z — число ближайших соседей, $N(\epsilon)$ — плотность состояний исходной электронной зоны до ее расщепления на две хаббардовские подзоны [5]. Видно, что при $k = 0$ ($U \rightarrow \infty$) основное состояние ферромагнитно при нулевой температуре. С ростом κ ферромагнитное состояние подавляется. Таким образом, из t - J -модели следует, что в формировании ферромагнитной фазы участвуют как локализованные, так и свободные электроны.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведен анализ магнитного фазового перехода второго рода из парамагнитной в ферромагнитную фазу в слоистом вандерваальсовом соединении Fe_3GeTe_2 . Важная составляющая этого рассмотрения состояла в том, чтобы установить тот факт, что локализованные на атомах железа магнитные моменты участвуют в формировании дальнего магнитного порядка. Это удалось сделать в рамках теоретико-группового определения неприводимого представления пространственной группы $P6_3/mmc(D_{6h}^4)$, по которому происходит переход, базирующемся на исходном предположении о наличии таких магнитных моментов. Показано, что магнитный переход в одноосный ферромагнетик с ориентацией момента вдоль оси c кристалла, может происходить только по представлению τ_3 , базисной функцией которого является магнитный момент с указанной выше ориентацией. Важно обратить внимание на то, что в теоретико-групповом анализе неявно приняты во внимание все взаимодействия, отвечающие за формирование как кристаллической структуры, так и магнитного состояния системы. Параметр порядка перехода оказывается одномерным. Построено действие системы, инвариантное относительно представления τ_3 . Это действие совпадает с действием одномерной φ^4 -модели. Поэтому известны все критические индексы этого перехода, получаемые из ренормгруппового анализа.

Влияние вакансий на этот переход было осуществлено с помощью метода реплик и сведено к описанию двухзарядной $O_n \varphi^4$ -модели в пределе $n \rightarrow 0$ в конечных результатах. Ренормгрупповой анализ задачи в этом пределе проведен в работах,

указанных выше. На основе этих результатов найдено температурное поведение магнитного момента вблизи критической точки, а также приведено условие, при выполнении которого ферромагнетизм подавляется вакансиями.

Расчеты, проведенные в работе [6] на основе модели Хаббарда, показали, что для исследуемого соединения параметр отталкивания электронов на узле $U \approx 5$ эВ. На основании этого результата в работе было сделано предположение, что устойчивость ферромагнитной фазы можно проанализировать с использованием t - J -модели для невырожденных электронов. В этом случае удастся показать, что в формировании ферромагнитного упорядочения участвуют как локализованные, так и свободные электроны. Свободные электроны дают паулиевский вклад в динамическую магнитную восприимчивость системы.

Таким образом, критерий Стонера, являющийся указанием на то, что дальний магнитный порядок формируется только свободными электронами, не является точным в соединении Fe_3GeTe_2 .

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания Шифр «Квант», грант № 122021000038-7.

ЛИТЕРАТУРА

1. H.-J. Deiseroth, K. Aleksandrov, C. Reiner et al., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006** (8), 1561 (2006).
2. H. L. Zhuang, P. R. C. Kent, *Phys. Rev. B* **93**, 134407 (2016).
3. A. F. May, S. Calder, C. Cantoni et al., *Phys. Rev. B* **93**, 014411 (2016).
4. *International Tables for Crystallography, Vol. A. Space Group Symmetry*, ed. by T. Hahn, Springer (2002).
5. Ю. А. Изюмов, М. И. Кацнельсон, Ю. Н. Скрябин, *Магнетизм коллективизированных электронов*, Физматлит, Москва (1994).
6. X. Bai and F. Lecherman, *Phys. Rev. B* **106**, L180409 (2022).
7. X. Xu, Y. W. Li, S. R. Duan et al., *Phys. Rev. B* **101**, 201104 (R) (2020).
8. J.-X. Zhu, N. Janoschek, D. S. Chaves et al., *Phys. Rev. B* **93**, 144404 (2016).
9. Y. Deng, Y. Yu, Y. Song et al., *Nature (London)* **563**, 94 (2018).
10. Y. Zhang, H. Lu, X. Zhy et al., *Sci. Adv.*, **4**, eaao6791 (2018).
11. K. Kim, J. Seo, E. Lee et al., *Nat. Mater.* **17**, 794 (2018).
12. M. Zhao, B.-B. Chen, Y. Xi et al., *Nano Lett.* **21**, 6117 (2021).
13. B. Chen, J. Yang, H. Wang et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 124711 (2013).
14. Ю. А. Изюмов, В. Е. Найш, Р. П. Озеров, *Нейтроннография магнетиков*, Атомиздат, Москва (1981).
15. О. В. Ковалев, *Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп*, Наука, Москва (1986).
16. Ю. И. Сиротин, М. П. Шаскольская, *Основы кристаллофизики*, Наука, Москва (1979).
17. В. В. Меньшенин, *ФММ* **115**, 1121 (2014).
18. А. Н. Васильев, *Квантовополевого ренормгруппа в теории критического поведения и стохастической динамики*, Изд-во ПИЯФ, Санкт-Петербург (1998).
19. K. G. Wilson and M. Fisher, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 240 (1972).
20. Ш. Ма, *Современная теория критических явлений*, Мир, Москва (1980).
21. A. B. Harris and T. C. Lubensky, *Phys. Rev. Lett.* **33**, 1540 (1974).
22. Д. Е. Хмельницкий, *ЖЭТФ* **68**, 1960 (1975).
23. Б. Н. Шалаев, *ЖЭТФ* **73**, 2301 (1977).
24. Дж. Займан, *Принципы теории твердого тела*, Мир, Москва (1974).
25. В. Ю. Ирхин, Ю. П. Ирхин, *Электронная структура, физические свойства и корреляционные эффекты в d- и f-металлах и их соединениях*, Екатеринбург (2004).

СПИН-ФЛОП-ПЕРЕХОД, ИНДУЦИРУЮЩИЙ МАГНИТОСТРИКЦИОННЫЕ И МАГНИТОДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ АНОМАЛИИ В МОНОКРИСТАЛЛЕ α -MnS

Г. М. Абрамова*, А. Л. Фрейдман, С. А. Скоробогатов, А. М. Воротынов, С. М. Жарков,
М. С. Моложеев, А. И. Панкрац

*Институт физики им. Л. В. Киренского Красноярского научного центра
Сибирского отделения Российской академии наук
660036, Красноярск, Россия*

Поступила в редакцию 16 августа 2023 г.,
после переработки 24 октября 2023 г.
Принята к публикации 24 октября 2023 г.

В магнитных полях до 90 кЭ в температурном диапазоне 4.2–300 К выполнены экспериментальные исследования магнитных и магнитоэлектрических свойств монокристалла альфа-моносulfида марганца (α -MnS) с кубической (NaCl-типа) структурой. Обнаружены аномалии в полевых зависимостях намагниченности и продольной магнитоэлектрики, коррелирующие с поведением диэлектрической проницаемости вещества. Установлено, что в области температур ниже 130 К при изменении магнитного поля наблюдается магнитный переход типа спин-флоп ($H_{sf} \sim 50$ –70 кЭ), обусловленный магнитной анизотропией в плоскости легкого намагничивания. Изотермические исследования продольной магнитоэлектрики и относительного изменения диэлектрической проницаемости при этих же температурах показали, что обе характеристики достигают значений порядка 10^{-3} в полях 50–70 кЭ, испытывая аномалии при спин-флоп-переходе.

DOI: 10.31857/S004445102403009X

1. ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное исследование соединений 3d-элементов (MnO, α -MnS, NiO) с гранецентрированной кубической (ГЦК) структурой NaCl-типа (пространственная группа $Fm\bar{3}m$, центросимметричная решетка) обусловлено обнаружением в них ряда физических свойств, важных для развития магноники и спинтроники, таких как спин-фононное взаимодействие, гибридизация фононных и магнитных мод, размерные эффекты, спин-флоп-переход [1–9].

Известны три структурные модификации моносulfида марганца [10], среди которых только альфа-фаза (α -MnS) является изоструктурной и изомагнитной окислам MnO и NiO. Вещества группы MnO являются коллинеарными антиферромагнетиками второго типа с ГЦК-решеткой NaCl-типа [11, 12]. Антиферромагнитный переход в α -MnS

при температуре Нееля $T_N = 150$ К сопровождается ромбоэдрическим искажением кубической гранецентрированной решетки [13–16], которое в случае MnO подтверждается методом инфракрасной спектроскопии. В отличие от MnO [17] в α -MnS с аналогичной кристаллической и магнитной структурой искажения решетки NaCl-типа методом инфракрасной спектроскопии не обнаружено [18]. Однако в результате исследования α -MnS и его твердых растворов методом мессбауэровской спектроскопии [19, 20] установлено локальное искажение октаэдрических позиций кубической гранецентрированной решетки в антиферромагнитном состоянии. В области магнитного перехода обнаружена аномалия температурного коэффициента расширения решетки [21], подтверждающая взаимосвязь магнитных и структурных свойств α -MnS. Изменение электрических и диэлектрических свойств кристалла α -MnS в магнитоупорядоченной фазе обнаружено в работах [22, 23]. Одним из возможных механизмов, объясняющих взаимосвязь электрических, диэлектрических, магнитных и структурных свойств явля-

* E-mail: agm@iph.krasn.ru

ется обменно-стрикционный механизм, важность которого для соединений типа MnO , $\alpha\text{-MnS}$ и NiO обсуждалась в работах [11–13, 24–27]. Магнитострикция $\alpha\text{-MnS}$ ранее не изучалась за исключением его твердых растворов $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ [28], температурные зависимости намагниченности $\alpha\text{-MnS}$ исследованы в магнитных полях до 50 кЭ [23]. Возможность спин-флоп-перехода в соединении MnO впервые рассмотрена в работе [29]. Результаты экспериментальных исследований для поликристалла MnO и для монокристалла NiO представлены в работах [30] и [8].

В данной статье представлены результаты экспериментального исследования влияния сильных магнитных полей до 90 кЭ на намагниченность и продольную магнитострикцию монокристалла $\alpha\text{-MnS}$. При намагничивании кристалла вдоль оси [100] в области $T < 130$ К обнаружен скачок намагниченности, обусловленный спин-флоп-переходом, который вызван магнитной анизотропией в «легкой» плоскости. Исследования продольной магнитострикции и относительного изменения диэлектрической проницаемости показали, что обе характеристики испытывают аномалии при спин-флоп-переходе.

2. ОБРАЗЦЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

Технология синтеза монокристалла альфа-моносulfида марганца ($\alpha\text{-MnS}$) представлена в работе [31]. Образцы были протестированы методом рентгеноструктурной дифракции в интервале 100–300 К. Рентгенограммы порошкообразного образца $\alpha\text{-MnS}$ для последующего уточнения структуры методом Ритвельда получены на дифрактометре D8-ADVANCE (K_α -излучение Cu) с использованием линейного детектора VANTEC. Эксперименты проведены при помощи температурной камеры Anton Paar TTK450. Расчеты и обработка массивов экспериментальных данных проведены с использованием программы DDM [32]. Было выполнено уточнение параметров ячейки, шкального фактора, профильных параметров и смещения нуля. Экспериментальная (точки) и теоретическая (сплошные линии) рентгенограммы исследуемого образца $\alpha\text{-MnS}$ при $T = 300$ К приведены на рис. 1.

Установлено, что при этой температуре кристаллическая структура вещества соответствует кубической гранецентрированной решетке типа NaCl (пр. группа $Fm\bar{3}m$) с параметром элементарной ячейки $a = 5.224(7)$ Å, результат согласуется с табличными данными (International Centre for Diffraction Data, 2016, Card 00-006-0518 green) и результата-

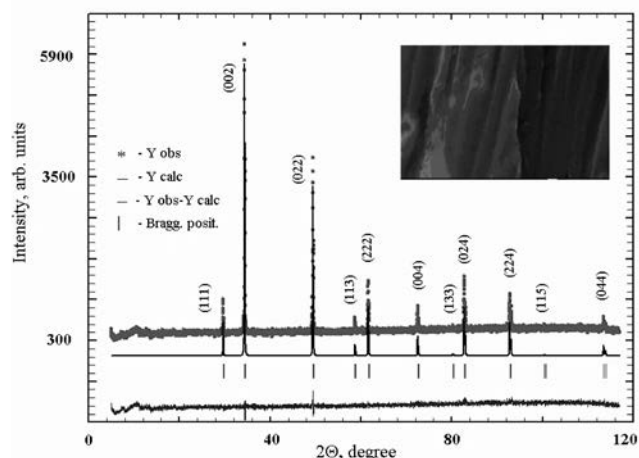


Рис. 1. Рентгенограммы монокристалла $\alpha\text{-MnS}$ при $T = 300$ К: экспериментальная (точки) и теоретическая (сплошные линии). Вставка: SEM-скан поверхности кристалла

ми [13, 14]. Дополнительных структурных линий на рентгенограммах, указывающих на наличие примесных фаз, не обнаружено. Микроструктура монокристалла $\alpha\text{-MnS}$ и его элементный химический состав исследовались методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) и EDS на оборудовании JEOL JSM-7001F с рентгеновским дисперсионным спектрометром (Oxford Instruments). На вставке рис. 1 показан один из SEM-сканов образца (разрешение 100 нм). Исследовались обе стороны плоскопараллельного монокристалла в разных точках поверхности. На основании результатов анализа более 10 измеренных спектров сделан вывод, что какие-либо дополнительные примеси в образце отсутствуют, а состав образца $\alpha\text{-MnS}$ в среднем соответствует содержанию $\text{Mn}_{0.992}\text{S}_{1.008}$. Исходный монокристалл имел форму параллелепипеда с гранями, совпадающими с плоскостями типа (100) решетки типа NaCl и впоследствии был разделен на три части, каждая из которых далее использовалась для измерения диэлектрических ($2 \times 3 \times 1$ мм³), магнитных ($2 \times 2 \times 1$ мм³), резонансных и магнитострикционных свойств ($2 \times 2 \times 7$ мм³). Измерения магнитострикции выполнены на емкостном dilatометре [33], разработанном на базе измерительной установки PPMS, позволяющей проводить измерения магнитострикции и коэффициента линейного температурного расширения при температурах от 1.85 до 350 К, магнитных полях до 90 кЭ. Измерялась продольная магнитострикция в магнитном поле, приложенном вдоль направления [100] образца. Температура измерительной ячейки в процессе полевых измерений поддерживалась постоянной с точностью $\pm 0.5^\circ$.

Учитывались паразитные емкости соединительных проводов и измерительной ячейки. Относительная ошибка измерения не превышала 5%. Измерения намагниченности выполнены на магнитометре PPMS-9T в интервале температур 4.2–300 К в магнитных полях до 90 кЭ для ориентации магнитного поля $H \parallel [100]$. Измерение диэлектрической проницаемости ϵ_r выполнено с помощью измерителя RLC Agilent Technologies E4980A. На противоположные плоскости пластинки толщиной $d = 1$ мм наносился проводящий клей на эпоксидной основе с серебряным наполнителем. При измерении диэлектрической проницаемости ϵ_r переменное ($f = 100$ кГц) электрическое поле $E = 1600$ В/м было ориентировано в направлении $[010]$ и перпендикулярно магнитному полю $H \parallel [100]$. Для подтверждения повторяемости результатов циклические измерения намагниченности и магнитострикции в магнитном поле выполнялись многократно при каждой заданной температуре.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены полевые зависимости намагниченности кристалла α -MnS, измеренные при температурах 200 и 300 К в магнитных полях до 90 кЭ (здесь 3 — данные работы [23]).

В интервале температур $T \geq 150$ К намагниченность кристалла α -MnS имеет линейную зависимость, характерную для парамагнетиков. Температурные зависимости магнитной восприимчивости для изучаемого монокристалла α -MnS, измеренные в магнитных полях до 50 кЭ, приведены в работе [23]. Полученные данные близки к результа-

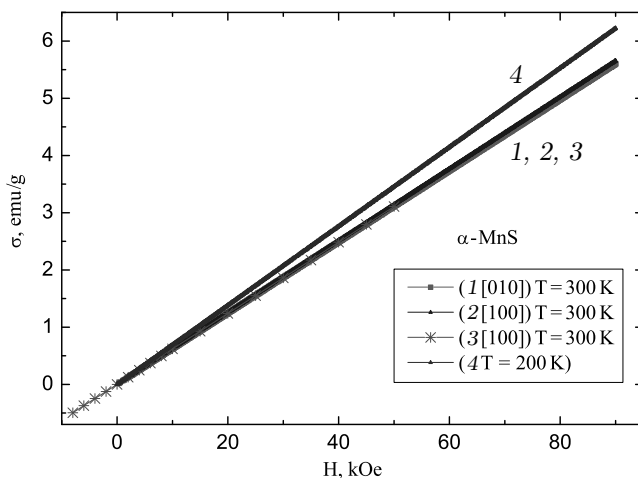


Рис. 2. Полевые зависимости намагниченности монокристалла α -MnS, измеренные при $T = 300$ К (1, 2 — данные настоящей работы, а 3 — [23]) и $T = 200$ К (4)

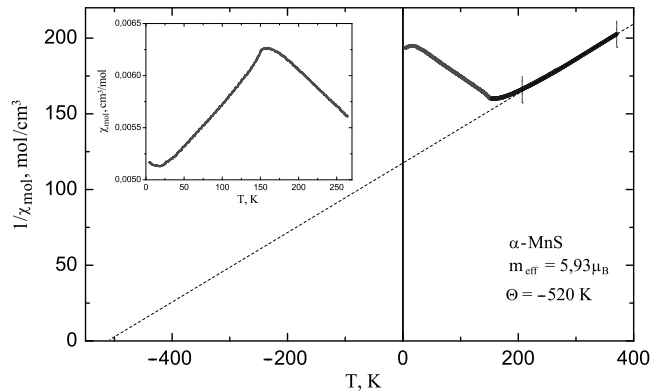


Рис. 3. Температурная зависимость обратной молярной восприимчивости монокристалла α -MnS, измеренная в магнитном поле $H = 500$ Э (красный) и 30 кЭ (синий). Вертикальными линиями показан линейный участок на температурной зависимости обратной молярной восприимчивости. На вставке — температурная зависимость прямой молярной восприимчивости монокристалла α -MnS

там [14, 34]. При температурах выше температуры Нееля обратная магнитная восприимчивость $1/\chi(T)$ монокристалла α -MnS (рис. 3) соответствует закону Кюри – Вейсса с отрицательной парамагнитной температурой Кюри – Вейсса $\Theta = -520 \pm 5$ К и эффективным магнитным моментом $\mu_{eff} = (5.93 \pm 0.01) \mu_B$. Приведенные экспериментальные значения Θ и μ_{eff} являются усредненными по всей серии измерений в различных полях. Полученное значение эффективного магнитного момента μ_{eff} согласуется с теоретическим значением $5.916 \mu_B$ с величинами $g = 2$, $S = 5/2$.

Значения температуры Нееля T_N и парамагнитной температуры Кюри – Вейсса Θ позволяют оценить параметры 180-градусного и 90-градусного обменов $J_2(180^\circ) = -4.2$ К, $J_1(90^\circ) = -5.3$ К с помощью известных соотношений [35] для антиферромагнетиков с ГЦК-решеткой и магнитным упорядочением второго типа:

$$k_B T_N = -(2/3)S(S+1)6J_2$$

и

$$k_B \Theta = (2/3)S(S+1)[12J_1 + 6J_2]$$

с гамильтонианом обменного взаимодействия

$$H = 2J_1 \sum_{i=1}^{12} S_i S_{i+1} + 2J_2 \sum_{j=1}^6 S_j S_{j+1},$$

где суммирование по i ведется по ближайшим 12 соседям, по j — по 6 вторым соседям.

Магнитное упорядочение второго типа в ГЦК-решетке и соответствующие обменные интегралы J_1 и J_2 представлены на рис. 4.

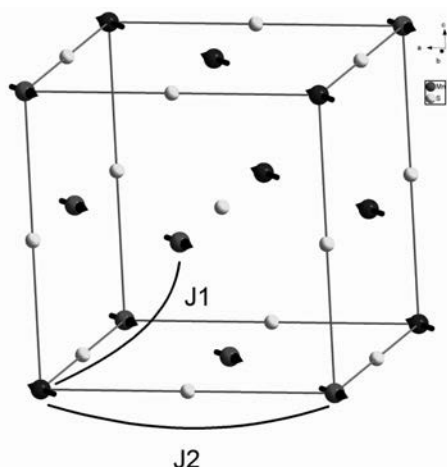


Рис. 4. Кристаллографическая ячейка α -MnS с магнитным упорядочением второго типа. Показаны пути обмена $J_2(180^\circ)$ и $J_1(90^\circ)$ через ионы серы. Синим и красным цветом обозначены ионы марганца, принадлежащие различным подрешеткам

В работах [14, 16] предполагалось, что в области $T_S = 130$ K в моносulfиде марганца с ГЦК-структурой (α -MnS) при понижении температуры ромбоэдрическое сжатие кристаллической решетки сменяется ромбоэдрическим удлинением.

В результате экспериментальных исследований установлено, что в магнитоупорядоченном состоянии полевые зависимости намагниченности и магнитострикции кристалла α -MnS существенно различаются в температурных областях выше и ниже 130 K.

В области 130–150 K полевые зависимости намагниченности $\sigma(H)$ монокристалла α -MnS сохраняют линейный характер в полях до 90 кЭ. Величины продольной магнитострикции $\lambda_{||}$ в магнитных полях до 90 кЭ в этом интервале температур типичны для изоструктурных и изомагнитных соединений MnO, NiO [36, 37] и не превышают значений $\lambda_{||} = +(1 \pm 0.5) \cdot 10^{-5}$. Механизм изменения магнитострикции в изоструктурных антиферромагнетиках MnO, NiO неоднократно обсуждался в литературе [11, 12, 16, 36, 37] и связывался с формированием сложной доменной структуры, включающей магнитные S - и структурные T -домены. При температурах ниже $T_S = 130$ K магнитные и магнитострикционные свойства монокристалла α -MnS резко изменяются. Обнаружено, что при изменении величины магнитного поля в интервале от -90 кЭ до 90 кЭ в области критического магнитного поля $\pm H_c$ наблюдается скачкообразное и обратимое изменение величины намагниченности $\pm \sigma(H)$, сопровождающееся магнитным гистерезисом. На рис. 5 приведены по-

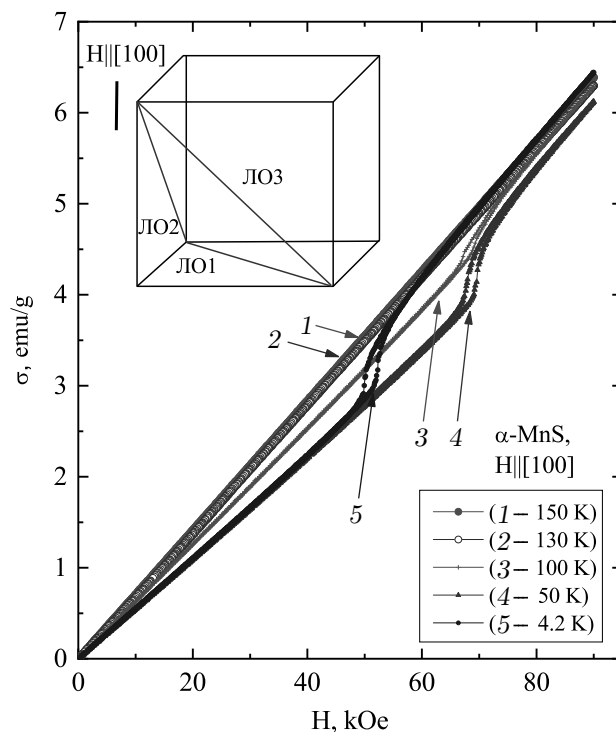


Рис. 5. Полевые зависимости намагниченности монокристалла α -MnS, измеренные при разных температурах. На вставке: три возможных направления легких осей анизотропии (ЛО) типа $\langle 110 \rangle$ в ГЦК-решетке типа NaCl обозначены цифрами 1, 2, 3

левые зависимости намагниченности кристалла α -MnS, измеренные в магнитных полях до 90 кЭ при различных температурах.

Результаты экспериментального исследования, в частности, различие в величинах магнитной восприимчивости до и после перехода, а также наличие гистерезиса свидетельствуют, что при заданной температуре в области $H_c = H_{sf}$ монокристалл α -MnS претерпевает магнитный переход типа спин-флоп. При охлаждении образца до температуры жидкого гелия наблюдается уменьшение величины $H_c = H_{sf}$ примерно от 70 кЭ для $T = 100$ K до примерно 50 кЭ при 4.2 K с одновременным ростом величины скачка намагниченности. Из представленных выше экспериментальных результатов следует, что критическое поле $H_{sf} \sim 50$ кЭ, найденное при $T = 4.2$ K для кристалла α -MnS, практически совпадает с полем спин-флоп-перехода в NiO [8] и MnO [30]. Обнаруженный экспериментально спин-флоп-переход в NiO ($H_{sf} = 54$ кЭ при $T = 5$ K) объясняется [8] в рамках модели [29] поворотом магнитных моментов ионов никеля в плоскостях типа (111), перпендикулярных тригональной оси $\langle 111 \rangle$, от направления $[11\bar{2}]$ к направлению $[1\bar{1}0]$. В отличие от NiO [8]

и MnO [30], в которых наличие спин-флоп-перехода фиксировалось по косвенным признакам (из анализа температурных зависимостей магнитной восприимчивости в поликристаллических образцах [30] или из полевых зависимостей производных от намагниченности по полю для монокристалла [8]), для $\alpha\text{-MnS}$ полевые зависимости намагниченности (рис. 5) имеют классический вид спин-флоп, проявляющийся в виде скачка намагниченности в области критического поля.

Обсудим природу спин-флоп-перехода, наблюдаемого в кристалле $\alpha\text{-MnS}$ в магнитном поле при $H \parallel [100]$. В результате нейтронографических исследований [16, 21, 38] при $H = 0$ установлено, что магнитная структура $\alpha\text{-MnS}$ при $T = 4.2$ К описывается в рамках представления, учитывающего направление вектора распространения антиферромагнитной структуры $\mathbf{Q} = k(1/2, 1/2, 1/2)$, который соответствует удвоению магнитной ячейки относительно кристаллографической и выделяет направление ромбоэдрической деформации кубической решетки $\langle 111 \rangle_Q$. В магнитных плоскостях типа (111), перпендикулярных направлению $\langle 111 \rangle$, магнитные моменты ионов Mn^{2+} ориентированы вдоль оси типа $[1\bar{1}0]$.

Анализ экспериментальных данных, представленных выше, выполнен в предположении, что $\alpha\text{-MnS}$ аналогично MnO и NiO является легкоплоскостным антиферромагнетиком, в котором в результате ромбоэдрических искажений формируется сложная доменная структура, состоящая из структурных Т-доменов и магнитных S-доменов. Вследствие кубической симметрии парамагнитного состояния в реальном кристалле возможны четыре направления ромбоэдрических искажений $\langle 111 \rangle$, что вызывает формирование структурных Т-доменов четырех типов. Перпендикулярно направлению искажения $\langle 111 \rangle$ располагаются ферромагнитно-упорядоченные плоскости типа (111), являющиеся легкими плоскостями анизотропии. Соседние плоскости (111) связаны между собой антиферромагнитным обменом. На вставке рис. 5 показана такая плоскость (111) для одного из четырех возможных Т-доменов. Вследствие слабой тригональной анизотропии в легких плоскостях существуют три возможных направления легких осей анизотропии (ЛО) типа $\langle 1\bar{1}0 \rangle$. Поскольку плоскость содержит три таких направления, обозначенных на рисунке ЛО₁, ЛО₂ и ЛО₃, в области кристалла, занятой одним Т-доменом, формируются три типа магнитных S-доменов с различными направлениями антиферромагнитного вектора $\mathbf{L} = \mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2$. При намагничивании вдоль одной из легких осей анизотропии (ЛО₁,

ЛО₂ или ЛО₃) спин-флоп-переход сопровождается поворотом вектора $\mathbf{L}$ от направления соответствующей ЛО (например, $[1\bar{1}0]$ для ЛО₁) к трудной оси $[\bar{2}11]$. Очевидно, что при ориентации поля $\mathbf{H} \parallel [100]$ в магнитном домене с ЛО₁ спин-флоп-переход не происходит, так как вектор $\mathbf{L}$ уже перпендикулярен к направлению поля $\mathbf{H}$, и полевая зависимость намагниченности в этом домене определяется магнитной восприимчивостью $\chi_{\perp}$. В остальных S-доменах с ЛО₂ и ЛО₃ антиферромагнитные векторы составляют одинаковый угол $\pi/4$ с направлением поля, и полевые зависимости намагниченности в этих доменах в области полей $H < H_{sf}$ определяются суперпозицией восприимчивостей $\chi = (\chi_{\perp} + \chi_{\parallel})/2$.

В рамках псевдокубической симметрии решетки легкие плоскости остальных трех типов Т-доменов совмещаются с исходной легкой плоскостью, показанной на вставке рис. 5, последовательным вращением на угол $\pi/2$ вокруг направления поля $\mathbf{H} \parallel [100]$. Это объясняет, почему для этого направления поля, несмотря на наличие Т-доменов, спин-флоп-переход происходит одновременно при одинаковом для всех Т-доменов значении H_{sf}^{100} и поэтому имеет четко выраженную форму.

Таким образом, наблюдаемый при ориентации магнитного поля $\mathbf{H} \parallel [100]$ скачок намагниченности является отражением спин-флоп-переходов, происходящих в S-доменах с ЛО₂ и ЛО₃. А истинное критическое поле H_{sf} переходов для этих направлений может быть определено как проекция соответствующего критического поля H_{sf}^{100} на ЛО₂ и ЛО₃. Следовательно, истинное значение критического поля спин-флоп-перехода в легкой плоскости для направления $[100]$: $H_{sf} = H_{sf}^{100} \cos(\pi/4) = 36.2$ кЭ при $T = 4.2$ К. Это значение позволяет определить эффективное поле анизотропии в легкой плоскости как $H_{Az} = H_{sf}^2/2H_E$. Необходимое для этих вычислений значение эффективного обменного поля можно оценить из полевой зависимости намагниченности для области $H > H_{sf}$ (рис. 5), в которой намагниченность определяется магнитной восприимчивостью $\chi_{\perp} = M_0/H_E$ [39], где M_0 — намагниченность антиферромагнитных подрешеток. Таким образом, схлопывание антиферромагнитных подрешеток наступает в магнитном поле $H = 2H_E$. Из экспериментального значения $\chi_{\perp} = 7.15 \cdot 10^{-5}$ см³/г и намагниченности насыщения $M_S = 5\mu_B/\text{ф. ед.}$ для иона Mn^{2+} получается величина обменного поля $H_E = 2.2 \cdot 10^6$ Э (или 297 К). С использованием этого параметра получаем эффективное поле анизотропии в легкой плоскости кристалла $\alpha\text{-MnS}$ при $T = 4.2$ К как $H_{Az} = 290$ Э. Если сравнить с полем

анизотропии относительно главной оси анизотропии $\langle 111 \rangle$ $H_{A1} = 12.5$ кЭ (получено из щели для высокочастотной ветви антиферромагнитного резонанса $\omega_c = 22$ см $^{-1}$ [18]), то такое соотношение выглядит типичным для легкоплоскостных антиферромагнетиков, в которых анизотропия в легкой плоскости определяется инвариантами более высокого порядка, чем анизотропия относительно главной оси кристалла. В то же время абсолютное значение поля H_{A3} оказалось неожиданно большим для S-иона Mn^{2+} . Это значение почти в три раза превышает аналогичный параметр для NiO ($H_{A3} = 110$ Э [8]), магнитоанизотропные свойства которого определяются ионом Ni^{2+} с сильной спин-орбитальной связью. Для монокристалла MnO по данным антиферромагнитного резонанса [40] магнитная анизотропия в легкой плоскости при $T = 77$ К не обнаружена. Для сравнения еще можно привести эффективное поле анизотропии $H_{A3} = 3.3$ Э в легкой плоскости ромбоэдрического кристалла $YFe_3(BO_3)_4$ [41], магнитные свойства которого также определяются S-ионом Fe^{3+} .

Учитывая, что при исследовании полевых зависимостей намагниченности кристалла α -MnS в области температур 130–150 К спин-флоп-переход не проявляется, можно предположить, что появление относительно сильной анизотропии в легкой плоскости при $T < 130$ К обусловлено сменой знака ромбоэдрических искажений решетки при этой температуре и усилением этих искажений при дальнейшем понижении температуры. Отметим еще одну особенность спин-флоп-перехода в α -MnS. В опрокинутом состоянии при $H > H_{sf}$ антиферромагнитные векторы $\mathbf{L}$ во всех доменах ориентированы перпендикулярно приложенному магнитному полю. Следовательно, при спин-флоп-переходе фактически происходит монодоменизация кристалла. Однако совпадение полевых зависимостей намагниченности в области $H < H_{sf}$ при магнитоциклировании говорит о том, что при обратном переходе из опрокинутого состояния доменная структура восстанавливается. Наиболее вероятная причина восстановления доменной структуры заключается в том, что в кристалле существуют локальные (скорее всего ростовые) напряжения, ориентация которых различается в различных областях кристалла. В результате, при переходе в упорядоченное состояние в каждой конкретной области кристалла эти напряжения способствуют выбору определенного типа домена Ti с одной из четырех возможных осей ромбоэдрических искажений типа $\langle 111 \rangle$. Поскольку приложение внешнего магнитного поля не изменяет этих напряжений,

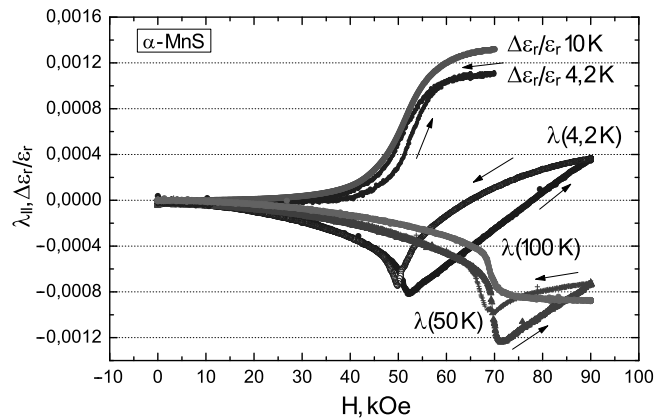


Рис. 6. Полевые зависимости относительной диэлектрической проницаемости ($\delta\epsilon_r/\epsilon_r$) и продольной магнитострикции $\lambda_{||} = \delta l/l$ для монокристалла α -MnS

то при уменьшении поля и переходе из монодоменного спин-флоп-состояния в коллинеарную фазу исходная доменная структура восстанавливается так же, как и при переходе из парамагнитного в магнитоупорядоченное состояние. На рис. 6 приведены полевые зависимости магнитострикции $\lambda_{||}$ монокристалла α -MnS, измеренные при температурах 4.2, 50 и 100 К.

