

*ИЗВЕСТИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК*

СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ



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

**НАУКА**

— 1727 —



СОДЕРЖАНИЕ

Том 88, номер 12, 2024

Нанооптика, фотоника и когерентная спектроскопия

Возможности оптотермических ловушек для пространственного упорядочения микрообъектов

А. М. Майорова, С. П. Котова, Н. Н. Лосевский, Д. В. Проконова, С. А. Самагин 1844

Дифракционные оптические элементы для реализации трехмерной наноскопии с вращающимися световыми полями

Д. В. Проконова, И. Ю. Еремчев, Н. Н. Лосевский, Д. А. Белоусов, С. К. Голубцов, С. П. Котова, А. В. Наумов 1851

Нелинейные эффекты в ансамбле ангармонических осцилляторов

А. М. Башаров 1858

Алгоритм вычисления коэффициента прохождения электронов через периодические одномерные и двумерные наноструктуры

Н. Р. Садыков, С. Н. Скрыбин 1866

Влияние расстройки групповых скоростей оптических гармоник на отражение и прохождение излучения в активной периодической среде

А. А. Калинович, И. Г. Захарова, Т. М. Лысак 1873

Малопериодные двухчастотные световые пули при расстройках фазовых и групповых скоростей

А. А. Калинович, К. В. Кошкин, М. В. Комиссарова 1881

Влияние внешнего магнитного поля на плотность тока в фотонном кристалле из примесных углеродных нанотрубок под действием лазерного импульса

Ю. В. Двужилова, И. С. Двужилов, Ю. В. Кистенев 1887

Рассеяние 3D предельно коротких импульсов на металлической неоднородности в массиве углеродных нанотрубок

С. В. Белибихин, Н. Н. Конобеева 1892

Анализ локальной подвижности макромолекулы поливинилпирролидона

Д. И. Камалова, О. А. Кочурова 1897

Электронный парамагнитный резонанс обменно-связанных пар ионов $[\text{Fe}^+ - \text{Fe}^{2+}]$ в кристалле $\text{BaF}_2:\text{Fe}$

Р. Б. Зарипов, В. А. Уланов, Р. Р. Зайнуллин, Р. И. Калимуллин 1901

Структура и магнитные свойства примесных комплексов $[\text{NiF}_4\text{F}_4\text{F}_{\text{int}}]^{6-}(\text{C}_{4v})$ в кристалле BaF_2 : данные изучения методом ЭПР

В. А. Уланов, И. В. Яцык, Р. Б. Зарипов, Р. Р. Зайнуллин, В. А. Голенищев-Кутузов 1911

Электронный парамагнитный резонанс ионов Gd^{3+} в узкозонном полупроводнике $\text{Pb}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Cu}_y\text{S}$: эффекты влияния резонансных переходов на проводимость

В. А. Уланов, Р. Р. Зайнуллин, И. В. Яцык, А. В. Шестаков, А. М. Сеницин 1919

Изменение спектров комбинационного рассеяния света от поверхности титановых фольг при их фторировании

П. Б. Сергеев, Н. Н. Мельник 1926

Обнаружение одиночных молекул по плазмонно-усиленной люминесценции коллоидных наночастиц CeYbF_3

Э. А. Избасарова, А. Р. Газизов 1932

Гидродинамическое моделирование пространственной дисперсии и поверхностных мод тонких металлических пленок методом конечных разностей	1940
<i>А. Р. Газизов, Э. А. Избасарова</i>	
Анализ мод Шмидта для сверхширокополосных бифотонов, генерируемых в фотонно-кристаллическом волокне	1946
<i>М. А. Смирнов, А. М. Смирнова, А. Ф. Хайруллин, О. А. Ермишев, С. А. Мусеев</i>	
Анализ возможности повышения степени случайности шума с помощью непрерывного вейвлет-преобразования на примере последовательности чисел, формируемой оптическим генератором случайного шума	1951
<i>М. Э. Сибгатуллин, Д. А. Мавков, Л. Р. Гилязов, Н. М. Арсланов</i>	
Импринтинг апконверсионных наночастиц методами сканирующей зондовой микроскопии	1957
<i>А. П. Чукланов, А. С. Морозова, Е. О. Митюшкин, Л. А. Нуртдинова, А. В. Леонтьев, В. Г. Никифоров, Н. И. Нургазизов</i>	
Прецизионная селекция из ансамбля, перемещение в нанометровых масштабах и угловое ориентирование наночастиц на основе NaYF_4 и YVO_4 , допированных Yb и Er методами сканирующей зондовой микроскопии	1963
<i>А. П. Чукланов, А. С. Морозова, Е. О. Митюшкин, В. Г. Никифоров, Н. И. Нургазизов</i>	
Невзаимность оптических свойств кристаллов YLiF_4 и LuLiF_4 с примесями эрбия в постоянных и импульсных магнитных полях	1969
<i>А. М. Шегада, С. Л. Коралева, О. А. Морозов</i>	
Структурные особенности и эффект температурной памяти в застеклованной пленке бета-дикетонатного комплекса европия(III)	1974
<i>Д. В. Лапаев, В. Г. Никифоров, Д. К. Жарков, А. А. Князев, Ю. Г. Галяметдинов</i>	
Мультимодальные люминесцентные апконверсионные сенсоры температуры NaYF_4 : Yb, Er, Tm для биологических приложений	1981
<i>Е. О. Митюшкин, А. Г. Шмелев, А. В. Леонтьев, Л. А. Нуртдинова, Д. К. Жарков, В. Г. Никифоров</i>	
Ориентационная релаксация ферромагнитных анизотропных коллоидных частиц в магнитной жидкости	1991
<i>Ю. А. Филиппова, О. А. Якушева, А. В. Панугаева</i>	
Комплексное дистанционное диагностирование дефектов в изоляции высоковольтного оборудования	1997
<i>В. А. Голенищев-Кутузов, А. В. Голенищев-Кутузов, А. В. Семенников, Р. И. Калимуллин, Д. А. Иванов</i>	
3D-микроструктуры для ввода излучения в фотонные интегральные схемы	2005
<i>Д. А. Колымагин, А. И. Проходцов, Д. А. Чубич, Р. П. Матитал, А. В. Казанцева, Д. П. Емельянов, В. В. Ковалюк, А. Г. Витухновский, Г. Н. Гольцман</i>	

CONTENTS

Vol. 88, No. 12, 2024

Nano-optics, Photonics, and Coherent Spectroscopy

Capabilities of optothermal traps for space ordering of microscopic objects <i>A. M. Mayorova, S. P. Kotova, N. N. Losevsky, D. V. Prokopova, S. A. Samagin</i>	1844
Diffraction optical elements for the implementation of three-dimensional nanoscopy using rotating light fields <i>D. V. Prokopova, I. Y. Eremchev, N. N. Losevsky, D. A. Belousov, S. K. Golubtsov, S. P. Kotova, A. V. Naumov</i>	1851
Nonlinear effects in an ensemble of anharmonic oscillators <i>A. M. Basharov</i>	1858
Algorithm for calculating the transmission coefficient through periodic one-dimensional and two-dimensional nanostructures <i>N. R. Sadykov, S. N. Skryabin</i>	1866
Influence of group velocity detuning of optical harmonics on reflection and transmission of radiation in an active periodic medium <i>A. A. Kalinovich, I. G. Zakharova, T. M. Lysak</i>	1873
Few-cycle two-frequency light bullets with detuning of phase and group velocities <i>A. A. Kalinovich, K. V. Koshkin, M. V. Komissarova</i>	1881
Influence of an external magnetic field on the current density in a photon crystal from impurity carbon nanotubes under the action of a laser pulse <i>Yu. V. Dvuzhilova, I. S. Dvuzhilov, Yu. V. Kistenev</i>	1887
Scattering of 3D extremely short pulses on a metallic inhomogeneity in an array of carbon nanotubes <i>S. V. Belibikhin, N. N. Konobeeva</i>	1892
Analysis of local mobility of polyvinylpyrrolidone macromolecule <i>D. I. Kamalova, O. A. Kochurova</i>	1897
Electron paramagnetic resonance of exchange-coupled $[\text{Fe}^+-\text{Fe}^{2+}]$ pairs in BaF_2 : Fe crystal <i>R. B. Zaripov, V. A. Ulanov, R. R. Zainullin, R. I. Kalimullin</i>	1901
Structure and magnetic properties of impurity complexes $[\text{NiF}_4\text{F}_4\text{F}_{\text{int}}]^{6-}(\text{C}_{4v})$ in the BaF_2 crystal: EPR study data <i>V. A. Ulanov, I. V. Yatsyk, R. B. Zaripov, R. R. Zainullin, V. A. Golenishchev-Kutuzov</i>	1911
Electronic paramagnetic resonance of Gd^{3+} ions in a $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Gd}_x\text{Cu}_y\text{S}$ narrow-gap semiconductor: effects of resonance transitions on conductivity <i>V. A. Ulanov, R. R. Zainullin, I. V. Yatsyk, A. V. Shestakov, A. M. Sinitsyn</i>	1919
Changes in Raman spectra from the surface of titanium foils under their fluorination <i>P. B. Sergeev, N. N. Melnik</i>	1926
Single molecules detection according to plasmon-enhanced photoluminescence in CeYTbF_3 colloidal nanoparticles <i>E. A. Izbasarova, A. R. Gazizov</i>	1932
Hydrodynamic finite-difference time-domain simulation of spatial dispersion and surface modes of thin metal films <i>A. R. Gazizov, E. A. Izbasarova</i>	1940

Analysis of Schmidt modes of ultra-broadband biphotons generated in a photonic crystal fiber <i>M. A. Smirnov, A. M. Smirnova, A. F. Khairullin, O. A. Ermishev, S. A. Moiseev</i>	1946
Analysis of the possibility of increasing the degree of randomness of noise using a continuous wavelet transform on the example of a sequence of numbers generated by an optical random noise generator <i>M. E. Sibgatullin, D. A. Mavkov, L. R. Gilyazov, N. M. Arslanov</i>	1951
An imprinting of upconversion nanoparticles by using scanning probe microscopy methods <i>A. P. Chuklanov, A. S. Morozova, E. O. Mityushkin, L. A. Nurtdinova, A. V. Leontyev, V. G. Nikiforov, N. I. Nurgagizov</i>	1957
The precision selection from an ensemble, movement on nanometer scale and angular orientation of nanoparticles based on NaYF ₄ and YVO ₄ doped with Yb and Er, showing upconversion luminescent properties. The scanning probe microscopy approach <i>A. P. Chuklanov, A. S. Morozova, E. O. Mityushkin, V. G. Nikiforov, N. I. Nurgagizov</i>	1963
Nonreciprocity in the behavior of photon echo in constant and pulsed magnetic fields in YLiF ₄ : Er ³⁺ and LuLiF ₄ : Er ³⁺ crystals <i>A. M. Shegeda, S. L. Korableva, O. A. Morozov</i>	1969
Structural features and the effect of temperature memory in a vitrified film of an europium(III) beta-diketonate complex <i>D. V. Lapaev, V. G. Nikiforov, D. K. Zharkov, A. A. Knyazev, Yu. G. Galyametdinov</i>	1974
Multimodal luminescent upconversive temperature sensors NaYF ₄ : Yb, Er, Tm for biological applications <i>E. O. Mityushkin, A. G. Shmelev, A. V. Leontyev, L. A. Nurtdinova, D. K. Zharkov, V. G. Nikiforov</i>	1981
Orientational relaxation of ferromagnetic anisotropic colloidal particles in a magnetic fluid <i>Yu. A. Filippova, O. A. Yakusheva, A. V. Papugaeva</i>	1991
Complex remote diagnostics of defects in the insulation of high-voltage equipment <i>V. A. Golenishchev-Kutuzov, A. V. Golenishchev-Kutuzov, A. V. Semennikov, R. I. Kalimullin, D. A. Ivanov</i>	1997
3D microstructures for introducing radiation into photonic integrated circuits <i>D. A. Kolymagin, A. I. Prokhotsov, D. A. Chubich, R. P. Matital, A. V. Kazantseva, D. P. Emelyanov, V. V. Kovalyuk, A. G. Vitukhnovsky, G. N. Goltsman</i>	2005

Нанооптика, фотоника и когерентная спектроскопия

Редакторы тематического выпуска

чл.- корр. РАН **А. В. Наумов**

чл.- корр. РАН **А. А. Калачев**

УДК 535.21

ВОЗМОЖНОСТИ ОПТОТЕРМИЧЕСКИХ ЛОВУШЕК ДЛЯ ПРОСТРАНСТВЕННОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ МИКРООБЪЕКТОВ

© 2024 г. А. М. Майорова¹, *, С. П. Котова¹, Н. Н. Лосевский¹, Д. В. Прокопова¹, С. А. Самагин¹

¹Самарский филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки
«Физический институт имени П. Н. Лебедева Российской академии наук», Самара, Россия

*E-mail: mayorovaal@smr.lebedev.ru

Поступила в редакцию 15.07.2024

После доработки 19.08.2024

Принята к публикации 30.08.2024

Представлены экспериментальные результаты формирования упорядоченных структур микрочастиц латекса диаметром 3 и 5 мкм с помощью массивов точечных оптотермических ловушек. Для реализации таких ловушек рабочая область фазовой маски делилась на субэлементы, для каждого из которых задавалось распределение фазовой задержки призмы (клина).

Ключевые слова: оптотермическая ловушка, дифракционные оптические элементы, массивы точечных ловушек

DOI: 10.31857/S0367676524120017, EDN: EYGR LX

ВВЕДЕНИЕ

Бесконтактные техники транспортировки микронных и субмикронных объектов, включая отдельные клетки и микроорганизмы, их позиционирование и выстраивание в различные конфигурации актуальны для задач нано- и биотехнологий и активно развиваются последние десятилетия. Например, поиск новых способов выделения и культивирования микроорганизмов является очень важным направлением современной микробиологии, задача формирования различных конфигураций клеток актуальна для тканевой инженерии и т. д. В качестве неинвазивных инструментов применяются оптические и оптотермические [1–4] пинцеты, акустические пинцеты [5, 6], используются техники лазерно-индуцированного прямого переноса [7, 8], с применением микророботов [9] и микрофлюидных систем [10]. Оптические и оптотермические пинцеты широко используются как неинвазивный инструмент для манипулирования частицами в биологических приложениях, в том числе точного формирования паттернов биообъектов произвольных конфигураций [2–4]. Например, в работе [2] описана процедура формирования паттернов клеток с последующим их культивированием за счет использования фотонно-кристаллического оптического пинцета. Клетки высаживались пинцетом на заранее заданные формы, потом добавлялся внеклеточный матрикс, подложка нагревалась, за счет чего и проходила фиксация. Оптические [11–13] и оптотермические [14, 15] ловушки на основе структурированных световых полей (структурированные ловушки) позволяют

формировать различные конфигурации микронных и субмикронных объектов, которые можно динамически перестраивать за счет изменения светового поля. При этом в оптотермических ловушках возможна фиксация сформированного ансамбля частиц на подложке путем увеличения мощности лазерного излучения [14]. Форма структурированных ловушек может быть весьма разнообразной. Ранее нами были реализованы ловушки в виде контуров различных геометрических фигур, двойных контуров, спирали Архимеда, решетки нулей.

В настоящей статье исследуется способ равномерного позиционирования микрообъектов с помощью оптотермической ловушки. Задачу предлагается решить за счет формирования массива точечных ловушек. В перспективе планируется использовать метод для использования в биомедицинских задачах. Однако на данном этапе эксперименты проводились с микросферами латекса диаметром 3 и 5 мкм. Практическая направленность задачи предполагает использование простого в реализации метода с достаточной дифракционной эффективностью. Например, можно формировать необходимые дифракционные оптические элементы (ДОЭ) из фазовых распределений простых оптических элементов [16, 17]. Для экспериментальной реализации массивов точечных световых ловушек использовался многопиксельный жидкокристаллический пространственный модулятор света (ЖК ПМС). Его рабочая область делилась на участки, и для каждого участка задавалось распределение фазовой задержки призмы (клина). Количество участков

задает количество световых точечных пятен в массиве, а расстоянием между пятнами можно управлять, меняя направление и величину наклона волнового фронта пучка, сформированного в каждой области.

Цель статьи заключалась в сравнительном анализе качества формируемых массивов световых точечных пятен в зависимости от выбора геометрии отдельных участков фазовых масок и реализовать позиционирование микрообъектов с помощью оптотермических ловушек. Последнее также связано с практической направленностью рассматриваемой технологии: остросфокусированное световое поле используется в оптотермической ловушке не только для формирования оптической силы, но и для создания в среде градиента температуры, формирующего в свою очередь конвекционные потоки, за счет которых происходит захват и перенос микро- и нано-объектов [15, 18–23]. Это позволяет использовать относительно малые мощности лазерного излучения (от десятых долей до нескольких десятков милливатт), захватывать объекты с больших расстояний, переносить объекты различной природы, размеров, формы и морфологии.

ВЛИЯНИЕ ГЕОМЕТРИИ СУБЭЛЕМЕНТОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ МАССИВОВ ТОЧЕЧНЫХ СВЕТОВЫХ ПЯТЕН

Рассмотрим различные способы разбиения фазового элемента на отдельные участки, в каждом из которых задается распределение фазовой задержки

клина. Поскольку в экспериментах, как правило, реализуется осесимметричное распределение интенсивности освещающего пучка, то наиболее удобным и выгодным с точки зрения энергетической эффективности является формирование, так называемых, секторных ДОЭ, в которых каждый участок является сектором круга. Такие ДОЭ были предложены нами в [16]. Функцию пропускания секторного оптического элемента, состоящего из N областей, можно представить в следующем виде (1):

$$T(r, \varphi) = \sum_{n=1}^N \text{rect} \left(\frac{\varphi - \varphi_n}{2\Delta\varphi_n} \right) \exp(i_n(r, \varphi)), \quad (1)$$

φ_n , $\Delta\varphi_n$ — азимутальная координата середины и полураствор n -го сектора, $\Phi_n(r, \varphi)$ фазовая функция оптического элемента n -го сектора, представляющая собой фазовую задержку стандартного оптического элемента. Для формирования равномерно расположенных точек секторы должны иметь равную площадь, а в качестве фазовой задержки необходимо задавать фазовую задержку призмы с необходимым углом наклона и пространственной ориентации (2):

$$\Phi_n(r, \varphi) = A_n r \sin(\varphi + \alpha_n), \quad (2)$$

где параметры A_n и α_n определяют угол наклона и ориентацию призмы и соответственно отвечают за координаты точки фокусировки в плоскости наблюдения.

На рис. 1а и 1б представлен пример фазового распределения ДОЭ такого типа и формируемое им соответствующие распределение интенсивности

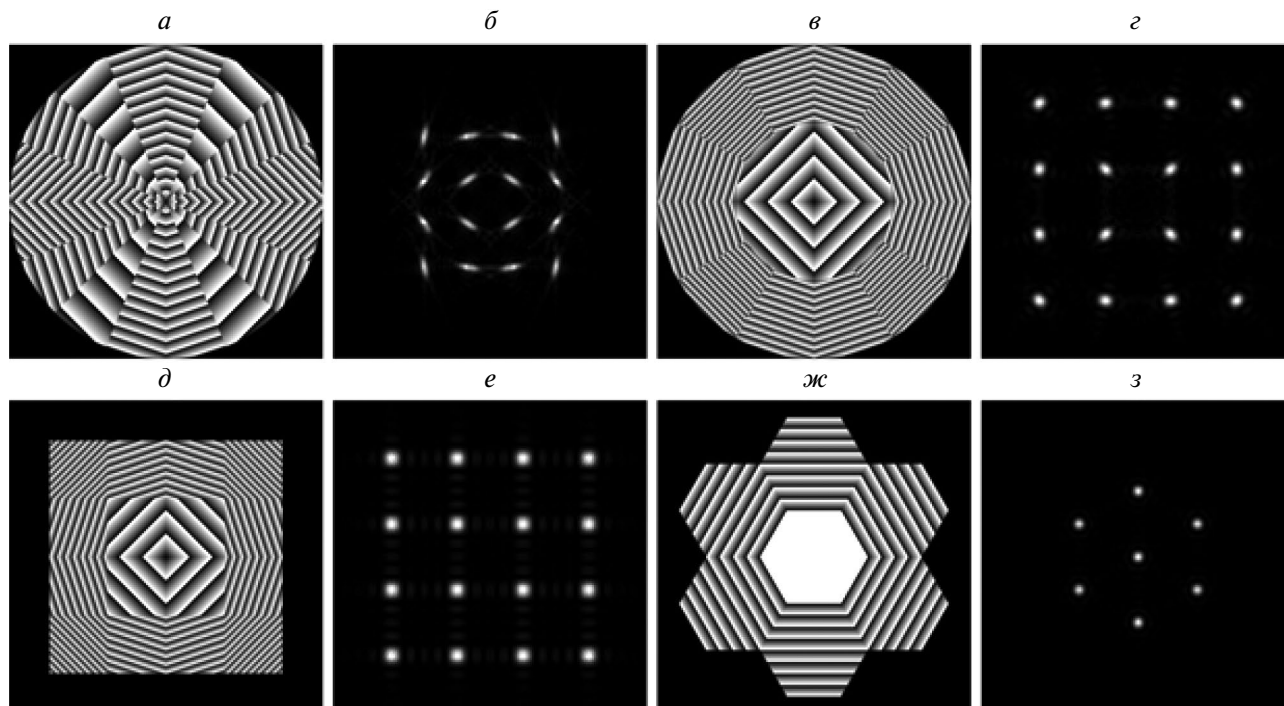


Рис. 1. Фазовые распределения (а, в, д, ж) и соответствующие им распределения интенсивности (б, г, е, з).

матричных оптических ловушек. В таком способе количество формируемых точечных ловушек ограничено, а сформированные пятна имеют вытянутую форму. Это связано с тем, что при большом количестве секторов они становятся узкими и увеличивается роль дифракции на апертуре отдельного субэлемента.

Отдельные участки ДОЭ, представленного на рис. 1в, являются секторами концентрических колец. Это частный случай так называемого мозаичного ДОЭ, представляющего собой более общий случай комбинации секторного и кольцевого (мультизонного) дифракционных элементов, функция пропускания которого в общем виде описывается формулой (3):

$$T(r, \varphi) = \sum_{n=1}^N \left(\text{circ} \left(\frac{r}{R_n + \Delta R_n} \right) - \text{circ} \left(\frac{r}{R_n - \Delta R_n} \right) \right) \text{rect} \left(\frac{\varphi - \varphi_n}{2\Delta\varphi_n} \right) \exp(i_n(r, \varphi)), \quad (3)$$

где R_n , ΔR_n — радиус середины и полуширина n -ой кольцевой зоны, а $\Phi_n(r, \varphi)$ фазовая функция оптического элемента n -го сектора, которая в нашем случае — формирования массива точек, задается той же формулой — (2), что и в случае секторного ДОЭ.

Формируемые световые пятна в этом случае имеют более симметричную форму (рис. 1з). Преимуществом мозаичных ДОЭ является также возможность регулировать яркость пятен матричной оптической ловушки путем подбора размеров кольцевых и секторных областей.

Также рассматривались случаи разбиения фазового элемента на квадратные и гексагональные участки. Соответствующие фазовые распределения и распределения интенсивности представлены на рис. 1д–з.

При формировании матриц также учитывалось, что освещающий пучок, как правило, круглый. Поэтому на необходимое число квадратных участков (субэлементы) разбивается рабочая область модулятора в виде квадрата, вписанного в окружность диаметром 1080 (с учетом используемого модулятора). Для каждого субэлемента задается фазовая функция клина.

Формирование массива с наиболее равномерным распределением точечных ловушек, имеющих симметричную форму, обеспечивает разбиение рабочей области в виде правильного шестиугольника на гексагональные субэлементы. В этом случае круг диаметром 1080 пикселей разбивается путем геометрических построений на одинаковые шестиугольные «плотно упакованные» субапертуры заданного размера, вписанные в этот круг. Далее аналогично случаю квадратных участков в каждом субэлементе формируется фазовая задержка требуемой призмы.

Положением каждого пятна можно управлять, изменяя угол призмы и ее пространственную ориентацию.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ СВЕТОВЫХ ПОЛЕЙ

Сравнивались возможности формирования массивов световых точечных ловушек дифракционными оптическими элементами различных типов. Для их экспериментальной реализации использовался многопиксельный жидкокристаллический пространственный модулятор света (ЖК ПМС) Holoeye НЕО-1080Р (режим работы: отражение, разрешение 1920×1080 пк, размер пикселя 8 мкм, 256 градаций

серого, глубина модуляции 2π). Формировались квадратные матрицы точечных элементов 3×3 , 4×4 , 5×5 , 6×6 и 8×8 , а также наборы из 7, 19 и 37 точек, равномерно расположенных внутри правильного шестиугольника. Сформированный на ПМС ДОЭ освещался коллимированным пучком от DPSS лазера с $\lambda = 532$ нм и максимальной мощностью 50 мВт. Для исследования структуры поля к фазовому распределению ДОЭ добавлялась линза с фокусным расстоянием $F = 500$ мм и регистрировалось распределение интенсивности вблизи фокальной плоскости. Исследовалась стабильность формируемой структуры при дефокусировке. Примеры соответствующих распределений в плоскости наблюдения вблизи фокальной плоскости линзы представлены на рис. 2.

Результаты экспериментов показали, что деформация отдельных пятен и общей структуры (расстояние между максимумами в строках и столбцах перестает быть эквидистантным) наблюдается для секторных ДОЭ (рис. 2а и 2б). При этом для масок с субэлементами в виде секторов круга (рис. 2а) она проявляется сильнее по сравнению с масками с субэлементами в виде секторов концентрических колец (рис. 2б). Можно наблюдать, что для ДОЭ с субэлементами в виде квадратов (рис. 2в, 2д и 2е) отдельные максимумы имеют форму квадратов, а при увеличении числа элементов наблюдается некоторое перераспределение энергии внутри максимумов.

Таким образом, для формирования массивов равномерно распределенных точечных ловушек с помощью ДОЭ рассматриваемого типа наиболее оптимальной как с точки зрения геометрии отдельных максимумов, так и поведения поля при дефокусировке являются гексагональные ДОЭ (рис. 2е–и) (ДОЭ с формой субэлемента в виде правильного шестиугольника).

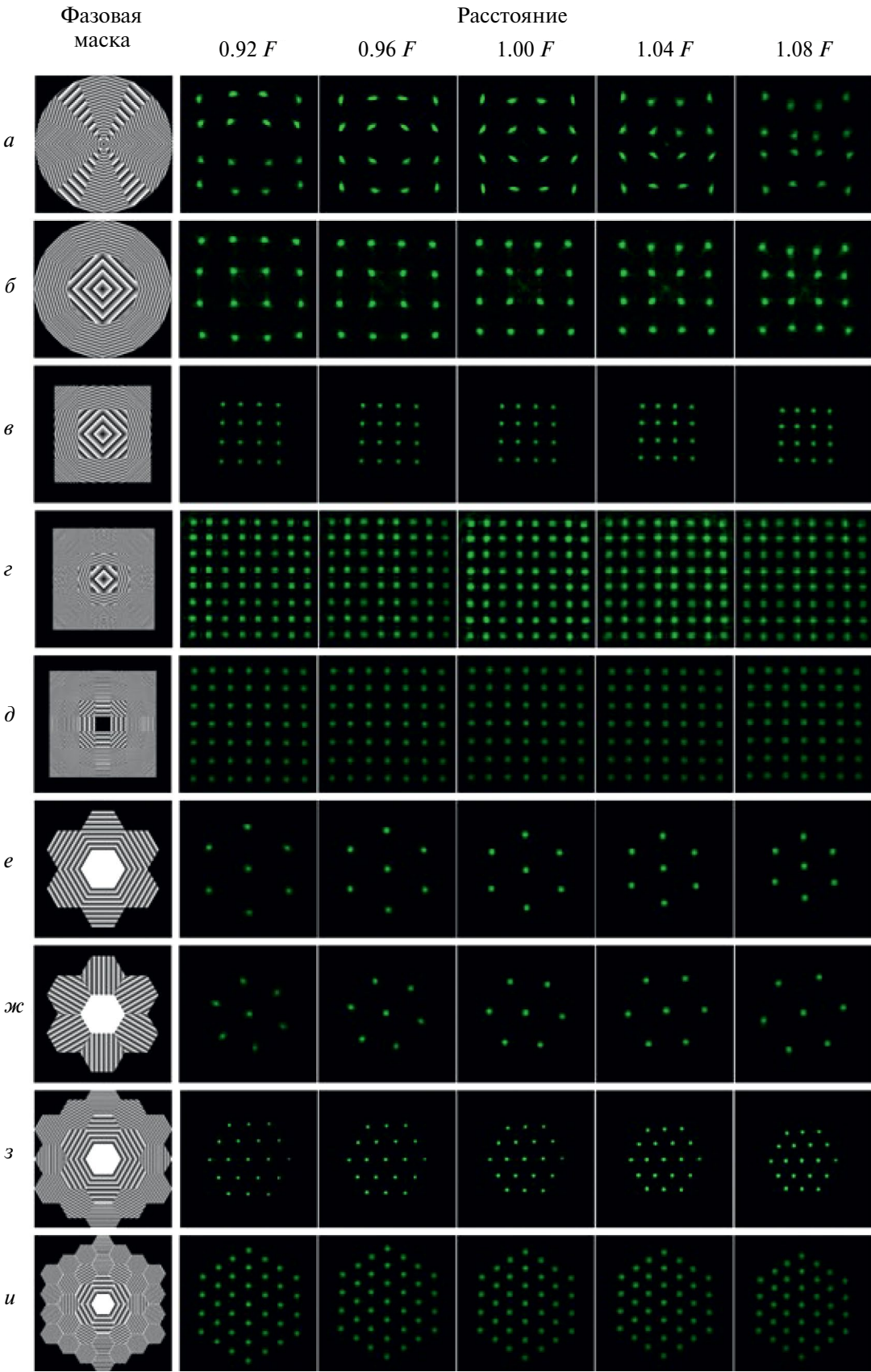


Рис. 2. Фазовые маски и соответствующие им распределения интенсивности в плоскости наблюдения вблизи фо-
кальной плоскости линзы. Расстояния указаны в долях фокусного расстояния линзы.

Рассматриваемый метод позволяет легко формировать массивы вихревых ловушек. Например, это можно сделать, добавляя к распределению фазовой задержки сформированного секторного элемента фазовую маску спиральной фазовой пластинки с требуемой величиной топологического заряда. Однако более простым в реализации и позволяющим избежать искажений сформированного поля представляется способ, в котором в исходном распределении в каждой отдельной субапертуре распределение фазы поворачивается на 90 градусов (для квадратных) и на 60 градусов (для гексагональных) относительно ее собственного центра. Наличие вихревой составляющей обеспечивает поворот массива световых точек при распространении светового поля: сравни распределения интенсивности, формируемые в плоскостях наблюдения гексагональной маской без вихревой (рис. 2е) и с вихревой (рис. 2ж) составляющей.

ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО МАНИПУЛИРОВАНИЮ МИКРООБЪЕКТАМИ

Дифракционные оптические элементы с субэлементами в форме квадрата и шестиугольника использовались в схеме оптотермической ловушки. Было важно проверить возможность равномерного распределения захваченных микрообъектов. Использовалась стандартная схема структурированной оптотермической ловушки, неоднократно описанной нами [14, 15]. Источником излучения служил DPSS лазер с длиной волны излучения 0.53 мкм. Расширенный коллимированный пучок лазера освещал пространственный модулятор света HOLOEYE

PLUTO-2-NIR-011, работающий в режиме отражения. С помощью ПМС формируется световой пучок с заданным распределением фазы. Этот пучок фокусировался микрообъективом ($40\times$) в заданную плоскость, формируя массив точечных световых ловушек. Суммарная мощность излучения в рабочей зоне варьировалась от 50 мВт до 120 мВт. Конвекционная составляющая ловушки формируется за счет использования поглощающего на длине волны 0.53 мкм светового фильтра в качестве дна кюветы с образцами. Использовались оранжевый и желтый световые фильтры. В качестве микрообъектов манипулирования использовались микрочастицы латекса диаметрами 3 и 5 мкм, взвешенные в дистиллированной воде.

Поскольку в оптотермических ловушках перенос микрочастиц осуществляется конвекционными потоками, то во всех экспериментах наблюдалось довольно быстрое движение микрочастиц с относительно больших расстояний к массиву ловушек. Управлять скоростью движения конвекционных потоков (скоростью перемещения частиц) можно, меняя мощность лазерного излучения, либо поглощение подложки (для этого использовались желтый и оранжевый световые фильтры). При этом, увеличение мощности приводит к увеличению вертикальной составляющей конвекционных потоков, что может с одной стороны привести к тому, что частицы будут уноситься восходящими потоками вверх, не достигая области ловушки (светового распределения). С другой стороны, увеличение мощности и значительное повышение температуры нежелательно при работе с биологическими объектами.

На рис. 3 представлены кадры из видео, иллюстрирующие процесс переноса микрообъектов к массиву

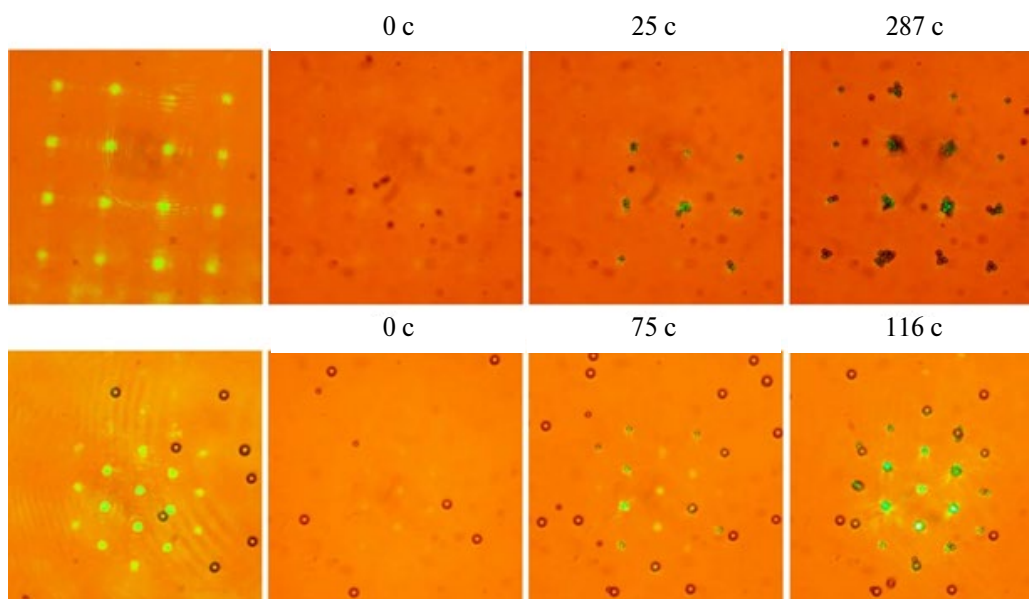


Рис. 3. Кадры из видео, иллюстрирующие процесс переноса микрообъектов к массиву световых ловушек и их выстраивание в максимумы интенсивности. Верхний ряд — ловушка 4×4 , диаметр частиц 3 мкм. Нижний ряд — гексагональный массив из 19 ловушек, диаметр частиц 5 мкм.

световых ловушек и их выстраивание в максимумы интенсивности. Были реализованы массивы ловушек 4×4 , 8×8 , а также наборов из 7 и 19 точек, равномерно расположенных внутри правильного шестиугольника. Во всех случаях формировались упорядоченные структуры захваченных микрочастиц. Однако в ряде случаев наблюдался захват дополнительных микрообъектов внутрь массива между точечными ловушками либо захват нескольких объектов одной ловушкой. Поэтому на данном этапе нельзя говорить о реализации равномерного распределения микрочастиц с использованием предлагаемых ДОО и оптотермической ловушки.

Проблему предлагается решить за счет использования составной оптотермической ловушки на двух длинах волн, в которой разделены конвекционная и оптическая составляющие за счет использования двух лазеров с разными длинами волн. Например, конвекционная составляющая формируется с помощью волоконного лазера и теплового светофильтра, а структурированная оптическая ловушка (массив световых пятен), за счет лазера на длине волны 0.53 мкм и пространственного модулятора света HOLOEYE PLUTO-2-NIR-011 (дно кюветы при этом прозрачно для излучения 0.53 мкм). Преимуществом такой ловушки является возможность управлять концентрацией частиц, перемещаемых в заданную область за счет уменьшения мощности лазера, формирующего тепловую ловушку, либо его полного выключения, после чего можно обеспечить чисто оптическую манипуляцию.

В проводимых экспериментах площади участков с набором ловушек составляли от 30×30 мкм² до 100×100 мкм². Для позиционирования микрочастиц на больших площадях представляется возможным использовать метод фиксации микрочастиц на подложке за счет использования альбумина и кратковременного увеличения мощности лазерного излучения [14] с последовательным перемещением кюветы в другое место для нового захвата и фиксации микрочастиц. Также целесообразно проведение экспериментов с объектами других типов и размеров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы возможности и особенности формирования массивов световых ловушек с использованием ДОО на основе фазовых распределений призмы (клина). Показано, что качество формируемых световых полей зависит от формы участков, на которые делится рабочая область модулятора света. Оптимальным является разбиение на правильные шестиугольники. Такие ДОО обеспечивают формирование равномерно распределенных по площади симметричных точечных пятен, а структура поля сохраняется при дефокусировке.

Использование ДОО с гексагональными и квадратными формами субэлементов в схеме оптотермического пинцета позволяет реализовать набор симметричных точечных ловушек. Экспериментально

формировались наборы равномерно распределенных световых ловушек с количеством до 64. Проведены эксперименты по захвату микрочастиц латекса диаметрами 3 и 5 мкм. Продемонстрирована возможность формирования упорядоченных структур таких микрочастиц. Качество сформированной структуры зависит как от типа используемой маски, так и от размеров частицы и их плотности. Для реализации равномерного позиционирования микрочастиц необходимо проведение дополнительных экспериментов, в том числе с микрочастицами различных типов и размеров, а также с использованием оптотермической ловушки на двух длинах волн для возможности управления конвекционными потоками и соответственно точностью позиционирования частиц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lin L., Hill E.H., Peng X., Zheng Y. // Acc. Chem. Res. 2018. V. 51. P. 1465.
2. Jing P., Liu Y., Keeler E.G. et al. // Biomed. Opt. Express. 2018. V. 9. P. 771.
3. Li P., Yu H., Wang X. et al. // Opt. Express. 2021. V. 29. P. 11144.
4. Lu F., Gong L., Kuai Y. et al. // Photon. Res. 2022. V. 10. P. 14.
5. Guex A.G., Di Marzio N., Eglin D. et al. // Mater. Today Bio. 2021. V. 10. Art. No. 100110.
6. Yoo J., Kim J., Lee J., Kim H.H. // iScience. 2023. V. 26. No. 11. Art. No. 108178.
7. Минаев Н.В., Юсупов В.И., Чурбанова Е.С. и др. // Прибор. и техн. экспер. 2019. № 1. С. 153.
8. Юсупов В.И., Жигарьков В.С., Чурбанова Е.С. и др. // Квант. электрон. 2017. Т. 47. № 12. С. 1158.
9. Zhang D., Ren Y., Barbot A. et al. // Matter. 2022. V. 5. No. 10. P. 3135.
10. Song Y., Yin J., Huang W., et al. // Trends Analyt. Chem. 2023. Art. No. 117444.
11. Rodrigo J.A., Martínez-Matos Ó., Alieva T. // Photon. Res. 2022. V. 10. P. 2560.
12. Afanasiev K., Korobtsov A., Kotova S. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2013. V. 414. Art. No. 012017.
13. Rubinsztein-Dunlop H., Forbes A., Berry M. et al. // J. Optics. 2017. V. 19. Art. No. 013001.
14. Котова С.П., Лозевский Н.Н., Майорова А.М. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 12. С. 1685; Kotova S.P., Losevsky N.N., Mayorova A.M. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 12. P. 1434.
15. Kotova S.P., Korobtsov A.V., Losevsky N.N. et al. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. 2021. V. 268. Art. No. 107641.
16. Котова С.П., Лозевский Н.Н., Майорова А.М. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 12. С. 1682; Kotova S.P., Losevsky N.N., Mayorova A.M. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 12. P. 1767.

17. Прокопова Д.В., Котова С.П., Самагин С.А. // Изв. РАН. Сер. Физ. 2021. Т. 85. № 8. С. 1205; Prokopova D.V., Kotova S.P., Samagin S.A. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2021. V. 85. No. 8. P. 928.
18. Zemánek P., Volpe G., Jonáš A., Brzobohatý O. // Adv. Opt. Photon. 2019. V. 11. No. 3. P. 577.
19. Zenteno-Hernandez J.A., Lozano J.V., Sarabia-Alonso J.A. et al. // Opt. Lett. 2020. V. 45. P. 3961.
20. Hosokawa Ch., Tsuji T., Kishimoto T. et al. // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. P. 8323.
21. Lin L., Hill E.H., Peng X., Zheng Y. // Acc. Chem. Res. 2018. V. 51. P. 1465.
22. Kollipara P., Chen Z., Zheng Y. // ACS Nano. 2023. V. 17. P. 7051.
23. Chen Z., Li J., Zheng Y. // Chem. Rev. 2021. V. 122. P. 3122.

Capabilities of optothermal traps for space ordering of microscopic objects

A. M. Mayorova^{1, *}, S. P. Kotova¹, N. N. Losevsky¹, D. V. Prokopova¹, S. A. Samagin¹

¹Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Samara Branch, Samara, 443011, Russia

*e-mail: mayorovaal@smr.lebedev.ru

Experimental results on the formation of ordered structures of latex microparticles with diameters of 3 and 5 micrometers using arrays of point optothermal traps are presented. To implement these traps, the working area of the phase mask was divided into sub-elements, for each of which a specific distribution of phase delay of the prism (wedge) was specified.

Keywords: optothermal trap, diffractive optical elements, point trap arrays

УДК 535.42:543.456

ДИФРАКЦИОННЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ ДЛЯ РЕАЛИЗАЦИИ ТРЕХМЕРНОЙ НАНОСКОПИИ С ВРАЩАЮЩИМИСЯ СВЕТОВЫМИ ПОЛЯМИ

© 2024 г. Д. В. Прокопова^{1,*}, И. Ю. Еремчев^{2, 3,*}, Н. Н. Лосевский¹, Д. А. Белоусов⁴,
С. К. Голубцов⁴, С. П. Котова¹, А. В. Наумов^{3, 5}

¹Самарский филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки
«Физический институт имени П.Н. Лебедева Российской академии наук», Самара, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Институт спектроскопии Российской академии наук», Москва, Россия

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Физический институт имени П.Н. Лебедева
Российской академии наук, Троицкое обособленное подразделение», Москва, Россия

⁴Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт автоматики и электрометрии
Сибирского отделения Российской академии наук», Новосибирск, Россия

⁵Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Московский педагогический государственный университет», Москва, Россия

*E-mail: prokopovadv@lebedev.ru

Поступила в редакцию 15.07.2024

После доработки 19.08.2024

Принята к публикации 30.08.2024

Исследованы дифракционные оптические элементы, изготовленные методами контактной печати на бихромированной желатине и прямой лазерной записи по фоторезисту, модифицирующие функцию рассеяния точки для реализации трехмерной флуоресцентной микроскопии сверхвысокого разрешения. Показано, что оба элемента формируют двухлепестковые вращающиеся световые поля и могут быть использованы для трехмерной наноскопии. Приводятся результаты по трехмерной субдифракционной локализации точечных флуоресцентных меток с оценкой точности восстановления их координат.

Ключевые слова: оптическая схема, трехмерная наноскопия, спиральные пучки света, дифракционные оптические элементы

DOI: 10.31857/S0367676524120026, EDN: EXXPUS

ВВЕДЕНИЕ

Знание о структуре вещества на микро- и нанораз-
мешках важно для развития различных областей науки
и промышленности [1–7]. В начале XXI века появи-
лись новые оптические методы, позволяющие преодо-
леть предел дифракции и из оптического изображения
получить информацию о положении наноразмерных
излучающих объектов с точностью около десятков
и единиц нанометров. Они позволили расширить
класс исследуемых объектов и ускорить получение
информации о наноструктуре. К таким методам отно-
сится микроскопия локализации одиночных молекул
(Single Molecule Localization Microscopy (SMLM)). Ее
принцип работы основан на раздельной регистра-
ции сигналов от отдельных флуоресцентных меток
(молекул, квантовых точек, флуоресцентных белков,
наночастиц и др.) [8–10]. Фиксируя изображения с по-
мощью классического микроскопа, можно получить

информацию о проекции структуры исследуемого
образца на плоскость изображения.

Больше информации можно получить, расширив
методику на три пространственные координаты. Один
из подходов для достижения этой цели — дополнитель-
ная модификация функции рассеяния точки (ФРТ)
отображающей системы таким образом, чтобы при
изменении расстояния между светящимся нанораз-
мерным объектом и фокальной плоскостью микрообъ-
ектива изображение объекта изменялось характерным
образом. Это изменение должно быть таким, чтобы его
можно было однозначно связать с осевым положением
светящегося объекта. Были предложены различные ва-
рианты трансформации изображения при изменении
расстояния между объектом и фокальной плоскостью
[11–13]. Наиболее простым для анализа является ва-
риант использования изображения в виде двух пятен,
претерпевающих вращение вокруг общего центра при

дефокусировке. В работах [14—18] представлен ряд способов создания фазовой функции дифракционного оптического элемента (ДОЭ), формирующего двухлепестковую вращающуюся ФРТ системы. Нашим коллективом были предложены и успешно апробированы ДОЭ [19—24], полученные на основе оптики спиральных пучков света [25—27].

Во многих реализованных наноскопах ДОЭ формируется при помощи коммерчески доступных устройств, предназначенных для пространственной модуляции света (ПМС). Это позволяет в режиме реального времени корректировать структуру ДОЭ в зависимости от решаемой задачи. Предпочтительными для использования в наноскопах с точки зрения компактности и удобства интегрирования являются жидкокристаллические (ЖК) ПМС, работающие на пропускание света. Однако они обладают недостатком, связанным с наличием больших неактивных межпиксельных расстояний, приводящих к уменьшению собранного полезного сигнала. Использование же отражающих ЖК ПМС на платформе LCOS (Liquid Crystal on Silicon) [28] накладывает ограничения на расположение отдельных элементов схемы наноскопа, что приводит к существенному увеличению его размеров. Кроме того, такие ДОЭ имеют ряд ограничений, затрудняющих работу системы. В частности, ЖК ПМС изменяют фазовую задержку только линейно поляризованного света в направлении директора жидкого кристалла. Излучение же точечных источников может быть как не поляризованным, так и поляризованным, но со случайным распределением направлений поляризации. В этих случаях требуется использование поляризатора света для корректной работы ДОЭ. Это приводит к уменьшению собранного полезного сигнала от точечных излучателей и в конечном итоге к снижению пространственного разрешения трехмерного наноскопа. Стационарные ДОЭ, работающие на отражение или пропускание света, являются альтернативой ЖК ПМС и могут дать выигрыш, поскольку не ограничены использованием только линейно поляризованного света. В этой работе приводится демонстрация работы двух отражающих стационарных ДОЭ, изготовленных методами контактной печати на бихромированной желатине (БХЖ) и прямой лазерной записи по фоторезисту с последующими напылениями слоев алюминия на сформированные структуры. Показано, что оба ДОЭ формируют двухлепестковые вращающиеся световые поля, которые могут быть использованы для трехмерной наноскопии. Приводятся результаты по трехмерной локализации точечных флуоресцентных меток с оценкой точности восстановления их координат.

СТАЦИОНАРНЫЕ ДОЭ

Фазовую функцию ДОЭ, преобразующего свет от точечного источника в двухлепестковое вращающееся поле, можно получить различными способами [14—18]. В нашем подходе, развитом на основе оптики спиральных пучков света [25—27], с помощью

итерационной процедуры [29] был получен оптимизированный ДОЭ, формирующий двухлепестковое изображение с эффективностью 85 % [23]. В качестве начального приближения для расчета фазовой функции ДОЭ использовался спиральный пучок в виде суперпозиции пяти мод Лагерра—Гаусса с распределением интенсивности, в структуре которого можно выделить два максимума, и параметром вращения $\theta_0 = -2$, обеспечивающий поворот распределения интенсивности пучка на π при распространении из ближней зоны в дальнюю [22]. Далее проводилась итерационная процедура, заключающаяся в коррекции формируемого поля в нескольких плоскостях с целью усиления двух ярких максимумов в распределении интенсивности. Подробное исследование влияния амплитудных и фазовых искажений на свойства световых полей, формируемых ДОЭ, полученных на основе оптики спиральных пучков [29, 30], показало необходимость дополнительной оптимизации ДОЭ в системе трехмерной локализации. Подбор количества плоскостей и расстояния между ними, а также учет аппаратной функции отображающей системы позволили получить высокоэффективный оптимизированный ДОЭ [23], успешно примененный для трехмерной наноскопии [24] (рис. 1а).

Стационарные ДОЭ могут быть изготовлены при помощи различных методов. В экспериментальном исследовании использовались элементы, изготовленные на БХЖ методом контактной печати и прямой лазерной записи по фоторезисту с последующим напылением слоя алюминия на сформированные структуры. Для реализации метода контактной печати на БХЖ с напыленным слоем алюминия были изготовлены фотошаблоны с рассчитанной фазовой функцией ДОЭ с дискретностью микроизображения 4.5 мкм. Слои БХЖ на низких пространственных частотах (до 10 лин/мм) обладают близкой к нулю передаточной функцией. Поэтому структура ДОЭ была дополнена линзой Френеля (фокусное расстояние $F = 300$ мм), чтобы спектр пространственных частот получившегося распределения начинался с величины около 20 лин/мм. Исходные слои БХЖ для формирования фазовых элементов изготавливались на основе промышленных голографических фотопластинок ПФГ-03М. Промышленные фотопластинки предварительно обрабатывались в растворе фиксажа, для удаления галлоидного серебра, затем проводилась сенсibilизация в 4 % растворе бихромата аммония и сушка при комнатной температуре в течение 24 ч. Затем пленка с фотошаблоном приводилась в плотный контакт с исходным сформированным слоем БХЖ и проводилось экспонирование слоя сквозь прижимную стеклянную пластину излучением белой светодиодной матрицы мощностью 100 Вт. Полученные экспонированные образцы обрабатывались после экспозиции. Для получения отражательных ДОЭ проводилась предобработка экспонированных слоев водяным паром при температуре 40°C с последующей сушкой в воздухе в течение 4 ч и затем производилось

напыление в вакуумной установке отражательного слоя алюминия.

Технология прямой лазерной записи по фоторезисту хорошо зарекомендовала себя для задач формирования оптических элементов с непрерывным профилем [31—33]. Данный метод формирования рельефа основан на создании необходимого распределения экспозиции в фоторезисте путем сканирования сфокусированного пучка по поверхности пленки фоторезиста, нанесенной на подложку, и последующего проявления фоторезиста в жидком щелочном проявителе. Для изготовления стационарного ДОЭ с использованием технологии прямой лазерной записи по фоторезисту на оптическую подложку методом центрифугирования был нанесен фоторезист марки ФП-2520 с последующей сушкой в печи при температуре 95°C в течение 10 мин. Экспонирование фоторезиста осуществлялось на лазерной литографической системе DWL-66+ (длина волны записывающего пучка $\lambda = 375$ нм) производства Heidelberg Instruments [34]. Количество уровней дискретизации мощности записывающего пучка составило 256. После экспонирования, проявления и сушки слоя фоторезиста с микрорельефом ДОЭ глубиной 300 нм, поверхность сформированной структуры методом магнетронного напыления был нанесен отражающий слой алюминия.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изготовленные стационарные ДОЭ были исследованы на возможность формирования вращающихся двулепестковых световых полей. Для этого коллимированный пучок непрерывного излучения от He-Ne лазера ($\lambda = 632$ нм) направлялся на ДОЭ, отраженное поле дополнительно фокусировалось линзой с фокусным расстоянием $F = 250$ мм (для ДОЭ без вписанной линзы) и производилась регистрация распределения интенсивности на различных расстояниях вблизи фокальной плоскости линзы. Изображения, полученные с использованием стационарного ДОЭ, изготовленного методом прямой лазерной записи по фоторезисту, представлены на рис. 1б. Видно, что в фокальной плоскости формируется двулепестковая

картина, которая претерпевает поворот при смещении плоскости регистрации. Это говорит о том, что после ДОЭ формируется вращающееся световое поле с необходимой пространственной структурой. Смещение плоскости регистрации в таком эксперименте эквивалентно изменению кривизны волнового фронта пучка, падающего на ДОЭ от точечного источника в схеме микроскопа. Это означает, что исследованные стационарные ДОЭ могут быть использованы в трехмерном наноскопе. Оцененная величина средней эффективности (отношение мощности, приходящейся на два главных максимума, к общей мощности) для такого ДОЭ составляет 76 %.

Для демонстрации возможности использования стационарных ДОЭ в трехмерном наноскопе и оценки точности восстановления осевой координаты точечных излучающих объектов были проведены эксперименты с точечными флуоресцентными метками. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 2. Система линз, состоящая из промежуточной линзы F_0 и телескопа (линзы F_1 и F_2), перебрасывала распределение светового поля из задней плоскости микрообъектива MellesGriot ($40\times$, 0.65 NA) на стационарный ДОЭ. После фазового преобразования световые пучки, отраженные от ДОЭ, формировали в фокальной плоскости ПЗС камеры люминесцентные двулепестковые изображения с помощью вписанной в ДОЭ линзы Френеля и дополнительных линз F_3 и F_4 . Результирующее оптическое увеличение микроскопа составляло $\approx 64\times$. Для преобразования световых пучков в двулепестковые световые поля использовался стационарный ДОЭ, изготовленный методом контактной печати на БХЖ с напыленным слоем алюминия.

В качестве флуоресцентных меток использовались одиночные кристаллы перовскита MAPbI_3 с характерными размерами порядка нескольких десятков нанометров. Возбуждение флуоресцентных меток осуществлялось узкополосным лазерным источником на $\lambda_{\text{ex}} = 532$ нм. Плотность мощности возбуждающего излучения составляла от 0.1 до 1 Вт/см². Регистрация люминесценции производилась в спектральном диапазоне от 700 до 800 нм, соответствующем люминесценции меток (длина волны максимума

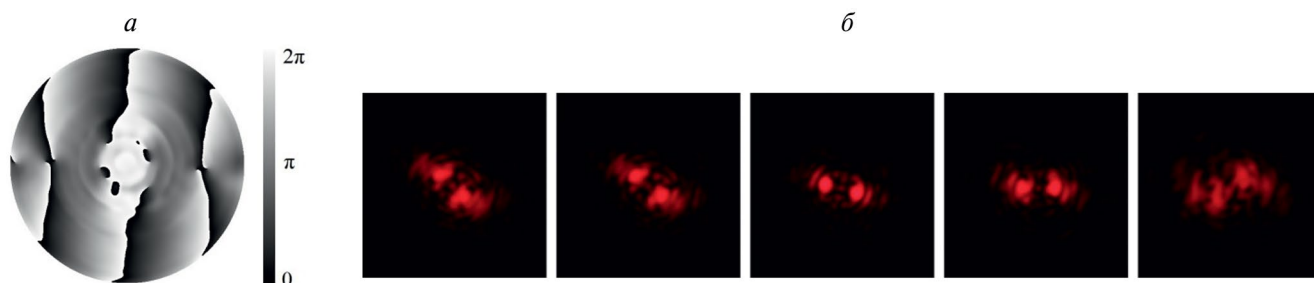


Рис. 1. Фазовая функция ДОЭ, оптимизированного для работы в трехмерном наноскопе (а). Распределения интенсивности, формируемые ДОЭ, изготовленным методом прямой лазерной записи по фоторезисту на различных расстояниях около плоскости фокусировки линзы с $F = 250$ мм (б). Размер стороны кадра 2 мм.

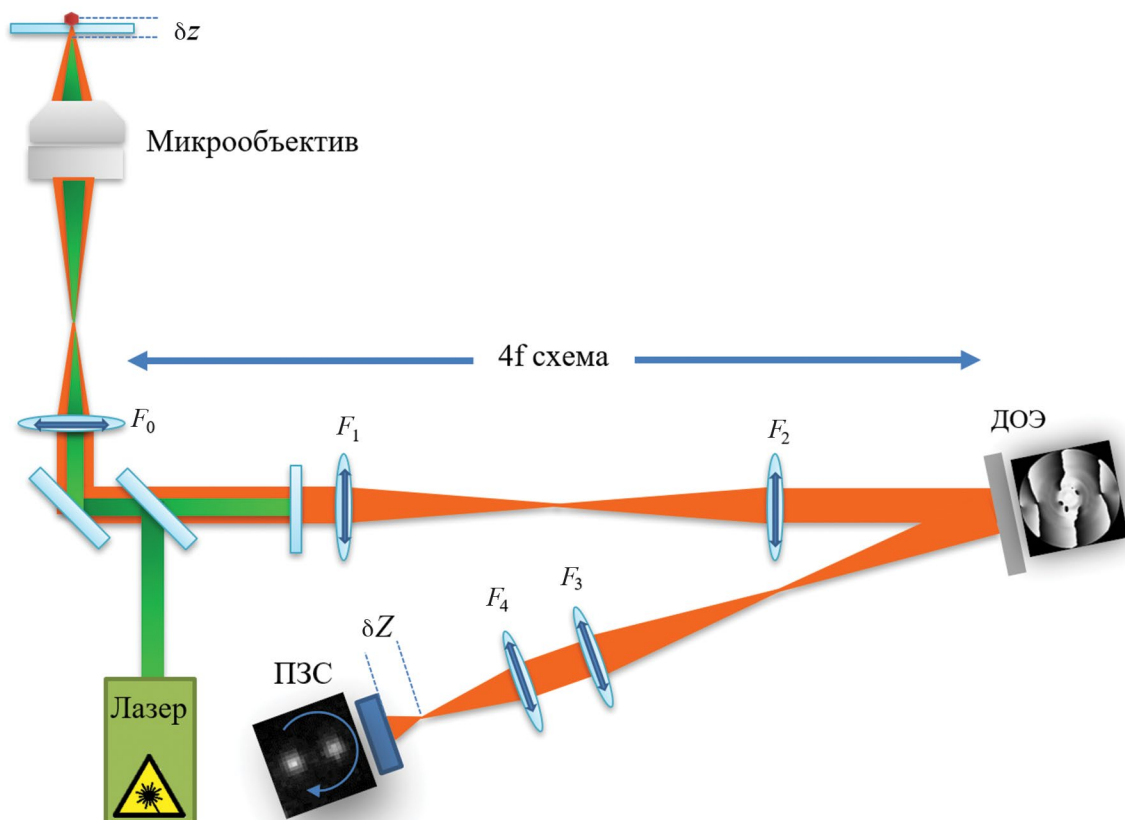


Рис. 2. Схема установки трехмерного наноскопа со стационарным отражательным ДОЭ.

$\lambda \approx 760$ нм, ширина максимума $\Delta\lambda \sim 20$ нм). Концентрация флуоресцентных меток на поверхности стеклянной подложки была такой, что отдельные изображения не перекрывались в плоскости наблюдения микроскопа. Регистрация люминесцентных изображений одиночных флуоресцентных меток осуществлялась с помощью высокочувствительной, охлаждаемой (до -20°C) ПЗС-камеры Andor Luca (квантовый выход $\sim 25\%$ на длине волны 760 нм) с электронным усилением сигнала. Время экспозиции варьировалось от 10 до 400 мс. Для точного измерения расстояния между фокальной плоскостью микрообъектива и образцом использовался линейный транслятор на основе пьезо-сканера NanoScanTech.

На рис. 3а_{1–4} показаны примеры модифицированных изображений точечных источников (двухлепестковых изображений) при различных расстояниях между точечным источником и фокальной плоскостью микрообъектива от -2 до 1.5 мкм. Форма лепестков имеет симметричный вид, который мало меняется при повороте изображения. Видно, что изменение расстояния приводит к повороту двухлепесткового изображения. Это означает, что используемый ДОЭ успешно преобразует ФРТ системы.

Для получения зависимости между углом поворота двухлепесткового изображения α (рис. 3а₂) и расстоянием между точечным объектом и фокальной

плоскостью объектива микроскопа δz была проведена калибровка схемы по методике, подробно описанной в [24]. Для этого при фиксированных положениях плоскости образца измерялись изображения точечных излучателей и проводилась аппроксимация двухлепестковых изображений двойной двумерной функцией Гаусса с помощью разработанного алгоритма [35]. В результате обработки изображений вычислялись тангенсы угла поворота каждого из изображений $\tan \alpha$. Для увеличения точности определения $\tan \alpha$ проводилась серия измерений (длина серии $n = 200$) и осуществлялось усреднение. На рис. 3б показана измеренная калибровочная кривая, связывающая угол поворота двухлепесткового изображения α со смещением точечного объекта относительно фокальной плоскости микроскопа δz . Скорость вращения двухлепесткового изображения на линейном участке составляет $k = 5.4$ мкм/рад.

Точность определения продольной координаты точечного источника σ_z (среднеквадратичное отклонение) оценивалось из распределения продольных координат z , измеренных при фиксированном положении точечного излучателя. Методика подробно описана в [24]. На вставке к рис. 4а приведен пример распределения восстановленных продольных координат z , полученный в серии измерений $n = 200$

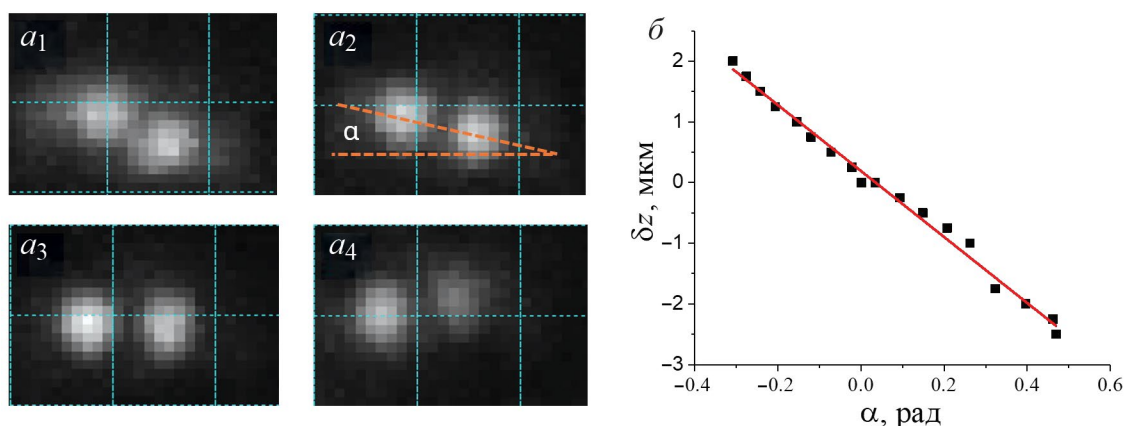


Рис. 3. Двухлепестковые изображения точечных флуоресцентных меток в 3-D наноскопе со стационарным ДОЭ, для различных положений излучателей относительно фокальной плоскости микроскопа δz : -2 (a_1), -1 (a_2), 0 (a_3) и 1.5 μm (a_4). Зависимость величины угла поворота двухлепесткового изображения α от расстояния δz (b). Точки — экспериментально измеренные значения, красная линия — линейная аппроксимация зависимости.

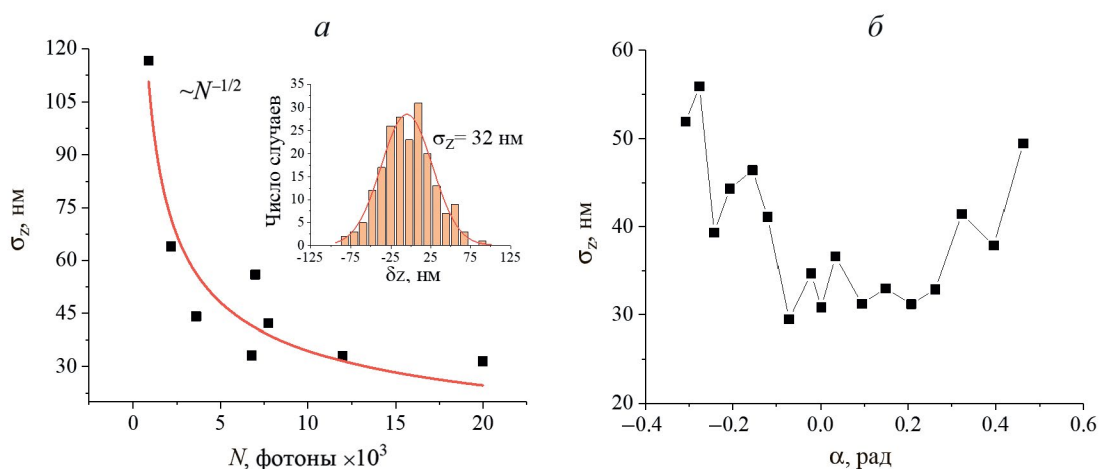


Рис. 4. Точность восстановления осевой координаты. Зависимость точности восстановления продольной координаты точечных флуоресцентных меток от числа зарегистрированных фотонов N для угла наклона $\alpha \sim 0^\circ$ (a). На вставке — пример распределения восстановленных продольных координат z , полученный в серии измерений $n = 200$ и его аппроксимация функцией Гаусса. Зависимость погрешности восстановления продольной координаты $\sigma_z(\alpha)$ от угла поворота изображения при фиксированном числе фотонов N (b).

и его аппроксимация функцией Гаусса. Для оценки точности восстановления координат были проведены эксперименты двух типов. В первом — измерялась зависимость точности $\sigma_z(N)$ от числа фотонов люминесценции N , давших вклад в изображение. В этих экспериментах положение точечного излучателя относительно фокальной плоскости микроскопа z было фиксированным. Во втором типе исследовалась точность $\sigma_z(\alpha)$ от угла поворота изображения α при фиксированном числе фотонов N . Оценка числа фотоотсчетов в двухлепестковых изображениях проводилась с помощью метода, описанного в работе [36], пересчет фотоотсчетов в число фотонов N проводился с учетом коэффициента усиления ПЗС камеры [37].

Для нахождения зависимости $\sigma_z(N)$ были проведены измерения большого числа флуоресцентных меток, одновременно попадающих в поле зрения микроскопа. Был использован тот факт, что интенсивность люминесценции разных меток может существенно отличаться из-за отличия в квантовом выходе люминесценции. Для каждого из изображений в серии из 200 измерений были рассчитаны гистограммы распределения продольной координаты z при фиксированном значении угла α . Гистограммы были аппроксимированы с помощью функций Гаусса для получения оценки значений погрешности $\sigma_z(N)$. Полученная зависимость $\sigma_z(N)$ для объектов в фокальной плоскости ($\alpha \approx 0$) с использованием

стационарного отражательного ДОЭ представлена на рис. 4а. Полученная кривая имеет вид близкий к обратной корневой зависимости от числа фотонов N , что находится в соответствии с зависимостью, приведенной в работе [24]. Точность восстановления продольной координаты σ_z меняется от ≈ 120 нм до ≈ 30 нм при изменении числа фотонов N от $\approx 10^3$ до $2 \cdot 10^4$. Необходимо отметить, что увеличение числовой апертуры микрообъектива должно привести к пропорциональному увеличению точности восстановления координаты.

Зависимость погрешности восстановления продольной координаты $\sigma_z(\alpha)$ при фиксированном N представлена на рис. 4б. Видно, что в середине присутствует область со средним значением $\sigma_z(\alpha) \approx 30$ нм, а на краях наблюдается рост погрешности до значений $\sigma_z \approx 50$ нм. Наблюдаемый в эксперименте рост погрешности связан с тем, что при больших значениях угла (по модулю) уменьшается эффективность преобразования пучка во вращающееся двухлепестковое изображение. Это приводит к уменьшению сигнала в главных максимумах дифракционного двухлепесткового изображения и увеличению шумовой подставки и как следствие к росту ошибки определения координаты точечного излучателя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исследованы стационарные ДОЭ, позволяющие формировать двухлепестковые вращающиеся световые поля. Такие элементы могут модифицировать ФРТ флуоресцентных микроскопов для реализации экспериментов по трехмерному определению пространственного положения точечных излучателей с нанометровой точностью. Исследованные ДОЭ были изготовлены на БХЖ методом контактной печати и методом прямой лазерной записи по фоторезисту с последующим напылением слоя алюминия на сформированные структуры. Показано, что обе методики позволяют физически реализовать рабочую структуру ДОЭ, которая эффективно формирует двухлепестковую картину. Средняя эффективность работы ДОЭ, изготовленного методом прямой лазерной записи по фоторезисту составила $\sim 76\%$, что позволяет применять такие ДОЭ в задачах трехмерной локализационной микроскопии сверхвысокого разрешения.

Использование ДОЭ на БХЖ в системе люминесцентного трехмерного наноскопа позволило провести осевую локализацию положения точечных флуоресцентных меток с субдифракционной точностью. Показано, что погрешность определения координат имеет обратную корневую зависимость от числа накопленных фотонов N люминесценции и достигает значений ≈ 30 нм для $N = 2 \cdot 10^4$ фотонов при использовании микрообъектива с числовой апертурой $NA = 0.65$.

Работы по изготовлению стационарного ДОЭ методом прямой лазерной записи по фоторезисту выполнялись за счет средств субсидии на финансовую поддержку государственного задания ИАиЭ СО РАН (гос. регистрационный № 124041700107-9) с использованием оборудования ЦКП «Спектроскопия и оптика» ИАиЭ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mockl L., Moerner W.E. // J. Amer. Chem. Soc. 2020. V. 142. No. 42. P. 17811.
2. Naumov A., Eremchev I. Yu., Gorshchev A.A. // Eur. Phys. J. D. 2014. V. 68. P. 348.
3. Hettich C., Schmitt C., Zitzmann J. et al. // Science. 2002. V. 298. No. 5592. P. 385.
4. Еремчев И.Ю., Лозинг Н.А., Баев А.А. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2018. Т. 108. № 1. С. 26; Eremchev I.Y., Lozing N.A., Baev A.A. et al. // JETP Lett. 2018. V. 108. No. 1. P. 30.
5. Осадько И.С. // Письма в ЖЭТФ. 2018. Т. 107. № 11. С. 755; Osad'ko I.S. // JETP Lett. 2018. V. 107. No. 11. P. 725.
6. Naumov A.V., Gorshchev A.A., Gladush M.G. et al. // Nano Lett. 2018. V. 18. No. 10. P. 6129.
7. Гладуш М.Г., Аникушина Т.А., Горшчев А.А. и др. // ЖЭТФ. 2019. Т. 155. № 5. С. 771; Gladush M.G., Anikushina T.A., Gorshchev A.A. et al. // JETP. 2019. V. 128. No. 5. P. 655.
8. Moerner W.E. // Angew. Chem. Int. Edit. 2015. V. 54. No. 28 P. 8067.
9. Betzig E. // Angew. Chem. Int. Edit. 2015. V. 54. No. 28. P. 8034.
10. Hell S.H. // Angew. Chem. Int. Edit. 2015. V. 54. No. 28. P. 8054.
11. Greengard A., Schechner Y., Piestun R. // Opt. Lett. 2006. V. 31. No. 2. P. 181.
12. Huang B., Wang W., Bates M., Zhuang X. // Science. 2008. V. 319. No. 5864. P. 810.
13. Shechtman Y., Sahl S.J., Backer A.S., Moerner W.E. // Phys. Rev. Lett. 2014. V. 113. No. 13. Art. No. 133902.
14. Pavani S.R.P., Piestun R. // Opt. Express. 2008. V. 16. No. 5. P. 3484.
15. Grover G., DeLuca K., Quirin S. et al. // Opt. Express. 2012. V. 20. No. 24. P. 26681.
16. Baranek M., Bouchal Z. // JEOS-RP. 2013. V. 8. Art. No. 13017.
17. Anand V., Khonina S., Kumar R. et al. // Nanoscale Res. Lett. 2022. V. 17. No. 1. P. 1.
18. Проконова Д.В., Котова С.П., Самагин С.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 85. № 8. С. 1205; Prokopova D.V., Kotova S.P., Samagin S.A. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2021. V. 85. No. 8. P. 928.

19. Волостников В.Г., Воронцов Е.Н., Котова С.П. и др. // Изв. вузов. Физика. 2015. Т. 58. № 11—3. С. 73.
20. Прокопова Д.В., Воронцов Е.Н., Лосевский Н.Н., Разуева Е.В. // Изв. Самар. НЦ РАН. 2015. Т. 17. № 2. С. 97.
21. Волостников В.Г., Воронцов Е.Н., Котова С.П. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2016. Т. 80. № 7. С. 841; Volostnikov V.G., Vorontsov E.N., Kotova S.P. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2016. V. 80. No. 7. P. 766.
22. Воронцов Е.Н., Лосевский Н.Н., Прокопова Д.В., и др. // Комп. оптика. 2016. Т. 40. № 2. С. 158.
23. Прокопова Д.В., Воронцов Е.Н., Котова С.П. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 12. С. 1612; Prokopova D.V., Vorontsov E.N., Kotova S.P. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 12. P. 1453.
24. Еремчев И.Ю., Прокопова Д.В., Лосевский Н.Н. и др. // УФН. 2022. Т. 192. № 6. С. 663; Eremchev I.Y., Prokopova D.V., Losevskii N.N. et al. // Phys. Usp. 2022. V. 65. No. 6. P. 617.
25. Abramochkin E., Volostnikov V. // Opt. Commun. 1993. V. 102. No. 3—4. P. 336.
26. Абрамочкин Е.Г., Волостников В.Г. // УФН. 2004. Т. 174. № 12. С. 1273; Abramochkin E.G., Volostnikov V.G. // Phys. Usp. 2004. V. 47. No. 12. P. 1177.
27. Абрамочкин Е.Г., Волостников В.Г. Современная оптика гауссовых пучков. М.: Физматлит, 2010. 184 с.
28. <https://www.hamamatsu.com/us/en/product/optical-components/lcos-slm/principle.html>.
29. Воронцов Е.Н., Котова С.П., Лосевский Н.Н. и др. // Кратк. сообщ. по физ. ФИАН. 2018. Т. 45. № 3. С. 9; Vorontsov E.N., Kotova S.P., Losevsky N.N. et al. // Bull. Lebedev Phys. Inst. 2018. V. 45. No. 3. P. 71.
30. Прокопова Д.В., Котова С.П. // Фотоника. 2020. Т. 14. № 2. С. 170; Prokopova D.V., Kotova S.P. // Photonics Russ. V. 14. No. 2. P. 170.
31. Korolkov V.P., Pruss C., Reichelt S., Tiziani H.J. // Proc. SPIE. 2002. V. 4900. P. 873.
32. Korolkov V.P., Nasyrov R.K., Shimansky R.V. // Appl. Optics. 2006. V. 45. No. 1. P. 53.
33. Xie S., Erjawetz J., Schuster C., Schift H. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2021. V. 39. No. 5. Art. No. 052603.
34. <https://heidelberg-instruments.com/product/dwl-66-laser-lithography-system>.
35. Баяев А.А., Роженцов А.А., Наумов А.В., Еремчев И.Ю. Программа для распознавания двухлестковых изображений люминесцирующих наночастиц для трехмерной микроскопии сверхвысокого разрешения. Свид. о гос. рег. прог. для ЭВМ № 2022611212, 2022.
36. Еремчев И.Ю., Лозинг Н.А., Гладуш М.Г. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 11. С. 1624; Eremchev I.Y., Lozing N.A., Gladush M.G. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. No. 11. P. 1482.
37. Gritchenko A.S., Eremchev I.Y., Naumov A.V., et al. // Opt. Laser Technol. 2021. V. 143. Art. No. 107301.

Diffraction optical elements for the implementation of three-dimensional nanoscopy using rotating light fields

D. V. Prokopova^{1,*}, I. Y. Eremchev^{2,3}, N. N. Losevsky¹, D. A. Belousov⁴, S. K. Golubtsov⁴, S. P. Kotova¹, A. V. Naumov^{3,5}

¹Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Branch in Samara, Samara, 443011 Russia

²Institute of Spectroscopy of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 108840 Russia

³Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Branch in Troitsk, Moscow, 108840 Russia

⁴Institute of Automation and Electrometry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia

⁵Moscow State Pedagogical University, Moscow, 119435 Russia

*e-mail: prokopovadv@lebedev.ru

Diffraction optical elements, made by contact printing on a bichrome gelatin and direct laser recording using photoresist, have been studied in order to modify the point-scattering function for the implementation of 3D ultrahigh-resolution fluorescence microscopy. It has been shown that these elements produce two-lobed, rotating light fields that can be used for 3D nanoscopy. Results of 3D subdiffractive localization of fluorescent labels, with an assessment of the accuracy of coordinate restoration, have also been presented.

Keywords: three-dimensional nanoscopy, spiral light beams, diffraction optical elements.

УДК 535.14

НЕЛИНЕЙНЫЕ ЭФФЕКТЫ В АНСАМБЛЕ АНГАРМОНИЧЕСКИХ ОСЦИЛЛЯТОРОВ

© 2024 г. А. М. Башаров*

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Национальный исследовательский центр
«Курчатовский институт», Москва, Россия

*E-mail: basharov@gmail.com

Поступила в редакцию 15.07.2024

После доработки 19.08.2024

Принята к публикации 30.08.2024

В рамках полуклассической теории излучения три типа резонанса классической когерентной электромагнитной волны одной несущей частоты с квантовым ангармоническим осциллятором рассмотрены на основе алгебраической теории возмущений. Получены соответствующие эффективные операторы дипольного момента ангармонического осциллятора, позволяющие рассчитывать поляризацию возбуждаемой среды в рассмотренных условиях резонанса, и установлены различные возможности для формирования нелинейных эффектов.

Ключевые слова: ангармонический осциллятор, резонансное взаимодействие, алгебраическая теория возмущений, оператор эффективного дипольного момента, генерация второй гармоники

DOI: 10.31857/S0367676524120036, **EDN:** EXUPVV

ВВЕДЕНИЕ

Под термином «ангармонический осциллятор» скрывается широкий спектр как фундаментальных, так и прикладных задач физики, квантовой химии и ряда других наук, которые до сих пор находятся в фокусе внимания исследователей. Отметим лишь недавние работы [1–6]. Например, в [6] рассмотрен многофотонный резонанс на основе анализа фазового портрета задачи. Мы сосредоточимся на резонансном взаимодействии классической когерентной волны с квантовым ангармоническим осциллятором в модели одномерного осциллятора с нелинейностью третьего и четвертого порядков.

Обычно, при рассмотрении взаимодействия классической когерентной волны с ангармоническими осцилляторами, используют классическую модель ангармонического осциллятора. Тогда в нерезонансном случае рассматривают нелинейную поляризацию среды на удвоенной и утроенной частоте классической когерентной волны и говорят о генерации соответствующих гармоник [7–10].

В случае квантового описания ангармонического осциллятора рассматривают такое резонансное взаимодействие когерентной волны и осциллятора, при котором в осцилляторе при поглощении одного кванта из когерентной волны рождается только одно возбуждение. При этом задачу сводят к двухуровневой системе.

Заметим, что при резонансном воздействии когерентной волны в среде наводится поляризация, которая является суммой резонансной и нерезонансной компонент. Резонансная поляризация обусловлена динамикой резонансных уровней. В нерезонансной поляризации отражается вклад нерезонансных энергетических уровней.

В данной статье показано, что при резонансном взаимодействии когерентной волны с ангармоническим осциллятором существуют еще два типа резонанса, в которых отклик и динамика резонансной среды и резонансная поляризация среды существенно отличаются как от типичной резонансной ситуации с одноквантовым возбуждением ангармонического осциллятора, так и одноквантового резонанса с двухуровневой системой.

Говоря о резонансе, имеется в виду ситуация, когда внешнее возбуждающее поле в виде электромагнитной волны одной несущей частоты ω_{cl} , воздействует на ансамбль одинаковых невзаимодействующих между собой ангармонических осцилляторов, а частота $\Omega_{n,k}$ некоторого перехода $E_n \rightarrow E_k$ между энергетическими уровнями осциллятора, из которых хотя бы один является заселенным, близка к ω_{cl} : $\omega_{cl} \approx \Omega_{n,k}$.

При резонансных воздействиях импульсов когерентных волн на ансамбль одинаковых квантовых частиц при определенных условиях [11, 12] формируются нелинейные когерентные эффекты в виде фотонного эхо, оптической нутации и другие. Простейший их анализ состоит в рассмотрении взаимодействия

когерентной волны с одной квантовой частицей в предположении неоднородного уширения спектральной линии резонансного перехода. При нахождении параметров эффективной двухуровневой системы, которая возникает в резонансных условиях [11, 12], расчет основных нелинейных эффектов является стандартным, поэтому основной упор в статье делается на анализ резонансного взаимодействия когерентной волны с изолированным ангармоническим осциллятором.

Одна из рассмотренных в статье резонансных ситуаций характеризуется рождением двух возбуждений в ангармоническом осцилляторе при условии $\omega_{cl} \approx \Omega_{k+2, k}$. О таком резонансе будем говорить как о резонансе с поглощением одного фотона/кванта резонансной волны и двухкратном возбуждении ангармонического осциллятора. Рассмотрен простейший и актуальный случай $\omega_{cl} \approx \Omega_{2,0}$. Тогда резонансная поляризация среды возникает как на частоте накачки, так и на удвоенной частоте, что позволяет говорить о генерации второй гармоники в условиях данного резонанса.

Другая рассмотренная ситуация — рождение трех возбуждений в ангармоническом осцилляторе при поглощении одного кванта когерентной волны. Здесь резонансная поляризация среды в поле резонансной когерентной волны возникает на резонансной частоте во втором порядке по параметрам взаимодействия и определяется как когерентностью ангармонического осциллятора (недиагональными элементами матрицы плотности), так и его населенностью резонансных уровней (диагональными элементами матрицы плотности). Это отличает данный резонанс от резонанса в двухуровневой системе с определенной четностью резонансных состояний. При этом эффективный гамильтониан ангармонического осциллятора в точности эквивалентен эффективному гамильтониану чисто двухуровневых квантовых систем.

В обоих случаях двухквантового и трехквантового возбуждений осциллятора одним фотоном имеет место эффект резонансного выпрямления частот — возникновение поляризации на нулевой частоте.

В традиционном случае резонанса с одноквантовым возбуждением осциллятора резонансной генераций гармоник и эффекта выпрямления частот в рассматриваемом приближении нет.

Для получения поляризации среды одинаковых ангармонических осцилляторов в поле резонансной когерентной классической электромагнитной волны использованы полуклассический подход и алгебраическая теория возмущений, развитые в работах [11, 12]. Заметим, что в современных работах, например [4, 13] и ссылки там, сходный подход называют канонической теорией возмущений Ван Флека. В работе [14] указано на различие подходов, основанных на унитарной симметрии квантовой теории. Здесь же еще раз подчеркнем, что основной отличительной чертой алгебраической теории возмущений является требование отсутствия в эффективном гамильтониане в картине Дирака слагаемых, быстро меняющихся во времени.

В классическом случае это алгебраический вариант [15] метода усреднения Крылова—Боголюбова—Митропольского (в оптических приложениях см. [16]).

После общих вопросов полуклассической теории излучения квантовых систем с учетом унитарной симметрии последовательно обсуждаем поляризацию среды в трех типичных случаях резонанса когерентной волны с ангармоническим осциллятором. Отметим, что вычисление поляризации среды в контексте использования унитарного преобразования в предыдущих работах, как правило, не проводится. Полученные результаты обсуждаем в связи с реализацией некоторых нелинейных излучательных эффектов.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Резонансное взаимодействие когерентной классической волны несущей частоты ω_{cl} и напряженности электрического поля E_{cl}

$$E_{cl} = \mathcal{E}_{cl} \exp(-i\omega_{cl}t - i\Phi) + \mathcal{E}_{cl}^* \exp(i\omega_{cl}t + i\Phi) \quad (1)$$

с ангармоническим квантовым осциллятором, описываемым гамильтонианом

$$H_{osc} = \hbar\Omega_c [c^+c + \alpha(c+c^+)^3 + \beta(c+c^+)^4], \quad (2)$$

рассматриваем в электродипольном приближении, используя оператор взаимодействия вида:

$$V_{int} = g(\mathcal{E}_{cl} \exp(-i\omega_{cl}t - i\Phi) + \mathcal{E}_{cl}^* \exp(i\omega_{cl}t + i\Phi))(c + c^+).$$

Введены следующие обозначения и величины. Медленно меняющаяся амплитуда классической волны \mathcal{E}_{cl} . Волну (1) будем называть также волной накачки. Через Ω_c обозначена характерная частота ангармонического осциллятора, операторы рождения и уничтожения квантов обозначены как c^+ и c , коммутационные соотношения для которых $[c, c^+] = 1$, $[c, N] = c$, $[c^+, N] = -c^+$, $N = c^+c$. Ангармонизм рассматриваемого осциллятора определяется параметрами α и β . Параметр g учитывает геометрию, включает знак минус от электродипольного оператора взаимодействия $E_{cl}d_{osc}$, где оператор дипольного момента осциллятора $d_{osc} = -g(c + c^+)$.

Уравнение динамики осциллятора определяется уравнением для матрицы плотности ρ_{osc}

$$i\hbar \frac{d\rho_{osc}}{dt} = [H, \rho_{osc}], \quad H = H_{osc} + V_{int}, \quad (3)$$

а поляризация среды P_{osc} из N_{osc} (в единице объема) одинаковых и невзаимодействующих между собой осцилляторов дается выражением

$$P_{osc} = N_{osc} \text{Tr}(\rho_{osc} d_{osc}). \quad (4)$$

Эта поляризация определяет обратное влияние ансамбля осцилляторов как на проходящую классическую волну, так и определяет генерацию волны

на частоте $\bar{\omega}$. Пусть напряженность электрического поля на частоте $\bar{\omega}$ определяется медленно меняющейся амплитудой $\bar{\mathcal{E}}$:

$$\bar{E} = \bar{\mathcal{E}} \exp(-i\bar{\omega}t - i\bar{\Phi}) + \bar{\mathcal{E}}^* \exp(i\bar{\omega}t + i\bar{\Phi}). \quad (5)$$

Если на частоте $\bar{\omega}$ существует слагаемое поляризации среды, представимое в виде

$$\bar{P} = \bar{\mathcal{P}} \exp(-i\bar{\omega}t - i\bar{\Phi}) + \bar{\mathcal{P}}^* \exp(i\bar{\omega}t + i\bar{\Phi}), \quad (6)$$

где $\bar{\mathcal{P}}$ — медленно меняющаяся амплитуда, то амплитуда $\bar{\mathcal{E}}$ электрического поля на частоте $\bar{\omega}$ удовлетворяет уравнению Максвелла (ось z — направление распространения волны частоты $\bar{\omega}$ и волнового вектора \bar{k} в среде одинаковых осцилляторов при выполнении условий пространственного синхронизма [6,8,10,11])

$$\left(\frac{\partial}{\partial z} + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \right) \bar{\mathcal{E}} = i2\pi\bar{k} \bar{\mathcal{P}}. \quad (7)$$

В качестве частоты $\bar{\omega}$ может выступать как несущая частота накачки ω_{cl} , так и различные комбинационные частоты, на которых будет существовать ненулевая поляризация среды.

Если $\bar{\omega}$ вблизи нуля, то для расчета отклика среды ангармонических осцилляторов используется однонаправленное приближение и уравнение Максвелла представляет собой уравнение для напряженности электрического поля в виде [17]:

$$\left(\frac{\partial}{\partial z} + \frac{1}{v} \frac{\partial}{\partial t} \right) E = -\frac{2\pi}{v} \frac{\partial P}{\partial t}.$$

Дальнейшие вычисления удобно проводить в картине Дирака. В качестве нулевого гамильтониана удобно использовать диагональный оператор [18]

$$H_{\text{osc-Diag}} = \hbar\Omega_c N + V_1, \quad V_1 = \hbar\Omega_c 6\beta(N + N^2).$$

Тогда операторами взаимодействия служат V_{int} , V_2 и V_3 :

$$H_{\text{osc}} = H_{\text{osc-Diag}} + H_{\text{osc-Non-D}}, \quad H_{\text{osc-Non-D}} = V_2 + V_3,$$

$$V_2 = \hbar\alpha\Omega_c((3cN + c^3) + H.c.),$$

$$V_3 = \hbar\beta\Omega_c((c^4 - 2c^2 + 4c^2N) + H.c.).$$

Переход к картине Дирака дается формулами ($i = \text{int}, 2, 3$):

$$\rho_{\text{osc}}(t) = \exp(iH_{\text{Diag}}t/\hbar)\rho_{\text{osc}}\exp(-iH_{\text{Diag}}t/\hbar),$$

$$V_i(t) = \exp(iH_{\text{Diag}}t/\hbar)V_i\exp(-iH_{\text{Diag}}t/\hbar).$$

Принадлежность операторов картине Дирака отмечаем явным написанием временного аргумента (t).

Уравнение динамики ангармонического осциллятора приобретает вид

$$i\hbar \frac{d\rho_{\text{osc}}(t)}{dt} = [V(t), \rho_{\text{osc}}(t)],$$

$$V(t) = V_{\text{int}}(t) + V_2(t) + V_3(t). \quad (8)$$

УНИТАРНОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ И ВЫЧИСЛЕНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Чтобы описать резонансное взаимодействие и определить поляризацию ансамбля ангармонических осцилляторов, перейдем от матрицы плотности $\rho_{\text{osc}}(t)$ к преобразованной матрице [11,12]

$$\tilde{\rho}_{\text{osc}}(t) = e^{-iS(t)} \rho_{\text{osc}}(t) e^{iS(t)}, \quad S(t) = S(t)^+. \quad (8)$$

Чтобы при таком преобразовании не изменились наблюдаемые значения и их вероятности, необходимо также преобразовать гамильтониан $V(t)$ [11,12]:

$$\tilde{V}(t) = e^{-iS(t)} V(t) e^{iS(t)} - i\hbar e^{-iS(t)} \frac{d}{dt} e^{iS(t)}.$$

Тогда в уравнении (8) все величины заменятся на преобразованные («тильдованные»).

Алгебраическая теория возмущений строится на основе формулы Бейкера—Кемпбелла—Хаусдорфа [11,12] и разложений преобразованного гамильтониана $\tilde{V}(t)$ и генератора преобразования $S(t)$ в ряд по характерным константам задачи.

$$\tilde{V}(t) = V^{(1,0,0)}(t) + V^{(0,1,0)}(t) + V^{(0,0,1)}(t) + V^{(1,1,0)}(t) + V^{(1,0,1)}(t) + V^{(0,1,1)}(t) + V^{(2,0,0)}(t) + \dots \quad (9)$$

$$S(t) = S^{(1,0,0)}(t) + S^{(0,1,0)}(t) + S^{(0,0,1)}(t) + S^{(2,0,0)}(t) + \dots, \quad (10)$$

Место в верхней тройке индексов (i, j, k) и значение индекса указывает на порядок разложения по взаимодействию V_{int} , V_2 или V_3 . Сумму конечного числа слагаемых (9) называем эффективным гамильтонианом в картине Дирака $V^{\text{eff}}(t)$. При необходимости, нетрудно получаемые эффективные гамильтонианы переписать для картины Шредингера.

Имеем стандартные формулы алгебраической теории возмущений [11,12,14]:

$$V^{(1,0,0)}(t) = \hbar \frac{dS^{(1,0,0)}(t)}{dt} + V_{\text{int}}(t),$$

$$V^{(0,1,0)}(t) = \hbar \frac{dS^{(0,1,0)}(t)}{dt} + V_2(t),$$

$$V^{(0,0,1)}(t) = \hbar \frac{dS^{(0,0,1)}(t)}{dt} + V_3(t),$$

$$V^{(2,0,0)}(t) = i\hbar \frac{d}{dt} S^{(2,0,0)}(t) - \frac{i}{2} [S^{(1,0,0)}(t), V_{\text{int}}(t)], \dots$$

в которых к величинам $V^{(i,j,k)}$ относим все медленно меняющиеся во времени слагаемые по сравнению

с $\exp(\pm \omega_{cl}t)$, $\exp(\pm \Omega_c t)$, а величины S вбирают в себя все быстроменяющиеся во времени слагаемые. Включение поля считаем адиабатическим [11, 12]. Результат представляем в виде

$$\begin{aligned} V^{(1,0,0)}(t) &= V_{int}(t)', \quad V^{(0,1,0)}(t) = V_2(t)', \\ V^{(0,0,1)}(t) &= V_3(t)', \quad V^{(2,0,0)}(t) = -\frac{i}{2}[S^{(1,0,0)}(t), V_{int}(t)]', \\ V^{(1,1,0)}(t) &= \\ &= -\frac{i}{2}[S^{(1,0,0)}(t), V_2(t)]' - \frac{i}{2}[S^{(0,1,0)}(t), V_{int}(t)]', \\ V^{(1,0,1)}(t) &= -\frac{i}{2}[S^{(1,0,0)}(t), V_3(t)]' - \frac{i}{2}[S^{(0,0,1)}(t), V_{int}(t)]' \dots \end{aligned} \quad (11)$$

Знак «штрих» у выражения говорит о том, что в выражении оставлены только медленно меняющиеся во времени слагаемые. Два штриха указывают на учет только быстроменяющихся во времени слагаемых. В этой нотации $S^{(i,j,k)}(t) = S^{(i,j,k)}(t)''$.

При унитарном преобразовании (8) поляризация, как наблюдаемая величина, не меняется, однако ее выражение через преобразованную матрицу плотности становится следующим:

$$\begin{aligned} P_{osc} &= N_{osc} Tr(\tilde{\rho}_{osc}(t) D_{osc}(t)), \\ D_{osc}(t) &= e^{-iS(t)} d_{osc}(t) e^{iS(t)} \approx \\ &\approx d_{osc}(t) - i[S^{(1)}(t), d_{osc}(t)], \\ S^{(1)}(t) &= S^{(1,0,0)}(t) + S^{(0,1,0)}(t) + S^{(0,0,1)}(t). \end{aligned} \quad (12)$$

Через $D_{osc}(t)$ обозначен эффективный дипольный момент ангармонического осциллятора (2) в поле резонансной когерентной классической волны (1). Будем использовать представление $D_{osc}(t) \approx d_{osc}(t) + D_{osc}^{(1,0,0)}(t) + D_{osc}^{(0,1,0)}(t) + D_{osc}^{(0,0,1)}(t)$.

Далее будут рассмотрены следующие случаи резонанса при поглощении одного кванта волны (1): $\omega_{cl} \approx \Omega_{res}$, где Ω_{res} — частота резонансного перехода:

$$\Omega_{res} = \Omega_{n+1, n}, \quad n \geq 0, \quad \Omega_{res} = \Omega_{2,0}, \quad \Omega_{res} = \Omega_{3,0}, \quad (13)$$

$$\Omega_{n,k} = \frac{E_{n,k}}{\hbar}, \quad E_{n,k} = E_k, \quad E_n = \hbar\Omega_c[n + 6\beta(n + n^2)].$$

Будем кратко говорить о резонансах с одноквантовым, двухквантовым и трехквантовым возбуждением ангармонического осциллятора (при поглощении одного фотона/кванта из когерентного поля накачки).

Энергетические уровни ангармонического осциллятора энергии E_n будем обозначать как $|E_n\rangle = |n\rangle$ и будем использовать проекционные операторы в представлении операторов.

Если использовать разбиение эрмитового оператора \mathcal{O} на составляющие $\mathcal{O} = \bar{\mathcal{O}} + H.c.$, где в качестве $\bar{\mathcal{O}}$ будут операторы $S^{(i,j,k)}(t)$, $V_{int}(t)$, $V_2(t)$, $V_3(t)$, $V^{(i,j,k)}(t)$, $d_{osc}(t)$, $d_{osc}^*(t)$, $D_{osc}^{(i,j,k)}(t)$, то нетрудно получить

$$\begin{aligned} \hat{S}^{(1,0,0)}(t) &= -\frac{g}{i\hbar} \sum_n s_{n-1,n}(t) \sqrt{n} e^{i\Omega_{n-1,n}t} |E_{n-1}\rangle \langle E_n|, \\ \hat{S}^{(0,1,0)}(t) &= -\frac{\alpha\Omega_c}{i} \left(\sum_{n=1}^{\infty} h_{n-1,n} e^{i\Omega_{n-1,n}t} |E_{n-1}\rangle \langle E_n| + \right. \\ &\quad \left. + \sum_{n=3}^{\infty} h_{n-3,n} e^{i\Omega_{n-3,n}t} |E_{n-3}\rangle \langle E_n| \right), \\ \hat{S}^{(0,0,1)}(t) &= -\frac{\beta\Omega_c}{i} \left(\sum_{n=1}^{\infty} h_{n-4,n} e^{i\Omega_{n-4,n}t} |E_{n-4}\rangle \langle E_n| + \right. \\ &\quad \left. + \sum_{n=3}^{\infty} h_{n-2,n} e^{i\Omega_{n-2,n}t} |E_{n-2}\rangle \langle E_n| \right), \\ \hat{d}_{osc}(t) &= -g \sum_{n=1}^{\infty} \sqrt{n} e^{-i\Omega_{n,n}t} |E_{n-1}\rangle \langle E_n|, \\ s_{n-1,n}(t) &= \frac{\mathcal{E}_{cl} \exp(-i\omega_{cl}t - i\Phi)}{-\omega_{cl} + \Omega_{n-1,n}} + \frac{\mathcal{E}_{cl}^* \exp(i\omega_{cl}t + i\Phi)}{\omega_{cl} + \Omega_{n-1,n}}, \\ h_{n-1,n} &= \frac{3n^{3/2}}{\Omega_{n-1,n}}, \\ h_{n-3,n} &= \frac{\sqrt{n(n-1)(n-2)}}{\Omega_{n-3,n}}, \\ h_{n-4,n} &= \frac{\sqrt{n(n-1)(n-2)(n-3)}}{\Omega_{n-4,n}}, \\ h_{n-2,n} &= \frac{(4n-2)\sqrt{n(n-1)}}{\Omega_{n-2,n}}. \end{aligned}$$

Эти формулы необходимы для получения эффективного оператора дипольного момента и эффективного гамильтониана. Подчеркнем, что разбиение $\mathcal{O} = \bar{\mathcal{O}} + H.c.$ неоднозначно и этим пользуемся в дальнейшем для перегруппировки слагаемых. Получаются громоздкие общие формулы, которые представим так:

$$\begin{aligned} \hat{D}^{(1,0,0)}(t) &= -\frac{g^2}{\hbar} \sum_n (s_{n-1,n}(t) + s_{n,n+1}(t)) \sqrt{n(n+1)} e^{-i\Omega_{n+1,n}t} |E_{n-1}\rangle \langle n+1| + \\ &\quad + \frac{g^2}{\hbar} \left(\sum_n (s_{n-1,n}(t)^* n - (n+1)s_{n,n+1}(t)^*) |E_n\rangle \langle n| \right), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\hat{D}^{(0,1,0)}(t) = & -\alpha\Omega_c g \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{h_{m,m+1}}{\Omega_{m,m+1}} \sqrt{m+2} - \sqrt{m+1} \frac{h_{m+1,m+2}}{\Omega_{m+1,m+2}} \right) e^{-i\Omega_{m+2,m}t} |E_m\rangle\langle E_{m+2}| - \\
& -\alpha\Omega_c g \sum_{n=3}^{\infty} \left(\frac{h_{n-1,n+2}}{\Omega_{n-1,n+2}} \sqrt{n+3} - \sqrt{n} \frac{h_{n,n+3}}{\Omega_{n,n+3}} \right) e^{-i\Omega_{n+3,n-1}t} |E_{n-1}\rangle\langle E_{n+3}| + \\
& -\alpha\Omega_c g \sum_{n=1}^{\infty} \left(\sqrt{n+1} \frac{h_{n,n+1}}{\Omega_{n,n+1}} - \frac{h_{n-1,n}}{\Omega_{n-1,n}} \sqrt{n} \right) |E_n\rangle\langle E_n| - \\
& -\alpha\Omega_c g \sum_{n=1}^{\infty} \left(\sqrt{n+3} \frac{h_{n,n+3}}{\Omega_{n,n+3}} - \frac{h_{n-1,n+2}}{\Omega_{n-1,n+2}} \sqrt{n} \right) e^{-i\Omega_{n+2,n}t} |E_n\rangle\langle E_{n+2}|, \\
\hat{D}^{(0,0,1)}(t) = & -\beta\Omega_c g \sum_{n=3}^{\infty} \left(\frac{h_{n-3,n-1}}{\Omega_{n-3,n-1}} \sqrt{n} - \sqrt{n-2} \frac{h_{n-2,n}}{\Omega_{n-2,n}} \right) e^{i\Omega_{n-3,n}t} |E_{n-3}\rangle\langle E_n| - \\
& -\beta\Omega_c g \sum_{n=1}^{\infty} \left(\sqrt{n+1} \frac{h_{n-3,n+1}}{\Omega_{n-3,n+1}} - \frac{h_{n-4,n}}{\Omega_{n-4,n}} \sqrt{n-3} \right) e^{i\Omega_{n-3,n}t} |E_{n-3}\rangle\langle E_n| - \\
& -\beta\Omega_c g \sum_{n=1}^{\infty} \left(\sqrt{n+1} \frac{h_{n-1,n+1}}{\Omega_{n-1,n+1}} - \frac{h_{n-2,n}}{\Omega_{n-2,n}} \sqrt{n-1} \right) e^{i\Omega_{n-1,n}t} |E_{n-1}\rangle\langle E_n|.
\end{aligned}$$

Эффективный гамильтониан в первом порядке по полю получается в простом и общем виде как для всех рассматриваемых случаев резонанса [11, 12, 18], так и для всех объектов типа «атомно-фотонных» и «фотонных» кластеров [19]:

$$V^{\text{Eff}}(t) =$$

$$= g^{\text{Eff}} \mathcal{E}(t) \exp[-i(\omega_{\text{cl}} - \Omega_{\text{res}} + i\Phi)t] X_+ + H.c., \quad (14)$$

где X_+ и X_- — повышающий и понижающий операторы в ангармоническом осцилляторе, которые в терминах проекционных операторов выглядят так

$$X_+ = |e\rangle\langle g|, \quad X_- = |g\rangle\langle e|, \quad X_+ = X_-^\dagger.$$

Через $|e\rangle$ и $|g\rangle$ обозначены вектора состояний верхнего и нижнего резонансных уровней ангармонического осциллятора, частота перехода между которыми равна Ω_{res} (13).

Эффективный параметр g^{Eff} резонансного взаимодействия равен

$$\begin{aligned}
g^{\text{Eff}} &= g\sqrt{n}, \quad \Omega_{\text{res}} = \Omega_{n,n-1}, \quad n \geq 1; \\
g^{\text{Eff}} &= -(4 + \sqrt{2})g\alpha, \quad \Omega_{\text{res}} = \Omega_{2,0}; \quad g^{\text{Eff}} = -8\sqrt{6}g\beta, \\
\Omega_{\text{res}} &= \Omega_{3,0}.
\end{aligned}$$

Следует отметить, что резонанс $\Omega_{\text{res}} = \Omega_{2,0}$ является простейшим представителем резонансов с $\Omega_{\text{res}} = \Omega_{2k+n,n}$, $n \geq 0$, $k \geq 1$. Эффективный оператор взаимодействия с внешним когерентным полем (14) здесь определяется только слагаемым V_2 в ангармонической добавке к диагональной части гамильтониана. Резонанс $\Omega_{\text{res}} = \Omega_{3,0}$ является простейшим представителем резонансов с $\Omega_{\text{res}} = \Omega_{2k+1+n,n}$, $n \geq 0$, $k \geq 1$. Здесь роль играет только слагаемое V_3 .

В резонансных условиях в поле волны накачки идут переходы только между резонансными состояниями. Поэтому удобно разбить поляризацию среды на сумму двух слагаемых — резонансную и нерезонансную

$$P^{\text{osc}} = P^{\text{res}} + P^{\text{nonres}}.$$

Для определения резонансной поляризации от эффективного оператора дипольного момента $D_{\text{osc}}(t)$ достаточно знать только матричные элементы этого оператора $D_{\text{osc}}(t)_{ee}$, $D_{\text{osc}}(t)_{gg}$ и $D_{\text{osc}}(t)_{eg}$.

$$\begin{aligned}
P^{\text{res}} &= \tilde{\rho}_{ee}(t) D_{\text{osc}}(t)_{ee} + \tilde{\rho}_{gg}(t) D_{\text{osc}}(t)_{gg} + \\
&+ \tilde{\rho}_{eg}(t) D_{\text{osc}}(t)_{ge} + \tilde{\rho}_{ge}(t) D_{\text{osc}}(t)_{eg}.
\end{aligned} \quad (15)$$

Нерезонансная поляризация P^{nonres} определяется линейной $\chi^{(1)}$ и нелинейными $\chi^{(2)}$ и $\chi^{(3)}$ восприимчивостями [7–12]. Если необходимо, ее можно учесть феноменологически.

ПОЛЯРИЗАЦИЯ АНГАРМОНИЧЕСКИХ ОСЦИЛЛЯТОРОВ В ПОЛЕ РЕЗОНАНСНОЙ НАКАЧКИ

Случай однократного возбуждения ангармонического осциллятора $\omega_{\text{cl}} \approx \Omega_{\text{res}} = \Omega_{n,n-1}$. Матричные элементы эффективного дипольного момента определяются значениями:

$$\begin{aligned}
\hat{d}_{\text{osc}}(t)_{n-1,n} &= -g\sqrt{n} e^{-i\Omega_{n,n-1}t}, \\
\hat{D}_{nn}^{(1,0,0)}(t) &= -\mathcal{E}_{\text{cl}} \exp(-i\omega_{\text{cl}}t - i\Phi) \Pi_n(\omega_{\text{cl}}), \quad (16) \\
\hat{D}_{nn}^{(0,1,0)}(t) &= -\alpha\Omega_c g \left(\sqrt{n+1} \frac{h_{n,n+1}}{\Omega_{n,n+1}} - \frac{h_{n-1,n}}{\Omega_{n-1,n}} \sqrt{n} \right), \quad (17)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{D}^{(0,0,1)}(t)_{n-1,n} = \\ = -\beta\Omega_c g(\sqrt{n+1} \frac{h_{n-1,n+1}}{\Omega_{n-1,n+1}} - \frac{h_{n-2,n}}{\Omega_{n-2,n}} \sqrt{n-1}) e^{i\Omega_{n-1,n}t}. \end{aligned}$$

Здесь использован стандартный параметр теории резонанса [12]:

$$P_n(\omega) = \frac{g^2}{\hbar} \left(\frac{\frac{n}{\Omega_{n,n-1} + \omega} + \frac{n}{\Omega_{n,n-1} - \omega}}{\frac{n+1}{\Omega_{n,n+1} + \omega} + \frac{n+1}{\Omega_{n,n+1} - \omega}} \right).$$

Структура матричных элементов в целом отвечает матричным элементам эффективного оператора дипольного момента при одноквантовом резонансе с оптически разрешенным переходом в двухуровневой системе [12]. Применение алгебраической теории возмущений и представленные результаты позволяют в дальнейшем переписать когерентные переходные процессы типа оптической нутации и фотонного эхо на основе формул монографии [12] для ангармонического осциллятора в условиях $\omega_{cl} \approx \Omega_{res} = \Omega_{n,n-1}$.

Другой простой случай резонанса с поглощением одного кванта резонансной волны — резонанс с трехкратным возбуждением ангармонического осциллятора $\omega_{cl} \approx \Omega_{res} = \Omega_{3,0}$. Здесь также имеем аналогию с резонансной поляризацией двухуровневой квантовой системы (ср. с [12]). Для $\hat{D}^{(1,0,0)}_{nn}(t)$ и $\hat{D}^{(0,1,0)}_{nn}(t)$ имеем формулы (16) и (17), а оставшийся матричный элемент такой

$$\hat{D}^{(0,0,1)}_{03}(t) = -\beta\Omega_c g \left(\frac{2h_{0,4}}{\Omega_{0,4}} + \frac{\sqrt{3}h_{0,2}}{\Omega_{0,2}} - \frac{h_{1,3}}{\Omega_{1,3}} \right) e^{-i\Omega_{3,0}t}.$$

В отличие от теории резонанса в двухуровневых системах в резонансных состояниях возникает постоянный дипольный момент, определяемый матричным элементом $2\hat{D}^{(0,1,0)}_{nn}(t)$ (коэффициент 2 учитывает эрмитово сопряженное слагаемое). Оставшаяся часть поляризации возникает на частоте накачки:

$$\begin{aligned} P_{osc} = N_{osc}(\tilde{\rho}_{osc}(t)_{eg} \hat{D}^{(0,0,1)}(t)_{ge} + \\ + \tilde{\rho}_{osc}(t)_{ee} \hat{D}^{(1,0,0)}(t)_{ee} + \tilde{\rho}_{osc}(t)_{gg} \hat{D}^{(1,0,0)}(t)_{gg} + H.c. \end{aligned}$$

и равноправно зависит от когерентности и от населенностей резонансных уровней. В двухуровневой системе и в случае резонанса $\omega_{cl} \approx \Omega_{res} = \Omega_{n,n-1}$ эти зависимости имеют разный порядок.

Такой аналог двухуровневой квантовой системы также позволяет реализовать часть нелинейно-оптических эффектов, описанных в [12]. Примером может служить оптическая нутация и нутационное эхо. Несмотря на указанные отличия в поляризации среды на резонансной частоте, оптическая нутация и нутационное эхо будут возникать на той же частоте, что и в случае двухуровневых систем. Неоднородное уширение, необходимое для формирования сигналов

типа фотонного эхо, можно реализовать, допустив в ансамбле ангармонических осцилляторов наличие осцилляторов со слегка сдвинутыми как частотами Ω_c , так и с измененными параметрами нелинейности β .

Случай двухкратного возбуждения ангармонического осциллятора $\omega_{cl} \approx \Omega_{res} = \Omega_{2,0}$ отличен от предыдущих в следующем. Диагональные матричные эффективного дипольного момента такие же, что и в предыдущих случаях резонанса (формулы (16) и (17)). Недиagonalный матричный элемент имеет существенные отличия и состоит из двух частей:

$$\begin{aligned} \hat{D}_{osc0,2}(t) = \hat{D}^{(1,0,0)}(t)_{0,2} + \hat{D}^{(0,1,0)}(t)_{0,2}, \\ \hat{D}^{(1,0,0)}(t)_{0,2} = -\frac{\sqrt{2}g^2}{\hbar} e^{-i\Omega_{2,0}t} \left(\mathcal{E}_{cl} \exp(-i\omega_{cl}t - i\Phi) \times \right. \\ \times \left(\frac{1}{-\omega_{cl} + \Omega_{0,1}} + \frac{1}{-\omega_{cl} + \Omega_{1,2}} \right) + \mathcal{E}_{cl}^* \exp(i\omega_{cl}t + i\Phi) \times \\ \times \left(\frac{1}{\omega_{cl} + \Omega_{0,1}} + \frac{1}{\omega_{cl} + \Omega_{1,2}} \right) \Big) = \hat{D}^{gen}(t)_{0,2} + \hat{D}^{perm}(t)_{0,2}, \\ \hat{D}^{(0,1,0)}(t)_{0,2} = -\alpha\Omega_c g \left(\frac{\sqrt{3}h_{0,3}}{\Omega_{0,3}} + \frac{\sqrt{2}h_{0,1}}{\Omega_{0,1}} - \frac{h_{1,2}}{\Omega_{1,2}} \right) e^{-i\Omega_{2,0}t}. \end{aligned}$$

Слагаемое $\hat{D}^{(0,1,0)}(t)_{0,2}$ отвечает за традиционную составляющую резонансной поляризации.

Слагаемое

$$\begin{aligned} \hat{D}^{gen}(t)_{0,2} = -\frac{\sqrt{2}g^2}{\hbar} e^{-i\Omega_{2,0}t} \mathcal{E}_{cl} \exp(-i\omega_{cl}t - i\Phi) \times \\ \times \left(\frac{1}{-\omega_{cl} + \Omega_{0,1}} + \frac{1}{-\omega_{cl} + \Omega_{1,2}} \right) \end{aligned}$$

определяет поляризацию резонансной среды на частоте второй гармоники $\omega_{cl} + \Omega_{2,0} \approx 2\Omega_{2,0}$. Наконец,

$$\begin{aligned} \hat{D}^{perm}(t)_{0,2} = -\frac{\sqrt{2}g^2}{\hbar} e^{-i\Omega_{2,0}t} \mathcal{E}_{cl}^* \exp(i\omega_{cl}t + i\Phi) \times \\ \times \left(\frac{1}{\omega_{cl} + \Omega_{0,1}} + \frac{1}{\omega_{cl} + \Omega_{1,2}} \right) \end{aligned}$$

определяет вклад когерентности ангармонических осцилляторов в наведенную низкочастотную (на нулевой частоте $\Omega_{2,0} - \omega_{cl} \approx 0$) постоянную поляризацию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные случаи резонанса отличаются между собой. Резонансные поляризации на резонансной частоте в случае одноквантового возбуждения $\omega_{cl} \approx \Omega_{res} = \Omega_{n,n-1}$ и трехквантового возбуждения $\omega_{cl} \approx \Omega_{res} = \Omega_{3,0}$ похожи на резонансную поляризацию среды двухуровневых квантовых частиц с оптически

разрешенным квантовым переходом [12]. При этом резонансной генерации гармоник в рассматриваемом приближении нет. Отличие здесь возникает в возникновении малого постоянного эффективного дипольного момента $\hat{D}_{nn}^{(0,1,0)}(t)$. Это, в свою очередь приводит к генерации низкочастотного излучения на частоте Раби, как и в двухуровневых системах с постоянным дипольным моментом [19]. В отсутствие внешнего поля величина $\hat{D}_{nn}^{(0,1,0)}(t)$ говорит о наличии малого постоянного дипольного момента у ангармонического осциллятора.