Отметим три яркие особенности магнитострикции, характерные для области температур ниже 130 К. Прежде всего, из сопоставления данных, представленных на рис. 5 и 6, следует, что в области спин-флоп-перехода наблюдается anomalous изменение продольной магнитострикции $\lambda_{||}$ в магнитном поле. Скачок магнитострикции при H_{sf} возрастает при понижении температуры, подобно скачку намагниченности образца, и достигает отрицательных значений порядка 10^{-3} , что на два порядка превышает значения, наблюдаемые для образца α -MnS в температурном интервале 130–150 К.

Кроме того, существенно различается характер полевой зависимости магнитострикции выше и ниже спин-флоп-перехода. Если при $H < H_{sf}$ магнитострикция нелинейно зависит от магнитного поля, то при $H > H_{sf}$ ее абсолютная величина линейно уменьшается с ростом поля. Интересной особенностью $\lambda_{||}(H)$ в области выше спин-флоп-перехода является необычный полевой гистерезис, наблюдаемый при $T = 4.2$ и 50 К. При уменьшении поля в области $H_{sf} = 90$ кЭ наблюдается существенно нелинейное изменение магнитострикции, которое практически зеркально отображает поведение при $H \leq H_{sf}$. Гистерезисное поведение $\lambda_{||}(H)$ выше спин-флоп-перехода хорошо воспроизводится

при магнитоциклировании. Отметим, что величина $\lambda_{\parallel}(H)$ для кристалла α -MnS оказалась на порядок выше, чем в $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ [28]. Данные о поведении магнитострикции для MnO и NiO в сильных магнитных полях нам не известны.

Отметим, что оцененное выше поле анизотропии в легкой плоскости кристалла α -MnS является эффективным полем, которое, скорее всего, содержит не только вклад магнитной кристаллографической анизотропии, но и другие вклады — в первую очередь вклад ростовой анизотропии и магнитоупругий вклад. Возможно, именно значительный магнитоупругий вклад является причиной необычно большого значения эффективного поля анизотропии в легкой плоскости кристалла.

На рис.6 также представлены полевые зависимости изменения действительной части диэлектрической проницаемости ($\delta\epsilon_r/\epsilon_r$), измеренные при $T = 4.2\text{ K}$ и $T = 10\text{ K}$ ($f = 100\text{ кГц}$). Результаты свидетельствуют, что обнаруженное ранее [23] изменение ($\delta\epsilon_r/\epsilon_r$) монокристалла α -MnS в области $H_c \sim 50\text{ кЭ}$ при 4.2 K коррелирует с магнитным переходом типа спин-флоп и магнитострикционным процессом. При этом относительное изменение величины ($\delta\epsilon_r/\epsilon_r$) при $H = H_{sf}$ имеет порядок 10^{-3} , сопоставимый с изменением величины магнитострикции $\lambda_{\parallel}$. Поскольку аномальные изменения ($\delta\epsilon_r/\epsilon_r$) и $\lambda_{\parallel}$ для α -MnS в магнитном поле происходят одновременно при спин-флоп-переходе, а также, учитывая одинаковый порядок изменения этих характеристик при переходе, можно предположить, что магнитодиэлектрический эффект связан с изменением магнитострикции.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнены исследования намагниченности и магнитострикции монокристалла α -MnS с кубической гранецентрированной решеткой типа NaCl в широком диапазоне температур 4.2–300 K и магнитных полей до 90 кЭ. Обнаружено, что в области температур ниже 130 K при изменении магнитного поля, ориентированного вдоль кристаллографической оси [001], наблюдается скачок намагниченности при достижении критического поля, которое в зависимости от температуры меняется в интервале 50–70 кЭ. Показано, что этот скачок обусловлен спин-флоп-переходом, происходящим в легкой плоскости типа (111) кристалла и обусловлен магнитной анизотропией в этой плоскости.

Изотермические исследования продольной магнитострикции и относительного изменения диэлектрической проницаемости при этих же температурах показали, что обе характеристики достигают значений порядка 10^{-3} в полях 50–70 кЭ, испытывая аномалии при спин-флоп-переходе.

Благодарности. Авторы благодарны О. А. Баюкову и Д. А. Балаеву за плодотворное обсуждение экспериментальных результатов, а также центру коллективного пользования ФИЦ КНЦ за предоставленную возможность выполнения экспериментальных работ.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. B. Jungfleisch, W. Zhang, and A. Hoffmann, *Phys. Lett. A* **382**, 865 (2018).
2. A. A. Bukharaev, A. K. Zvezdin, A. P. Pyatakov et al., *Physics-Uspekhi* **61**, 1175 (2018)
3. A. V. Chumak, V. I. Vasyuchka, A. A. Serga et al., *Nature Physics* **11**, 453 (2015).
4. E. Aytan, B. Debnath, F. Kargar et al., *Apl. Phys. Lett.* **111**, 252402 (2017).
5. S. Palchoudhury, K. Ramasamy, R. Gupta et al., *Front. Mater.* **5**, 83 (2019).
6. S. Baierl, J. H. Mentink, M. Hohenleutner et al., *Phys. Rev. Lett.* **117**, 197201 (2016).
7. D. A. Balaev, A. A. Krasikov, S. I. Popkov et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **539**, 168343 (2021).
8. F. L. A. Machado, P. R. T. Ribeiro, J. Holanda et al., *Phys. Rev. B* **95**, 104418 (2017).
9. R. B. Pujary, A. C. Lokhande, A. A. Ayday et al., *Materias and Design*. **108**, 511 (2016).
10. C. N. R. Rao and K. P. R. Picharody, *Prog. Sol. St. Chem.* **10**, 207 (1976).
11. W. L. Roth, *J. de Physique, suppl. C7* **38**, C7-151 (1977).
12. M. E. Lines and E. D. Jones, *Phys. Rev.* **141**, 525 (1966).
13. B. Morosin, *Phys. Rev. B* **1**, 236 (1970).
14. H. H. Heikens, G. A. Wiegers, and C. F. Bruggen, *Sol. St. Commun.* **24(3)**, 205 (1977).
15. H. van der Heide, C. F. van Bruggen, G. A. Wiegers, and C. Haas, *J. Phys. C: Sol. St. Phys.* **16**, 855 (1983).

16. W. Kleemann and F. J. Schafer, J. Magn. Magn. Mater. **25**, 317 (1982).
17. T. R. Ch. Kant, F. Mayr, and A. Loidl, Phys. Rev. B **77**, 024421 (2008).
18. J. V. Gerasimova, G. M. Abramova, V. S. Zhandun et al., J. Raman Spectrosc. **50**, 1572 (2019).
19. A. Tomas, L. Brossard, J. L. Dormann et al., J. Magn. Magn. Mater. **31**, 755 (1983).
20. G. M. Abramova, Yu. V. Knyazev, O. A. Bayukov et al., Phys. Sol. St. **63**, 68 (2021).
21. G. Abramova, Ju. Schefer, N. Aliouane et al., J. Aloys Compd. **632**, 563 (2015).
22. S. S. Aplesnin, L. I. Ryabinkina, G. M. Abramova et al., Phys. Sol. St. **46**, 2067 (2004).
23. G. Abramova, A. Freydmann, E. Eremin et al., J. Supercond. Nov. Magn. **35**, 277 (2022).
24. D. S. Rodbel and J. Owen, J. Appl. Phys. **35**, 1002 (1964).
25. T. Yildirim, A. B. Harris, and E. F. Shender, Phys. Rev. B **58**, 3144 (1998).
26. M. A. Carpenter, Z. Zhang, and Ch. J. Howard, J. Phys.: Cond. Matt. **24**, 156002 (2012).
27. Z. Zhang, N. Church, S.-Ch. Lappe et al., J. Phys.: Cond. Matt. **24**, 215404 (2012).
28. G. M. Abramova, G. Petrakovskiy, R. Zuberek, et al., JETP Lett. **90**, 207 (2009).
29. F. Keeper and W. O'Sullivan, Phys. Rev. **108**, 627 (1957).
30. D. Bloch, J. L. Feron, R. Georges et al., J. Appl. Phys. **38**, 1474 (1967).
31. Г. М. Абрамова, А. Л. Фрейдман, В. В. Соколов, Патент RU 2 793 017 C1 (2023).
32. L. A. Solovyov, J. Appl. Crystallogr. **37**, 743 (2004).
33. А. Л. Фрейдман, С. И. Попков, С. В. Семенов, и др., Письма в ЖТФ **44**, 79 (2018).
34. J. J. Banewicz and R. Lindait, Phys. Rev. **104**, 318 (1956).
35. Дж. Смарт, *Эффективное поле в теории магнетизма*, Мир, Москва (1968).
36. P. de V. du Plessis, S. J. van Tonder, and L. Alberts, J. Phys. C: Solid State Phys. **4**, 2565 (1971).
37. T. R. McGuire and W. A. Crapo, J. Appl. Phys. **33**, 1291 (1962).
38. S. Steger and V. Yu. Pomjakushin, VP Report PSI, Switzerland (2008).
39. E. A. Turov, *Physical Properties of Magnetically Ordered Crystals*, Academic, New York (1965).
40. V. S. Mandel, V. D. Voronkov, and D. E. Gromzin, J. Exp. Theor. Phys. **36**, 521 (1973).
41. A. Pankrats, G. Petrakovskii, L. Bezmatemyik et al., Phys. Sol. St. **50**, 79 (2008).

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОДЕЛИ ПОТТСА С ФРУСТРАЦИЯМИ НА РЕШЕТКЕ КАГОМЕ

М. К. Рамазанов^{}, А. К. Муртазаев, М. А. Магомедов, Т. Р. Ризванова*

*Институт физики Дагестанского федерального исследовательского центра Российской академии наук
367015, Матачкала, Россия*

Поступила в редакцию 8 сентября 2023 г.,
после переработки 18 октября 2023 г.
Принята к публикации 18 октября 2023 г.

Методом Монте-Карло выполнены исследования фазовых переходов и термодинамических свойств двумерной антиферромагнитной модели Поттса с числом состояний спина $q = 4$ на решетке кагоме с взаимодействиями первых J_1 и вторых J_2 соседей. Исследования проведены для величины взаимодействия вторых соседей в интервале $0 \leq r = |J_2/J_1| \leq 1$. Обнаружено, что при значении $r = 0$ в системе наблюдается беспорядок и сильное вырождение основного состояния. Показано, что учет ферромагнитных взаимодействий вторых соседей снимет вырождение основного состояния. Проведен анализ характера фазовых переходов в рассмотренном интервале r . Показано, что в интервале $0.2 \leq r \leq 1$ наблюдается фазовый переход второго рода.

DOI: 10.31857/S0044451024030106

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследование фазовых переходов (ФП) и термодинамических свойств соединений, имеющих решетку кагоме привлекает большое внимание. Это связано с тем, что в таких соединениях вследствие особой геометрии решетки могут возникать фрустрации. В антиферромагнитных соединениях, имеющих решетку кагоме, фрустрации наблюдаются при учете обменных взаимодействий ближайших соседей. В ферромагнетиках с решеткой кагоме с антиферромагнитными взаимодействиями вторых соседей фрустрации возникают из-за конкуренции обменных взаимодействий между первыми и вторыми соседями. Эффекты фрустрации играют важную роль в магнитных спиновых системах. Фрустрированные магнетики проявляют свойства, отличные от соответствующих нефрустрированных магнитных систем, что вызывает повышенный интерес к изучению явлений фрустрации в магнитных системах [1–3]. Для изучения физических свойств та-

ких магнетиков широко используются модели Изинга, Гейзенберга, Поттса и др. Эти модели описывают большой класс реальных физических систем: слоистые магнетики, пленки жидкого гелия, сверхпроводящие пленки, адсорбированные пленки и др [1, 4, 5]. На сегодняшний день классические модели Изинга и Гейзенберга достаточно хорошо изучены и многие их свойства известны [6–10]. В отличие от моделей Изинга и Гейзенберга, для модели Поттса существует совсем немного надежно установленных фактов. В последние годы исследованию спиновых систем, описываемых моделью Поттса, было посвящено значительное число работ [4, 11–16], в которых были получены ответы на многие вопросы. Было показано, что физические свойства модели Поттса зависят от пространственной размерности решетки, числа состояний спина q , величины взаимодействия вторых соседей и от геометрии решетки [11–19]. Большинство имеющихся результатов получены для модели Поттса с числом состояний спина $q = 2$ и $q = 3$ [11–13]. В зависимости от числа состояний спина q и пространственной размерности модель Поттса демонстрирует ФП первого или второго рода. Двумерная модель Поттса с числом состояний спина $q = 4$ довольно уникальна и до сих пор мало изученна. Эта модель может быть использована для

^{*} E-mail: sheikh77@mail.ru

описания поведения некоторых классов адсорбированных газов на графите [20]. Данная модель интересна и тем, что значение $q = 4$ является граничным значением интервала $2 \leq q \leq 4$, где наблюдается ФП второго рода и области значений $q > 4$, в котором ФП происходит как переход первого рода [4]. В данной работе нами проводится исследование двумерной антиферромагнитной модели Поттса с числом состояний спина $q = 4$ на решетке кагоме с учетом ферромагнитных обменных взаимодействий вторых соседей. Данная модель даже без учета взаимодействий вторых соседей является фрустрированной вследствие особой геометрии решетки. Учет ферромагнитных взаимодействий вторых соседей в данной модели может привести к изменению вырождения основного состояния, появлению различных фаз и ФП, а также влиять на его термодинамические и магнитные свойства. Исследование влияния величины ферромагнитного взаимодействия вторых соседей на ФП и термодинамические свойства двумерной антиферромагнитной модели Поттса с числом состояний спина $q = 4$ на решетке кагоме в литературе практически не встречается. В связи с этим в данной работе нами проводится исследование ФП и термодинамических свойств этой модели в широком интервале значений величины взаимодействия вторых соседей. Исследование рассматриваемой модели на основе современных методов и идей позволит получить ответ на ряд вопросов, связанных с физикой фрустрированных спиновых систем и систем с конкурирующими обменными взаимодействиями.

2. МОДЕЛЬ И МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

Гамильтониан модели Поттса с числом состояний $q = 4$ с учетом взаимодействий первых и вторых соседей может быть представлен в следующем виде [21, 22]:

$$H = -J_1 \sum_{\langle i,j \rangle, i \neq j} \cos \theta_{i,j} - J_2 \sum_{\langle i,k \rangle, i \neq k} \cos \theta_{i,k}, \quad (1)$$

где J_1 и J_2 — параметры обменных антиферромагнитного ($J_1 < 0$) и ферромагнитного ($J_2 > 0$) взаимодействия соответственно для первых и вторых соседей, $r = |J_2/J_1|$ — величина взаимодействия вторых соседей, $\theta_{i,j}$, $\theta_{i,k}$ — углы между взаимодействующими спинами $S_i - S_j$ и $S_i - S_k$. В данной работе рассматривается интервал значений $0 \leq r \leq 1$ с шагом 0.1. Суммирование в уравнении (1) проводится для каждой пары соседних спинов. В данной модели каждый спин имеет четыре ближайших соседа, поэтому суммирование проводилось $4N$ раз.

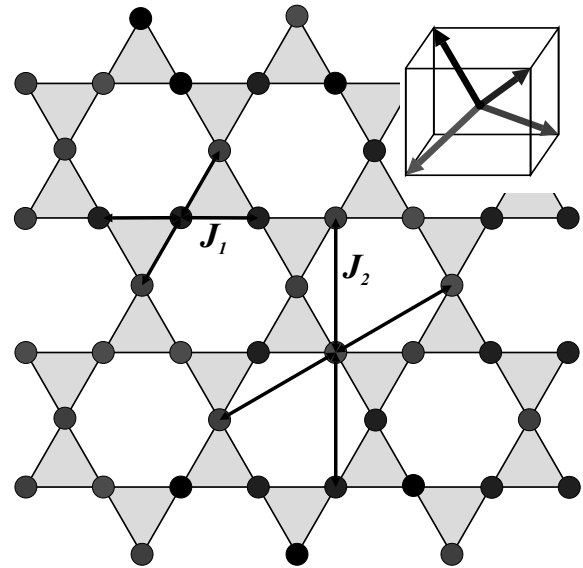


Рис. 1. Модель Поттса с числом состояний спина $q = 4$ на решетке кагоме. На вставке для каждого из четырех возможных направлений спина приведено соответствующее цветовое представление

$N = L \times L$ — количество спинов в системе, $L = 12 - 72$, где L измеряется в размерах элементарной ячейки. Такая же процедура проводится и для следующих ближайших соседей. Схематическое описание исследуемой модели представлено на рис. 1. Как видно на рисунке, у каждого спина есть четыре ближайших (J_1) и четыре следующих за ближайшими (J_2) соседа. Спины, обозначенные кружками одного и того же цвета, имеют одинаковое направление. На вставке к рисунку для каждого из четырех возможных направлений спина приведено соответствующее цветовое представление. Направления спинов заданы таким образом, что выполняется равенство

$$\theta_{i,j} = \begin{cases} 0, & \text{если } S_i = S_j; \\ 109.47^\circ, & \text{если } S_i \neq S_j. \end{cases}$$

или

$$\cos \theta_{i,j} = \begin{cases} 1, & \text{если } S_i = S_j; \\ -1/3, & \text{если } S_i \neq S_j. \end{cases} \quad (2)$$

Согласно условию (2) для двух спинов, S_i и S_j , энергия парного обменного взаимодействия $E_{i,j} = -J_1$, если $S_i = S_j$. В случае, когда $S_i \neq S_j$, энергия $E_{i,j} = J_1/3$. Таким образом, энергия парного взаимодействия спинов равна одной величине при их одинаковом направлении и принимает другое значение при несовпадении направлений спинов. Для модели Поттса с $q = 4$ в трехмерном пространстве такое возможно только при ориентации спинов, как показано на вставке рис. 1.

В настоящее время одним из наиболее эффективных для исследования подобных систем является алгоритм Ванга–Ландау метода Монте-Карло (МК) [23], особенно в низкотемпературной области. Поэтому нами в данном исследовании был использован этот алгоритм. Данный алгоритм является реализацией метода энтропийного моделирования и позволяет вычислить функцию плотности состояний системы. Алгоритм Ванга–Ландау основан на том, что, совершая случайное блуждание в пространстве энергий с вероятностями, обратно пропорциональными плотности состояний $g(E)$, мы получаем равномерное распределение по энергиям. Подобрав вероятности перехода такими, что посещение всех энергетических состояний стало бы равномерным, можно получить изначально неизвестную плотность состояний $g(E)$, зная которую, можно вычислить значения необходимых термодинамических параметров при любой температуре. Поскольку плотность состояний $g(E)$ очень быстро растет с увеличением размеров исследуемых систем, для удобства хранения и обработки больших чисел пользуются величиной $\ln g(E)$. Более подробно алгоритм Ванга–Ландау изложен в работе [13]. Определив плотность состояний системы, можно рассчитать значения термодинамических параметров при любой температуре. В частности, внутреннюю энергию U , свободную энергию F , теплоемкость C и энтропию S можно вычислить, используя следующие выражения:

$$U(T) = \frac{\sum_E E g(E) e^{-E/k_B T}}{\sum_E g(E) e^{-E/k_B T}} \equiv \langle E \rangle_T, \quad (3)$$

$$F(T) = -k_B T \ln \left(\sum_E g(E) e^{-E/k_B T} \right), \quad (4)$$

$$C = N(|J_1|/k_B T)^2 \cdot (\langle U^2 \rangle - \langle U \rangle^2), \quad (5)$$

$$S(T) = \frac{U(T) - F(T)}{T}, \quad (6)$$

где $K = |J_1|/k_B T$, N — число частиц, T — температура (здесь и далее температура дана в единицах $|J_1|/k_B$), U является нормированной величиной. Расчеты проводились для систем с периодическими граничными условиями (ПГУ).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

На рис. 2 представлены температурные зависимости теплоемкости C для разных значений r , полученные для системы с линейным размером $L = 24$

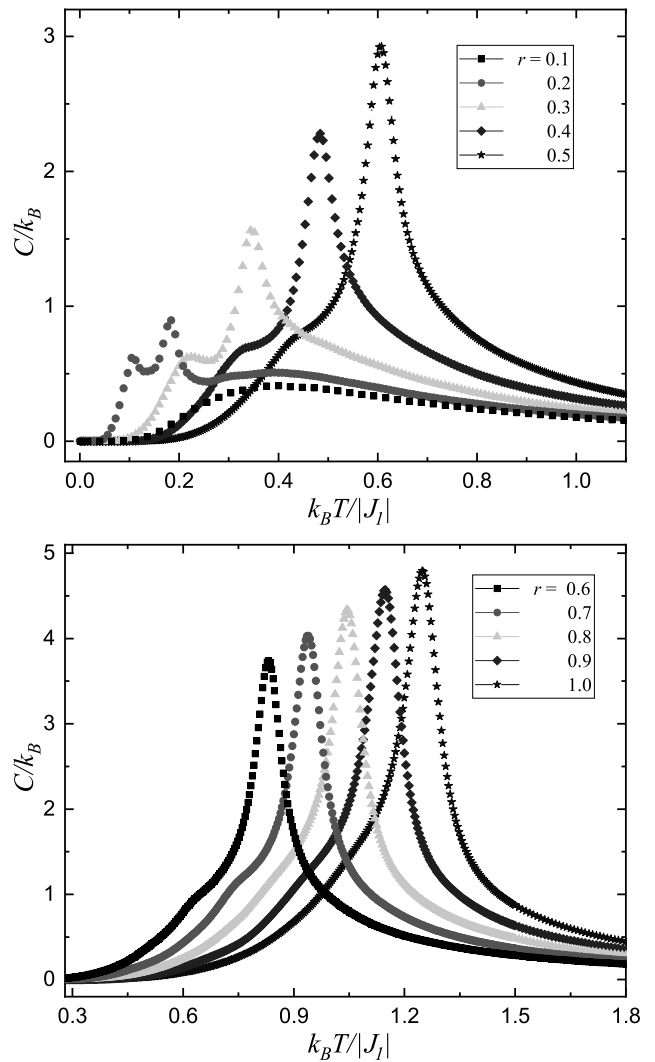


Рис. 2. Температурные зависимости теплоемкости C

(здесь и далее статистическая погрешность не превышает размеров символов, использованных для построения зависимостей). Как видно на рисунке, для значения $r = 0.1$ на температурной зависимости теплоемкости отсутствует острый пик, а наблюдается сглаженный пик. Отсутствие ярко выраженного пика теплоемкости объясняется тем, что при $r \leq 0.1$ в данной модели отсутствует порядок. Для значений $r = 0.2$ и $r = 0.3$ наблюдается расщепление теплоемкости. Наблюдаются два пика и один плавный «горб». При увеличении величины r плавный «горб» и низкотемпературный пик исчезают и на температурной зависимости теплоемкости остается один ярко выраженный пик. Наличие «горба» свидетельствуют о низкоразмерности системы, а расщепление теплоемкости обычно наблюдается для фрустрированных спиновых систем [2, 24]. Для исследуемой нами модели расщепление теплоемкости связано с

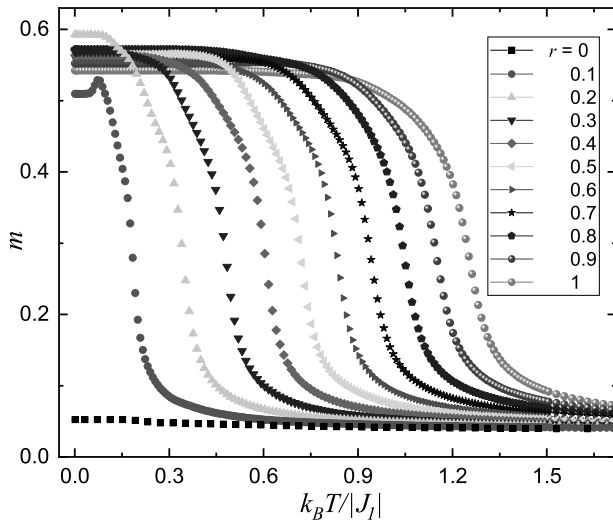


Рис. 3. Температурная зависимость намагниченности m

тем, что учет обменных взаимодействий вторых соседей приводит к появлению частично упорядоченного магнитного состояния. Рост r сопровождается сдвигом максимумов в сторону высоких температур и увеличению значения максимумов. Увеличение абсолютных значений максимумов теплоемкости происходит за счет роста вклада обменных взаимодействий вторых соседей.

Намагниченность системы m вычислялась по формуле

$$m = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N S_i, \quad (7)$$

где S_i — трехкомпонентный единичный вектор $S_i = (S_i^x, S_i^y, S_i^z)$. Он может принимать одно из четырех направлений, представленных на вставке рис. 1.

На рис. 3 представлены графики зависимости намагниченности m от температуры для разных значений r . При отсутствии взаимодействий вторых соседей в системе отсутствует порядок и значение намагниченности близко к нулю. При учете взаимодействий вторых соседей в системе наблюдается частичное упорядочение и намагниченность в низкотемпературной области имеет отличные от нуля значения. Это объясняется тем, что взаимодействие вторых соседей приводит к изменению магнитной структуры основного состояния, и в системе возникает частичный порядок. На рисунке видно, что для $r \geq 0.1$ с ростом температуры намагниченность m плавно снижается, что свидетельствует в пользу ФП второго рода.

Зависимости энтропии S от температуры представлены на рис. 4. Как видно на рисунке, для всего рассмотренного диапазона значений r с увеличением

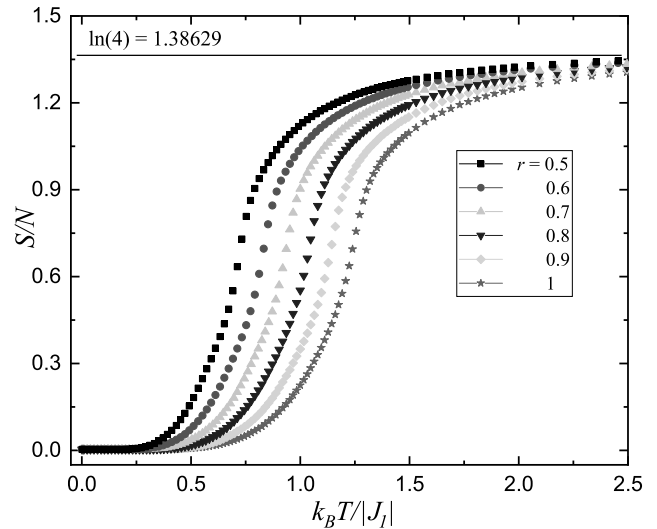
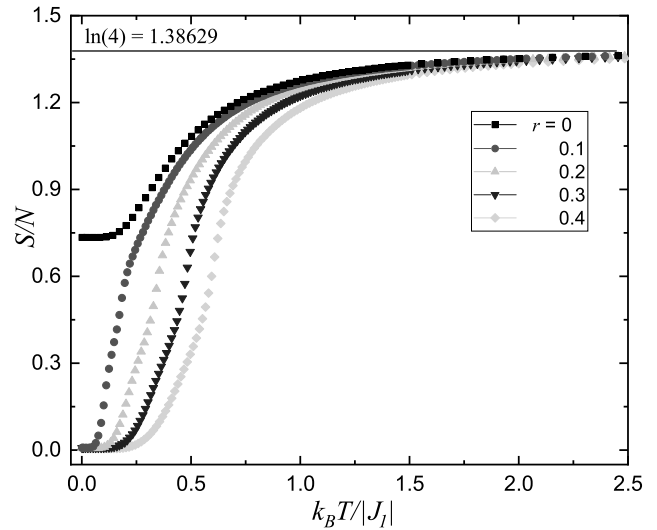


Рис. 4. Температурная зависимость энтропии S

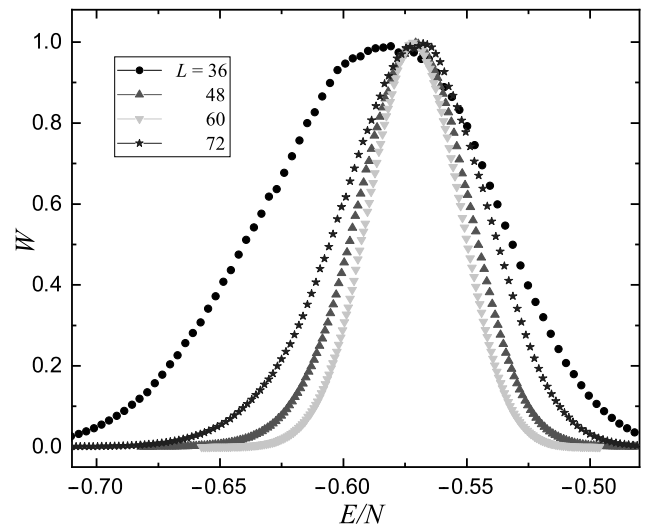


Рис. 5. Гистограммы распределения энергии для $r = 0.5$ при различных L

ем температуры энтропия стремится к теоретически предсказанному значению $\ln 4$. Для случая $r = 0$ в низкотемпературной области энтропия стремится к отличному от нуля значению. При этом это значение энтропии сильно отличается от нуля. Такое поведение энтропии свидетельствует о том, что при $r = 0$ основное состояние системы сильно вырождено. Кроме того, известно, что в системах с фрустрациями энтропия S при низких температурах должна стремиться к отличному от нуля значению. В диапазоне $0.1 \leq r \leq 1$ в низкотемпературной области энтропия стремится к нулю. Это значит, что в данном диапазоне r отсутствует вырождение основного состояния. Таким образом, мы видим, что учет ферромагнитных взаимодействий вторых соседей приводит к снятию вырождения основного состояния, даже при малых значениях r .

Для определения рода ФП нами использовался гистограммный анализ данных метода МК [23, 25]. Этот метод позволяет надежно определить род ФП. Методика определения рода ФП этим методом подробно описана в работах [26, 27]. Полученные на основе гистограммного анализа данных результаты показывают, что в данной модели в интервале $0.2 \leq r \leq 1.0$ наблюдается ФП второго рода. Это продемонстрировано на рис. 5. На этом рисунке представлены гистограммы распределения энергии для систем с различными линейными размерами для значения $r = 0.5$. Графики построены для температуры близкой к критической ($T = 0.718$). На рисунке видно, что в зависимости вероятности W от энергии наблюдается один максимум для всех значений L , который свидетельствует о ФП второго рода. Наличие одного максимума на гистограммах распределения энергии является достаточным условием для ФП второго рода. Кроме того, на рисунке видно, что при увеличении линейных размеров системы ширина гистограммы уменьшается, что характерно для ФП второго рода. Отметим, что один максимум на гистограммах распределения для исследуемой модели наблюдается для значений r в интервале $0.2 \leq r \leq 1.0$. Это позволяет нам утверждать, что в этом интервале значений r наблюдаются ФП второго рода.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование фазовых переходов и термодинамических свойств двумерной антиферромагнитной модели Поттса с числом состояний спина $q = 4$ на решетке кагоме с учетом ферромагнитных взаимодействий вторых соседей выполнено с использованием

алгоритма Ванга–Ландау метода Монте-Карло. Проведен анализ характера фазовых переходов в широком интервале значений величины взаимодействия вторых соседей r . Показано, что в интервале $0.2 \leq r \leq 1$ наблюдается фазовый переход второго рода. Для значений $r \leq 0.1$ в системе отсутствует порядок и наблюдаются фрустрации. Показано, что при значении $r = 0$ основное состояние системы сильно вырождено. Учет ферромагнитных взаимодействий вторых соседей приводит к снятию вырождения основного состояния для значений $r \geq 0.1$.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. T. Diep, *Frustrated Spin Systems*, World Scientific, Singapore (2004).
2. F. A. Kassan-Ogly, A. K. Murtazaev, A. K. Zhuravlev, M. K. Ramazanov, and A. I. Proshkin, *J. Magn. Mater.* **384**, 247 (2015).
3. А. К. Муртазаев, М. К. Рамазанов, *ФТТ* **65**, 1455 (2023).
4. F. Y. Wu, *Rev. Mod. Phys.* **54**, 235 (1982).
5. W. Zhang and Y. Deng, *Phys. Rev. E* **78**, 031103 (2008).
6. A. K. Murtazaev, M. K. Ramazanov, D. R. Kurbanova, M. A. Magomedov, and K. Sh. Murtazaev, *Mater. Lett.* **236**, 669 (2019).
7. М. К. Рамазанов, А. К. Муртазаев, *Письма в ЖЭТФ* **109**, 610 (2019).
8. М. К. Бадиев, А. К. Муртазаев, М. К. Рамазанов, М. А. Магомедов, *ЖЭТФ* **161**, 753 (2022).
9. М. К. Бадиев, А. К. Муртазаев, М. К. Рамазанов, М. А. Магомедов, *ФНТ* **46**, 824 (2020).
10. А. К. Муртазаев, Д. Р. Курбанова, М. К. Рамазанов, *ЖЭТФ* **156**, 980 (2019).
11. M. Nauenberg and D. J. Scalapino, *Phys. Rev. Lett.* **44**, 837 (1980).
12. J. L. Cardy, M. Nauenberg, D. J. Scalapino, *Phys. Rev. B* **22**, 2560 (1980).
13. M. K. Ramazanov, A. K. Murtazaev, and M. A. Magomedov, *Phys. A* **521**, 543 (2019).
14. H. Feldmann, A. J. Guttmann, I. Jensen, R. Shrock, and S.-H. Tsai, *J. Phys. A* **31**, 2287 (1998).
15. F. A. Kassan-Ogly and A. I. Proshkin, *Phys. Solid State*. **60**, 1090 (2018).
16. М. А. Фадеева, Л. Н. Щур, *ЖЭТФ* **162**, 909 (2022).

17. А. К. Муртазаев, М. К. Рамазанов, М. К. Мазагаева, М. А. Магомедов, ЖЭТФ **156**, 502 (2019).
18. Д. Р. Курбанова, М. К. Рамазанов, М. А. Магомедов, А. К. Муртазаев, ЖЭТФ **163**, 816 (2023).
19. М. К. Рамазанов, А. К. Муртазаев, М. А. Магомедов, М. К. Мазагаева, ФММ **124**, 339 (2023).
20. E. Domany, M. Schick, and J. S. Walker. Phys. Rev. Lett. **38**, 1148 (1977).
21. M. G. Townsend, G. Longworth, and E. Roudaut, Phys. Rev. B **33**, 4919 (1986).
22. Y. Chiaki and O. Yutaka, J. Phys. A: Math. Gen. **34**, 8781 (2001).
23. F. Wang and D. P. Landau, Phys. Rev. E **64**, 0561011–1 (2001).
24. F. A. Kassan-Ogly, B. N. Filippov, A. K. Murtazaev, M. K. Ramazanov, and M. K. Badiev, J. Magn. Magn. Mater **24**, 3418 (2012).
25. F. Wang and D. P. Landau, Phys. Rev. Lett. **86**, 2050 (2001).
26. М. К. Рамазанов, А. К. Муртазаев, Письма в ЖЭТФ **103**, 522 (2016).
27. А. К. Муртазаев, Т. Р. Ризванова, М. К. Рамазанов, М. А. Магомедов, ФТТ **62**, 1278 (2020).