Резонанс с двухквантовым возбуждением осциллятора $\omega_{cl} \approx \Omega_{res} = \Omega_{2,0}$ отличается от отмеченных выше случаев резонансной генерацией второй гармоники. В протяженной среде, однако, для формирования излучения на частоте второй гармоники необходимо выполнение условия пространственного синхронизма.

Отметим установленную роль когерентности и населенности резонансных уровней в формировании резонансной поляризации. В случае одноквантового возбуждения осциллятора лидирующее слагаемое определяется когерентностью, поэтому вкладом от динамики населенностей здесь можно пренебречь. При двухквантовом и трехквантовом возбуждении вклады когерентности и населенностей одного порядка. Тем не менее, указанное обстоятельство не мешает формированию нелинейных эффектов типа фотонного эхо, поскольку и в населенности, и в когерентности в поле резонансной волны присутствует эффект, который принято называть «обращением времени» [20]. Кроме того, влияние резонансной населенности существенно при наличии резонансного поля, тогда как определяемая когерентностью поляризация не связана с наличием поля и позволяет обсуждать эффекты типа оптической индукции.

Наконец, подчеркнем, что хотя рассмотренные резонансные взаимодействия находятся в традиционной области ультракоротких импульсов, когда у импульса есть медленно меняющаяся огибающая, а длительность импульсов меньше характерных времен релаксации, общая картина резонансных процессов представляется достаточно сложной. Когда мы говорим о паре резонансных уровней, тогда возможно формирование нелинейных эффектов типа традиционных эхо [12]. Если возбуждающие эффект эхо импульсы когерентного поля будут резонансными смежным переходам, то возможен целый спектр новых явлений эхо типа трехуровневых эхо [12]. В последнее время исследуют воздействие предельно коротких импульсов, например, [21, 22], когда их спектр покрывает несколько переходов в квантовом осцилляторе и возможны различные каналы генерации гармоник и формирование фотонных эхо в «нетрадиционные» моменты времени. Здесь представленный в статье подход даст хорошее приближение для спектра и актуальных квантовых переходов.

Автор выражает благодарность Калачеву А. А. и Сазонову С. В. за полезные обсуждения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Huang S., Hao H., Chen A. // Appl. Sciences. 2020. V. 10. No. 16. Art. No. 5719.
2. Ng K., Ghafoor I., Tse P. // Opt. Lasers Engin. 2022. V. 157. Art. No. 107111.
3. Алексахин М.К., Башаров А.М., Трубилко А.И. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 11. С. 1642; Aleksashin M.K., Basharov A.M., Trubilko A.I. // Bull. Russ. Acad. Sci. 2023. V. 87. No. 11. P. 1702.
4. Efremova I.M., Millionshchikov D.V., Krasnoshchekova S.V. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2024. V. 98. No. 5. P. 78.
5. Sarkar P., Bhattacharjee J.K. // Phys. Rev. E. 2020. V. 102. Art. No. 052204.
6. Anikin E.V., Maslova N.S., Gippius N.A., Sokolov I.M. // Phys. Rev. A. 2021. V. 104. Art. No. 003100.
7. Мандель Л., Вольф Э. Оптическая когерентность и квантовая оптика. М.: Физматлит, 2000. 896 с.
8. Скалли М.О., Зубайри М.С. Квантовая оптика. М.: Физматлит, 2003. 512 с.
9. Boyd R.W. Nonlinear optics. N.Y.: Academic Press, 2003.
10. Клышко Д.Н. Физические основы квантовой электроники. М.: Наука, 1986.
11. Башаров А.М. Фотоника. Метод унитарного преобразования в нелинейной оптике. М.: МИФИ, 1990.
12. Maimistov A.I., Basharov A.M. Nonlinear optical waves. Dordrecht: Kluwer Academic, 1999.
13. Краснощекоев С.В., Добролюбов Е.О., Чан С. // Опт. и спектроск. 2020. Т. 128. № 12. С. 1795; Krasnoshchekov S.V., Dobrolyubov E.O., Chang X. // Opt. Spectrosc. 2020. V. 128. No. 12. P. 1927.
14. Башаров А.М. // ЖЭТФ. 2020. Т. 158. № 5. С. 978; Basharov A.M. // JETP. 2020. V. 158. No. 5. P. 853.
15. Богаевский В.Н., Повзнер А.Я. Алгебраические методы в нелинейной теории возмущений. М.: Наука, 1987.
16. Бутылкин В.С., Каплан А.Е., Хронополо Ю.Г., Якубович Е.И. Резонансные взаимодействия света с веществом. М.: Наука, 1977.
17. Башаров А.М. // Письма в ЖЭТФ 2016. Т. 103. № 1. С. 16; Basharov A.M. // JETP Lett. 2016. V. 103. No. 1. P. 15.
18. Башаров А.М., Трубилко А.И. // Опт. и спектроск. 2024. Т. 132. № 5. С. 524.
19. Башаров А.М. // Изв. РАН. Сер. физ. 2024. Т. 88. № 6. С. 876; Basharov A.M. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2024. V. 88. No. 6. P. 835.
20. Аллен Л., Эберли Дж. Оптический резонанс и двухуровневые атомы. М.: Мир, 1978.
21. Розанов Н.Н. // Опт. и спектроск. 2023. Т. 131. № 12. С. 1703.
22. Сазонов С.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2014. Т. 78. № 12. С. 1593; Sazonov S.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2014. V. 78. No. 12. P. 1303.

Nonlinear effects in an ensemble of anharmonic oscillators

A. M. Basharov*

National Research Center “Kurchatov Institute”, Moscow, 123182 Russia

**e-mail: basharov@gmail.com*

Within the framework of the semi-classical theory of radiation, three types of resonance of a classical coherent electromagnetic wave of the same carrier frequency with a quantum anharmonic oscillator are considered based on algebraic perturbation theory. The corresponding effective operators of the dipole moment of the anharmonic oscillator are obtained, which allow calculating the polarization of the excited medium under the considered resonance conditions, and various possibilities for the formation of nonlinear effects are established.

Keywords: anharmonic oscillator, resonant interaction, algebraic perturbation theory, effective dipole moment operator, second harmonic generation

УДК 535.2

АЛГОРИТМ ВЫЧИСЛЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ПРОХОЖДЕНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ ЧЕРЕЗ ПЕРИОДИЧЕСКИЕ ОДНОМЕРНЫЕ И ДВУМЕРНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ

© 2024 г. Н. Р. Садыков¹*, С. Н. Скрыбин¹

¹Филиал федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Снежинский физико-технический институт Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ», Снежинск, Россия

*E-mail: n.r.sadykov@rambler.ru

Поступила в редакцию 15.07.2024

После доработки 19.08.2024

Принята к публикации 30.08.2024

Базируясь на численном методе поиска уровней энергий и собственных волновых функций стационарных состояний реализован алгоритм для расчета функции прохождения электронов в произвольном потенциальном поле как в одномерном, так и в двумерном случаях. Результаты сравнены с известными аналитическими и численными решениями. В качестве двумерных наноструктур рассмотрена скрученная нанолента. Предложено обобщение полученных результатов на двумерные трансляционно-инвариантные волноводы: задача вычисления собственных функций и постоянных распространения направляемых мод.

Ключевые слова: функция пропускания, каскадные лазеры, периодическая одномерная и двумерная наноструктура, полевая эмиссия, формулы Ландау, баллистический транспорт, метод обратной итерации

DOI: 10.31857/S0367676524120045, EDN: EXJMKV

ВВЕДЕНИЕ

Процесс распространения электромагнитных волн или электронный транспорт в периодических средах в настоящее время является актуальной задачей в наноэлектронике. Полупроводниковые квантово-размерные структуры, в частности, гетероструктуры с квантовыми ямами и барьерами, занимают лидирующие позиции в качестве материалов для опто- и наноэлектроники [1, 2]. Возникающий при этом эффект резонансного туннелирования в тонкопленочных гетероструктурах является основой создания целого ряда новых резонансно-туннельных приборов, в частности, большой интерес представляет резонансное прохождение носителей заряда сквозь периодическую структуру [3]. Задача о распространении электромагнитных волн в периодической слоистой среде с цилиндрической симметрией предполагает решение уравнений Максвелла с целью определения электрических и магнитных полей в областях, заполненных диэлектриком и металлом. На плоскопараллельных и цилиндрических границах раздела сред в металлодиэлектрических наноструктурах, в том числе — в металлических нанопленках и нанопроволоках с многослойной оболочкой, возможно возбуждение поверхностных плазмон-поляритонов [4]. В последние годы эффекты резонансного

туннелирования и рассеяния носителей заряда в полупроводниковых гетероструктурах стали широко использоваться при разработке всевозможных приборов оптической и квантовой электроники [5–7]. В частности, эффекты резонансного туннелирования лежат в основе разрабатываемых в настоящее время новых устройств связи, детекторов, а также компактных излучателей, работающих в терагерцовом диапазоне длин волн [8–10]. Источники полевой электронной эмиссии (FE) востребованы во многих практических приложениях: в рентгеновских устройствах, источниках электронов для микроволнового оборудования, генераторах и детекторах терагерцового излучения, компактных масс-спектрометрах, автоэмиссионных индикаторах и дисплеях, а также при создании нового класса электровакуумных приборов [11–14]. В последние десятилетия интенсивно исследуются углеродные наноматериалы в качестве автоэммитеров в силу их уникальных свойств.

В случае транспорта за счет баллистического механизма электронов реализуется квантовое туннелирование частиц, когда энергия частиц в отличие от классического случая меньше энергии потенциального барьера (применительно к углеродным наночастицам — это парадокс Клейна в графене). При туннелировании электронов за счет баллистического механизма, а также при вычислении тока, важной величиной

является зависимость функции прохождения от величины энергии носителей заряда в наноструктурах [15–17], где при баллистическом транспорте длина нанотрубок меньше, чем ≈ 1 мкм, а ток через нанотрубку вычисляется по формуле Ландауэра—Бутикера [18]. В этой связи возникает насущная необходимость в разработке простых численных методов, позволяющих в рамках одночастичной квантовой механики анализировать эффекты туннелирования носителей заряда через одиночные и множественные потенциальные барьеры произвольной формы.

В данной работе исходя из метода поиска собственных значений и собственных функций (метод обратных итераций со сдвигом или модифицированный метод Виландта [19, 20]) стационарных состояний для уравнения Шредингера реализован алгоритм вычисления функции пропускания в материалах Шредингера нанометрового диапазона. Результаты частично обобщены или предлагается обобщить на случай двумерных потенциальных ям: $U(q_1, q_2)$ – скрученная нанолента [21], поверхность Дини [22] или холестерик [23]; $U(\rho, z)$ – периодическая структура, зависящая от продольной и поперечной координат в цилиндрической системе координат. Следует подчеркнуть, что в случае скрученной наноленты задачу собственных значений и собственных функций невозможно свести к методу разделения переменных. В качестве иллюстрации отметим, что реализованный алгоритм использовался для расчета функции прохождения в логарифмическом масштабе: на рис. 1 кривые 1 и 2 соответствуют потенциалам 1 и 2, изображенным на врезке. Маркеры «круг» и «треугольник» соответствуют аналитическим кривым, которые приведены в работе [24, рис. 36]. Тестирование выполнялось

также с другими профилями потенциальных энергий, в частности, проведен расчет коэффициента прохождения через прямоугольный потенциальный барьер по аналогии с работой [15]. Сам метод поиска собственных значений и собственных функций стационарных состояний, на основе которого реализован алгоритм вычисления функции пропускания, был в свое время протестирован на осесимметричных волноводах [25, 26], на квантовых точках планарной, цилиндрической и сферической геометрий [27].

ОПИСАНИЕ АЛГОРИТМА

Суть алгоритма вычисления функции прохождения состоит в следующем. В одномерном случае будем искать решение волновой функции в виде

$$\Phi(t, x) = \Psi(t, x) \exp(-iEt/\hbar), \quad (1)$$

где $E = \text{const}$ – параметр сдвига в методе обратных итераций. В результате для планарного случая получаем одномерное нестационарное уравнение Шредингера с соответствующими краевыми и начальными условиями

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\perp} + U(x) - E \right] \Psi, \\ -L/2 \leq x \leq L/2,$$

$$\Psi(t, x = \pm L/2), \quad \Psi(t = 0, x) = f(x). \quad (2)$$

В (2) для планарного (плоского) случая $\Delta_{\perp} = \partial^2 / \partial x^2$, $f(x)$ – регулярная функция от переменной x . Будем искать решение для уравнения (2) методом разделения переменных

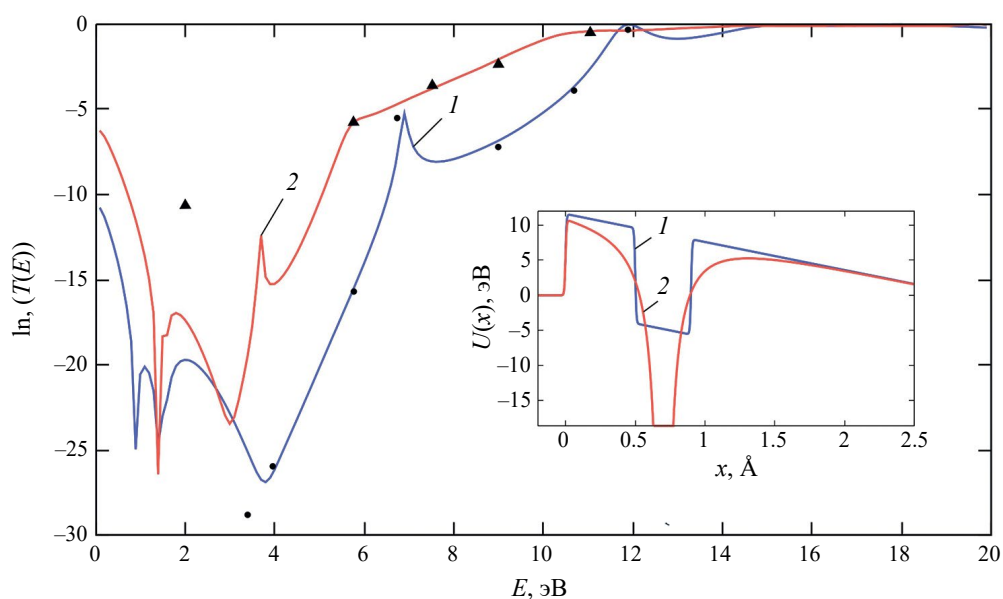


Рис. 1. Зависимость функции прохождения от энергии в логарифмическом масштабе для изображенных на врезке потенциалов 1 и 2.

$$\Psi(t, x) = \sum_m C_m(t) \Psi_m(x), \quad \hat{H} \Psi_m = E_m \Psi_m, \quad (3)$$

где E_m и Ψ_m — уровень энергии и собственная функция стационарного состояния. Для уравнения (2) на отрезках $-L/2 \leq x \leq L/2$ и $0 \leq t \leq t_0$ введем сеточную функцию $\Psi^j(i) = \Psi(t = t_j, x = x_i)$ на равномерной сетке

$$\omega_h = \begin{cases} x_i = ih, & i = 1, 2, 3, \dots, i_{\max}, \\ t_j = j\tau, & j = 1, 2, 3, \dots, j_{\max}, \end{cases} \quad (4)$$

и аппроксимируем нестационарное уравнение Шредингера (2) двухслойной разностной схемой с весом σ

$$\begin{aligned} & \frac{\Psi^j(i) - \Psi^{j-1}(i)}{\tau} = \\ & = \frac{i}{h} \left\{ -\frac{\hbar^2 \sigma [\Psi^j(i-1) - 2\Psi^j(i) + \Psi^j(i+1)]}{2m h^2} - \right. \\ & \left. - \frac{\hbar^2 (1-\sigma) [\Psi^{j-1}(i-1) - 2\Psi^{j-1}(i) + \Psi^{j-1}(i+1)]}{2m h^2} + \right. \\ & \left. + \sigma [U_i - E] \Psi^j(i) + (1-\sigma) [U_i - E] \Psi^{j-1}(i) \right\}. \quad (5) \end{aligned}$$

В случае последовательных итераций для коэффициентов разложения C_m^j сеточной функции с учетом (3) из (5) получим равенство

$$C_m^j = \frac{1 + i\tau(1-\sigma)(E_m - E)/\hbar}{1 - i\tau\sigma(E_m - E)/\hbar} C_m^{j-1}. \quad (6)$$

В случае неявной разностной схемы $\sigma = 1$ из (6) следует степенная зависимость для коэффициентов разложения

$$|C_m^j|^2 = |C_m^{j-1}|^2 / [1 + \tau^2 (E_m - E)^2 / \hbar^2]. \quad (7)$$

Из (7) следует, что при выполнении условий $(E_m - E) \rightarrow 0$, $\tau \rightarrow \infty$ и $(E_m - E)\tau = \text{const}$ решение будет

по степенному закону сходиться к стационарному m — состоянию. Таким образом зная два крайних условия (на левой и правой границах) можно определить уровень энергии E_m стационарного m — состояния. Часто, например, в случае полевой эмиссии, проблематично сформулировать краевое условие на правой границе. Так как исходя из двух крайних условий можно определить уровень энергии состояния, то исходя из краевого условия на левой границе (одно граничное условие) и заданного значения параметра энергии $E = E_m$ можно вычислить краевое условие на правой границе, т. е. найти собственную функцию $\Psi_m m$ — состояния. Для вычисления функции прохождения необходимо знать два независимых решения уравнения Шредингера. Для того, чтобы вычислить первое решение $\Psi_m = y_1(x)$, мы на левой границе задавали первое краевое условие и при фиксированном значении параметра энергии $E = \text{const}$ в разностном уравнении (5) методом прямой прогонки вычислялась первое решение. Далее решение уточнялось методом обратных итераций (модифицированный метод Виландта [19, 20]) исходя из алгоритма поиска собственных значений и собственных функций стационарных состояний. Для второго решения $\Psi_m = y_2(x)$ на левой границе задавалось второе краевое условие.

Функция потенциальной энергии, приведенная на врезке на рис. 2, соответствует случаю полевой эмиссии с поверхности уединенной нанотрубки. На рис. 2а показана расчетная зависимость функции пропускания от энергии E во внешнем электрическом поле, где потенциальная энергия в области нанотрубки имеет треугольный профиль $U_{\text{ext}} = -|e|Wz$

$$U(x) = \begin{cases} U_5, & x < 0, \\ U_6 = E_F - |e|Wz, & 0 \leq x < L_1, \\ U_7 = -|e|Wz, & L_1 \leq x \leq L_3, \\ U_8, & x \geq L_3, \end{cases} \quad (8)$$

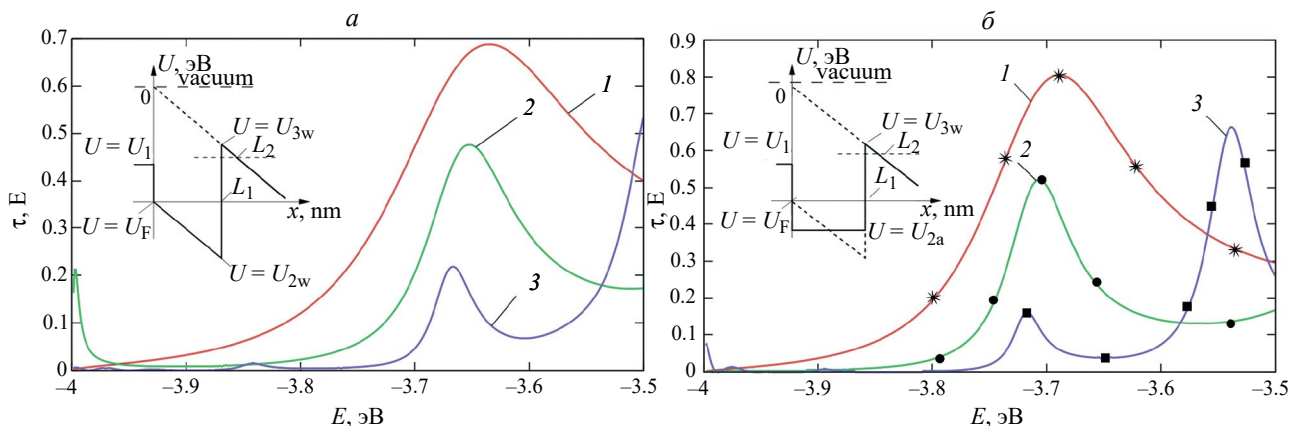


Рис. 2. Зависимость функции прохождения от энергии E . Кривые 1, 2 и 3 соответствуют нанотрубкам длиной $L_1 = 3.5, 7$ и 14 нм, соответственно.

где $U_5 = E_F$ — уровень Ферми металлического катода, U_6 — уровень Ферми CNT, точка L_3 находится на таком расстоянии от L_2 , чтобы выполнялось асимптотическое разложение функции Эйри (см. [28], рис. 2). На рис. 2б показана расчетная зависимость функции пропускания от энергии E для случая, когда мы аппроксимируем потенциальную энергию в нанотрубке (штриховая линия на вставке, рис. 2) мелкой прямоугольной потенциальной ямой (сплошная линия на вставке, рис. 2). Из результатов расчетов, которые приведены на рис. 2, следует полное совпадение с результатами работ (см. [16, 29], рис. 3б): на рис. 2 кривые 1, 2 и 3 — это результаты наших расчетов, полученные с помощью реализованной программы; маркеры «звездочка», «круг» и «квадрат» представляют собой результаты расчетов, полученные в [16]. Результаты, приведенные на рис. 2а, незначительно отличаются количественно по сравнению с результатами, показанными на рис. 2б. Существует также небольшое качественное отличие: сдвиг максимумов по горизонтали, в результате чего на рис. 2а в отличие от рис. 2б не видно вершины третьего максимума. Такое отличие объясняется тем, что на рис. 2а для случая внешнего электрического поля используется зависимость для потенциальной энергии с треугольным профилем. Следует отметить, что отличие потенциалов в данной работе (см. врезки на рисунках 2а и 2б) приводит к тому, что функции прохождения $\tau(E)$ смещаются друг относительно друга вдоль оси энергии E .

На рис. 3 приведена расчетная зависимость коэффициента прохождения от энергии E для периодической потенциальной ямы $U(x)$

$$U(x) = \begin{cases} -U_0, & nd \leq x \leq nd + a, \quad n = 0, 1, 2, \dots, N-1, \\ 0, & nd + a \leq x \leq (n+1)d, \quad n = 0, 1, 2, \dots, N-1, \end{cases} \quad (9)$$

где $U_0 = 0.1$ эВ, $a = 3.5$ нм, $b = 0.6$ нм, $d = a + b = 4.1$ нм, d — длина периода, количество периодов $N = 9$. Из рис. 3 видно, что количество осцилляций между

двумя большими минимумами располагается $(N-1)$ дополнительных максимумов, разделенных по аналогии с дифракционной решеткой вторичными минимумами.

Задачу вычисления функции прохождения в этой работе предлагается обобщить на случай двумерной потенциальной функции. В связи с этим для двумерного потенциала реализован модифицированный метод Виландта (метод обратных итераций со сдвигом) по аналогии с одномерным потенциалом [19, 20]. Следует подчеркнуть, что в общем случае двумерной потенциальной ямы $U(q_1, q_2)$ задачу поиска собственных функций и уровней энергии стационарных состояний невозможно свести к методу разделения переменных. В качестве примера рассмотрим случай двумерной потенциальной ямы $U(q_1, q_2)$ — скрученную наноленту [21]. Если нестационарное уравнение Шредингера в геликоидальной системе координат (скрученная нанолента) [21] (см. также [29])

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left[\frac{\partial^2}{\partial (q^1)^2} + \frac{\kappa^2 q^1}{1 + (\kappa q^1)^2} \frac{\partial}{\partial q^1} + \frac{\kappa^2}{[1 + (\kappa q^1)^2]^2} \right] \Psi \\ & - \frac{\hbar^2}{2m_e [1 + (\kappa q^1)^2]} \frac{\partial^2}{\partial (q^2)^2} \Psi = \\ & = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} + (E - E_F + |e|Wq^2) \Psi \end{aligned} \quad (10)$$

с краевыми условиями $\Psi(q^1 = \pm 2H, q^2 = \pm L) = 0$ аппроксимировать неявной двухслойной разностной схемой и реализовать итерационный процесс, то решение волновой функции в результате последовательных итераций сходится к функции стационарного состояния. В (10) поле W направлено вдоль продольной координаты q^2 , где $L = 10H$

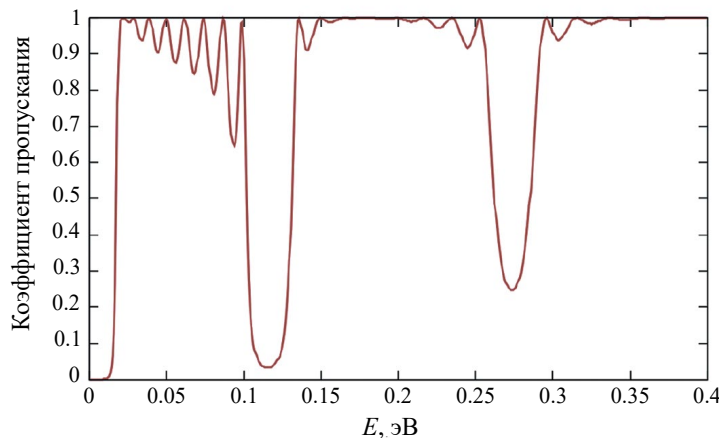


Рис. 3. Расчетная зависимость функции прохождения в случае потенциала с периодическим профилем.

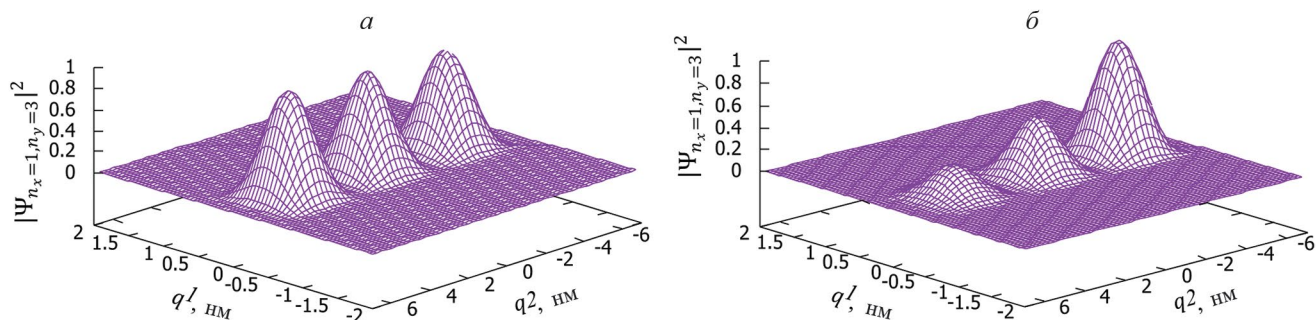


Рис. 4. Волновая функция состояния $|n_x = 1\rangle, |n_y = 3\rangle$. $W = 0$, $E_{n_x = 1, n_y = 3} = -6.13926$ эВ (а). $W = 10^8$ В/м, $E_{n_x = 1, n_y = 3} = -6.5737$ эВ (б).

и $H = 1.23$ нм есть длина и ширина наноленты, κ — кручение наноленты, $E = \text{const}$ — параметр сдвига. На рис. 4а показана зависимость волновой функции $|\Psi_{n_x, n_y}(q^1, q^2)|^2$ стационарного состояния при $n_x = 1$ и $n_y = 3$ от поперечной q^1 и продольной q^2 координат, соответственно, в скрученной наноленте при отсутствии продольного электрического поля W с учетом поверхностного потенциала для частиц. На рис. 4б, приведена аналогичная зависимость при наличии продольного электрического поля $W = 10^8$ В/м.

Далее для удобства проведения теоретического анализа при реализации алгоритма вычисления функции прохождения в случае двумерной потенциальной ямы по аналогии с [21] (случай узкой ленты $\kappa q^1 \ll 1$) в последнем слагаемом в левой части (10) заменим выражение $\left[1 + (\kappa q^1)^2\right]$ на единицу. В результате уравнение (10) преобразуется к виду

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left[\frac{\partial^2}{\partial (q^1)^2} + \frac{\kappa^2 q^1}{1 + (\kappa q^1)^2} \frac{\partial}{\partial q^1} + \frac{\kappa^2}{[1 + (\kappa q^1)^2]^2} \right] \Psi_{n_x, n_y} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial (q^2)^2} \Psi_{n_x, n_y} = (E - E_F + |e|Wq^2) \Psi_n. \quad (11)$$

В этом случае к уравнению (11) можно применить метод разделения переменных $\Psi_n = X_{n_x}(q^1)Y_{n_y}(q^2)$. В результате получим систему уравнений для собственных функций X_{n_x} и Y_{n_y}

$$\frac{\partial^2 X_{n_x}}{\partial (q^1)^2} + \frac{2m_e [\epsilon_{n_x} - U_2(q^1)]}{\hbar^2} X_{n_x} = 0, \\ \frac{\partial^2 Y_{n_y}}{\partial (q^2)^2} + \frac{2m_e [\epsilon_n - \epsilon_{n_x} - U_1(q^2)]}{\hbar^2} Y_{n_y} = 0, \quad (12)$$

где ϵ_{n_x} — уровни энергии n_x — состояния в поперечном направлении, $\epsilon_{n_y} = (\epsilon_n - \epsilon_{n_x})$ — уровни энергии n_y — состояния в продольном направлении. Далее, исходя из краевых условий и используя алгоритм поиска функций и уровней энергии стационарных состояний по аналогии с одномерным потенциалом можно найти два независимых решения внутри наноленты. Если падающую и отраженную волны в области левее наноленты, а также прошедшую волну правее наноленты взять пропорциональными функциям $X_{n_x}(q^1)$, то задача поиска сводится к случаю одномерного потенциала. Всю проведенную выше процедуру вычисления функции прохождения, которая реализуется на основе двух одномерных задач (12), можно упростить, если для вычисления уровней энергии и функций состояния воспользоваться реализованным двумерным модифицированным методом Виландта (см. рис. 4). На рис. 5 приведена зависимость расчетной функции прохождения через скрученную наноленту (через двумерную потенциальную яму исходя из (11) и (12)) по аналогии с [21] для состояний с квантовым числом $n_x = 1$.

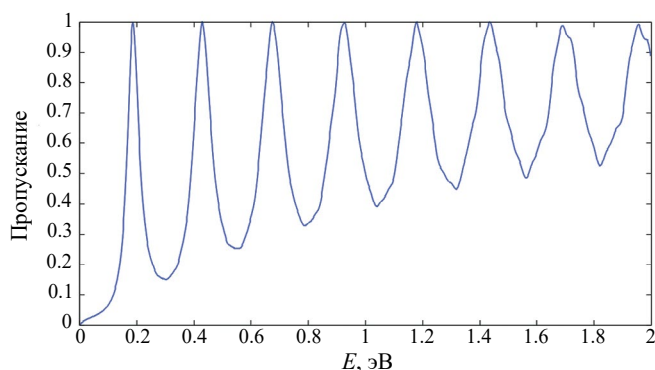


Рис. 5. Зависимость функции прохождения от энергии для состояний $|n_x = 1\rangle$ при наличии продольного электрического поля $W = 10^8$ В/м.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, реализован алгоритм вычисления функции прохождения в случае произвольного потенциального поля как в одномерном, так и в двумерном случаях (в двумерном случае на данный момент времени рассмотрена задача для состояний с квантовым числом $n_x = 1$). Реализованный алгоритм можно применить как к наноструктурам, так и к оптическим системам. В частности, это относится к актуальной задаче распространения электромагнитных волн [30] или электронного транспорта в гетероструктурах (каскадные лазеры [31]). В работе [30] предлагается использовать квазипериодическую структуру из микрополостей в сердцевине волокна в качестве рассеивателя в медицинских приложениях и как чувствительный элемент волоконно-оптических датчиков. В случае оптики в качестве примера можно привести многослойные суперхолестерики [23, 32]; волноводы с сердцевинной произвольной геометрии; волноводы с периодически возмущенной сердцевиной, в том числе не синусоидальные возмущения [33]). Сам метод поиска собственных значений и собственных функций, на основе которого реализован алгоритм вычисления функции прохождения, при аппроксимации двухслойной схемы схемой Кранка—Никольсона можно использовать также для моделирования процесса распространения излучения как в световодах с периодически возмущенной сердцевиной [33]), так и в удлинённых наночастицах. Результаты [33] можно обобщить на случай «периодически возмущенной» потенциальной энергии в продольном направлении и моделирование процесса распространения носителей заряда можно обобщить на удлинённые наночастицы или на наноструктуры. В последние годы значительное внимание уделяется исследованию диэлектрических метаповерхностей, обладающие исключительными возможностями управления светом (включая циркулярную поляризацию), которые могут быть легко интегрированы со сверхтонкими метаповерхностями, что позволяет нам создать сверхкомпактные лазеры с круговой поляризацией излучения [34, 35, 36].

Авторы статьи благодарят Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ за поддержку, оказанную в рамках Программы повышения конкурентоспособности «Проект 5-100» (договор № 02.а03.21.0005.27.08.2013).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Демиховский В.Я., Вугальтер Г.А. Физика квантовых низкоразмерных структур. М.: Логос, 2000. 248 с.
2. Дегтярев В.Ф., Жилинский А.П. // Нанострукт. Матем. физ. и моделир. 2020. Т. 21. № 2. С. 33.
3. Драгунов В.П., Неизвестный И.Г., Гридчин В.А. Основы наноэлектроники. Новосибирск: НГТУ, 2000. 331 с.
4. Селина Н.В. // Нанострукт. Матем. физ. и моделир. 2018. Т. 18. № 1. С. 33.
5. Давидович М.В. // ЖТФ. 2022. Т. 92. № 9. С. 1387; Davidovich M.V. // Tech. Phys. 2022. V. 67. No. 9. P. 1196.
6. Давидович М.В. // ЖТФ. 2023. Т. 93. № 4. С. 495; Davidovich M.V. // Tech. Phys. 2023. V. 68. No. 4. С. 462.
7. Krive I.V., Palevski A., Shekhter R.I., Jonson M. // Low Temp. Phys. 2010. V. 36. No. 2. P. 119.
8. Wang J., Naftaly M., Wasige E. // Appl. Sciences. 2022. V. 12. P. 3822.
9. Asada M., Suzuki S. // Sensors. 2021. V. 21. P. 1384.
10. Grishakov K., Katin K., Maslov M. // Appl. Sciences. 2023. V. 13. P. 3007.
11. Parmee R.J., Collins C.M., Milne W.I., Cole M.T. // Nano Convergence. 2015. V. 2. P. 1.
12. Evtukh A., Hartnagel H., Yilmazoglu O., Mimura H., Pavlidis D. Vacuum nanoelectronic devices: novel electron sources and applications. West Sussex: John Wiley & Sons Ltd., 2015. 464 p.
13. Egorov N.V. Sheshin E.P. Field emission electronics. Springer Series in Advanced Microelectronics. Switzerland, 2017. 568 p.
14. Елецкий А.В. // УФН. 2010. Т. 180. С. 897; Eletsii A.V. // Phys. Usp. 2010. V. 53. P. 863.
15. Захарченко М.В., Глинский Г.Ф. // «Журнал технической физики». 2023. Т. 93. № 10. С. 1396; Zakharchenko M.V., Glinskii G.F. // Technical Physics. 2023. Vol. 68. No. 10. P. 1297.
16. Sadykov N.R., Khrabrov R.S., Pilipenko I.A. // Eur. Phys. J. D. 2023. V. 77. Art. No. 9.
17. Кусмарцев Ф.В., Кревчик В.Д., Семенов М.Б. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2016. Т. 104. № 6. С. 406; Kusmartsev F.V., Krevchik V.D., Semenov M.B. et al. // JETP Lett. 2016. V. 104. No. 6. P. 392.
18. Buttiker M. // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. P. 12485.
19. Wielandt H. // Math. Z. 1944. V. 60. P. 93.
20. Икрамов Х.Д. Несимметричная проблема собственных значений: численные методы. М.: Наука, 1991. 240 с.
21. Скрыбин С.Н., Петрова Ю.А., Садыков Н.Р. // Письма в ЖЭТФ. 2024. Т. 50. № 15. С. 41; Skryabin S.N., Petrova Y.A., Sadykov N.R. // Tech. Phys. Lett. 2024. V. 50. No. 8. P. 37.
22. Schmidt A.G.M., Pereira M.E. // Phys. Lett. A. 2024. T. 517. Art. No. 12967.
23. Беляков В.А. // Нанострукт. Матем. физ. и моделир. 2014. Т. 10. № 2. С. 41.
24. Jensen Kevin L. Electron emission physics. Advances in imaging and electron physics. V. 149. Academic Press, 2007. 338 p.

25. Ардашева Л.И., Садыков Н.Р., Черняков В.Е. // Квант. электрон. 1992. Т. 19. № 9. С. 903; *Arda-sheva L.I., Sadykov N.R., Chernyakov V.E.* // Sov. J. Quantum. Electron. 1992. V. 22. No. 9. P. 840.
26. Афанасьев А.Н., Мяслицин Л.А., Садыков Н.Р., Садыкова М.О. // Изв. вузов. Физ. 2005. Т. 48. № 1. С. 11; *Afanas'ev A.N., Myalitsin L.A., Sadykov N.R., Sadykova M.O.* // Russ. Phys. J. 2005. V. 48. No. 1. P. 10.
27. Юдина Н.В., Садыков Н.Р. // Вестн. НИЯУ МИФИ. 2017. Т. 6. № 6. С. 512.
28. Stern T.E., Gossling B.S., Fowler R.H. // Proc. Royal. Soc. London A. 1929. V. 124. P. 699.
29. Садыков Н.Р., Петрова Ю.А., Пилипенко И.А. и др. // Журн. хим. физики. 2023. Т. 97. № 2. С. 1.; *Sadykova N.R., Petrova Yu.A., Pilipenko I.A. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2023. V. 97. No. 2. P. 367.
30. Petukhova A.Y., Perminov A.V., Starikova V.A., Konina Y.A. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2024. V. 88. No. 6. P. 1000.
31. Казаринов Р.Ф., Сурус Р.А. // ФТП. 1971. № 4. С. 797.
32. Weiglhofer W.S., Lakhtakia A. // J. Phys. D. Appl. Phys. 1993. V. 26. P. 2117.
33. Дремов В.В., Садыков Н.Р. // Опт. и спектроск. 1996. Т. 80. № 5. С. 814; *Dremov V.V., Sadykov N.R.* // Opt. Spectrosc. 1996. V. 80. No. 5. P. 731.
34. Maksimov A.A., Filatov E.V., Tartakovskii I.I. et al. // Phys. Rev. Appl. 2022. V. 17. Art. No. L021001.
35. Максимов А.А., Тартаковский И.И. // Изв. РАН. Сер. физ. 2024. Т. 88. № 2. С. 185; *Maksimov A.A., Tartakovskii I.I.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2024. V. 88. No. 2. P. 156.
36. Максимов А.А., Филатов Е.В., Тартаковский И.И. // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 85. № 2. С. 241; *Maksimov A.A., Filatov E.V., Tartakovskii I.I.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2021. V. 85. No. 2. P. 176.

Algorithm for calculating the transmission coefficient through periodic one-dimensional and two-dimensional nanostructures

N. R. Sadykov^{1, *}, S. N. Skryabin¹

¹*Snezhinsky Institute of Physics and Technology, National Research Nuclear University Moscow Energy Physics Institute, Snezhinsk, 456776 Russia*

**e-mail: n. r.sadykov@rambler.ru*

The numerical algorithm for calculating the transmission function was implemented based on the numerical method of searching for energy levels and eigenwave functions of stationary states for Schrödinger particles. The program has been tested on well-known analytical and numerical solutions. Nanoribbon and chiral liquid crystal considered as two-dimension nanostructures. Results can be used to generalize on waveguide: the problem of calculating the eigenfunctions and propagation constants of guided modes.

Keywords: transmission function, cascade lasers, periodic one-dimensional and two-dimensional nanostructure, field emission, Landau formulas, ballistic transport, reverse iteration method,

УДК 535.03:519.06

ВЛИЯНИЕ РАССТРОЙКИ ГРУППОВЫХ СКОРОСТЕЙ ОПТИЧЕСКИХ ГАРМОНИК НА ОТРАЖЕНИЕ И ПРОХОЖДЕНИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ В АКТИВНОЙ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СРЕДЕ

© 2024 г. А. А. Калинович^{1,*}, И. Г. Захарова^{1,2}, Т. М. Лысак^{1,2}

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», Москва, Россия

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

*E-mail: kalinovich@gmail.com

Поступила в редакцию 15.07.2024

После доработки 19.08.2024

Принята к публикации 30.08.2024

Изучено влияние расстройки групповых скоростей волн основной частоты и второй гармоники на отражение и прохождение излучения сквозь слоистую активную нелинейную среду. С использованием численного моделирования найдены и проанализированы коэффициенты отражения и пропускания на основной и удвоенной частотах. Показан солитонный характер переноса энергии внутри среды.

DOI: 10.31857/S0367676524120053, EDN: EXENVO

ВВЕДЕНИЕ

Новые возможности использования взаимодействия между усилением, потерями и силами, связывающими различные оптические компоненты, постоянно обсуждаются исследователями в области фотоники [1, 2]. Такие возможности появляются для генерации, управления и передачи света в связи с открытием действительных собственных частот неэрмитовых гамильтонианов, для которых характерна симметрия четности и времени (РТ-симметрия).

В сложных фотонных структурах с усилением и потерями нарушается консервативность. При этом появляются новые возможности применения РТ-симметрии для формирования оптических сигналов со свойствами, выходящими за рамки консервативных структур [3].

РТ-симметрией могут обладать слоистые среды, в которых чередуются поглощающие и генерирующие элементы. Ранее мы теоретически изучали распространение оптического излучения в активной слоистой среде с квадратичной нелинейностью. Мы использовали подход, развитый в работах [4, 5], где были получены результаты, показывающие возможность генерации устойчивых пространственных щелевых солитонов в средах с квадратичной нелинейностью. На основе численного моделирования системы связанных уравнений Шредингера для огибающих прямых и обратных

волн на основной и удвоенной частотах мы получили солитоны такого типа, в том числе, в активных брэгговских структурах [6–8]. При этом, мы полагали величины физических параметров (коэффициенты брэгговской связи, отстройка от брэгговского резонанса и т. п.) в том же диапазоне, что и в работах [4, 5].

В работе [9], также используя численное моделирование, мы получили результаты, описывающие отражающие свойства периодической среды в зависимости от знака асимметричной связи.

В настоящей работе, продолжая наше исследование, мы изучаем влияние расстройки групповых скоростей волн на процесс генерации второй оптической гармоники в слоистых активных средах.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Запишем систему связанных уравнений для нормированных медленно меняющихся амплитуд прямой и обратной волн на основной частоте ($E_{1\pm}$) (FF) и на частоте второй гармоники ($E_{2\pm}$) (SH) [8–9]:

$$i \left(\frac{\partial E_{1+}}{\partial \tau} + v_1 \frac{\partial E_{1+}}{\partial z} \right) + D_{x,1} \frac{\partial^2 E_{1+}}{\partial x^2} + \delta_1 E_{1+} + (\kappa_1 + g_1) E_{1-} + \gamma_1 E_{1+}^* E_{2+} = 0, \quad (1)$$

$$i \left(\frac{\partial E_{1-}}{\partial \tau} - v_1 \frac{\partial E_{1-}}{\partial z} \right) + D_{x,1} \frac{\partial^2 E_{1-}}{\partial x^2} + \delta_1 E_{1-} + (\kappa_1 - g_1) E_{1+} + \gamma_1 E_{1-}^* E_{2-} = 0, \quad (2)$$

$$i \left(\frac{\partial E_{2+}}{\partial \tau} + v_2 \frac{\partial E_{2+}}{\partial z} \right) + D_{x,2} \frac{\partial^2 E_{2+}}{\partial x^2} + \delta_2 E_{2+} + (\kappa_2 + g_2) E_{2-} + \gamma_2 E_{1+}^2 = 0, \quad (3)$$

$$i \left(\frac{\partial E_{2-}}{\partial \tau} - v_2 \frac{\partial E_{2-}}{\partial z} \right) + D_{x,2} \frac{\partial^2 E_{2-}}{\partial x^2} + \delta_2 E_{2-} + (\kappa_2 - g_2) E_{2+} + \gamma_2 E_{1-}^2 = 0. \quad (4)$$

Здесь $E_{1\pm} = \frac{E_1^\pm}{\sqrt{I_{10}}}$, $E_{2\pm} = \frac{E_2^\pm}{\sqrt{I_{10}}}$ — безразмерные

медленно меняющиеся амплитуды взаимодействующих волн, нормированные на корень квадратный из пиковой интенсивности падающего излучения I_{10} . Эволюционная координата τ — безразмерное время, распространение происходит по продольной координате z с групповыми скоростями $v_{1,2}$ для основной и удвоенной частоты, x — поперечная координата.

Параметры $\delta_1 = \left(k_1 - \frac{\pi}{d} \right) \frac{1}{|k|}$, $\delta_2 = \left(k_2 - \frac{2\pi}{d} \right) \frac{1}{|k|}$ — нормированные отстройки от брэгговского резонанса на основной и удвоенной частотах, где

$\kappa = \frac{\omega_0}{c\sqrt{\epsilon_0(\omega_0)}} \frac{\Delta\epsilon_R}{4}$ — параметр брэгговской связи

между встречными волнами на основной частоте, ω_0 — несущая частота излучения основной гармоники, k_1, k_2 — волновые числа излучения на основной и удвоенной частотах, соответственно; d — период слоистой структуры. Безразмерные параметры

$\kappa_1 = \frac{\kappa}{|k|}$, $\kappa_2 = \frac{2\omega_0}{c\sqrt{\epsilon_0(2\omega_0)}} \frac{\Delta\epsilon_{R2}}{4|k|}$ описывают брэгговскую связь между встречными волнами на основной частоте и на частоте второй гармоники, соответственно:

$g_1 = \frac{\omega_0}{c\sqrt{\epsilon_0}} \frac{\Delta\epsilon_1}{4} \frac{1}{|k|}$ и $g_2 = \frac{2\omega_0}{c\sqrt{\epsilon_0(2\omega_0)}} \frac{\Delta\epsilon_{12}}{4} \frac{1}{|k|}$

соответствующие безразмерные параметры несимметричной связи между встречными волнами, при $g_1 = g_2 = 0$ среда пассивная, иначе активная. Параметры

$\gamma_1 = \frac{4\pi}{c^2 k_1} \omega_0^2 \chi^{(2)}(-\omega_0, 2\omega_0) \frac{\sqrt{I_{10}}}{|k|}$

и $\gamma_2 = \frac{2\pi}{c^2 k_2} 4\omega_0^2 \chi^{(2)}(\omega_0, \omega_0) \frac{\sqrt{I_{10}}}{|k|}$ характеризуют

квадратичную нелинейность, где $\chi^{(2)}$ — нелинейная восприимчивость среды. Ограничимся в нашем рассмотрении случаем широких пучков, при этом в (1)–(4) положим $D_{x,1} = D_{x,2} = 0$ и не будем учитывать поперечное распределение интенсивности,

рассматривая только профиль по продольной координате z .

Пусть данная нелинейная периодическая структура ограничена по z , ее левая граница $z = L_{\text{left}}$ и правая — $z = L_{\text{right}}$, вокруг нее линейная среда. Внутри нелинейной среды динамика прямых и обратных волн описывается системой (1)–(4), вне — уравнениями переноса $\frac{\partial E_{1,2\pm}}{\partial \tau} \pm v_{1,2} \frac{\partial E_{1,2\pm}}{\partial z} = 0$. На среду падает пучок основной частоты слева, он задается в начальный момент $\tau = 0$ на прямой волне основной частоты с центром L_0 левее левой границы среды ($L_0 < L_{\text{left}}$) в виде солитонного профиля характерной ширины h_z

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

На остальных волнах в начальный момент сигналы отсутствуют $E_{1-}(z, \tau = 0) = E_{2+}(z, \tau = 0) = E_{2-}(z, \tau = 0) = 0$.

Распространение двуцветного излучения в бесконечной активной квадратичной слоистой среде, описываемое уравнениями (1)–(4) удовлетворяет закону изменения энергии:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \tau} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\gamma_2 (|E_{1+}|^2 + |E_{1-}|^2) + \gamma_1 (|E_{2+}|^2 + |E_{2-}|^2) \right) dz + \\ + 4g\gamma_2 \int_{L_{\text{left}}}^{L_{\text{right}}} \text{Im}(E_{1+}^* E_{1-}) dz + \\ + 4g_2\gamma_1 \int_{L_{\text{left}}}^{L_{\text{right}}} \text{Im}(E_{2-} E_{2+}^*) dz = 0. \end{aligned} \quad (5)$$

Данный закон (5) в пассивной среде ($g_1 = g_2 = 0$) переходит в закон сохранения энергии [4].

Уравнения (1)–(4) решаются численно с использованием консервативной нелинейной разностной схемы с помощью матричной прогонки и итерационного алгоритма. Расчет ведется в области $0 \leq z \leq L_z$, $0 \leq \tau \leq L_\tau$, при этом на левой границе по z прямых волн и правой границе обратных волн заданы нулевые граничные условия

$$E_{1+}(z = 0, \tau) = E_{2+}(z = 0, \tau) = E_{1-}(z = L_z, \tau) = E_{2-}(z = L_z, \tau) = 0.$$

Тем самым обеспечивается условие того, что в систему с течением времени не поступает дополнительная энергия. На противоположных границах расчетной области дополнительных условий не задается, так как там решается уравнение переноса, и энергия свободно выходит из системы без отражений. Так как (5) был получен в условии бесконечного пространства, внесем в него изменения, соответствующие рассматриваемой ограниченной расчетной области:

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial}{\partial \tau} \int_0^{L_z} \left(\gamma_2 (|E_{1+}|^2 + |E_{1-}|^2) + \gamma_1 (|E_{2+}|^2 + |E_{2-}|^2) \right) dz + \\
& + 4g\gamma_2 \int_{L_{\text{left}}}^{L_{\text{right}}} \text{Im}(E_{1+}^* E_{1-}) dz + 4g_2\gamma_1 \int_{L_{\text{left}}}^{L_{\text{right}}} \text{Im}(E_{2-} E_{2+}^*) dz \\
& + \gamma_2 v_1 [|E_{1+}(L_z, \tau)|^2 + |E_{1-}(0, \tau)|^2] + \\
& + \gamma_1 v_2 [|E_{2+}(L_z, \tau)|^2 + |E_{2-}(0, \tau)|^2] = 0.
\end{aligned} \quad (6)$$

Последние четыре слагаемых соответствуют уходу энергии из системы каждой из прямой и обратной волн основной и удвоенной частоты. Их раздельный учет позволяет отследить то, какой волной уносится энергия.

Для оценки свойств отражения и прохождения излучения сквозь активную слоистую среду будем рассчитывать коэффициенты отражения и прохождения на основной и удвоенной частотах для момента времени L_τ в виде интеграла прошедших сквозь среду интенсивностей с учетом вышедшей за границу расчетной области энергии:

$$R_1 = \frac{\int_0^{L_{\text{left}}} |E_{1-}(z, L_\tau)|^2 dz + v_1 \int_0^{L_\tau} |E_{1-}(0, \tau)|^2 d\tau}{\int_0^{L_{\text{left}}} |E_{10}(z)|^2 dz}, \quad (7)$$

$$T_1 = \frac{\int_{L_{\text{right}}}^{L_z} |E_{1+}(z, L_\tau)|^2 dz + v_1 \int_0^{L_\tau} |E_{1+}(L_z, \tau)|^2 d\tau}{\int_0^{L_{\text{left}}} |E_{10}(z)|^2 dz}, \quad (8)$$

$$R_2 = \frac{\int_0^{L_{\text{left}}} |E_{2-}(z, L_\tau)|^2 dz + v_2 \int_0^{L_\tau} |E_{2-}(0, \tau)|^2 d\tau}{\int_0^{L_{\text{left}}} |E_{10}(z)|^2 dz}, \quad (9)$$

$$T_2 = \frac{\int_{L_{\text{right}}}^{L_z} |E_{2+}(z, L_\tau)|^2 dz + v_2 \int_0^{L_\tau} |E_{2+}(L_z, \tau)|^2 d\tau}{\int_0^{L_{\text{left}}} |E_{10}(z)|^2 dz}. \quad (10)$$

Данные коэффициенты характеризуют как отражающие и пропускающие свойства активной слоистой среды на основной частоте, так и способность генерировать вторую гармонику в направлении как падения накачки, так и в противоположную сторону. В линейном случае ($\gamma_1 = \gamma_2 = 0$) при точном

брегговском резонансе ($\delta_1 = 0$) и пассивной среде ($g_1 = 0$) бесконечной длины ($L_{\text{left}} = \infty$) происходит полное отражение падающей волны, $R_{1,\infty} = 1$, $T_{1,\infty} = 0$, вторая гармоника при этом не возникает. Если среда активная, то в зависимости от знака g_1 возможно как усиление падающего сигнала ($R_{1,\infty} > 1$ при $g_1 < 0$), так и его ослабление ($R_{1,\infty} < 1$ при $g_1 > 0$), прошедшая волна при этом также отсутствует ($T_{1,\infty} = 0$) [9]. При отстройке от брегговского резонанса ($\delta_1 \neq 0$) появляется ненулевая прошедшая волна ($T_1 > 0$), также изменяется и коэффициент отражения. Наличие квадратичной нелинейности приводит к тому, что падающая волна генерирует в среде вторую гармонику, для которой условия брегговского резонанса отличаются от основной частоты, что сильно усложняет картину, появляются ненулевые T_2 , R_2 . При определенных условиях вошедший сигнал и сгенерированная вторая гармоника формируют двцветный солитон [4, 5, 8], который распространяется в слоистой нелинейной среде до ее правой границы, где происходит отражение от нее и частичный выход энергии из среды. Отраженный сигнал движется обратно к левой границе среды солитоноподобным образом.

На формирование солитона влияет расстройка групповых скоростей. Если скорости волн основной и удвоенной частоты существенно отличаются, солитон не формируется. Этот процесс значительно влияет на отражающие и пропускающие свойства слоистой нелинейной среды.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Проведено численное моделирование уравнений (1)–(4) с помощью которого исследована зависимость коэффициентов отражения и прохождения от расстройки групповых скоростей. Рассматривался случай, когда основная частота находится вблизи брегговского резонанса, $\delta_1 = -0.9$, а вторая гармоника — вдали от брегговского резонанса, $\delta_2 = 5$. Параметры расчетов $\kappa_1 = 1$, $\kappa_2 = 0$, $\gamma_1 = 1$, $\gamma_2 = 0.5$, начальная ширина пучка $h_z = 5$, что соответствует пиковой интенсивности падающей волны $I_{10} = 500 \text{ MW/cm}^2$, $\kappa = 0.5 \text{ мм}^{-1}$ и $\frac{4\pi}{c^2 k_1} \omega_0^2 \chi^{(2)}(-\omega_0, 2\omega_0) \approx 10^{-3} \text{ W}^{-1/2}$ [4, 5].

Размеры расчетной области $L_z = 120$, $L_\tau = 120$, границы слоистой среды $L_{\text{left}} = 60$, $L_{\text{right}} = 90$, начальное положение пучка $L_0 = 30$. Групповая скорость второй гармоники фиксирована $v_2 = 1$, а групповая скорость основной частоты менялась в пределах $0.5 \leq v_1 \leq 2$.

Сначала рассматривался случай пассивной среды $g_1 = 0$, $g_2 = 0$. На рис. 1а приведены зависимости коэффициентов отражения и пропускания от групповой скорости основной частоты. Коэффициент пропускания основной частоты имеет выраженный максимум вблизи $v_1 = 1$, что свидетельствует о том, что более выраженное пропускание происходит

при равенстве групповых скоростей. Также можно заметить, что коэффициент отражения на второй гармонике растет с уменьшением v_1 , следовательно такую среду целесообразно использовать в качестве источника волны второй гармоники при групповых скоростях основной частоты заметно меньших, чем на удвоенной частоте. На рис. 1б приведены зависимости пиковых интенсивностей и ширины пучков от времени в случае $v_1 = 1$. Первоначальный пучок распространяется практически без изменений примерно до момента $\tau = 30$, после чего часть его попадает в среду, а часть отражается. При этом его интенсивность возрастает, а ширина уменьшается, кроме того генерируется вторая гармоника. Профиль пучка при $\tau = 60$ представлен на рис. 1в, в максимуме основной частоты находится также пик второй гармоники, что показывает, что это именно двухцветный солитон, который с некоторыми осцилляциями движется в среде примерно до момента $\tau = 100$, после чего интенсивность резко падает, что объясняется выходом основной части энергии из среды. На рис. 1г приведен профиль пучка при $\tau = 120$, часть энергии еще находится в среде, а часть уже вышла.