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ КРЕМНИЕМ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ, МАГНИТНЫЕ И УПРУГИЕ СВОЙСТВА ОЦК-СПЛАВОВ Fe–Cr

А. В. Пономарева *

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
119049, Москва, Россия

Поступила в редакцию 4 июля 2023 г.,
после переработки 4 июля 2023 г.
Принята к публикации 19 ноября 2023 г.

В рамках теории функционала электронной плотности выполнено исследование влияния легирования Si на магнитные и упругие свойства, а также термодинамическую стабильность при $T = 0$ К ферромагнитных твердых растворов Fe–Cr в ОЦК-структуре. Выполнены расчеты параметров решетки, энтальпии смешения, упругих констант, объемных модулей, модулей Юнга и сдвига неупорядоченных бинарных Fe–Cr- и тройных Fe–Cr–Si-сплавов, содержащих 2.3 и 4.7 ат.% Si. Получены эффективные химические взаимодействия конфигурационного гамильтониана, магнитные характеристики и обменные взаимодействия гамильтониана Гейзенберга. Проведен сравнительный анализ всех полученных свойств для тройных Fe–Cr–Si-сплавов с соответствующими значениями бинарных Fe–Cr-сплавов. Обнаружено, что добавление 2.3 ат.% Si увеличивает термодинамическую стабильность Fe–Cr-сплавов, этот эффект усиливается при увеличении концентрации кремния до 4.7 ат.%. Показано, что этот результат обусловлен химическими взаимодействиями Fe–Si и Cr–Si в дополнение к магнитным взаимодействиям Fe–Cr, которые определяют стабильность разбавленных двойных сплавов. Продemonстрировано, что при добавлении кремния наблюдается увеличение упругой константы C_{44} , значения констант C_{11} , C_{12} и модулей упругости близки соответствующим значениям двойных Fe–Cr-сплавов. Анализ концентрационных зависимостей параметра пластичности G/B и карт распределения разностной зарядовой плотности позволил установить корреляции между изменением соотношения компонент атомной связи и свойствами сплавов.

DOI: 10.31857/S0044451024030118

1. ВВЕДЕНИЕ

Бинарная система Fe–Cr является основой для большого класса важных технологических материалов. Сплавы системы Fe–Cr обладают низкой скоростью набухания под действием нейтронного облучения, низким коэффициентом теплового расширения, высокой теплопроводностью и прочностью при высоких температурах, что позволяет использовать их в том числе в качестве материалов корпусов реакторов, контейнеров для топливных композиций, оболочек тепловыделяющих элементов активных зон реакторов на тепловых нейтронах [1, 2].

Изучению свойств бинарной системы Fe–Cr посвящены многочисленные исследования. В настоя-

щее время квантовомеханические расчеты с использованием теории функционала плотности позволяют получать надежные результаты термодинамических, механических, магнитных свойств материалов, прогнозировать характеристики сложных систем. Теоретические исследования сплавов на основе системы Fe–Cr позволили получить ряд важных выводов и общих закономерностей системы, например, о стабильности [3–7], взаимодействии с дефектами [8–10], магнитных [5, 7, 11, 12] и упругих свойствах [13–16].

В работах [3–7] на основе расчетов энтальпии образования неупорядоченных ОЦК-сплавов Fe–Cr в ферромагнитном состоянии была обнаружена аномальная стабильность сплавов при низких концентрациях хрома. Было показано, что при увеличении концентрации хрома энтальпия образования становится положительной, проходя через максимум вблизи эквиатомного состава. Концентрацион-

* E-mail: alena.ponomareva@misis.ru

ная область с содержанием хрома более 20 ат.% соответствует сплавам, которые испытывают спинальный распад при температуре около 800 К, что отрицательно сказывается на механических свойствах системы и требует поиска решения нейтрализации негативного результата. Помимо этого, поскольку интервал отрицательных значений энтальпии образования в Fe–Cr-сплавах достаточно узкий, увеличение фазовой стабильности также является актуальной задачей.

Легирование является эффективным методом улучшения параметров стали и сплавов, в том числе повышения механических характеристик и изменения границ стабильности. Например, в теоретических работах [11,17,18] показано, что добавление Ni, Mo, Mn уменьшает стабильность Fe–Cr-сплавов, в то же время Al оказывает стабилизирующее действие. При этом в работе [18] был сделан вывод, что при определенных концентрационных комбинациях Ni и Al в Fe–Cr–Ni–Al-сплавах прогнозируется одновременное увеличение их термодинамической стабильности и пластичности без существенного ухудшения механических свойств.

В настоящей работе изучается влияние легирования кремнием на свойства сплавов системы Fe–Cr. Кремний в сталях и сплавах на основе железа используется в качестве легирующего элемента, способного повышать трещиностойкость и коррозионную стойкость за счет формирования защитного слоя на поверхности материала. В работе [19] изучалось коррозионное поведение Fe– x Cr– y Si ($x = 5, 10$ ат.% и $y = 5, 10$ ат.%) сплавов при температуре 600°C в различных газовых смесях с одинаковым парциальным давлением кислорода. Результаты оптической и сканирующей электронной микроскопии показали, что при концентрации хрома более 5 ат.% и кремния 5–10 ат.% в атмосфере H_2 – CO_2 наблюдался рост оксидных слоев, что значительно повышало коррозионную стойкость сплавов. Это согласуется с данными работы [20], в которой авторы наблюдали, что для сплава Fe85Cr10Si5 высокотемпературная коррозия практически прекращается при температурах 870–1070 К. Результаты работы [21] также продемонстрировали благоприятное влияние Si на стойкость к окислению сталей с 9 ат.% Cr. Авторами работы [22] был разработан межатомный потенциал (МЕАМ) для системы Fe–Cr–Si и получены профили взаимодействия, структурные и упругие характеристики для чистых элементов, бинарных соединений и для одного состава Fe86Cr12Si2 (масс.%) коммерческой стали трой-

ной системы, который применяется в качестве высокотемпературного коррозионностойкого материала. Показано, что предсказанные свойства с использованием разработанного потенциала хорошо согласуются с расчетами в рамках теории функционала плотности и доступными экспериментальными данными. Авторы предполагают, что разработанный потенциал может быть применен в качестве различных приложений, например, для проектирования многокомпонентных слоистых материалов на основе системы Fe–Cr–Si для работы в условиях экстремальных температур и доз облучения.

В настоящей работе исследованы термодинамические, магнитные и упругие свойства ОЦК-сплавов тройной системы Fe–Cr–Si в ферромагнитном состоянии с концентрацией хрома $x_{Cr} = 0$ –50 ат.% и концентрацией кремния $x_{Si} = 2.3, 4.7$ ат.%. Получены значения параметров решетки, энтальпии смешения, упругих констант, объемных модулей, модулей Юнга и сдвига, эффективные химические парные взаимодействия, магнитные характеристики и обменные взаимодействия исследуемых систем. Построены карты разностной зарядовой плотности, которые позволили визуализировать изменение атомной связи при легировании.

2. ДЕТАЛИ РАСЧЕТОВ

Моделирование *ab initio* свойств систем Fe–Cr и Fe–Cr–Si проводилось при температуре $T = 0$ К с помощью методов проекционно-присоединенных плоских волн (PAW) [23, 24], реализованного в пакете VASP [25–27] и точных маффин-тин-орбиталей (EMTO) в сочетании с приближением когерентного потенциала (CPA) для моделирования беспорядка замещения [28, 29]. При использовании метода PAW атомный беспорядок сплавов замещения моделировался с использованием техники специальных квазислучайных структур (SQS) [30] на 128-атомной ОЦК-суперячейке. Энергия обрезания плоских волн была выбрана равной 500 эВ. Интегрирование по зоне Бриллюэна было выполнено по методу специальных точек Монкхорста–Пака [31] на сетке размером 4x4x4. Для учета обменно-корреляционных эффектов использовалось обобщенное градиентное приближение с функционалом PBE [32]. Критерий сходимости электронной подсистемы выбран равным 10^{-4} эВ для двух последующих итераций, а петля ионной релаксации в рамках метода сопряженных градиентов останавливалась, когда силы становились порядка 10^{-3} эВ/Å. Значения параметров

решетки и объемного модуля упругости получены с помощью регрессии по уравнению состояния Бирча–Мурнагана. С использованием полученных значений равновесных параметров был рассчитан тензор упругости C_{ij} через соотношения напряжение–деформация с учетом $\pm 1\%$ и $\pm 2\%$ относительных деформаций решетки. Значения C_{11} , C_{12} и C_{44} были получены соответствующим усреднением [33] из-за понижения симметрии решетки при использовании SQS. Модули упругости были получены из констант C_{ij} с использованием усреднения для кубических кристаллов по Хиллу [34].

Для расчетов ЕМТО полная плотность заряда (FCD) [35] была представлена одноцентровым разложением волновых функций электронов по сферическим гармоникам с орбитальными моментами до $l_{max} = 8$. Расчеты проводились для базисного набора, включающего валентные *spdf*-орбитали. Интегрирование в обратном пространстве осуществлялось по сетке $29 \times 29 \times 29$ k -точек, интегрирование по энергии проводилось в комплексной плоскости с использованием полуэллиптического контура, состоящего из 24 точек. Полные энергии получены с использованием приближения обобщенного градиента [32]. Эффективные парные взаимодействия определялись в ферромагнитном состоянии с помощью метода экранированных обобщенных возмущений (SGPM) [36, 37]. Константы экранирования, необходимые для расчета электростатического вклада в эффективные парные взаимодействия, были извлечены из расчетов на 1024-атомной суперячейке с использованием метода точных локальных самосогласованных функций Грина (ELSGF) [38]. Анализ зарядов Бадера [39], полученный из топологического представления распределения плотности заряда, был выполнен с использованием кода, разработанного в работе [40] для сетки $NG(X, Y, Z)F$ размером $400 \times 400 \times 400$.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Термодинамические свойства и магнитные взаимодействия

Для оценки фазовой стабильности тройных сплавов Fe–Cr–Si, содержащих 2.3 и 4.7 ат.% кремния, рассмотрим влияние легирования кремнием одновременно на энтальпию смешения ΔH и парные потенциалы $V_p(X-Y)$ конфигурационного гамильтониана [41], поскольку в многокомпонентном сплаве знак ΔH не гарантирует однозначной тенденции к упорядочению или кластеризации.

Если в многокомпонентном сплаве ΔH имеет отрицательные значения одновременно со всеми положительными квазибинарными величинами $V_p(X-Y)$, то это соответствует энергетическому предпочтению наличия пар разнородных атомов $X-Y$ на расстоянии радиуса координационной сферы p , что характеризует склонность сплава к образованию твердого раствора. Если ΔH имеет положительные значения и хотя бы одно значение $V_p(X-Y)$ отрицательно, то это является признаком наличия у сплава тенденции к фазовому расслоению [42]. Рассчитанные энтальпии смешения $\Delta H = E_{\text{Fe}_{1-x-y}\text{Cr}_x\text{Si}_y} - (1-x-y)E_{\text{Fe}} - xE_{\text{Cr}} - yE_{\text{Si}}$ исследуемых сплавов, где E_i — полные энергии соответствующих систем, представлены на рис. 1. В качестве основного состояния были использованы ОЦК-Fe в ферромагнитном состоянии, ОЦК-Cr в немагнитном состоянии, Si в структуре алмаза. Следует отметить, что для Fe–Cr–Si-сплавов на оси y при нулевой концентрации хрома расположены точки, соответствующие значениям ΔH Fe–Si-сплавов с концентрациями кремния 2.3 и 4.7 ат.%.

Помимо метода суперячейки, в котором для описания неупорядоченной структуры используется квазинеупорядоченная периодическая модель (PAW-SQS), для сплавов системы Fe–Cr–4.7Si энтальпия смешения ΔH была рассчитана с помощью подхода, основанного на формализме функции Грина, в котором беспорядок замещения описывается в приближении когерентного потенциала (ЕМТО-CPA). Проводится сравнение результатов двух методов, чтобы затем извлечь эффективные парные $V_p(X-Y)$ и обменные $J_p(X-Y)$ взаимодействия, которые напрямую можно рассчитать, используя метод ЕМТО-CPA.

Графики энтальпии смешения бинарных Fe– x Cr-сплавов для двух методов хорошо согласуются между собой (рис. 1), при этом в полной мере воспроизводят область аномальной стабильности при низкой концентрации хрома, полученную в предыдущих исследованиях с помощью методов PAW, ЕМТО, ELSGF [3–7], которые показывают интервал отрицательных значений ΔH и наличие минимума на кривой при низком содержании хрома. Концентрация хрома, отвечающая минимуму, зависит от метода и составляет от 3 до 10 ат.%. В данном расчете кривые, полученные обоими методами, имеют минимумы при $x \approx 4$ ат.% Cr, при этом при использовании метода ЕМТО-CPA значения ΔH становятся положительными при $x \approx 6$ ат.% Cr, а в методе PAW-SQS кривая ΔH лежит ниже ЕМТО-графика,

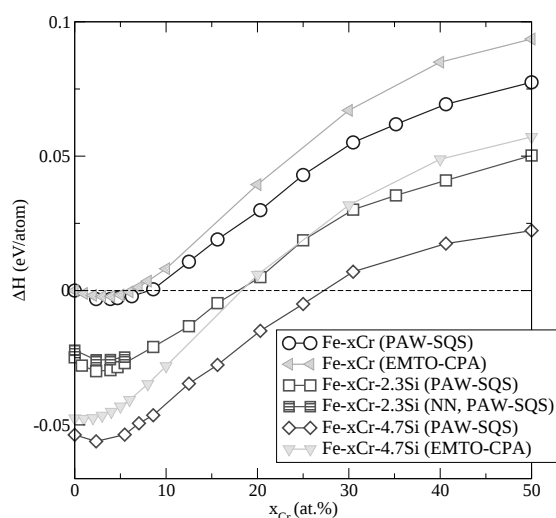


Рис. 1. (В цвете онлайн) Энтальпия смешения бинарных Fe–Cr и тройных Fe–Cr–Si сплавов, рассчитанная с помощью методов PAW-SQS и EMTO-CPA

имеет более плоскую область минимальных значений и пересекает ось x примерно при 9 ат.% хрома. При увеличении концентрации хрома значения ΔH становятся положительными и растут при увеличении x , значения метода EMTO-CPA показывают более резкий рост, чем значения, полученные методом PAW-SQS. Наблюдаемое различие в результатах двух методов может являться следствием учета в методе PAW-SQS релаксации решетки и эффекта локального окружения в данной системе, наличие которого будет продемонстрировано ниже.

Добавление 2.3 ат.% кремния сдвигает точку с нулевой концентрацией хрома в область отрицательных значений до -0.028 эВ (в методе PAW-SQS). При увеличении концентрации хрома вид кривой ΔH для Fe– x Cr–2.3Si-сплавов подобен Fe–Cr-зависимости, при этом наблюдается увеличение глубины минимума и его смещение в сторону меньшей концентрации хрома, однако из-за сдвижки на нулевой концентрации хрома область отрицательных значений энтальпии смешения увеличивается с 9 до 18 ат.% Cr. Сдвиг ΔH для Fe–2.3Si-сплава в сторону отрицательных энергий качественно согласуется с результатами исследования мессбауэровского спектра на ядрах ^{57}Fe при комнатной температуре для Fe–Si-сплавов [43]. В работе было получено значение энергии растворения примеси Si в ОЦК Fe, равное -0.38 эВ/атом, т. е. процесс растворения примеси соответствует экзотермической реакции, что не противоречит результатам данного исследования. Увеличение концентрации кремния до

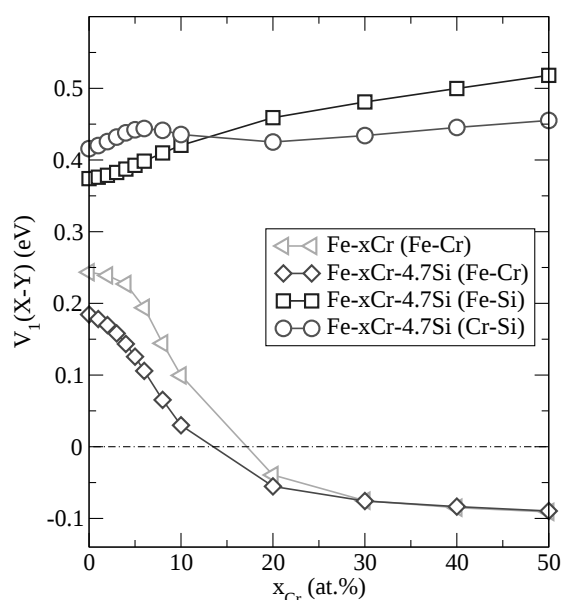


Рис. 2. (В цвете онлайн) Рассчитанные методом EMTO-CPA параметры бинарных (для Fe– x Cr) и квазибинарных (для Fe– x Cr–4.7Si) парных взаимодействий конфигурационного гамильтониана $V_1(X-Y)$ на первой КС

4.7 ат.% еще сильнее сдвигает точку $x_{\text{Cr}} = 0$ до -0.054 эВ (-0.048 эВ) в методе PAW-SQS (EMTO-CPA), при этом область положительных значений энтальпии увеличивается до 25 ат.% Cr (18 ат.%).

В работе [5] было установлено существование отталкивания между атомами Cr в бинарной Fe–Cr-системе при $x_{\text{Cr}} < 12$ ат.%, которое является сильным для ближайших соседей, существенным по крайней мере до шестой координационной сферы (КС) центрального атома и имеет магнитное происхождение. Появление атомов Cr в качестве ближайших соседей увеличивало энтальпию образования на величины до 10 мэВ/атом. Для того чтобы выяснить наличие тенденции к кластеризации примесей Si в Fe–Cr–Si-сплавах были проведены расчеты для Fe– x Cr–2.3Si-сплавов в области стабильности с концентрацией хрома 0, 2.34, 3.90, 5.47 ат.%, в которых атомы Si находятся только в 1–2 КС друг друга. Для всех концентраций хрома энергии таких сплавов были выше (примерно на 5 мэВ/атом), чем для неупорядоченного твердого раствора (рис. 1). Это согласуется с анализом значений энергии связи между двумя атомами Si в сплавах Fe–Si, проведенным в работе [43], который показал, что взаимодействие между атомами Si в исследованных материалах носит отталкивающий характер. Поэтому далее исследования проводились на SQS-ячейках с па-

раметрами ближнего порядка Уоррена–Каули [44], близкими к нулю до 4 КС, что соответствует неупорядоченному состоянию.

С помощью рис. 2 рассмотрим поведение эффективных парных кластерных взаимодействий ближайших соседей $V_1(X-Y)$ гамильтониана

$$H_{conf} = -\frac{1}{2} \sum_p \sum_{X \neq Y} V_p(X-Y) \sum_{i,j \in p} \delta c_i^X \delta c_j^Y,$$

где δc_i^X — флуктуация концентрации компонента X на позиции i от его средней концентрации в сплаве. Значения $V_1(X-Y)$ в методе ЕМТО-СПА имеют квазибинарное представление, достоинством которого является его прямая связь с гамильтонианами и взаимодействиями бинарных систем компонентов, входящих в состав многокомпонентной системы [41]. Значения $V_1(X-Y)$ были получены для ферромагнитных сплавов с фиксированной концентрацией кремния $x_{Si} = 4.7$ ат.%, для равновесных объемов в каждой концентрационной точке. Как видно на рис. 2 и продемонстрировано в предыдущих исследованиях [7, 11, 45], разбавленные бинарные Fe–Cr-сплавы имеют положительные значения эффективных межатомных взаимодействий на первой КС, что указывает на тенденцию к образованию твердого раствора. Этот результат согласуется с отрицательными расчетными значениями энтальпии смешения Fe–Cr-сплавов. При увеличении концентрации хрома примерно до 18 ат.% парные взаимодействия меняют знак, демонстрируя появление тенденции к кластеризации в системе, что коррелирует с положительными значениями ΔH . Инверсия параметров ближнего порядка была теоретически предсказана с помощью обобщенного метода возмущений (GPM) [46] и впоследствии подтверждена измерениями диффузного рассеяния нейтронов [47] и мессбауэровским исследованием атомного ближнего порядка (ASRO) [48].

В Fe–xCr–4.7Si-сплавах Fe–Cr-взаимодействия уменьшаются относительно бинарных сплавов и уменьшается концентрация хрома (примерно с 18 до 15 ат.% Cr), при которой наблюдается изменение знака взаимодействий. Однако в тройных сплавах появляются взаимодействия Fe–Si и Cr–Si, которые имеют положительные значения и превосходят по величине взаимодействия Fe–Cr. Высокие значения $V_1(\text{Fe–Si})$ совпадают со значениями парных потенциалов Fe–Si для сплава с 8 ат.% Si, полученных в работе [49], в которой была исследована роль магнетизма в формировании ближнего порядка в сплавах Fe–Si. При нулевой и низкой концентрациях хрома парные взаимодействия Fe–Si и Cr–Si

вносят существенный вклад в конфигурационный гамильтониан [7, 45], что стабилизирует систему. Cr–Si-взаимодействия также увеличивают глубину минимума, что приводит к сдвигу в сторону больших концентраций хрома, при котором величина ΔH отрицательна. Однако при увеличении концентрации хрома роль Fe–Cr-взаимодействий возрастает, и их отрицательные значения после инверсии усиливают тенденцию к расслоению. Таким образом, в интервале концентраций хрома от 0 до 20 ат.% для сплавов, содержащих 4.7 ат.% Si, все парные взаимодействия имеют положительные значения, а энтальпия смешения — отрицательные, что показывает наличие в системе тенденции к образованию твердого раствора.

Далее проанализируем концентрационные изменения параметров решетки и магнитных моментов Fe–Cr–Si-сплавов, которые представлены на рис. 3. Зависимости параметров решетки в сплавах Fe–Cr и Fe–Cr–Si имеют нелинейный характер с положительными отклонениями от закона Вегарда с максимумом около 10 ат.%, при этом кривые параметров решетки с Si почти повторяют форму кривой, соответствующую Fe–Cr-сплавам. Относительно чистого железа добавление Si почти не меняет параметр решетки, при появлении и увеличении содержания хрома концентрационные зависимости Fe–Cr–Si-сплавов лежат ниже Fe–Cr-кривой, при этом чем выше концентрация кремния, тем параметры решетки меньше. Для Fe–Cr-сплавов отклонение значений параметров решетки от экспериментальных данных составляет около 1% (см. таблицу и работы [50, 51]), что может быть объяснено используемым приближением обобщенного градиента, которое, как известно, занижает равновесный объем магнитных 3d-металлов [52]. Но, как показано в работе [16], использование экспериментальных параметров решетки для расчета упругих свойств в Fe–Cr-сплавах не меняет их зависимостей относительно значений с расчетными параметрами решетки, приводя только к определенным сдвигам в зависимости от рассматриваемого свойства.

На всех кривых при низких концентрациях хрома резкое увеличение параметров решетки свидетельствует об относительно большом эффективном размере атома Cr в разбавленных Fe–Cr-сплавах. При увеличении содержания хрома наклон кривой меняется, что соответствует уменьшению эффективного размера атомов Cr. При этом добавление кремния уменьшает размер атома хрома на интервалах как роста, так и спада значений параметров решетки. Как показал расчет зарядов Бадера

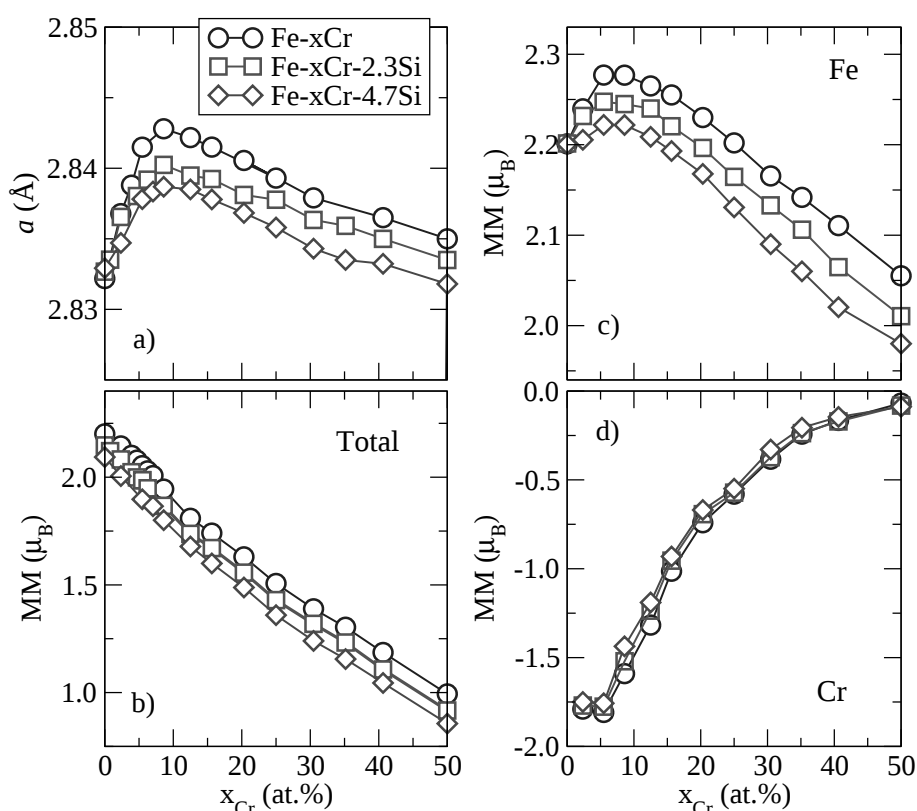


Рис. 3. (В цвете онлайн) Параметры решетки (a) и магнитные моменты (b–d) бинарных Fe–Cr и тройных Fe–Cr–Si сплавов, рассчитанные с помощью метода PAW-SQS

Q_B^X , это происходит из-за переноса заряда от атомов хрома главным образом на атомы кремния и в меньшей степени на атомы железа. Обнаружены также атомы железа с недостатком электронов, в окружении которых есть кремний. Так, для сплава Fe–12.5Cr–4.7Si меняются следующие величины: Q_B^{Cr} примерно от $-0.34e$ до $-0.43e$, Q_B^{Si} примерно от $+0.16e$ до $+0.26e$, Q_B^{Fe} примерно от $-0.04e$ до $+0.15e$, где e — заряд электрона. Стоит отметить, что знаки и значения Q_B^X коррелируют со значениями электроотрицательностей элементов сплава.

Рассмотрим магнитные характеристики исследуемых систем (рис. 3 и 4). Полные магнитные моменты в бинарных сплавах уменьшаются при увеличении содержания хрома. При добавлении кремния все концентрационные кривые лежат ниже, чем Fe–Cr-зависимость, но при этом разница значений составляет не более $0.1\mu_B$ в разбавленных сплавах и около $0.2\mu_B$ в сплавах с концентрацией хрома примерно 50 ат.%. Средние магнитные моменты атомов Fe и Cr также уменьшаются при увеличении концентраций хрома и кремния, однако изменение магнитных моментов железа существенно слабее. На

кривых имеются области с небольшими экстремумами для всех сплавов Fe–Cr, Fe–Cr–Si, при этом максимум более выражен для графика магнитных моментов атомов Fe, поведение которого напоминает концентрационную зависимость параметров решетки. Магнитный момент атома железа параллелен полному вектору намагниченности, отрицательный знак магнитного момента атома Cr отражает тот факт, что в ферромагнитном состоянии магнитные моменты атомов хрома антипараллельны магнитным моментам атомов железа и полному вектору намагниченности. При увеличении концентрации хрома значения магнитных моментов хрома резко уменьшаются, достигая нуля примерно при 50 ат.%.

Локальные магнитные моменты всех атомов в сплавах Fe–Cr и Fe–Cr–Si представлены на рис. 4, из которого следует, что в величинах магнитных моментов Fe и Cr присутствует разброс значений, особенно для атомов хрома. При этом значения локальных и, соответственно, средних магнитных моментов атомов Si близки к нулю для всех рассматриваемых сплавов.

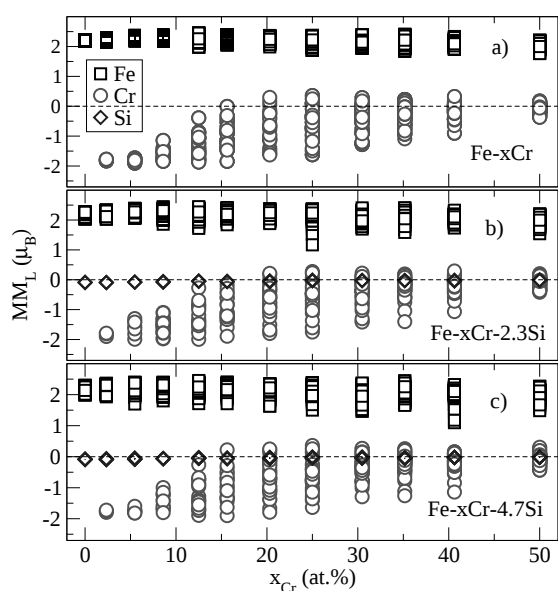


Рис. 4. (В цвете онлайн) Значения локальных магнитных моментов атомов Fe, Cr, Si в бинарных Fe–Cr и тройных Fe–Cr–Si сплавах, рассчитанные с помощью метода PAW-SQS

Магнитные моменты атомов железа имеют разброс значений для исследуемых систем и интервалов концентраций от $1.1 \mu_B$ до $2.4 \mu_B$. Атомы Fe с минимальными магнитными моментами около $(1.1 - 1.5) \mu_B$ наблюдаются в Fe–Cr–Si-сплавах с концентрацией хрома 25–40 ат.%. (рис. 4 b, c) и имеют в 1–2 КС 2 атома кремния и 4–5 атомов хрома. Атомы Si в 1 КС железа уменьшают магнитный момент последнего примерно от $(0.1 - 0.2) \mu_B$ (1 атом Si) до $0.3 \mu_B$ (2 атома Si), атомы Cr также уменьшают магнитный момент на атомах железа, но в меньшей степени, чем кремний. Максимальные значения на атомах железа наблюдаются в ситуациях, когда 1 КС заполнена только атомами железа либо в ней присутствуют атомы хрома с высокими антиферромагнитными значениями магнитных моментов, которые, как будет показано ниже, удовлетворяют знаку обменного взаимодействия Fe–Cr. Зависимость магнитного момента атома железа от количества соседних атомов кремния согласуется с результатами экспериментальной работы [53], в которой при исследовании макроскопической и локальной атомных структур, а также магнитных характеристик кристаллических и аморфных Fe–Si-сплавов было продемонстрировано, что уменьшение числа соседних атомов Fe за счет замещения их двумя или более атомами Si приводит к существенному уменьшению локального магнитного момента железа. Также в работе [54] при измерении полей сверх-

тонкого взаимодействия в Fe_3Si со структурой DO_3 было обнаружено, что магнитный момент атома железа с восемью атомами железа в своей 1 КС имеет магнитный момент, равный $2.2 \mu_B$, в то же время атом Fe с четырьмя атомами железа и четырьмя атомами кремния в 1 КС имеет магнитный момент, равный $1.2 \mu_B$.

Магнитные моменты атомов хрома имеют разброс значений для исследуемого интервала концентраций от $-1.9 \mu_B$ до $0.3 \mu_B$. Для бинарного сплава Fe–Cr в работе [5] показано, что значения магнитного момента Cr сильно зависят от локального окружения. Это также подтверждается и данными расчетами (рис. 4 a). При низких концентрациях хрома (0–5 ат.%) магнитные моменты имеют значения примерно $(1.8 \pm 0.1) \mu_B$, при увеличении концентрации разброс увеличивается и некоторые магнитные моменты начинают уменьшаться. Это наблюдается на атомах хрома, которые являются ближайшими соседями друг друга, т. е. магнитные моменты атомов хрома, которые окружены атомами железа, остаются высокими, а те, в 1 КС которых появляются атомы хрома, начинают уменьшаться (рис. 4, концентрации хрома примерно от 15 до 30 ат.%). При увеличении концентрации хрома таких атомов, соседствующих с одноименными атомами, становится все больше и больше, и при $x_{\text{Cr}} \approx 50$ ат.% магнитные моменты на атомах хрома становятся равными нулю (рис. 4). Также нужно отметить, что величина магнитного момента хрома уменьшается, если атомы хрома есть во второй КС, даже если в первой находятся только атомы железа; это уменьшение меньше, чем при расположении в 1 КС, но также линейно зависит от числа атомов Cr.

При добавлении кремния зависимость магнитных моментов хрома от количества одноименных соседей полностью сохраняется, в дополнение появляется зависимость от наличия атомов Si. Было обнаружено, что при фиксированной концентрации магнитный момент атома хрома максимален, когда его 1 и 2 КС полностью заняты атомами железа, а также если в 1 КС есть атомы кремния при условии размещения на остальных позициях в 1–2 КС только атомов железа. Значение магнитного момента атомов Cr рядом с кремнием на некоторых позициях даже выше, чем при полном окружении атомами железа. При появлении атомов хрома магнитный момент резко уменьшается, как в случае бинарных сплавов, но при наличии атома кремния в первой КС хрома с несколькими одноименными атомами позволяет сохранить магнитный момент на уровне значений, когда в 1 КС на 1–2 атома хрома меньше.

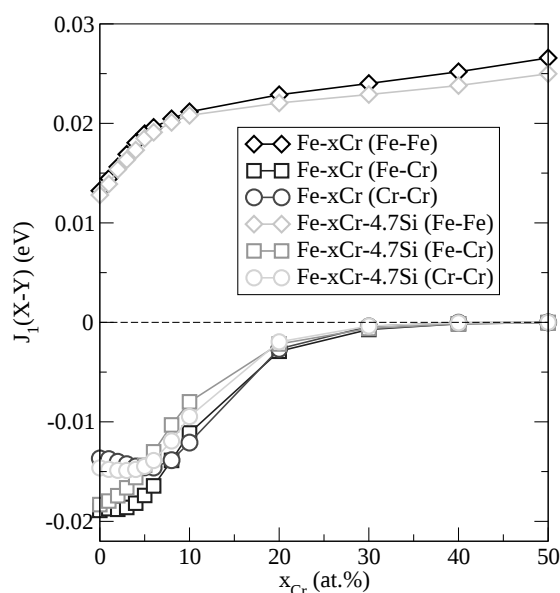


Рис. 5. (В цвете онлайн) Параметры обменного взаимодействия гамильтониана Гейзенберга $J_1(X-Y)$ на первой КС в бинарных Fe-xCr и тройных Fe-xCr-4.7Si сплавах, рассчитанные с помощью метода EMTO-CPA

Сильное изменение магнитного момента хрома при наличии одноименных соседей в сплавах на основе системы Fe-Cr связано с поведением магнитных обменных взаимодействий $J_1(X-Y)$ между атомами X и Y на 1 КС гамильтониана Гейзенберга [55]

$$H_{\text{magn}} = - \sum_p \sum_{i,j \in p} J_p(X-Y) \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j,$$

где p — номер КС, $\mathbf{e}_i$ — единичный вектор в направлении магнитного момента на узле i . Как показано в работах [5, 7, 45] и на рис. 5, в бинарных сплавах значения взаимодействий $J_1(Cr-Cr)$ и $J_1(Fe-Cr)$ отрицательны, $J_1(Fe-Fe)$ — положительны, т.е. атомы Cr взаимодействуют антиферромагнитно друг с другом и с атомами железа, в то же время между атомами железа устанавливается ферромагнитное взаимодействие. Поэтому появление пары атомов хрома в качестве ближайших соседей вызывает магнитную фрустрацию, ведущую к постепенной потере магнитного момента на атомах хрома с увеличением x_{Cr} [5]. При добавлении кремния обменные взаимодействия принципиально не меняются: $J_1(Si-X)$ практически равны нулю, при этом Fe-Cr-взаимодействия остаются доминирующими при низких концентрациях хрома, а при высоких — $J_1(Fe-Fe)$. Наблюдается небольшое уменьшение Fe-Cr- и Fe-Fe-значений и небольшое увеличение Cr-Cr-взаимодействий, слабый рост

$J_1(Cr-Cr)$ относительно бинарного сплава коррелирует с небольшим увеличением магнитного момента на атоме хрома вблизи атома кремния. Поэтому при увеличении концентрации хрома возникновение фрустрированных состояний в тройных сплавах тоже ведет к постепенной деградации магнитного момента на атомах хрома, но чуть более медленной, чем в бинарной системе.

Для анализа взаимосвязи магнитных взаимодействий и фазовой стабильности стоит отметить, что в работе [45], в которой обменные взаимодействия были рассмотрены как часть конфигурационного гамильтониана, было показано, что в Fe-Cr-сплавах магнитные взаимодействия $J_1(Fe-Fe)$ и $J_1(Cr-Cr)$ способствуют образованию твердого раствора, а $J_1(Fe-Fe)$ — кластеризации в этой системе. Кроме того, при малых концентрациях хрома обменные взаимодействия Fe-Fe и Cr-Cr в значительной степени компенсируют друг друга, а обменные взаимодействия Fe-Cr являются доминирующим вкладом в эффективные кластерные взаимодействия $V_1(X-Y)$, что определяет стабильность сплава, проявляющуюся в отрицательных значениях энтальпии смешения бинарных Fe-Cr-сплавов [45] (см. рис. 1). Увеличении концентрации хрома и потеря атомами хрома магнитных моментов приводит к уменьшению магнитных и химических взаимодействий между атомами Fe и Cr, при этом Fe-Fe-взаимодействие становится доминирующим, что приводит к дестабилизации сплава. Поскольку обменные взаимодействия при добавлении кремния меняются незначительно, можно сделать вывод, что на стабилизацию Fe-Cr-Si-сплавов (относительно Fe-Cr-сплавов) оказывают химические взаимодействия $V_1(Fe-Si)$ и $V_1(Cr-Si)$ в дополнение к магнитным взаимодействиям Fe-Cr, которые определяют стабильность разбавленных двойных Fe-Cr-сплавов.

Особенности электронной структуры изучаемых сплавов также имеют отношение к зависимости значений магнитного момента атомов хрома от окружения. И в бинарной Fe-Cr [7, 11] и в тройных Fe-Cr-Si системах (рис. 6) при низких концентрациях хрома на плотности электронных состояний (DOS) наблюдается разное заполнение d -зоны со спином вверх атомов железа и хрома. Железо имеет практически полностью заполненную зону со спином вверх, в то время как у хрома существуют частично незаполненные антисвязывающие состояния, что может являться причиной флуктуации магнитных моментов из-за эффекта локального атомного окружения [56]. При этом в зоне DOS со спином вниз энергия Ферми находится в псевдощели и для атома Fe, и для атома

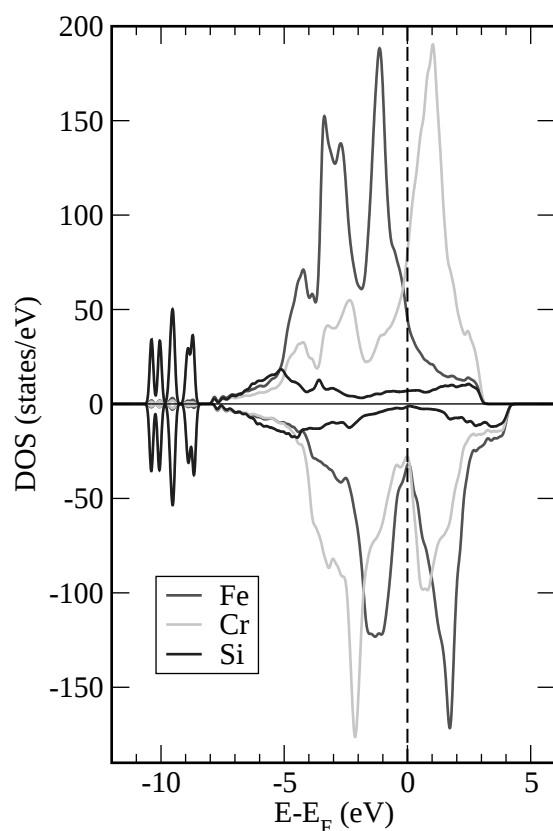


Рис. 6. (В цвете онлайн) Локальная плотность электронных состояний в ферромагнитном ОЦК-сплаве Fe-8.6Cr-4.7Si, полученная с помощью метода PAW-SQS

Cr. Как было отмечено выше, добавление кремния вызывает перенос заряда с атомов хрома и железа на атомы кремния. При легировании кремнием происходит перестройка обеих зон DOS, связанная с формированием $s-d$ (на участке от -11 до -9 эВ) и $p-d$ (от -7 до -4 эВ) гибридизации состояний Fe и Cr с состояниями Si (рис. 6). Также наблюдается отток электронов и уменьшение DOS в зоне со спином вверх (относительно общего вектора намагниченности), поскольку энергетически выгодно зафиксировать энергию Ферми в псевдощели. Это приводит к уменьшению магнитного момента на атомах железа рядом с кремнием и, наоборот, к увеличению магнитного момента на атомах хрома, расположенных в 1 КС атомов кремния.

3.2. Упругие свойства

Прочностные характеристики материала, а также его механические свойства связаны со значениями упругих констант, которые, в свою очередь,

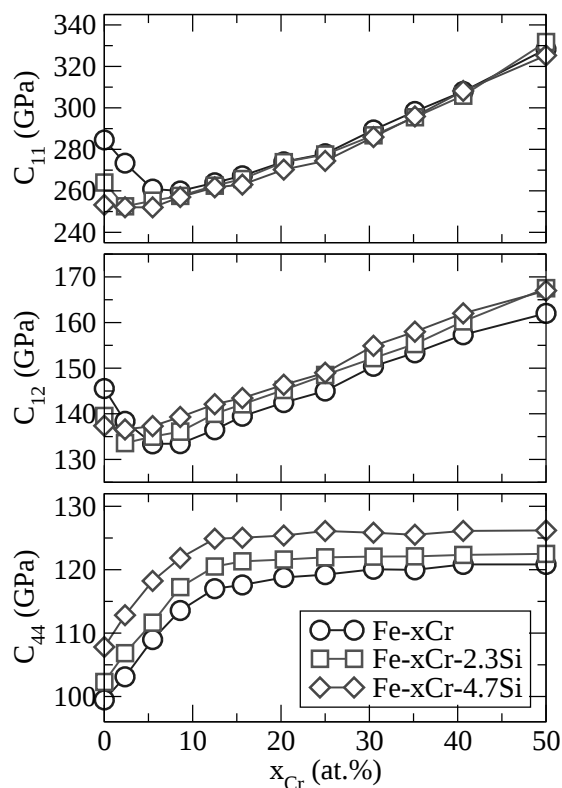


Рис. 7. (В цвете онлайн) Упругие константы C_{11} , C_{12} , C_{44} бинарных Fe-Cr и тройных Fe-Cr-Si сплавов, рассчитанные с помощью метода PAW-SQS

несут важную информацию о микроскопических межатомных взаимодействиях. На рис. 7 и 8 представлены упругие константы C_{ij} , поликристаллические модули, полученные методом Хилла, а также отношение модулей сдвига и объемного сжатия, G/B , для бинарных и тройных сплавов как функции концентрации хрома. Упругие свойства сплавов были исследованы с помощью метода PAW-SQS при расчетных равновесных параметрах решетки с оптимизированными положениями атомов и формы ячеек с соответствующим усреднением по осям [33] из-за понижения симметрии решетки при использовании SQS.

На рис. 7 видно, что упругие константы C_{11} и C_{12} для разбавленных бинарных и тройных сплавов имеют неглубокие минимумы около 5–7 ат.% Cr, а при $x_{Cr} > 10$ ат.% наблюдается увеличение этих констант. Для сплавов с Si глубина минимума уменьшается относительно значений для Fe-Cr-системы, при низких концентрациях хрома до 10 ат.% все значения C_{11} и C_{12} лежат немного ниже, чем зна-

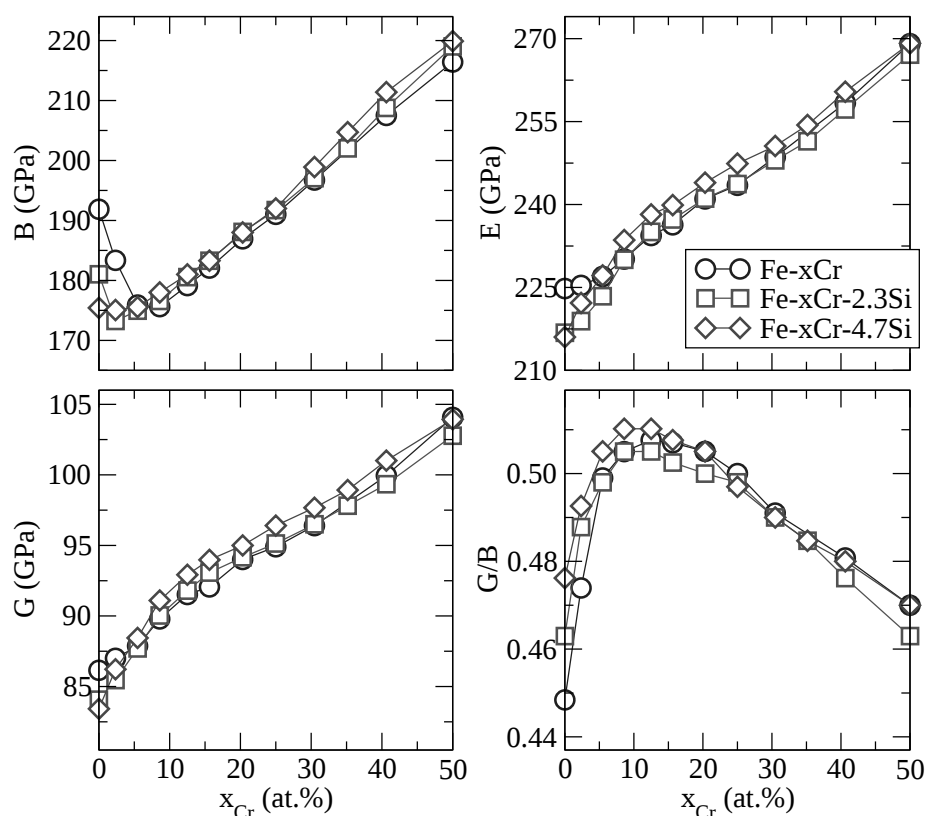


Рис. 8. (В цвете онлайн) Модуль объемного сжатия B , модуль Юнга E , модуль сдвига G и отношение G/B для бинарных Fe–Cr- и тройных Fe–Cr–Si-сплавов, рассчитанные с помощью метода PAW-SQS

чения для Fe–Cr-сплавов. При увеличении концентрации хрома константы растут, практически совпадают друг с другом; небольшое увеличение C_{12} для сплавов с Si наблюдается относительно Fe–Cr-сплавов. Константа C_{44} для всех сплавов увеличивается до 15 ат.% Cr, при $x_{Cr} > 15$ ат.% зависимости выходят на плато, при этом значения для сплавов с 2.3 ат.% Si лежат немного выше значений для двойных сплавов, самые высокие константы имеют сплавы Fe–xCr–4.7Si для всего исследуемого концентрационного интервала хрома.

Модули объемного сжатия в Fe–Cr-сплавах имеют немонотонную концентрационную зависимость с локальным минимумом при 10 ат.% Cr, что коррелирует с изменением параметров решетки. При добавлении Si немонотонность уменьшается, при этом при очень низких значениях x_{Cr} значения модуля объемного сжатия B ниже, чем в бинарном сплаве (несмотря на то что параметр решетки уменьшается с увеличением концентрации кремния), при увеличении концентрации хрома значения для сплавов Fe–Cr и Fe–Cr–Si практически совпадают. Зна-

чения модулей Юнга E и сдвига G в тройных сплавах очень близки к значениям в двойных сплавах с небольшим уменьшением в области разбавленных составов. Значения модулей показывают разумное согласие с экспериментальными результатами для Fe–Cr-сплавов, теоретические значения несколько выше из-за недооценки параметров решетки. При этом основные тенденции изменения свойств при увеличении концентрации хрома хорошо воспроизводятся: экспериментальный объемный модуль также имеет минимум, а $\Delta E/\Delta x_{Cr}$ и $\Delta G/\Delta x_{Cr}$ имеют положительные значения (см. работу [57] и таблицу). Стоит отметить, что все критерии стабильности кубических кристаллов, $C_{44} > 0$, $C_{11} - C_{12} > 0$, $C_{11} + 2C_{12} > 0$ [58], удовлетворяются и для бинарных, и для тройных сплавов.

Проанализируем изменение отношения G/B при легировании (рис. 8). В работе [59] показано, что отношение G/B можно использовать в качестве индикатора пластического ($G/B < 0.5$) или хрупкого поведения ($G/B > 0.5$), при этом чем выше значение G/B , тем более хрупким является материал. Из

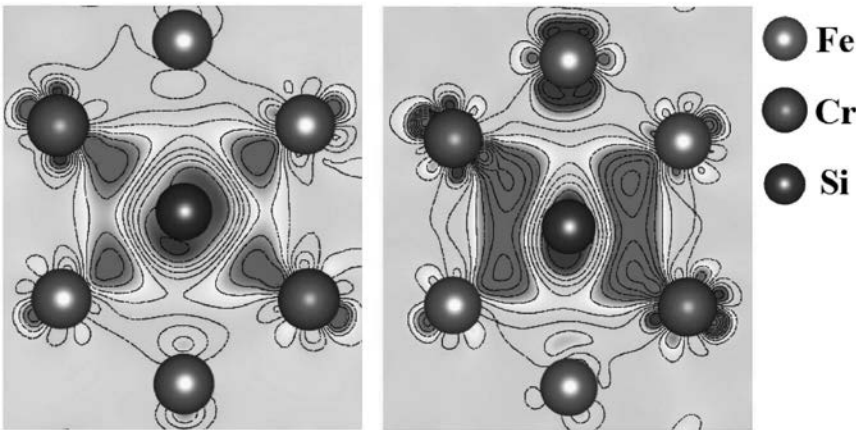


Рис. 9. (В цвете онлайн) Разностная зарядовая плотность сплавов Fe–5.4Cr–4.7Si и Fe–30.5Cr–4.7Si, рассчитанная с помощью метода PAW-SQS. Красным цветом обозначен избыток заряда, синим — недостаток

рис. 8 следует, что зависимости G/B от концентрации хрома всех сплавов имеют сильно нелинейный характер с ярко выраженным максимумом при концентрациях около 10 ат.%, т. е. при тех же концентрациях, где расположены максимуму кривых параметров решетки и магнитных моментов атомов железа. Резкий рост G/B при малых x_{Cr} свидетельствует о формировании направленных связей с высокой степенью ковалентности, что коррелирует с большими магнитными моментами на атомах Fe и Cr с локализованными валентными электронами. При увеличении x_{Cr} магнитные моменты на атомах хрома уменьшаются (см. рис. 4), что приводит к появлению делокализованных электронов, способных участвовать в атомной связи. Действительно, отношение G/B при $x_{Cr} > 10$ ат. % начинает резко уменьшаться, что свидетельствует об увеличении степени металличности связи, которая обеспечивает рост C_{ij} и модулей упругости.

При добавлении кремния зависимости C_{44} на рис. 7 идут в порядке, обратном расположению кривых параметров решетки (см. рис. 3), что и следовало ожидать. Однако объемный модуль B и константа C_{11} в Fe–Cr–Si-сплавах уменьшаются при малых x_{Cr} относительно значений в Fe–Cr-сплавах. При этом отношение G/B для тройных сплавов лежит выше, чем для бинарных. Это может свидетельствовать о дополнительной перестройке зарядовой плотности из-за присутствия кремния, которое приводит к ослаблению осевой атомной связи и усилению атомной связи, отвечающей за сдвиговые деформации.

Таблица 1. Экспериментальные значения параметров решетки a , модуля Юнга E , модуля сдвига G , модуля объемного сжатия B и отношения G/B для некоторых ОЦК-сплавов Fe–Cr и Fe–Cr–Si

Система, концентрации, ат.%	a , Å	E , ГПа	G , ГПа	B , ГПа	G/B
Fe–1.98Cr [50]	2.869				
Fe–3.35Cr [50]	2.870				
Fe–5.48Cr [50]	2.871				
Fe–1.65Cr [57]		209	80.9	167.8	0.48
Fe–5.56Cr [57]		211	82.4	161.4	0.51
Fe–10.7Cr [57]		215	84.5	157.1	0.51
Fe–14Cr–3Si [60]		178	68	157	
Fe–10Cr–5Si [61]	2.869				

Чтобы убедиться в этом, был проведен расчет разностной электронной плотности для тройных сплавов Fe–5.4Cr–4.7Si и Fe–30.5Cr–4.7Si как $\Delta\rho = \Delta\rho_{Fe-Cr-Si} - \Delta\rho_{Fe-Cr} - \Delta\rho_{Si}$ (рис. 9), что позволило выделить непосредственно влияние кремния. На рис. 9 хорошо видны области с избытком электронов, формирующиеся на линиях Si–Cr- и Si–Fe-связей, что согласуется с расчетом зарядов Бадера. Максимальная локализация избытка заряда обнаруживается в направлении ближайшего соседа, что свидетельствует об усилении сдвиговой компоненты атомной связи и подтверждается увеличением упругой константы C_{44} (см. рис. 7).

При увеличении концентрации хрома делокализация электронов существенно увеличивается (вследствие уменьшения магнитного момента на атомах хрома) и можно наблюдать формирование областей с избытком заряда не только между первыми Si–Fe- и Si–Cr-соседями, но также между вторыми Fe–Cr-соседями, что усиливает осевую компоненту связи и приводит к росту константы C_{11} и модулей B , E и G .

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе в рамках подхода *ab initio* с использованием методов PAW-SQS и EMTO-CRPA исследовано влияние легирования Si на термодинамическую стабильность, магнитные и упругие свойства ферромагнитных твердых растворов Fe–Cr в ОЦК-структуре. Продемонстрировано, что расчеты для Fe–Cr-сплавов воспроизводят область отрицательных значений энтальпии смещения ΔH и показывают минимум на кривой при низком содержании хрома, что отражает аномальную стабильность ферромагнитных разбавленных бинарных сплавов, обнаруженную в предыдущих исследованиях [3–7]. При добавлении 2.3 ат.% кремния наблюдается увеличение глубины минимума на кривой ΔH и увеличение области отрицательных значений энтальпии смещения по сравнению с бинарной системой. При увеличении концентрации кремния до 4.7 ат.% этот эффект усиливается. При этом в интервале концентраций хрома от 0 до примерно 20 ат.% для сплавов, содержащих 4.7 ат.% Si, все парные взаимодействия $V_1(X-Y)$ имеют положительные значения, что совместно с отрицательными значениями энтальпии смещения показывает наличие в системе тенденции к образованию твердого раствора. Анализируя тенденции зависимостей энтальпии смещения ΔH , парных потенциалов $V_1(X-Y)$, обменных взаимодействий $J_1(X-Y)$ в двойных и тройных сплавах, можно сделать вывод, что добавление Si к Fe–Cr-сплавам увеличивает растворимость Cr в ферромагнитном железе, за что ответственны химические взаимодействия Fe–Si и Cr–Si в дополнение к магнитным взаимодействиям Fe–Cr, которые определяют стабильность разбавленных бинарных сплавов.

В Fe–Cr–Si-системе при низких концентрациях хрома и кремния показано наличие слабого отталкивания атомов Si, расположенных в первой и второй координационных сферах друг друга.

Обнаружено, что в тройных сплавах при увеличении содержания хрома сохраняется тенденция

постепенного уменьшения магнитных моментов на атомах хрома, обусловленная магнитными фрустрациями. При этом значения магнитных моментов атомов железа рядом с кремнием уменьшаются, а атомов хрома — увеличиваются, что связано с электронной структурой ферромагнитных ОЦК-сплавов на основе системы Fe–Cr.

Показано, что упругие константы C_{11} , C_{12} и модули объемного сжатия B для разбавленных бинарных Fe–Cr и тройных Fe–Cr–Si сплавов имеют неглубокие минимумы при $x_{Cr} = 5-7$ ат.%, а при $x_{Cr} > 10$ ат.% наблюдается увеличение этих констант. На всем рассмотренном интервале концентраций значения C_{11} , C_{12} , модуля объемного сжатия B , модуля Юнга E и модуля сдвига G для тройных сплавов очень близки к соответствующим значениям для бинарных сплавов. Константы C_{44} для всех сплавов при росте концентраций увеличиваются примерно до 15 ат.% Cr, при $x_{Cr} > 15$ ат.% зависимости демонстрируют слабый рост, при этом значения C_{44} для тройных сплавов выше, чем для бинарных.

Анализ параметров пластического поведения G/B и карт разностной зарядовой плотности позволили установить взаимосвязь между упругими и магнитными свойствами сплавов и перераспределением электронной плотности при легировании. Показано, что при увеличении концентрации хрома в тройных сплавах наблюдается изменение соотношения компонент атомной связи с уменьшением доли ковалентности и увеличением степени металличности из-за делокализации электронов.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-12-00193).

ЛИТЕРАТУРА

1. A. A. F. Tavassoli, J. Nucl. Mater. **258–263**, 85 (1998).
2. K. L. Murty and I. Charit, J. Nucl. Mater. **383**, 189 (2008).
3. P. Olsson, I. A. Abrikosov, L. Vitos, and J. Wallenius, J. Nucl. Mater. **321**, 84 (2003).
4. P. Olsson, I. A. Abrikosov, and J. Wallenius, Phys. Rev. B **73**, 104416 (2006).
5. T. P. C. Klaver, R. Drautz, and M. W. Finnis, Phys. Rev. B **74**, 094435 (2006).

6. M. Yu. Lavrentiev, R. Drautz, D. Nguyen-Manh, T. P. C. Klaver, and S. L. Dudarev, *Phys. Rev. B* **75**, 014208 (2007).
7. P. A. Korzhavyi, A. V. Ruban, J. Odqvist, J.-O. Nilsson, and B. Johansson, *Phys. Rev. B* **79**, 054202 (2009).
8. J. S. Wróbel, M. R. Zemła, D. Nguyen-Manh, P. Olsson, L. Messina, C. Domain, T. Wejrzanowski, and S. L. Dudarev, *Comput. Mater. Sci.* **194**, 110435 (2021).
9. P. Olsson, C. Domain, and J. Wallenius, *Phys. Rev. B* **75**, 014110 (2007).
10. L. Messina, T. Schuler, M. Nastar, M.-C. Marinica, and P. Olsson, *Acta Mater.* **191**, 166 (2020).
11. A. V. Ponomareva, A. V. Ruban, B. O. Mukhamedov, and I. A. Abrikosov, *Acta Mater.* **150**, 117 (2018).
12. I. K. Razumov and Yu. N. Gornostyrev, *Phys. Met. Metallogr.* **122**, 1031 (2021).
13. X. Li, X. Li, S. Schönecker, R. Li, J. Zhao, and L. Vitos, *Mater. Des.* **146**, 260 (2018).
14. H. Zhang, M. P. J. Punkkinen, B. Johansson, S. Hertzman, and L. Vitos, *Phys. Rev. B* **81**, 184105 (2010).
15. J. Xu, J. Zhao, P. Korzhavyi, and B. Johansson, *Comput. Mater. Sci.* **84**, 301 (2014).
16. V. I. Razumovskiy, A. V. Ruban, and P. A. Korzhavyi, *Phys. Rev. B* **84**, 024106 (2011).
17. J. S. Wróbel, D. Nguyen-Manh, M. Yu. Lavrentiev, M. Muzyk, and S. L. Dudarev, *Phys. Rev. B* **91**, 024108 (2015).
18. A. V. Ponomareva, M. P. Belov, E. A. Smirnova, K. V. Karavaev, K. Sidnov, B. O. Mukhamedov, and I. A. Abrikosov, *Phys. Rev. Mater.* **4**, 094406 (2020).
19. W. Li, C. Xu, K. Chen, L. Liu, H. Yang, Q. Cheng, and M. Zeng, *Coatings* **12**, 1588 (2022).
20. R. Idczak, R. Konieczny, T. Pikula, and Z. Surowiec, *Corrosion* **75**, 680 (2019).
21. A. M. Huntz, V. Bague, G. Beauplé, C. Haut, C. Sévérac, P. Lecour, X. Longaygue, and F. Ropital, *Appl. Surf. Sci.* **207**, 255 (2003).
22. S. Paul, M. Muralles, D. Schwen, M. Short, and K. Momeni, *J. Phys. Chem. C* **125**, 22863 (2021).
23. G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
24. P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
25. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993).
26. G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
27. G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996).
28. L. Vitos, *Computational Quantum Mechanics for Materials Engineers*, Springer-Verlag, London (2007).
29. L. Vitos, I. A. Abrikosov, and B. Johansson, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 156401 (2001).
30. A. Zunger, S.-H. Wei, L. G. Ferreira, and J. E. Bernard, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 353 (1990).
31. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
32. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
33. J. von Pezold, A. Dick, M. Friák, and J. Neugebauer, *Phys. Rev. B* **81**, 094203 (2010).
34. R. Hill, *Proc. Phys. Soc. A* **65**, 349 (1952).
35. J. Kollar, L. Vitos, and H. L. Skriver, *Electronic Structure and Physical Properties of Solids*, Springer, Berlin, Heidelberg (2000).
36. A. V. Ruban and H. L. Skriver, *Phys. Rev. B* **66**, 024201 (2002).
37. A. V. Ruban, S. Shallcross, S. I. Simak, and H. L. Skriver, *Phys. Rev. B* **70**, 125115 (2004).
38. O. E. Peil, A. V. Ruban, and B. Johansson, *Phys. Rev. B* **85**, 165140 (2012).
39. R. F. W. Bader, *Acc. Chem. Res.* **18**, 9 (1985).
40. E. Sanville, S. D. Kenny, R. Smith, and G. Henkelman, *J. Comput. Chem.* **28**, 899 (2007).
41. A. V. Ruban and M. Dehghani, *Phys. Rev. B* **94**, 104111 (2016).
42. C. Wolverton and D. de Fontaine, *Phys. Rev. B* **49**, 8627 (1994).
43. R. Idczak, R. Konieczny, and J. Chojcan, *Acta Phys. Pol. A* **129**, 367 (2016).
44. J. M. Cowley, *J. Appl. Phys.* **21**, 24 (1950).
45. A. V. Ponomareva, A. V. Ruban, O. Yu. Vekilova, S. I. Simak, and I. A. Abrikosov, *Phys. Rev. B* **84**, 094422 (2011).
46. F. Ducastelle and F. Gautier, *J. Phys. F* **6**, 2039 (1976).

47. I. Mirebeau, M. Hennion, and G. Parette, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 687 (1984).
48. R. Idczak, R. Konieczny, and J. Chojcan, *Sol. St. Commun.* **159**, 22 (2013).
49. O. I. Gorbatov, Y. N. Gornostyrev, A. R. Kuznetsov, and A. V. Ruban, *Sol. St. Phenom.* **172–174**, 618 (2011).
50. A. L. Sutton and W. Hume-Rothery, *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **46**, 1295 (1955).
51. G. D. Preston, *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **13**, 419 (1932).
52. M. Ropo, K. Kokko, and L. Vitos, *Phys. Rev. B* **77**, 195445 (2008).
53. E. P. Elsukov, G. N. Konygin, V. A. Barinov, and E. V. Voronina, *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 7597 (1992).
54. V. Niculescu, T. Litrenta, K. Raj, T. J. Burch, and J. I. Budnick, *J. Phys. Soc. Jpn* **42**, 1538 (1977).
55. A. I. Liechtenstein, M. I. Katsnelson, V. P. Antropov, and V. A. Gubanov, *J. Magn. Magn. Mater.* **67**, 65 (1987).
56. M. Rahaman, B. Johansson, and A. V. Ruban, *Phys. Rev. B* **89**, 064103 (2014).
57. G. R. Speich, A. J. Schwoeble, and W. C. Leslie, *Metallurg. Trans.* **3**, 2031 (1972).
58. F. Mouhat and F.-X. Coudert, *Phys. Rev. B* **90**, 224104 (2014).
59. S. F. Pugh, *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **45**, 823 (1954).
60. J. Lee, T. Kim, I. S. Hwang, R. G. Ballinger, and J.H. Kim, in *Proc. Int. Atomic Energy Agency, Division of Nuclear Power, Nuclear Power Technology Section*, Vienna, Austria, (2017), p.1.
61. R. Idczak, R. Konieczny, T. Pikula, and Z. Surowiec, *Corrosion* **75**, 680 (2019).

РАЗЛИЧНЫЕ РЕЖИМЫ ЭЛЕКТРОННОГО ТРАНСПОРТА В ДОПИРОВАННЫХ НАНОПРОВОЛОКАХ InAs

А. А. Жуков^{a,*}, И. Е. Батов^{a,b}

^a Институт физики твердого тела им. Ю. А. Осипьяна
Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия

^b Физический факультет, Национальный исследовательский университет
«Высшая школа экономики»
101000, Москва, Россия

Поступила в редакцию 28 августа 2023 г.,
после переработки 29 октября 2023 г.
Принята к публикации 30 октября 2023 г.

Представлены результаты измерения магнитотранспорта в допированных кремнием нанопроволоках InAs в присутствии проводящего острия атомно-силового микроскопа, так называемая техника scanning gate microscopy (SGM). Увеличивая концентрацию носителей в нанопроволоке путем прикладывания положительного напряжения на нижний затвор, удалось последовательно провести транспорт в нанопроволоке через четыре различных режима, а именно, остаточный режим кулоновской блокады, резонансный нелинейный и линейный режимы и, наконец, режим практически однородного диффузного транспорта. Продемонстрирована связь между особенностями результатов сканирования техникой SGM и спектром универсальных флуктуаций проводимости ($R^{-1}B$). Кроме того, показано фрактальное поведение кривой $R^{-1}(B)$ в нелинейном и линейном режимах резонансного транспорта.

DOI: 10.31857/S004445102403012X

1. ВВЕДЕНИЕ

Одной из особенностей одномерного или квазиодномерного диффузного транспорта является присутствие в таких системах так называемых резонансных рассеивателей. Данные рассеиватели, такие как слабые связи или иные потенциальные барьеры, влияют на все транспортные каналы, присутствующие в системе, одновременно. Если потенциальные барьеры достаточно высоки, а температура T низка, в электронном транспорте может проявляться эффект кулоновской блокады [1] ($h/\tau, k_B T < e^2/c$) или аномалия в зависимости проводимости при нулевом тянущем напряжении [2], h — постоянная Планка, k_B — постоянная Больцмана, τ — время тунелирования через барьер, e — заряд электрона и c — емкость участка образца, расположенного между двумя ближайшими потенциальными барьерами. Если прозрачность барьеров достаточно высокая, то транспорт линеен, од-

нако при этом могут наблюдаться явно выраженные особенности резонансного надбарьерного отражения [3]. Если влияние резонансных рассеивателей или барьеров незначительно, то устанавливается режим практически однородного диффузного транспорта [4].

В случае если длина сбая фазы электрона (l_ϕ) сравнима с размером образца (l_{wire}), в электронном транспорте будут наблюдаться универсальные флуктуации проводимости (УФП) [5]. Используя коррелятор

$$F(\Delta B) = \langle \delta R^{-1}(B) \delta R^{-1}(B + \Delta B) \rangle, \\ \delta R^{-1}(B) = \langle R^{-1} \rangle - R^{-1}(B),$$

можно определить длину сбая фазы электрона,

$$l_\phi = \Phi_0/dB_c.$$

Величина характерного поля сбая корреляций B_c определяется условием $F(B_c) = 0.5F(0)$ [6, 7], $\Phi_0 = e/h$ — квант магнитного потока, d — константа порядка единицы [7]. Согласно работе [8], отклонение коррелятора оказывается пропорционально изменению напряженности магнитного поля в степени γ ,

* E-mail: azhukov@issp.ac.ru

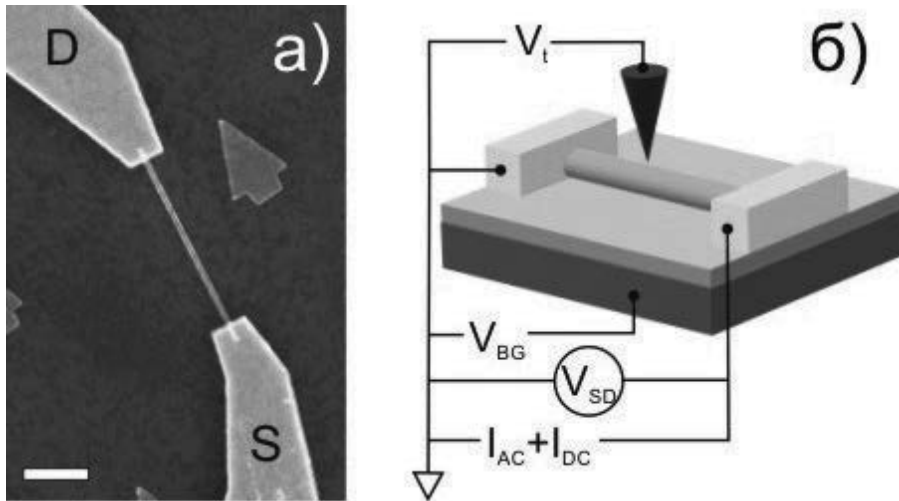


Рис. 1. (В цвете онлайн) *а*) Искусственно расцветненное изображение образца, полученное в сканирующем электронном микроскопе. Длина прямоугольника соответствует 1 мкм. *б*) Схема эксперимента. На рисунках нанопроволока синего цвета, два металлических контакта — желтые, контакты исток и сток отмечены на рисунке буквами S и D

$$\Delta F(\Delta B) = F(0) - F(\Delta B) \propto \Delta B^\gamma.$$

При этом величина данной степени определяет фрактальную размерность броуновского движения $D = 2 - \gamma/2$ зависимости проводимости от магнитного поля $R^{-1}(B)$ [9–11]. Фрактальное броуновское движение такого рода было обнаружено ранее в квазибаллистических золотых нанопроводах [12], в различных видах полупроводниковых нанопроводов [13], а также в полосках графена [14].