На рис. 1д представлен профиль пучка при $v_1 = 2$ в момент $\tau = 60$, когда часть энергии уже вышла из среды, а часть еще находится внутри. Вышедшая часть похожа на двухцветный солитон, но ширина его существенно больше, а центры пучков первой и второй гармоник заметно смещены. Это объясняется различными скоростями движения излучения на основной и удвоенной частоте в линейной среде. На рис. 1е показаны профили при $v_1 = 0.5$ в момент $\tau = 120$. Видна часть энергии отраженная слева от среды, в самой среде наблюдается солитон. Все это показывает, что солитонный характер передачи энергии внутри среды является распространенным при различных параметрах. И, кроме того, скорость движения солитона зависит от скорости v_1 : чем больше скорость движения излучения на основной частоте в линейной среде, тем больше скорость солитона в нелинейной среде.

На рис. 2 показан случай активной среды $g_1 = 0.5$, аналогично рассмотренному выше. Интенсивность основной частоты при этом снижается. Коэффициент отражения также имеет максимум вблизи $v_1 = 1$, его величина близка к приведенному случаю пассивной среды. Остальные коэффициенты в несколько раз меньше, чем в пассивной среде. Зависимость пиковых интенсивностей от времени при $v_1 = 1$ и профили пучков в различные моменты также свидетельствуют, что перенос энергии в среде носит солитонный характер. При этом, в отличие от пассивной среды, отражение энергии на основной частоте оказывается существенно меньше, чем прохождение этой энергии через нелинейную среду. В то же время коэффициенты отражения и прохождение энергии второй гармоники близки к соответствующим значениям для пассивной среды.

На рис. 3 представлен случай активной среды при $g_1 = -0.5$, интенсивность волн при этом возрастает. Коэффициент отражения второй гармоники резко растет с уменьшением v_1 . Профили пучков показывают, что формируется несколько осциллирующих солитонов, энергия между ними перекачивается. За счет этого картина достаточно сложная, что видно по графикам пиковых интенсивностей. В целом можно говорить о том, что такую среду можно использовать для генерации излучения второй гармоники, направленного навстречу падающему излучению в случае, когда групповая скорость излучения на основной частоте заметно меньше скорости излучения на удвоенной частоте.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы зависимости отражательных свойств нелинейных активных слоистых сред от расстройки групповых скоростей между волнами основной частоты и второй гармоники. Найдены коэффициенты отражения и пропускания. Показан солитонный характер переноса энергии внутри такой среды. На основе этого возможен выбор материалов для конкретных частот с целью создания активных фильтров, а также генерации сигналов удвоенной частоты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ruter C.E., Makris G., El-Ganainy R. et al. // *Nature Phys.* 2010. V. 10. P. 192.
2. Özdemir Ş.K., Rotter S., Nori F. et al. // *Nature Mater.* 2019. V. 18. P. 783.
3. Jianming Wen, Xiaoshun Jiang, Liang Jiang, Min Xiao // *J. Phys. B. Atom. Mol. Opt. Phys.* 2018. V. 51. Art. No. 222001.
4. Conti C., Assanto G., Trillo S. // *Phys. Rev. Lett.* 1997. V. 78. P. 2341.
5. Conti C., Assanto G., Trillo S. // *Opt. Lett.* 1997. V. 22. No. 17. P. 1350.
6. Комиссарова М.В., Захарова И.Г., Лысак Т.М., Калинович А.А. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2021. Т. 85. № 12. С. 1720; Komissarova M.V., Zakharova I.G., Lysak T.M., Kalinovich A.A. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2021. V. 85. No. 12. P. 1370.
7. Komissarova M.V., Lysak T.M., Zakharova I.G., Kalinovich A.A. // *J. Phys. Conf. Ser.* 2022. V. 2249. Art. No. 012008.
8. Lysak T., Zakharova I., Kalinovich A., Chaikovskii D. // *Proc. SPIE.* 2023. V. 12775. Art. No. 1277513.
9. Захарова И.Г., Лысак Т.М., Калинович А.А., Чайковский Д.А. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2023. Т. 87. № 12. С. 1707; Zakharova I.G., Lysak T.M., Kalinovich A.A., Chaikovskii D.A. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2023. V. 87. No. 12. P. 1791.

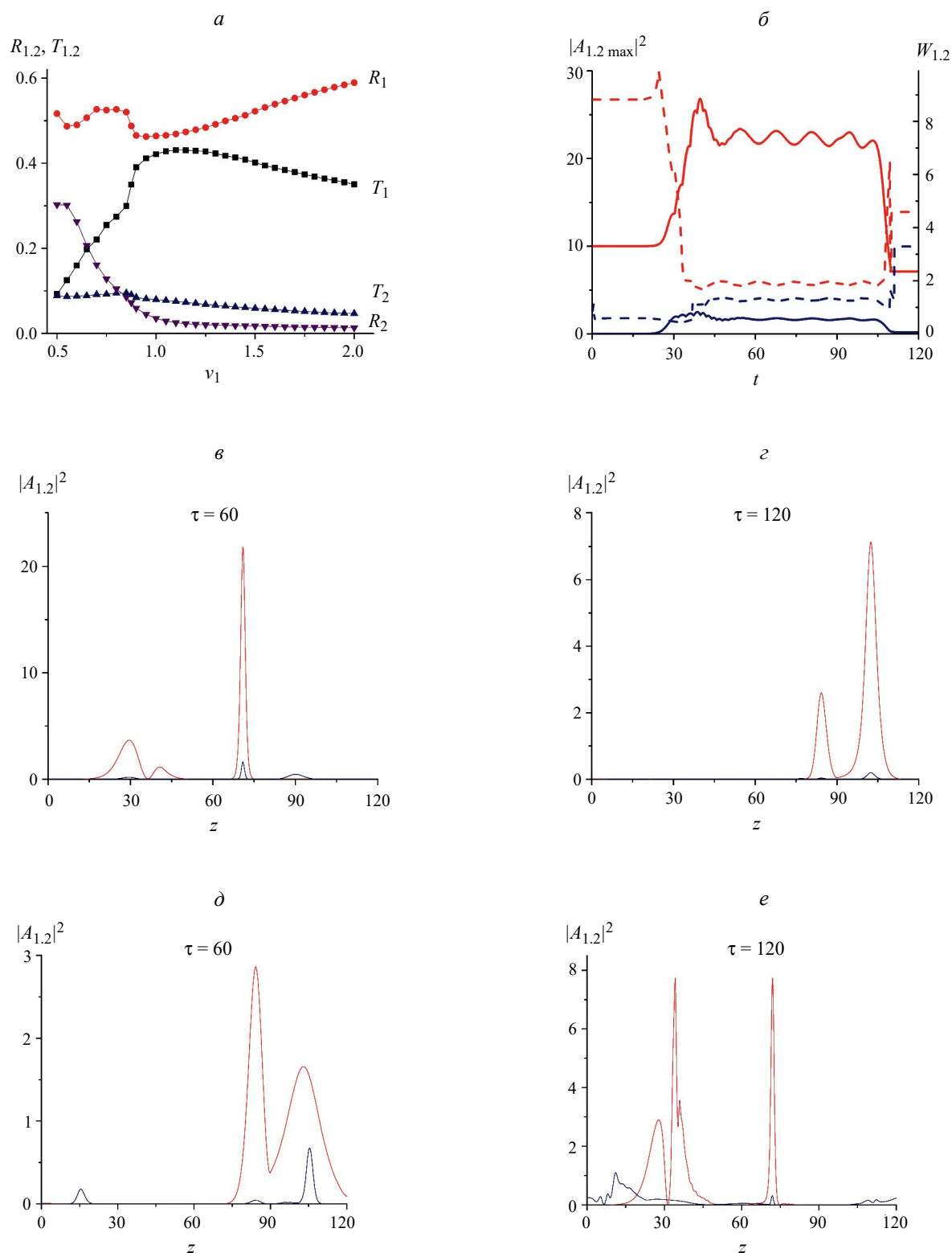


Рис. 1. Отражение и прохождение волн в пассивной среде $\kappa_1 = 1$, $\kappa_2 = 0$, $g_1 = 0$, $g_2 = 0$, $\delta_1 = -0.9$, $\delta_2 = 5$, $v_2 = 1$. Коэффициенты отражения ($R_{1,2}$) и прохождения ($T_{1,2}$) основной частоты и второй гармоники в зависимости от групповой скорости волны основной частоты v_1 (*a*). Максимальные интенсивности (сплошная линия) и ширины (штриховая линия) основной частоты (красный цвет) и второй гармоники (синий цвет) в случае $v_1 = 1$ (*б*). Профили пучка основной частоты (красный цвет) и второй гармоники (синий цвет) при $v_1 = 1$ (*в*, *г*), 2 (*д*) и 0.5 (*е*) в разные моменты времени τ .

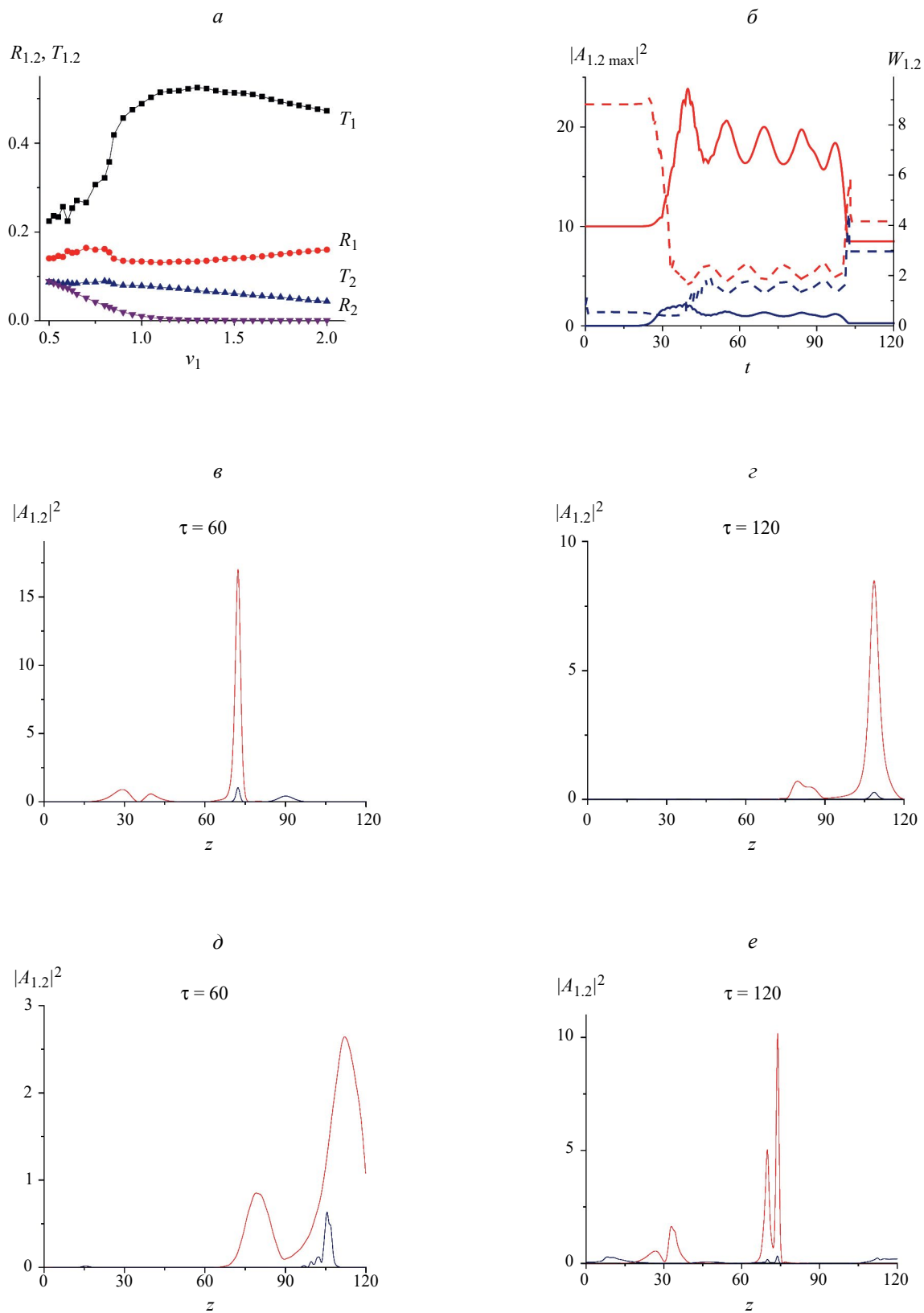


Рис. 2. Отражение и прохождение волн в активной среде. Аналогично рис. 1, кроме $g_1 = 0.5$.

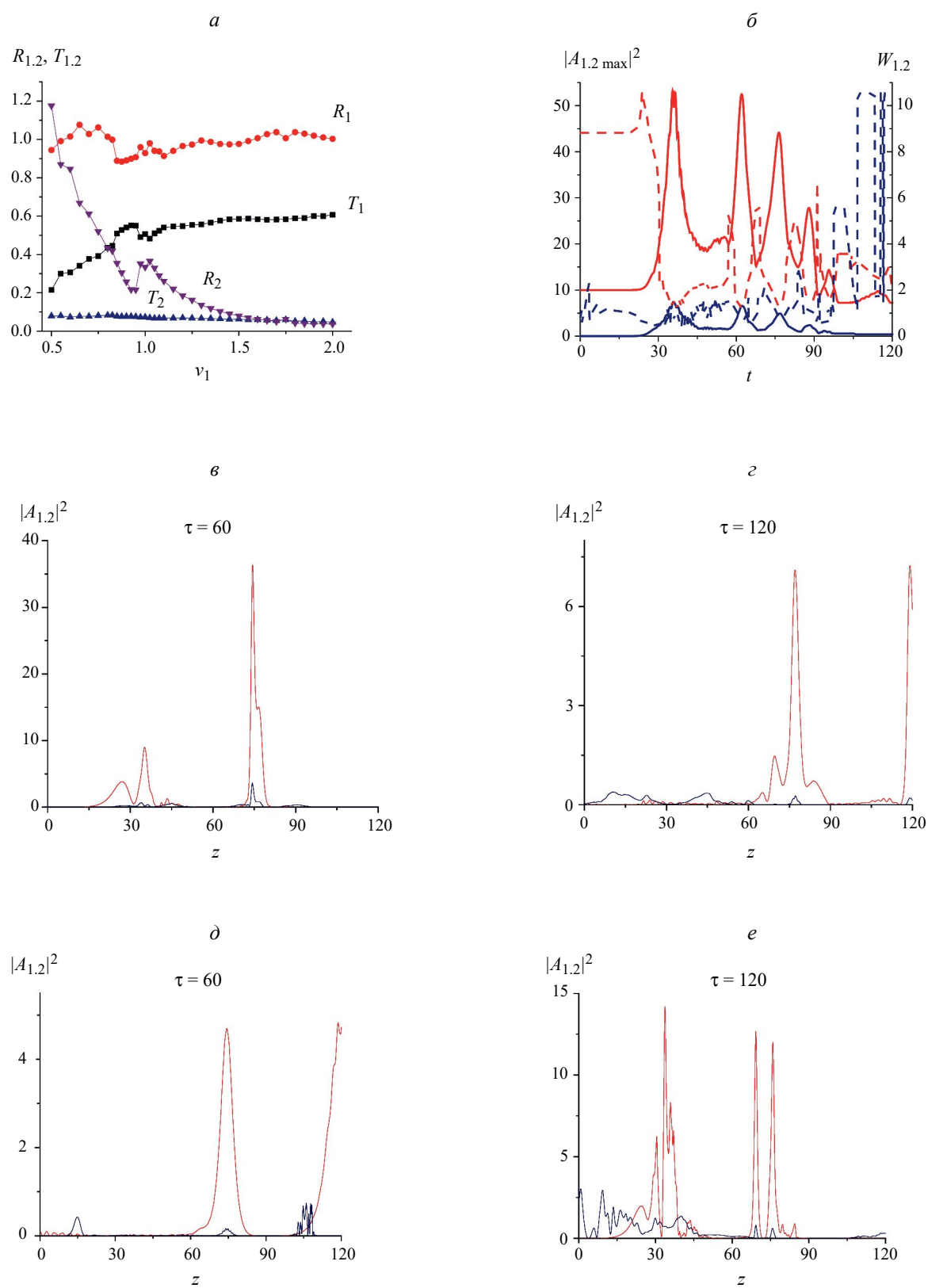


Рис. 3. Отражение и прохождение волн в активной среде. Аналогично рис. 1, кроме $g_1 = -0.5$.

Influence of group velocity detuning of optical harmonics on reflection and transmission of radiation in an active periodic medium

A. A. Kalinovich¹, I. G. Zakharova^{1,2}, T. M. Lysak^{1,2}

¹*Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

²*MSU-BIT University, Shenzhen, 518172 China*

**e-mail: kalinovich@gmail.com*

We studied how the detuning between the group velocities of two optical harmonics affects the reflection and passage of radiation through a layered active quadratically nonlinear medium. The reflection and transmission coefficients at the fundamental and doubled frequencies are found using numerical modeling. The soliton nature of energy transfer inside the medium is shown.

УДК 535.2

МАЛОПЕРИОДНЫЕ ДВУХЧАСТОТНЫЕ СВЕТОВЫЕ ПУЛИ ПРИ РАССТРОЙКАХ ФАЗОВЫХ И ГРУППОВЫХ СКОРОСТЕЙ

© 2024 г. А. А. Калинович¹, К. В. Кошкин^{1, *}, М. В. Комиссарова¹

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

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

Поступила в редакцию 15.07.2024

После доработки 19.08.2024

Принята к публикации 30.08.2024

С помощью численного моделирования показана возможность формирования (2D+1) малопериодных (3–5 осцилляций под огибающей) световых пуль в нецентросимметричных средах при генерации второй гармоники и наличии расстройек фазовых и групповых скоростей. Продемонстрировано, что кубичная нелинейность не препятствует формированию пространственно-временных солитонов лишь до определенных значений интенсивности.

Ключевые слова: малоцикловая, световая пуля, солитон

DOI: 10.31857/S0367676524120067, EDN: EXDEAB

ВВЕДЕНИЕ

Одновременное линейное распывание оптических импульсов из-за дисперсии и дифракции может компенсироваться нелинейными эффектами. Это приводит к образованию и распространению световых пуль в средах с различной нелинейностью. Тип нелинейности играет ключевую роль в стабильности пространственно-временных солитонов. Известно, что пространственно-временные солитоны (ПВС) неустойчивы в среде с кубичной нелинейностью. В среде же с квадратичной нелинейностью даже при небольших расстройках фазовых и групповых скоростей могут формироваться и распространяться устойчивые двухцветные световые пули [1–6].

Кубичная нелинейность свойственна не только центросимметричным кристаллам, но и кристаллам, не обладающим центром симметрии. Эта нелинейность становится существенной, сравнимой с основной нелинейностью второго порядка лишь при высокой интенсивности входного сигнала. Кубичная нелинейность оказывает значительное влияние на генерацию второй гармоники (ГВГ), снижая эффективность ГВГ, и на поведение пучков света в среде. В среде с квадратичной и кубичной нелинейностью наблюдаются два типа трехчастотных солитонов [7]. Для их возникновения необходимы определенные соотношения между коэффициентами дисперсии групповой скорости (ДГС), нелинейности и частотами волн.

Благодаря развитию волоконно-оптической связи, область квадратично-кубичной нелинейности

стала предметом пристального изучения. Анализ пространственно-временных эффектов для комбинированной нелинейности является сложной задачей, так как конкуренция между двумя нелинейностями может иметь решающее значение. Например, в экспериментальной работе [8] с кристаллом бета-бората бария, который обладает заметной кубичной нелинейностью, были обнаружены самосжимающиеся пространственно-временные солитоны.

В отличие от квазимонохроматических ПВС, малопериодные световые пули на комбинированной нелинейности исследованы в меньшей степени. Настоящая работа посвящена исследованию возможности формирования малопериодных ПВС при учете эффектов высшего порядка, таких как дисперсия третьего порядка, дисперсия нелинейности и т. д.

ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

В книге [9] для описания распространения ультракороткого импульса длительностью меньше одной пикосекунды вводится обобщенное многомерное нелинейное уравнение Шредингера, которое учитывает линейные эффекты высших порядков, таких как дисперсия третьего порядка и дисперсия дифракции. В работе [10] выведены уравнения, описывающие процесс генерации второй гармоники предельно короткими импульсами с учетом дисперсии нелинейности. По аналогии с методами [9, 10], можно записать систему квазиоптических уравнений, описывающую распространение малопериодного

импульса в среде со смешанной квадратично-кубической нелинейностью:

$$i\left(\frac{\partial A_1}{\partial z} + \delta \frac{\partial A_1}{\partial \tau}\right) = \frac{-\beta_1}{2} \frac{\partial^2 A_1}{\partial \tau^2} + i \frac{\gamma_1}{6} \frac{\partial^3 A_1}{\partial \tau^3} + \\ + (a_1 A_1^* A_2 + ib_1 \frac{\partial}{\partial \tau} (A_1^* A_2)) e^{i\Delta k z} + \\ + \frac{c}{2n_1\omega} \frac{\partial^2 A_1}{\partial x^2} - i \frac{c}{2n_1\omega^2} \frac{\partial}{\partial \tau} \frac{\partial^2 A_1}{\partial x^2} + \\ + A_1 (g_{11} |A_1|^2 + g_{12} |A_2|^2); \quad (1)$$

$$i\left(\frac{\partial A_2}{\partial z} - \delta \frac{\partial A_2}{\partial \tau}\right) = \frac{-\beta_2}{2} \frac{\partial^2 A_2}{\partial \tau^2} + i \frac{\gamma_2}{6} \frac{\partial^3 A_2}{\partial \tau^3} + \\ + \left(a_2 A_1^2 + ib_2 \frac{\partial}{\partial \tau} (A_1^2)\right) e^{-i\Delta k z} + \\ + \frac{c}{4n_2\omega} \frac{\partial^2 A_2}{\partial x^2} - i \frac{c}{8n_2\omega^2} \frac{\partial}{\partial \tau} \frac{\partial^2 A_2}{\partial x^2} + \\ + A_2 (g_{21} |A_1|^2 + g_{22} |A_2|^2); \quad (2)$$

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

на основной и удвоенной частотах, $\delta = \frac{\left(\frac{1}{v_{g1}} - \frac{1}{v_{g2}} \right)}{2}$ –

групповая расстройка, $\beta_{1,2} = \frac{\partial^2 k_{1,2}}{\partial \omega^2}$ – коэффициенты

ДГС, $\gamma_{1,2} = \frac{\partial^3 k_{1,2}}{\partial \omega^3}$ – коэффициенты дисперсии

третьего порядка (ДТП), $k_{1,2}$ – волновые числа, $\Delta k = 2k_1 - k_2$ – расстройка фазовых скоростей,

$a_1 = \frac{4\pi\omega}{cn_1} \chi^{(2)}(2\omega; -\omega)$, $a_2 = \frac{8\pi\omega}{cn_2} \chi^{(2)}(\omega; \omega)$, $g_{11} =$

$= \frac{3\pi\omega}{2cn_1} \chi^{(3)}(\omega; \omega; -\omega)$, $g_{12} = \frac{3\pi\omega}{cn_1} \chi^{(3)}(\omega; 2\omega; -2\omega)$, $g_{21} =$

$= \frac{6\pi\omega}{cn_2} \chi^{(3)}(2\omega; \omega; -\omega)$, $g_{22} = \frac{3\pi\omega}{cn_2} \chi^{(3)}(2\omega; 2\omega; -2\omega)$ –

коэффициенты нелинейности,

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

$$b_2 = \frac{8\pi}{cn_2} \left(\chi^{(2)}(\omega; \omega) + \omega \frac{\partial \chi^{(2)}}{\partial \omega}(\omega; \omega) \right) -$$

коэффициенты дисперсии нелинейности, $n_{1,2}$ – показатели преломления, $\chi^{(2)}(\omega, \omega)$, $\chi^{(2)}(2\omega, -\omega)$ – восприимчивости, индекс $i = 1$ относится к параметрам импульса на основной частоте, а $i = 2$ – на второй гармонике. В систему уравнений (1)–(2) для импульсов фемтосекундной включены такие эффекты высших порядков как: дисперсия третьего порядка, дисперсия квадратичной нелинейности, пространственно-временная фокусировка и керровская нелинейность (второе, четвертое, шестое и седьмое слагаемые в правой части системы соответственно). При распространении квазимонохроматического импульса пикосекундной длительности влиянием этих эффектов обычно пренебрегают ввиду их относительной малости, а наличием в кристалле керровской нелинейности – ввиду малой интенсивности сигнала. Роль слагаемого, содержащего смешанные пространственно-временные производные и ответственного за эффект пространственно-временной фокусировки, была отмечена в главе 7 книги [9].

БЕЗРАЗМЕРНАЯ СИСТЕМА УРАВНЕНИЙ

Для проведения численного эксперимента в системе (1)–(2) продольная координата нормируется на квадратичную нелинейную длину, поперечная координата – на поперечный размер входного пучка, а время на длительность импульса на входе в среду:

$$i \frac{\partial \psi_1}{\partial \bar{z}} + i \bar{\delta} \frac{\partial \psi_1}{\partial \bar{\tau}} = \frac{-D_{\beta 1}}{2} \frac{\partial^2 \psi_1}{\partial \bar{\tau}^2} + \frac{i D_{\gamma 1}}{6} \frac{\partial^3 \psi_1}{\partial \bar{\tau}^3} + \\ + \left(\psi_1^* \psi_2 - i D_{b1} \frac{\partial (\psi_1^* \psi_2)}{\partial \bar{\tau}} \right) e^{i \bar{\Delta k} \bar{z}} + D_{c1} \frac{\partial^2 \psi_1}{\partial \bar{x}^2} - \\ - i D_{c2} \frac{\partial}{\partial \bar{\tau}} \frac{\partial^2 \psi_1}{\partial \bar{x}^2} + \psi_1 (D_{11} |\psi_1|^2 + D_{12} |\psi_2|^2); \quad (3)$$

$$i \frac{\partial \psi_2}{\partial \bar{z}} - i \bar{\delta} \frac{\partial \psi_2}{\partial \bar{\tau}} = \frac{-D_{\beta 2}}{2} \frac{\partial^2 \psi_2}{\partial \bar{\tau}^2} + \frac{i D_{\gamma 2}}{6} \frac{\partial^3 \psi_2}{\partial \bar{\tau}^3} + \\ + \left(\eta \psi_1^2 - i D_{b2} \frac{\partial \psi_1^2}{\partial \bar{\tau}} \right) e^{-i \bar{\Delta k} \bar{z}} + \frac{D_{c1}}{2} \frac{\partial^2 \psi_2}{\partial \bar{x}^2} - \\ - i \frac{D_{c2}}{4} \frac{\partial}{\partial \bar{\tau}} \frac{\partial^2 \psi_2}{\partial \bar{x}^2} + \psi_2 (D_{21} |\psi_1|^2 + D_{22} |\psi_2|^2); \quad (4)$$

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

$$D_{\gamma 1,2} = \frac{\gamma_{1,2} l_{nl}}{6 \tau_{in}^3}, \quad \bar{\tau} = \frac{\tau}{\tau_{in}}, \quad \bar{x} = \frac{x}{R_{in}}, \quad \eta = \frac{n_2 \chi^{(2)}(2\omega)}{2 n_1 \chi^{(2)}(\omega)},$$

$$D_{11} = \frac{g_{11} A_{in}}{a_1}, \quad D_{b1} = \frac{1}{N} \frac{\chi^{(2)}(\omega) + \omega \frac{\partial \chi^{(2)}(\omega)}{\partial \omega}}{\chi^{(2)}(\omega)},$$

$$D_{b_2} = \frac{\eta}{N} \frac{\chi^{(2)}_{(2\omega)} + \omega \frac{\partial \chi^{(2)}_{(2\omega)}}{\partial \omega}}{\chi^{(2)}_{(2\omega)}}, D_{c_1} = \frac{c l_{nl}}{2\omega n_1 R_{in}^2},$$

$$D_{c_2} = \frac{c l_{nl}}{2\omega^2 n_1 R_{in}^2 \tau_{in}}, \bar{\Delta k} = l_{nl} \Delta k, \bar{\delta} = \frac{\delta l_{nl}}{\tau_{in}},$$

расстройка групповых скоростей, $N \approx \omega \tau_{in}$ — число колебаний поля под огибающей сигнала, A_{in} — начальная пиковая амплитуда на основной частоте, R_{in} — начальная ширина импульса, τ_{in} — начальная длительность импульса, $D_{11} > 0$ — фокусирующая нелинейность, $D_{11} < 0$ — дефокусирующая.

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

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

Для решаемой численно системы уравнений (3)–(4) в условиях синхронизма фазовых и групповых скоростей нами ранее [2] были найдены следующие оптимальные безразмерные параметры, при которых пучок гауссовской формы распространяется в «дышащем» режиме: $D_{b1} = -0.1$, $D_{b2} = -0.2$, $D_{\gamma 1} = \frac{D_{b1}}{N}$, $D_{c1} = 0.1$, $D_{c2} = \frac{D_{c1}}{N}$, $\eta = 0.5$, $D_{c2} = 0.01$, $D_{b1} = \frac{1}{N}$, $D_{b2} = \frac{\eta}{N}$, $E_1 = 1$, $E_2 = 0.5$. Под «дышащим» режимом понимается наличие осцилляций параметров солитона, таких как интенсивность, длительность. В данной работе мы отталкиваемся от приведенных оптимальных значений безразмерных коэффициентов, постепенно увеличивая безразмерные коэффициенты групповых и фазовых расстройек, а также добавляя кубичную нелинейность, считая взаимодействие по-прежнему двухчастотным.

Проведем некоторые оценки допустимых значений коэффициентов. Для многих нелинейных анизотропных кристаллов, например LiNbO_3 , ДГС и ДТП в диапазоне прозрачности можно оценить по формуле Зельмейера [11]. В области частот $\omega \sim 10^{15}$ Гц ДГС может быть отрицательной. При длительности импульса $\tau_{in} \sim 10^{-14}$ с для кристалла ниобата лития в случае длин волн $\lambda \approx 1 \text{ мкм}$ ($\omega \approx 10^{15}$ Гц), $|\beta_1(\omega)| \approx 10^{-27} - 10^{-26} \frac{\text{с}^2}{\text{см}}$. В этом диапазоне длин волн расстройки фазовых скоростей $\Delta k \sim 0.1 \text{ мкм}^{-1}$, а характерные длины имеют следующие величины: длина группового запаздывания $l_g = \frac{\tau_{in}}{|\delta|} \approx 10 \text{ мкм}$, дисперсионная длина второго порядка $l_{dis} = \frac{\tau^2}{|\beta_1(\omega)|} \approx 100 \text{ мкм}$, дисперсионная длина третьего порядка $l_{dis3} = \frac{\tau^3}{|\gamma_1(\omega)|} \approx 150 \text{ мкм}$. Если $l_{dis} \approx 5 - 10 l_{nl2}$, то нелинейная длина второго

порядка $l_{nl2} = \frac{1}{A_{in} a_1} \approx 10 \text{ мкм}$. Тогда интенсивность $I \approx 10^{12} - 10^{13} \text{ Вт/см}^2$. Безразмерный коэффициент, отвечающий за кубичную нелинейность в таком случае $D_{11} \approx \frac{\chi^{(3)} A_{in}}{\chi^{(2)}} \approx 1$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

На первом этапе численные эксперименты мы проводим с учетом только квадратичной нелинейности. В таком случае при условии фазового синхронизма и оптимального набора параметров формируется устойчивая световая пуля при осцилляции интенсивностей обеих гармоник по мере распространения в среде [2]. Зафиксировав расстройку групповых скоростей $\bar{\delta} = 0$, постепенно увеличиваем расстройку фазовых скоростей. Удастся найти диапазон значений безразмерного коэффициента $\bar{\Delta k}$, при котором пуля остается устойчивой. На рис. 1а представлены зависимости интенсивности сигнала (при $\bar{\delta} = 0$ и $N=10$) на основной частоте для разных значений $\bar{\Delta k}$. Так, при значениях $\bar{\Delta k} < 0.8$ наблюдается «дышащий» режим распространения, форма огибающей сигнала остается практически неизменной.

При уменьшении числа осцилляций до $N=5$, эффекты высшего порядка возрастают в два раза. Проводя ряд экспериментов, находим, что при значениях вплоть до $\bar{\Delta k} = \bar{\delta} = 0.25$ (рис. 1б) формируется световая пуля, однако при больших значениях устойчивого режима не наблюдается.

Далее мы уменьшаем число осцилляций под огибающей до $N=3$ (рис. 2а). Предельное значение расстроек фазовых и групповых скоростей, при которых может сформироваться световая пуля $\bar{\delta} = \Delta k = 0.2$. Фактически, это иллюстрирует возрастающую роль эффектов высших порядков.

Рассмотрим случай, когда дисперсия групповой скорости отсутствует на частоте второй гармоники. Такой случай сравнительно проще реализовать в реальных кристаллах. Так как теперь нарушено оптимальное соотношение между коэффициентами ДГС, формирование световых пуль становится возможным только в условиях фазового синхронизма, так как даже при сравнительно небольших расстройках $\Delta k = \bar{\delta} = 0.1$ световая пуля заметно уширяется по поперечной и продольной координате, а интенсивность заметно убывает, как показано на рис. 2б.

Напомним, что после перехода к безразмерной системе коэффициентов нами исходя из оптимальных безразмерных параметров были приведены оценки допустимых значений параметров системы (3)–(4). При увеличении интенсивности входного

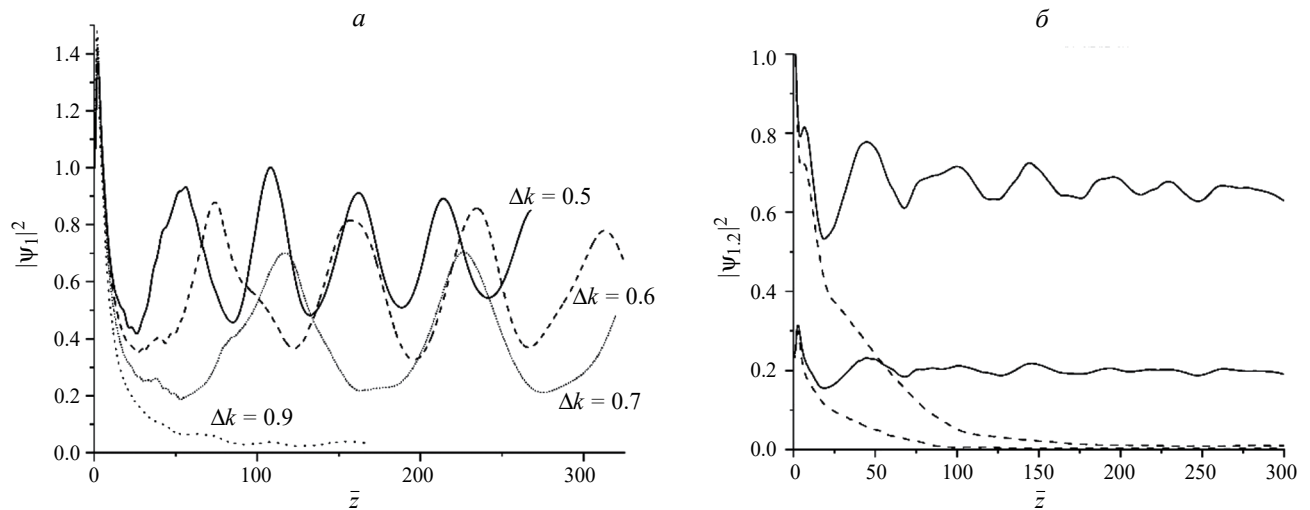


Рис. 1. Зависимости пиковых интенсивностей сигнала на основной частоте $|\psi_1|^2$ от продольной координаты \bar{z} (а) при $N=10$, $D_{b1} = -0.1$, $D_{b2} = -0.2$, $D_{c1} = 0.1$, $D_{c2} = 0.01$, $D_{b1} = 0.1$, $D_{b2} = 0.05$, $\delta = 0$ и различных значениях безразмерной фазовой расстройки: $\Delta k = 0.5$, $\Delta k = 0.6$ (пунктир), $\Delta k = 0.7$ (короткий пунктир), $\Delta k = 0.9$ (точечный пунктир). Зависимости пиковых интенсивностей сигнала на основной и удвоенной частотах $|\psi_{1,2}|^2$ от продольной координаты \bar{z} (б) при $N=5$, $D_{b1} = -0.1$, $D_{b2} = -0.2$, $D_{\gamma1} = 0.02$, $D_{\gamma2} = 0.04$, $D_{c1} = 0.1$, $D_{c2} = 0.02$, $D_{b1} = 0.2$, $D_{b2} = 0.1$, $\delta = \Delta k = 0.25$ (сплошные), $\delta = \Delta k = 0.28$ (пунктир).

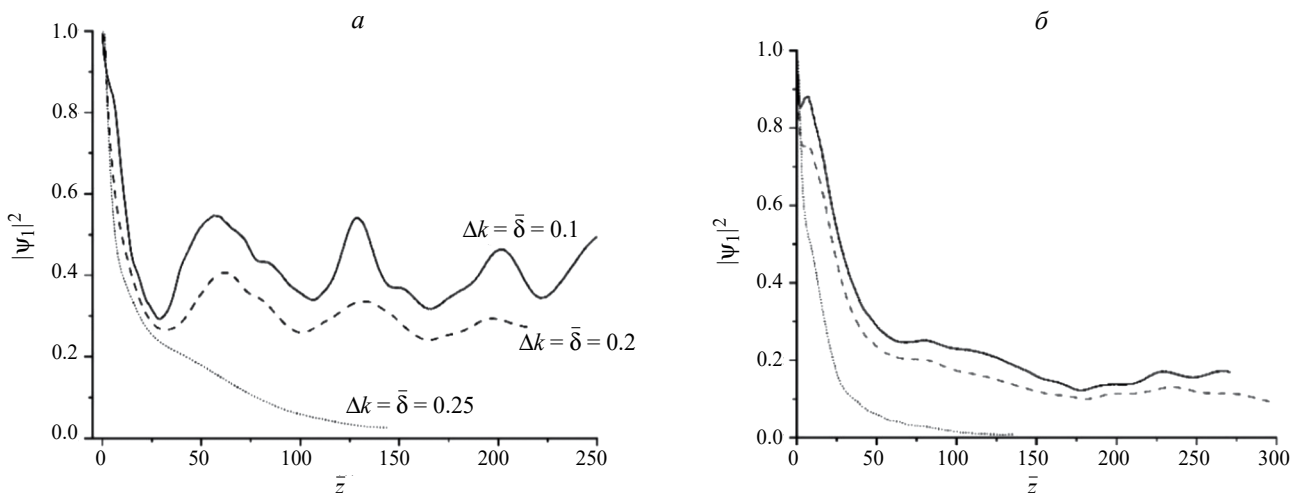


Рис. 2. Зависимости пиковых интенсивностей сигнала на основной частоте $|\psi_1|^2$ от продольной координаты \bar{z} (а) при $N=3$, $D_{b1} = -0.1$, $D_{b2} = -0.2$, $D_{c1} = 0.1$, $D_{c2} = 0.0333$, $D_{b1} = 0.333$, $D_{b2} = 0.166$, $\delta = \Delta k$ и различных значениях безразмерной фазовой расстройки: $\Delta k = 0.1$ (сплошная), $\Delta k = 0.2$ (пунктир), $\Delta k = 0.25$ (короткий пунктир). Зависимости пиковых интенсивностей сигнала на основной частоте $|\psi_1|^2$ от продольной координаты \bar{z} (б) при $N=5$, $D_{b1} = -0.1$, $D_{b2} = 0$, $D_{c1} = 0.1$, $D_{c2} = 0.02$, $D_{b1} = 0.2$, $D_{b2} = 0.1$, $\delta = 0.1$ и различных значениях безразмерной фазовой расстройки: $\Delta k = 0$ (сплошная), $\Delta k = 0.1$ (пунктир), $\Delta k = 0.25$ (короткий пунктир).

импульса возрастает безразмерный коэффициент, ответственный за наличие кубичной нелинейности

$$D_{11} \approx \frac{\chi^{(3)} A_{in}}{\chi^{(2)}}.$$

Поэтому на следующем этапе мы учитываем коэффициент D_{11} , выбирая коэффициенты, равные $D_{11} = 0.1$, $\bar{\delta} = \Delta k = 0.1$ (рис. 3а), $\bar{\delta} = \Delta k = 0.2$ (сплошные), $\bar{\delta} = \Delta k = 0.3$ (пунктир) (рис. 3б). В обоих случаях заметнее становится начальная компрессия солитона, однако во последнем случае световая пуля не формируется. Увеличение фазовых и групповых

расстроек приводит к уменьшению средней интенсивности световой пули.

При увеличении коэффициента кубичной нелинейности до $D_{11} = 0.15$ существенных отличий не наблюдается. Для сравнения на рис. 4а и 4б приведены четыре случая с разным значением коэффициента D_{11} . При дальнейшем увеличении до значения $D_{11} = 0.5$ наблюдается сильная самокомпрессия после прохождения всего двух-трех нелинейных длин, после чего световая пуля не формируется.

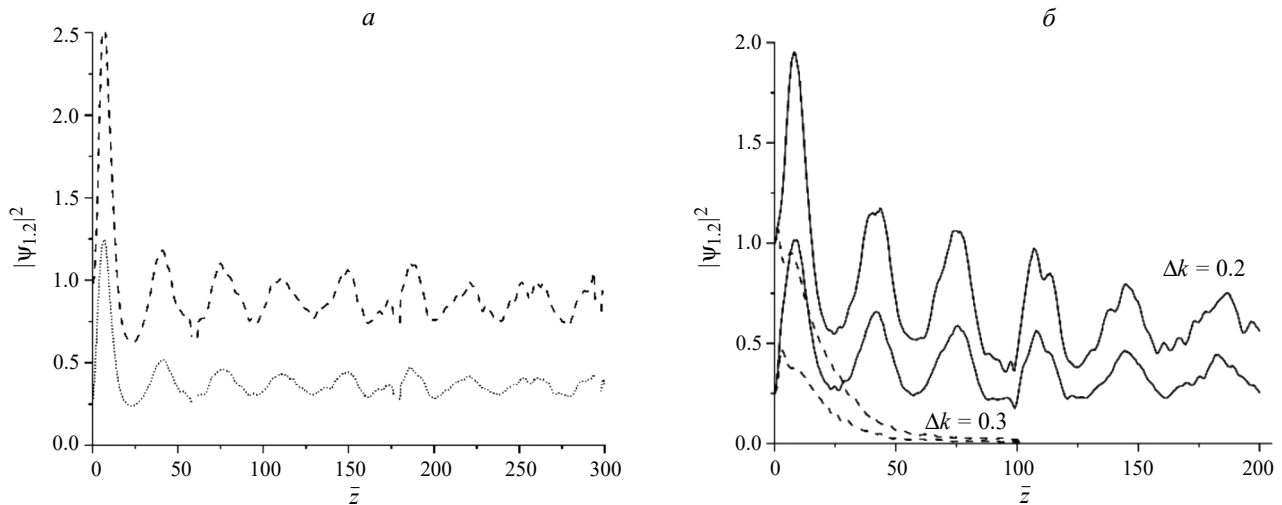


Рис. 3. Зависимости пиковых интенсивностей сигнала на основной и удвоенной частотах $|\psi_{1,2}|^2$ от продольной координаты \bar{z} при наличии кубической нелинейности (а); $N=5$, $D_{\beta 1} = -0.1$, $D_{\beta 2} = -0.2$, $D_{c1} = 0.1$, $D_{c2} = 0.02$, $D_{b1} = 0.2$, $D_{b2} = 0.1$, $D_{11} = 0.1$, $\delta = \Delta k = 0.1$. Зависимости пиковых интенсивностей сигнала на основной и удвоенной частотах $|\psi_{1,2}|^2$ от продольной координаты \bar{z} (б) при $N=5$, $D_{\beta 1} = -0.1$, $D_{\beta 2} = -0.2$, $D_{c1} = 0.1$, $D_{c2} = 0.02$, $D_{b1} = 0.2$, $D_{b2} = 0.1$, $\delta = \Delta k$ и различных значениях безразмерной фазовой расстройки: $\Delta k = 0.2$ (сплошные), $\Delta k = 0.3$ (пунктир).

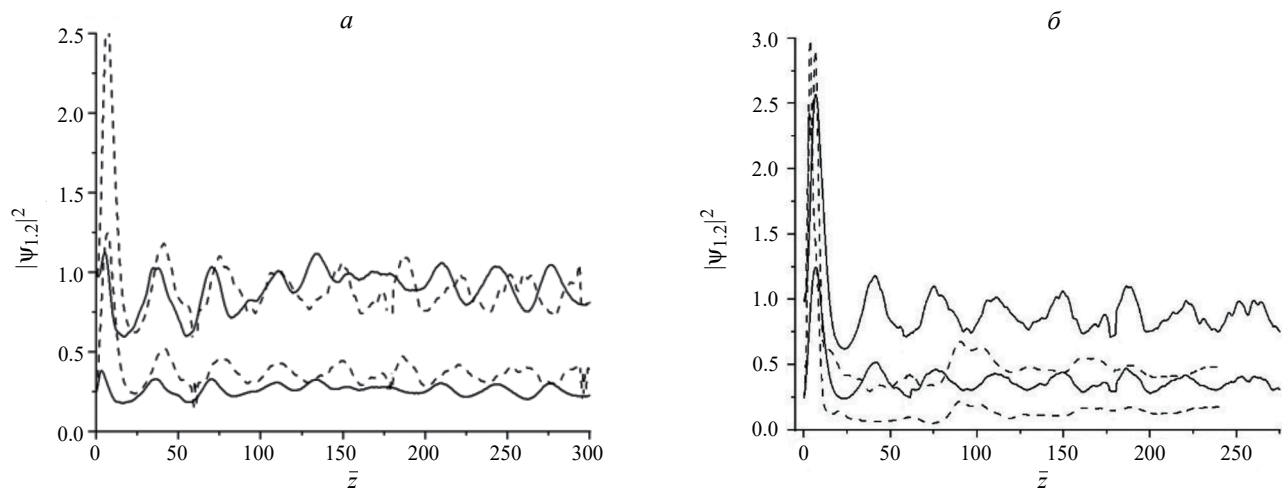


Рис. 4. Зависимости пиковых интенсивностей сигнала ($N=5$) на основной и удвоенной частотах $|\psi_{1,2}|^2$ от продольной координаты \bar{z} при наличии кубической нелинейности (а); $D_{\beta 1} = -0.1$, $D_{\beta 2} = -0.2$, $D_{c1} = 0.1$, $D_{c2} = 0.02$, $D_{b1} = 0.2$, $D_{b2} = 0.1$, $\delta = \Delta k = 0.1$, $D_{11} = 0.1$ (пунктир), $D_{11} = 0$ (сплошные). Зависимости пиковых интенсивностей сигнала ($N=5$) на основной и удвоенной частотах $|\psi_{1,2}|^2$ от продольной координаты \bar{z} при наличии кубической нелинейности (б), $D_{\beta 1} = -0.1$, $D_{\beta 2} = -0.2$, $D_{c1} = 0.1$, $D_{c2} = 0.02$, $D_{b1} = 0.2$, $D_{b2} = 0.1$, $\delta = \Delta k = 0.1$, $D_{11} = 0.25$ (пунктир), $D_{11} = 0.15$ (сплошные).

Используя приведенные выше оценки характерных интенсивностей для кристалла ниобата лития, коэффициенту $D_{11} = 0.5$ на частоте $\omega \sim 10^{15}$ Гц соответствует интенсивность $I \approx 10^{11} - 10^{12}$ Вт/см², а нелинейные длины второго и третьего порядков $l_{n12} \approx l_{n13}$ принимают значения нескольких десятков микрон. Таким образом при столь высоких интенсивностях по причине наличия сильной самокомпрессии устойчивость малопериодных световых пуль нарушается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ малопериодных параметрических световых пуль требует учета совместного влияния дифракции и дисперсии высшего порядка, квадратичной, а также зачастую и кубической нелинейностей. Для решения этой задачи была исследована система связанных квазиоптических уравнений. Мы демонстрируем, что формирование световых пуль остается возможным в определенном диапазоне расстроек фазовых и групповых скоростей, а также при наличии

кубичной нелинейности. Для кристалла ниобата лития проведена оценка характерных нелинейных и дисперсионных длин, а также длительности и интенсивности импульса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Skryabin D.V., Firth W.J.* // Opt. Commun. 1998. V. 148. P. 79.
2. *Кошкин К.В., Сазонов С.В., Калинович А.А., Комиссарова М.В.* // Изв РАН. Сер. физ. 2024. Т. 88. № 1. С. 68; *Koshkin K.V., Sazonov S.V., Kalinovich A.A., Komissarova M.V.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2024. V. 88. No. 1. P. 56
3. *Malomed B.A., Drummond P., He H. et al.* // Phys. Rev. E. 1997. V. 56. P. 4725.
4. *Sazonov S.V., Kalinovich A.A., Komissarova M.V., Zakharova I.G.* // Phys. Rev. A. 2019. V. 100. Art. No. 033835.
5. *Liu X., Beckwitt K., Wise F.* // Phys. Rev. E. 2000. V. 62. P. 1328.
6. *Liu X., Qian L., Wise F.* // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 82. No. 2. P. 83.
7. *Комиссарова М.В., Сухоруков А.П.* // Изв РАН. Сер. физ. 1992. Т. 56. № 12. С. 189; *Komissarova M.V., Sukhorukov A.P.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 1992. V. 56. No. 12. P. 1995.
8. *Šminas R., Tamošauskas G., Valiulis G., Dubietis A.* // Opt. Letters. 2016. V. 41. No. 9. P. 2097.
9. *Кившарь Ю.С., Агравал Г.П.* Оптические солитоны: от волоконных световодов к фотонным кристаллам. М.: Физматлит, 2005; *Kivshar Y.S., Agrawal G.P.* Optical solitons: from fibers to photonic crystals. N.Y.: Academic Press, 2005.
10. *Trofimov V.A., Stepanenko S., Razgulin A.* // PLoS ONE. 2019. V. 14. No. 12. Art. No. e0226119.
11. *Nikogosyan D.N.* // Nonlinear optical crystals: a complete survey. Springer Science+Business Media Inc., 2005.

Few-cycle two-frequency light bullets with detuning of phase and group velocities

A. A. Kalinovich¹, K. V. Koshkin^{1, *}, M. V. Komissarova¹

¹*Lomonosov Moscow State University, Moscow, 191991 Russia*

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

Using numerical modeling, the possibility of forming (2D+1) short-period (3—5 oscillations under the envelope) light bullets in non-centrosymmetric media with the second harmonic at the presence of phase and group velocities mismatches is shown. It is demonstrated that cubic nonlinearity does not prevent the formation of space-time solitons only up to certain intensity values.

Keywords: few-cycle, light bullet, soliton.

УДК 535.3

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ПЛОТНОСТЬ ТОКА В ФОТОННОМ КРИСТАЛЛЕ ИЗ ПРИМЕСНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНОГО ИМПУЛЬСА

© 2024 г. Ю. В. Двужилова¹, И. С. Двужилов^{1,*}, Ю. В. Кистенев²

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Волгоградский государственный университет», Волгоград, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский государственный университет», Томск, Россия

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

Поступила в редакцию 15.07.2024

После доработки 19.08.2024

Принята к публикации 30.08.2024

Построена теоретическая модель взаимодействия фотонного кристалла из полупроводниковых углеродных нанотрубок и трехмерного предельно короткого лазерного импульса, в присутствии внешнего магнитного поля. На основании численного моделирования показаны картины временной эволюции плотности тока в среде углеродных нанотрубок с многоуровневой примесью. Установлены зависимости формы плотности тока от значений внешнего магнитного поля и от интегралов перескока между примесными уровнями.

DOI: 10.31857/S0367676524120071, EDN: EWREQU

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к периодическим структурам с фотонной запрещенной зоной, называемых фотонными кристаллами, появился еще в середине 1980-х годов, начиная с пионерских работ Е. Яблоновича [1] и С. Джона [2]. Рассматривается одномерный фотонный кристалл, приближенный к реальным условиям [3], что открывает возможности дальнейшего использования расчетов для выполнения экспериментальных исследований и в наукоёмком производстве. Неидеальность фотонного кристалла может быть обусловлена наличием многоуровневой примеси в структуре углеродных нанотрубок (УНТ). Под многоуровневой примесью будем понимать примесь с несколькими энергетическими уровнями, которые лежат выше уровня Ферми [4]. Такие примеси способны оказывать существенное влияние на электронную структуру вещества и тем самым вызывать изменения свойств полупроводников [5, 6]. Отметим, что исследования динамики предельно коротких оптических импульсов в нелинейном периодическом массиве УНТ с примесью показаны в работе [7]. Под предельно короткими лазерными импульсами (ПКИ) понимаются солитоноподобные импульсы, содержащие менее 5 периодов колебаний электромагнитного поля [8–11] (например, в работе [11] показаны различные методы генерации ПКИ). Отметим, что для стандартных титан-сапфировых

лазеров длительность импульса составляет 10–30 фс. Исследование эволюции плотности тока в фотонном кристалле на основе УНТ под действием ультракороткого лазерного импульса были показаны в работе [12]. Обозначенная актуальность исследований взаимодействия коротковолновых фемтосекундных импульсов с фотонными кристаллами и послужили стимулом для данной работы.

ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Геометрия задачи имеет следующий вид: направление распространения лазерного импульса совпадает с осью, вдоль которой имеется модуляция показателя преломления одномерного фотонного кристалла (ось Oz), ток, возникающий в среде, электрическое поле импульса и внешнее магнитное поле направлены вдоль оси нанотрубок ($\perp Oz$).

Отметим, что в данной задаче можно считать, что ток распределен равномерно и использовать приближение сплошной среды. Это справедливо, поскольку, размер области локализации импульса существенно превосходит размеры нанотрубок и расстояние между ними.

Матричная форма гамильтониана, с использованием структуры блочных матриц, рассматриваемой задачи в рамках нашей модели имеет вид [13]:

$$\hat{H} = \begin{bmatrix} \hat{H}_{11} & \hat{H}_{12} \\ \hat{H}_{21} & \hat{H}_{22} \end{bmatrix},$$

$$\hat{H}_{11} = \begin{bmatrix} 0 & f^* \\ f & 0 \end{bmatrix}, \quad \hat{H}_{22} = \begin{bmatrix} t_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & t_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & t_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & t_4 \end{bmatrix},$$

$$\hat{H}_{12} = \begin{bmatrix} \alpha_1^* & \beta_1^* \\ \alpha_2^* & \beta_2^* \\ \gamma_1 & \Delta_1 \\ \gamma_2 & \Delta_2 \end{bmatrix}, \quad \hat{H}_{21} = \begin{bmatrix} \alpha_1 & \beta_1 & \gamma_1^* & \Delta_1^* \\ \alpha_2 & \beta_2 & \gamma_2^* & \Delta_2^* \end{bmatrix}, \quad (1)$$

где f — энергетический спектр УНТ; t_i — величина уровня энергии примеси; $\alpha, \beta, \gamma, \Delta$ — интегралы перескока между примесными уровнями и подрешетками УНТ. Далее, используя длинноволновое приближение, запишем эффективный Гамильтониан задачи [13]:

$$\hat{H}_{\text{eff}} = \hat{H}_{11} - \hat{H}_{12} \hat{H}_{22}^{-1} \hat{H}_{21}. \quad (2)$$

Собственные значения Гамильтониана (2):

$$\lambda_{1,2}^2 = \frac{1}{2} \left(R + Q \pm \sqrt{(R - Q)^2 - 4(\epsilon D^* + \epsilon^* D - |\epsilon|^2 - |D|^2)} \right), \quad (3)$$

где коэффициенты R, Q, D зависят от интегралов перескока между примесными уровнями и подрешетками УНТ, $\epsilon \equiv |f|$ — закон дисперсии π -электронов в зоне проводимости УНТ [14], который в присутствии внешнего магнитного поля, направленного параллельно оси нанотрубки, имеет вид:

$$\epsilon_s(\vec{p}, \vec{H}) =$$

$$= \pm \gamma_0 \left(1 + 4 \cos\left(\frac{3a\vec{p}}{2}\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}a\vec{k}}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{\sqrt{3}a\vec{k}}{2}\right) \right)^{1/2},$$

$$k = \frac{2\pi}{\sqrt{3}am} (s + \Phi / \Phi_0), \quad (4)$$

a — постоянная решетки углеродной нанотрубки; Φ — магнитный поток через поперечное сечение трубки ($\Phi_0 = \hbar c / e$, где c — скорость света, e — заряд электрона); m — количество гексагонов по периметру нанотрубки; значение s меняется от 1 до m . Более подробное объяснение математической модели, описывающей взаимодействие ПКИ с УНТ, в присутствии многоуровневой примеси, показано в работах [15, 16].