В данной работе представлены подробные исследования магнитотранспорта в допированной кремнии нанопроволоке InAs с применением техники SGM (scanning gate microscopy), а также стандартные измерения магнитотранспорта в широкой области концентрации носителей. По мере увеличения концентрации носителей исследуемый образец был последовательно проведен через четыре режима транспорта: остаточная кулоновская блокада, неоднородный и однородный резонансные режимы и квазиоднородный диффузный режим. В работе также обсуждается влияние резонансных рассеивателей на фрактальность броуновского движения в зависимости $R^{-1}(B)$.

2. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Нанопроволоки были выращены на подложке GaAs (111) при помощи методики осаждения металлоорганических соединений из газообразной фазы. Для транспорта триметилиндия ($\text{In}(\text{CH}_3)_3$) и арсин (AsH_3) был использован газообразный азот (N_2) при давлении 20 мбар и потоке газа 3100 мл/мин.

Во время роста нанопроволок температура поддерживалась равной 650 °C. Для допирования кремнием во время роста добавлялся дисилан (Si_2H_6), изменение его концентрации позволяло выращивать нанопроволоки с различным уровнем допирования *n*-типа. Для количественной характеристики уровня допирования в процессе роста контролировалось относительное давление дисилана и триметилиндия $p(\text{Si}_2\text{H}_6)/p(\text{In}(\text{CH}_3)_3)$. При выращивании нанопроволоки, которая исследовалась в данной работе, величина относительного давления равнялась $7.5 \cdot 10^{-4}$. Дополнительная информация о росте и характеристике InAs-нанопроволок, допированных кремнием, содержится в работах [15, 16].

Диаметр исследуемой проволоки составлял $d_{\text{wire}} = 100$ нм. Проволока была помещена на подложку допированного Si(100) с проводимостью *n*-типа, покрытого слоем оксида SiO_2 толщиной 100 нм. Кремниевая подложка использовалась в качестве нижнего затвора. Термически напыленные Ti/Au-контакты, а также маркеры были изготовлены при помощи электронной литографии. Расстояние между контактами составляет $l_{\text{wire}} = 2.9$ мкм. Изображение образца, см. рис. 1а, было получено в растровом электронном микроскопе, металлические контакты стока и истока обозначены на рисунке буквами D и S.

Все измерения были проведены при температуре $T = 4.2$ К. Проводящий вольфрамовый зонд атомно-силового микроскопа [17] использовался в качестве подвижного затвора во время экспериментов по сканированию (SGM), см. рис. 1б. При всех измерениях

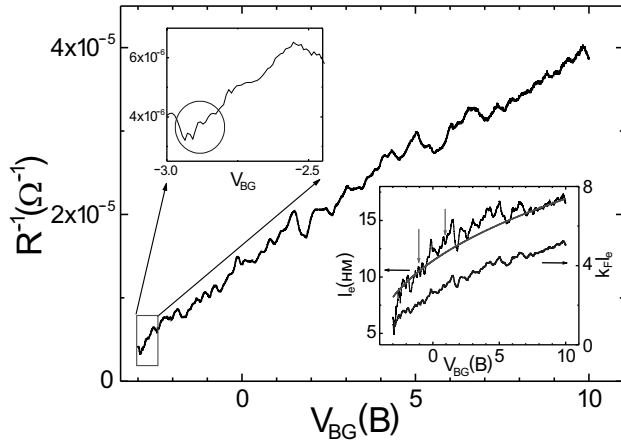


Рис. 2. (В цвете онлайн) Зависимости проводимости нанопроволоки R^{-1} от затворного напряжения V_{BG} . Нерегулярные осцилляции — универсальные флуктуации проводимости. Верхняя левая вставка — зависимость проводимости от затворного напряжения в увеличенном масштабе области, отмеченной красным прямоугольником. Регулярные осцилляции, отмеченные синей окружностью — проявление остаточной кулоновской блокады в квантовой точке, расположенной в центральной части нанопроволоки. На нижней правой вставке показаны зависимости l_e и $k_F l_e$ от затворного напряжения. Две зеленые стрелки отмечают $V_{BG} = -1$ В и $V_{BG} = 1$ В

ях техникой SGM напряжение на острие ($V_t = 0$ В) и на нижнем затворе (V_{BG}) поддерживалось постоянным. Проводимость образца измерялась по двухточечной схеме при помощи синхронного детектора. Расстояние от кончика острия атомно-силового микроскопа до поверхности SiO_2 поддерживалось равным $h_{tip} = 250$ нм. Во время экспериментов по сканированию (SGM), а также при измерении магнитотранспорта величина проходящего через образец тока равнялась $I_{AC} = 0.8$ нА, измерения проходили на частоте 231 Гц, металлический контакт стока был заземлен. Измерения падения напряжения на образце проводились при помощи дифференциального усилителя напряжения. Внешнее магнитное поле прикладывалось перпендикулярно кремниевой подложке и, следовательно, оси исследуемой нанопроволоки.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 2 представлена зависимость проводимости (R^{-1}) нанопроволоки от напряжения, поданного на нижний затвор, V_{BG} .

Общая линейная зависимость проводимости от V_{BG} , а следовательно, и от концентрации носителей тока была обнаружена ранее в работе [15] и является обычной для нанопроволок InAs, допиро-

ванных кремнием. Нерегулярные отклонения от линейной зависимости — это универсальные флуктуации проводимости, которые возникают, как было отмечено ранее, из-за того, что длина сбая фазы носителей тока сравнима с длиной нанопроволоки. Дополнительно, на вставке в верхнем левом углу рис. 2, изображена зависимость $R^{-1}(V_{BG})$ в увеличенном масштабе. Дополнительно к УФП на данной зависимости присутствуют осцилляции с периодом $\Delta V_{BG} = 36$ мВ, на вставке они отмечены синим овалом. Данные осцилляции являются проявлением эффекта остаточной кулоновской блокады в квантовой точке, расположенной около центра нанопроволоки [18].

Согласно работе [19], в которой было выполнено численное моделирование электростатической задачи по вычислению удельной емкости между нанопроволокой, лежащей на кремниевой подложке, и нижним затвором, данная величина составляет $c_s \simeq 80$ пФ/м. Это позволяет вычислить зависимость концентрации носителей в нанопроволоке от напряжения на нижнем затворе в рамках простой модели емкости:

$$n_e = \frac{c_s(V_{BG} - V_{Th})}{\pi e(d_{wire}/2)^2},$$

где $V_{Th} = -5.2$ В — напряжение, при котором изготовленный из нанопроволоки полевой транзистор открывается, а также длину свободного пробега, используя формулу Друде [20]:

$$l_e = \frac{hl_{wire}}{2\pi^2 e^2 R(d_{wire}/2)^2} \left(\frac{3\pi^2}{n_e} \right)^{1/3}.$$

На нижней правой вставке на рис. 2 показаны зависимости l_e (черная кривая) и $l_e k_F$ (синяя кривая) от напряжения на нижнем затворе, $k_F = (3\pi^2 n_e)^{1/3}$ — фермиевский волновой вектор. Две зеленые стрелки на вставке при напряжениях $V_{BG} = -1$ В и 1 В показывают, что общее изменение как величины l_e , так и $l_e k_F$ при увеличении V_{BG} от -1 В до 1 В составляет всего 25–30%.

Результаты проведения сканирования техникой SGM представлены на рис. 3–8. Каждый рисунок показывает эволюцию результата сканирования при изменении затворного напряжения с шагом 10 мВ (рис. а–е), а также при прикладывании внешнего магнитного поля ($B = 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1$ и 2 Тл, рис. жс–м) для шести напряжений на нижнем затворе $V_{BG} = -3, -2.1, -1, 1, 4$ и 10 В. Шаг изменения напряжения на нижнем затворе был выбран так, чтобы он превышал характерное корреляционное напряжение $V_{cBG} = hD/el_\phi^2 < 5$ мВ для всех

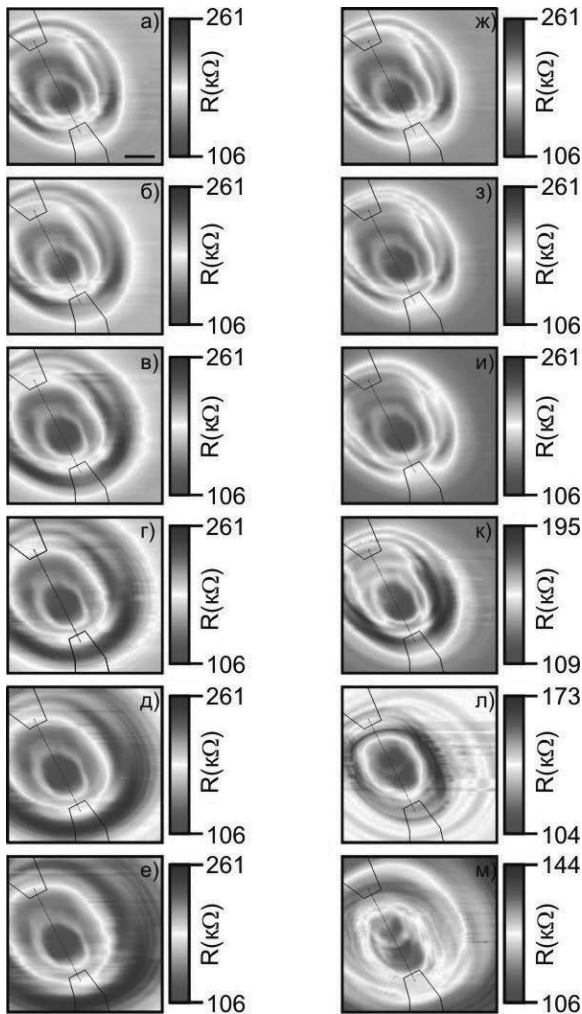


Рис. 3. (В цвете онлайн) а–е) Результаты сканирования с использованием техники SGM в нулевом внешнем магнитном поле при напряжениях на нижнем затворе от $V_{BG} = -3.00$ до -2.95 В, изменявшихся с шагом 10 мВ. ж–м) Результаты сканирования, выполненные при $V_{BG} = -3.0$ В в магнитном поле, равном $B = 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0$ и 2.0 Тл соответственно. Концентрические овалы на результатах сканирования — проявление кулоновской блокады в квантовой точке, сформированной в центральной части нанопроволоки. Черный отрезок на рис. а соответствует 1 мкм. Масштабы всех рисунков, а также области сканирования совпадают. Черные линии обозначают контуры металлических контактов, пунктирная линия — ось нанопроволоки

используемых затворных напряжений, D — коэффициент диффузии.

Результат сканирования с использованием техники SGM при $V_{BG} = -3$ В, представленный на рис. 3, демонстрирует достаточно сложную структуру, характерную для одномерных и квазиодномерных систем, в которых присутствуют туннельные барьеры с различной прозрачностью [21]. Главной

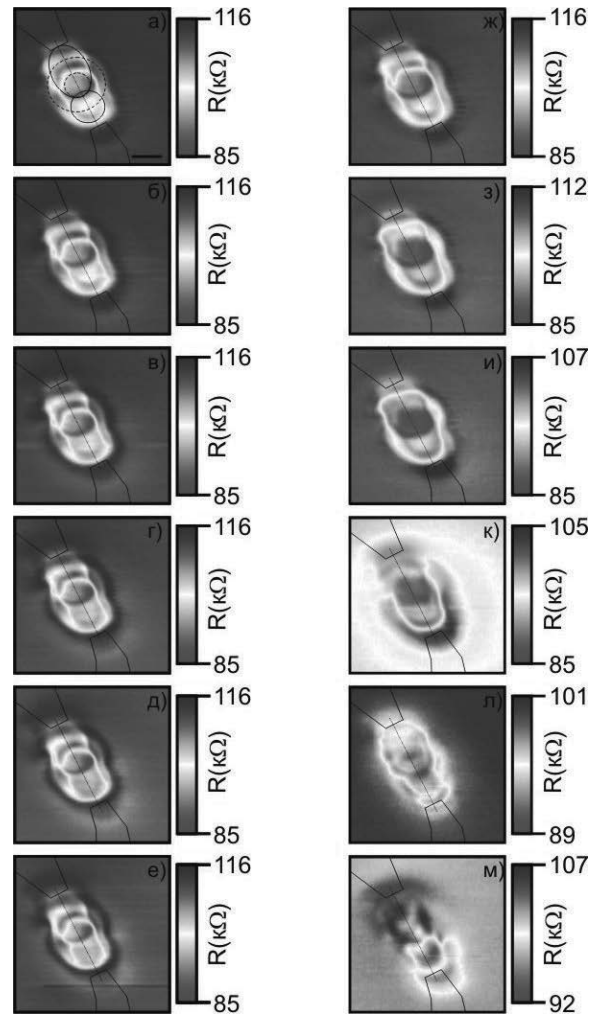


Рис. 4. (В цвете онлайн) а–е) Результаты сканирования с использованием техники SGM в нулевом внешнем магнитном поле при напряжениях на нижнем затворе от $V_{BG} = -2.10$ до -2.15 В, изменявшихся с шагом 10 мВ. ж–м) Результаты сканирования, выполненные при $V_{BG} = -2.1$ В в магнитном поле, равном $B = 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0$ и 2.0 Тл соответственно. Черный отрезок на рис. а соответствует 1 мкм. Масштабы всех рисунков, а также области сканирования совпадают. Черные линии обозначают контуры металлических контактов, пунктирная линия — ось нанопроволоки. Овалы и окружности, которые отмечают геометрическое место точек равной емкости для всех секций нанопроволоки, показаны на рис. а. Два овала, нарисованные непрерывной кривой, соответствуют сегментам I и III, два овала, изображенные пунктирной кривой, отвечают положению центральной квантовой точки (сегменту II)

особенностью экспериментальных данных на рис. 3 является наличие концентрических овалов, особенно хорошо заметных, например, на рис. 3е, м. Наличие таких овалов и их расположение свидетельствует о формировании квантовой точки в районе

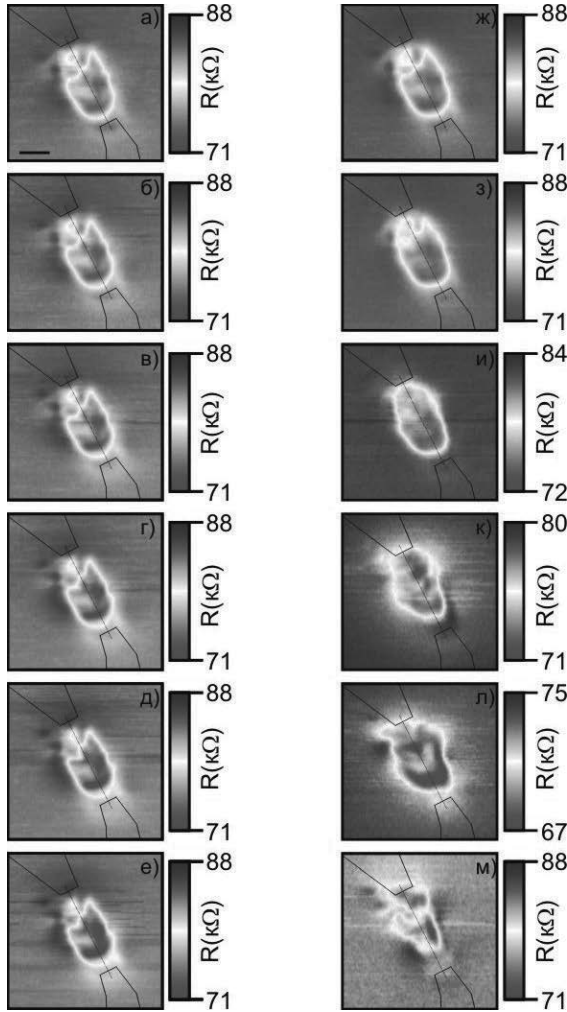


Рис. 5. (В цвете онлайн) а–е) Результаты сканирования с использованием техники SGM в нулевом внешнем магнитном поле при напряжениях на нижнем затворе от $V_{BG} = -1.00$ до -1.05 В, изменявшихся с шагом 10 мВ. жс–м) Результаты сканирования, выполненные при $V_{BG} = -1.00$ В в магнитном поле, равном $B = 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0$ и 2.0 Тл соответственно. Черный отрезок на рис. а соответствует 1 мкм. Масштабы всех рисунков, а также области сканирования совпадают. Черные линии обозначают контуры металлических контактов, пунктирная линия — ось нанопроволоки

центра нанопроволоки и, кроме того, о наличии кулоновской блокады в этой точке [21]. Период осцилляций проводимости, вызванных кулоновской блокадой, $\Delta V_{BG} = 36$ мВ (см. верхнюю левую вставку на рис. 2), позволяет определить характерный размер электронной системы данной квантовой точки $l_{dot} \simeq e/c_s \Delta V_{BG} \simeq 60$ нм. Если учесть величину возможных зон обеднения ≈ 100 нм (размер данных зон сравним с толщиной оксида кремния в образце), расстояние между блокирующими барьерами, формирующими данную квантовую точку, оказывается

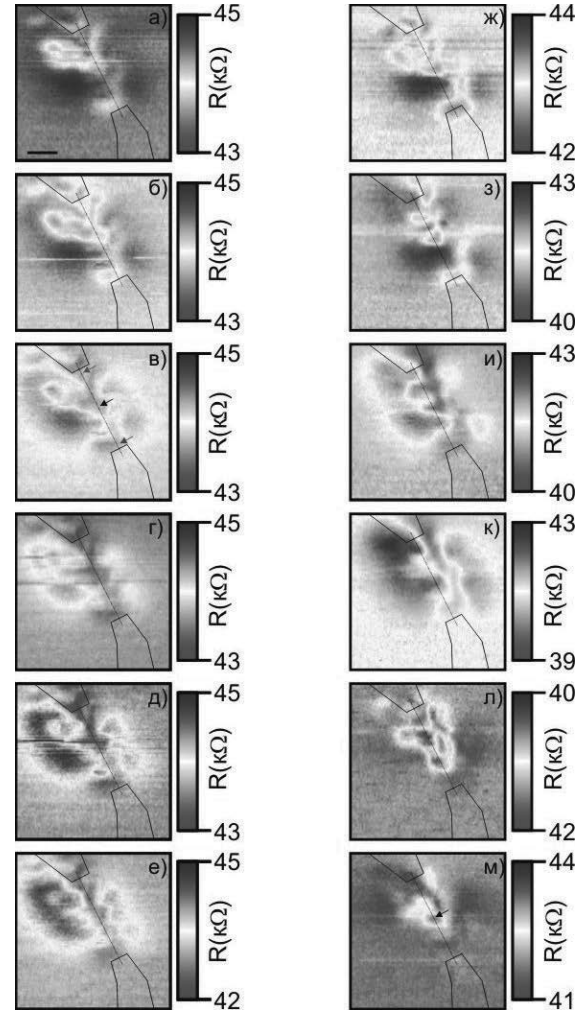


Рис. 6. (В цвете онлайн) а–е) Результаты сканирования с использованием техники SGM в нулевом внешнем магнитном поле при напряжениях на нижнем затворе от $V_{BG} = 1.00$ до 1.05 В, изменявшихся с шагом 10 мВ. жс–м) Результаты сканирования, выполненные при $V_{BG} = 1.00$ В в магнитном поле, равном $B = 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0$ и 2.0 Тл соответственно. Черный отрезок на рис. а соответствует 1 мкм. Масштабы всех рисунков, а также области сканирования совпадают. Черные линии обозначают контуры металлических контактов, пунктирная линия — ось нанопроволоки. Стрелки на рис. в показывают местоположение всех трех основных потенциальных барьеров. Стрелка на рис. м отмечает положение центрального двойного барьера

равным $l_{BB} \simeq 250$ нм. Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных мы можем заключить, что в центре нанопроволоки сформирована по крайней мере одна квантовая точка с характерным размером $l_{BB} \ll l_{wire}$. Это означает, что вся нанопроволока разбита на три сегмента. Сегмент I — отрезок нанопроволоки от металлического контакта «исток» до первого блокирующего барьера, сегмент

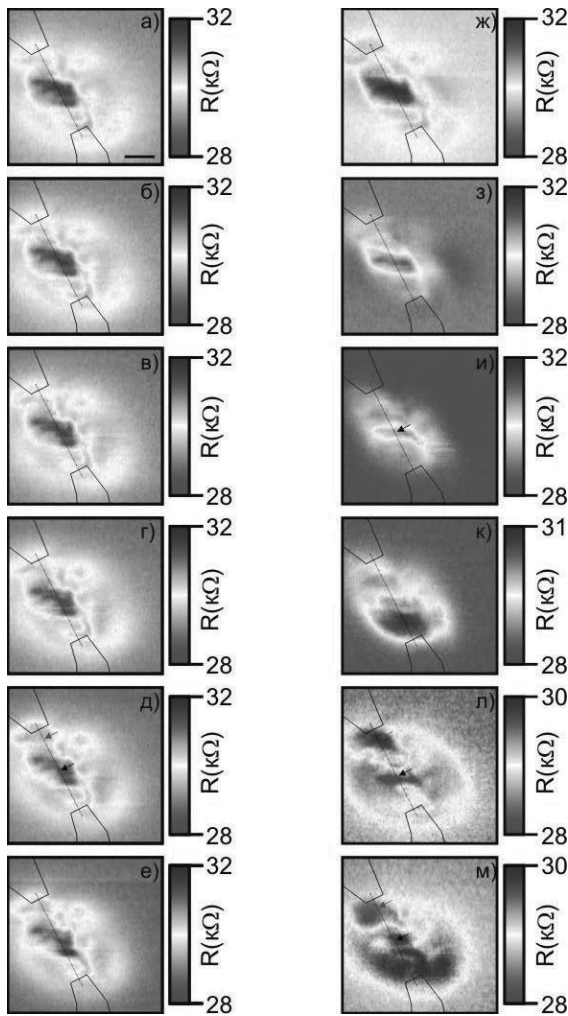


Рис. 7. (В цвете онлайн) а–е) Результаты сканирования с использованием техники SGM в нулевом внешнем магнитном поле при напряжениях на нижнем затворе от $V_{BG} = 4.00$ до 4.05 В, изменявшихся с шагом 10 мВ. ж–м) Результаты сканирования, выполненные при $V_{BG} = 4.00$ В в магнитном поле, равном $B = 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0$ и 2.0 Тл соответственно. Черный отрезок на рис. а соответствует 1 мкм. Масштабы всех рисунков, а также области сканирования совпадают. Черные линии обозначают контуры металлических контактов, пунктирная линия — ось нанопроволоки. Черные стрелки отмечают положение центрального двойного барьера, зеленые — положение барьера вблизи контакта сток

II — квантовая точка, сегмент III расположен от второго блокирующего барьера до контакта «сток».

Результаты сканирования с применением техники SGM при напряжении на нижнем затворе вблизи $V_{BG} = -2.1$ В показаны на рис. 4. При данном напряжении на нижнем затворе результат сканирования все еще выглядит достаточно сложно (рис. 4а), однако он демонстрирует отклик от всех трех сегментов нанопроволоки. Следует отметить, что кру-

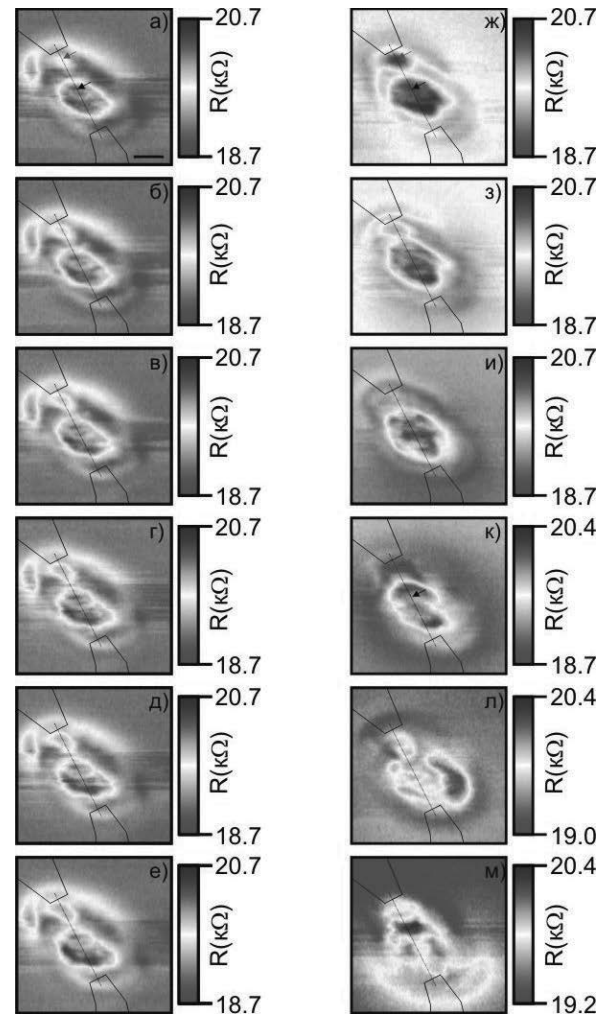


Рис. 8. (В цвете онлайн) а–е) Результаты сканирования с использованием техники SGM в нулевом внешнем магнитном поле при напряжениях на нижнем затворе от $V_{BG} = 10.00$ до 9.95 В, изменявшихся с шагом 10 мВ. ж–м) Результаты сканирования, выполненные при $V_{BG} = 10.00$ В в магнитном поле, равном $B = 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0$ и 2.0 Тл соответственно. Черный отрезок на рис. а соответствует 1 мкм. Масштабы всех рисунков, а также области сканирования совпадают. Черные линии обозначают контуры металлических контактов, пунктирная линия — ось нанопроволоки. Черные стрелки отмечают положение центрального двойного барьера, зеленые — положение барьера вблизи контакта сток

ги и овалы, представленные на результатах сканирования, хотя и являются геометрическим местом точек, на котором сохраняется величина емкости между зондом и сегментом нанопроволоки, но не являются результатом наличия кулоновской блокады в сегментах, поскольку их форма существенным образом зависит от величины приложенного магнитного поля, см. рис. 4ж–м. Данные круги и овалы являются результатом изменения прозрачности барьеров

или, возможно, изменения плотности состояний на уровне Ферми [2].

Результаты сканирования с применением техники SGM при напряжении на нижнем затворе вблизи $V_{BG} = -1.0$ В показаны на рис. 5. Какой-либо явно выделенный отклик от каждого из сегментов нанопроволоки отсутствует. Следует особенно отметить, что результаты сканирования практически не меняются при слабом изменении как затворного напряжения, так и магнитного поля, см. рис. 5а–з. Увеличение приложенного магнитного поля от $B = 0.5$ до 2 Тл приводит к существенному изменению результатов сканирования (рис. 5и–м) аналогично экспериментальным данным, показанным на рис. 4.

Результаты сканирования с применением техники SGM при напряжении на нижнем затворе вблизи $V_{BG} = 1.0$ В показаны на рис. 6. Как слабое увеличение напряжения на нижнем затворе, так и прикладывание магнитного поля порядка 0.1 Тл приводят к изменению результатов сканирования. Наименьший пространственный размер особенностей на результатах сканирования составляет 250–300 нм. Данный масштаб сравним с расстоянием между острием атомного-силового микроскопа и поверхностью SiO_2 , что в свою очередь является пространственным разрешением методики в данном эксперименте [22]. Три хорошо заметных минимума в сопротивлении отмечены стрелками на рис. 6в. Как было отмечено ранее, характерное расстояние между потенциальными барьерами, которые формируют квантовую точку при $V_{BG} = -3$ В, составляет примерно 250 нм, т.е. данные барьеры не могут быть разрешены отдельно в результате сканирования. Таким образом, обнаруженные минимумы в сопротивлении соответствуют потенциальному барьеру вблизи контакта «исток», двойному потенциальному барьеру, формирующему квантовую точку, и потенциальному барьеру вблизи контакта «сток». Местоположение всех минимумов оказывается постоянным при изменении напряжения на нижнем затворе (рис. 6а–е). Двойной барьер в центре нанопроволоки прекрасно виден на результатах сканирования при $B = 2$ Тл, см. рис. 6м. Таким образом, результаты сканирования техникой SGM, показанные на рис. 6, дополнительно подтверждают местоположение квантовой точки, определенное ранее из экспериментальных данных, показанных на рис. 4.

Результаты сканирования с применением техники SGM при напряжениях на нижнем затворе вблизи $V_{BG} = 4.0$ и 10 В показаны на рис. 7 и 8. Данные экспериментальные результаты демонстрируют как особенности, связанные с универсальными флукту-

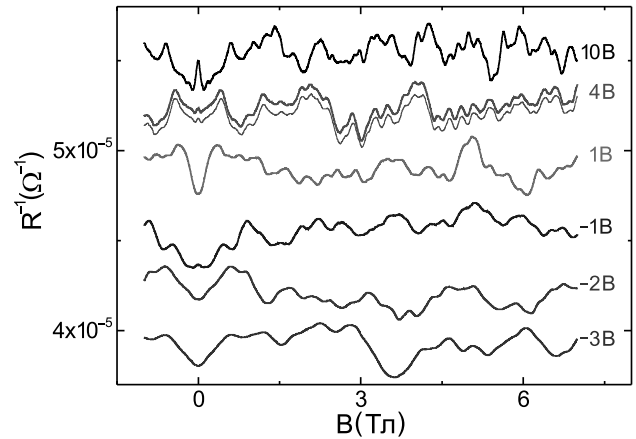


Рис. 9. (В цвете онлайн) Зависимость магнитопроводимости (R^{-1}) от магнитного поля, измеренная в диапазоне от -1 Тл до 7 Тл при различных напряжениях на нижнем затворе, как указано на рисунке. Тонкой красной линией представлены данные, измеренные при $V_{BG} = 4$ В при уменьшении магнитного поля от 7 до -1 Тл. Все остальные измерения были проведены при развороте поля от -1 к 7 Тл

ациями проводимости, которые меняют свое положение при изменении затворного напряжения и магнитного поля, так и некоторый вклад от потенциальных барьеров, которые уже почти полностью открыты при $V_{BG} = 4$ В (рис. 7и) и $V_{BG} = 10$ В (рис. 8а). Остаточное влияние практически открытых потенциальных барьеров было обнаружено ранее в нанопроволоках InN [3].

На рис. 9 представлены зависимости проводимости образца (R^{-1}) от магнитного поля, измеренные при следующих напряжениях на нижнем затворе: $V_{BG} = -3, -2, -1, 1, 4, 10$ В.

Все кривые, кроме зависимости, измеренной при $V_{BG} = 10$ В, смещены. Нерегулярные воспроизводимые особенности на полученных экспериментальных данных являются проявлением универсальных флуктуаций проводимости. Пик в проводимости в малых полях при $V_{BG} = 10$ В — проявление слабой антилокализационной квантовой поправки из-за спин-орбитального взаимодействия в InAs . Данный пик переходит в провал в проводимости (слаболокализационная квантовая поправка) при понижении концентрации носителей. Данная особенность является типичной для нанопроволок InAs и была подробно исследована ранее в работах [23–30].

Спектры универсальных флуктуаций проводимости, которые получены из экспериментальных данных рис. 9, показаны на рис. 10.

На верхней панели рис. 10 представлен набор спектров УФП зависимости $R^{-1}(B)$, измеренных

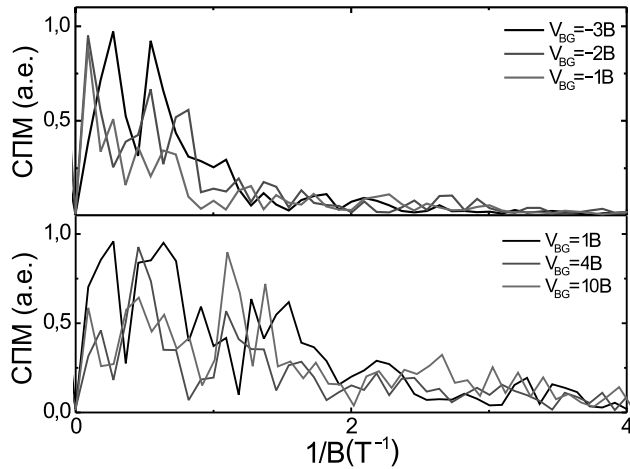


Рис. 10. (В цвете онлайн) Верхняя панель — спектральная плотность мощности флуктуаций магнитопроводимости, измеренная при $V_{BG} = -3, -2$ и -1 В, см. рис. 9. Нижняя панель — спектральная плотность мощности флуктуаций магнитопроводимости, измеренная при $V_{BG} = 1, 4$ и 10 В, см. рис. 9. Существенное сужение спектра при $1/B > 1 \text{ Тл}^{-1}$ отчетливо видно на верхней панели

при $V_{BG} = -3, -2$ и -1 В, а на нижней — при $V_{BG} = 1, 4$ и 10 В. Прекрасно видно существенное подавление спектра при $1/B > 1 \text{ Тл}^{-1}$ для спектров, показанных на верхней панели рис. 10.

Зависимости нормированного коррелятора $F(\Delta B)/F(0)$, посчитанного для зависимостей $R^{-1}(B)$, полученных при $V_{BG} = -3, -2, -1, 1, 4$ и 10 В, показаны на рис. 11.

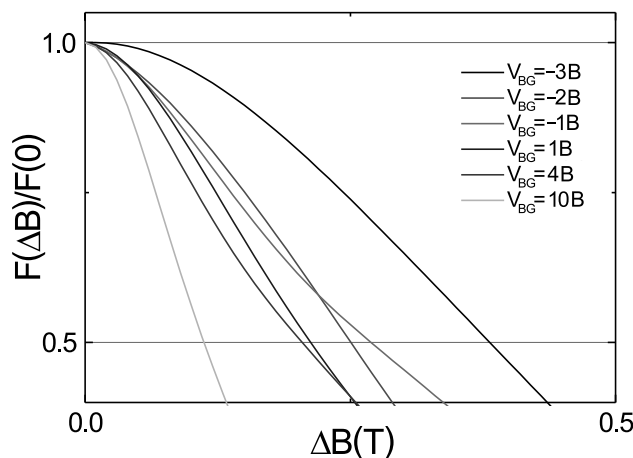


Рис. 11. (В цвете онлайн) Нормированные зависимости корреляционной функции $F(\Delta B)/F(0)$, посчитанной с использованием измеренных данных магнитопроводимости, представленных на рис. 9, для шести различных значений напряжения на нижнем затворе

Наименьшее значение корреляционного магнитного поля $B_c = 0.11 \text{ Тл}$, которое получается из экспериментальных данных, измеренных при $V_{BG} = 10 \text{ В}$, и можно получить соответствующую длину сбоя фазы электрона $l_\phi = 200 \text{ нм}$. Данная величина лежит в области значений l_ϕ от 200 до 500 нм, полученных в нанопроволоках InAs ранее [23–30]. Существенное увеличение l_ϕ при более высоких концентрациях носителей также ранее наблюдалось в работах [23–25]. При вычислении коррелятора $F(\Delta B)/F(0)$ были использованы данные $R^{-1}(V_{BG})$ в диапазоне от $B = 0.65$ до 7.0 Тл , чтобы исключить влияние квантовых поправок к проводимости в области малых магнитных полей.

Зависимости изменения коррелятора $\Delta F(\Delta B) = F(\Delta B) - F(0)$ в двойном логарифмическом масштабе для $V_{BG} = -3, -2, -1, 1, 4$ и 10 В показаны на рис. 12.

Две прямые линии демонстрируют наклоны зависимости ΔB^γ для двух значений степени $\gamma = 1.5$ (красная линия) и $\gamma = 2.0$ (черная линия).

Зависимости нормированного дифференциального сопротивления $(dV/dI)/(dV/dI(0))$ от величины измерительного тока, полученные при $V_{BG} = -3, -2, -1$ и 1 В , представлены на рис. 13.

Точки на кривых отмечают величины тока, при которых $eV_{SD} = k_B T$. Отчетливо нелинейное поведение полученных зависимостей наблюдается только при $V_{BG} = -3$ и -2 В . Эксперимент был выполнен при $B = 0.65 \text{ Тл}$ для того, чтобы исключить влияние квантовых поправок.

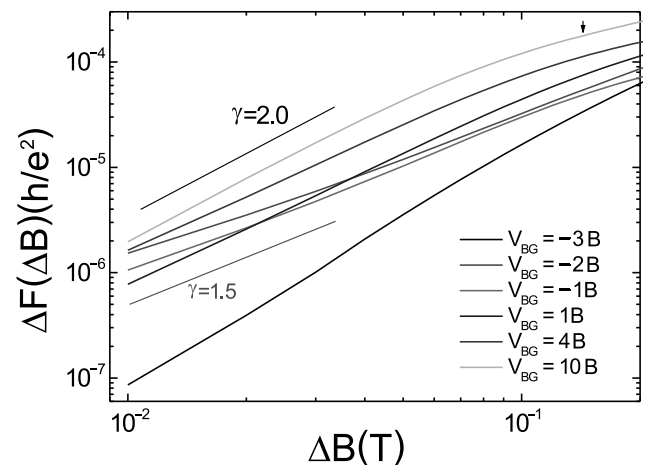


Рис. 12. (В цвете онлайн) Изменение корреляционной функции при шести различных напряжениях на нижнем затворе. Красная и черная прямые соответствуют двум значениям степени $\gamma = 1.5$ и 2.0 . Стрелка отмечает значение B_c для $V_{BG} = 10 \text{ В}$

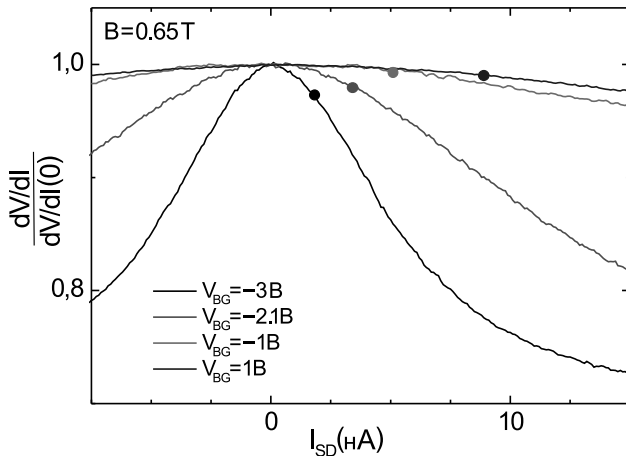


Рис. 13. (В цвете онлайн) а) Нормированное дифференциальное сопротивление $(dV/dI)/(dV/dI(0))$ как функция тока (I_{SD}), измеренная при $V_{BG} = -3, -2, -1$ и 1 В. Точки на каждой из кривой отмечают величину тока, при котором $eU_{SD} = k_B T$. Измерения проведены в магнитном поле $B = 0.65$ Тл

4. ОБСУЖДЕНИЕ

Переход от кулоновской блокады к резонансам Фабри–Перо по мере увеличения концентрации носителей в одномерных и квазиодномерных баллистических системах было подробно исследовано в работах [31, 32]. Для случая неоднородных диффузных систем ситуация оказывается существенно более сложная. Представленные в данной работе экспериментальные результаты позволяют проследить различные режимы электронного транспорта в такой системе, обращая внимание на различные особенности экспериментальных данных, измеренных в магнитотранспорте в сочетании с данными, полученными методикой SGM.

Допированные InAs нанопроволоки были выбраны для данного эксперимента, поскольку они обладают достаточно однородной плотностью протекания тока [15]. Таким образом, какое-либо влияние, связанное с цилиндричностью электронной системы нанопроволоки [33], должно быть существенным образом подавлено.

Как было отмечено ранее, зависимость $R^{-1}(V_{BG})$ (рис. 2) и данные, полученные техникой SGM при $V_{BG} = -3$ В (рис. 3), позволяют определить местоположение и размер квантовой точки, которая сформирована в центре нанопроволоки. Величина B_c , полученная из экспериментальных результатов, представленных на рис. 11, подтверждает, что основную роль в формировании УФП играют петли с малой площадью (90×50 нм²) [34]. Электронный транспорт

при данном напряжении на нижнем затворе нелинеен, см. рис. 13.

Нанопроволоки InAs, в которых присутствуют слабые связи (или есть флуктуации поверхностного потенциала), разбиваются на квантовые точки, которые могут демонстрировать эффект кулоновской блокады при понижении концентрации носителей в системе. Данное поведение достаточно подробно было исследовано в работах [18, 35, 36]. В том случае, когда в нанопроволоке образуется более одной квантовой точки с кулоновской блокадой, соответствующая структура даймондов оказывается достаточно сложной для правильной интерпретации полученных результатов. Однако, как было продемонстрировано в работе [35], в случае двух квантовых точек применение заряженного острья атомно-силового микроскопа позволяет провести корректную интерпретацию полученных экспериментальных данных и показать, с какой именно квантовой точкой связана конкретная лестница измеренных даймондов.

Следует отметить, что полученные на рис. 3 экспериментальные данные не могут быть объяснены модуляцией прозрачности барьеров в приконтактных областях. В самом деле, некоторое изменение в проводимости образца из-за означенного выше эффекта может наблюдаться, например, в нанопроволоках InN [3]. В этой работе было продемонстрировано, что близко расположенное острие атомно-силового микроскопа может менять прозрачность потенциальных барьеров на интерфейсах металл–полупроводник. Однако результат сканирования методикой SGM должен будет привести к двум сериям кругов или овалов с центрами, расположенными над потенциальными барьерами, что существенным образом отличается от экспериментальных результатов, представленных на рис. 3, на котором центр концентрических овалов расположен вблизи центра нанопроволоки, т. е. на существенном удалении от контактных площадок и соответствующих интерфейсов.

Повышая концентрацию носителей в системе, т. е. увеличивая напряжение на нижнем затворе до $V_{BG} = -2$ В, удается перевести систему в режим нелинейного резонансного транспорта (см. рис. 13). В данном режиме наиболее сильные резонансные рассеиватели определяют три сегмента нанопроволоки, см. рис. 4. В данном транспортном режиме результаты сканирования техникой SGM слабо зависят как от небольшого изменения напряжения на затворе (возникает новый масштаб энергии порядка 100 мВ), так и от приложенного внешнего магнит-

ного поля. В формировании УФП основной вклад вносят петли малой площади, см. рис. 11.

Дальнейшее увеличение концентрации носителей ($V_{BG} = -1$ В) приводит к уменьшению роли резонансных рассеивателей. Транспорт становится линейным, см. рис. 13. Данные, полученные техникой SGM, уже не позволяют определить число сегментов, на которые разбита нанопроволока. Следует также отметить, что несмотря на уменьшившееся влияние резонансных рассеивателей в системе все еще присутствует новый масштаб энергии порядка 100 мВ, а результаты сканирования техникой SGM, так же как и при $V_{BG} = -2$ В, слабо зависят от изменения напряжения на нижнем затворе и приложенного внешнего магнитного поля, см. рис. 5. В формирование УФП основной вклад продолжают вносить петли малой площади, т. е. сегменты с характерной длиной 50–100 нм. Как было указано выше, пространственное разрешение методики SGM в представленном эксперименте составляет 250–300 нм, т. е. визуализировать каждый отдельный резонансный рассеиватель не представляется возможным.

При напряжении на нижнем затворе $V_{BG} = 1$ В происходит существенное изменение в результатах сканирования техникой SGM, см. рис. 6. Результаты сканирования оказываются чувствительны как к слабому изменению затворного напряжения (10 мВ), так и к изменению внешнего магнитного поля на 0.1 Тл. Данное поведение электронной системы было обнаружено ранее в недопированных нанопроволоках InAs [37], оно может быть идентифицировано как режим практически однородного диффузного транспорта с существенно подавленной ролью резонансных рассеивателей. Кроме того, спектр УФП при данном затворном напряжении оказывается существенно более широким, см. рис. 10, нижний график. Расширение спектра УФП можно рассматривать в качестве дополнительного индикатора совершенного перехода от линейного резонансного режима (см. рис. 13) в режим практически однородного диффузного транспорта.

Дальнейшее увеличение напряжения на нижнем затворе приводит к еще более однородному режиму транспорта согласно экспериментальным данным, представленным на рис. 7 и 8, при этом спектр УФП существенно расширяется в область высоких частот (рис. 10, нижняя панель). При $V_{BG} = 10$ В поле корреляций B_c достигает величины, соответствующей длине сбоя фазы 200 нм. Важно отметить, что при изменении величины B_c менее, чем на 25%, при росте напряжения на нижнем затворе от $V_{BG} = -2$ до 4 В скорость Ферми возрастает в два раза. Та-

кое искусственное завышение измеренной величины B_c означает существенную недооценку длины сбоя фазы из-за сильной сегментации проволоки при $V_{BG} = -2$ и -1 В и частичной сегментации при $V_{BG} = 1$ и 4 В ($\gamma(V_{BG} = 4 \text{ В}) = 1.71 < 2$).

Слабо допированные проволоки InAs не являются оптимальными объектами для исследования поведения резонансных рассеивателей при помощи техники SGM из-за присутствия дополнительной волнистости, привносимой УФП, в результатах сканирования при $V_{BG} \geq 1$ В. Нанопроволоки с существенно более высокой плотностью состояний, такие как InN, являются более предпочтительными объектами [3]. В этом случае наличие заряженного острия атомно-силового микроскопа не приводит к возникновению дополнительной волнистости из-за УФП, визуализируя только резонансные рассеиватели. Несмотря на это, данные, представленные на рис. 6–9, позволяют проследить изменение отклика резонансных блокирующих барьеров как при увеличении напряжения на нижнем затворе, так и при изменении внешнего магнитного поля, сконцентрировав внимание в основном на поведении центрального двойного барьера (отмеченного черной стрелкой на экспериментальных данных по сканированию) и барьера в приконтактной области стока (отмеченного зеленой стрелкой).

На рис. 6 все три основных барьера визуализированы и отмечены стрелками. Ключевая особенность резонансных рассеивателей заключается в том, что при их фиксированном положении приближение заряженного острия атомно-силового микроскопа может менять знак отклика как при изменении напряжения на нижнем затворе (E_F), так и при изменении напряженности внешнего магнитного поля [3, 20]. Проследим обе эти особенности на примере экспериментальных данных, полученных с применением техники SGM.

Изменение знака отклика на приближение заряженного острия атомно-силового микроскопа показаны на рис. 6в и рис. 7д. В то время как при приближении острия сопротивление резонансного рассеивателя уменьшается при $V_{BG} = 1$ В, оно растет при $V_{BG} = 4$ В. Аналогичное изменение знака отклика при изменении магнитного поля представлены на рис. 7л и м. Экспериментальные данные были получены при напряжении на нижнем затворе $V_{BG} = 4$ В и при $B = 1$ и 2 Тл соответственно. На результатах сканирования отчетливо видно, что сопротивление барьера около стока растет при приближении острия при $B = 1$ Тл и уменьшается при $B = 2$ Тл. Поведение отклика центрального двойно-

го барьера точно противоположное, т. е. его сопротивление уменьшается при $B = 1$ Тл и растет при $B = 2$ Тл, см. рис. 7л и м. Изменение знака отклика резонансных барьеров происходит при характерном изменении магнитного поля порядка 1 Тл. Такое поведение согласуется с наблюдаемой стабильностью результатов сканирования с применением техники SGM, а именно, стабильностью получаемых результатов при слабом изменении величины внешнего магнитного поля при $V_{BG} = -2.1$ и -1 В, когда резонансные рассеиватели оказывают существенное влияние на электронный транспорт нанопроволоки.

Переход от линейного резонансного режима к диффузному, который характеризуется большей однородностью образца, происходит в области от $V_{BG} = -1$ В до 1 В (она отмечена двумя стрелками на рис. 2). Как было отмечено выше, существенного изменения ни величины l_e , ни $k_F l_e$ в данной области напряжений нижнего затвора не происходит. В связи с этим при очевидном наличии большего масштаба по энергии в области резонансного режима, поиск очевидного критерия перехода при использовании только данных $R^{-1}(V_{BG})$ в настоящее время представляется достаточно интересной задачей. Однако такой переход прекрасно наблюдается в данных, полученных при помощи техники SGM. Существенное расширение спектра УФП в область более высоких частот может быть рассмотрен как дополнительный индикатор наблюдаемого перехода.

Наиболее существенная особенность в полученных экспериментальных результатах — нетривиальное поведение степени γ в выражении $\Delta F(\Delta B) \propto \Delta B^\gamma$ в зависимости от напряжения на нижнем затворе, см. рис. 12. Величина данной степени оказывается равной $\gamma = 2.1 \pm 0.1$ для режима кулоновской блокады. Далее при увеличении напряжения на нижнем затворе значение степени уменьшается до $\gamma = 1.4$ в линейном и нелинейном резонансных режимах, см. таблицу. Таким образом, для режимов, в которых резонансные рассеиватели играют существенную роль, размерность фрактального движения зависимости $R^{-1}(B)$ оказывается большей единицы ($\text{Dim} = 2 - \gamma/2 = 1.3$) [8, 12]. Вопросы о причине, почему присутствует слабая зависимость степени γ в данных режимах, а также является ли найденная величина ($\gamma = 1.4$) универсальной, в настоящее время остаются открытыми. При увеличении напряжения на нижнем затворе ($V_{BG} \geq 1$ В), т. е. при уменьшении роли резонансных рассеивателей, значение γ увеличивается, достигая стандартного значения 2, см. таблицу.

Таблица. Зависимость B_c и γ от напряжения на нижнем затворе

V_{BG} , В	B_c , Тл	γ
−3	0.48	2.10 ± 0.1
−2	0.25	1.38 ± 0.1
−1	0.27	1.42 ± 0.1
1	0.21	1.78 ± 0.1
4	0.21	1.71 ± 0.1
10	0.11	1.90 ± 0.1

Согласно теоретической работе Альтшулера–Гефена–Каменева–Левитова (АГКЛ) при многочастичной локализации должно реализовываться три режима [38, 39]. Первый из них происходит, когда соответствующая энергия $k_B T$ меньше, чем характерная энергия в квантовой точке E_{QD} ($E_{QD}(V_{BG} = -3 \text{ В}) = e\Delta V_{BG} \sqrt{g/\ln(g)} \sim 10 \text{ мэВ}$, в данном эксперименте это режим кулоновской блокады). В этом режиме одноэлектронные состояния похожи на истинные многоэлектронные. Нормированный кондактанс центральной квантовой точки при этом равен $g = h/e^2 R_{QD} \sim 1$. В промежуточном режиме $k_B T < E_{Th,seg} \approx 1.7 \text{ мэВ}$ при $V_{BG} = -1$ В состояния квазичастиц имеют вид фракталов и не являются эргодичными [38, 39]. При этом $E_{Th,seg} = \hbar D/l_{seg}^2$ — энергия Таулеса типичного сегмента проволоки, сформированного резонансными рассеивателями.

Фрактальная структура волновых функций и общее неэргодическое поведение системы в промежуточном состоянии, описанном АГКЛ, может быть рассмотрена в качестве некоторой аналогии с резонансными режимами электронного транспорта с фрактальным поведением зависимости $R^{-1}(B)$ в данном эксперименте. Следует отметить, что длина волнового вектора $\lambda_F \simeq 37 \text{ нм}$ при $V_{BG} = -1$ В, это означает, что число каналов в системе $N_{channel} \simeq \pi d_{wire}^2/\lambda_F^2 \simeq 24$, а длина локализации $l_{loc} \simeq N_{channel} l_e \simeq 240 \text{ нм}$. Данная величина сравнима с l_{seg} и длиной сбоя фазы при $V_{BG} = -1$ В:

$$l_\phi(V_{BG} = -1 \text{ В}) \simeq \frac{k_F l_e(V_{BG} = -1 \text{ В})}{(k_F l_e(V_{BG} = 10 \text{ В}))^{0.5}} \cdot 200 \text{ нм} \approx 120 \text{ нм},$$

см. рис. 2, правая вставка, в случае, если время сбоя фазы слабо зависит от затворного напряжения в данной области V_{BG} . Таким образом, локализация в каждом отдельном сегменте оказывается возможной ($l_\phi(V_{BG} = -1 \text{ В}) \sim l_{loc}$). При даль-

нейшем увеличении концентрации носителей, когда $k_B T$ становится самым большим масштабом энергии ($k_B T > E_{Th,wire} \sim 3$ мкэВ), устанавливается стандартное экспоненциальное затухание квазичастиц, $E_{Th,wire}$ — энергия Таулеса всей нанопроволоки. Этот режим соответствует однородному диффузному режиму в данной работе.

Таким образом, как и в теории, предложенной АГКЛ, в данном эксперименте присутствует особый режим с нетривиальным поведением волновой функции носителей и фрактальным броуновским поведением кривой магнитопроводимости, который находится между режимом кулоновской блокады и режимом однородного диффузного транспорта. Разберем данный резонансный транспортный режим, в котором резонансные рассеиватели играют доминирующую роль в нанопроволоке InAs, более детально, фокусируя основное внимание на устойчивости результатов сканирования относительно слабого изменения магнитного поля, а также возможной причине уменьшения значения величины степени $\gamma < 2$.

Устойчивость результатов сканирования с применением техники SGM относительно слабых изменений внешнего магнитного поля, см. рис. 4 и 5, может быть качественно объяснена тем, что электрон в нанопроволоке может замечать площадь, существенно меньшую, чем $S_{diff} = d_{wire} l_\phi$. Такая ситуация реализуется, если электрон заблокирован между двумя резонансными рассеивателями (с характерным расстоянием между ними l_{seg}) с прозрачностью соответствующих барьеров $h/\tau_{rs} < h/\tau_\phi$, в данном случае τ_ϕ — время потери фазы электроном. Если $l_{seg} < l_\phi$, то соответствующая величина характерного внешнего магнитного поля, при которой результат сканирования существенным образом изменится, вырастает до величины $B_C^* = \Phi_0/(d_{wire} l_{seg}) > \Phi_0/(d_{wire} l_\phi)$. Этот новый масштаб по магнитному полю (B_C^*) для исследуемой нанопроволоки составляет порядка 1 Тл и остается практически неизменным для блокирующих барьеров вплоть до $V_{BG} = 4$ В, см. рис. 7л и м.

Прозрачность резонансных барьеров, которая зависит как от энергии Ферми, так и от внешнего магнитного поля, приводит еще к одной важной особенности в магнитотранспорте в резонансных режимах. Отметим, что в случае диффузного транспорта электрон теряет свою фазу при замечании площади $S_{diff} = d_{wire} l_\phi$. Величина данной площади не зависит от магнитного поля. В случае режима кулоновской блокады, если характерный размер квантовой точки (l_{dot}) меньше, чем l_ϕ , площадь, на которой заблокирован электрон, составля-

ет $S_{Coulomb} = d_{wire} l_{dot}$. Эта величина также не зависит от приложенного внешнего магнитного поля. Если резонансные рассеиватели играют существенную роль в электронном транспорте, ситуация становится существенно отличной как от режима кулоновской блокады, так и от режима однородного диффузного транспорта. Из-за зависимости прозрачности барьеров от внешнего магнитного поля площадь, которую замечает электрон, становится функцией внешнего магнитного поля, $d_{wire} l_{seg} = S_{seg}(B)$. Возможно, что изменение площади, замечаемой электроном, от внешнего магнитного поля может приводить к уменьшению значения степени, т. е. величина γ оказывается меньше 2. При увеличении напряжения на нижнем затворе влияние резонансных рассеивателей уменьшается и величина $S_{seg}(B)$ становится равной S_{diff} и перестает зависеть от магнитного поля. Аналогично, при уменьшении V_{BG} значение величины $S_{seg}(B)$ уменьшается до $S_{Coulomb}$ и опять перестает зависеть от B . В результате величина γ возвращается к своему стандартному значению, равному 2 в обоих случаях.

Следует отметить, что исключить возможность перехода от режима кулоновской блокады непосредственно в режим однородного диффузного транспорта не представляется возможным. Однако в данной работе показан переход с промежуточными режимами транспорта, демонстрирующими как особенности в результатах сканирования техникой SGM, так и нетривиальное поведение зависимости $R^{-1}(B)$ с размерностью броуновского поведения $\text{Dim} > 1$.

Существует достаточно большое число теоретических работ, которые указывают на возможную роль квазилокализованных состояний из-за присутствия резонансных рассеивателей для возникновения фрактального броуновского поведения зависимости $R^{-1}(B)$ в *промежуточном режиме* [40–42]. Однако до настоящего момента не существовало экспериментальных данных, явно свидетельствующих о наличии таких состояний. В данной работе представлена как визуализация резонансных рассеивателей, полученная при помощи техники SGM, так и фрактальное броуновское поведение зависимости $R^{-1}(B)$, которое они вызывают.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Представлены экспериментальные результаты измерения магнитотранспорта в допированных нанопроволоках InAs в присутствии заряженного острия атомно-силового микроскопа. Изменяя

концентрацию носителей в исследуемой системе, удалось осуществить последовательный переход от режима кулоновской блокады в нелинейный резонансный режим, затем в линейный резонансный режим и, наконец, в режим однородного диффузного транспорта. Фрактальное броуновское поведение кривой магнитопроводимости было обнаружено в нелинейном и линейном резонансных режимах. Представлены экспериментальные данные, которые свидетельствуют о наличии перехода от линейного резонансного режима к диффузному. Полученные экспериментальные данные находятся в общем согласии с теоретической работой АГКЛ.

Благодарности. Авторы благодарны Кристиану Блемерсу за изготовление образцов, а также Рафаэлю Каларко за выращивание нанопроволок.

Финансирование. Данная работа была выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 23-22-00141), <https://rscf.ru/project/23-22-00141/>.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1995).
2. B. L. Altshuler and A. G. Aronov, in *Electron-Electron Interactions in Disordered Conductors*, ed. by A. J. Efros and M. Pollack, Elsevier Sci., North-Holland (1985).
3. А. А. Жуков, К. Фольк, Т. Шеперс, ЖЭТФ **161**, 116 (2022) [A. A. Zhukov, Ch. Volk, and Th. Schäpers, JETP **134**, 95 (2022)].
4. Y. Imry, *Introduction to Mesoscopic Physics*, Oxford Univ. Press, Oxford (1997).
5. B. L. Altshuler, Pisma v Zh. Eksp. Teor. Fiz. **41**, 530 (1985) [JETP Lett. **41**, 648 (1985)].
6. P. A. Lee, A. D. Stone, and H. Fukuyama, Phys. Rev. B **35**, 1039 (1987).
7. C. W. J. Beenakker and H. van Houten, Phys. Rev. B **37**, 6544 (1988).
8. R. Ketzmerick, Phys. Rev. B **54**, 10841 (1996).
9. B. B. Mandelbrot, *The Fractal Geometry of Nature*, Freeman, San Francisco (1982).
10. M. Janssen, Int. J. Mod. Phys. B **08**, 943 (1994).
11. F. Evers and A. D. Mirlin, Rev. Mod. Phys. **80**, 1355 (2008).
12. H. Hegger, B. Huckestein, K. Hecker, M. Janssen, A. Freimuth, G. Reckziegel, and R. Tuzinski, Phys. Rev. Lett. **77**, 3885 (1996).
13. C. A. Marlow, R. P. Taylor, T. P. Martin, B. C. Scannell, H. Linke, M. S. Fairbanks, G. D. R. Hall, I. Shorubalko, L. Samuelson, T. M. Fromhold, C. V. Brown, B. Hackens, S. Faniel, C. Gustin, V. Bayot, X. Wallart, S. Bollaert, and A. Cappy, Phys. Rev. B **73**, 195318 (2006).
14. K. R. Amin, S. S. Ray, N. Pal et al., Commun. Phys. **1**, 1 (2018); <https://doi.org/10.1038/s42005-017-0001-4>.
15. S. Wirths, K. Weis, A. Winden, K. Sladek, Ch. Volk, S. Alagha, T. E. Weirich, M. von der Ahe, H. Hardtdegen, H. Lüth, N. Demarina, D. Grützmacher, and Th. Schäpers, J. Appl. Phys. **110**, 053709 (2011).
16. M. Akabori, K. Sladek, H. Hardtdegen, Th. Schäpers, and D. Grützmacher, J. Cryst. Growth **311**, 3813 (2009).
17. A. A. Zhukov, Instrum. Exp. Tech. **51**, 130 (2008).
18. K. Weis, St. Wirths, A. Winden, K. Sladek, H. Hardtdegen, H. Lüth, D. Grützmacher, and Th. Schäpers, Nanotechnology **25**, 135203 (2014).
19. O. Wunnicke, Appl. Phys. Lett. **89**, 083102 (2006).
20. V. F. Gantmakher, *Electrons and Disorder in Solids*, Oxford Univ. Press, Oxford (2005).
21. M. T. Woodside and P. L. McEuen, Science **296**, 1098 (2002).
22. A. A. Zhukov, Ch. Volk, A. Winden, H. Hardtdegen, and Th. Schäpers, J. Phys. Condens. Matter **26**, 165304 (2014).
23. A. C. Bleszynski, F. A. Zwanenburg, R. M. Westervelt, A. L. Roest, E. P. A. M. Bakkers, and L. P. Kouwenhoven, Nano Lett. **7**, 2559 (2005).
24. S. Dhara, H. S. Solanki, V. Singh, A. Narayanan, P. Chaudhari, M. Gokhale, A. Bhattacharya, and M. M. Deshmukh, Phys. Rev. B **79**, 121311(R) (2009).
25. P. Roulleau, T. Choi, S. Riedi, T. Heinzel, I. Shorubalko, T. Ihn, and K. Ensslin, Phys. Rev. B **81**, 155449 (2010).
26. Ch. Blömers, M. I. Lepsa, M. Luysberg, D. Grützmacher, H. Lüth, and Th. Schäpers, Nano Lett. **11**, 3550 (2011).
27. E. E. Boyd, K. Storm, L. Samuelson, and R. M. Westervelt, Nanotechnology **22**, 185201 (2011).
28. L. B. Wang, J. K. Guo, N. Kang, D. Pan, S. Li, D. Fan, J. Zhao, and H. Q. Xu, Appl. Phys. Lett. **106**, 173105 (2015).

- 29.** K. Takase, Y. Ashikawa, G. Zhang, K. Tateno, and S. Sasaki, *Sci. Rep.* **7**, 930 (2017).
- 30.** D. Liang, J. Du, and X. P. A. Gao, *Phys. Rev. B* **81**, 153304 (2010).
- 31.** A. Makarovski, J. Liu, and G. Finkelstein, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 066801 (2007).
- 32.** L. B. Wang, D. Pan, G. Y. Huang, J. Zhao, N. Kang, and H. Q. Xu, *Nanotechnology* **30**, 124001 (2019).
- 33.** H. Lüth, Ch. Blömers, Th. Richter, J. Wensorra, S. Estévez Hernández, G. Petersen, M. Lepsa, Th. Schäpers, M. Marso, M. Indlekofer, R. Calarco, R. Demarina, and D. Grützmacher, *Phys. Stat. Sol. C* **7**, 386 (2010).
- 34.** H. Haucke et al., *Phys. Rev. B* **41**, 12454 (1990).
- 35.** A. A. Zhukov et al., *JETP* **115**, 1062 (2012).
- 36.** A. A. Zhukov et al., *JETP* **116**, 138 (2013).
- 37.** A. A. Zhukov, Ch. Volk, A. Winden, H. Hardtdegen, and Th. Schäpers, *J. Phys. Cond. Matt.* **26**, 165304 (2014).
- 38.** B. L. Altshuler, Y. Gefen, A. Kamenev, and L. S. Levitov, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2803 (1997).
- 39.** A. D. Mirlin and Y. V. Fyodorov, *Phys. Rev. B* **56**, 13393 (1997).
- 40.** B. L. Altshuler, V. E. Kravtsov, and I. V. Lerner, *JETP Lett.* **45**, 199 (1987).
- 41.** B. A. Muzykantskii and D. E. Khmelnitskii, *Phys. Rev. B* **51**, 5480 (1995).
- 42.** A. D. Mirlin, *JETP Lett.* **62**, 603 (1995).

ДВА ЭТАПА ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ВЕТВЛЕНИЯ ЛИСТВЕННОГО ДЕРЕВА

С. В. Григорьев ^{a,b*}, О. Д. Шнырков ^{a,b}, К. А. Пшеничный ^a, Е. Г. Яшина ^{a,b}

^a Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»
188300, Гатчина, Ленинградская обл., Россия

^b Санкт-Петербургский государственный университет
198504, Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 12 июля 2023 г.,
после переработки 27 августа 2023 г.
Принята к публикации 30 августа 2023 г.

Методом численного фурье-анализа исследованы фрактальные свойства при формировании структуры ветвления лиственных деревьев. Показано, что нижние уровни ветвления взрослых деревьев формируются, подчиняясь закону логарифмического фрактала в двумерном пространстве, согласно которому площадь поверхности нижней ветви равна сумме площадей поверхности ветвей после ее ветвления, т. е. выполняется закон сохранения площади при масштабировании. Строение веток на верхних уровнях ветвления подчиняется закону логарифмического фрактала в трехмерном пространстве, т. е. закону сохранения объема при масштабировании, что естественно, поскольку живая ткань занимает полностью молодую ветку, а не только ее поверхность. Предложена математическая модель, которая обобщает концепции логарифмического фрактала на поверхности для взрослых ветвей и логарифмического фрактала в объеме для молодых веток. Таким образом построена целостная фрактальная концепция роста и структуры ветвления лиственных деревьев.

DOI: 10.31857/S0044451024030131

1. ВВЕДЕНИЕ

Слово «фрактал» ввел в научную терминологию во второй половине двадцатого века Бенуа Мандельброт [1] и очень быстро концепция фрактального описания объектов получила свое развитие и применение в различных областях науки и техники [2, 3]. Понятие «фрактал» по своему значению очень близко к выражению «самоподобная фрагментированная система». Фракталы встречаются повсеместно, как в живой, так и в неживой природе: горные массивы, береговая линия моря, русла рек [3], молнии [4], процессы турбулентности [5], сосудистый узор в легких [6]. Само по себе изучение фракталов представляет огромный интерес, так как фрактальная концепция может быть использована в различных областях науки и техники, например, в медицине при моделировании различных процессов в организме человека и животных [6–9].

Биологические системы в процессе своей жизни часто развиваются по законам самоподобия и могут быть отнесены к фракталам [10–12]. Одним из бросающихся в глаза проявлений фрактальности в природе служат деревья. Леонардо да Винчи был первым, кто заметил и сформулировал закономерность в росте и ветвлении деревьев. Он вывел эмпирический закон ветвления дерева, отсылающий нас к годовой цикличности природы. Закон Леонардо гласит: на каждом уровне ветвления дерева суммарная площадь поперечного сечения всех ветвей одинакова и равна площади сечения ствола: $d_i^2 = k d_{i+1}^2$ где d — диаметр ветвей, k — число ветвей после ветвления [13]. Эта формулировка служит основой для описания структурных свойств во всех известных моделях дерева [14–21] и является настоящим фундаментом в компьютерном моделировании деревopodobных объектов [22, 23]. И хотя закономерность, отмеченная Леонардо, широко используется в теоретических моделях и аллометрических исследованиях [16–20], можно найти лишь несколько работ, с хорошей статистикой подтверждающих справедли-

* E-mail: grigoryev_sv@pnpi.nrcki.ru

вость этой закономерности. Более того, авторы обширного и глубокого обзора [21], анализируя существующие экспериментальные исследования [24–26], пришли к выводу, что «правило Леонардо да Винчи выполняется не во всех случаях». И действительно, как отмечается в многочисленных исследованиях, экспериментальное подтверждение этой закономерности требует от экспериментатора невероятных физических усилий и ловкости, если он решит измерить диаметр каждой ветви дерева, при этом не нанося ему какого-либо вреда. Фрактальная структура, как доминирующая особенность роста хвойных деревьев, подробно рассмотрена в работах [12, 27, 28] на примере ели.