Для определения временной эволюции плотности тока в фотонном кристалле построим уравнение на вектор-потенциал трехмерного лазерного импульса:

$$\frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \vec{A}}{\partial r} \right) - \frac{n^2(z)}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} + \frac{4\pi}{c} \vec{j}(\vec{A}) = 0; \quad (5)$$

здесь $n(z)$ — периодический показатель преломления среды, т. е. фотонный кристалл; c — скорость света. Вектор-потенциал имеет вид: $\vec{A} = (0, 0, A(z, r, t))$, плотность электрического тока: $\vec{j} = (0, 0, j(z, r, t))$. Выбор цилиндрической системы координат оправдан тем, что в задаче наблюдается цилиндрическая симметрия и производной по углу можно пренебречь, что детально показано в [17].

Выражение для плотности тока имеет вид:

$$j_z = \frac{q}{\pi} \sum_s \int_{-\pi/a}^{\pi/a} v_s(\vec{p}) F d\vec{p}, \quad v_s(\vec{p}) = \frac{\partial \lambda_1(\vec{p})}{\partial p}. \quad (6)$$

где q — заряд, F — функция распределения, которая подчиняется кинетическому уравнению Больцмана и в нулевой момент времени совпадает с функцией распределения Ферми F_0 . Отметим, что в расчетах мы выбирали собственные значения эффективного Гамильтониана (2), соответствующие верхней зоне проводимости. Применяв метод характеристик [18] для выражения (6), получим:

$$j_z = \frac{q}{\pi} \sum_s \int_{ZB} v_s \left[p_z - \frac{q}{c} A_z(t) \right] F_0(p_z) dp_z, \quad (7)$$

где ZB — первая зона Бриллюэна. Более детальный вывод для выражения плотности тока можно найти, например, в [19].

Начальные условия на вектор-потенциал выбирались в виде функции Гаусса, а показатель преломления фотонного кристалла моделировался в виде:

$$n(z) = 1 + \mu \cos(2\pi z / \chi) \quad (8)$$

здесь μ — глубина модуляции показателя преломления, χ — период модуляции показателя преломления.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Численное моделирование временной эволюции плотности тока в среде фотонного кристалла на основе примесных УНТ в отсутствии и присутствии внешнего магнитного поля проводилось с помощью прямой конечно-разностной схемы типа «крест» [20], в которой выполняется условие Куранта. Точность решения превышает 0.01 %. При численном моделировании исследуемой системы, ее параметры выбирались следующим образом: $m = 13$, $T = 293$ К [21], время релаксации в УНТ $\approx 10^{-11}$ с; длительность импульса $\approx 10^{-14}$ с, ширина импульса вдоль осей координат: $\sqrt{(1 - v^2)}$, $v = 0.95c$ — скорость входа ПКИ в среду фотонного кристалла. Параметры модуляции показателя преломления фотонного кристалла задавались следующим образом: глубина модуляции $\mu = 0.25$; период модуляции $\chi = 2.5$ мкм.

Картины динамики плотности тока в фотонном кристалле из УНТ, с учетом многоуровневой примеси, под действием лазерного импульса, показаны на рис. 1, отметим, что внешнее магнитное поле при этом отсутствует.

Обратим внимание, что с течением времени, и прохождении предельно короткого лазерного импульса сквозь среду, ток приобретает кольцевую форму, что начинается с примерно 12 пс, и к 15 пс уже хорошо просматривается. Максимальная плотность тока концентрируется не только в месте

расположения импульса, но в его модуляционной части. С течением времени максимальное значение плотности тока увеличивается до определенной величины, а затем перестает изменяться, выходя на плато, это происходит в силу периодичности закона дисперсии электронов.

Далее рассмотрим временную эволюцию плотности тока в присутствии внешнего магнитного поля, параллельного оси УНТ (рис. 2). Наличие внешнего магнитного поля существенно меняет картины плотности тока. Так, кольцевая форма тока появляется

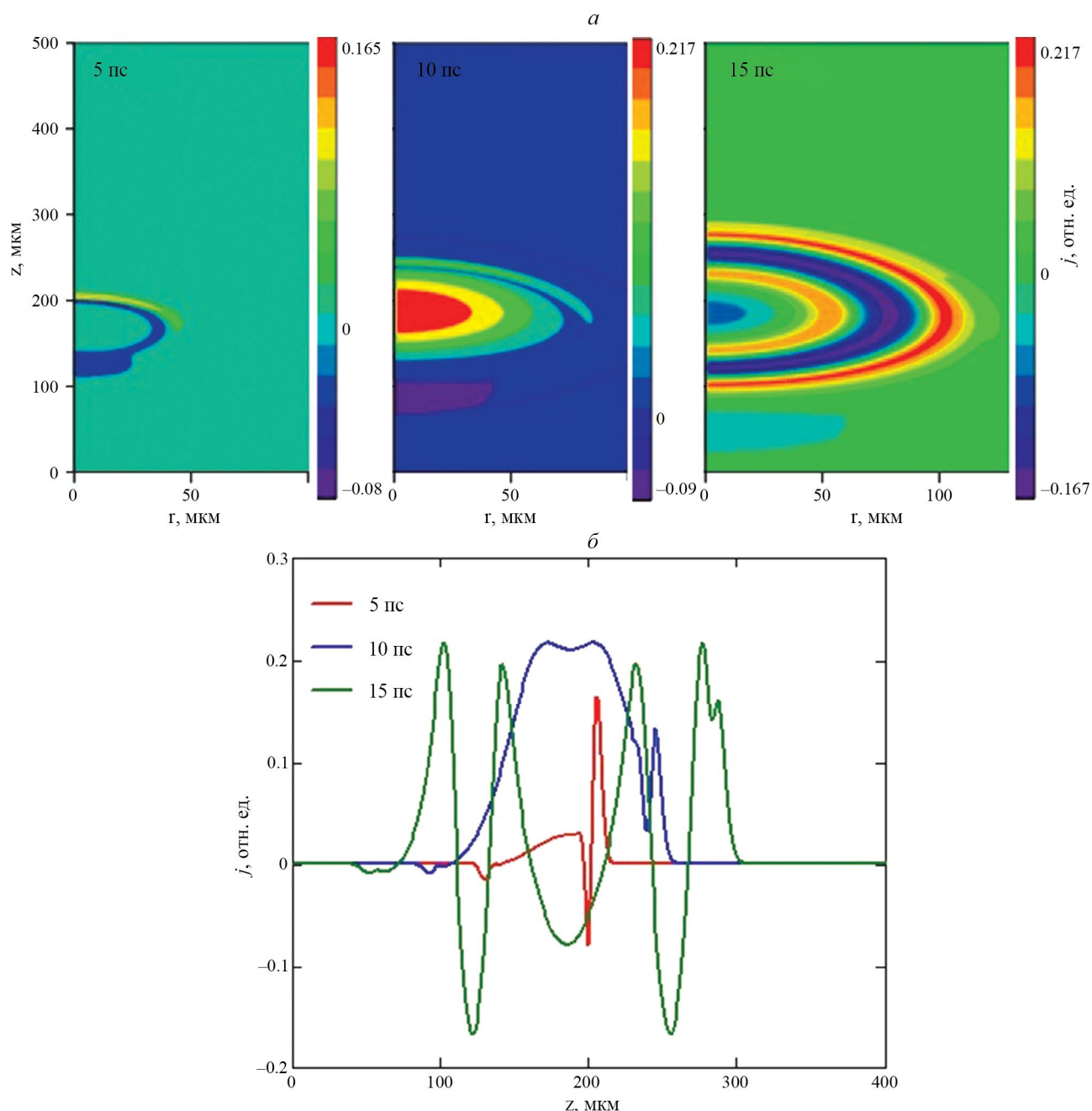


Рис. 1. Эволюция плотности тока в фотонном кристалле с примесными УНТ под действием лазерного импульса в фиксированные моменты времени (а). Продольные срезы плотности тока (б).

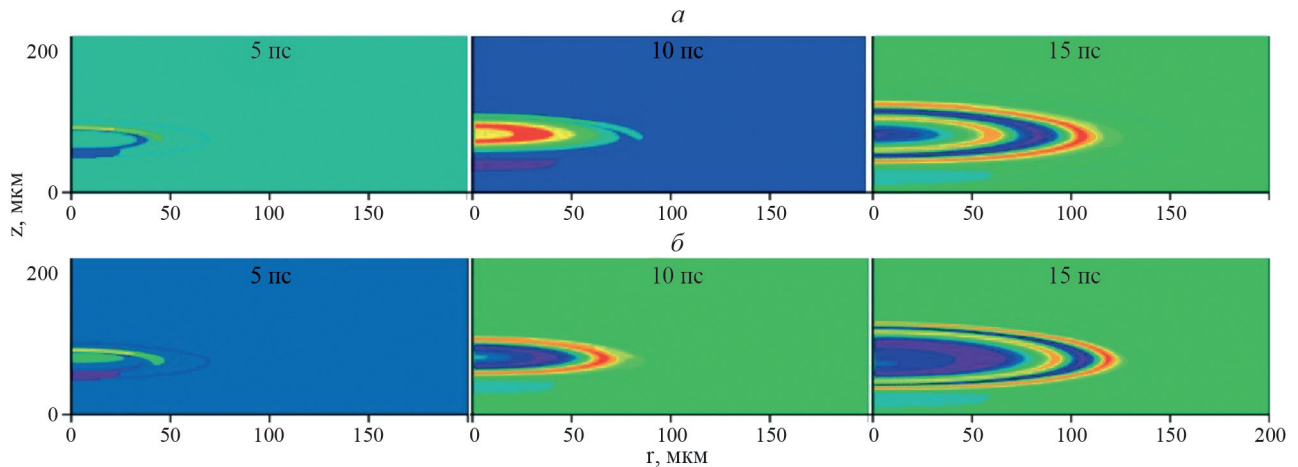


Рис. 2. Эволюция плотности тока в фотонном кристалле с примесными УНТ под действием лазерного импульса, при различных значениях внешнего магнитного поля: $\Phi/\Phi_0 = 0.1$ (а), 1 (б).

и отчетливо видна на времени уже в 10 пс. С увеличением величины магнитного поля область максимального тока «раздвигается» в пространстве, при этом увеличивается и ее амплитуда, что более наглядно заметно на рис. 3. Такой эффект вызывает изменение спектра электронов в УНТ. Продольные срезы плотности тока при различных значениях величины внешнего магнитного поля в фиксированный момент времени 10 пс также показаны на рис. 3.

Далее, на рисунке 4 показаны зависимости продольных срезов плотности тока от величины интеграла перескока (параметр D), между примесными уровнями и уровнями УНТ. Параметр D влияет на дисперсионное соотношение УНТ, и как следствие, на величину плотности тока. При его увеличении площадь, занимаемой плотностью тока уменьшается,

а также меняется ее форма, на наш взгляд это связано с тем, что возникает более сильная связь электронов, находящихся в зоне проводимости УНТ, с примесными уровнями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании результатов, полученных в рамках данного исследования, можно сделать следующий вывод. Величина внешнего магнитного поля, а также величина интеграла перескока между примесными уровнями и уровнями подрешеток УНТ оказывает существенное влияние на картину распределения плотности тока, такое изменение происходит за счет изменения закона дисперсии электронов в УНТ.

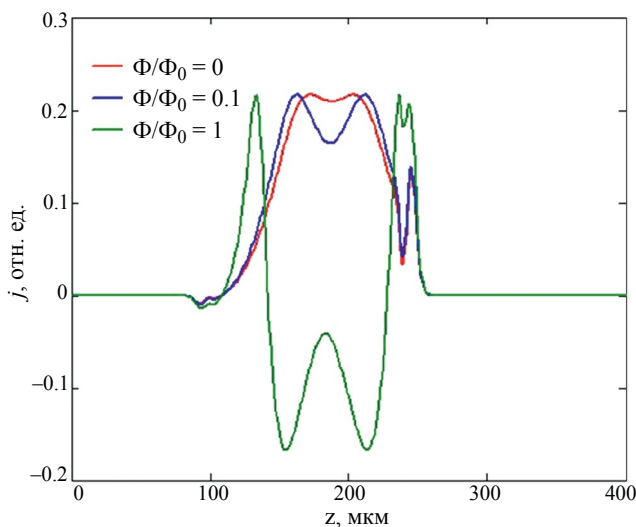


Рис. 3. Продольные срезы плотности тока, в момент времени 10 пс, для различных значений внешнего магнитного поля.

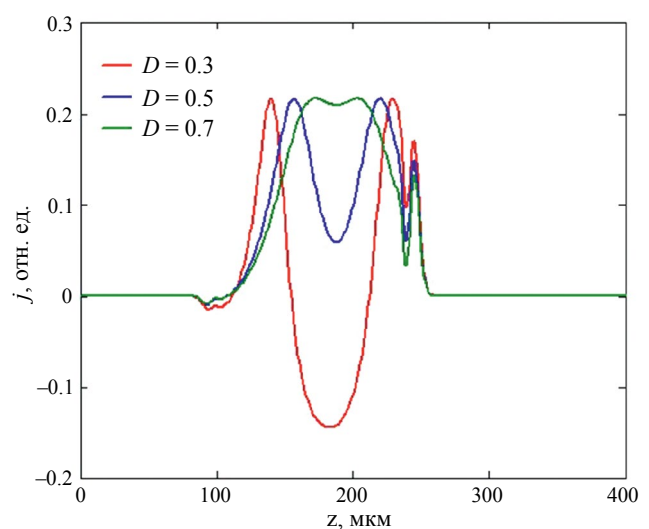


Рис. 4. Продольные срезы плотности тока, в момент времени 10 пс, для различных значений параметра D .

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (договор № 075-15-2024-557 от 25.04.2024).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yablonovitch E.* // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 2059.
2. *John S.* // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 2486.
3. *Johri M., Ahmed Y.A., Bezboruah T.* // Current Sci. 2007. V. 92. P. 1361.
4. *Hu E.T., Yue G.Q., Zhang R.J. et al.* // Renew. Energy. 2015. V. 77. P. 442.
5. *Mantsevich V.N., Maslova N.S.* // Письма в ЖЭТФ. 2010. V. 91. No. 3. P. 150.
6. *Mantsevich V.N., Maslova N.S.* // Solid State Commun. 2010. V. 150. P. 2072.
7. *Dvuzhilova Yu.V., Dvuzhilov I.S., Konobeeva N.N. et al.* // Roman. Rep. Phys. 2023. V. 75. P. 406.
8. *Fibich G., Ilan. B.* // Opt. Letters. 2004. V. 29. No. 8. P. 887.
9. *Кившарь Ю.С., Агравал Г.П.* Оптические солитоны. От световодов к фотонным кристаллам. М.: Физматлит, 2005. 648 с.
10. *Сазонов С., Халяпин В.* Предельно короткие импульсы в анизотропных средах. London: LAMBERT Academic Publishing, 2011. 112 p.
11. *Архипов Р.М., Архипов М.В., Шимко А.А. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 2019. Т. 110. № 1. С. 9;
12. *Двузилова Ю.В., Двузилов И.С., Конобеева Н.Н. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 12. С. 1754; *Dvuzhilova Yu.V., Dvuzhilov I.S., Konobeeva N.N. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 12. P. 1833.
13. *Cortijo A., Guinea F., Vozmediano M.A.H.* // J. Phys. A. Math. Theor. 2012. V. 45. Art. No. 383001.
14. *Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C.* Science of fullerenes and carbon nanotubes. San Diego: Academic Press, 1996. 965 p.
15. *Zhukov A.V., Bouffanais R., Konobeeva N.N. et al.* // Europhys. Lett. 2014. V. 106. P. 37005.
16. *Konobeeva N.N., Belonenko M.B.* // Mod. Phys. Lett. B. 2017. V. 31. No. 2. Art. No. 1750005.
17. *Zhukov A.V., Bouffanais R., Fedorov E.G. et al.* // J. Appl. Phys. 2013. V. 114. P. 143106.
18. *Волощенко Ю.И., Рыжов Ю.Н., Сотин В.Е.* // ЖТФ. 1981. Т. 51. С. 902.
19. *Белоненко М.Б., Невзорова Ю.В., Двузилов И.С.* // Опт. и спектроск. 2017. Т. 123. № 1. С. 116; *Belonenko M.B., Nevzorova Yu.V., Dvuzhilov I.S.* // Opt. Spectrosc. 2017. V. 123. No. 1. P. 111.
20. *Bakhvalov N.S.* Numerical methods: analysis, algebra, ordinary differential equations. Moscow: Mir, 1997.
21. *Zhukov A.V., Bouffanais R., Malomed B.A. et al.* // Phys. Rev. A. 2016. V. 94. Art. No. 053823.

Influence of an external magnetic field on the current density in a photon crystal from impurity carbon nanotubes under the action of a laser pulse

Yu. V. Dvuzhilova¹, I. S. Dvuzhilov^{1, *}, Yu. V. Kistenev²

¹Volgograd State University, Volgograd, 400062 Russia

²National Research Tomsk State University, Tomsk, 634050 Russia

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

We developed a theoretical model of the interaction of a photonic crystal made of semiconductor carbon nanotubes and a three-dimensional extremely short laser pulse in the presence of an external magnetic field. Based on numerical simulations, pictures of the time evolution of current density in a medium containing multi-level impurity are shown. The dependences of the shape of the current density on the values of the external magnetic field and on the hopping integrals between impurity levels have been established.

УДК 538.9

РАССЕЯНИЕ 3D ПРЕДЕЛЬНО КОРОТКИХ ИМПУЛЬСОВ НА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ В МАССИВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

© 2024 г. С. В. Белибихин¹, Н. Н. Конобеева^{1, *}

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Волгоградский государственный университет», Волгоград, Россия

*E-mail: yana_nn@volsu.ru

Поступила в редакцию 15.07.2024

После доработки 19.08.2024

Принята к публикации 30.08.2024

Изучено рассеяние предельно коротких оптических импульсов, распространяющихся в среде с углеродными нанотрубками, содержащими металлическую неоднородность. Рассмотрена эволюция 3D импульса, зависящего от трех пространственных координат и одной временной. Электромагнитное поле рассматривалось на основе уравнений Максвелла, дополненных слагаемым, учитывающим многофотонное поглощение углеродных нанотрубок. Установлены особенности взаимодействия импульса с металлической проволокой в исследуемой нелинейной среде.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, металлическая неоднородность, сверхкороткие импульсы, многофотонное поглощение

DOI: 10.31857/S0367676524120085, **EDN:** EWPAXV

ВВЕДЕНИЕ

Углеродные нанотрубки (УНТ) обладают рядом уникальных свойств [1, 2], благодаря чему находят широкое применение в различных областях от биологии и медицины [3, 4] до энергетики [5, 6]. Еще одним важным направлением использования данных низкоразмерных структур является нелинейная оптика и фотоника, а именно, разработка новых оптических устройств и приборов на основе УНТ. К таким устройствам относятся волноводные системы, высокопроизводительные фотодетекторы [7], оптические переключатели [8], волоконные лазеры [9] и многие другие. В работах [10–12] показано, что углеродные нанотрубки позволяют управлять характеристиками лазерных импульсов и способствуют их устойчивости.

Несмотря на большое количество исследований, касающихся взаимодействия электромагнитного излучения оптического диапазона с массивом УНТ, остается ряд вопросов, требующих внимания. В частности, к этому относится выход за рамки двумерного приближения при исследовании рассеяния импульсов на неоднородностях в среде с УНТ [13], а также учет процессов многофотонного поглощения. Рассмотрению подходов к решению этих задач посвящено данное исследование.

ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Рассмотрим трехмерные предельно короткие электромагнитные импульсы, которые распространяются перпендикулярно осям углеродных нанотрубок. Будем считать, что массив УНТ содержит металлическую неоднородность в виде единичного стержня, сонаправленного с осями нанотрубок. Данная неоднородность располагается симметрично относительно центра налетающего на нее импульса на расстоянии 1.2 отн. ед. по продольной координате z .

Вектор электрического поля параллелен оси Oy , и зависит от трех пространственных координат: $\vec{E} = (0, E(x, y, z, t), 0)$.

Строго ориентированную структуру УНТ можно получить за счет применения композита с полимерными материалами, а также с использованием двух основных методов синтеза — химического осаждения из газовой фазы [14] и метода дугового разряда [15]. Отметим, что вертикально ориентированные УНТ имеют ряд уникальных характеристик и преимуществ по сравнению со случайно ориентированными аналогами [16].

Уравнение, описывающее эволюцию проекции векторного потенциала на ось УНТ в трехмерном случае имеет вид:

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial z^2} + \frac{4\pi}{c} \vec{j}(\vec{A}) - F_p \left(\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \right)^{2n_p-1}, \quad (1)$$

где c — скорость света, $\vec{j} = (0, j(x, y, z, t), 0)$ — плотность электрического тока, n_p — число фотонов, F_p — коэффициент фотонного поглощения [17].

Плотность электрического тока состоит из двух компонент. Первая определяется в рамках классического приближения на основе кинетического уравнения Больцмана и метода характеристик [18]:

$$j_{\text{УНТ}} = 2e \sum_{s=1}^m \int_{\text{ЗБ}} v_s(p) \cdot f(p, s) dp, \quad (2)$$

где e — электрический заряд, p — компонента квазиимпульса электрона вдоль оси нанотрубок, $v_s(p) = \partial \epsilon_s(p) / \partial p$ — скорость электронов, $f(p, s)$ — функция Ферми, $\epsilon_s(p)$ — закон дисперсии электронов УНТ типа $(m, 0)$ [19]:

$$\epsilon_s(p) = \pm \gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos(ap) \cos\left(\frac{\pi s}{m}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{\pi s}{m}\right)}, \quad (3)$$

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

Для расчета вклада в плотность тока в области массива УНТ с металлической проволокой $j_{\text{Ме}}$ мы используем простую модель, основанную на использовании закона Ома:

$$j_{\text{Ме}} = -\sigma \frac{1}{c} \frac{\partial A}{\partial t}, \quad (4)$$

где σ — комплексная проводимость. Причем этот вклад в плотность тока имеет место только в области, занятой металлической неоднородностью.

Окончательно уравнение (1) принимает вид:

$$\frac{\partial^2 A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 A}{\partial z^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 A}{\partial t^2} + \frac{4\pi}{c} (j_{\text{УНТ}} + j_{\text{Ме}}) - F_p \left(\frac{\partial A}{\partial t} \right)^{2n_p-1} = 0, \quad (5)$$

$$j_{\text{УНТ}} = aen_0\gamma_0 \sum_{q=1}^{\infty} b_q \sin\left(\frac{qaeA}{c}\right), \quad (5)$$

n_0 — концентрация электронов,

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

k_B — постоянная Больцмана, T — температура, ЗБ определяет первую зону Бриллюэна, a_{sq} — коэффициенты в разложении $\epsilon_s(p)$ в ряд Фурье.

При этом коэффициенты b_q при $q > 10$ стремятся к нулю, что позволяет ограничиться первыми десяти слагаемыми [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Уравнение (5) решалось при помощи конечно-разностного метода со следующими начальными условиями:

$$A(x, y, z, 0) = Q \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{l_x^2}\right) \cdot \exp\left(-\frac{y^2}{l_y^2}\right) \cdot \exp\left(-\frac{z^2}{l_z^2}\right),$$

$$\frac{\partial A(x, y, z, 0)}{\partial t} = \frac{2Q \cdot u \cdot z}{l_z^2} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{l_x^2}\right) \cdot \exp\left(-\frac{y^2}{l_y^2}\right) \cdot \exp\left(-\frac{z^2}{l_z^2}\right), \quad (7)$$

где Q — амплитуда электромагнитной волны на входе в массив с УНТ и неоднородностью, l_x, l_y, l_z определяют ширину импульса вдоль соответствующих направлений, u — начальная скорость импульса.

На рисунке 1 приведена эволюционная картина при двухфотонном поглощении. Построены срезы при фиксированном значении координаты $y = 2.0$, поскольку нами выбиралась одинаковая ширина импульса по двум направлениям: $l_x = l_y$.

Как видно из рис. 1, после столкновения с неоднородностью, образуется провал на переднем фронте импульса, который быстро исчезает и дальше импульс движется без изменения своей формы, испытывая распыление в поперечном направлении. Также можно заметить разделение импульса на две части, что наблюдалось и ранее без учета неоднородности.

В случае трех фотонов, характер зависимости не изменяется и отмечаются те же особенности в поведении трехмерного предельно короткого оптического импульса, что и для двух фотонов. Отметим, что в данной работе мы рассматриваем только многофотонные (двух- и трехфотонные) процессы, которые играют важную роль при изучении взаимодействия со средой излучения высокой интенсивности [20,21]. Однофотонное поглощение в рамках настоящего исследования не рассматривалось.

Сравнение случаев с неоднородностью в массиве УНТ и без нее показано на рис. 2 и 3, где приведены поперечные (рис. 2) и продольные (рис. 3) срезы вдоль максимума импульса.

Согласно рис. 2 столкновение с неоднородностью приводит к появлению нескольких пиков, амплитуда трехмерного предельно короткого оптического импульса при этом уменьшается. Можно заметить, что с течением времени происходит перераспределение энергии, снова образуется один главный пик, а также наблюдается эффект выпрямления фронта по сравнению со случаем без неоднородности.

Рис. 3 помимо очевидного снижения интенсивности импульса, демонстрирует появление хвоста за основным импульсом, форма и величина которого

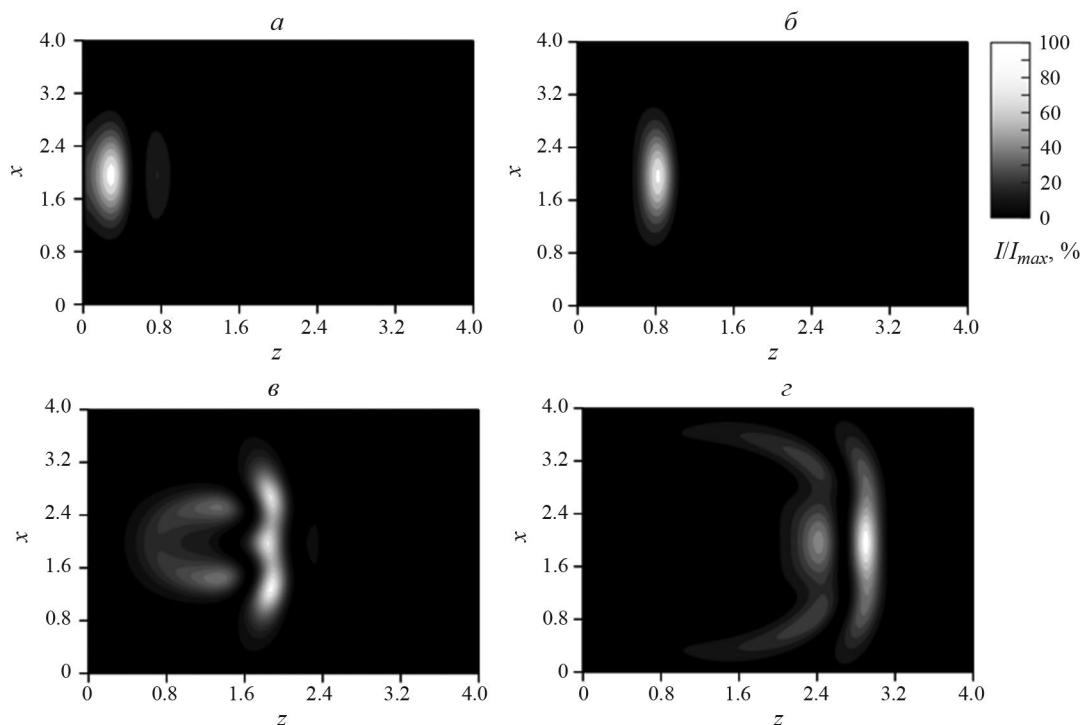


Рис. 1. Зависимость интенсивности электрического поля 3D импульса от координат в различные моменты времени z : $t = 0$ (а); 1.5 (б); 2.5 (в); 3.5 (г). Значения по цветовой шкале нормированы на максимальное значение I в каждый момент времени. Координаты места расположения неоднородности — $x = 2.0$, $z = 1.2$.

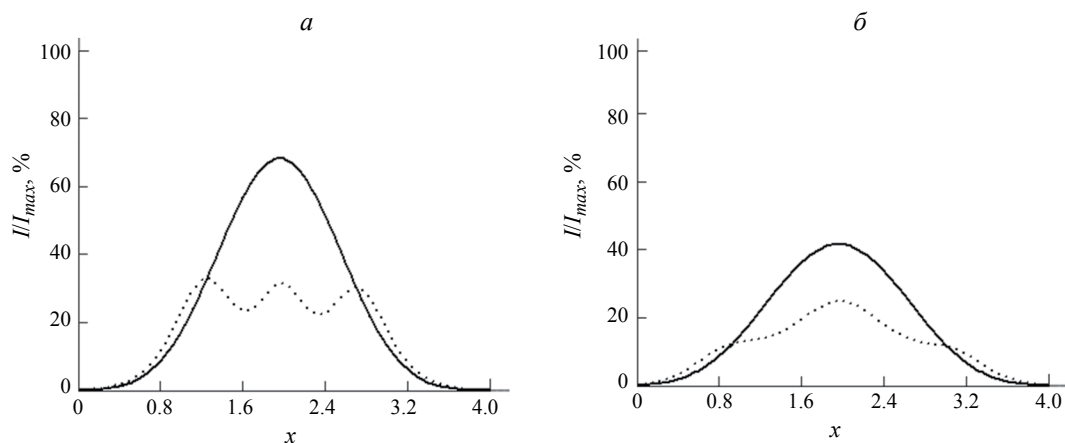


Рис. 2. Поперечные срезы интенсивности электрического поля 3D импульса, проходящие через максимум импульса, от координаты x : $t = 2.5$ (а); 3.5 (б). Сплошная кривая соответствует массиву УНТ без металлической проволоки, точечная — массив УНТ с неоднородностью.

определяется наличием/отсутствием металлической неоднородности в массиве нанотрубок.

Также нами исследовано влияние размеров металлической неоднородности на характеристики 3D предельно короткого оптического импульса. Результаты расчетов показали, что чем больше диаметр неоднородности, тем сильнее спадает интенсивность как основного импульса, так и следующего за ним, по сравнению со случаем однородного массива УНТ.

При этом с увеличением размера металлической проволоки происходит большее искривление импульса, в особенности второй его части, которая также увеличивается в своем поперечном размере. Отметим, что мы рассматривали массив только из полупроводниковых углеродных нанотрубок типа $(m, 0)$ малого диаметра от 0.6 до 1.6 нм, размер неоднородности варьировался от 16 до 48 нм. Выявлено, что при увеличении индекса хиральности УНТ (числа m), т. е. диаметра трубки качественно поведение импульса

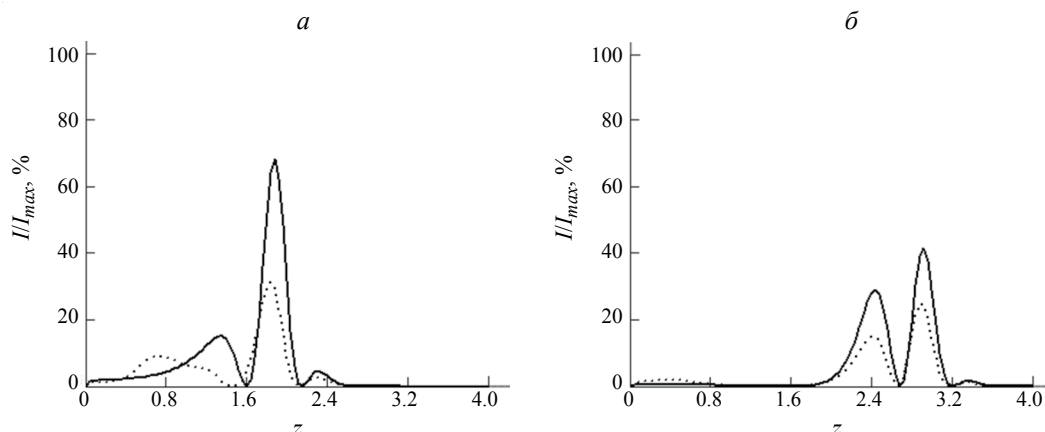


Рис. 3. Продольные срезы интенсивности электрического поля 3D импульса, проходящие через максимум импульса, от координаты z : $t = 2.5$ (а); 3.5 (б). Сплошная кривая соответствует массиву УНТ без металлической проволоки, точечная — массив УНТ с неоднородностью.

не изменяется, его форма и ширина остаются прежними, наблюдается лишь небольшое изменение его амплитуды приблизительно на 5%. Таким образом, на чувствительность импульса к металлической неоднородности влияют прежде всего не диаметр УНТ, а соотношение между первоначальными размерами трехмерного предельного оптического импульса и диаметром неоднородности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, построена модель и выведено уравнение, описывающее динамику предельно коротких электромагнитных импульсов, распространяющихся через массив полупроводниковых углеродных нанотрубок с учетом процессов многофотонного поглощения. Показано, что в трехмерном случае существуют устойчивые нелинейные волны, локализованные в трех направлениях.

Установлено, что трехмерные предельно короткие оптические импульсы могут использоваться для обнаружения неоднородностей в массиве углеродных нанотрубок.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (код темы “FZUU-2023-0001”).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Popov V.N. // Mater. Sci. Engin. R. Rep. 2004. V. 43. P. 61.
2. Yang S. // Archit. Struct. Constr. 2023. V. 3. P. 289.
3. Murjani B.O., Kadu P.S., Bansod M. // Carbon Lett. 2022. V. 32. P. 1207.
4. Simon J., Flahaut E., Golzio M. // Materials. 2019. V. 12. No. 4. P. 624.
5. Kanagamani M., Palanisamy G., Pitchaipillai M. // Indian J. Chem. Technol. 2023. V. 30. No. 4. P. 423.
6. Utsumi S., Ujjain S.K., Takahashi S. // Nature. Nanotechnol. 2024. V. 19. P. 1007.
7. Zhao H., Yang L., Wu W. et al. // ACS Nano. 2023. V. 17. No. 8. P. 7466.
8. Kamaraju N., Kumar S., Kim Y.A. et al. // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 95. Art. No. 081106.
9. Dai L., Huang Z., Huang Q. et al. // Nanophotonics. 2021. V. 10. No. 2. P. 749.
10. Belonenko M.B., Demushkina E.V., Lebedev N.G. // J. Russ. Laser Res. 2006. V. 27. P. 457.
11. Konobeeva N.N., Fedorov E.G., Rosanov N.N. et al. // J. Appl. Phys. 2019. V. 126. Art. No. 203103.
12. Fedorov E.G., Zhukov A.V., Bouffanais R. et al. // Phys. Rev. A. 2018. V. 97. No. 4. Art. No. 043814.
13. Popov A.S., Belonenko M.B., Lebedev N.G. et al. // Eur. Phys. J. D. 2011. V. 65. P. 635.
14. Sharma P., Pavelyev V., Kumar S. et al. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2020. V. 31. No. 6. P. 4399.
15. Cai X., Cong H., Liu C. // Carbon. 2012. V. 50. No. 8. P. 2726.
16. Kohls A., Ditty M.M., Dehghandehnavi F. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2022. V. 14. No. 5. P. 6287.
17. Халыпин В.А., Бугай А.Н. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 1. С. 29; Khalyapin V.A., Bugay A.N. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 1. P. 13.
18. Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Физическая кинетика. М.: Наука, 1979.
19. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Saito R. // Carbon. 1995. V. 33. No. 7. P. 883.
20. Yokoshi N., Ishihara H. // Nature Photon. 2018. V. 12. P. 125.
21. van Loon M.A.W., Stavrias N., Le Nguyen H. et al. // Nature Photon. 2018. V. 12. P. 179.

Scattering of 3D extremely short pulses on a metallic inhomogeneity in an array of carbon nanotubes

S. V. Belibikhin¹, N. N. Konobeeva^{1, *}

¹*Volgograd State University, Volgograd, 400062 Russia*

**e-mail: yana_nn@volsu.ru*

We studied the scattering of extremely short optical pulses propagating in a medium with carbon nanotubes containing metallic inhomogeneity. The behavior of a 3D pulse depending on three spatial coordinates and one time coordinate is investigated. The electromagnetic field is considered based on Maxwell's equations, supplemented with a term that considers multiphoton absorption of carbon nanotubes. The peculiarities of the interaction of the pulse with a metal wire in the nonlinear medium under study have been established.

Keywords: carbon nanotubes, metallic inhomogeneity, extremely short pulses, multiphoton absorption.

УДК 535.34

АНАЛИЗ ЛОКАЛЬНОЙ ПОДВИЖНОСТИ МАКРОМОЛЕКУЛЫ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА

© 2024 г. Д. И. Камалова¹, *, О. А. Кочурова¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Казанский (Приволжский) федеральный университет», Казань, Россия

*E-mail: Dina.Kamalova@kpfu.ru

Поступила в редакцию 15.07.2024

После доработки 19.08.2024

Принята к публикации 30.08.2024

С использованием метода ИК-спектроскопии дан анализ локальной подвижности макромолекулы поливинилпирролидона. Определена температура замораживания локальной молекулярной подвижности и установлен тип релаксатора. Обнаружен вторичный релаксационный переход в поливинилпирролидоне при температуре 235 К.

Ключевые слова: ИК-фурье спектроскопия, локальная молекулярная подвижность, поливинилпирролидон

DOI: 10.31857/S0367676524120091, **EDN:** EWOFXX

ВВЕДЕНИЕ

Поливинилпирролидон (ПВП) широко используется при производстве разделительных мембран в качестве полимерной добавки с целью модификации морфологии гидрофобных мембран. Например, его применяли для регулирования гидрофильности и кристалличности мембран на основе поливинилиденфторида [1]. ПВП вводили в различных концентрациях при изготовлении высокоэффективных тонкопленочных композитных мембран [2, 3]. При разработке тонких мембран с высокой электрической проводимостью использовали смесь ПВП с полиэфирсульфоном [4]. ПВП применяли в качестве добавки при производстве разделительных мембран с супергидрофильностью и сверхсмазываемостью для очистки загрязненной нефтью воды [5]. Другим направлением применения является синтез гидрофильного сополимера с ПВП для очистки промышленных сточных вод [6]. Кроме того, этот полимер имеет важное применение в фармацевтической и биомедицинской областях [7, 8], а также обладает хорошими электрическими свойствами для использования в топливных элементах [9, 10]. ПВП использовался при создании электропроводящих композитов на основе хитозана и графена [11], при получении мембран в качестве регулятора пористости [12]. Поскольку пленки из чистого ПВП легко растворяются в воде и становятся хрупкими при старении полимера, то комбинирование ПВП с другими полимерами позволяет уменьшить растворимость в воде и модифицировать поверхностные и механические свойства.

ПВП является инертным, нетоксичным, аморфным полимером, имеет высокую гидрофильность и биосовместимость. Он обладает высокой температурой стеклования ($T_g = 435$ К [13]) из-за присутствия достаточно большого пирролидонового цикла с карбонильной группой, благодаря которой образуются различные комплексы с неорганическими солями [14].

Локальная молекулярная динамика полимеров представляет большой практический и теоретический интерес, так как от типов молекулярного движения, которые имеют место в полимере, существенным образом зависят его механические, тепловые, электрические, оптические и диффузионные свойства. В макромолекуле возможны различные виды локальной подвижности. С понижением температуры каждый вид молекулярного движения в полимерах замораживается при вполне определенной температуре. Эта температура является типичной для каждого полимера и определяется химическим строением и структурными особенностями материала. Релаксационные свойства полимера определяются суммой всех типов движения молекулярных групп, фрагментов цепей и макромолекул. Разложив релаксационный процесс на совокупность этих движений, мы получим представление о так называемом релаксационном спектре полимера.

Следует отметить, что литературные данные по релаксационным процессам ПВП относятся в большей степени к водным растворам ПВП [15, 16, 17]. Литературные данные для индивидуального ПВП весьма скудны и ограничиваются α -релаксацией.

Тем не менее, поскольку ПВП, как было сказано выше, широко применяется в качестве компоненты смешанных мембранных материалов, то представляется необходимым изучение низкотемпературных релаксационных процессов в ПВП. Данная статья посвящена изучению локальной молекулярной подвижности и релаксационного поведения макромолекулы ПВП методом ИК-фурье-спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали ПВП с молекулярной массой $M = 40\,000$ г·моль⁻¹ фирмы Sigma-Aldrich, а также 1,2-дифенилэтан фирмы Acros. Пленки ПВП готовили методом полива на пластину KBr раствора порошкового ПВП в хлороформе, с последующим удалением растворителя при прогревании до 80°C в течение 16 ч. Толщина приготовленных пленок измерялась с помощью механического микрометра с точностью ± 0.01 мм и составляла 40 мкм.

Для получения полимерных образцов с 1,2-дифенилэтаном готовили смесь из порошкообразных ПВП и 1,2-дифенилэтана с хлороформом. Концентрация 1,2-дифенилэтана в ПВП составляла 4 масс.%. Полученный раствор выдерживали в течение суток и наносили на пластину из KBr. Полученные образцы высушивали при температуре 80°C для удаления растворителя.

Инфракрасные спектры исследуемых образцов регистрировали на фурье-спектрометре Frontier фирмы Perkin Elmer в интервале 400–4000 см⁻¹. Для выполнения исследований, связанных с изучением воздействия температуры на конформационную динамику в интервале от 300 до 100 К, использовали криостат фирмы Sreac, охлаждаемый жидким азотом. Измерение температуры производилось с точностью до 1 К.

ИК-спектр нарушенного полного внутреннего отражения порошкообразного ПВП, предварительно высушенного при температуре 373 К в течение 7 часов, представлен на рис. 1. Выделим наиболее интенсивные полосы поглощения в спектре ПВП. Полоса поглощения при 1648 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям С=О связи, присутствующей в пирролидоновом кольце. Валентные колебания СН и СН₂ групп локализованы на волновых числах 2887, 2924 и 2951 см⁻¹. Широкая полоса поглощения, центрированная на 3416 см⁻¹, соответствует валентным колебаниям О-Н группы молекулы воды, связанной водородной связью с С=О группой пирролидонового кольца. Это подтверждает высокое сродство ПВП с молекулами воды из воздуха, и, следовательно, экстремально высокую гидрофильность ПВП. Пик при 1230 см⁻¹ соответствует С-Н валентному колебанию, полосы 1286, 1270 см⁻¹ указывают на деформационные колебания С-Н, а полосы при 1423 и 1171 см⁻¹ соответствуют деформационным колебаниям СН₂ группы.

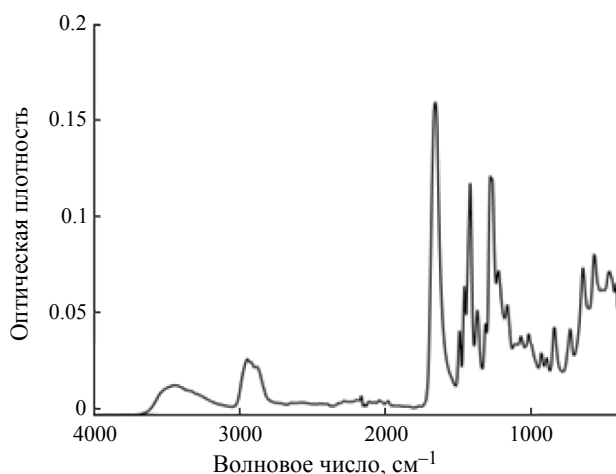


Рис. 1. ИК-фурье-спектр нарушенного полного внутреннего отражения поливинилпирролидона в области 4000–400 см⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлена структурная формула мономерного звена ПВП. Как видно из рисунка, возможным типом локальной подвижности макромолекулы ПВП можно рассматривать повороты пирролидоновых групп относительно связи С-Н на небольшие углы. Поскольку в макромолекуле локальная подвижность связана с внутренним вращением фрагмента молекулы, то можно изучать этот тип подвижности с помощью низкомолекулярных соединений, обладающих собственным внутренним вращением [18, 19].

Чтобы подобрать низкомолекулярное соединение с конформационно-подвижным фрагментом, близким по объему к объему релаксатора, мы сначала оценили по аддитивной схеме [20] ван-дер-ваальсов объем пирролидонового фрагмента в ПВП. Этот объем составляет 74 Å³. В качестве такого соединения использовали 1,2-дифенилэтан. Методом ИК-фурье-спектроскопии изучали конформационное поведение 1,2-дифенилэтана в образцах ПВП. Объем вращающегося фрагмента 1,2-дифенилэтана оценивается нами как 86 Å³. Изучение конформационной динамики 1,2-дифенилэтана в ПВП позволяет

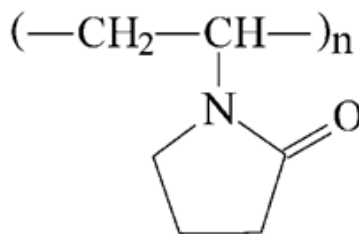


Рис. 2. Структурная формула мономерного звена поливинилпирролидона.

анализировать характер релаксационного процесса в ПВП.

Были зарегистрированы ИК-фурье-спектры образцов в температурном диапазоне от 300 до 100 К. Будучи этаноподобным соединением, 1,2-дифенилэтан имеет транс и гош конформации. В качестве аналитических конформационно-чувствительных полос поглощения были выбраны полосы при 504 (гош) и 520 (транс) см^{-1} [18]. На рис. 3 показаны ИК-фурье-спектры 1,2-дифенилэтана в ПВП при температурах 297, 233 и 173 К. С понижением температуры наблюдали изменение отношения интенсивностей полос поглощения, относящихся к разным конформациям. На рис. 4 изображен график зависимости от обратной температуры логарифма отношения интегральных оптических плотностей ИК-полос поглощения конформаций для 1,2-дифенилэтана в ПВП. Представленные на рис. 3 ИК-фурье-спектры соответствуют температурам, которые

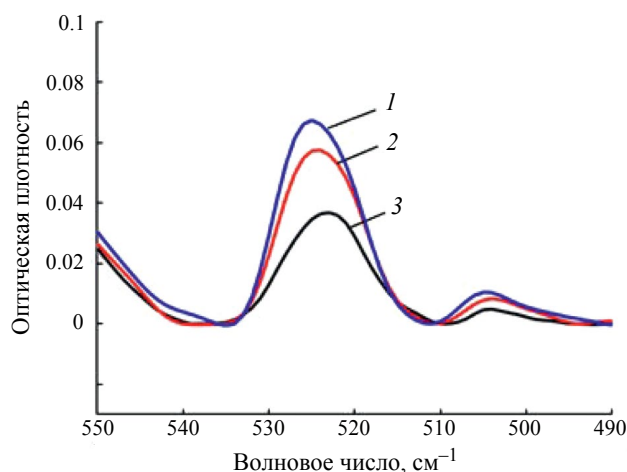


Рис. 3. ИК-фурье-спектры поливинилпирролидона с добавлением 1,2-дифенилэтана при температурах: 173 (1), 233 (2) и 297 К (3).

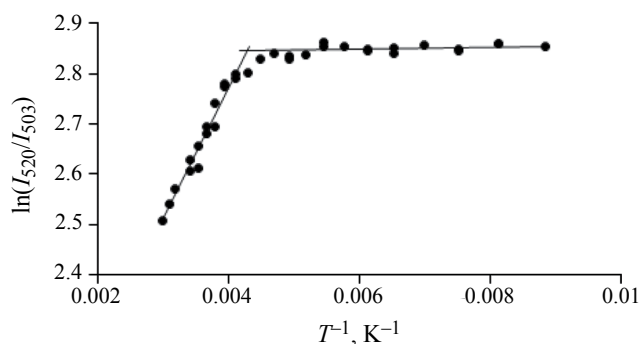


Рис. 4. Зависимость логарифма отношения оптических плотностей конформационно-чувствительных полос поглощения от обратной температуры для 1,2-дифенилэтана в поливинилпирролидоне.

отвечают точкам на левой и правой ветвях графика, а также точке пересечения этих ветвей (рис. 4). Эта зависимость позволила определить температуру, ниже которой конформационное равновесие молекул заморожено, т. е. конформационные переходы прекращаются. При температурах ниже температуры замораживания график зависимости параллелен оси абсцисс, то есть отношение интенсивностей конформационно-чувствительных полос не меняется и, следовательно, отношение концентраций конформаций не меняется. Поскольку в полимерах характер локальной подвижности представляет собой повороты фрагментов макромолекулы на некоторые углы вокруг одинарных связей, то полученные температуры отражают замораживание подвижности фрагментов самой макромолекулы. Подвижность таких фрагментов (релаксаторов) макромолекулы замораживается при температурах ниже температуры стеклования и отражает вторичные релаксационные переходы в полимере.

Полученная температура замораживания конформационных переходов 1,2-дифенилэтана в ПВП оказалась равной 235 К. Следует заметить, что она значительно ниже температуры стеклования ПВП и отражает вторичный релаксационный переход в ПВП, связанный с релаксатором типа пирролидоновой группы. Таким образом, характер локальной подвижности в ПВП представляет собой повороты пирролидонового кольца на некоторые углы вокруг связей C-N.

Следует отметить, что локальные движения пирролидонового кольца изучались для сополимера винилпирролидона с бутилакрилатом в работе [21] методами механической и диэлектрической релаксации, и такая подвижность была отнесена к β -релаксации. Соответствующая температура перехода для этого сополимера при 10^4 Гц равна приблизительно 230 К [21]. Кроме того, в работе [22] методом диэлектрической релаксации на частоте 500 Гц продемонстрирован β -переход для образца ПВП, содержащего 0.05 масс.% воды, при температуре 217 К, но без отнесения к типам молекулярной подвижности.

Как было сказано выше, ПВП является аморфным полимером со сверхвысокой гидрофильностью, которая обусловлена наличием сильных водородных связей между карбонильной группой и О-Н группой. В [23] предполагается, что в водном растворе ПВП одна молекула воды присоединена к одной C=O группе ПВП, так как энергия водородной связи между C=O группой и молекулой воды выше, чем энергия связи между молекулами воды.

Поскольку имеются водородные связи пирролидоновых групп ПВП с молекулами атмосферной воды, следует иметь в виду возможность локальных движений пирролидонового кольца вокруг связей C-N с учетом молекул воды. Можно полагать, что взаимодействие пирролидонового кольца с молекулой

воды приведет к уменьшению угла поворота кольца вокруг этой связи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом ИК-фурье-спектроскопии проанализирована локальная подвижность макромолекулы ПВП. Исследована температурная зависимость конформационного поведения низкомолекулярного конформационно-неоднородного соединения в ПВП в диапазоне температур 300—100 К. Результаты показали наличие низкотемпературного релаксационного процесса в ПВП с температурой перехода, равной 235 К. Установлен тип релаксатора в ПВП, соответствующий этой температуре.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhao J., Li J., Chen Q. *et al.* // J. Membrane Sci. 2024. V. 695. Art. No. 122389.
2. Jiang Y., Zhao P., Xu S. *et al.* // Desalination. 2024. V. 585. Art. No. 117753.
3. Кононова С.В., Губанова Г.Н., Ромашкова К.А. и др. // Высокомолек. соед. А. 2016. Т. 58. № 3. С. 282.
4. Aili D., Kraglund M.R., Tavacoli J. *et al.* // J. Membrane Sci. 2020. V. 598. Art. No. 117674.
5. Udomsin J., Prasannan A., Wang C.-F. *et al.* // J. Membrane Sci. 2021. V. 636. Art. No. 119568.
6. Wang C., Song X., Liu Y., Zhang C. // J. Membrane Sci. 2021. V. 229. Art. No. 123965.
7. Luo Y., Hong Y., Shen L. *et al.* // AAPS Pharm. Sci. Tech. 2021. V. 22. Art. No. 34.
8. Liu X., Xu Y., Wu Z., Chen H. // Macromol. Biosci. 2013. V. 13. No. 2. Art. No. 147.
9. Lu W., Shi. D., Zhang H., Li X. // J. Membrane Sci. 2021. V. 620. Art. No. 118947.
10. Lv B., Yin H., Huang Z. *et al.* // J. Membrane Sci. 2022. V. 653. Art. No. 120512.
11. Холхоев Б.Ч., Буинов А.С., Бальжинов С.А. и др. // Высокомолек. соед. А. 2017. Т. 59. № 2. С. 174.
12. Behboudi A., Ghiasi S., Mohammadi T., Ulbricht M. // Sep. Purif. Technol. 2021. V. 270. Art. No. 118801.
13. Turner D.T. // Polymer. 1985. V. 26. P. 757.
14. Wu H.-D., Wu I.-D., Chang F.-C. // Polymer. 2001. V. 42. P. 555.
15. Cervený S., Alegría A., Colmenero J. // J. Chem. Phys. 2008. V. 128. Art. No. 044901.
16. Shinyashiki N., Miyara M., Nakano S. *et al.* // J. Molec. Liquids. 2013. V. 181. P. 110.
17. Röwekamp L., Moch K., Seren M. *et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2024. V. 26. Art. No. 13219.
18. Камалова Д.И., Ремизов А.Б., Салахов М.Х. Конформационные зонды в изучении локальной подвижности полимеров. М.: Физматкнига, 2008. 160 с.
19. Камалова Д.И., Абдразакова Л.Р. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 12. С. 1731; Kamalova D.I., Abdrazakova L.R. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 12. P. 1471.
20. Аскадский А.А., Хохлов А.Р. Введение в физико-химию полимеров. М.: Научный мир, 2009. 384 с.
21. Redondo-Foj B., Carsí M., Ortiz-Serna P. *et al.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2013. V. 46. Art. No. 295304.
22. Duddu S.P., Sokoloski T.D. // J. Pharm. Sci. 1995. V. 84. No. 6. P. 773.
23. Ozaki K., Nakada M., Kunisu M. *et al.* // J. Molec. Liquids. 2024. V. 403. Art. No. 124822.

Analysis of local mobility of polyvinylpyrrolidone macromolecule

D. I. Kamalova¹, *, O. A. Kochurova¹

¹Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan, 420008 Russia

*e-mail: Dina.Kamalova@kpfu.ru

An analysis of local mobility of macromolecule of polyvinylpyrrolidone is carried out by use of IR spectroscopy. The freezing temperature of local molecular mobility is determined and the type of relaxator is established. The secondary relaxation transition of polyvinylpyrrolidone is detected at the temperature of 235 K.

Keywords: FTIR spectra, local molecular mobility, polyvinylpyrrolidone

УДК 538.9

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ОБМЕННО-СВЯЗАННЫХ ПАР ИОНОВ $[\text{Fe}^+ - \text{Fe}^{2+}]$ В КРИСТАЛЛЕ $\text{BaF}_2:\text{Fe}$

© 2024 г. Р. Б. Зарипов¹, В. А. Уланов^{1,2,*}, Р. Р. Зайнуллин², Р. И. Калимуллин²

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

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский
государственный энергетический университет», Казань, Россия

*E-mail: ulvlad@inbox.ru

Поступила в редакцию 15.07.2024

После доработки 19.08.2024

Принята к публикации 30.08.2024

Методом ЭПР продолжено исследование обменно-связанных пар ионов $[\text{Fe}^+ - \text{Fe}^{2+}]$, обнаруженных ранее в облученных рентгеновскими лучами кристаллах $\text{BaF}_2:\text{Fe}$. Установлено, что основному состоянию исследуемых пар соответствует электронный спиновый мультиплет $S = 7/2$, расщепленный анизотропной частью обменного взаимодействия и кристаллическим полем так, что основным оказался кramerсовский дублет $|\pm 1/2\rangle$. Обнаружено, что энергетический интервал до следующего спинового дублета $|\pm 3/2\rangle$ примерно соответствует 125 ГГц. Обнаружено, что ближайшими лигандами ионов железа в обменно-связанных парах $[\text{Fe}^+ - \text{Fe}^{2+}]$ являются восемь ионов фтора, регистрируемых в спектрах ЭПР как структурно эквивалентные. Определены параметры суперсверхтонкого взаимодействия с магнитными моментами ядер этих лигандных ионов. Показано, что наблюдаемые экспериментальные факты явно указывают на то, что обмен между ионами железа в исследуемых парах реализуется в основном по механизму двойного обмена Зенера.

Ключевые слова: ЭПР, фтористый барий, примесь железа, обменно-связанная пара $[\text{Fe}^+ - \text{Fe}^{2+}]$, двойной обмен, суперсверхтонкое взаимодействие

DOI: 10.31857/S0367676524120101, EDN: EWJINH

ВВЕДЕНИЕ

«Радиационные» примесные центры железа с суммарным спиновым моментом $S = 7/2$, появляющиеся в результате рентгеновского облучения в примесных кристаллах $\text{BaF}_2:\text{Fe}$ (c_{Fe} 0.002 ат. %), впервые были обнаружены методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в работе [1]. Большое полуцелое значение электронного спинового момента обнаруженных центров оказалось для авторов [1] поводом для предположения о том, что эти парамагнитные центры представляют собой пары ионов железа в различных валентных состояниях («+1» и «+2»). При этом в спектрах ЭПР авторы [1] наблюдали суперсверхтонкую структуру (ССТС), обязанную своим появлением суперсверхтонкому взаимодействию суммарного электронного спинового момента пары ионов железа с ядерными магнитными моментами восьми лигандных ионов фтора ($I_F = 1/2$). Поскольку в основной ориентации монокристаллического образца относительно внешнего магнитного поля, $\langle 001 \rangle \parallel \vec{H}_0$, в спектрах ЭПР наблюдалась

ССТС с восемью магнитно-эквивалентными ядрами лигандных ионов фтора, авторы предложили модель, где обоим ионам железа в обнаруженной паре приписывались одинаковые дробные валентные состояния «+1.5». Вопрос о механизме обменного взаимодействия, наблюдаемые параметры ССТС и расщепления спиновых уровней энергии в работе [1] не рассматривались.