В работе [29] было предложено использовать численный фурье-анализ изображений деревьев как неразрушающий метод изучения свойств самоподобия в их структуре. Было показано [29], что изображение (фотография) кроны некоторых видов лиственных деревьев, представляющее собой двумерную проекцию дерева на плоскость, принадлежит к особому классу фракталов — логарифмическим фракталам в двумерном пространстве. Можно сделать вывод, что для них выполняется закон сохранения площади боковой поверхности на разных уровнях ветвления, что, по-видимому, объясняется концентрацией проводящих клеток во флоэме (коре) и поверхностных слоях ксилемы (древесины). Экспериментальное свидетельство в подтверждение этой гипотезы было получено с помощью метода численного фурье-анализа при исследовании многих изображений различных лиственных деревьев (таких как дуб, береза, липа и т. д.) Изображения деревьев делались в холодное время года, после листопада. Исследование проводят численными методами, получают квадрат фурье-образа объекта — изотропное распределение интенсивности Фурье, которое после азимутального усреднения двумерной карты дает так называемую кривую рассеяния — зависимость интенсивности Фурье от обратной координаты. При исследовании изображений деревьев, помимо участка кривой рассеяния, соответствующей логарифмической фрактальной структуре, был обнаружен кроссовер в другой режим рассеяния в области больших переданных импульсов. На всех изображениях было обнаружено резкое замедление убывания интенсивности Фурье при больших переданных импульсах (малых масштабах на реальном изображении).

В настоящей статье мы исследуем природу этого кроссовера. Сделано предположение, которое и подтверждается экспериментом, что область боль-

ших переданных импульсов на кривой рассеяния соответствует таким областям малых масштабов на изображениях деревьев, где изображены молодые ветки. Так как молодые ветки целиком состоят из живой ткани, то в них жизнь распределена по всему объему, в отличие от взрослых ветвей, в которых живые клетки сосредоточены только на поверхности. В статье показано, что часть дерева, состоящая из взрослых ветвей, является логарифмическим фракталом, характеризующим поверхность дерева, т. е. подчиняется закону логарифмического фрактала в двумерном пространстве. В то же время часть дерева с молодыми ветками соответствует логарифмическому фракталу в трехмерном пространстве, что на изображении дерева (его проекции на плоскость) превращается в объект, описывающийся как массовый двумерный фрактал с размерностью $D_f = 1.5–1.7$. Предложена модель ветвления дерева, которая обобщает концепции логарифмического фрактала на поверхности для взрослых ветвей и логарифмического фрактала в объеме для молодых веток. Таким образом, построена целостная фрактальная концепция роста и ветвления лиственных деревьев.

Работа организована следующим образом. В разд. 2 описана классификация фрактальных объектов, основанная на методах рассеяния проникающего излучения (трехмерный случай) или света (двумерный случай). В разд. 3 представлено исследование изображений деревьев разного возраста методом численного фурье-анализа. Рассмотрены изображения взрослых деревьев и их отдельных участков с молодыми ветками. В разд. 4 предложена двухступенчатая математическая модель, описывающая закон формирования структуры ветвления взрослого дерева. В разд. 5 представлены интересные следствия концепции самоподобия ветвей. В частности, показано, что экспериментальные данные для взрослого дерева совместно с гипотезой самоподобия ветвей гарантируют выполнение закона Леонардо да Винчи о строении дерева. При этом закон Леонардо не выполняется для молодых веток. В разд. 6 представлены выводы работы.

2. КЛАССИФИКАЦИЯ ФРАКТАЛЬНЫХ ОБЪЕКТОВ

Основной характеристикой фрактальных объектов является их фрактальная размерность D_f (размерность Хаусдорфа – Безиковича). В отличие от топологической размерности объекта D_T , размерность Хаусдорфа – Безиковича D_f может быть как целой,

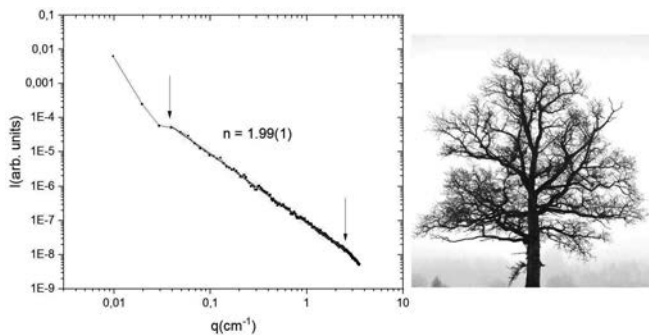


Рис. 1. Изображение старого дерева (дуба) — справа. Кривая рассеяния — слева, как результат фурье-анализа изображения: интенсивность в зависимости от импульса в двойном логарифмическом масштабе. В диапазоне импульсов от 10^{-2} до $5 \cdot 10^0 \text{ см}^{-1}$ кривая описывается зависимостью $Q^{-\nu}$ с $\nu = 1.99 \pm 0.01$

так и дробной. И $D_T \leq D_f \leq D_E$, это означает, что фрактальная размерность объекта за счет своей фрагментированности превосходит его топологическую размерность, но меньше, чем размерность евклидова пространства.

Для получения информации о фрактальной размерности объекта в трехмерном пространстве широко используется метод малоуглового рассеяния нейтронов и рентгеновского излучения [30–32]. С помощью этого метода фракталы в трехмерном пространстве были разделены на три класса: массовые (фрагментированность распределена по объему внутри объекта), поверхностные (фрагментированность сосредоточена на границе объекта) и логарифмические, когда поверхностный фрактал распространяется вглубь вещества, формируя промежуточный объект между поверхностным и объемным фракталами [33].

При описании фрактальных объектов следует различать и соотносить топологическую размерность единичного самоподобного элемента фрактала, фрактальную размерность всего объекта и евклидову размерность пространства. Так, например, плоские объекты в трехмерном пространстве ($D_E = 3$) и плоские объекты в двумерном пространстве ($D_E = 2$) — это физически разные объекты. Экспериментальное измерение фрактальной размерности «плоских» фракталов (в двумерном пространстве) можно осуществить с помощью рассеяния на них света, регистрируя на детекторе картину рассеяния — квадрата фурье-образа объекта [34–38]. Такой эксперимент можно смоделировать с помощью численного фурье-анализа, исследуя таким образом изображения различных фрактальных и нефрактальных объектов. С помощью этого метода фракталы в двумерном случае можно разделить

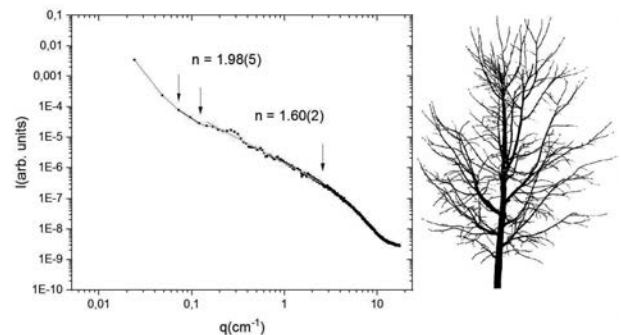


Рис. 2. Изображение молодого дерева (яблоня) — справа. Кривая рассеяния — слева, как результат фурье-анализа изображения: интенсивность в зависимости от импульса в двойном логарифмическом масштабе. В диапазоне импульсов от $2 \cdot 10^{-2}$ до 2 см^{-1} кривая описывается зависимостью $Q^{-\nu}$ с $\nu = 1.60 \pm 0.02$

(по аналогии с трехмерным пространством) на массовые, граничные и логарифмические [39, 40].

Особый интерес представляют логарифмические фракталы. В отличие от массовых и поверхностных (граничных) фракталов логарифмические фракталы хоть и самоподобны, но неоднородны, и, как следствие, описываются аддитивным законом масштабирования и иерархической структурой. При этом для логарифмических фракталов выполняется закон равенства количества вещества на каждом уровне их иерархии. Пример дерева, построенного по принципу Леонардо да Винчи, как логарифмического фрактала предложил в своей работе Индеку [39].

3. ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОБРАЖЕНИЙ ДЕРЕВЬЕВ МЕТОДАМИ ЧИСЛЕННОГО ФУРЬЕ-АНАЛИЗА

При исследовании изображений фрактальных и нефрактальных объектов методами фурье-анализа получают так называемую кривую рассеяния в обратном, т. е. в фурье-пространстве. Эта зависимость интенсивности рассеяния от импульса имеет вероятностный характер и характеризует количество вещества в зависимости от размера. Детальное описание численного моделирования процесса рассеяния на фрактальных объектах с помощью фурье-анализа в двумерном пространстве представлено в работах [40–42].

Как показано в [29] и видно на примере рис. 1 и 2, при исследовании фотографий деревьев методами фурье-анализа кривые рассеяния можно разделить на три участка, каждый из которых демонстрирует свой характер убывания интенсивности с ростом импульса. В области малых импульсов наклон кривой рассеяния в двойном логарифмическом

масштабе близок к 2, что соответствует структуре логарифмического фрактала. Следующий участок характеризуется замедлением убывания интенсивности и наклон кривой рассеяния в двойном логарифмическом масштабе оказывается меньше 2. А в области больших переданных импульсов — снова быстрое убывание интенсивности с наклоном, близким к 3. Этот участок соответствует рассеянию на минимальном элементе изображения и большого интереса не представляет. Точка перехода от второго участка к третьему соотносится с размером минимального элемента изображения.

Если принять во внимание, что первый и второй участки кривой рассеяния в обратном пространстве соответствуют двум разным диапазонам линейных размеров рассеивающих объектов, то можно предположить, что кривая рассеяния на больших размерах (диапазон малых импульсов обратного пространства) обусловлена наличием больших, т.е. старых, ветвей дерева, а на малых размерах — наличием молодых веток. Для экспериментальной проверки гипотезы о существовании двух различных типов структуры ветвления листового дерева необходимо исследовать двумерные образы (фотографии) старых, взрослых и молодых деревьев. Необходимо отобрать изображения, разработать методологию исследования, получить кривые рассеяния методом численного фурье-анализа и, аппроксимируя кривые степенным законом, найти параметры масштабной инвариантности в соответствии с классификацией фрактальных объектов [40, 42]. Для этих исследований мы использовали программу fractal [43].

Критерии отбора изображений деревьев, пригодных для осуществления такого рода исследований, кажутся довольно простыми, но налагают некоторые ограничения на изучаемое дерево. Для достижения наилучшего контраста на изображении между наличием ветки и ее отсутствием необходимо делать снимок дерева без листьев на фоне светлого неба. Затем снимок превращается в черно-белый с максимальным контрастом, так что фон становится белым, а дерево черным. Снимок производится с расстояния в несколько десятков метров, так чтобы характерные расстояния внутри объекта были бы много меньше расстояния от объекта до места съемки. Этим достигается сохранение пропорций в размерах отдельных ветвей дерева на снимке. При таких критериях естественно, что в исследовании задействованы только отдельно стоящие деревья, а не деревья, растущие среди леса.

Информация об объемном трехмерном объекте (дереве) получена прямым фотографированием,

т.е. актом, в ходе которого трехмерный объект проецируется на двумерную плоскость. При таком проецировании хорошо различимо большинство ветвей и ствол дерева, т.е. ветви лишь в малой степени перекрываются друг с другом и со стволом. Таким образом, при фотографировании/проецировании дерева на плоскость не теряется информация о строении ветвей и сохраняются пропорции между ветвями (их размером и количеством) при изменении масштаба. Регистрируемым объектом является черное пятно определенного размера (в пикселях) на белом фоне.

Ветви или их части, растущие вдоль линии фотографирования (по оси проекции), не видны на снимке, не регистрируются, и поэтому не учитываются при анализе. При этом их количество подчиняется общему закону соответствия количества веток с изменением масштаба, поэтому фотография верно передает закон масштабирования, базируясь лишь на одном снимке (одной проекции). Отметим, что, изменив ракурс фотографирования, можно получить и проанализировать информацию о другой проекции дерева. С учетом того, что дерево имеет аксиальную симметрию, азимутально усредненный квадрат фурье-образа фотографий дерева с разных боковых ракурсов дает одинаковые кривые рассеяния, это и было подтверждено экспериментально.

Методология исследования этой работы нацелена на дифференциацию старых ветвей и молодых веток. Во-первых, мы отберем изображение взрослого дерева с большим количеством старых ветвей. Мы предполагаем, что именно старые ветви формируют на изображении двумерный логарифмический фрактал, который на кривой рассеяния соответствует участку с наклоном, близким к 2. Ожидается, что большое количество старых ветвей делает этот участок наиболее выраженным. Во-вторых, мы рассмотрим взрослое дерево в стадии активного роста, т.е. с большим количеством как старых ветвей, так и молодых веток, чтобы понять, как изменится кривая рассеяния, если молодых веток станет больше. В-третьих, чтобы убедиться, что именно молодые ветки взрослого дерева обуславливают отклонение от характерного закона рассеяния с наклоном, близким к 2, мы выделим фрагменты изображения взрослого дерева, которые будут включать в себя в основном молодые ветки и лишь немного старых ветвей, либо не включать старые ветви вовсе. В-четвертых, мы рассмотрим изображение молодого дерева, в котором отсутствуют старые ветви, а следовательно, должен отсутствовать участок на кривой рассеяния с наклоном, близким к 2.

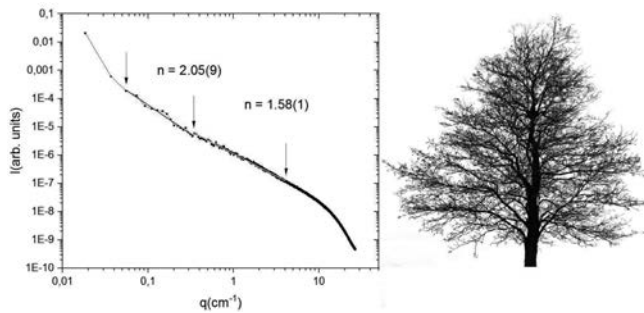


Рис. 3. Изображение взрослого (активно растущего) дерева (липа) — справа. Кривая рассеяния — слева, как результат фурье-анализа изображения: интенсивность в зависимости от импульса в двойном логарифмическом масштабе. В диапазоне импульсов от $5 \cdot 10^{-2}$ до $3 \cdot 10^{-1} \text{ см}^{-1}$ кривая описывается зависимостью $Q^{-\nu}$ с $\nu = 2.05 \pm 0.09$, а в диапазоне от $4 \cdot 10^{-1}$ до 4 см^{-1} — зависимостью $Q^{-\nu}$ с $\nu = 1.58 \pm 0.09$

На рис. 1 представлено изображение старого дерева (дуба) с небольшим текущим приростом, на котором основная масса веток — старые. В этом случае старого дерева кривая рассеяния описывается зависимостью $Q^{-\nu}$ с $\nu = 1.99 \pm 0.01$ в диапазоне импульсов от $4 \cdot 10^{-2}$ до 3 см^{-1} . Такая степенная зависимость соответствует логарифмической фрактальной структуре в очень большом (около двух порядков) диапазоне импульсов [29]. Этот диапазон переданных импульсов может быть конвертирован в диапазон средних расстояний в прямом пространстве от 2 до 150 см, что с учетом цилиндрической формы ветви приблизительно соответствует диапазону диаметров от 0.7 до 50 см и диапазону длин ветвей от 7 до 500 см. Здесь и далее мы предполагаем, что элементом самоподобия на изображении является прямоугольник со сторонами d (толщина ветви) и l (длина ветви). Для определенности примем, что отношение $l/d = 9$, а средний линейный размер r такого прямоугольника равен корню квадратному его площади: $r = \sqrt{S} = \sqrt{ld} = 3d = l/3$.

В случае же совсем молодого дерева (саженца яблони) участок с наклоном, близким к 2, практически отсутствует, а участок, соответствующий молодым веткам, занимает практически всю кривую рассеяния, которая на участке от $2 \cdot 10^{-1}$ до 2 см^{-1} имеет наклон $\nu = 1.60 \pm 0.02$ в двойном логарифмическом масштабе (рис. 2). Этот диапазон конвертируется в диапазон средних размеров от 3 до 30 см, что, например, в терминах длин ветвей соответствует размерам от 10 до 100 см.

В случае взрослого (активно растущего) дерева с большим числом молодых веток (рис. 3) участок, соответствующий двумерному логарифмическому

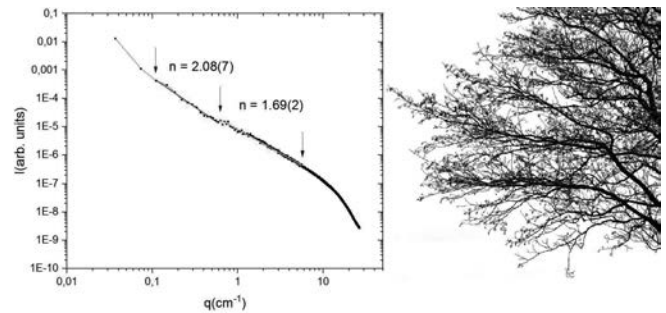


Рис. 4. Фрагмент изображения взрослого (активно растущего) дерева (липа), содержащего небольшое число «старых» ветвей — справа. Кривая рассеяния — слева: интенсивность в зависимости от импульса в двойном логарифмическом масштабе. В диапазоне импульсов от 10^{-1} до $6 \cdot 10^{-1} \text{ см}^{-1}$ кривая описывается зависимостью $Q^{-\nu}$ с $\nu = 2.08 \pm 0.07$, а в диапазоне от $6 \cdot 10^{-1}$ до 6 см^{-1} — зависимостью $Q^{-\nu}$ с $\nu = 1.69 \pm 0.02$.

фракталу, занимает на кривой рассеяния значительно меньшую часть с наклоном $\nu = 2.05 \pm 0.09$ (один порядок) в диапазоне от $5 \cdot 10^{-2}$ до $3 \cdot 10^{-1} \text{ см}^{-1}$. Часть кривой рассеяния, соответствующая молодым веткам, имеет наклон в двойном логарифмическом масштабе $\nu = 1.58 \pm 0.09$ в диапазоне от $4 \cdot 10^{-1}$ до 4 см^{-1} . Точка перегиба в q -зависимости соответствует среднему расстоянию в 15 см, что в терминах толщины ветви конвертируется в 5 см, а в терминах длины ветви — в 50 см.

Исследование фрагментов изображения взрослого дерева (липа с рис. 3) показало, что чем меньше ветвей дерева остается во фрагменте, тем меньше становится длина участка кривой рассеяния, соответствующая двумерной логарифмической фрактальной структуре с наклоном, близким к 2. В случае, если на изображении присутствуют «старые» ветви дерева (рис. 4, справа), наблюдаем небольшой участок кривой с наклоном $\nu = 2.08 \pm 0.07$, соответствующий двумерному логарифмическому фракталу в диапазоне от 10^{-1} до $6 \cdot 10^{-1} \text{ см}^{-1}$. И в то же время на кривой в двойном логарифмическом масштабе наблюдается продолжительный участок с наклоном $\nu = 1.69 \pm 0.02$, соответствующий молодым веткам в диапазоне от $6 \cdot 10^{-1}$ до 6 см^{-1} (рис. 4, слева). Если на изображении присутствуют только молодые ветки (рис. 5, справа), то на кривой рассеяния отсутствует участок, соответствующий логарифмическому фракталу, а участок с наклоном $\nu = 1.46 \pm 0.03$, соответствующий структуре молодых веток, виден в диапазоне от $2 \cdot 10^{-1}$ до 4 см^{-1} (рис. 5).

Таким образом, можно сделать вывод, что именно «старые» ветви на изображении дерева описываются законом логарифмического фрактала с

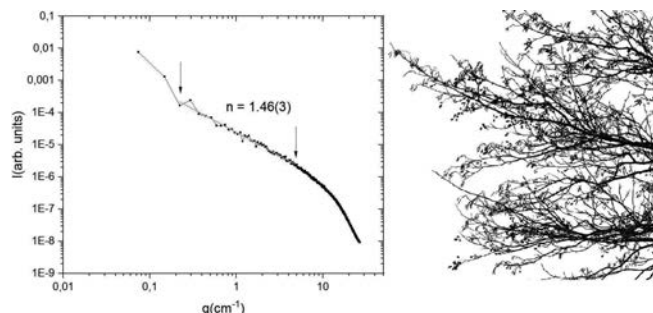


Рис. 5. Фрагмент изображения взрослого (активно растущего) дерева (липа), не содержащего «старых» ветвей — справа. Кривая рассеяния — слева: интенсивность в зависимости от импульса в двойном логарифмическом масштабе. В диапазоне импульсов от $2 \cdot 10^{-1}$ до 4 см^{-1} кривая описывается зависимостью $Q^{-\nu}$ с $\nu = 1.46 \pm 0.03$

Q^{-2} -зависимостью интенсивности рассеяния при фурье-анализе их изображения. При этом, как показано в работе [29], их организация подчиняется закону сохранения площади боковой поверхности, в то время как молодые ветки подчиняются иному закону, который при анализе двумерных изображений дает зависимость интенсивности от импульса в виде $Q^{-\nu}$ с $\nu = 1.60\text{--}1.70$. Немаловажно также отметить, что сама степенная зависимость предполагает реализацию гипотезы о самоподобии масштабируемых элементов — в данном случае ветвей дерева.

Возникает вопрос: можно ли соединить в единую модель две ступени роста дерева, столь ясно различающиеся в фурье-анализе, проведенном выше, и в чем сходство и различие двух разных ступеней? Ответ на этот вопрос мы сформулируем в разд. 4.

4. ДВУХСТУПЕНЧАТАЯ МОДЕЛЬ СТРУКТУРЫ ВЕТВЛЕНИЯ ДЕРЕВЬЕВ

В ботанике деревья определены как «жизненная форма деревянистых растений с единственной, отчетливо выраженной, многолетней, в разной степени одревесневшей, сохраняющейся в течение всей жизни, разветвленной главной осью — стволом» [44].

Условно ствол и ветки дерева радиально можно разделить на три основные части (слоя): луб (флоэма, живая часть коры), камбий, древесина (ксилема). Луб — самая наружная часть ствола, прилегает к внешней (омертвевшей) коре и состоит из живых клеток, луб участвует в транспорте продуктов фотосинтеза от листьев ко всем органам дерева. Камбий — основная производящая ткань дерева, камбий состоит из живых клеток, при этом наружная часть клеток становится лубом, а внутренняя — древесиной. Именно за счет камбия дерево и его ветви рас-

тут в толщину. Важно заметить, что луб и камбий довольно тонкие по сравнению со стволом дерева и имеют фиксированную толщину. Древесина образуется из внутренних клеток камбия и состоит из одревесневших клеток, которые не способны к делению, она занимает до 90% объема дерева. Внешняя часть древесины (заболонь) участвует в транспорте воды и минеральных веществ от корней вверх, в то время, как образующаяся у многих видов деревьев внутренняя часть (ядро) физиологически неактивна и выполняет лишь механическую функцию. Кроме ствола дерево характеризуется многократным ветвлением, кратность которого с каждым годом растет. Взрослые ветви по толщине имеют ту же структуру как и ствол и состоят из древесины, камбия и луба. Таким образом, ствол дерева, как и любую его ветвь, можно разделить на внутреннюю, частично «омертвевшую» часть — древесину и внешний слой, состоящий из живых клеток.

Как показано в [29], изображения структуры ветвления деревьев принадлежат к классу логарифмических фракталов на плоскости и для них выполняется закон сохранения площади боковой поверхности по мере ветвления. Этот вывод хорошо укладывается в описание дерева, жизнь которого сосредоточена на его поверхности, т. е. в лубе и камбии, а также в наружном слое ксилемы. Закон сохранения площади боковой поверхности на разных уровнях ветвления, являясь несомненно упрощенной математической моделью дерева, тем не менее связывает размерные параметры ветки i -го уровня ветвления и исходящих из нее k веток $(i+1)$ -го уровня [29]:

$$d_i l_i = k d_{i+1} l_{i+1}. \quad (1)$$

Здесь d_i , l_i и d_{i+1} , l_{i+1} — диаметр поперечного сечения и длина i -й и $(i+1)$ -й веток соответственно.

Развивая эту модель, учтем, что «живой» слой ветки имеет конечную толщину x , одинаковую (в первом приближении) на разных уровнях ветвления дерева. Тогда сохраняется не только площадь, но и объем поверхностного слоя, а закон сохранения перепишется в виде

$$x d_i l_i = k x d_{i+1} l_{i+1}. \quad (2)$$

Такая трансформация «закона сохранения» при масштабировании ничего не меняет с точки зрения математической модели, но имеет огромное значение для сути дела, поскольку она меняет саму концепцию, в которой теперь сохраняется объем живой материи на каждом уровне ветвления дерева.

Учет толщины поверхностного слоя открывает возможность ввести в математическую модель и

описать структурный переход от старых ветвей к молодым веткам. Для этого заметим, что концепция поверхностного «живого» слоя ветви работает, пока выполнено условие, что толщина этого слоя меньше, чем радиус поперечного сечения ветки ($x < d_{i+1}/2$). Это условие нарушается, когда толщина «живого» слоя становится равной радиусу поперечного сечения ветки, т.е. когда вся ветка состоит только из живых клеток. Это соответствует определению молодой ветки, внутри которой еще не появилась древесина. Таким образом, мы можем рассматривать, как два отдельных случая, строение старых ветвей, для которых $x < d/2$, и строение молодых веток, для которых $x_i = d_i/2$.

В первом случае x в правой и левой частях (2) сокращаются, получаем (1) и, следовательно, выполняется закон сохранения площади. Во втором случае выражение (2) принимает новый вид и обретает новый смысл:

$$x_i d_i l_i = k \cdot x_{i+1} d_{i+1} l_{i+1},$$

или

$$d_i^2 l_i = k d_{i+1}^2 l_{i+1}, \quad (3)$$

т.е. сохраняется объем веток, а не площадь их поверхности. Выражение (3) при условии самоподобия формы ветки на разных уровнях ветвления является математическим определением для логарифмического фрактала в трехмерном пространстве.

Таким образом, система молодых веток дерева образует трехмерный логарифмический фрактал, поскольку сохраняется объем веток на каждом уровне ветвления, а система взрослых ветвей — двумерный логарифмический фрактал, поскольку сохраняется их площадь поверхности. Именно этим можно объяснить наличие точки перехода от первого ко второму участку на кривой рассеяния, а также то, что длина участка кривой рассеяния, соответствующего двумерному логарифмическому фракталу, меняется в зависимости от возраста дерева и от числа матерых ветвей на изображении. Матерые ветви, в которых основную часть занимает древесина, образуют логарифмическую фрактальную структуру на фотографии дерева или на его поверхности, а молодые ветки образуют логарифмическую фрактальную структуру в объеме. Сама точка перехода определяется условием, когда толщина живого слоя становится равной радиусу ветки $x_i = d_i/2$. Интересно отметить, что такая двухступенчатая модель структуры ветвления дерева тем не менее подчиняется единому закону сохранения объема живого материала на каждом уровне ветвления, независимо от того, рассматриваем мы старые ветви или

молодые ветки. Другими словами, количество живых клеток на каждом уровне ветвления остается постоянным, хотя на старых ветвях оно распределено по поверхности ветви, а на молодых ветках — по всему их объему.

Предложенная выше модель находит экспериментальное подтверждение в части матерых и старых ветвей [29], однако гипотеза о трехмерном логарифмическом фрактале для описания структуры ветвления молодых веток еще требует своего подтверждения. Экспериментальные данные, приведенные выше, демонстрируют степенную зависимость с показателем $\nu = 1.60\text{--}1.70$, что подразумевает самоподобие ветвей на разных уровнях ветвления. Опираясь на гипотезу самоподобия (см. (4)) и закон сохранения объема при масштабировании (3), можно по крайней мере на качественном уровне показать, что проекция молодых веток дерева на двумерную плоскость представляет собой фрактал на плоскости с размерностью $D_f \approx 1.70$.

5. ГИПОТЕЗА САМОПОДОБИЯ ВЕТВЕЙ

Гипотеза самоподобия формы ветвей при масштабировании может быть сформулирована следующим образом. Единичная ветвь от точки ее ответвления от материнской ветви до точки ветвления на дочерние хорошо описывается цилиндром длиной l и диаметром d . Самоподобие единичного элемента (цилиндра) внутри всей конструкции дерева означает, что выполнены два условия:

$$d_i = \alpha d_{i+1}, \quad l_i = \alpha l_{i+1}, \quad (4)$$

т.е. длина и ширина ветки на следующем уровне ветвления уменьшается в одинаковое число раз α .

Если гипотеза самоподобия справедлива для старых ветвей и выполняется закон сохранения боковой площади ветвей при масштабировании (1), то легко показать, что из (1) и (4) следует, что $\alpha^2 = k$, где k — число дочерних ветвей. Отсюда получаем

$$d_i^2 = k d_{i+1}^2, \quad l_i^2 = k l_{i+1}^2. \quad (5)$$

Первое выражение в (5) является формулировкой закона Леонардо да Винчи для описания структуры дерева [13, 39]. Второе выражение является формулировкой для построения дерева Пифагора, для случая $k = 2$ [29, 45]. Как показано в [29, 39], и та, и другая конструкция являются логарифмическими фракталами в двумерном пространстве, как и смешанная конструкция, выраженная (1). Отметим, что старая (без учета молодых ветвей) часть дерева

в трехмерном пространстве не является логарифмическим фракталом, поскольку объем ветви нижнего уровня не равен сумме объемов ветвей верхнего уровня. Напротив,

$$d_i^2 l_i = k^{3/2} d_{i+1}^2 l_{i+1} \rightarrow V_i / k V_{i+1} = k^{1/2}, \quad (6)$$

т. е. объем ветви нижнего уровня в $k^{1/2}$ больше суммы объемов ветвей верхнего уровня.

Если гипотеза самоподобия справедлива для молодых веток и выполняется закон сохранения объема веток при масштабировании (3), то легко показать, что из (3) и (4) следует равенство $\alpha^3 = k$.

Интересно отметить, что первичным законом роста дерева является ветвление, заложенное в геноме, в то время как пропорции веток определяются факторами формирования ветки во время ее роста и, скорее всего, обусловлены внешними условиями и распределением ресурсной базы. Так что, задавая число $k = 2$ (что выполняется для большинства деревьев), можно уверенно предсказать, что длина и толщина дочерней ветки окажутся в $\sqrt[3]{2} \approx 1.26$ раз короче и тоньше материнской. Если же генетика дерева заставит ветвь поделиться на 3 дочерние ветви, то их длина и толщина окажутся в $\sqrt[3]{3} \approx 1.44$ раза меньше материнской. Интересно было бы проверить экспериментальным путем, какое из правил «работает».

Однако на фотографиях деревьев мы видим их проекцию на плоскость, т. е. площадь веток, а не их объем. Для того чтобы получить соотношение площадей i -й генерации S_i и $(i+1)$ -й генерации S_{i+1} , необходимо перемножить первое и второе уравнения из системы (4):

$$d_i l_i = \alpha^2 d_{i+1} l_{i+1} \Leftrightarrow S_i = \sqrt[3]{k^2} S_{i+1}, \quad (7)$$

$$S_{i+1} = \frac{S_i}{\sqrt[3]{k^2}}.$$

То есть если суммарный объем веток каждой генерации сохраняется, то площадь поверхности ветки $(i+1)$ -й (дочерней) генерации должна быть в $\sqrt[3]{k^2}$ раз меньше площади поверхности ветки i -й (материнской) генерации. Тогда площадь поверхности всех k веток $(i+1)$ -й генерации будет в $\sqrt[3]{k}$ раз больше площади поверхности ветки i -й генерации:

$$k S_{i+1} = \sqrt[3]{k} S_i. \quad (8)$$

То есть на каждом уровне ветвления суммарная площадь поверхности веток будет увеличиваться в $\sqrt[3]{k}$ раз. Смоделируем эту ситуацию на примере логарифмического фрактала дерева Леонардо да Винчи в двумерном пространстве.

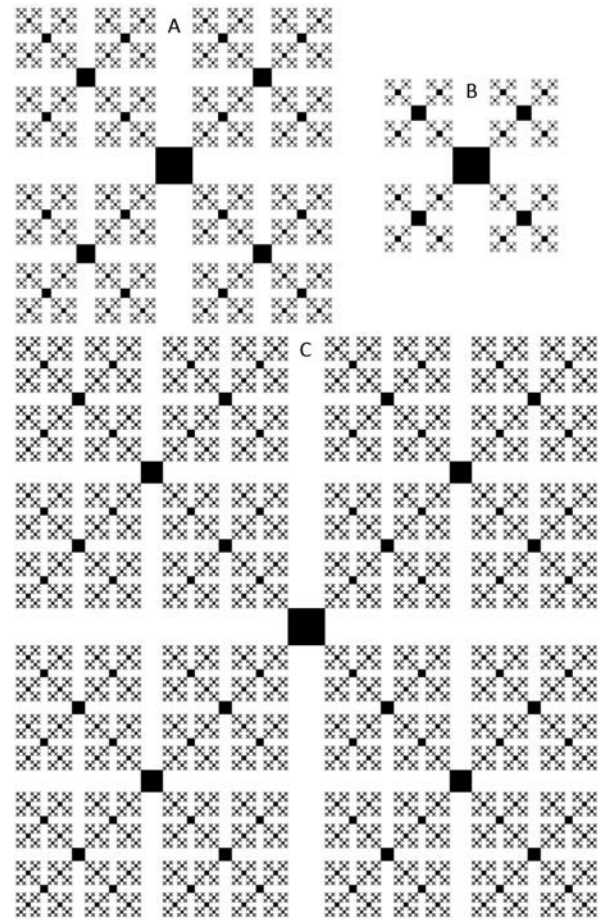


Рис. 6. Модель ветвления дерева Леонардо да Винчи на четыре ветви с условием сохранения площади (A). Модель ветвления дерева на четыре ветви с условием уменьшения площади (B). Модель ветвления дерева на четыре ветви с условием увеличения площади (C)

Объект, в котором на каждом уровне иерархии суммарная площадь элементов одинакова, при исследовании методом фурье-анализа дает кривую интенсивности, которая убывает по закону q^{-2} [29]. Чтобы проиллюстрировать, как меняется кривая интенсивности, если вместо закона сохранения площади мы используем «закон уменьшения» или «закон увеличения» площади, мы сгенерировали три объекта — три аналога дерева Леонардо да Винчи. (рис. 6). Первый (рис. 6A) — модель ветвления дерева на четыре ветви с условием сохранения площади, является логарифмическим фракталом. Процесс его построения следующий: мы берем квадрат и добавляем к его углам с внешней стороны четыре квадрата, длина сторон которых в два раза меньше стороны исходного квадрата. Соответственно, площадь каждого такого квадрата в четыре раза меньше площади исходного квадрата, а суммарная пло-

щадь всех четырех таких квадратов равна площади исходного квадрата. На следующем шаге мы повторяем этот процесс, выбирая в качестве исходных квадраты, добавленные на предыдущем шаге. Такой объект подчиняется закону равенства площади при масштабировании. Всего было сделано 8 таких итераций. Второй объект (рис. 6B) — модель ветвления дерева на четыре ветви с условием уменьшения площади, отличается тем, что сторона квадратов уменьшается не в 2 раза, а в 2.5 раз, а суммарная площадь этих квадратов меньше суммарной площади квадратов предыдущей генерации. При генерации третьего объекта (рис. 6C) — модели ветвления дерева на четыре ветви с условием увеличения площади, на каждом следующем шаге добавляются квадраты, стороны которых лишь в 1.7 раз меньше сторон квадратов, добавленных на предыдущем шаге, и суммарная площадь этих квадратов больше суммарной площади квадратов предыдущей генерации.

Результаты исследования методом фурье-анализа объектов, построенных на рис. 6, представлены на рис. 7. Для удобства сравнения показано произведение фурье-интенсивности и квадрата координаты, $I(q)q^2$, в зависимости от координаты q — так называемое представление Кратки. Такое представление выделяет зависимость q^{-2} , дополнительно подчеркивая особенности кривой. Так, в частности, произведение $I(q)q^2$ в интересующем нас диапазоне q теперь должно быть константой, что очень удобно для обнаружения в исследуемом объекте логарифмического фрактала. Однако произведение $I(q)q^2$ демонстрирует осциллирующий характер с ростом переданного импульса q . Осцилляции вызваны регулярной структурой объектов исследования. Они имеют квазипериодический характер в логарифмическом масштабе, что указывает на фрактальные свойства исследуемого объекта.

Показатель степени (наклон кривых в двойном логарифмическом масштабе) оказывается разным для различных объектов (рис. 7). Если площадь добавляемых генераций не меняется (рис. 6A), наклон кривой рассеяния равен $\nu = 1.99 \pm 0.04$. Если суммарная площадь добавляемой генерации уменьшается с уменьшением масштаба с фактором (4/6.25) на генерацию (рис. 6B), то наклон кривой рассеяния равен $\nu = 2.24 \pm 0.03$ (больше 2), а если площадь добавляемых генераций увеличивается с фактором (4/2.89) на генерацию (рис. 6C), то наклон кривой рассеяния равен $\nu = 1.68 \pm 0.06$ (меньше 2).

Таким образом, показано, что если суммарная площадь дочерних веток на изображении дерева больше в $\sqrt[3]{k}$, что является следствием сохранения

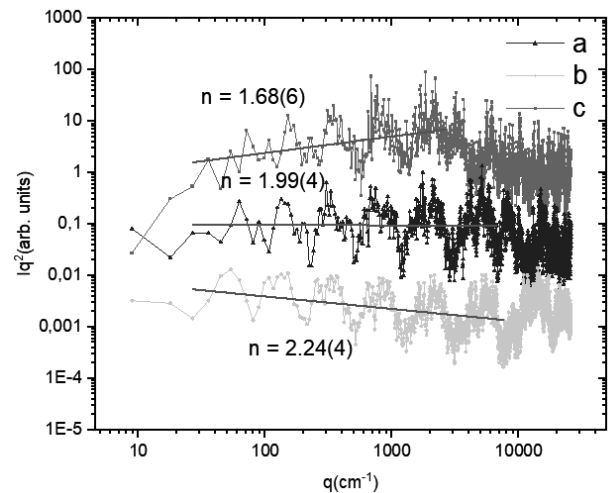


Рис. 7. Исследование построенных объектов методом численного фурье-анализа

суммарного объема веток на разных уровнях ветвления, то показатель степени кривой рассеяния оказывается меньше 2. То есть модель ветвления дерева с сохранением объема и с сохранением формы веток при ветвлении дает при исследовании их методом численного фурье-анализа результаты, схожие с результатами исследования фотографий молодых деревьев и фотографий молодых веток.

Интересно обсудить вопрос о превращении пропорций логарифмического фрактала в трехмерном пространстве для молодых веток в пропорции двумерного логарифмического фрактала для взрослых ветвей. На определенной стадии роста ветви такой процесс превращения должен быть существенным именно для ветвей (или части ветви) с характерными размерами, соответствующими точке перегиба при q_c в зависимости $I(q)$ на рис. 8–15 (см. Приложение). Эта точка перегиба q_c характеризует ветви диаметром от 3 до 6 см в зависимости от сорта дерева и, возможно, условий его роста. Очевидно, что по мере перехода ветви из одного режима роста в другой меняются именно пропорции ветви. Можно утверждать, что внутренняя часть ветвей или ствола должна подчиняться закону логарифмического фрактала в трехмерном пространстве, однако она гораздо меньше наружной части ствола, которая подчиняется закону логарифмического фрактала в двумерном пространстве. Учитывая логарифмическую шкалу, отложенную вдоль оси q (ось размеров), мы уверенно видим точку перегиба или перехода из одного режима в другой, хотя на линейной шкале этот переход выглядел бы более растянутым. Поэтому экспериментальные кривые в двойном логарифмическом масштабе демонстрируют бифракционную картину рассеяния.

6. ВЫВОДЫ

Методом численного фурье-анализа исследованы фрактальные свойства при формировании структуры ветвления лиственных деревьев. Показано, что кривая интенсивности в зависимости от координаты фурье-пространства $I(q) \sim q^{-\nu}$ имеет два участка с различными показателями степени ν и точку перегиба между ними. Для старых (крупных) ветвей при малых q показатель степени равен 2, что соответствует закону логарифмического фрактала в двумерном пространстве: площадь поверхности нижней ветви равна сумме площадей поверхности ветвей после ее ветвления, т. е. выполняется закон сохранения площади при масштабировании. Можно сделать вывод, что живая ткань старых (крупных) ветвей взрослых деревьев формируется только на их поверхности. Показатель степени кривой Фурье в области больших q равен $\nu = 1.6$ – 1.7 и обусловлен законом строения молодых веток, которые целиком состоят из живых биологических клеток, участвующих в росте дерева. В отличие от старых ветвей, жизнь в них сосредоточена во всем объеме ветки, а не только на поверхности. Сформулировано предположение, что в молодых ветках сохраняется не площадь поверхности, а их объем на разных уровнях ветвления. То есть строение веток на верхних уровнях ветвления подчиняется закону сохранения объема при масштабировании, что соответствует модели логарифмического фрактала в трехмерном пространстве. Предложена математическая модель, обобщающая концепции логарифмического фрактала на поверхности для взрослых ветвей и логарифмического фрактала в объеме для молодых веток, которая эквивалентна утверждению, что количество живых клеток на каждом уровне ветвления остается постоянным, хотя на старых ветвях оно распределено по поверхности ветви, а на молодых ветках — по всему их объему. Сконструированы численные модели двумерных изображений дерева, подчиняющегося закону сохранения объема в трехмерном пространстве (закон роста молодого дерева). Численный фурье-анализ моделей демонстрирует совпадение в пределах погрешности с результатами фурье-анализа, полученными для реальных деревьев. Таким образом, построена целостная фрактальная концепция роста и структуры ветвления отдельно стоящих лиственных деревьев.

Финансирование. Работа поддержана Российским научным фондом (грант № 20-12-00188).

ПРИЛОЖЕНИЕ

Для демонстрации общности закона масштабирования структуры деревьев мы представляем серию изображений различных деревьев и фурье-анализ этих изображений. Все они имеют одинаковый вид кривых с перегибом, характеризующим двухэтапную структуру формирования ветвей лиственного дерева. Для больших масштабов (взрослых ветвей) показатель степени для всех приведенных ниже изображений близок или в пределах ошибки равен $\nu_1 = 2.00$, а для малых масштабов (молодых веток) показатель оказался меньше 2 и приближается к $\nu_2 \approx 1.6$ – 1.8 . Во всех случаях точка перегиба $q_c \approx 0.3 \text{ см}^{-1}$, что соответствует линейному среднему размеру $r_c = 20 \text{ см}$. При этом средний линейный размер прямоугольного элемента $r_c = \sqrt{l_c d_c} = 20 \text{ см}$ соответствует толщине ветки $d_c = 6.6 \text{ см}$ и ее длине $l_c = 60 \text{ см}$. То есть ветки с размерами меньшими, чем d_c и l_c , описываются одним законом масштабирования, а ветви с размерами большими, чем d_c и l_c , — другим. Структура больших ветвей описывается законом логарифмического фрактала в двумерном пространстве изображения дерева — законом сохранения площади при масштабировании. Структура малых веток описывается законом логарифмического фрактала в трехмерном пространстве, который при проекции на двумерную плоскость имитирует зависимость для классического фрактала с $\nu_2 = 1.6$ – 1.8 .

На рис. 8 представлены изображение ивы и кривая фурье-интенсивности в зависимости от импульса в двойном логарифмическом масштабе с показателями степени для больших ветвей $\nu_1 = 1.92(3)$ в диапазоне координат обратного пространства от $6 \cdot 10^{-2}$ до $5 \cdot 10^{-1} \text{ см}^{-1}$ и для малых веток $\nu_2 = 1.77(1)$ в диапазоне от $5 \cdot 10^{-1}$ до 4 см^{-1} . Точка перегиба $q_c = 5 \cdot 10^{-1} \text{ см}^{-1}$ соответствует среднему расстоянию в 12 см, что в терминах толщины ветви конвертируется в 4 см, а в терминах длины ветви — в 36 см. Таким образом, структура ветвей длиной от 36 до 300 см (толщиной от 4 до 30 см) описывается структурой логарифмического фрактала в двумерном пространстве. А структура ветвей длиной от 4.5 до 36 см (толщиной от 0.5 до 4 см) описывается структурой логарифмического фрактала в трехмерном пространстве.

На рис. 9 представлены изображение липы и кривая фурье-интенсивности в зависимости от импульса в двойном логарифмическом масштабе с показателями степени для больших ветвей $\nu_1 = 2.04 \pm 0.07$ в диапазоне координат обратного пространства от

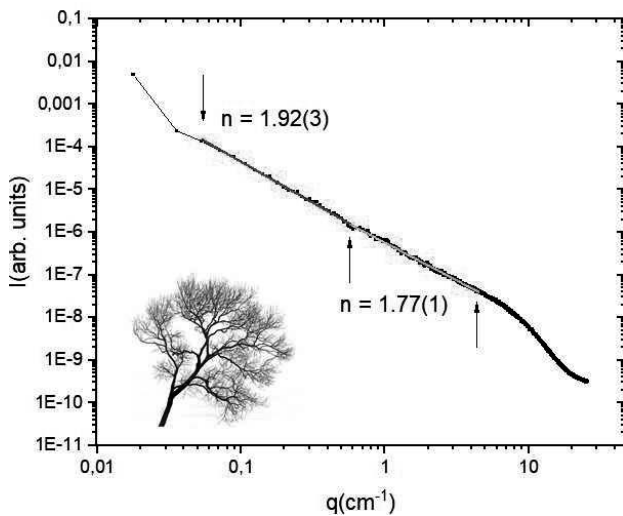


Рис. 8. Исследование изображения ивы методом численного фурье-анализа

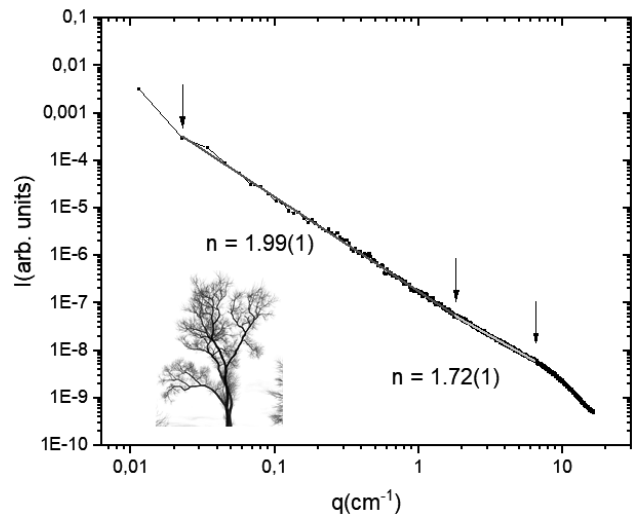


Рис. 10. Исследование изображения яблони методом численного фурье-анализа

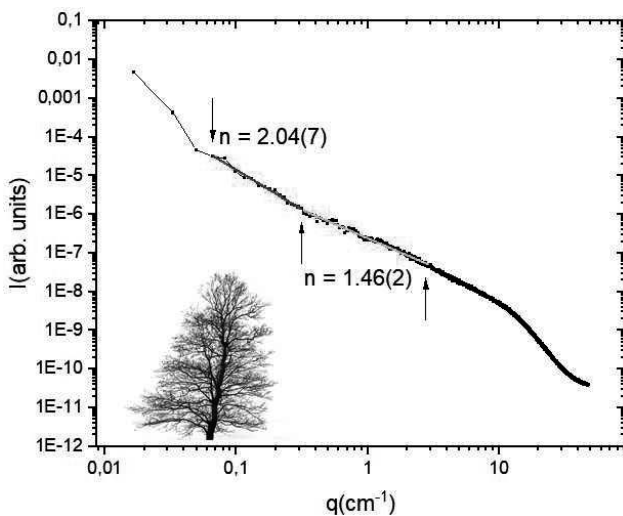


Рис. 9. Исследование изображения липы методом численного фурье-анализа

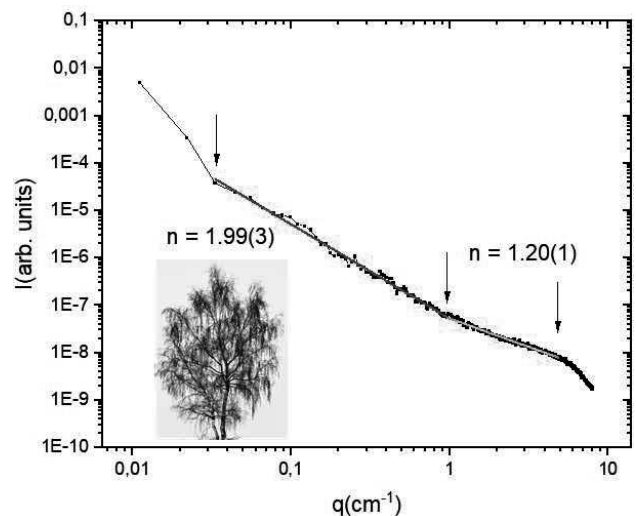


Рис. 11. Исследование изображения березы методом численного фурье-анализа

$6 \cdot 10^{-2}$ до $3 \cdot 10^{-1} \text{ см}^{-1}$ и для малых веток $\nu_2 = 1.74(1)$ в диапазоне от $3 \cdot 10^{-1}$ до 3 см^{-1} . Точка перегиба $q_c = 3 \cdot 10^{-1} \text{ см}^{-1}$ соответствует среднему расстоянию в 20 см, что в терминах толщины ветви конвертируется в 6.6 см, а в терминах длины ветви — в 60 см. Таким образом, структура ветвей длиной от 60 до 300 см (толщиной от 6.6 до 30 см) описывается структурой логарифмического фрактала в двумерном пространстве. А структура ветвей длиной от 6 до 60 см (толщиной от 0.6 до 6 см) описывается структурой логарифмического фрактала в трехмерном пространстве.

На рис.10 представлены изображение яблони и кривая фурье-интенсивности в зависимости от импульса в двойном логарифмическом масштабе с показателями степени для больших ветвей $\nu_1 = 1.99 \pm 0.01$ в диапазоне координат обратного

пространства от $2 \cdot 10^{-2}$ до 1.5 см^{-1} и для малых веток $\nu_2 = 1.72 \pm 0.01$ в диапазоне от 1.5 до 6 см^{-1} . Точка перегиба $q_c = 1.5 \text{ см}^{-1}$ соответствует среднему расстоянию в 4 см, что в терминах толщины ветви конвертируется в 1.3 см, а в терминах длины ветви — в 12 см. Таким образом, структура ветвей длиной от 12 до 1000 см (толщиной от 1.3 до 100 см) описывается структурой логарифмического фрактала в двумерном пространстве. А структура ветвей длиной от 3 до 12 см (толщиной от 0.3 до 1.3 см) описывается структурой логарифмического фрактала в трехмерном пространстве.

На рис.11 представлены изображение березы и кривая фурье-интенсивности в зависимости от импульса в двойном логарифмическом масштабе с показателями степени для больших ветвей $\nu_1 = 1.99 \pm 0.03$ в диапазоне координат обратного

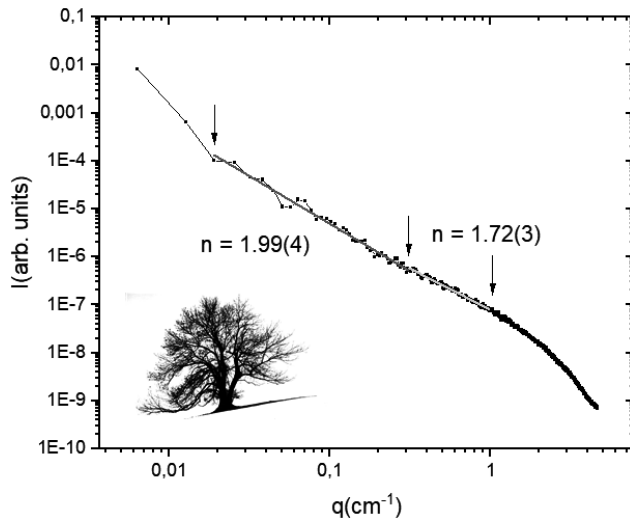


Рис. 12. Исследование изображения дуба методом численного фурье-анализа

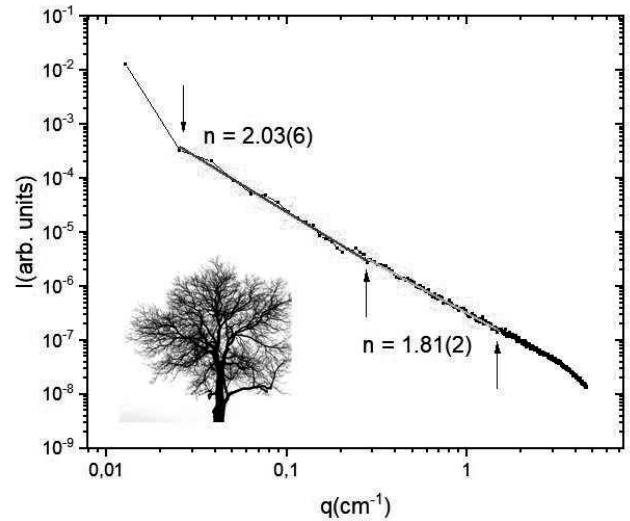


Рис. 14. Исследование изображения дерева неуставленной породы методом численного фурье-анализа

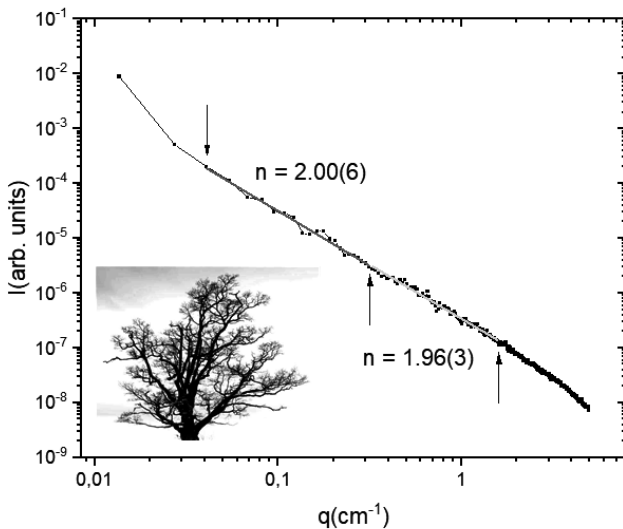


Рис. 13. Исследование изображения еще одного дуба методом численного фурье-анализа

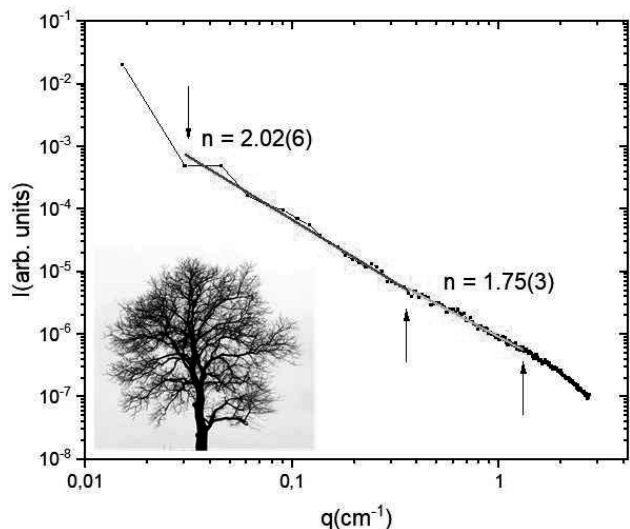


Рис. 15. Исследование изображения дерева той же неуставленной породы методом численного фурье-анализа

пространства от $3 \cdot 10^{-2}$ до 1 см^{-1} и для малых веток $\nu_2 = 1.20 \pm 0.01$ в диапазоне от 1 до 6 см^{-1} . Точка перегиба $q_c = 1 \text{ см}^{-1}$ соответствует среднему расстоянию в 6 см, что в терминах толщины ветви конвертируется в 2 см, а в терминах длины ветви — в 18 см. Таким образом, структура ветвей длиной от 18 до 600 см (толщиной от 2 до 60 см) описывается структурой логарифмического фрактала в двумерном пространстве. А структура ветвей длиной от 3 до 18 см (толщиной от 0.3 до 2 см) описывается структурой логарифмического фрактала в трехмерном пространстве.

На рис.12 представлены изображение дуба и кривая фурье-интенсивности в зависимости от импульса в двойном логарифмическом масшта-

бе с показателями степени для больших ветвей $\nu_1 = 1.99 \pm 0.04$ в диапазоне координат обратного пространства от $2 \cdot 10^{-2}$ до $3 \cdot 10^{-1} \text{ см}^{-1}$ и для малых веток $\nu_2 = 1.72 \pm 0.03$ в диапазоне от $3 \cdot 10^{-1}$ до 1 см^{-1} . Точка перегиба $q_c = 3 \cdot 10^{-1} \text{ см}^{-1}$ соответствует среднему расстоянию в 20 см, что в терминах толщины ветви конвертируется в 6.6 см, а в терминах длины ветви — в 60 см. Таким образом, структура ветвей длиной от 60 до 900 см (толщиной от 6.6 до 100 см) описывается структурой логарифмического фрактала в двумерном пространстве. А структура ветвей длиной от 18 до 60 см (толщиной от 2 до 6.6 см) описывается структурой логарифмического фрактала в трехмерном пространстве.

На рис.13 представлены изображение другого дуба и кривая фурье-интенсивности в зависимости от импульса в двойном логарифмическом масштабе с показателями степени для больших ветвей $\nu_1 = 2.00 \pm 0.06$ в диапазоне координат обратного пространства от $4 \cdot 10^{-2}$ до $3 \cdot 10^{-1} \text{ см}^{-1}$ и для малых веток $\nu_2 = 1.96 \pm 0.03$ в диапазоне от $3 \cdot 10^{-1}$ до 1.5 см^{-1} . Точка перегиба $q_c = 3 \cdot 10^{-1} \text{ см}^{-1}$ соответствует среднему расстоянию в 20 см, что в терминах толщины ветви конвертируется в 6.6 см, а в терминах длины ветви — в 60 см. Таким образом, структура ветвей длиной от 60 до 600 см (толщиной от 6.6 до 60 см) описывается структурой логарифмического фрактала в двумерном пространстве. А структура ветвей длиной от 12 до 60 см (толщиной от 1.3 до 6.6 см) описывается структурой логарифмического фрактала в трехмерном пространстве.

На рис.14 представлены изображение дерева неустановленной породы и кривая фурье-интенсивности в зависимости от импульса в двойном логарифмическом масштабе с показателями степени для больших ветвей $\nu_1 = 2.03 \pm 0.06$ в диапазоне координат обратного пространства от $2 \cdot 10^{-2}$ до $3 \cdot 10^{-1} \text{ см}^{-1}$ и для малых веток $\nu_2 = 1.81 \pm 0.02$ в диапазоне от $3 \cdot 10^{-1}$ до 1.5 см^{-1} . Точка перегиба $q_c = 3 \cdot 10^{-1} \text{ см}^{-1}$ соответствует среднему расстоянию в 20 см, что в терминах толщины ветви конвертируется в 6.6 см, а в терминах длины ветви — в 60 см. Таким образом, структура ветвей длиной от 60 до 600 см (толщиной от 6.6 до 60 см) описывается структурой логарифмического фрактала в двумерном пространстве. А структура ветвей длиной от 12 до 60 см (толщиной от 1.3 до 6.6 см) описывается структурой логарифмического фрактала в трехмерном пространстве.

На рис. 15 представлены изображение дерева той же неустановленной породы, кривая фурье-интенсивности в зависимости от импульса в двойном логарифмическом масштабе с показателями степени для больших ветвей $\nu_1 = 2.02 \pm 0.06$ в диапазоне координат обратного пространства от $3 \cdot 10^{-2}$ до $3 \cdot 10^{-1} \text{ см}^{-1}$ и для малых веток $\nu_2 = 1.75 \pm 0.03$ в диапазоне от $3 \cdot 10^{-1}$ до 1.5 см^{-1} . Точка перегиба $q_c = 3 \cdot 10^{-1} \text{ см}^{-1}$ соответствует среднему расстоянию в 20 см, что в терминах толщины ветви конвертируется в 6.6 см, а в терминах длины ветви — в 60 см. Таким образом, структура ветвей длиной от 60 до 900 см (толщиной от 6.6 до 90 см) описывается структурой логарифмического фрактала в двумерном пространстве. А структура ветвей длиной от 12 до 60 см (толщиной от 1.3 до 6.6 см) описывается структурой логарифмического фрактала в трехмерном пространстве.

ЛИТЕРАТУРА

1. B. Mandelbrot, *The Fractal Geometry of Nature*, Freeman, New York (1983).
2. H. O. Peitgen and P. H. Richter, *The Beauty of Fractals*, Springer, Berlin (1986).
3. Е. Федер, *Фракталы*, Мир, Москва (1991).
4. В. К. Балханов, Ю. Б. Башкуев, *Моделирование разрядов молнии фрактальной геометрией*, ЖТФ **82**, 126 (2012).
5. А. Г. Бершадский, *Фрактальная структура турбулентных вихрей*, ЖЭТФ **96**, 625 (1989).
6. *Fractals in Biology and Medicine*, ed. by T. F. Nonnenmacher, G. A. Losa, and E. R. Weibel, Birkhäuser Verlag, Basel (1994).
7. *Fractals in Biology and Medicine*, Vol. II, ed. by G. Losa, T. F. Nonnenmacher, D. Merlini, and E. R. Weibel, Birkhäuser Verlag, Basel (1998).
8. *Fractals in Biology and Medicine*, Vol. III, ed. by G. Losa, D. Merlini, T. F. Nonnenmacher, and E. R. Weibel, Birkhäuser Verlag, Basel (2002).
9. *Fractals in Biology and Medicine*, Vol. VI, ed. by G. Losa, D. Merlini, T. F. Nonnenmacher, and E. R. Weibel, Birkhäuser Verlag, Basel (2005).
10. L. S. Liebovitch, *Fractals and Chaos Simplified for the Life Sciences*, Oxford Univ. Press, New York (1998).
11. I. C. Andronache, H. Ahammer, H. F. Jelineck, D. Pep-tenatu, A.-M. Ciobotaru, C. C. Draghici, R. D. Pintiliu, A. G. Simion, and C. Teodorescu, *Fractal Analysis for Studying the Evolution of Forests*, Chaos, Solitons and Fractals **91**, 310 (2016).
12. А. И. Гурцев, Ю. Л. Цельникер, *Фрактальная структура ветви дерева*, Сибирский экологический журнал **4**, 431 (1999).
13. J. P. Richter and R. C. Bell, *The Notebooks of Leonardo da Vinci*, Dover, New York (1970).
14. K. Shinozaki, K. Yoda, K. Hozumi, and T. Kira, *A Quantitative Analysis of Plant Form-the Pipe Model Theory I. Basic Analyses*, Jpn. J. Ecol. **14**, 97 (1964).
15. Th. A. McMahon and R. E. Kronauer, *J. Theor. Biol.* **59**, 443 (1976).
16. G. B. West, J. H. Brown, and B. J. Enquist, *A General Model for the Origin of Allometric Scaling Laws in Biology*, Science **276**, 122 (1997).

17. G. B. West, J. H. Brown, and B. J. Enquist, *The Fourth Dimension of Life: Fractal Geometry and Allometric Scaling of Organisms*, Science **284**, 1677 (1999).
18. G. B. West, B. J. Enquist, and J. H. Brown, *A General Quantitative Theory of Forest Structure and Dynamics*, PNAS **106**, 7040 (2009).
19. F. Simini, T. Anfodillo, M. Carrer, J. R. Banavar, and A. Maritan, *Self-Similarity and Scaling in Forest Communities*, PNAS **107**, 7658 (2010).
20. L. Kocillari, M. E. Olson, S. Suweis et al., *The Widened Pipe Model of Plant Hydraulic Evolution*, PNAS **118**, e2100314118 (2021).
21. R. Lehnebach, R. Beyer, V. Letort, and P. Heuret, *The Pipe Model Theory Half a Century on: a Review*, Annals of Botany **121**, 773 (2018).
22. C. Eloy, *Leonardo's Rule, Self-Similarity, and Wind-Induced Stresses in Trees*, Phys. Rev. Lett. **107**, 258101 (2011).
23. R. Minamino and M. Tatenno, *Tree Branching: Leonardo da Vinci's Rule versus Biomechanical Models*, PLoS One **9**, e93535 (2014).
24. E. Nikinmaa, *Analyses of the Growth of Scots Pine: Matching Structure with Function*, Acta Forestalia Fennica **235**, 7681 (1992).
25. K. Sone, K. Noguchi, and I. Terashima, *Dependency of Branch Diameter Growth in Young Acer Trees on Light Availability and Shoot Elongation*, Tree Physiology **25**, 39 (2005).
26. K. Sone, A. A. Suzuki, S. Miyazawa, K. Noguchi, and T. Terashima, *Maintenance Mechanisms of the Pipe Model Relationship and Leonardo da Vinci's Rule in the Branching Architecture of Acer Rufinerve Trees*, J. Plant Res. **122**, 41 (2009).
27. Ю. Л. Цельникер, *Структура кроны ели*, Лесоведение **4**, 35 (1994).
28. Ю. Л. Цельникер, М. Д. Корзухин, Б. Б. Зейде, *Морфологические и физиологические исследования кроны деревьев*, Мир Урании, Москва (2000).
29. S. V. Grigoriev, O. D. Shnyrkov, P. M. Pustovoyt, E. G. Iashina, and K. A. Pshenichnyi, *Experimental Evidence for Logarithmic Fractal Structure of Botanical Trees*, Phys. Rev. E **105**, 044412 (2022).
30. H. D. Bale and P. W. Schmidt, Phys. Rev. Lett. **53**, 596 (1984).
31. J. Teixeira, *Small-Angle Scattering by Fractal Systems*, J. Appl. Crystallogr. **21**, 781 (1988).
32. Po-zen Wong and A. J. Bray, *Porod Scattering from Fractal Surfaces*, Phys. Rev. Lett. **60**, 1344 (1988).
33. Е. Г. Яшина, С. В. Григорьев, *Малоугловое рассеяние нейтронов на фрактальных объектах*, Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования **9**, 5 (2017).
34. R. Zwiggelaar and C. R. Bull, *Optical Determination of Fractal Dimensions Using Fourier Transforms*, Opt. Engin. **34**, 1325 (1995).
35. D. A. Zimnyakov and V. V. Tuchin, *Fractality of Speckle Intensity Fluctuations*, Appl. Opt. **35**, 4325 (1996).
36. C. Allain and M. Cloitre, *Optical Diffraction on Fractals*, Phys. Rev. B **33**, 3566 (1986).
37. Дж. Гудмен, *Введение в фурье-оптику*, Мир, Москва (1970).
38. А. Н. Матвеев, *Оптика*, Высшая школа, Москва (1985).
39. J. O. Indekeu and G. Fleerackers, *Logarithmic Fractals and Hierarchical Deposition of Debris*, Physica A **261**, 294 (1998).
40. П. М. Пустовойт, Е. Г. Яшина, К. А. Пшеничный, С. В. Григорьев, *Классификация фрактальных и нефрактальных объектов в пространстве двух измерений*, Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования **12**, 3 (2020).
41. А. А. Зинчик, Я. Б. Музыченко, А. В. Смирнов, С. К. Стафеев, *Расчет фрактальной размерности регулярных фракталов по картине дифракции в дальней зоне*, Научно-техн. вестник СПбГУ ИТМО **60**, 17 (2009).
42. С. В. Григорьев, О. Д. Шнырков, К. А. Пшеничный, П. М. Пустовойт, Е. Г. Яшина, *Модель фрактальной организации хроматина в двумерном пространстве*, ЖЭТФ **163**, 428 (2023).
43. <https://github.com/tre3k/fractal>
44. И. Г. Серебряков, *Экологическая морфология растений. Жизненные формы покрытосемянных и хвойных*, Высшая школа, Москва (1962).
45. L. Teia, *Anatomy of the Pythagoras' Tree*, Australian Senior Mat. J. **30**, 38 (2016).

Главный редактор *А. И. СМЕРНОВ*

Редколлегия:

д-р физ.-мат. наук С. О. АЛЕКСЕЕВ, канд. физ.-мат. наук Ю. С. БАРАШ,
д-р физ.-мат. наук И. Г. ЗУБАРЕВ,
д-р физ.-мат. наук Е. И. КАЦ (зам. гл. редактора, представительство ЖЭТФ во Франции),
д-р физ.-мат. наук В. П. КРАЙНОВ, д-р физ.-мат. наук А. С. МЕЛЬНИКОВ
д-р физ.-мат. наук М. С. ПШИРКОВ акад. М. В. САДОВСКИЙ,
канд. физ.-мат. наук С. С. СОСИН, член-корр. РАН С. В. ТРОИЦКИЙ (зам. гл. редактора),
д-р физ.-мат. наук А. В. ФИЛИППОВ, член-корр. РАН И. А. ФОМИН (зам. гл. редактора),

Редакционный совет:

член-корр. РАН В. В. ЛЕБЕДЕВ, д-р физ.-мат. наук В. С. ПОПОВ

Зав. редакцией Н. Г. Церевитинова
Редакторы: Л. Б. Кульчицкая, Т. Г. Орехова, Т. Н. Смирнова