Очевидно, что экспериментальные факты, изложенные в работе [1] говорят о том, что в указанных выше парах реализовалось обменное взаимодействие зерновского типа [2]. Такое обменное взаимодействие возникает, например, в манганитах между ионами $\text{Mn}^{3+}(3d^3)$ и $\text{Mn}^{4+}(3d^4)$ с участием промежуточного иона $\text{O}^{2-}(2p^6)$ [3]. Оно названо двойным обменом, поскольку, кроме обычных прямого и суперобменного взаимодействий между ионами в одинаковых валентных состояниях (Mn^{4+} и Mn^{4+}), здесь происходит обмен между этими же ионами «лишним» электроном. Согласно модели Зенера, процесс переноса электрона с иона Mn^{3+} на ион Mn^{4+} начинается с переноса электрона с 2p-оболочки иона

кислорода в 3d-оболочку иона Mn^{4+} . Затем образовавшаяся дырка в оболочке иона O^{2-} заполняется путем переноса электрона с 3d-оболочки иона Mn^{3+} . В зависимости от того, выгодно или нет принимать лишний электрон иону Mn^{4+} в соответствии с правилом Хунда, реализуется двойной обмен ферромагнитного типа (первый случай) или антиферромагнитного типа (второй случай). В своей модели Зенер рассматривал первый случай, соответствующий сильному обменному взаимодействию между электронами 3d⁴ оболочки иона Mn^{3+} . Эта модель двойного обмена получила дальнейшее развитие в большом количестве последующих работ, посвященных данной проблеме (например [4–8]), где были разработаны теоретические подходы и представлены экспериментальные факты, позволяющие описывать такие эффекты как колоссальное магнитосопротивление, критическая зависимость типа магнитной фазы и других свойств материала от концентрации решеточных диамагнитных дефектов, от геометрии связей между ионами смешанной валентности и от природы промежуточных анионов.

Поскольку в большинстве исследованных систем, демонстрирующих эффекты двойного обменного взаимодействия, ядра промежуточных диамагнитных лигандных ионов не имеют магнитного момента, то в этих системах экспериментальная информация о геометрии связей получается опосредованным путем и оказывается не всегда убедительной. Очевидно, что подробные сведения о геометрии связей между ионами смешанной валентности могут быть получены при наличии у промежуточных лигандов ядерного магнитного момента. В этих случаях методы магнитного резонанса (ЭПР, ДЭЯР, ЯМР) оказываются наиболее эффективными экспериментальными методами. В этом отношении пары $[Fe^{+} - Fe^{2+}]$, обнаруженные авторами работы [1] в кристаллах $BaF_2:Fe$, являются удобными и интересными объектами изучения геометрии цепочек двойного обмена по двум причинам, по крайней мере. Во-первых, здесь лигандами ионов железа являются ионы фтора с большой величиной ядерного магнитного момента, что привело к наблюдаемости СТСС даже в спектрах ЭПР. Во-вторых, здесь реализуется новая геометрия цепочки для двойного обмена, причем появляется возможность обнаружения и прямого обменного взаимодействия, поскольку непосредственно на оси пары нет промежуточных ионов фтора. Следует отметить также, что наш интерес к таким необычным центрам в ионных кристаллах структурной группы флюорита (CaF_2 , SrF_2 и BaF_2) связан с тем, что эти кристаллы широко используются в качестве подложек [9] при изготовлении новых наноструктурных приборов полупроводниковой электроники. В ряде исследований последних лет показано (см., например, [10]), что ионная подложка может быть использована не только для обеспечения требуемой геометрии структуры, но и может быть оптическим интерфейсом.

В настоящей статье представляются результаты изучения тонкой и ССТС спектров ЭПР «радиационных» пар ионов железа смешанной валентности. Для демонстрации стабильности примесной структуры, которая в результате облучения рентгеновскими лучами превращается в достаточно стабильную обменно-связанную пару $[Fe^{+} - Fe^{2+}]$, в качестве образцов для настоящего исследования были взяты кристаллы $BaF_2:Fe$, выращенные и протестированные авторами работы [1]. Здесь представляются также доводы в пользу предположения о зенеровском механизме обмена между ионами $Fe^{+} - Fe^{2+}$.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Кристаллы $BaF_2:Fe$ были выращены в 1995 году методом Бриджмена в графитовых тиглях в атмосфере гелия, содержащего примесь фтора. Примесь вводилась в виде мелкодисперсного порошка металла. Градиент температуры в области фронта кристаллизации составлял 10 град/мм. Монокристаллические образцы $BaF_2:Fe$ хранились в сухой атмосфере при комнатной температуре. Ранее методом ЭПР было установлено, что после рентгеновского облучения исследуемые сигналы практически исчезали примерно после 6 месяцев хранения. Поэтому перед описываемыми ниже экспериментами они снова были облучены при комнатной температуре в течение 20 мин от рентгеновской трубки с вольфрамовым катодом при напряжении на аноде 30 кВ и токе 20 мА.

Исследования облученных образцов выполнены здесь методом ЭПР в X- и Q-диапазонах в основном при температуре 80 К, но для оценки температурных зависимостей интенсивностей линий ЭПР и параметров изучаемых взаимодействий некоторые из спектров регистрировались также при температурах 10, 60 и 150 К. Было установлено, что до рентгеновского облучения в образцах $BaF_2:Fe$ наблюдаются спектры ЭПР центров одиночных ионов Fe^{3+} , характеризующихся ромбической симметрией магнитных свойств и изученных ранее в работе [11]. Обнаружены также сложные спектры ЭПР неизвестных центров с целочисленным спиновым моментом и с тетрагональной симметрией магнитных свойств, которые наблюдаются при температурах ниже 77 К. Предполагается, что они принадлежат парным центрам $[Fe^{+} - Fe^{2+}]$. Их изучение мы планируем провести позже.

После облучения образцов рентгеновскими лучами кроме указанных выше, появляются спектры ЭПР радиационных центров, характерные для магнитных резонансных переходов между состояниями электронного спинового дублета $|\pm 1/2\rangle$. В главных ориентациях исследуемого монокристаллического образца ($H_0 \parallel <100>$, $H_0 \parallel <110>$ и $H_0 \parallel <001>$) наблюдаются спектры ЭПР в виде компактных групп линий, которые представляют собой разрешенную

ССТС. Это разрешение быстро исчезает по мере отклонения вектора внешнего магнитного поля (\vec{H}_0) от главных направлений. В ориентациях $\vec{H}_0 \parallel \langle 100 \rangle$ и $\vec{H}_0 \parallel \langle 110 \rangle$ наблюдаются группы линий, характеризующиеся максимальным значением эффективного g-фактора, а в ориентации $\vec{H}_0 \parallel \langle 001 \rangle$ наблюдается группа линий с минимальным значением g-фактора. В дальнейшем те центры, для которых эффективный g-фактор принимает минимальное значение, будут называться параллельно ориентированными. В соответствии этому определению перпендикулярно ориентированными центрами будут называться те, у которых значение эффективного g-фактора оказывается максимальным.

На рис. 1 представлены спектры ЭПР ансамбля перпендикулярно ориентированных радиационных центров в облученном монокристаллическом образце $\text{BaF}_2:\text{Fe}$. Они зарегистрированы в X и Q диапазонах при направлении внешнего постоянного магнитного поля $\vec{H}_0 \parallel \langle 100 \rangle$ и температуре 80 К.

Спектр под номером 1 на рис. 1 зарегистрирован в Q -диапазоне ($f_{\text{mw}} = 34250.1$ МГц), ему соответствует верхняя шкала внешнего магнитного поля). Спектр под номером 2 зарегистрирован в X -диапазоне ($f_{\text{mw}} = 9732.5$ МГц, нижняя шкала). Как видно из рисунка, по внешнему виду оба спектра практически одинаковые, хотя энергии ядерного зеемановского взаимодействия (ЯЗВ) в X и Q диапазонах отличаются (3.31 и 11.87 МГц, соответственно). Схожесть очертаний спектров на различных частотах

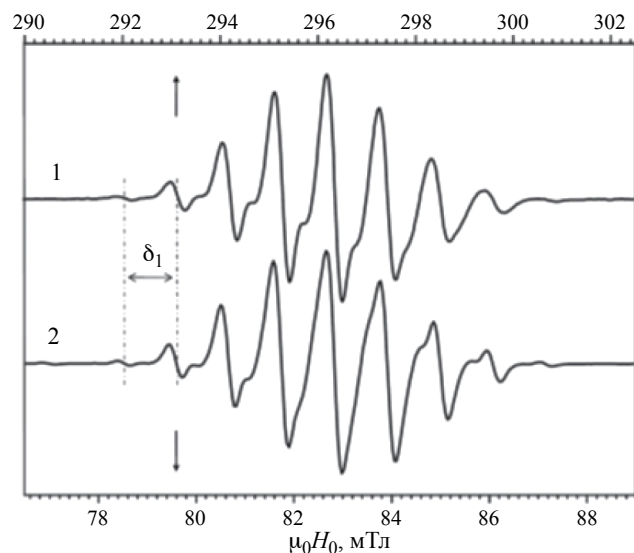


Рис. 1. Спектры ЭПР перпендикулярно ориентированных радиационных обменно-связанных пар ионов железа в кристалле $\text{BaF}_2:\text{Fe}$ в ориентации $\vec{H}_0 \parallel \langle 100 \rangle$ (δ_1 — спектральное расщепление, обусловленное ССТВ с каждым из восьми магнитно эквивалентных ядер лигандных ионов фтора; цифры 1 и 2 соответствуют частотам ЭПР $f_{\text{mw},1} = 9732.5$ МГц и $f_{\text{mw},2} = 34250.1$ МГц; $T = 80$ К).

обычно говорит о малой величине энергии ЯЗВ по сравнению с энергией суперсверхтонкого взаимодействия. Оказывается, что значение эффективного g-фактора перпендикулярно ориентированных центров зависит от величины внешнего магнитного поля (и, соответственно от частоты f_{mw}). На частоте $f_{\text{mw},1} = 9732.5$ МГц $g_{\text{eff},\perp} = 8.3976$ и $H_{\text{res},\perp} = 82.84$ мТл. В том же образце на частоте $f_{\text{mw},2} = 34250.1$ МГц $g_{\text{eff},\perp} = 8.2586$ и $H_{\text{res},\perp} = 346.04$ мТл. На рис. 1 можно также заметить, что в обоих спектрах относительные интенсивности линий примерно соответствуют ряду соотношений 1:8:28:56:70:56:28:8:1, что указывает на присутствие в составе исследуемого радиационного центра восьми магнитно-эквивалентных ионов фтора с ядерными спиновыми моментами $I = 1/2$. Спектральный интервал между этими линиями обозначен символом δ_1 и равен 1.08 мТл.

На рис. 2 представлен спектр ЭПР ансамбля перпендикулярно ориентированных радиационных центров, зарегистрированный в X -диапазоне ($f_{\text{mw}} = 9732.5$ МГц; $T = 80$ К) при направлении внешнего постоянного магнитного поля $\vec{H}_0 \parallel \langle 110 \rangle$. В верхней части рис. 2 представлена также диаграмма, обозначающая положения и относительные интенсивности линий данного спектра. Показано, что представленный здесь спектр можно рассматривать как наложение пяти групп из пяти линий

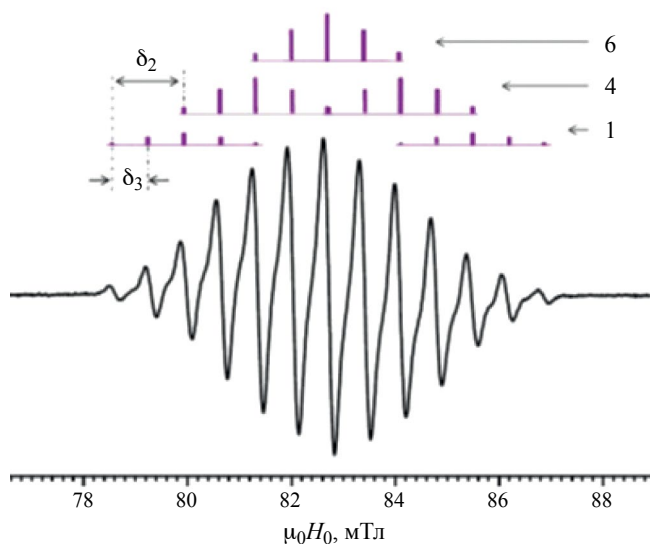


Рис. 2. Спектр ЭПР перпендикулярно ориентированных радиационных обменно-связанных пар ионов железа в кристалле $\text{BaF}_2:\text{Fe}$ в ориентации $\vec{H}_0 \parallel \langle 110 \rangle$ (δ_1 и δ_2 — спектральные расщепления, обусловленные ССТВ с каждым из двух квартетов магнитно эквивалентных ядер лигандных ионов фтора, соответственно; в верхней части рисунка показаны диаграммы, облегчающие расшифровку данного спектра и построенные в соответствии с алгоритмом из [12]; цифры 1, 4 и 6 соответствуют последовательности рассмотрения расщеплений; резонансная частота $f_{\text{mw}} = 9732.5$ МГц).

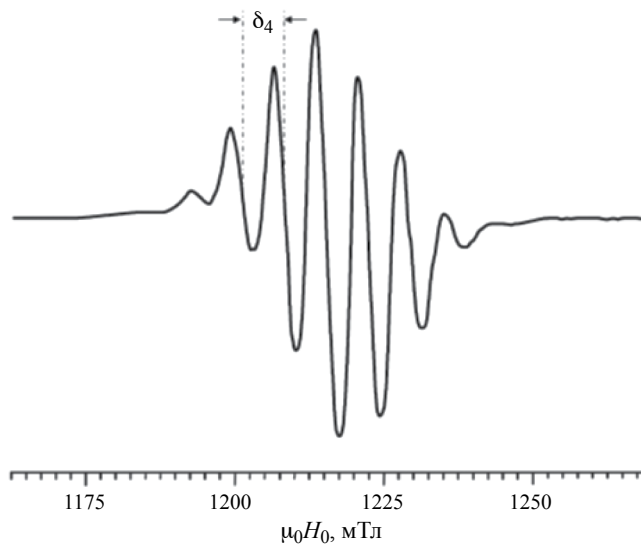


Рис. 3. Спектр ЭПР параллельно ориентированных радиационных обменно-связанных пар ионов железа в кристалле $\text{BaF}_2\text{:Fe}$ в ориентации $\vec{H}_0 \parallel \langle 100 \rangle$ (зарегистрирован на частоте $f_{\text{mw}} = 34250,1$ МГц при температуре $T = 80$ К; δ_4 — спектральное расщепление в данной ориентации, обусловленное ССТВ с каждым из восьми магнитно эквивалентных ядер лигандных ионов фтора).

с относительными интенсивностями 1:4:6:4:1. Символом δ_2 обозначен спектральный интервал между центральными линиями каждой группы ($\delta_2 = 1.44$ мТл),

а символом δ_3 — интервал между линиями в каждой группе ($\delta_3 = 0.71$ мТл). Диаграмма ясно показывает [12], что в указанной ориентации наблюдаются две группы по четыре магнитно-эквивалентных ядер с $I = 1/2$. Практически такая же картина наблюдается в данной ориентации и в Q -диапазоне ($f_{\text{mw}} = 342501$ МГц).

На рис. 3 представлен спектр ЭПР ансамбля параллельно ориентированных радиационных центров, зарегистрированный в Q -диапазоне на частоте $f_{\text{mw}} = 34250,1$ МГц при температуре $T = 80$ К и при направлении внешнего постоянного магнитного поля $\vec{H}_0 \parallel \langle 001 \rangle$. Относительные интенсивности наблюдаемой на рис. 3 группы из 9 линий примерно соответствуют ряду соотношений 1:8:28:56:70:56:28:8:1, что тоже говорит о наличии в составе исследуемого радиационного центра восьми магнитно-эквивалентных ионов фтора с ядерными спиновыми моментами $I = 1/2$. Спектральный интервал между этими линиями обозначен символом δ_4 и равен 0.70 мТл. Эффективный g-фактор $g_{\text{eff}} = 2.0095$ (от величины внешнего магнитного поля практически не зависит).

Угловые зависимости положений центров тяжести спектров ЭПР трех ансамблей магнитноэквивалентных радиационных центров, определенные в X и Q -диапазонах при температуре 80 К, представлены на рис. 4. При регистрации этих зависимостей образец вращался вокруг кристаллографической оси $\langle 110 \rangle$, в то время как вектор напряженности внешнего магнитного поля \vec{H}_0 оставался перпендикулярным

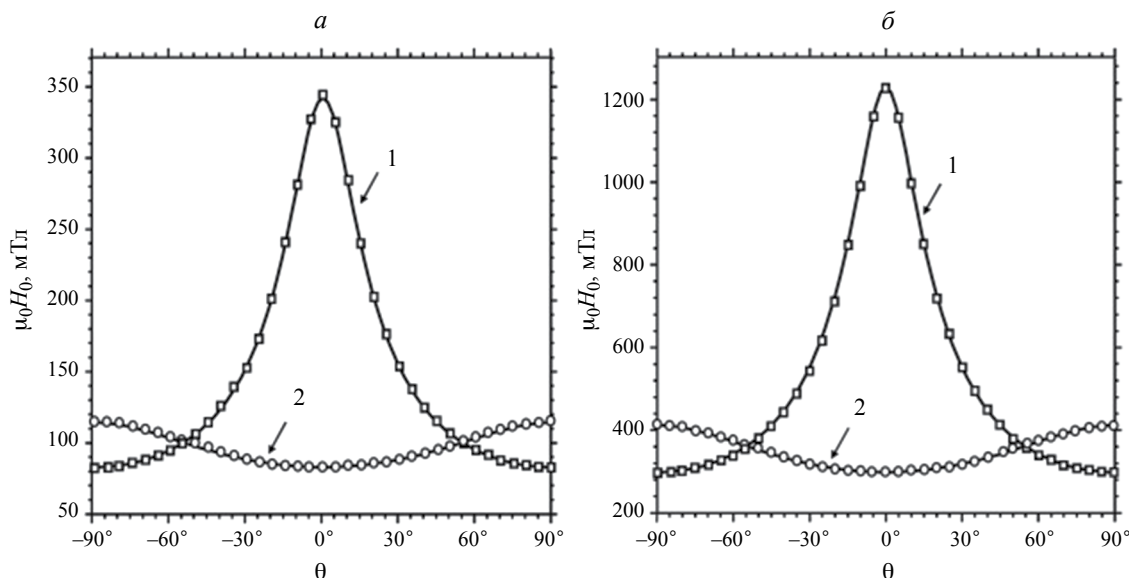


Рис. 4. Угловые зависимости положений центров тяжести спектров ЭПР трех ансамблей структурно-эквивалентных радиационных обменно-связанных пар ионов железа, зарегистрированные в X - (а) и Q - (б) диапазонах при температуре 80 К и соответствующие вращению образца вокруг кристаллографической оси $\langle 110 \rangle$ (при этом вектор напряженности внешнего магнитного поля \vec{H}_0 оставался перпендикулярным оси вращения и при $\theta = 0^\circ$ оказывался параллельным оси $\langle 001 \rangle$; кривая под номером 1 определяет положения спектров ЭПР двух ансамблей пар, остающихся при вращении магнитно-эквивалентными, а кривая 2 соответствует третьему ансамблю пар, у которых тетрагональная ось симметрии при $\theta = 0^\circ$ оказывается параллельной вектору \vec{H}_0).

этой оси вращения. Угол между кристаллографической осью $\langle 001 \rangle$ и направлением внешнего магнитного поля \vec{H}_0 обозначен символом θ . Кривые под номером 2 соответствуют ансамблю радиационных центров, которые при угле $\theta = 0^\circ$ оказываются ориентированными параллельно направлению внешнего магнитного поля. Кривая 1 соответствует остальным двум ансамблям, ориентированным в кристалле иначе. Квадратики и кружочки соответствуют резонансным значениям постоянного внешнего магнитного поля, а линии — теоретическим значениям, вычисленным в соответствии с алгоритмом, представленным ниже. Видно, что теоретические значения очень хорошо совпадают с экспериментальными (несмотря на то, что расщепления в нулевом магнитном поле описывались только оператором $B_2^0 O_2^0$).

РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОННОГО ЗЕЕМАНОВСКОГО И СУПЕРСВЕРХТОНКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

В процессе настоящего расчета была использована геометрическая модель исследуемого радиационного центра (рис. 5), предложенная авторами работы [1]. Эта модель представляет исследуемый центр как

статическую систему и в явном виде не учитывает периодических изменений состояний ионов железа и положений лигандных ионов фтора. Однако в случаях, когда период этих изменений на несколько порядков короче, чем период микроволнового электромагнитного поля в резонаторе спектрометра ЭПР, использование такой модели представляется полезным. В данном случае, как будет показано ниже, такая модель позволяет описать наблюдаемые экспериментальные факты.

На рис. 5 отдельно приведены две системы координат, которые оказались необходимыми для представления операторов спинного гамильтониана и тензоров суперсверхтонкого взаимодействия на различных этапах расчетов. Представленная на рис. 5 геометрическая модель учитывает наблюдаемую эквивалентность восьми лигандов и суммарный спиновый момент исследуемого центра, $S = 7/2$. То есть, она формально рассматривает валентность 1.5, предполагая, что «лишний» электрон перескакивает с одного иона на другой с очень высокой частотой. На временных интервалах, соответствующих частоте ЭПР, это орбитальное движение усредняется. В результате в эксперименте мы наблюдаем именно такую модель. Здесь следует

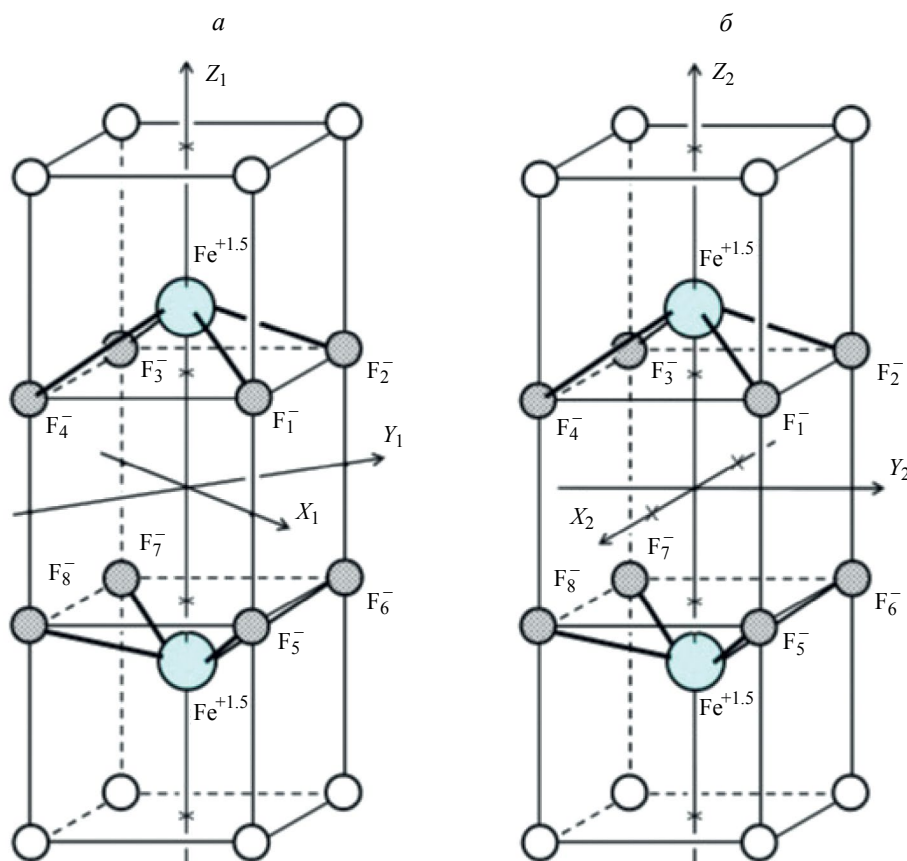


Рис. 5. Упрощенная геометрическая модель молекулярной структуры обменно-связанной пары примесных ионов железа в кристалле BaF_2 и направления осей двух декартовых систем координат, удобных для выполнения расчетов параметров ССТС.

отметить, что в спектрах ЭПР, зарегистрированных на частотах 9732 и 34250 МГц, мы не обнаружили никаких изменений, связанных с такими изменениями состояний ионов железа в исследуемом радиационном центре. Это свидетельствует о том, что частота переходов ионов железа из одного валентного состояния в другое не меньше, чем на два порядка превышает частоту 34250 МГц.

В данной работе использован феноменологический подход, где на каждом этапе анализа спектров ЭПР наблюдаемые величины более высокого порядка будут рассматриваться как результат усреднения по времени. Спиновый гамильтониан (СГ) исследуемой пары в системе координат $X_1Y_1Z_1$ можно записать в следующем виде:

$$H_S(1) = B_2^0 O_2^0 + \beta_e (H_{x1}; H_{y1}; H_{z1}) \cdot \begin{pmatrix} g_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & g_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & g_{\parallel} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} S_{x1} \\ S_{y1} \\ S_{z1} \end{pmatrix} + \sum_{i=1}^8 \left\{ \begin{aligned} & (S_{x1}; S_{y1}; S_{z1}) \cdot \begin{pmatrix} A_{x1x1}^{F(i)} & A_{x1y1}^{F(i)} & A_{x1z1}^{F(i)} \\ A_{y1x1}^{F(i)} & A_{y1y1}^{F(i)} & A_{y1z1}^{F(i)} \\ A_{z1x1}^{F(i)} & A_{z1y1}^{F(i)} & A_{z1z1}^{F(i)} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} I_{x1}^{F(i)} \\ I_{y1}^{F(i)} \\ I_{z1}^{F(i)} \end{pmatrix} - \\ & - g_n \beta_n (H_{x1}; H_{y1}; H_{z1}) \cdot \begin{pmatrix} I_{x1}^{F(i)} \\ I_{y1}^{F(i)} \\ I_{z1}^{F(i)} \end{pmatrix} \end{aligned} \right\}. \quad (1)$$

В СГ (1) представлены операторы (в порядке следования): 1) взаимодействие электронного спинового момента пары, $S = 7/2$, с кристаллическим полем (реализуется с участием спин-орбитального взаимодействия и обычно обозначается как H_{ZFS}); 2) электронное зеемановское взаимодействие с постоянным внешним магнитным полем (ЭЗВ, в формулах обозначим как H_{eZ}); 3) суперсверхтонкие взаимодействия электронного спинового момента пары с каждым из восьми ядер ионов $F^{(i)}$ (ССТВ, обозначим как H_{SHFI} , i нумерует ядра ионов фтора); 4) взаимодействия магнитных моментов ядер ионов $F^{(i)}$ с внешним постоянным магнитным полем (ЯЗВ, в дальнейшем в формулах будет обозначаться как H_{nZ}). Цифра 1 в нижних индексах указывает на систему координат $X_1Y_1Z_1$ (см. рис. 5а).

Учитывая наблюдаемую структурную эквивалентность лигандных ионов $F_1^- - F_8^-$, представим тензоры суперсверхтонкого взаимодействия (ССТВ) с ядрами ионов F_1^- и F_5^- в следующем виде:

$$A_{X_1Y_1Z_1}^{F(1)} = \begin{pmatrix} A_1 & 0 & A_4 \\ 0 & A_2 & 0 \\ A_4 & 0 & A_3 \end{pmatrix};$$

$$A_{X_1Y_1Z_1}^{F(5)} = \begin{pmatrix} A_1 & 0 & -A_4 \\ 0 & A_2 & 0 \\ -A_4 & 0 & A_3 \end{pmatrix}. \quad (2)$$

Представления остальных шести тензоров ССТВ могут быть получены путем соответствующих вращений осей исходной системы координат, $X_1Y_1Z_1$. Антисимметричные компоненты тензоров здесь не указаны, поскольку в методе ЭПР они не проявляются [12].

Учитывая соотношения между включенными в гамильтониан (1) взаимодействиями, $H_{ZFS} \gg H_{eZ} \gg H_{SHFI} \sim H_{nZ}$, расчет параметров СГ ($B_2^0, g_{\parallel}, g_{\perp}, A_1 \div A_4$) выполним методом теории возмущений. Этот метод предусматривает использование процедуры многоэтапного усреднения переменных. В данном случае сначала рассматриваются только взаимодействия, определяемые электронными спиновыми переменными. Для этого рассмотрим ту часть гамильтониана (1), которая содержит только электронные спиновые переменные:

$$H_{eZ} = H_{ZFS} + H_{eZ}. \quad (3)$$

Матрицу СГ (3) представим на восьми собственных функциях оператора S_{z1} . В общем случае эта матрица имеет недиагональную форму. Поэтому собственные функции СГ (3) можно найти только путем численной диагонализации его матрицы. Обозначим эти функции как $|M_S^{(3)}(\vec{H}_0)\rangle$, где верхний индекс «(3)» будет указывать на то, что данная функция относится к группе собственных функций гамильтониана (3). Очевидно, что в базисе функций $|M_S^{(3)}\rangle$ матрица H_{eS} будет диагональной, причем его МЭ будут соответствовать энергиям электронных состояний, $Fe^+ - Fe^{2+}$. Параметрами гамильтониана (3) в рассматриваемом случае являются B_2^0, g_{\parallel} и g_{\perp} . Их можно определить по резонансным значениям внешнего магнитного поля, определенным в X и Q диапазонах для ансамблей параллельно и перпендикулярно ориентированных пар железа рассматриваемого типа. Для этого находятся матрицы компонент электронного спинового момента: S_{x1}, S_{y1} и S_{z1} . Экспериментальные факты, описанные выше, указывают на то, что наблюдаемые переходы происходят между состояниями основного крамерсовского дублета $|M_S^{(3)} = \pm 1.2\rangle$, причем энергетические интервалы до вышележащих крамерсовских дублетов намного превышают величину зеемановского расщепления уровней дублета $|M_S^{(3)} = \pm 1.2\rangle$ даже в Q -диапазоне. Это дает возможность выполнения расчетов величин параметров B_2^0, g_{\parallel} и g_{\perp} в первом порядке теории возмущений, оставаясь в базисе функций $|M_S^{(3)} = \pm 1.2\rangle$. В частности, для перпендикулярных пар железа $[Fe^+ - Fe^{2+}]$ гамильтониан H_{eS} имеет вид (в данной работе энергия представляется в частотных единицах):

$$H_{eS} = H_{ZFS} + H_{eZ} = B_2^0 O_2^0 + (\beta_e / h) g_{\perp} H_{0res} S_{x1}. \quad (3a)$$

В этой ориентации экспериментальное резонансное значение внешнего магнитного поля на частоте $f_{mw} = 9732.5$ МГц оказалось равным $H_{0res,X} = 82.42$ мТл, в то время как на частоте $f_{mw} = 34250$ МГц оно получилось равным $H_{0res,Q} = 296.46$ мТл. Эти равенства оказались справедливыми при $g_{\perp} = 2.1025 \pm 0.0005$ и $B_2^0 = 20700 \pm 500$ МГц.

В параллельной ориентации, где

$$H_{eS} = B_2^0 O_2^0 + (\beta_e / h) g_{\parallel} H_0 S_{z1}, \quad (3б)$$

энергии состояний нижнего кramerсовского дублета зависят от величины внешнего магнитного поля практически линейно. Здесь величина параметра B_2^0 не влияет на эту линейную зависимость. Поэтому параметр g_{\parallel} можно определить по резонансному значению внешнего магнитного поля, измеренному на одной частоте. В частности, на частоте $f_{mw} = 9732.5$ МГц получено равенство $H_{0res,X} = 346.04$ мТл, откуда найдено $g_{\parallel} = 2.0095 \pm 0.001$.

Далее, соответственно алгоритму расчетов методом теории возмущений, можно одновременно учесть суперсверхтонкое взаимодействие (ССТВ, H_{SHFI}) и ядерное зеемановское взаимодействие (ЯЗВ, H_{nZ}). Поскольку имеем соотношение $H_{ZFS} \gg H_{eZ} \gg H_{SHFI} \approx H_{nZ}$, то взаимодействием ядерных магнитных моментов через электронную спиновую плотность можно пренебречь. Следовательно, мы можем анализировать ССТВ и ЯЗВ с каждым отдельно взятым ядром лигандного иона $F^-(i)$, независимо от взаимодействий с ядрами других лигандов. Такое взаимодействие описывается гамильтонианом:

$$H_{nS}^{F(i)} = H_{SHFI}^{F(i)} + H_{nZ}^{F(i)} \quad (i = 1, \dots, 8), \quad (4)$$

где

$$\begin{aligned} H_{SHFI}^{F(i)} = & S_{x1} A_{x1x1}^{F(i)} I_{x1}^{F(i)} + S_{x1} A_{x1y1}^{F(i)} I_{y1}^{F(i)} + \\ & + S_{x1} A_{x1z1}^{F(i)} I_{z1}^{F(i)} + S_{y1} A_{y1x1}^{F(i)} I_{x1}^{F(i)} + S_{y1} A_{y1y1}^{F(i)} I_{y1}^{F(i)} + \\ & + S_{y1} A_{y1z1}^{F(i)} I_{z1}^{F(i)} + S_{z1} A_{z1x1}^{F(i)} I_{x1}^{F(i)} + S_{z1} A_{z1y1}^{F(i)} I_{y1}^{F(i)} + \\ & + S_{z1} A_{z1z1}^{F(i)} I_{z1}^{F(i)}; \end{aligned} \quad (5)$$

$$H_{nZ}^{F(i)} = g_n \beta_n (H_{x1} I_{x1}^{F(i)} + H_{y1} I_{y1}^{F(i)} + H_{z1} I_{z1}^{F(i)}) \quad (6)$$

(напомним, что в выражениях (4) и (5) цифра «1» в нижних индексах указывает на систему координат $X_1 Y_1 Z_1$).

При расчете параметров ССТВ потребуются величины элементов матриц операторов S_{x1} , S_{y1} и S_{z1} , представленных на собственных функциях гамильтониана H_{eS} . Рассматривая на этом этапе лишь взаимодействия с отдельно взятым ядром лигандного иона $F^-(i)$, в качестве базиса можно использовать

всевозможные произведения собственных функций гамильтониана H_{eS} , $|M_S^{(3)}(\vec{H}_0)\rangle$, и собственных функций оператора ядерного спинного момента $I_{z1}^{F(i)}$ выбранного иона $F^-(i)$, $|m_1^{F(i)}\rangle$. Поскольку под влиянием H_{ZFS} энергетические интервалы между электронными спиновыми дублетами $|M_S^{(2)} = \pm 7/2\rangle$, $|M_S^{(2)} = \pm 5/2\rangle$, $|M_S^{(2)} = \pm 3/2\rangle$ и $|M_S^{(2)} = \pm 1/2\rangle$ оказались достаточно большими по сравнению с зеемановскими расщеплениями этих дублетов, для представления операторов (5) и (6) используем ограниченный базис из четырех функций:

$$\begin{aligned} & |M_S^{(2)} = +1/2\rangle |m_1^{F(i)} = +1/2\rangle, \\ & |M_S^{(2)} = +1/2\rangle |m_1^{F(i)} = -1/2\rangle, \\ & |M_S^{(2)} = -1/2\rangle |m_1^{F(i)} = +1/2\rangle, \\ & |M_S^{(2)} = -1/2\rangle |m_1^{F(i)} = -1/2\rangle. \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь следует отметить, что в настоящей работе разрешенная ССТС наблюдалась лишь в главных ориентациях исследуемого образца относительно внешнего магнитного поля. Поэтому имеет смысл выполнять расчет параметров ССТВ, используя только величины расщеплений между линиями ССТС в этих главных ориентациях.

Найдем решения уравнений резонанса отдельно для каждой главной ориентации, где наблюдалась разрешенная ССТС. Начнем с перпендикулярной ориентации ($\vec{H}_0 \parallel X_1$), где в пределах основного кramerсовского дублета матрица оператора S_{x1} оказывается диагональной. Но матрицы S_{y1} и S_{z1} не имеют диагональных матричных элементов. Их матричные элементы связывают состояния $|M_S^{(3)} = +1/2\rangle$ и $|M_S^{(3)} = -1/2\rangle$, которые в магнитном поле резонансного значения разделены большим энергетическим интервалом ($\Delta\epsilon = f_{mw}$). По этой причине члены оператора $H_{SHFI}^{F(i)}$, в которых присутствуют S_{y1} и S_{z1} , могут рассматриваться как возмущения второго порядка. Здесь ими можно пренебречь. Возмущение первого порядка представлено гамильтонианом

$$\begin{aligned} H_{SHFI}^{F(i)} = & S_{x1} A_{x1x1}^{F(i)} I_{x1}^{F(i)} + S_{x1} A_{x1y1}^{F(i)} I_{y1}^{F(i)} + \\ & + S_{x1} A_{x1z1}^{F(i)} I_{z1}^{F(i)} - g_n \beta_n H_{0res} I_{x1}^{F(i)}. \end{aligned} \quad (8)$$

Как отмечено выше, этот оператор, в соответствии с теорией возмущений, действует на электронные спинные состояния нижнего кramerсовского дублета. Энергии этих состояний (ϵ_{eZ}^+ , ϵ_{eZ}^-) были вычислены при определении параметра g_{\perp} . Были вычислены также ненулевые элементы матрицы оператора S_{x1} , представленного на собственных функциях этих состояний. Для краткости обозначим эти матричные элементы:

$$\begin{aligned} \langle M_S^{(3)} = +1/2 | S_{x1} | M_S^{(3)} = +1/2 \rangle &\equiv \langle S_{x1} \rangle^+, \\ \langle M_S^{(3)} = -1/2 | S_{x1} | M_S^{(3)} = -1/2 \rangle &\equiv \langle S_{x1} \rangle^-. \end{aligned}$$

Поскольку эти два матричных элемента ($\langle S_{x1} \rangle^+$ и $\langle S_{x1} \rangle^-$) отличаются как по величине, так и по знаку, то на каждом электронном уровне необходимо рассматривать свой «ядерный» оператор:

$$\begin{aligned} H_{\text{SHFI}}^{F(i)}(M_S^{(3)} = +1/2) &= \varepsilon_{eZ}^+ + \langle S_{x1} \rangle^+ [A_{x1x1}^{F(i)} I_{x1}^{F(i)} + \\ &+ S_{x1} A_{x1y1}^{F(i)} I_{y1}^{F(i)} + S_{x1} A_{x1z1}^{F(i)} I_{z1}^{F(i)}] - g_n \beta_n H_{0,\text{res}} I_{x1}^{F(i)}; \\ H_{\text{SHFI}}^{F(i)}(M_S^{(3)} = -1/2) &= \varepsilon_{eZ}^- + \langle S_{x1} \rangle^- [A_{x1x1}^{F(i)} I_{x1}^{F(i)} + \\ &+ S_{x1} A_{x1y1}^{F(i)} I_{y1}^{F(i)} + S_{x1} A_{x1z1}^{F(i)} I_{z1}^{F(i)}] - g_n \beta_n H_{0,\text{res}} I_{x1}^{F(i)}. \quad (9) \end{aligned}$$

Матрицы «ядерных» операторов (9) для каждого отдельно взятого лиганда $F^{(i)}$ представляются в базе собственных функций оператора $I_{z1}^{F(i)}$. Строятся секулярные уравнения и находятся равенства, связывающие соответствующую величину спектрального расщепления с параметрами ССТВ с рассматриваемым лигандом. В частности, экспериментальные факты, полученные в рассматриваемой перпендикулярной ориентации ($H_0 \parallel X_1$) в Q -диапазоне ($H_{\text{res},Q} = 296.46$ мТл) могут быть описаны с помощью двух уравнений:

$$\begin{aligned} \delta_2 \rightarrow 166.3 &= \sqrt{(1.3636A_4)^2 + 4 \cdot (0.6818A_1 - 0.5h_{nZ})^2} + \\ &+ \sqrt{(2.4245A_4)^2 + 4 \cdot (1.2122A_1 + 0.5h_{nZ})^2}, \\ \delta_3 \rightarrow 82 \text{ МГц} &= 3.6892 \cdot A_2, \quad (10) \end{aligned}$$

где энергия ядерного зеемановского взаимодействия $h_{nZ} = 11.87$ МГц.

Анализ ССТС спектра ЭПР в перпендикулярной ориентации ($H_0 \parallel X_2$) в Q -диапазоне ($H_{\text{res},Q} = 296.46$ мТл) приводит к уравнению:

$$\begin{aligned} \delta_1 \rightarrow 124.5 &= \sqrt{[1.3636 \cdot (\sqrt{2}/2)A_4]^2 + 4 \cdot [(0.6818/2)(A_1 + A_2) - 0.5h_{nZ}]^2} + 4 \cdot [(0.6818/2)(A_1 - A_2)]^2 + \\ &+ \sqrt{[2.4245 \cdot (\sqrt{2}/2)A_4]^2 + 4 \cdot [(1.2122/2)(A_1 + A_2) + 0.5h_{nZ}]^2} + 4 \cdot [(1.2122/2)(A_1 - A_2)]^2, \quad (11) \end{aligned}$$

где $h_{nZ} = 11.87$ МГц.

Анализ ССТС спектра ЭПР в параллельной ориентации ($H_0 \parallel Z_1$) в Q -диапазоне ($H_{\text{res},Q} = 1215.3$ мТл) приводит к уравнению для «разрешенных» переходов:

$$\begin{aligned} \delta_4 \rightarrow 19.69 &= \sqrt{(0.5A_3 - h_{nZ})^2 + 4 \cdot (0.25A_4)^2} + \\ &+ \sqrt{(0.5A_3 + h_{nZ})^2 + 4 \cdot (0.25A_4)^2}, \quad (12a) \end{aligned}$$

или к уравнению для «запрещенных» переходов:

$$\begin{aligned} \delta_4 \rightarrow 19.69 &= \sqrt{(0.5A_3 - h_{nZ})^2 + 4 \cdot (0.25A_4)^2} - \\ &- \sqrt{(0.5A_3 + h_{nZ})^2 + 4 \cdot (0.25A_4)^2}, \quad (12b) \end{aligned}$$

где $h_{nZ} = 48.68$ МГц.

Уравнения {(10), (11), (12a)} или {(10), (11), (12b)} должны быть совместными и должны позволить определение параметров ССТС наблюдаемых спектров ЭПР с точностью первого порядка теории возмущений. Решения этих уравнений оказались следующими (в МГц):

$$A_1 = 104; A_2 = 222; A_3 = 212; A_4 = 432.$$

Причем совместными оказались уравнения группы {(10), (11), (12b)}. Таким образом установлено, что в спектре ЭПР, представленном на рис. 3 присутствуют только так называемые «запрещенные» линии.

Измерения, выполненные при температурах 10, 60, 80 и 150 К, заметных изменений в величинах указанных выше параметров не показали. Было лишь установлено, что интенсивности линий спектров ЭПР исследуемых пар с повышением температуры монотонно уменьшаются и при $T = 150$ К лишь незначительно превышают уровень шумов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Описанные выше спектры ЭПР появились в образце $\text{BaF}_2:\text{Fe}$ после рентгеновского облучения. Угловые зависимости положений центров групп линий, зарегистрированные при поворотах исследуемого монокристаллического образца $\text{BaF}_2:\text{Fe}$ вокруг его осей симметрии говорят о присутствии в образце трех ансамблей различно ориентированных парамагнитных центров тетрагональной симметрии. Значение эффективного g -фактора параллельно ориентированных центров лишь незначительно превышает значение g -фактора свободного электрона,

причем в X и Q диапазонах g -фактор параллельно ориентированных центров имеет одно и то же значение. Однако значения эффективного g -фактора для перпендикулярно ориентированных центров, регистрируемые в X и Q диапазонах, оказались необычно большими и зависящими от величины внешнего постоянного магнитного поля. Последнее указывает на то, что исследуемые центры характеризуются большим полусуммарным спиновым моментом, причем их спиновые состояния расщеплены на ряд крамерсовских дублетов. Энергетические

интервалы между этими дублетами примерно равны $6B_2^0 \approx 125$ ГГц. Наблюдаемые спектры ЭПР связаны с резонансными переходами между состояниями кramерсовского дублета $|\pm 1/2\rangle$, который является основным. Последнее следует из того факта, что интенсивности наблюдаемых линий ЭПР монотонно уменьшаются по мере повышения температуры в диапазоне от 10 до 150 К. Предположение о паре ионов железа с полувещным суммарным электронным спиновым моментом $S = 7/2$ означает, что ионы железа в этой паре находятся в различных валентных состояниях — «+1» и «+2». Но такая статическая модель не объясняет наличие в паре восьми структурно эквивалентных лигандных ионов фтора. Нам кажется, что замеченные противоречия между некоторыми из экспериментальных фактов исчезнут, если рассматривать динамическую модель исследуемой пары. Мы предполагаем, что ионы железа быстро обмениваются валентными состояниями путем переноса одного из внешних электронов с одного иона на другой. Во временной шкале, соответствующей периоду электромагнитной волны в резонаторе спектрометра ЭПР, нет возможности определить валентность каждого из ионов пары. Вероятно, что перенос электрона с иона на ион также быстро меняет ядерную конфигурацию центра. При этом в среднем по времени ядра каждого из восьми лигандных ионов фтора как бы оказываются структурно эквивалентными. Для доказательства такой динамической модели требуются исследования оптических спектров образцов $\text{BaF}_2:\text{Fe}$. Выполнение таких исследований мы планируем в будущем.

Данное исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-22-00402, <https://rscf.ru/project/23-22-00402/>. ЭПР-измерения выполнены с использованием оборудования Распределенного коллективного спектро-аналитического Центра изучения строения, состава и свойства веществ и материалов ФИЦ КазНЦ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Житейцев Е.Р., Уланов В.А., Зарипов М.М., Жеглов Е.П. // ФТТ. 2005. Т. 47. № 7. С. 1212; Zhiteitsev E.R., Ulanov V.A., Zaripov M.M., Zheglov E.P. // Phys. Solid State. 2005. V. 47. P. 1254.
2. Zener C. // Phys. Rev. 1951. V. 82. P. 403.
3. Изюмов Ю.А., Скрыбин Ю.Н. // УФН. 2001. Т. 171. № 2. С. 121; Izumov Yu.A., Skryabin Yu.N. // Phys. Usp. 2001. V. 44. No. 2. P. 109.
4. Anderson P.W., Hasegawa H. // Phys. Rev. 1955. V. 100. No. 2. P. 675.
5. Belinskii M.I., Gamuraz V.Ya., Tsukerblat B.S. // Phys. Stat. Sol. B. 1986. V. 135. P. 189.
6. Банников В.В., Митрофанов В.Я. // ФТТ. 2005. Т. 47. № 8. С. 1474; Bannikov V.V., Mitrofanov V.Ya. // Phys. Solid State. 2005. V. 47. No. 8. P. 1532.
7. Dong Sh., Yunoki S., Zhang X. et al. // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. Art. No. 035118.
8. Peng Xu, Guo Yu., Yin Q. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 2017. V. 139. P. 5242.
9. Зиновьев В.А., Зиновьева А.Ф., Володин В.А. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2022. Т. 116. № 9. С. 608; Zinovyev V.A., Zinovyeva A.F., Volodin V.A. et al. // JETP Lett. 2022. V. 116. No. 9. P. 608.
10. Маслов А.Ю., Прошина О.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87 № 6. С. 896; Maslov A. Yu., Proshina O.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 6. P. 786.
11. Житейцев Е.Р., Уланов В.А., Зарипов М.М., Жеглов Е.П. // ФТТ. 2006. Т. 48. № 10. С. 1779; Zhiteitsev E.R., Ulanov V.A., Zaripov M.M., Zheglov E.P. // Phys. Solid State. 2006. V. 48. No. 10. P. 1887.
12. Weil J.A., Bolton J.R. Electron paramagnetic resonance: elementary theory and practical applications. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2007. 664 p.

Electron paramagnetic resonance of exchange-coupled $[\text{Fe}^+ - \text{Fe}^{2+}]$ pairs in $\text{BaF}_2:\text{Fe}$ crystal

R. B. Zaripov¹, V. A. Ulanov^{1,2,*}, R. R. Zainullin², R. I. Kalimullin²

¹Zavoisky Physical-Technical Institute, Federal Research Center “Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences”, Kazan, 420029 Russia

²Kazan State Power Engineering University, Kazan, 420066 Russia

*e-mail: ulvlad@inbox.ru

The study of exchange-coupled $[\text{Fe}^+ - \text{Fe}^{2+}]$ pairs found by authors of the work [1] in X-ray irradiated $\text{BaF}_2:\text{Fe}$ crystals is continued by the EPR method. It is confirmed that the electron spin multiplet $S = 7/2$ corresponds to the basic state of the studied pairs, split by the anisotropic part of the exchange interaction and the crystal field so that the Kramers doublet turned out to be the ground one. It was found that

the energy interval to the next spin doublet corresponds approximately to 125 GHz. It was found that the nearest ligands of iron ions in an exchange-coupled pair $[\text{Fe}^+ - \text{Fe}^{2+}]$ are eight fluorine ions registered in the EPR spectra as structurally equivalent. The parameters of the superhyperfine interaction with the magnetic moments of the nuclei of these ligand ions have been determined. It is shown that the observed experimental facts clearly indicate that the exchange between iron ions in the studied pairs is realized mainly by the mechanism of double Zener exchange.

Keywords: EPR, barium fluoride, exchange-coupled pair $[\text{Fe}^+ - \text{Fe}^{2+}]$, double exchange, superhyperfine interaction.

УДК 538.9

СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПРИМЕСНЫХ КОМПЛЕКСОВ $[\text{NiF}_4\text{F}_{\text{int}}]^{6-}(\text{C}_{4v})$ В КРИСТАЛЛЕ BaF_2 : ДАННЫЕ ИЗУЧЕНИЯ МЕТОДОМ ЭПР

© 2024 г. В. А. Уланов^{1, 2, *}, И. В. Яцык¹, Р. Б. Зарипов¹, Р. Р. Зайнуллин², В. А. Голенищев-Кутузов²

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

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Казанский государственный энергетический университет», Казань, Россия

*E-mail: ulylad@inbox.ru

Поступила в редакцию 15.07.2024

После доработки 19.08.2024

Принята к публикации 30.08.2024

В ионных кристаллах BaF_2 со структурой флюорита синтезированы примесные парамагнитные комплексы $[\text{NiF}_4\text{F}_{\text{int}}]^{6-}(\text{C}_{4v})$, представляющие собой стабильный ассоциат трехвалентного иона никеля с междоузельным ионом фтора F_{int}^- . Изучение молекулярной структуры синтезированных комплексов выполнено методом электронного парамагнитного резонанса на частотах 9.39 и 34.25 ГГц в диапазоне температур от 5 до 250 К. Показано, что в исследуемом комплексе ион $\text{Ni}^{3+}(3d^7, {}^4F, S = 3/2)$ замещает катион решетки Ba^{2+} , но, под влиянием F_{int}^- в соседнем междоузлии октаэдрического типа, смещается в его сторону из центра занятого им координационного куба. Под действием кристаллического поля тетрагональной симметрии электронные спиновые уровни комплекса расщепляются на два крамерсовских дублета, из которых основным оказался дублет $|\pm 1/2\rangle$. Энергетический интервал между дублетами примерно равен 114 ГГц. В спектрах ЭПР наблюдается суперсверхтонкая структура, обусловленная взаимодействиями электронного спинового момента иона никеля с ядрами девяти лигандных ионов фтора. Определены параметры этих взаимодействий.

Ключевые слова: ЭПР, фтористый барий, ион Ni^{3+} , парамагнитный комплекс $[\text{NiF}_4\text{F}_{\text{int}}]^{6-}(\text{C}_{4v})$, расщепление в нулевом магнитном поле, суперсверхтонкое взаимодействие

DOI: 10.31857/S0367676524120115, EDN: EWJGPK

ВВЕДЕНИЕ

Наш интерес к кристаллам структурной группы флюорита как к кристаллам-матрицам для синтеза сложных парамагнитных центров обусловлен тем, что эти кристаллы обладают широкой полосой прозрачности, химической инертностью ко многим агрессивным средам и достаточно высокой механической прочностью [1]. Некоторые свойства этих кристаллов являются редкими, и их использование может привести к получению материалов с новыми свойствами. Наиболее важными, на наш взгляд, являются две особенности кристаллов этого типа — восьмикратная кубическая координация катионов решетки и наличие «октаэдрических» пустот в их кристаллической структуре [2].

Первая особенность приводит к проблемам допирования этих кристаллов примесями переходных металлов, для которых двухвалентное состояние при

кубической координации является неестественным. Конечно, при некоторых условиях удастся внедрить такую примесь в кристалл, но в большинстве случаев при этом реализуется неизоэлектронное замещение базового катиона. В результате внесенный в кристалл избыточный заряд стимулирует образование в решетке дефектов структуры, привносящих в кристаллическую решетку избыточный заряд противоположного знака. Вторая особенность приводит к необычным процессам коррелированной ионной диффузии собственных и примесных ионов в объеме кристалла при повышенных температурах (к так называемой «суперионной проводимости» [3,4]).

В работе [5] было установлено, что наиболее ярко это свойство проявляется в кристалле BaF_2 . Позже было показано, что в этом кристалле при достаточно высоких температурах коэффициенты диффузии некоторых примесных ионов оказываются высокими, и еще

в твердой фазе кристалла эти ионы могут приближаться друг к другу и вступать в реакции с образованием сложных стабильных многоядерных структур. Было предположено, что этот кристалл может быть использован для твердофазного синтеза сложных примесных структур без существенного ухудшения его оптических и механических характеристик. Поскольку кристаллы группы флюорита часто используются в качестве диэлектрических подложек в различных приборных структурах нанoeлектроники [6, 7], реализация такой возможности позволит создавать приборы, работающие на новых физических принципах.

Целями настоящей работы являлись проверка возможностей синтеза в кристалле BaF_2 новых центров никеля и последующее изучение их молекулярной структуры и магнитных свойств. Вследствие того, что ядра ионов фтора в кристалле BaF_2 обладают достаточно большим ядерным магнитным моментом, в качестве метода изучения структур и магнитных свойств образующихся центров никеля был использован метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

ЭКСПЕРИМЕНТ

В данной работе в качестве кристалла-матрицы был использован образец кристалла BaF_2 , выращенного методом Бриджмена в графитовом тигле из химически чистого реактива. Никель был введен в выбранный объем беспримесного кристалла методом диффузии с поверхности [3] при малых температурных градиентах в объеме кристалла-матрицы. Последующий рентгенографический анализ полученных кристаллов $\text{BaF}_2 : \text{Ni}$ не обнаружил в их объемах частиц чужеродных фаз. Исследования приготовленных образцов проводились методом ЭПР при температурах 5–250 K в X-диапазоне на спектрометре ER200SRC (EMX/plus, Bruker) и в Q-диапазоне на спектрометре Elexsys E580 (Bruker), оснащенном криостатом CF935. В обоих случаях температура контролировалась с помощью температурного контроллера ITC503 (Oxford Instruments). Образец приклеивался на кварцевый стрежень, который устанавливался в гониометр.

В приготовленных образцах были обнаружены спектры ЭПР центров двух типов. Спектры ЭПР центров первого типа были намного более интенсивными и содержали сложную суперсверхтонкую структуру (ССТС). Центры второго типа были представлены двумя малоинтенсивными бесструктурными линиями, угловые зависимости которых указывали на то, что эти центры имеют целочисленный спиновый момент. Вероятнее всего, центрами второго типа являются ионы Ni^{2+} в позициях катионов решетки. Основное внимание в данной работе было сосредоточено на центрах первого типа.

Спектры ЭПР центров первого типа оказались достаточно хорошо разрешенными в главных ориентациях внешнего постоянного магнитного поля \vec{H}

относительно кристаллографических осей образца $\langle 001 \rangle$. Однако, это разрешение быстро ухудшалось по мере отклонения \vec{H}_0 от этих направлений. Угловые зависимости в спектрах ЭПР центров первого типа указывали на тетрагональную симметрию их магнитных свойств. Параллельно ориентированные центры характеризовались эффективным g-фактором $g_{\parallel \text{eff}} = 2.3840 \pm 0.0005$. Перпендикулярно ориентированным центрам соответствовал $g_{\perp \text{eff}} = 4.380 \pm 0.005$. Спектры ЭПР, зарегистрированные в главных ориентациях, и их графические интерпретации представлены на рис. 1–3.

На рис. 1 представлен высокополевоый фрагмент полного спектра ЭПР монокристаллического образца $\text{BaF}_2 : \text{Ni}$, регистрируемый при $T = 20$ K на частоте 9389.6 ± 0.2 МГц в любой из трех главных ориентаций $\vec{H}_0 \parallel \langle 001 \rangle$. Очевидно, что за этот фрагмент спектра ответственен ансамбль парамагнитных комплексов никеля, для которых направление внешнего магнитного поля совпало с их тетрагональной осью симметрии (C_{4v}).

Здесь оказалось возможным разбить наблюдаемую группу линий на две одинаковые подгруппы. Спектральный интервал между центрами каждой из подгрупп равен $\delta_7 = 3.63 \pm 0.1$ мТл. Обе эти подгруппы состоят из девяти линий с относительными интенсивностями, приблизительно соответствующими ряду 1:8:28:56:70:56:28:8:1. Такие соотношения между интенсивностями линий ЭПР обычно реализуются, если ядра восьми лигандных ионов с $I = 1/2$ при данном направлении внешнего магнитного поля оказываются магнитно-эквивалентными. Спектральные интервалы между линиями в каждой из двух подгрупп равны $\delta_8 = 1.16 \pm 0.1$ мТл. Наличие в рассматриваемом спектре расщепления δ_7 свидетельствует

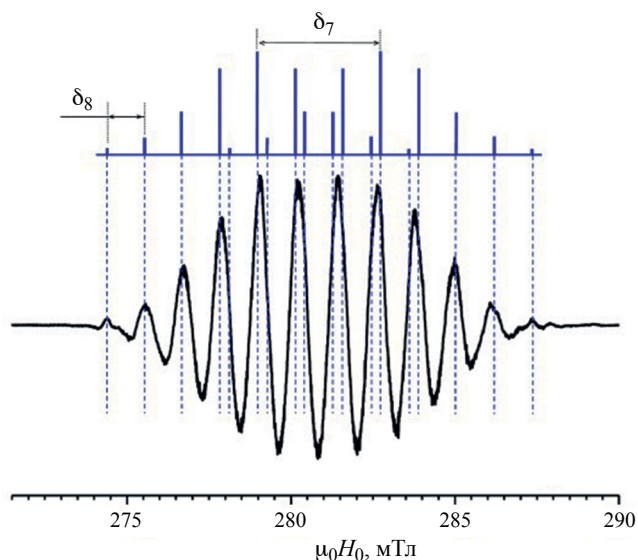


Рис. 1. Вторая производная спектра ЭПР параллельно ориентированных центров первого типа в кристалле $\text{BaF}_2 : \text{Ni} (H_0 \parallel \langle 110 \rangle, T = 20 \text{ K})$.

о присутствии в составе примесного комплекса девятого иона фтора, занимающего позицию, необычную для данного кристалла (т. е., междоузельную позицию октаэдрического типа). Центру всей группы линий соответствует $H_0 = 281.41 \pm 0.04$ мТл.

На рис. 2 представлен низкополевой фрагмент спектра ЭПР монокристаллического образца $\text{BaF}_2:\text{Ni}$, регистрируемый при $T = 20$ К на частоте 9389.4 ± 0.2 МГц в ориентациях $\vec{H}_0 \parallel \langle 001 \rangle$. Этот фрагмент спектра представляет перпендикулярно ориентированные центры.

Здесь наблюдаются четыре подгруппы линий (*A*, *B*, *C* и *D*). Подгруппа *A* представлена пятью парами линий с относительными интенсивностями 1:4:6:4:1, что указывает на взаимодействие электронного спинного момента исследуемых комплексов с четырьмя магнитно-эквивалентными ядрами с $I = 1/2$ (спектральное расщепление $\delta_5 = 2.63 \pm 0.04$ мТл) и еще с одним таким ядром, не эквивалентным предыдущим (спектральное расщепление $\delta_1 = 1.05 \pm 0.04$ мТл). Как показывает графическое построение, каждая пара линий только что рассмотренной пятерки дополнительно расщепляется ($\delta_5 = 2.07 \pm 0.04$ мТл) на пять пар линий с относительными интенсивностями 1:4:6:4:1, свидетельствуя о взаимодействии с магнитно-эквивалентными ядрами еще одной четверки лигандных ионов с $I = 1/2$ (подгруппы линий *B*, *C* и *D*). Центру всей группы линий соответствует $H_0 = 153.01 \pm 0.02$ мТл.

На рис. 3 представлен низкополевой фрагмент спектра ЭПР монокристаллического образца $\text{BaF}_2:\text{Ni}$, регистрируемый при $T = 20$ К на частоте 9389.5 ± 0.2 МГц в ориентациях $\vec{H}_0 \parallel \langle 110 \rangle$. Он также соответствует центрам, тетрагональная ось симметрии

которых перпендикулярна вектору внешнего магнитного поля \vec{H}_0 .

В этом спектре наблюдается группа, представленная тремя парами линий (группа *A*), спектральный интервал между которыми $\delta_2 = 3.55 \pm 0.04$ мТл. Очевидно, что за появление линий этой группы ответственны два магнитно-эквивалентных ядра с $I = 1/2$ и еще одно ядро с таким же спиновым моментом. ССТВ с последним характеризуется расщеплением $\delta_1 = 1.05 \pm 0.04$ мТл. Графические построения на рис. 4, показывают, что каждая пара линий группы *A* подвержена дальнейшему расщеплению $\delta_3 = 2.62 \pm 0.04$ мТл, в результате чего появились две группы дополнительных линий (*B* и *C*) с относительными интенсивностями 1:2:1, что свидетельствует о присутствии в составе комплекса еще двух магнитно-эквивалентных ядер с $I = 1/2$. Наличие в спектре дополнительных двух групп линий (*D* и *E*) обусловлено, по-видимому, четырьмя магнитно-эквивалентными ядрами с $I = 1/2$, ССТВ с которыми характеризуется спектральным расщеплением $\delta_4 = 1.07 \pm 0.04$ мТл.

Вид наблюдавшихся спектров указывает на то, что эффективное значение электронного спинного момента исследуемых центров равно $1/2$.

Качественный анализ условий получения и структуры спектров ЭПР наблюдаемых парамагнитных центров приводит к выводу о том, что эти центры возникли в результате замещения базового катиона решетки Ba^{2+} ионом никеля с полуцелым электронным спиновым моментом S . Предположение о $\text{Ni}^+ (3d^9, ^2D)$ можно исключить, поскольку центры, образованные таким ионом были исследованы методом ЭПР в работах [8–10], где наблюдались спектры ЭПР с совершенно другими характеристиками.

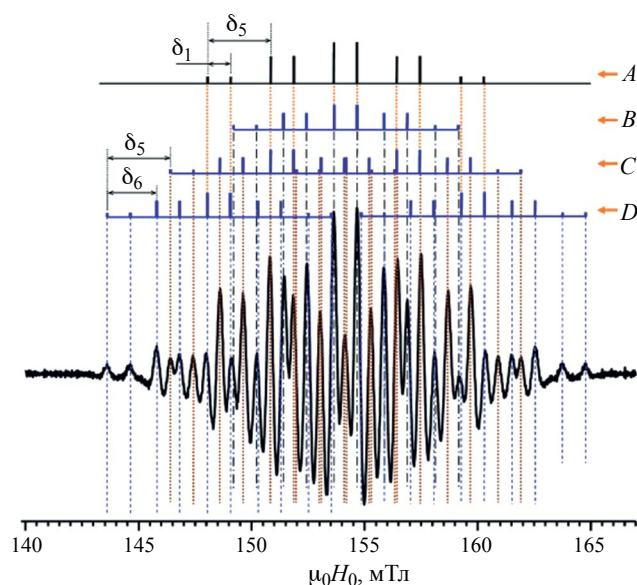


Рис. 2. Вторая производная спектра ЭПР перпендикулярно ориентированных центров первого типа в кристалле $\text{BaF}_2:\text{Ni} (H_0 \parallel \langle 110 \rangle, T = 20 \text{ К})$.

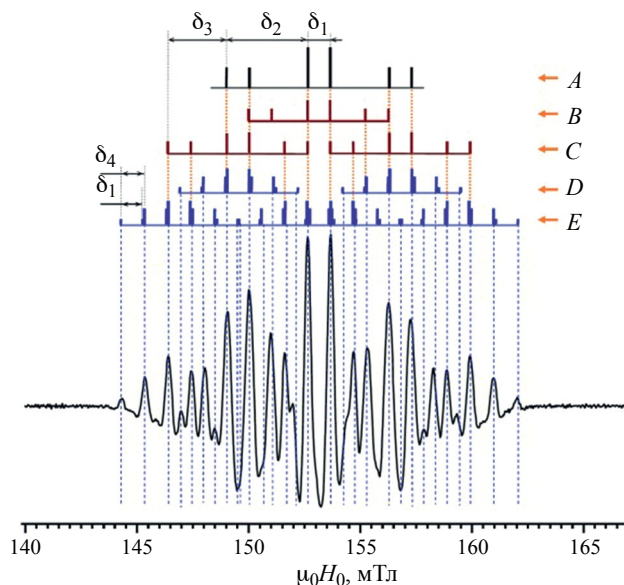


Рис. 3. Вторая производная спектра ЭПР перпендикулярно ориентированных центров первого типа в кристалле $\text{BaF}_2:\text{Ni} (H_0 \parallel \langle 110 \rangle, T = 20 \text{ К})$.

Поэтому описанные выше спектры ЭПР уверенно можно приписать парамагнитным центрам иона Ni^{3+} , ассоциированного с междоузельным ионом фтора. Как оказалось, последний расположен в центре соседней незанятой ячейки фторовской подрешетки (в междоузлии октаэдрического типа). Таким образом, исследуемым центрам соответствует структурная формула $[\text{NiF}_4\text{F}_{\text{int}}]^{6-}(\text{C}_{4v})$. Наличие в кристаллической решетке междоузельных ионов F_{int}^- обусловлено тем, что процесс внедрения примесей никеля в исследуемые образцы осуществлялся в атмосфере инертного газа, содержащего фтор. А тот факт, что в исследуемых образцах присутствовали в основном центры $[\text{NiF}_4\text{F}_{\text{int}}]^{6-}(\text{C}_{4v})$, говорит об энергетической выгоды их образования.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследуемые комплексы трехвалентного никеля должны характеризоваться электронным спиновым моментом $S = 3/2$. Но в экспериментах, выполненных методом ЭПР, даже в Q -диапазоне не было зафиксировано электронных резонансных переходов между спиновыми дублетами $M_S = \pm 3/2$ и $M_S = \pm 1/2$. Наблюдались лишь переходы между состояниями спинового дублета $M_S = \pm 1/2$. Угловые зависимости положений центров тяжести спектров ЭПР различно ориентированных комплексов соответствовали тетрагональной симметрии кристаллического поля, действующего на каждый примесный ион никеля $\text{Ni}^{3+}(3d^7, {}^4F)$. Суперсверхтонкая структура (ССТС) наблюдаемых спектров ЭПР явно указывала на наличие двух групп магнитных ядер, каждая из которых состояла из четырех структурно эквивалентных ядер с $I = 1/2$. Кроме того, несомненным являлось присутствие в составе исследуемых комплексов еще одного ядра с $I = 1/2$. Суперсверхтонкое взаимодействие (ССТВ) с последним характеризуется осевой симметрией. Таким образом, экспериментальные спектры явно указывали на то, что исследуемым комплексам можно приписать структурную формулу $[\text{NiF}_4\text{F}_{\text{int}}]^{6-}(\text{C}_{4v})$, где F_{int} соответствует междоузельному фтору с осевой симметрией ССТВ. Очевидно, что магнитные свойства таких комплексов могут быть описаны спиновым гамильтонианом (СГ)

представленным в системе координат XYZ (где, например, $X \parallel [001]$, $Y \parallel [110]$ и $Z \parallel [1-10]$). В гамильтониане (1) представлены, в порядке следования: 1) взаимодействие электронного спинового момента иона Ni^{3+} с кристаллическим полем (реализуется с участием спин-орбитального взаимодействия и обычно обозначается как H_{ZFS}); 2) электронное зеемановское взаимодействие с постоянным внешним магнитным полем (ЭЗВ, в формулах обозначим как H_{eZ}); 3) суперсверхтонкие взаимодействия электронного спинового момента комплекса с каждым из девяти ядер ионов $\text{F}^{(i)}$ (ССТВ, обозначим как H_{SHFI} , i нумерует ядра ионов фтора); 4) взаимодействия магнитных моментов ядер ионов $\text{F}^{(i)}$ с внешним постоянным магнитным полем (ЯЗВ, в дальнейшем в формулах будет обозначаться как H_{nZ}).

Описанные выше экспериментальные факты приводят к модели исследуемого комплекса, представленной на рис. 4. Эта модель учитывает то, что взаимодействия с двумя четверками структурно эквивалентных ядер характеризуются различными наборами спектральных характеристик. Это, по-видимому, должно свидетельствовать о смещении иона-комплексобразователя из центра координационного куба параллельно оси тетрагональной симметрии комплекса. Остается проблема — как определить, с ядром какого иона фтора связано то или иное спектральное расщепление в наблюдаемых спектрах ЭПР.

Здесь можно исходить из того, что положительно заряженный ион никеля вероятнее всего смещается в сторону междоузельного иона фтора F_9 , имеющего отрицательный заряд. Поэтому можно полагать, что ядра группы ионов F_5-F_8 взаимодействуют с электронным спиновым моментом комплекса сильнее, чем ядра группы F_1-F_4 . Предположим, что во взаимодействиях никеля с ближайшими к нему ионами фтора (например, с ионом фтора F_8) основной вклад в энергию связи имеет σ -связь. В таком случае параллельная компонента тензора ССТВ с этим лигандом должна быть больше, чем перпендикулярная. Следовательно, в перпендикулярной ориентации $H_0 \parallel X_1$ (см. рис. 4) ион фтора F_4 отвечает за меньшее расщепление между линиями ЛСТС, чем ион фтора F_8 . Из набора расщеплений в перпендикулярном спектре $H_0 \parallel X_1 \{\delta_1, \delta_2, \delta_3, \text{ и } \delta_4\}$ не может быть сомнений относительно δ_1 (рис. 3). Поскольку таким же интервалом разделены пары соседних линий одинаковой

$$H_S = B_2^0 O_2^0 + \beta_e (H_x; H_y; H_z) \cdot \begin{pmatrix} g_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & g_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & g_{\parallel} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{pmatrix} +$$

$$+ \sum_{i=1}^9 \left\{ (S_x; S_y; S_z) \cdot \begin{pmatrix} A_{xx}^{F(i)} & A_{xy}^{F(i)} & A_{xz}^{F(i)} \\ A_{yx}^{F(i)} & A_{yy}^{F(i)} & A_{yz}^{F(i)} \\ A_{zx}^{F(i)} & A_{zy}^{F(i)} & A_{zz}^{F(i)} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} I_x^{F(i)} \\ I_y^{F(i)} \\ I_z^{F(i)} \end{pmatrix} - g_n \beta_n (H_x; H_y; H_z) \cdot \begin{pmatrix} I_x^{F(i)} \\ I_y^{F(i)} \\ I_z^{F(i)} \end{pmatrix} \right\}, \quad (1)$$

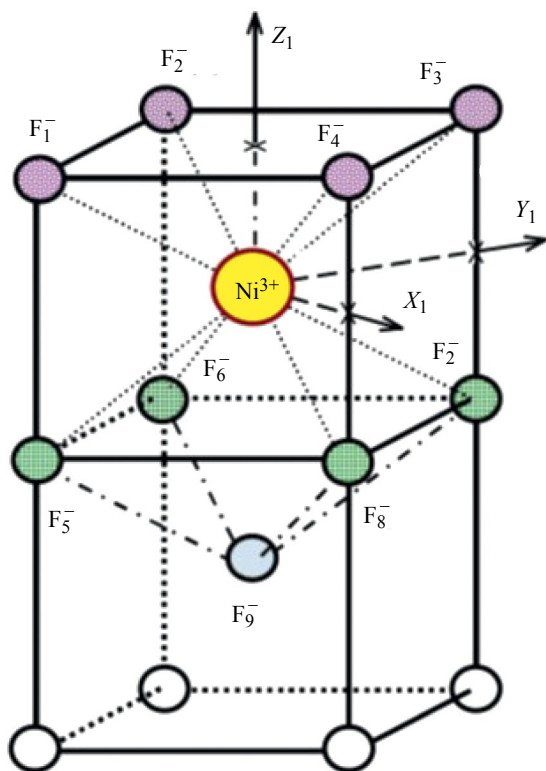


Рис. 4. Модель молекулярной структуры парамагнитного комплекса $[\text{NiF}_4\text{F}_{4\text{int}}]^{6-} (C_{4v})$ в кристалле BaF_2 .

интенсивности в перпендикулярных спектрах обеих ориентаций (рис. 2 и 3), то очевидно, что за спектральные расщепления величиной δ_1 ответственен междоузельный ион фтора F_9 . Следует учесть, что в перпендикулярной ориентации $H_0 \parallel X_1$ оси связи иона Ni^{3+} с ионами фтора F_6 и F_8 должны быть под минимальными углами к направлению внешнего магнитного поля H_0 (заметьно меньшими 35° из-за предполагаемого смещения иона никеля в направлении междоузельного иона фтора F_9). Поэтому ионы F_6 и F_8 можно характеризовать максимальным спектральным расщеплением $\delta_2 = 3.55$ мТл. Что касается ионов F_5 и F_7 , то в перпендикулярной ориентации $H_0 \parallel X_1$ внешнее магнитное поле направлено перпендикулярно к плоскости симметрии ЛСТВ с ядрами этих ионов. Поэтому ионы F_5 и F_7 , вероятнее всего, должны характеризоваться наименьшей величиной наблюдаемых расщеплений ($\delta_4 = 1.07$ мТл). Неожиданным в рассматриваемом спектре ЭПР является то, что здесь наблюдаются группы линий с относительными интенсивностями 1:4:6:4:1, между которыми реализовался интервал $\delta_4 = 1.07$ мТл. Обычно такие группы возникают в том случае, когда при некотором направлении внешнего магнитного поля четыре лиганда с $I = 1/2$ оказываются магнитно-эквивалентными. В данном случае магнитная эквивалентность может быть только случайной. Поэтому расщепление величиной $\delta_4 = 1.07$ мТл следует приписать не только

ионам F_5 и F_7 , но также и ионам F_1 и F_3 , у которых плоскости симметрии ЛСТВ перпендикулярны направлению внешнего магнитного поля. Поскольку сказанное выше представляется оправданным, то расщепление $\delta_3 = 1.42$ мТл (F_4) следует приписать ядрам ионов F_2 и F_4 .

Поскольку из приведенного выше графического анализа экспериментальных спектров ЭПР следует, что $H_{\text{ZFS}} \gg H_{\text{eZ}} \gg H_{\text{SHFI}} \approx H_{\text{nZ}}$, то при вычислении параметров СГ исследуемых комплексов была использована теория возмущений. Соотношения $H_{\text{ZFS}} \gg H_{\text{eZ}} \gg H_{\text{SHFI}} \approx H_{\text{nZ}}$ позволили выполнить вычисления в два этапа. На первом этапе были проведены расчеты только в пространстве электронных переменных. Т.е., рассматривался укороченный спин-гамильтониан $H_S^{\text{sh}} (i = 1, 2, 3)$, включающий в себя только H_{ZFS} и H_{eZ} и представленный в трех системах координат: СК(1), СК(2) и СК(3). Направления осей СК(1) относительно рассматриваемой модели комплекса представлены на рис. 4. Ось Z_2 системы СК(2) перпендикулярна оси тетрагональной симметрии комплекса (C_{4v}), но параллельна одной из осей C_4 кристалла. Ось Z_3 системы СК(3) перпендикулярна оси комплекса C_{4v} , но параллельна одной из осей C_2 кристалла.

Целью анализа гамильтониана $H_S^{\text{sh}} (i)$ являлось вычисление энергий электронных спиновых уровней различно ориентированных комплексов, определение параметров взаимодействий H_{ZFS} и H_{eZ} и вычисление значений элементов матриц операторов $S_{x,i}$, $S_{y,i}$ и $S_{z,i}$ в базисе собственных функций $H_S^{\text{sh}} (i)$. При этом были использованы резонансные значения внешнего постоянного магнитного поля, полученные в X- и Q-диапазонах и соответствующие центрам тяжести спектров ЭПР трех групп различно ориентированных комплексов $[\text{NiF}_4\text{F}_{4\text{int}}]^{6-} (C_{4v})$. Для двух микроволновых частот ($f_1 = 9389.6$ МГц и $f_2 = 34247$ МГц) эти величины здесь обозначены как H_{res1} и H_{res2} . Очевидно, что для параллельно ориентированных комплексов ($C_{4v} \parallel H_0$, СК(1)) собственными функциями гамильтониана,

$$H_S^{\text{sh}} = B_2^0 O_2^0 + \beta_e g_{\parallel} S_{z1} H_0, \quad (2)$$

являются собственные функции оператора S_{z1} . Экспериментально установлено, что для такой ориентации $H_{\text{res1}} = 261.4$ мТл и $H_{\text{res2}} = 1026.3$ мТл. Эти величины, соответствуют одному и тому же значению эффективного g-фактора $g_{\text{leff}} = 2.3840$, причем $g_{\parallel} = g_{\text{leff}}$. Независимость величины g_{leff} от диапазона используемых частот указывает на то, что по спектрам ЭПР параллельно ориентированных комплексов определить параметр расщепления в нулевом магнитном поле (B_0^0) невозможно.

При решении этой проблемы более информативным оказывается анализ экспериментальных фактов, полученных из спектров ЭПР перпендикулярно ориентированных комплексов, для которых $C_{4v} \perp H_0 \parallel$

$\langle 100 \rangle$ или $C4v \perp H_0 \parallel \langle 110 \rangle$. Поскольку в первом случае спектр перпендикулярных комплексов зарегистрирован при направлении поля \vec{H}_0 параллельно оси симметрии кристалла C_4 , а во втором случае параллельно оси симметрии C_2 , для краткости изложения назовем эти ориентации C_4 и C_2 , соответственно. В этих ориентациях четыре собственных значения гамильтониана

$$H_S^{\text{sh}} = B_2^0 \left(-\frac{1}{2} O_2^0 + \frac{3}{2} O_2^2 \right) + \beta_e g_{\perp} S_{z,i} H_0 \quad (3)$$

зависят от параметров B_2^0 и g_{\perp} значительно более сложным образом (отметим, что здесь $i = 2$ соответствует системе координат СК(2), а $i = 3$ — СК(3)). Аналитические выражения для собственных значений СГ(3) находятся из двух секулярных уравнений второго порядка. В результате получаются энергии состояний двух электронных спиновых дублетов, $|\pm 3/2\rangle$ и $|\pm 1/2\rangle$. Нижним является дублет $|\pm 1/2\rangle$, о чем говорит наблюдавшееся в настоящей работе монотонное убывание интенсивностей линий ЭПР с возрастанием температуры. Найдено, что энергии верхнего спинового дублета определяются равенствами:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1^{(I)} &= \frac{(+h_{eZ}) + \sqrt{(6B_2^0 - h_{eZ})^2 + 3 \cdot (h_{eZ})^2}}{2} = \\ &= \frac{h_{eZ}}{2} + \frac{(6B_2^0 - h_{eZ})}{2} \sqrt{1 + \frac{3(h_{eZ})^2}{(6B_2^0 - h_{eZ})^2}} \rightarrow \Phi_1^I, \\ \varepsilon_1^{(II)} &= \frac{(-h_{eZ}) + \sqrt{(6B_2^0 + h_{eZ})^2 + 3 \cdot (h_{eZ})^2}}{2} = \\ &= -\frac{h_{eZ}}{2} + \frac{(6B_2^0 + h_{eZ})}{2} \sqrt{1 + \frac{3(h_{eZ})^2}{(6B_2^0 + h_{eZ})^2}} \rightarrow \Phi_1^{II}. \quad (4) \end{aligned}$$

Им соответствуют собственные функции:

$$\begin{aligned} \Phi_1^I &= \left\{ \frac{c_1^{(I)}}{2} + \frac{\sqrt{3} c_2^{(I)}}{2} \right\} | +3/2 \rangle + \\ &+ \left\{ \frac{\sqrt{3} c_1^{(I)}}{2} - \frac{c_2^{(I)}}{2} \right\} | -1/2 \rangle; \\ \Phi_1^{II} &= \left\{ \frac{\sqrt{3} c_1^{(II)}}{2} - \frac{c_2^{(II)}}{2} \right\} | +1/2 \rangle + \\ &+ \left\{ \frac{c_1^{(II)}}{2} + \frac{\sqrt{3} c_2^{(II)}}{2} \right\} | -3/2 \rangle. \quad (5) \end{aligned}$$

Энергии нижнего спинового дублета определяются равенствами:

$$\begin{aligned} \varepsilon_2^{(I)} &= \frac{(+h_{eZ}) - \sqrt{(6B_2^0 - h_{eZ})^2 + 3 \cdot (h_{eZ})^2}}{2} = \\ &= \frac{h_{eZ}}{2} - \frac{(6B_2^0 - h_{eZ})}{2} \sqrt{1 + \frac{3(h_{eZ})^2}{(6B_2^0 - h_{eZ})^2}} \rightarrow \Phi_1^{II}, \\ \varepsilon_2^{(II)} &= \frac{(-h_{eZ}) - \sqrt{(6B_2^0 + h_{eZ})^2 + 3 \cdot (h_{eZ})^2}}{2} = \\ &= -\frac{h_{eZ}}{2} - \frac{(6B_2^0 + h_{eZ})}{2} \sqrt{1 + \frac{3(h_{eZ})^2}{(6B_2^0 + h_{eZ})^2}} \rightarrow \Phi_2^{II}. \quad (6) \end{aligned}$$

Им соответствуют собственные функции:

$$\begin{aligned} \Phi_2^I &= \left\{ -\frac{c_2^{(I)}}{2} + \frac{\sqrt{3} c_1^{(I)}}{2} \right\} | +3/2 \rangle - \\ &- \left\{ \frac{\sqrt{3} c_2^{(I)}}{2} + \frac{c_1^{(I)}}{2} \right\} | -1/2 \rangle; \\ \Phi_2^{II} &= - \left\{ \frac{\sqrt{3} c_2^{(II)}}{2} + \frac{c_1^{(II)}}{2} \right\} | +1/2 \rangle + \\ &+ \left\{ -\frac{c_2^{(II)}}{2} + \frac{\sqrt{3} c_1^{(II)}}{2} \right\} | -3/2 \rangle. \quad (7) \end{aligned}$$

В выражениях (4) — (7) использованы обозначения: h_{eZ} — энергия электронного зеемановского взаимодействия; $c_1 c_2$ — коэффициенты разложения собственных функций гамильтониана (3) по собственным функциям оператора S_{z1} при $h_{eZ} = 0$.

Экспериментально показано, что в X - и Q -диапазонах эффективное значение g -фактора в перпендикулярных ориентациях исследуемого комплекса оказывается различным, но эти значения отличаются мало: $g_{\perp \text{eff}} = 4.385$ при $f_{\text{mw}} = 9389.6$ МГц; $g_{\perp \text{eff}} = 4.375$ при $f_{\text{mw}} = 34247$ МГц. Однако, наблюдаемая зависимость $g_{\perp \text{eff}}$ от величины постоянного внешнего магнитного поля явно говорит о влиянии верхнего электронного спинового дублета $|\pm 3/2\rangle$ на зеемановское расщепление нижнего спинового дублета $|\pm 1/2\rangle$. С другой стороны, эта зависимость $g_{\perp \text{eff}}$ от h_{eZ} оказалась слабой, что свидетельствует о большом энергетическом интервале между дублетами $|\pm 3/2\rangle$ и $|\pm 1/2\rangle$.

Величина параметра начального расщепления электронных спиновых уровней энергии (B_2^0) и истинные значения g -фактора для перпендикулярной ориентации комплекса (g_{\perp}) были определены из уравнений $(\varepsilon_2^{(I)} - \varepsilon_2^{(II)}) = f_{\text{mw}}$, записанных для двух экспериментальных значений частоты микроволнового поля в резонаторе ($f_{\text{mw1}} = 9389.6$ МГц и $f_{\text{mw2}} = 34247$ МГц) и соответствующих им резонансных значений внешнего магнитного поля ($H_{\text{res1}} = 153.01$ мТл и $H_{\text{res2}} = 559.41$ мТл). Оказалось, что в $B_2^0 = 19000 \pm 4000$ МГц и $g_{\perp} = 2.187 \pm 0.002$. При

этом точность определения указанных параметров связана с неучтенными величинами второго порядка теории возмущений. При наблюдаемых ширинах линий ЭПР такую точность можно считать достаточной.

Следующим шагом теоретического анализа результатов эксперимента является расчет параметров ССТВ, каковыми являются величины элементов тензоров ССТВ, $A^{F(i)}$ (см. (1)). Поскольку не рассмотрены еще операторы ССТВ и ЯЗВ, H_{SHFI} и H_{nZ} , являются величинами одного порядка малости, при расчете параметров ССТВ эти операторы должны быть учтены одновременно. Учет соотношений $H_{\text{ZFS}} \gg H_{\text{eZ}} \gg H_{\text{SHFI}} \approx H_{\text{nZ}}$ в расчетах параметров ССТВ с лигандными ионами F_1 — F_9 позволяет считать взаимодействия ядерных магнитных моментов через электронную спиновую плотность незначительными и рассматривать ССТВ с ядром каждого из этих лигандов независимо от других ядер. Поэтому в главных ориентациях парамагнитного комплекса относительно внешнего магнитного поля из каждой группы магнитно эквивалентных ядер можно рассматривать лишь одно ядро, считая, что ССТВ с остальными ядрами этой группы характеризуется такой же энергией. Именно такой подход был использован в настоящих расчетах.

Относительно небольшие величины энергий ССТВ и ЯЗВ позволяют выполнять расчет с точностью первого порядка теории возмущений, рассматривая ССТВ и ЯЗВ только в базисе электронных спиновых функций нижнего квантового дублета, $\{\Phi_2^I, \Phi_2^{II}\}$. В качестве ядерных базисных функций будут использованы собственные функции оператора $I_z^{F(i)}$, представленного в соответствующей системе координат. Таким образом, базисом представления операторов ССТВ и ЯЗВ можно считать четыре функции — $|\Phi_2^I\rangle|m_I = \pm 1/2\rangle$ и $|\Phi_2^{II}\rangle|m_I = \pm 1/2\rangle$. Тот факт, что ось квантования рассматриваемого ядерного магнитного момента в каждой из главных ориентаций направлена относительно оси симметрии комплекса различным образом, учитывается соответствующей трансформацией формы тензоров ССТВ.

Вид тензоров $A^{F(i)}$ для каждого лигандного иона фтора $F(i = 1 - 9)$ различен в зависимости от выбранной системы координат. Но для каждой группы структурно эквивалентных фторов должен быть минимальный набор независимых параметров ССТВ, определяющих компоненты тензоров $A^{F(i)}$ данной группы. В исследуемом комплексе $[\text{NiF}_4\text{F}_4\text{F}_{\text{int}}]^{6-}(\text{C}_{4v})$ восемь лигандных ионов фтора лежат в плоскостях симметрии комплекса. Следовательно, ССТВ с каждым из этих лигандов должно характеризоваться пятью независимыми параметрами, $A_1 - A_5$. Но в ЭПР удастся определить только симметричную часть тензора ССТВ, поэтому можно говорить о четырех параметрах $A_1 - A_4$. Поскольку каждая из двух групп структурно эквивалентных лигандов должна характеризоваться различными наборами параметров $A_1 - A_4$, то в дальнейшем параметры

ССТВ, относящиеся к группе ионов (F_1 — F_4), будут снабжены верхним индексом «a», а параметры группы ионов (F_5 — F_8) — верхним индексом «b». Ион F_9 расположен на оси симметрии комплекса C_{4v} , поэтому ему должен соответствовать диагональный тензор с компонентами $A_{||}$ и A_{\perp} .

В нулевом порядке теории возмущений энергии электронно-ядерных состояний выбираются равными собственным значениям оператора H_S^{sh} . Как отмечено выше, в качестве базисных функций выбираются собственные функции этого оператора, относящиеся только к нижнему электронному спинового дублету, Φ_2^I и Φ_2^{II} . В указанном базисе строится матрица оператора $H_{\text{SI}} = H_{\text{SHFI}} + H_{\text{nZ}}$. В первом порядке ТВ матричными элементами этого оператора между состояниями электронного спинового дублета можно пренебречь. Таким образом, остается проблема диагонализации двух матриц второго порядка, одна из которых представлена в базисе функций $|\Phi_2^I\rangle|m_I = \pm 1/2\rangle$, а базисом другой матрицы являются функции $|\Phi_2^{II}\rangle|m_I = \pm 1/2\rangle$. Результатом решения этой проблемы явились следующие значения параметров ССТВ с лигандами $F_1 - F_8$:

$$A_1^a = -81 \pm 2 \text{ МГц}; A_2^a = 32 \pm 2 \text{ МГц}; \\ A_3^a = 38.7 \text{ МГц}; |A_4^a| = 5 \pm 2 \text{ МГц}.$$

$$A_1^b = -108 \pm 2 \text{ МГц}; A_2^b = 33 \pm 2 \text{ МГц}; \\ A_3^b = 39 \pm 2 \text{ МГц}; |A_4^b| = 17 \pm 2 \text{ МГц}.$$

Параметры ССТВ с междоузельным ионом F_9 : $A_{||} = 121 \pm 5 \text{ МГц}; |A_{\perp}| = 32 \pm 1 \text{ МГц}$.

Следует отметить, что в температурном диапазоне 5—250 К изменения в величинах указанных выше параметров не превышали 0.8 %. Было установлено, что интенсивности линий спектров ЭПР исследуемых парамагнитных комплексов с повышением температуры уменьшаются и при $T = 180 \text{ К}$ лишь незначительно превышают уровень шумов.

Данное исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-22-00402, <https://rscf.ru/project/23-22-00402/>. ЭПР-измерения выполнены с использованием оборудования Распределенного коллективного спектро-аналитического Центра изучения строения, состава и свойства веществ и материалов ФИЦ КазНЦ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hayes W. Crystals with the fluorite structure: electronic, vibrational and defect properties. Oxford: Clarendon Press, 1974. 414 p.
2. Gehlhoff W., Ulrici W. // Phys. Stat. Sol. B. 1980. V. 102. P. 11.

3. *Dorenbos P.* Mechanism of ionic transport in rare earth doped alkaline earth fluorides. Druk: Krips Repro Meppel, 1988. 168 p.
4. *Boyce J.B., Huberman B.A.* // Phys. Reports. 1979. V. 51. P. 189.
5. *Уланов В.А., Зарипов М.М., Фазлижанов И.И.* // ФТТ. 2005. Т. 47. № 9. С. 1596; *Ulanov V.A., Zaripov M.M., Fazlizhanov I.I.* // Phys. Solid State. 2005. V. 47. No. 9. P. 1655.
6. *Зиновьев В.А., Зиновьева А.Ф., Володин В.А. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 2022. Т. 116. № 9. С. 608; *Zinovyev V.A., Zinovyeva A.F., Volodin V.A. et al.* // JETP Lett. 2022. V. 116. No. 9. P. 628.
7. *Маслов А.Ю., Прошина О.В.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 6. С. 896; *Maslov A.Yu., Proshi-*
na O.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 6. P. 786.
8. *Alonso P.J., Casas-Gonzalez J., Alcal R., den Hartog H.W.* // Radiat. Eff. 1983. V. 73. P. 215.
9. *Alonso P.J., Casas Gonzalez J., den Hartog H.W., Alcala R.A.* // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. P. 2722.
10. *Alonso P.J., Casas Gonzalez J., den Hartog H.W., Alcala R.A.* // J. Phys. C. Solid State Phys. 1983. V. 16. P. 3593.
11. *Mabbs F.E., Collison D.* Electron paramagnetic resonance of d transition metal compounds. Elsevier Science Publishers, 1992. 1326 p.
12. *Абрагам А., Блунд Б.* Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Т. 1. М.: Мир, 1972. 672 с.

Structure and magnetic properties of impurity complexes $[\text{NiF}_4\text{F}_4\text{F}_{\text{int}}]^{6-}(\text{C}_{4v})$ in the BaF_2 crystal: EPR study data

V.A. Ulanov^{1,2,*}, I. V. Yatsyk¹, R. B. Zaripov¹, R. R. Zainullin², V.A. Golenishchev-Kutuzov²

¹*Zavoisky Physical-Technical Institute, Federal Research Center "Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences", Kazan, 420029 Russia*

²*Kazan State Power Engineering University, Kazan, 420066 Russia*

*e-mail: ulvlad@inbox.ru

Impurity paramagnetic complexes $[\text{NiF}_4\text{F}_4\text{F}_{\text{int}}]^{6-}(\text{C}_{4v})$, which are a stable associate of a trivalent nickel ion with an interstitial fluorine ion $\text{F}^{-\text{int}}$, have been synthesized in a fluorite structure BaF_2 ionic crystals. The molecular structure of the synthesized complexes was studied by the method of electron paramagnetic resonance at frequencies of 9.39 and 34.25 GHz in the temperature range from 5 to 250 K. It is shown that in the studied complex, the Ni^{3+} ion ($3d^7$, 4F , $S = 3/2$) replaced the lattice cation Ba^{2+} , but, under the influence of $\text{F}^{-\text{int}}$ in the neighboring internode of the octahedral type, shifted towards it from the center of the coordination cube occupied by it. Under the influence of the tetragonal symmetry crystal field, the electron spin levels of the complex split into two Kramers doublets $|\pm 1/2\rangle$, of which the doublet turned out to be the main one. The energy interval between doublets is approximately 114 GHz. A super-superfine structure is observed in the EPR spectra due to the interactions of the electron spin moment of the nickel ion with the nuclei of nine ligand fluorine ions. The parameters of these interactions are defined.

Keywords: EPR, barium fluoride, Ni^{3+} ion, paramagnetic complex $[\text{NiF}_4\text{F}_4\text{F}_{\text{int}}]^{6-}(\text{C}_{4v})$, zero field splitting, superhyperfine interaction.

УДК 538.9

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ИОНОВ Gd^{3+} В УЗКОЗОННОМ ПОЛУПРОВОДНИКЕ $Pb_{1-x-y}Gd_xCu_yS$: ЭФФЕКТЫ ВЛИЯНИЯ РЕЗОНАНСНЫХ ПЕРЕХОДОВ НА ПРОВОДИМОСТЬ

© 2024 г. В. А. Уланов^{1,2}, Р. Р. Зайнуллин^{2,*}, И. В. Яцык¹, А. В. Шестаков³, А. М. Сеницин²

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

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский государственный энергетический университет», Казань, Россия

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт общей физики имени А.М. Прохорова Российской академии наук», Москва, Россия

*E-mail: rrza7@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.07.2024

После доработки 19.08.2024

Принята к публикации 30.08.2024

В кристаллах узкозонного полупроводника $Pb_{1-x-y}Gd_xCu_yS$ ($x = 1.1 \cdot 10^{-3}$; $y = 2.5 \cdot 10^{-3}$) при температурах $T = 5–300$ К обнаружены необычные зависимости формы линий спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) парамагнитных центров Gd^{3+} от температуры и уровня микроволновой мощности в резонаторе спектрометра. На основе анализа параметров формы резонансных линий, зарегистрированных в X -диапазоне, обнаружено, что одной из причин необычных изменений в наблюдаемых спектрах ЭПР центров Gd^{3+} является неравномерное распределение акцепторной примеси меди с образованием областей с различными концентрациями свободных носителей заряда. По-видимому, в этих областях резонансные переходы между спиновыми состояниями центров Gd^{3+} по-разному влияют на величины кинетических характеристик свободных носителей заряда, что приводит к различным вкладам к квазирезонансному поглощению микроволновой мощности.

Ключевые слова: халькогенид свинца, узкозонный полупроводник, электронный парамагнитный резонанс, ион Gd^{3+} , форма линии ЭПР, электроны проводимости

DOI: 10.31857/S0367676524120129, EDN: EWESUL

ВВЕДЕНИЕ

Базовым компонентом исследуемого полупроводникового соединения $Pb_{1-x-y}Gd_xCu_yS$, определяющим его физические свойства, является галенит (PbS). Он относится к группе халькогенидов свинца ($A^{IV}B^{VI}$), представленной узкощелевыми прямозонными полупроводниками PbS , $PbTe$ и $PbSe$ со структурой каменной соли ($NaCl$). Физические свойства материалов этой группы [1] (узкая запрещенная зона (0.23–0.42 эВ), малая эффективная масса, высокая подвижность свободных носителей заряда при малой эффективной массе и большая величина статической диэлектрической проницаемости) являются предпосылками создания на их основе материалов с новыми свойствами.

В частности, внедрение в кристаллическую решетку халькогенидов свинца парамагнитных ионов позволяет получать разбавленные магнитные полупроводники (РМП), в которых спиновые моменты

образующихся парамагнитных центров взаимодействуют со спиновыми моментами свободных носителей заряда (электронов или дырок). Благодаря спин-орбитальному взаимодействию [2,3] состояния свободных носителей, относящиеся к зоне проводимости и к валентной зоне, оказываются перемешанными.

В результате в синтезированных РМП при некоторых условиях могут реализоваться эффекты, зависящие от спиновых моментов свободных носителей заряда и приводящие к появлению у них магнитоуправляемых транспортных свойств.

К настоящему моменту эффекты, приводящие к магнитоуправляемым транспортным свойствам, достаточно глубоко изучены в двумерных наноструктурах, созданных в прямозонных полупроводниках с относительно широкой запрещенной зоной [3]. Однако роль спиновой динамики примесных парамагнитных ионов в формировании магнитоуправляемых

транспортных свойств объемных материалов остается изученной в значительно меньшей степени. Это, по-видимому, объясняется тем, что наиболее эффективным методом изучения динамических свойств парамагнитных центров является метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Но в двумерных наноструктурах общее число парамагнитных центров обычно бывает недостаточным для обнаружения сигналов классическим методом ЭПР. В подобных структурах резонансные переходы между спиновыми состояниями магнитных центров в основном изучались путем детектирования сигналов ЭПР по изменениям проводимости [4]. В таком случае очертания сигналов от резонансных переходов оказывались искаженными и не позволяли в достаточной мере точно определять параметры наблюдаемых взаимодействий. Можно было ожидать, что в халькогенидах свинца, при высоких подвижностях свободных носителей заряда и меньшем энергетическом интервале между валентной зоной и зоной проводимости, эффекты спиновой динамики в спектрах ЭПР могут проявиться и в трехмерных системах. Действительно, в синтезированных нами кристаллах галенита с примесью гадолиния, ($1.1 \cdot 10^{-3} \leq x \leq 1.5 \cdot 10^{-3}$) [5], была обнаружена необычная зависимость формы линий спектра ЭПР кубических центров Gd^{3+} ($S = 7/2$) от микроволновой мощности в резонаторе спектрометра. При достаточно низких температурах ($T < 15$ К) и высоких мощностях электромагнитной волны кроме относительно узких семи линий, характерных для ионов Gd^{3+} , наблюдались значительно более широкие дополнительные линии, положения которых практически совпадали с положениями указанных узких линий. Эти дополнительные линии имели необычную форму «перевернутого колокола» и могли быть вызваны резонансными переходами между спиновыми состояниями лишь некоторой части центров Gd^{3+} , находящихся под влиянием рассеивающихся на этих центрах электронов проводимости. Дело в том, что в кристаллах группы халькогенидов свинца Gd^{3+} является ионом неизовалентного катионного замещения и привносит в решетку допируемого полупроводника избыточный положительный заряд. Компенсация этого заряда в халькогенидах свинца может происходить различным образом. Наиболее эффективным является механизм, приводящий к образованию донорных дефектов с нулевой энергией активации (в галените такими дефектами оказываются вакансии серы, поставляющие в зону проводимости два свободных электрона [1]). Именно поэтому авторы [6,7] пришли к выводу, что примесь гадолиния в кристаллах теллурида свинца проявляет донорные свойства. По аналогии можно предположить, что в галените примесь гадолиния будет вести себя примерно также. Это означает, что в окрестностях примесного иона Gd^{3+} присутствуют слабо связанные с ним электроны, которые, вероятно, влияют на процессы рассеяния свободных электронов. В этой связи в данной работе наряду с примесью гадолиния

в галенит была дополнительно внедрена примесь меди, выступающая здесь как акцепторная примесь [8]. Целью внедрения дополнительной примеси акцепторного типа являлось изучение возможных изменений формы наблюдаемых сигналов ЭПР под влиянием появившихся в кристалле $Pb_{1-x-y}Gd_xCu_yS$ дырок и получение дополнительной информации о механизмах процессов, ответственных за наблюдавшиеся в работе [5] эффекты.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Исследуемые монокристаллы $Pb_{1-x-y}Gd_xCu_yS$ ($x = 1.1 \cdot 10^{-3}$; $y = 2.5 \cdot 10^{-3}$) были выращены вертикальным методом Бриджмена в индукционной установке для выращивания кристаллов «Донец-2» в кварцевых тиглях с конической формой нижнего конца. Примеси гадолиния и меди вводилась в шихту в виде тонких металлических порошков. Для обеспечения стехиометрии в приготавливаемую шихту вводилось необходимое количество серы. Шихта указанного состава загружалась в кварцевый тигель, отжигалась при $T = 250^\circ\text{C}$ в условиях откачки вакуумным насосом ($2.3 \cdot 10^{-4}$ мм. рт. ст.), после чего тигель запаивался. Система нагревателей обеспечивала градиент температур в зоне кристаллизации 250 град/см. Скорость движения фронта кристаллизации равнялась 1.0 см/час.

Образцы для исследований выкалывались из выращенных кристаллических буль с помощью скальпеля и имели размеры $4 \times 2 \times 2$ мм³. Поверхности скола у приготовленных образцов были блестящими и плоскими и совпадали с кристаллографическими плоскостями (001). Эти образцы укреплялись на вертикальном кварцевом держателе так, чтобы повороты держателя вокруг оси позволяли устанавливать образец в резонаторе спектрометра в трех главных направлениях, соответствующих случаям $H_0 \parallel [001]$, $H_0 \parallel [110]$ и $H_0 \parallel [111]$.

Исследования были выполнены методом ЭПР в X-диапазоне при температурах 5—300 К на спектрометре ER200SRC (EMX/plus, Bruker), оснащенном контроллером температуры ITC503S (Oxford instruments).

Экспериментальные спектры ЭПР исследуемого монокристаллического образца $Pb_{1-x-y}Gd_xCu_yS$, зарегистрированные в диапазоне значений внешнего постоянного магнитного поля $0 \leq H_0 \leq 700$ мТл в двух ориентациях ($\langle 001 \rangle \parallel H_0$ и $\langle 111 \rangle \parallel H_0$), представлены на рис. 1. Обе записи выполнены в диапазоне значений постоянного внешнего магнитного поля $0 \leq H_0 \leq 700$ мТл при температуре $T = 5$ К и микроволновой мощности $P_{mw} = 2$ мВт на частоте $f_{mw} = 9419 \pm 1$ МГц. На данном рисунке в средней части каждой записи видна группа из семи линий, которая и представляет спектр ЭПР парамагнитных центров гадолиния в исследуемом образце $Pb_{1-x-y}Gd_xCu_yS$. Число линий, их взаимное

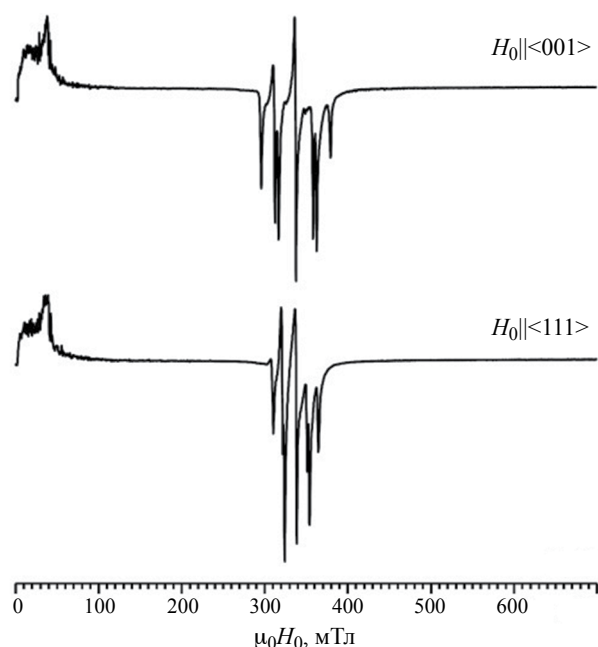


Рис. 1. Спектры ЭПР монокристаллического образца $Pb_{1-x-y}Gd_xCu_yS$, зарегистрированные в ориентациях $\langle 001 \rangle \parallel \vec{H}_0$ и $\langle 111 \rangle \parallel \vec{H}_0$ ($f_{mw} = 9419 \pm 1$ МГц; $T = 5$ К; $P_{mw} = 2$ мВт).

расположение и относительные интенсивности указывают на то, что они принадлежат ионам Gd^{3+} ($S = 7/2$), замесившим катион Pb^{2+} и оказавшимся в центре координационного октаэдра из шести ионов серы S^{2-} . В слабополевой части каждой записи видны всплески нерезонансного поглощения, которые указывают на присутствие в объеме исследуемого образца микроскопических включений металлического свинца [9].

На рис. 2 приведены спектры ЭПР образца $Pb_{1-x-y}Gd_xCu_yS$, зарегистрированные в ориентации $\langle 001 \rangle \parallel \vec{H}_0$ при некоторых выбранных значениях микроволновой мощности в резонаторе спектрометра и температуры образца. В правой части рис. 2 показаны зависимости вида спектров ЭПР от P_{mw} при $T = 14$ К, в левой части — от температуры образца при $P_{mw} = 5$ мВт. Вертикальный масштаб представления спектров в каждой из групп спектров свой, но одинаковый для спектров данной группы. Здесь на рис. 2 видно, что форма каждой из семи линий спектра очень сильно зависит как от мощности P_{mw} , так и от температуры. При достаточно низкой мощности ($P_{mw} \leq 0.05$ мВт) и достаточно высокой температуре ($T \geq 42$ К) форма линий оказывается дайсоновской. Однако при $P_{mw} \geq 0.2$ мВт и $T \leq 30$ К

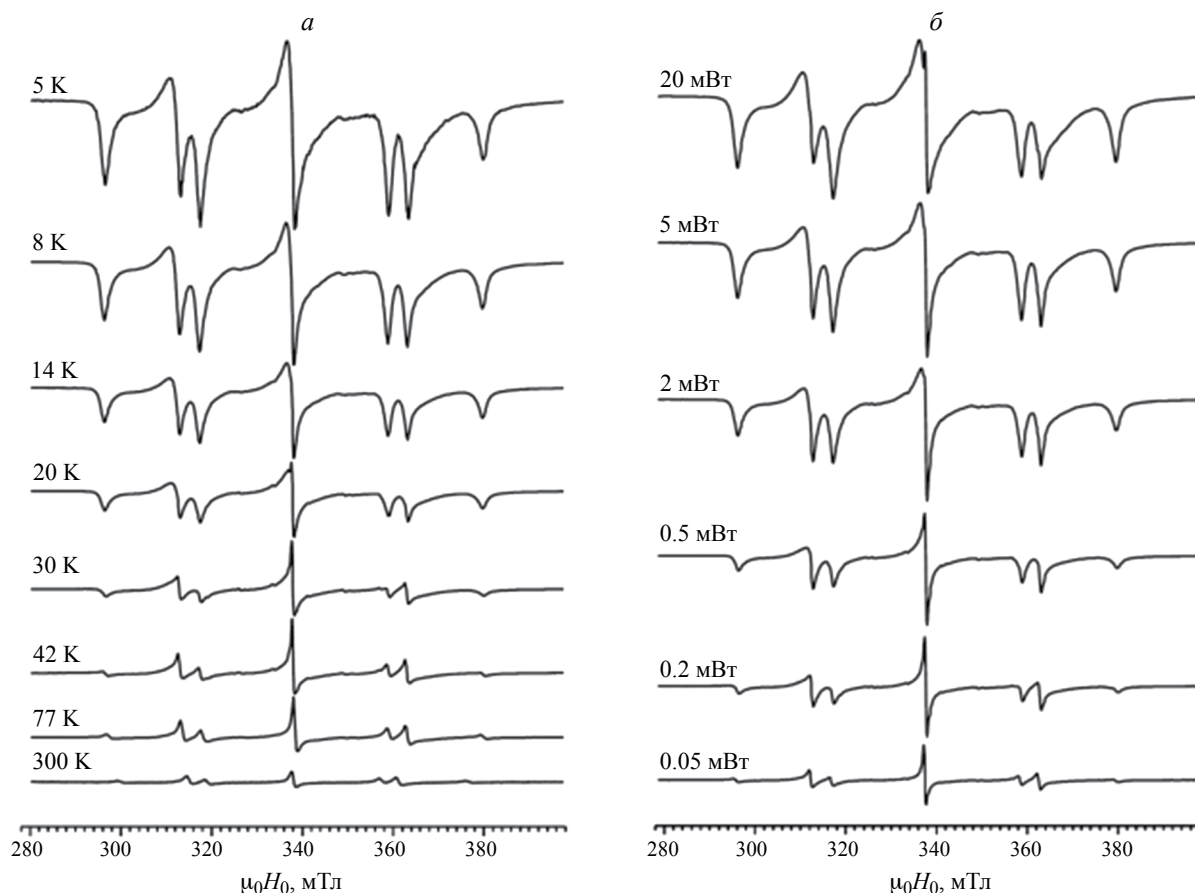


Рис. 2. Спектры ЭПР монокристаллического образца $Pb_{1-x-y}Gd_xCu_yS$, зарегистрированные в ориентации $\langle 001 \rangle \parallel \vec{H}_0$ ($f_{mw} = 9419 \pm 1$ МГц; спектры группы (а) получены при $P_{mw} = 5$ мВт, спектры группы (б) — при $T = 14$ К).

форма линий оказывается более сложной, причем в верхнем спектре правой группы на центральной линии можно заметить присутствие, как минимум, двух линий (широкой и узкой).

Естественно, что, глядя на формы линий, представленных на рис. 2, возникает подозрение о неправильной настройке системы автоматической подстройки частоты (АПЧ) резонатора спектрометра. Поэтому здесь были выполнены тестовые регистрации спектров при целенаправленной расстройке системы АПЧ в пределах, которая оказалась возможным для используемого спектрометра ЭПР. Однако, заметных изменений в спектрах ЭПР, зарегистрированных при значениях мощности и температуры в соответствии с рис. 2, не было обнаружено. Более того, в записях при отключенной системе АПЧ были обнаружены небольшие изменения только в случаях высокого значения микроволновой мощности $P_{mw} = 20$ мВт.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

Известно [10], что спектр ионов Gd^{3+} ($4f^7$, $S = 7/2$, основной мультиплет 8S) в кристаллическом поле кубической группы симметрии состоит из семи линий ЭПР с относительными интегральными интенсивностями, приблизительно соответствующими ряду 7:15:12:16:12:15:7. Положения этих линий меняются в зависимости от ориентации кристалла относительно направления внешнего постоянного магнитного поля H_0 . Угловые зависимости

положений линий тонкой структуры (ТС) спектра ЭПР центров Gd^{3+} кубической симметрии описываются спиновым гамильтонианом (СГ)

$$H_S = \beta_e g S \cdot H_0 + \frac{1}{60} b_4 (O_4^0 + 5 \cdot O_4^4) + \frac{1}{1260} b_6 (O_6^0 - 21 \cdot O_6^4), \quad (1)$$

представленным в декартовой системе координат с осями, параллельными кристаллографическим осям $\langle 001 \rangle$. В СГ (1): β_e — величина магнетона Бора; g — фактор спектроскопического расщепления (g -фактор); b_4 и b_6 — параметры тонкой структуры спектра ЭПР. В данной работе для исследуемого центра Gd^{3+} при $P_{mw} \leq 0,05$ мВт получены значения параметров СГ(1), представленные в табл. 1. Эти параметры с высокой точностью описывают экспериментальные угловые зависимости, представленные на рис. 3 кружочками. Данные угловые зависимости соответствуют вращению вектора внешнего магнитного поля \vec{H}_0 в кристаллографической плоскости $[110]$. Здесь ϑ определяет угол между вектором \vec{H}_0 и кристаллографическим направлением $\langle 001 \rangle$, причем $\vartheta = 0^\circ$ соответствует ориентации $\vec{H}_0 \parallel \langle 001 \rangle$, а $\vartheta = 54.3^\circ$ — ориентации $\vec{H}_0 \parallel \langle 111 \rangle$. Линии спектра помечены цифрами 1–7.

Сравнивая параметры из табл. 1 с теми, что были получены в работе [5], можно сделать вывод, что присутствие примеси меди в исследуемом здесь кристалле $Pb_{1-x-y}Gd_xCu_yS$ не привело к сильному изменению параметров тонкой структуры в СГ(1). Однако

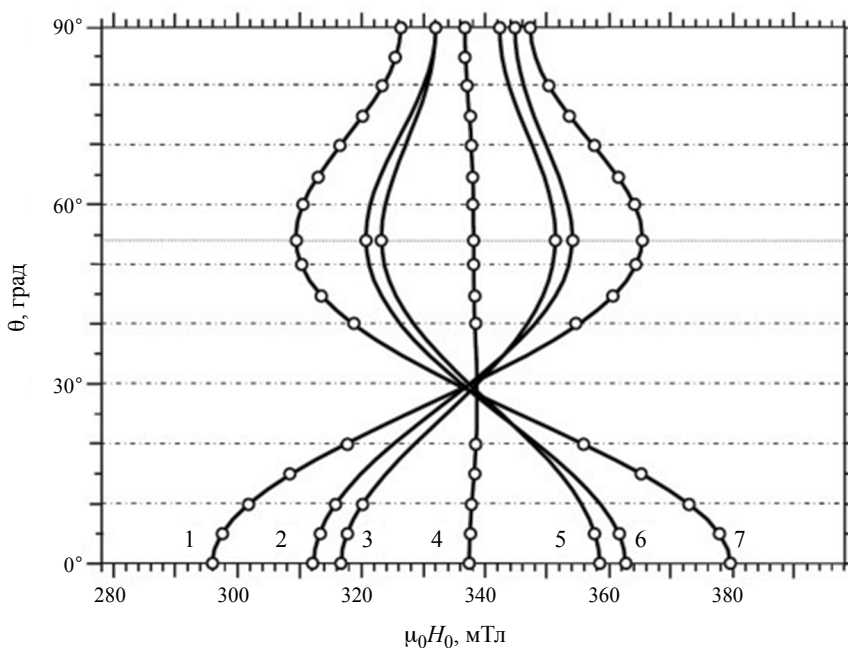


Рис. 3. Угловые зависимости резонансных значений внешнего магнитного поля в исследуемом образце $Pb_{1-x-y}Gd_xCu_yS$, вычисленные со спиновым гамильтонианом (1): $T = 5$ К; $f_{mw} = 9419$ МГц; $P_{mw} = 0.05$ мВт.

заметный рост g -фактора говорит об уменьшении средней концентрации свободных электронов [11] в исследуемом образце.

Таблица 1. Параметры спинового гамильтониана (1) центров Gd^{3+} в кристалле $Pb_{1-x-y}Gd_xCu_yS$ для трех значений температуры.

T , К	Параметры СГ		
	g	b_4 (МГц)	b_6 (МГц)
5	1.9957 ± 0.0002	-60.1 ± 0.1	0.08 ± 0.05
77	1.9952 ± 0.0003	-58.9 ± 0.2	0.1 ± 0.1
305	1.9936 ± 0.0005	-56.8 ± 0.3	~ 0

В данной работе наибольший интерес вызывают зависимости форм наблюдаемых линий ЭПР от мощности и температуры образца. Известно, что форма линий спектра ЭПР парамагнитного центра зависит от процессов, влияющих на время жизни этого центра в спиновых состояниях его основного спинового мультиплета, возбужденных в результате резонансного поглощения мощности СВЧ волны в резонаторе. В спектрах ЭПР бездефектных ионных кристаллов обычно наблюдается лоренцева форма линий, представленная как первая производная от симметричной функции Лоренца,

$$f_L = \frac{1}{\pi \Gamma_L} \cdot \frac{\Gamma_L^2}{\Gamma_L^2 + (H - H_r)^2}, \quad (2)$$

где Γ_L — полуширина линии, H_r — резонансное значение внешнего магнитного поля, относящееся к данной линии. В кристаллах полупроводников с заметной проводимостью наблюдаются линии ЭПР дайсоновой формы, соответствующей первой производной от функции Дайсона,

$$f_D = \frac{d}{dH} \left[\frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_D + \alpha(H - H_r)}{\Gamma_D^2 + (H - H_r)^2} \right], \quad (3)$$

где α — параметр асимметрии, представляющий собой отношение сигналов дисперсии и абсорбции. Эта асимметрия линий ЭПР в проводящих материалах чаще всего обусловлена «скин-эффектом» и неоднородным распределением микроволнового поля в их объемах.

На рис. 4 представлены результаты симуляции форм линий спектра ЭПР образца $Pb_{1-x-y}Gd_xCu_yS$, зарегистрированного при температуре 15 К, микроволновой мощности в резонаторе 5 мВт и в ориентации $H_0 \parallel \langle 001 \rangle$. На этом рисунке цифрой 1 отмечен экспериментальный спектр, а цифрой 2 — симулированный спектр. Кроме семи линий иона Gd^{3+} в экспериментальном спектре присутствуют шесть слабых линий сверхтонкой структуры иона Mn^{2+} , вошедшей в исследуемый кристалл в малом количестве вместе с примесью меди.

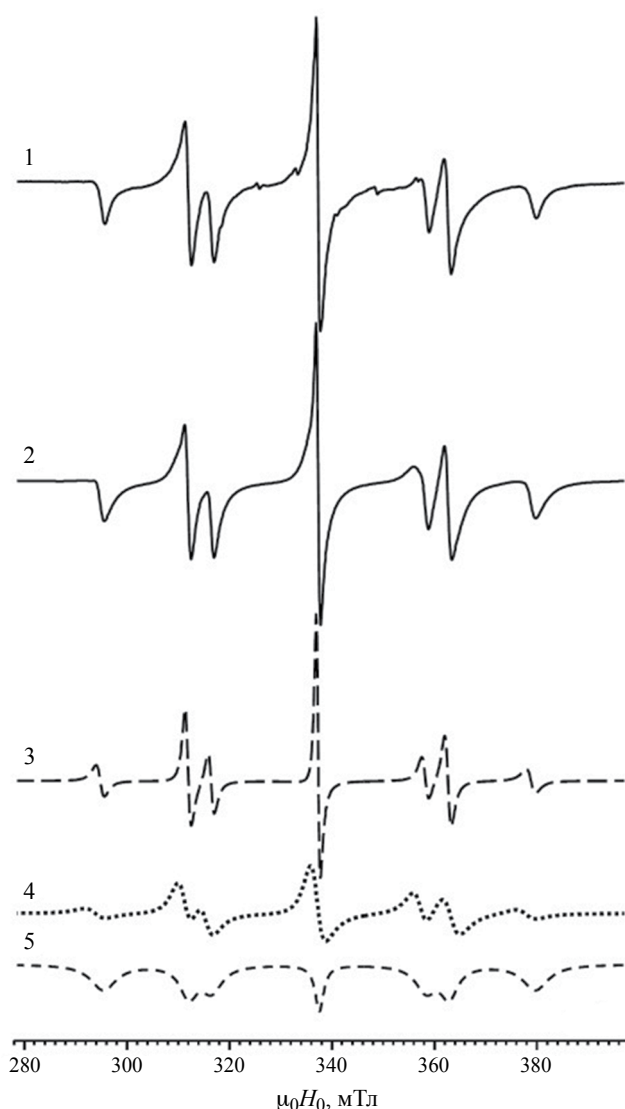


Рис. 4. Результат симуляции спектра ЭПР образца $Pb_{1-x-y}Gd_xCu_yS$ ($T = 15$ К; $f = 9418.7$ МГц, $H_0 \parallel \langle 001 \rangle$).

Компонентами симулированного спектра 2 являются три теоретических спектра, потребовавшихся для описания очертаний наблюдаемого спектра 1. Линии спектров 3 и 4 построены в соответствии с формулой (3). Линиям спектра 5 соответствует не первая производная функции Лоренца, а сама эта функция, но взятая с отрицательным знаком (форма «перевернутый колокол»). Параметры формы линий спектров 3—5 приведены в табл. 2.

Данные табл. 2 свидетельствуют о наличии в исследуемом полупроводниковом кристалле, по крайней мере, трех областей. По-видимому, в этих областях динамика спиновых состояний ионов Gd^{3+} , подверженных воздействию резонансного высокочастотного поля, оказывается различной. В частности, об этом говорит повышенное значение g -фактора центров Gd^{3+} , указывающее

Таблица 2. Параметры формы линий теоретических спектров 3–5, представленных на рис. 4.

Спектр	Параметр	Номер линии (в соответствии с рис. 3)						
		1	2	3	4	5	6	7
3	$H_{\text{res}}, \text{ мТл}$	294.8	311.8	316.2	337.2	358.1	362.6	378.8
	α	0.02	0.39	0.01	0.5	0.1	0.05	0
	$\Gamma_D, \text{ мТл}$	1.4	1.0	1.05	0.68	1.2	1.1	1.6
4	$H_{\text{res}}, \text{ мТл}$	293.8	311.0	315.4	316.8	357.6	363.1	377.8
	α	0.02	0.39	0.01	0.5	0.1	0.05	0
	$\Gamma_D, \text{ мТл}$	3.5	2.5	2.6	2.5	2.6	3.2	3.5
5	$H_{\text{res}}, \text{ мТл}$	295.3	312.2	316.3	337.5	358.6	362.7	379.6
	$\Gamma_L, \text{ мТл}$	6.0	4.0	5.0	2.0	5.0	4.0	6.0

на меньшее значение средней концентрации свободных электронов в исследуемом образце. Учитывая, что акцепторная примесь меди обычно распределяется по объему галенита неравномерно [8], то повышенное значение g -фактора говорит о присутствии в образце областей с различными концентрациями свободных носителей заряда. Очевидно, что кинетические параметры свободных носителей заряда в этих областях должны быть различными. Следовательно, в этих областях передача энергии возбуждения ионов Gd^{3+} в решетку кристалла по механизму «флип-флоп»-переходов будет происходить по-разному. Совершенно необычная форма линий теоретического спектра 5 (особенно отрицательный знак перед функцией (2)) может указывать на то, что поглощение мощности электромагнитной волны в резонаторе спектрометра происходит не только благодаря магнитно-дипольному механизму, но существует другой механизм, который специфически влияет на динамику спиновых состояний ионов Gd^{3+} и зависит от величин кинетических характеристик свободных носителей заряда. И наоборот, поскольку свободные носители связаны с ионами Gd^{3+} обменным взаимодействием, их кинетические характеристики могут оказаться зависящими от процессов резонансного возбуждения спиновых состояний центров Gd^{3+} и последующей их релаксации в основное состояние. Последнее может привести к квазирезонансному поглощению микроволновой мощности [12].

Работа авторов из Казанского физико-технического института им. Е. К. Завойского выполнена при финансовой поддержке в рамках темы государственного задания КФТИ — обособленного структурного подразделения ФИЦ «Казанский научный центр РАН». Измерения методом ЭПР выполнены с использованием оборудования Распределенного коллективного спектро-аналитического Центра изучения строения, состава и свойства веществ и материалов ФИЦ КазНЦ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe и Pb S.M.: Наука, 1968. 384 с.
2. Dyakonov M.I. // In: Springer Series in Solid-State Sciences. V. 157. Springer International Publishing AG, 2017.
3. Kossut J., Gaj J.A. Introduction to the physics of diluted magnetic semiconductors. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2010. 469 p.
4. Teran F.J., Potemski M., Maude D.K. et al. // Physica E. 2003. V. 17. P. 335.
5. Уланов В.А., Зайнуллин Р.Р., Хушея Т.А.Н., Яцык И.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 85. № 12. С. 1682; Ulanov V.A., Zainullin R.R., Housheya T.A.N., Yatsyk I.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. 2021. V. 85. No. 12. P. 1337.
6. Алексеева Г.Т., Ведерников М.В., Гурьева Е.А. и др. // ФТП. 1998. Т. 32. № 7. С. 806; Alekseeva G.T., Vedernikov M.V., Gurieva E.A. // Semiconductors. 1998. V. 32. No. 7. P. 716.
7. Заячук Д.М., Добрянский О.А. // ФТП. 1998. Т. 32. № 11. С. 1331; Zayachuk D.M., Dobryanskiĭ O.A. // Semiconductors. 1998. V. 32. No. 11. P. 1185.
8. Голенищев-Кутузов В.А., Синицин А.М., Лабутина Ю.В., Уланов В.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 7. С. 852; Golenishchev-Kutuzov V.A., Sinitsin A.M., Labutina Yu.V., Ulanov V.A. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. No. 7. P. 761.
9. Уланов В.А., Зайнуллин Р.Р., Синицин А.М. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 12. С. 1773; Ulanov V.A., Zainullin R.R., Sinizhin A.M. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. 2023. V. 87. No. 12. P. 1856.
10. Абрагам А., Блини Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Т. 1. М.: Мир, 1972. 652 с.
11. Story T. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. No. 13. P. 2802.
12. Vladimirova M., Cronenberger S., Barate P. et al. // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. Art. No. 081305(R).

Electronic paramagnetic resonance of Gd^{3+} ions in a $Pb_{1-x-y}Gd_xCu_yS$ narrow-gap semiconductor: effects of resonance transitions on conductivity**V. A. Ulanov^{1,2}, R. R. Zaynullin¹*, I. V. Yatsyk², A. V. Shestakov³, A. M. Sinitsin¹**¹*Kazan State Power Engineering University, Kazan, 420066 Russia*²*Zavoisky Physical-Technical Institute, Federal Research Center "Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences", Kazan, 420029 Russia*³*Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119333 Russia***e-mail: rrza7@yandex.ru*

In a crystals of the narrow-band semiconductor $Pb_{1-x-y}Gd_xCu_yS$ ($x = 1.1 \cdot 10^{-3}$; $y = 2.5 \cdot 10^{-3}$) at temperatures $T = 5-300$ K, unusual dependences of the shape of the lines of the EPR spectra of paramagnetic centers Gd^{3+} on the temperature and microwave power level in the resonator of EPR-spectrometer were discovered by the electron paramagnetic resonance method. Based on the results of the analysis of the shape parameters of the resonance lines recorded in the X -range, it was concluded that one of the reasons for the unusual changes in the observed EPR spectra of Gd^{3+} centers is the uneven distribution of the acceptor impurity of copper with the formation of regions with different concentrations of free charge carriers. Apparently, in these regions, resonant transitions between the spin states of Gd^{3+} centers have different effects on the values of the kinetic characteristics of free charge carriers, which lead to different contributions to the quasi-resonant absorption of microwave power.

Keywords: lead chalcogenide, narrow-gap semiconductor, electron paramagnetic resonance, Gd^{3+} ion, EPR line shape, conduction electrons

УДК 535.375.5

ИЗМЕНЕНИЕ СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ОТ ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНОВЫХ ФОЛЬГ ПРИ ИХ ФТОРИРОВАНИИ

© 2024 г. П. Б. Сергеев¹, *, Н. Н. Мельник¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Физический институт имени П.Н. Лебедева Российской академии наук», Троицкое обособленное подразделение, Москва, Россия

*E-mail: sergeevpb@lebedev.ru

Поступила в редакцию 15.07.2024

После доработки 19.08.2024

Принята к публикации 30.08.2024

Экспериментально изучена трансформация спектров комбинационного рассеяния света от титановых фольг при их фторировании в газовых смесях. Обнаружено, что фторирование ведет к сильному повышению интенсивности полос рассеяния от исходных компонентов нанопокртия титановых фольг. Появляется также новая сильная полоса на $905 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ и широкий континуум с максимумом $\approx 1700 \text{ см}^{-1}$, интенсивность которых возрастает в процессе фторирования.

Ключевые слова: комбинационное рассеяние света, титановая фольга, фторирование, оксид титана, нитрид титана

DOI: 10.31857/S0367676524120138, EDN: EWEOBY

ВВЕДЕНИЕ

Изделия из титана, его сплавов и соединений находят все более широкое применение. Это сопровождается интенсивными поисками методов повышения их функциональности, в частности, за счет модификации поверхностей деталей [1–3]. Контролировать результаты такой модификации можно с помощью методов и инструментария спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), что часто и делается [4–10]. Но здесь есть сложности, которые обусловлены свойствами титана. Из-за его химической активности уже на стадии изготовления при первом контакте с воздухом поверхность титановых изделий покрывается пленкой оксида титана толщиной ≈ 10 – 100 нм . Эта пленка неоднородна по толщине, а величина x в TiO_x варьируется от 1 до 2 [11]. При этом надо отметить, что даже идеальное по стехиометрии TiO_2 может существовать в разных кристаллических состояниях, ключевые из которых известны как анатаз и рутил [12,13]. Кроме того, размеры кристалликов всех фаз могут различаться. И весь набор приведенных факторов у оксидной титановой нанопленки по-своему проявляется в ее спектрах КРС (зависимости интенсивности комбинационного рассеянного света от рамановского сдвига ΔE) [12,14]. А в воздухе есть еще и азот, который может приводить к образованию в поверхностном слое титана соединений TiN и встраиваться в решетку TiO_x [7, 9, 15]. Поэтому спектры КРС с поверхности Ti образцов могут сильно различаться из-за разнообразия их предистории.

Это обстоятельство и осложняет использование спектроскопии КРС для характеристики поверхностей титановых изделий и указывает на необходимость расширения базы данных по этой теме.

В наибольшей степени состояние поверхности может сказываться на потребительских свойствах тонких, $\approx 10 \text{ мкм}$, титановых фольг. Такие фольги используются, в частности, в качестве окон для вывода электронных пучков (ЭП) из вакуумных объемов электронных пушек в разные газовые среды [16–20]. Так, в электронно-пучковых эксимерных лазерах (ЭПЛ) фольговый узел является одним из ключевых элементов, обуславливающих относительно низкий ресурс их работы до ремонта, $\approx 10^4$ импульсов [17, 20]. Здесь ресурс Ti фольг может ограничиваться процессами на поверхностях, контактирующими с разными газами в процессе облучения ЭП [16, 19–20]. Изучение таких процессов методами КРС здесь может быть плодотворным.

Это подтверждает работа [21]. В ней был отмечен факт многократного роста интенсивности спектров КРС от поверхности Ti фольг после их работы в контакте с газовыми смесями KrF -ЭПЛ, содержащими фтор. Сразу же возник вопрос: связан ли этот рост с электронно-пучковым воздействием на фольги или он вызван травлением поверхности титана фтором? Целью данной работы был поиск ответа на данный вопрос путем экспериментального изучения влияния фторирования в газовых смесях Ag/Kr/F_2 на спектры КРС от титановых фольг с разными вариантами их облучения электронным пучком.

МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНИКА
ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальные результаты получены при исследовании титановых фольг, используемых на электронно-пучковой лазерной установке ЭЛА. Ее детальное описание можно найти в [17, 20–22]. Здесь приведем лишь ключевые параметры, важные для характеристики воздействия ЭП на фольги.

Электронный пучок установки ЭЛА импульсный с длительностью 80 нс и частотой повторения не более 5 МГц. ЭП выводится из электронной пушки в лазерную камеру или в воздух через разделитель — слойку, состоящую из двух титановых фольг толщиной 13–20 мкм и полиимидной пленки между ними толщиной около 40 мкм [20–22]. Такая конструкция разделителя, как показал длительный опыт эксплуатации установки ЭЛА, обеспечивает и высокую прозрачность для ЭП, и достаточно высокую надежность [17, 20–22].

Средняя энергия электронов ЭП за импульс составляет около 300 кэВ, а плотность энергии ЭП на входной и выходной поверхности разделителя — до 9 и 5 Дж/см², соответственно. Внешняя титановая фольга разделителя, расположенная со стороны лазерной камеры, получает за импульс дозу от ЭП в центральной зоне облучения на уровне $1.7 \cdot 10^5$ Гр при мощности $2 \cdot 10^{12}$ Гр/с. В конце импульса ЭП эта фольга нагревается примерно на 200°C. Используемые в разделителях установки ЭЛА титановые фольги, исходя из измерений их примесного состава, изготавливались из сплавов типа ВТ1–0.

В одной из серий экспериментов на установке ЭЛА [22] фольги разделителя выдержали 5630 импульсов ЭП при его выводе в воздух. Внешняя титановая фольга разделителя и полиимидная пленка за эту серию импульсов получили суммарную дозу облучения на уровне 1 ГГр [20, 21]. Полоски из этой фольги, как и чистые образцы Тi фольг, использовались в опытах по травлению в газовых смесях Ag/F₂ при общем давлении 1 атм и первичным содержанием F₂ до 40 Торр. Травление образцов проводилось в лазерной камере установки ЭЛА в темноте при комнатной температуре. Время травления было от 1 до 29 сут.

Спектры КРС с поверхности всех этих фольг будут представлены в следующем разделе. Там же будут показаны и спектры от третьей группы Тi фольг, проработавших при выводе ЭП в лазерную камеру КгF-ЭПЛ в контакте с его газовой смесью из Ag/Кг/F₂ = 300/30/1. При давлении 2 атмосферы эта смесь содержала около 5 Торр фтора. Общее время пребывания этих Тi фольг в контакте с фтором не превышало 2 сут. За это время было сделано до 200 импульсов ЭП, а фольги получили дозы облучения до 40 МГр.

Полученные после таких испытаний спектры КРС от Тi фольг, как будет показано далее, имеют

сложную структуру. Для их понимания и сравнения понадобились спектры КРС от наиболее вероятных первичных компонентов титановых покрытий: TiN и TiO₂. Они измерялись на чистых порошках соответствующих соединений титана с размерами частиц около 1 мкм. В придачу к спектрам чистых порошков были получены еще и спектры этих же порошков после их травления вместе с фольгами в газовых смесях Ag/F₂.

Спектры КРС у образцов Тi фольг и порошков регистрировались на установке inVia (Renishaw). Возбуждение КРС и регистрация спектров осуществлялись в стандартной геометрии “на отражение” при использовании возбуждающего лазерного излучения на длине волны $\lambda = 785$ нм. Спектр КРС из [21], который для сравнения будет так же показан далее, измерялся с использованием лазера, излучающего на длине волны 532 нм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 под номером 1 представлен спектр КРС чистой поверхности титановой фольги толщиной 14 мкм, которая используется в сборках слоев для фольгового узла установки ЭЛА. Данный спектр был получен в режиме максимальной чувствительности рамановского спектрофотометра. Спектр мало информативен. В нем лишь угадываются полосы в области $\Delta E \approx 110$ и 230 см⁻¹ и наличие широкого континуума с максимумом около 1500 см⁻¹.

Под номером 2 на рис. 1 показан спектр КРС титановой фольги, отработавшей в слойке установки ЭЛА 5630 импульсов с выводом ЭП в воздух. Эта фольга получила общую дозу облучения около 1 ГГр. Отметим, что спектр КРС с внутренней стороны этой фольги, контактировавшей в слойке с полиимидной пленкой и остатками воздуха, практически не отличался от спектра с поверхности, контактировавшей

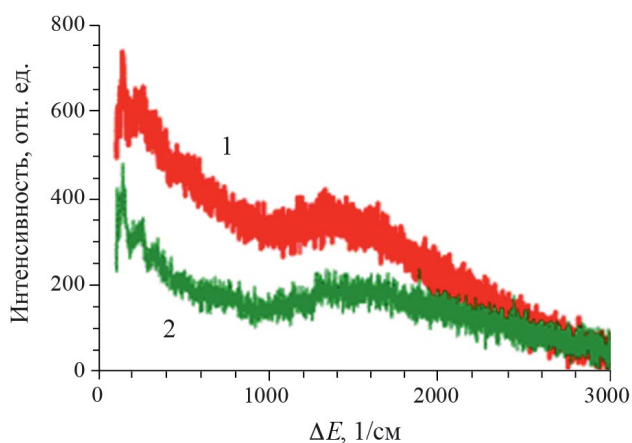


Рис. 1. Спектры КРС чистой титановой фольги (1) и фольги после облучения на воздухе электронным пучком установки ЭЛА с дозой 1 ГГр (2).

с воздухом. По интенсивности, по общему виду, да и по информативности спектр 2 очень похож на 1. Меньшая интенсивность второго спектра может быть обусловлена очисткой поверхности титановой фольги от загрязнений под действием электронного пучка.

На рис. 2 приводятся спектры КРС порошков TiN и TiO₂ до и после их максимально сильного травления в газовой смеси Ag/F₂. Травление продолжалось 29 суток при содержании фтора в исходной смеси 30 Торр.

Общая структура спектра КРС у порошка TiN после травления фтором не изменилась, сохранилось положение трех исходных основных максимумов на 208, 288 и 556 см⁻¹. Подробности о природе всех полос КРС в TiN можно найти в [23] и приводимых в ней ссылок. Здесь лишь отметим достаточно сильное, почти в 5 раз, увеличение интенсивность всего спектра после фторирования.

Номерами 3 и 4 на рис. 2 помечены спектры КРС порошка TiO₂ до (№ 3), и после травления фтором — № 4. Сильные и практически сливающиеся полосы с максимумом на $\Delta E = 143$ см⁻¹ и имеющие интенсивность около 20000 у порошка до фторирования, а после — 26300, здесь были обрезаны для более четкой передачи особенностей спектра у менее интенсивных полос. Природа полос КРС у разных состояний TiO₂ изучается давно, что отражено в списках литературы уже приводившихся ссылок [5, 12—15], а также в [24, 25]. Данные, приведенные в работах [12—15, 24], позволяют провести идентификацию полос TiO₂ с рис. 2 по виду и положению их максимума. Для краткости далее будем помечать соответствующие полосы буквой А, если они могут принадлежать анатазу, и Р — рутилу. Кроме этого, результаты [14] позволяют по соотношению интенсивностей ряда полос А и Р оценивать отношение

масс рутила и анатаза. По использованному порошку TiO₂ эти оценки показывают, что оно близко к 1, т. е. массы рутила и анатаза в частичках порошка почти одинаковы.

Далее, наряду с идентификацией, покажем рост интенсивности полос TiO₂ с рис. 2 после фторирования. А(143 см⁻¹) — увеличение в 1.3 раза; А(196) — 1.4; А(396) — 1.5; А(516) — 1.4; А(640) — 1.4; Р(242) — 1.5; Р(447) — 1.5; Р(608) — 1.6. В среднем интенсивность полос анатаза после травления порошка TiO₂ фтором повысилась в 1.4 раза, а у рутила — в 1.5 раза. Напомним, что у порошка TiN после аналогичного травления интенсивность полос КРС выросла почти в 5 раз. В заключение комментария по рис. 2 отметим факт отсутствия новых линий КРС у порошков TiN и TiO₂ после их фторирования в газовой смеси Ag/F₂.

На рис. 3 представлены типичные спектры КРС поверхности Ti фольг с разной предысторией до фторирования. Спектр № 1 принадлежит поверхности чистой Ti фольги толщиной 14 мкм после ее фторирования 5 сут в газовой смеси Ag/F₂ с содержанием F₂ в 40 Торр. Спектр под № 2 принадлежит Ti фольге получившей на установке ЭЛА дозу в 1 ГГр, а затем протравленной вместе с порошками 29 суток. На обоих спектрах 1 и 2 проявилась новая сильная полоса (далее N) с максимумом на $\Delta E = 905 \pm 5$ см⁻¹ и шириной на полувысоте 84 ± 6 см⁻¹. Эти цифры получены усреднением по 18 разным спектрам КРС. Ни в одной известной нам публикации не удалось найти даже намека на наличие данной сильной полосы с приведенными параметрами в спектрах КРС от поверхностей титановых изделий с разной предысторией.

Появление и рост при фторировании Ti фольг полосы N в спектрах КРС сопровождается ростом в области $\Delta E > 1000$ см⁻¹ интенсивного широкого континуума (далее К) с максимумом в области 1700 см⁻¹, который простирается примерно до 3200 см⁻¹. Экстраполяция показывает, что левое крыло этого К может сказываться на структуре спектра КРС и в области малых $\Delta E > 1000$ см⁻¹. На фоне К присутствуют две относительно узких полосы с максимумами на 1265 ± 6 см⁻¹ (K₁) и 1755 ± 6 см⁻¹ (K₂), интенсивность которых растет при фторировании Ti фольг синхронно с ростом К. С учетом результатов по порошкам можно сделать вывод, что новые полосы N и K на Ti фольгах после фторирования не связаны с химической трансформацией TiO₂ и Ti N.

В спектрах 1 и 2 на рис. 3 в области $\Delta E < 800$ см⁻¹ наблюдаются очень похожие структуры, на которых выделяются отдельные полосы анатаза, рутила и Ti N. Отметим, что интенсивность этих полос почти на порядок выше, чем различимые на рис. 1 первичные полосы у Ti фольг до фторирования.

Пара спектров 3 и 4 на рис. 3 принадлежат одной Ti фольге, отработавшей на установке ЭЛА в контакте с Ag/Kr/F₂ газовой смесью KrF-ЭПЛ. Спектр 3, приводившийся ранее в [21], получен на приборе

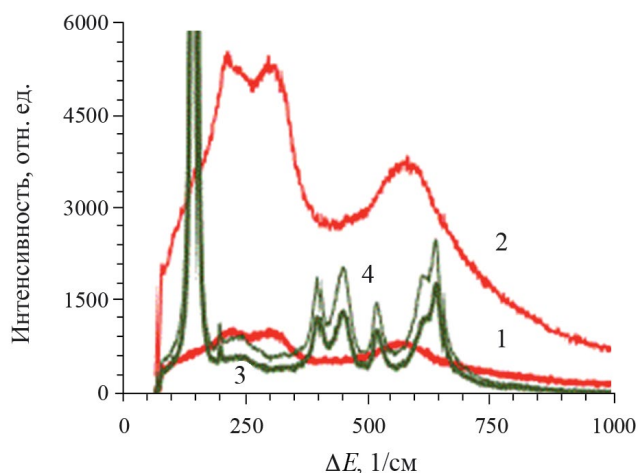


Рис. 2. Спектры КРС порошков TiN и TiO₂ с размерами частиц около 1 мкм, соответственно, до (1 и 3) и после (2 и 4) фторирования 29 сут в газовой смеси Ag/F₂ при 1 атм с содержанием фтора 30 Торр.

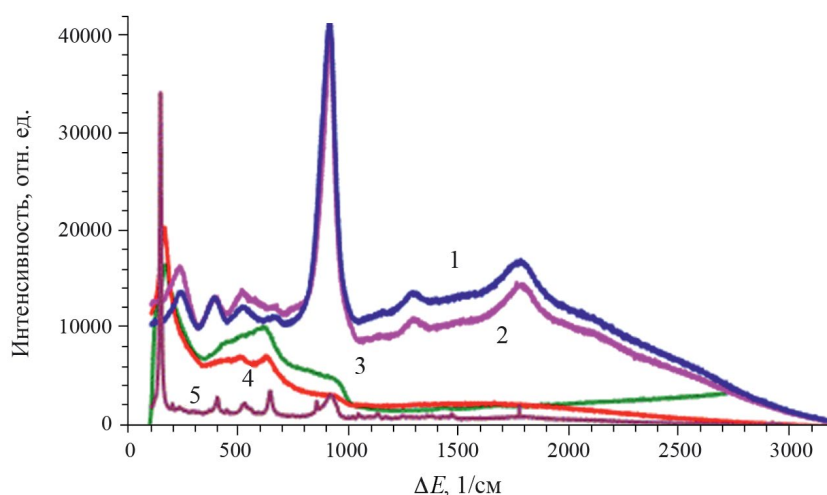


Рис. 3. Спектры КРС: исходная Тi фольга после 5 суток фторирования (1); фольга с предварительным облучением ЭП с дозой 1 ГГр и фторирования 29 сут (2); одна и та же фольга, проработавшая в КrF-ЭПЛ (3 и 4; 3 — прописана на приборе с возбуждающим лазером 532 нм [21]; а 4—785 нм); Тi фольга в области микрокристалла анатаза, протравлена 1 сут (5).

с возбуждающим лазером на 532 нм, а 4 — на 785 нм. У спектров 3 и 4 структура в области $\Delta E < 800 \text{ см}^{-1}$ существенно отличается от структур на спектрах 1 и 2 при незначительной разнице общих интенсивностей, которые более чем на порядок выше интенсивностей исходного спектра (рис. 1). В спектрах 3 и 4 угадывается наличие полосы в области 910 см^{-1} , но ее выделение требует специфических методов анализа спектров КРС [21] не гарантирующих высокой точности.

На рис. 3 представлен еще и спектр под № 5. Этот спектр получен после суточного фторирования чистой Тi фольги в области, где на поверхности был найден кристалл анатаза микронного размера. Узкие линии анатаза на данном рисунке являются реперами, указывающими на возможное положение соответствующих полос в спектрах 1—4. Еще одна

особенность этого спектра — наличие у него полосы с максимумом в области 905 см^{-1} , т. е. полосы N. Но у порошков TiO_2 эта полоса не наблюдалась, а, значит, на титановой фольге она принадлежит структурам, которые располагаются под покровом нанопленки TiO_2 , находящейся в данном месте в состоянии анатаза.

Дополнительное подтверждение этого утверждения дают спектры 2 и 3 на рис. 4. Они получены с соседних участков чистой Тi фольги после ее суточного фторирования. На рис. 4 под № 3 показан тот же спектр, что и № 5 с рис. 3, но, как видно по шкале «Интенсивность», в другой детализации. Вид спектра 2 с рис. 4 показывает, что покрытие TiO_2 в точке его измерения находится в состоянии рутила. Однако и здесь есть полоса N, которая практически сливается с аналогичной полосой в спектре 3.

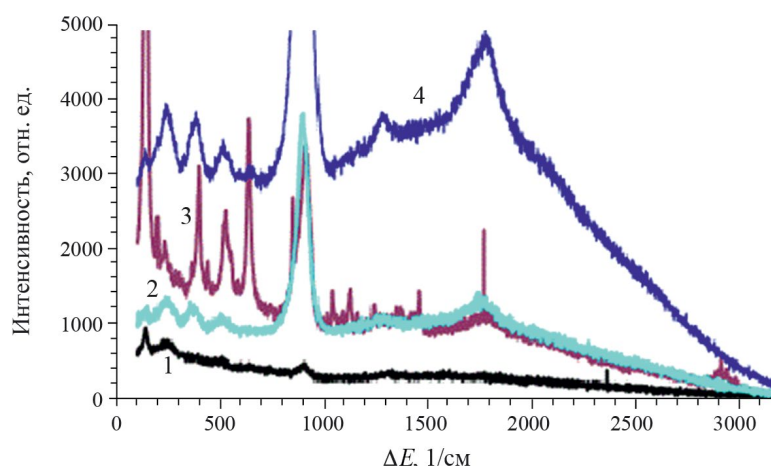


Рис. 4. Спектры КРС чистой Тi фольги в области минимального травления (1); разные участки чистой фольги после суточного травления (2 и 3); та же фольга после 5 сут травления в Ag/F_2 газовой смеси (1 атм, 40 Торр F_2) (4).

Получается, что состояние TiO_2 на поверхности Ti фольги, анатаз это или рутил, не влияет на процессы образования структур, ответственных за полосу N. Совпадение континуумов у спектров 2 и 3 в области $\Delta E > 1000 \text{ см}^{-1}$ так же указывает на то, что порождающие их структуры находятся под пленкой TiO_2 . Что это за структуры — вопрос открытый.

Под номером 1 на рис. 4 приводится спектр КРС у чистой Ti фольги с минимальным уровнем фторирования, после которого становится заметным полоса N. Спектр 4 на рис. 4 получен с фольги после 5 сут фторирования. Набор спектров 1, 2 и 4 здесь иллюстрирует полную картину трансформации спектров КРС от чистой Ti фольги с увеличением уровня фторирования с привязкой к расположению характерных узких полос анатаза от спектра 3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные в работе результаты по экспериментальному изучению изменения спектров КРС от поверхностей титановых фольг с разными комбинациями облучения электронным пучком и фторирования показывают, что основной причиной трансформации спектров является фторирование. Оно приводит к повышению интенсивности спектра КРС в области $\Delta E < 800 \text{ см}^{-1}$, где расположены ключевые полосы оксидов, нитридов и фторидов титана. Это можно использовать для повышения чувствительности методов КРС спектроскопии при изучении этих соединений на титановых изделиях.

Кроме этого, фторирование титана в газовых смесях ведет к появлению в спектрах КРС от его поверхности новой сильной полосы с максимумом на $905 \pm 5 \text{ см}^{-1}$. Появляется, так же интенсивный континуум с максимумом в области 1700 см^{-1} , на фоне которого выделяются две полосы на $1265 \pm 6 \text{ см}^{-1}$ и $1755 \pm 6 \text{ см}^{-1}$. Природа всех этих полос пока не понятна, но можно утверждать, что ответственные за появление этих новых полос структуры, возникают под первичной поверхностной нанопленкой из TiO_2 или Ti N .

Работа выполнена по теме государственного задания Физического института им. П. Н. Лебедева РАН (код темы FFMР-2024-0017).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хохлов В.А., Жаховский В.В., Иногамов Н.А. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2022. Т. 115. № 9. С. 576; *Khokhlov V.A., Zhakhovsky V.V., Inogamov N.A. et al. // JETP Lett.* 2022. V. 115. No. 9. P. 523.
2. Воробьев В.Л., Гильмутдинов Ф.З., Сюгаев А.В. и др. // Физ. металл. и металловед. 2020. Т. 121. № 5. С. 509; *Vorob'ev V.L., Gil'mutdinov F.Z., Syugaev A.V. et al. // Phys. Metals Metallogr.* V. 121. No. 5. P. 460.
3. Комаров Д.В., Коновалов С.В., Жуков Д.В. и др. // Ползуновский вестн. 2022. № 3. С. 204.
4. Тимченко П.Е., Фролов О.О., Тимченко Е.В. и др. // Опт. и спектроск. 2023. Т. 131. № 6. С. 728; *Timchenko P.E., Frolov O.O., Timchenko E.V. et al. // Opt. Spectrosc.* 2023. V. 131. No. 6. P. 684.
5. Kiselyova E.S., Sypchenko V.S., Nikitenkov N.N. et al. // *Lett. Materials.* 2017. V. 7. No. 2. P. 117.
6. Lohse B.H., Calka A., Wexler D. // *J. Appl. Phys.* 2005. V. 97. P. 114912.
7. Mahalingam S., Edirisinghe M.J. // *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2008. V. 41. No. 21. Art. No. 215406.
8. Sarycheva A., Gogotsi Y. // *Chem. Mater.* 2020. V. 32. P. 3480.
9. Бронников К.А., Гладких С.А., Окопруг К.А. и др. // Квант. электрон. 2022. Т. 52. № 11. С. 1042.
10. Popova A.D., Sheveyko A.N., Kuptsov K.A. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2023. V. 15. No. 31. P. 37274.
11. Журухин Д.А., Капустин Ю.И., Ваграмян Т.А. // Успехи в хим. и химич. технол. 2021. Т. 35. № 8. С. 108.
12. Hanaor D.A.H., Sorrell C.C. // *J. Mater. Sci.* 2011. V. 46. P. 855.
13. Hardcastle F.D. // *JAAS.* 2011. V. 65. Art. No. 9.
14. Zanatta A.R. // *AIP Advances.* 2017. V. 7. Art. No. 075201.
15. Surmacki J., Wronski P., Szadkowska-Nicze M., Abramczyk H. // *Chem. Phys. Lett.* 2013. V. 566. P. 54.
16. Blanco-Pinzon C., Liu Z., Voisey K. et al. // *Corros. Sci.* 2005. V. 47. P. 1251.
17. Sergeev P.B. // *J. Russ. Laser Res.* 1993. V. 14. No. 4. P. 237.
18. Бодакин Л.В., Гусаков А.И., Комаров О.В. и др. // ЖТФ. 2016. Т. 86. № 9. С. 122; *Bodakin L.V., Gusakov A.I., Komarov O.V. et al. // Tech. Phys.* 2016. V. 61. No. 9. P. 1404.
19. Egorov I., Smolyanskiy E., Poloskov A., Serebrennikov M. // *Vacuum.* 2022. V. 199. Art. No. 110921.
20. Сергеев П.Б., Морозов Н.В. // Опт. и спектроск. 2019. Т. 126. № 3. С. 280; *Sergeev P.B., Morozov N.V. // Opt. Spectrosc.* 2019. V. 126. No. 3. P. 200.
21. Сергеев П.Б., Ковалец Н.П., Кожина Е.П., Бедин С.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 12. С. 1819; *Sergeev P.B., Kovalets N.P., Kozhina E.P., Bedin S.A. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2023. V. 87. No. 12. P. 1890.
22. Сергеев П.Б., Сергеев А.П., Зворыкин В.Д. // Квант. электрон. 2007. Т. 37. № 8. С. 706; *Sergeev P.B., Sergeev A.P., Zvorykin V.D. // Quantum. Electron.* 2007. V. 37. No. 8. P. 706.
23. Cheng Y.H., Tay B.K., Lau S.P. et al. // *J. Appl. Phys.* 2002. V. 92. No. 4. P. 1845.
24. Balachandran U., Eror N.G. // *J. Solid State Chem.* 1982. V. 42. P. 276.
25. Pawar T.J., Contreras Lypez D., Olivares Romero J.L. et al. // *J. Mater. Sci.* 2023. V. 58. P. 6887.

Changes in Raman spectra from the surface of titanium foils under their fluorination

P. B. Sergeev^{1, *}, N. N. Melnik¹

*¹Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Branch in Troitsk,
Moscow, 108840 Russia*

**e-mail: sergeevpb@lebedev.ru*

The transformation of Raman spectra from titanium foils during their fluorination in gas mixtures was experimentally studied. It was found that fluorination leads to a strong increase in the intensity of scattering bands from the initial components of the nanocoating of titanium foils. A new strong band also appears at $905 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ and a wide continuum with a maximum of $\approx 1700 \text{ cm}^{-1}$, increasing during fluorination.

Keywords: Raman scattering, titanium foil, fluorination, titanium oxides, titanium nitrides.

УДК 535.374:539.194

ОБНАРУЖЕНИЕ ОДИНОЧНЫХ МОЛЕКУЛ ПО ПЛАЗМОННО-УСИЛЕННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КОЛЛОИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ CeYbF_3

© 2024 г. Э. А. Избасарова¹, *, А. Р. Газизов¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Казанский (Приволжский) федеральный университет», Институт физики, Казань, Россия

*E-mail: Izbasarova.E.A@mail.ru

Поступила в редакцию 15.07.2024

После доработки 19.08.2024

Принята к публикации 30.08.2024

Разработана методика обнаружения молекул в растворе с помощью люминесцентных наночастиц. Плазмонные наночастицы изменяют их свечение из-за эффектов Парселла и Ферстера, последний ведет к тушению люминесценции. Моделирование этих эффектов в коллоидном растворе позволяет определить условия усиления и тушения, что открывает путь к увеличению чувствительности сенсоров, основанных на люминесценции.

Ключевые слова: плазмонные наночастицы, эффект Парселла, резонансный перенос энергии Ферстера, моделирование FDTD, люминесцентные наночастицы, обнаружение молекул

DOI: 10.31857/S0367676524120143, **EDN:** EWDAGO

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия наблюдается интенсивное развитие методов исследования, направленных на обнаружение молекул в низких концентрациях [1]. Например, было показано, что создание наноструктур металл-диэлектрик способствует обнаружению целевых молекул (аналитов) в режиме реального времени в концентрациях всего 1 пМ [2]. Оптически индуцированные коллективные колебания электронной плотности в таких наноструктурах на границах металл-диэлектрик, известные как поверхностные плазмоны, представляют значительный научный интерес с момента их открытия. Локализованные поверхностные плазмоны способны значительно увеличить амплитуду электромагнитного поля вблизи границы наноструктуры [3].

С другой стороны, люминесцентные наночастицы (ЛНЧ), легированные редкоземельными элементами, также стали многообещающими материалами для детектирования аналитов в низких концентрациях. Они обладают уникальными способностями, такими как испускание фотонов с преобразованием частоты и термочувствительность [4–6]. Кроме того, отсутствие фотовыжигания и мерцания люминесценции придают этим наночастицам особые свойства, которые делают их идеальными кандидатами для создания сенсоров и биологических анализаторов [7–9]. Многие из этих сенсоров используют резонансный перенос энергии (РПЭ) в качестве механизма действия

для обнаружения конкретной молекулы-мишени [10]. Обычно это основано на передаче энергии из возбужденного состояния ЛНЧ (донора) в основное состояние молекулы или другого материала, который действует как акцептор, что приводит к изменению люминесценции ЛНЧ. В недавних работах, было продемонстрировано, что плазмонные наноструктуры, размещенные в непосредственной близости от ЛНЧ, являются отличным инструментом для настройки люминесценции путем усиления или гашения интенсивности люминесценции [11, 12].

Повышение уровня сигнала обычно осуществляется через согласование частоты поверхностного плазмонного резонанса (ППР) металлической наноструктуры с частотой возбуждения ЛНЧ. Это способствует увеличению интенсивности возбуждения благодаря локализации поля вблизи металлической наноструктуры. Увеличение интенсивности свечения также может быть достигнуто путем повышения скорости радиационного перехода излучателей (эффект Парселла). Это происходит, когда частота ППР металлической наноструктуры соответствует частоте излучения ЛНЧ.

Кроме усиления люминесценции, при выполнении последнего условия может возникать эффект ближнего действия из-за нерадикального РПЭ от иона-донора к металлической наноструктуре, что приводит к тушению люминесценции (эффект

Ферстера). Большинство экспериментальных работ показывают, что люминесценция ЛНЧ усиливается при взаимодействии с различными типами плазмонных металлических наноструктур, такими как серебряные периодические нанорешетки [13], золотые пирамиды, наноотверстия, наностержни, планарные треугольные наноантенны [14–17], а также наноструктуры металл-диэлектрик-металл [18]. Однако тушение люминесценции также было обнаружено в других исследованиях. Например, Чжан и другие [19] обнаружили снижение яркости люминесценции ЛНЧ диаметром 120 нм с кремниевой оболочкой толщиной 20 нм, которые взаимодействовали с золотыми наночастицами диаметром 9.4 нм. Также было продемонстрировано подавление люминесценции, обусловленное нерадиационным РПЭ в ЛНЧ, которые взаимодействовали с золотыми наночастицами аналогичного или меньшего размера [20, 21].

С точки зрения вышеизложенного, плазмонно-усиленная люминесценция представляет собой результат вкладов многих факторов. Среди большого разнообразия экспериментальных данных, касающихся управления люминесценцией частиц с помощью плазмонных наноструктур, выделяются два ключевых фактора, определяющих особые свойства гибридных систем: размер и форма подсистем, а также расстояние между ними. Основная цель данной работы — охарактеризовать с фундаментальной точки зрения конкуренцию между различными механизмами плазмон-индуцированной люминесценции по мере увеличения расстояния между плазмонными и люминесцентными частицами. Это позволит выявить оптимальные расстояния и конфигурации между частицами для создания наносенсоров на основе тушения или усиления люминесценции.

ПАРАМЕТРЫ И УСЛОВИЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Проводилось моделирование плазмонного усиления спонтанного излучения (эффекта Парселла) и ближнепольного переноса энергии (эффект Ферстера) в системе, состоящей из диэлектрической частицы люминофора CeYbF_3 радиусом r_L , покрытой оболочкой полиэтиленimina (ПЭИ) с толщиной d , и золотых частиц, радиусом r_{Au} . В качестве анализатора вблизи рассматриваемой системы тестировался радахлорин и краситель бенгальский розовый. Диэлектрическая проницаемость люминофора была задана с помощью модели Лоренца:

$$\epsilon = \epsilon_d + \frac{Ne^2}{m\epsilon_0} \frac{f_{osc}}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma}, \quad (1)$$

где $\epsilon_d = 2$ — диэлектрическая проницаемость кристаллической матрицы, $N = 10^{21} \text{ см}^{-3}$ — концентрация ионов тербия, $f_{osc} = 6 \cdot 10^{-8}$ — сила осциллятора перехода тербия с основного состояния на уровень 5D_4 [22, 23], ω_0 и γ — циклическая частота и ширина

линии поглощения, которые были взяты из экспериментального спектра, m, e — масса и заряд электрона. Диэлектрическая проницаемость золота была взята из таблиц в справочнике CRC [24]. Табличные значения аппроксимируются встроенными моделями используемой программы для моделирования (Ansys Lumerical FDTD). Показатель преломления полимерной оболочки линкера (ПЭИ) принимался постоянным и равным 1.52 [25].

Молекула анализатора (радахлорин) представлялась в виде сферической частицы радиусом 0.725 нм и диэлектрической проницаемостью, определяемой формулой Клаузиуса—Моссотти:

$$\alpha = 4\pi\epsilon_0 V_a \frac{\epsilon_a - \epsilon_{H_2O}}{\epsilon_a + 2\epsilon_{H_2O}}, \quad (2)$$

где α — поляризуемость молекулы, ϵ_{H_2O} — диэлектрическая проницаемость воды, ϵ_a — диэлектрическая проницаемость анализатора, V_a — объем молекулы анализатора.

Поляризуемости молекул радахлорина и бенгальского розового были рассчитаны следующим образом. Было выполнено квантовохимическое моделирование по теории функционала плотности в программном пакете Orca 5.4 [26] с использованием базисного набора def2-TZVP [27] и гибридного функционала B3LYP-D3 [28, 29] с дисперсионной поправкой Гримма при учете затухания Беке—Джонсона [30, 31]. Геометрия молекул была вначале оптимизирована в соответствии с «жестким» критерием сходимости самосогласованного поля. Найденная изотропная часть объема поляризуемости для хлорина e6, хлорина p6 и пурпурина равна 591, 603 и 587 атомных единиц соответственно, и является статической поляризуемостью (при нулевой частоте). Мы усреднили ее по трем компонентам радахлорина. Зависимость от частоты была взята из спектра поглощения [32]. Для этого спектр поглощения раскладывался на 7 лоренц-контуров, а затем найденные параметры использовались в выражении атомной поляризуемости:

$$\alpha = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_n \left(\frac{M_n^* M_n}{\omega_n - \omega - i\gamma_n/2} + \frac{M_n^* M_n}{\omega_n + \omega + i\gamma_n/2} \right), \quad (3)$$

где M_n — матричный элемент n -го перехода, \hbar — приведенная постоянная Планка.

Матричные элементы находились из условия что поляризуемость при нулевой частоте принимает значение, найденное из квантовохимического расчета. Для простоты молекула считалась изотропной.

В случае молекулы бенгальского розового спектр поглощения был взят из библиотеки [33]. Спектр поглощения раскладывался на 8 лоренц-контуров, а затем найденные параметры использовались в выражении атомной поляризуемости. Матричные элементы находились из условия что поляризуемость при нулевой частоте принимает значение, найденное

из квантовохимического расчета. Молекула также считалась изотропной.

Фактор Парселла вычислялся как отношение локальных плотностей электромагнитных состояний в присутствии и отсутствии плазмонных наночастиц. Для этого рассчитывалась мощность, излучаемая единичным точечным источником света. Локальная плотность состояний определяется формулой:

$$\rho_{\mu}(\vec{r}, \omega) = \frac{6\omega}{\pi c^2} \left\{ \vec{n}_{\mu} \cdot \text{Im}[\mathbf{G}(\vec{r}, \vec{r}, \omega)] \cdot \vec{n}_{\mu} \right\}, \quad (4)$$

где c — скорость света в вакууме, \vec{n}_{μ} — единичный вектор в направлении дипольного момента, \mathbf{G} — полная тензорная функция Грина III рода для электрического поля.

Коэффициент ферстеровского обмена вычислялся как интеграл перекрытия нормированного экспериментального спектра люминесценции ионов Tb^{3+} (рис. 1 синий спектр) и спектра поглощенной в золоте мощности (рис. 1 оранжевый спектр) в расчете на единичную мощность излучения:

$$P_{D \rightarrow A} = -\frac{1}{2} \int \int_{V_A} \omega \epsilon_i \epsilon_0 |E_A|^2 S_D(\omega) d\omega dV, \quad (5)$$

где индексами D, A обозначены величины, относящиеся к донору и акцептору соответственно, $S(\omega)$ — нормированный спектр поглощения, ϵ_i — мнимая часть диэлектрической проницаемости материала акцептора, E_A — напряженность поля в среде акцептора. В роли донора выступают ионы тербия Tb^{3+} ,

акцептором является золотая наночастица. Спектры поглощения и параметры частиц CeYbF_3 были взяты из работ [34–36].

Для моделирования локальной плотности электромагнитных состояний и поглощенной мощности можно использовать метод конечных разностей во временной области (FDTD) [3, 37, 38]. Размер области моделирования составлял $600 \times 600 \times 650 \text{ нм}^3$, размер ячейки вычислительной сетки 4 нм, на объектах была установлена более плотная сетка с размером ячейки 1 нм. Показатель преломления окружающего пространства был выбран постоянным и равным 1.33 (вода). В случае двух сфер моделировались две конфигурации: в первой (параллельной) — люминофор лежит между двумя золотыми наночастицами на одной прямой с ними; во второй (непараллельной) — золотые частицы соприкасаются, люминофор смещен от соединяющей их прямой. Граничными условиями выбраны идеально сочетающиеся слои (PML) в количестве 8 слоев со стандартным профилем в формулировке растяжения координат (stretched-coordinate). Для того чтобы смягчить последствия лестничного приближения неплоских поверхностей на декартовой вычислительной сетке, был применен конформный алгоритм субпиксельного сглаживания.

Источник света представлял собой точечный диполь, расположенный в центре люминофора, и вектор которого направлен в сторону центра золотой сферы (в случае одной сферы) или параллельно прямой, проходящей через центры золотых сфер (в случае двух сфер). Диапазон излучаемых длин волн — 300–800 нм.

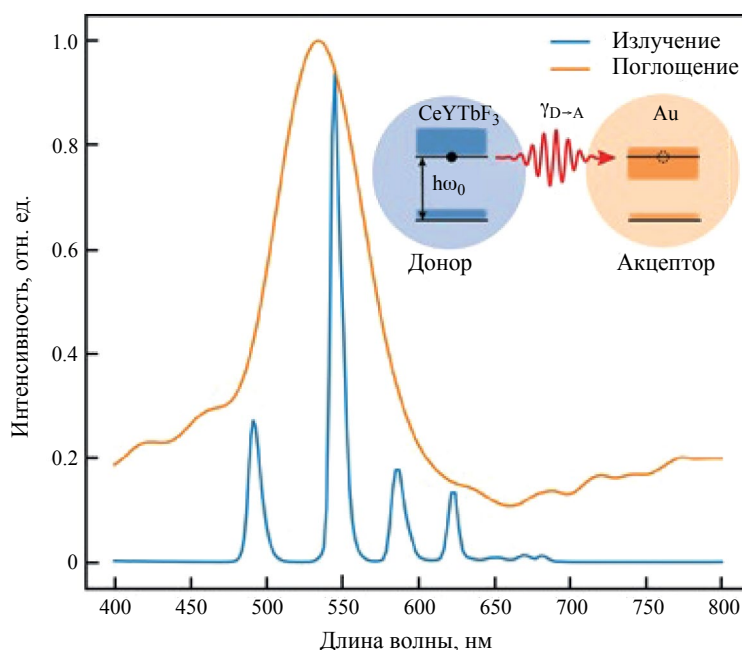


Рис. 1. Нормированный экспериментальный спектр люминесценции ионов Tb^{3+} (синий спектр) и спектр поглощенной в золоте мощности (оранжевый спектр). Во вставке представлено схематичное изображение безызлучательной передачи энергии от донора к акцептору.

ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПАРСЕЛЛА И ФЕРСТЕРА ВБЛИЗИ ПЛАЗМОННЫХ НАНОЧАСТИЦ ОТ ТОЛЩИНЫ ПОЛИМЕРНОГО СЛОЯ ОБОЛОЧКИ ЛЮМИНОФОРА

Проводилось моделирование плазмонного усиления спонтанного излучения (эффекта Парселла) и ближнепольного переноса энергии (эффект Ферстера) в системе, состоящей из диэлектрической частицы люминофора CeTbF_3 радиусом $r_L = 10$ нм, покрытой оболочкой полиэтиленimina с толщиной d от 0 до 20 нм, и одной или двух золотых частиц, радиусом $r_{\text{Au}} = 25$ нм.

Были построены графики зависимости каждого коэффициента от толщины линкера (ПЭИ). На рис. 2 показаны результаты моделирования. Видно, что при всех толщинах слоя линкера парселловское усиление спонтанного излучения превосходит в несколько

раз усиление ферстеровского обмена. Заметим, что степень функции спада ферстеровского усиления с расстоянием оказалась не больше 4. Связано это с тем, что золотая частица не является точечным объектом, следовательно, она поглощает фотоны люминесценции ионов тербия всем своим объемом. Для того чтобы проверить это, было смоделировано взаимодействие люминофора с золотой частицей меньшего радиуса. Показатель степени увеличился (рис. 2б), тем самым подтвердив причину менее слабой зависимости коэффициента Ферстера от расстояния.

Стоит также отметить, что показатели степени зависимостей обоих факторов в конфигурации двух золотых наночастиц оказываются больше вследствие лучшей локализации ближнего поля, что равносильно возбуждению полей более высокого порядка мультипольности. Подтверждением этого факта служит наличие дополнительной моды плазмонного

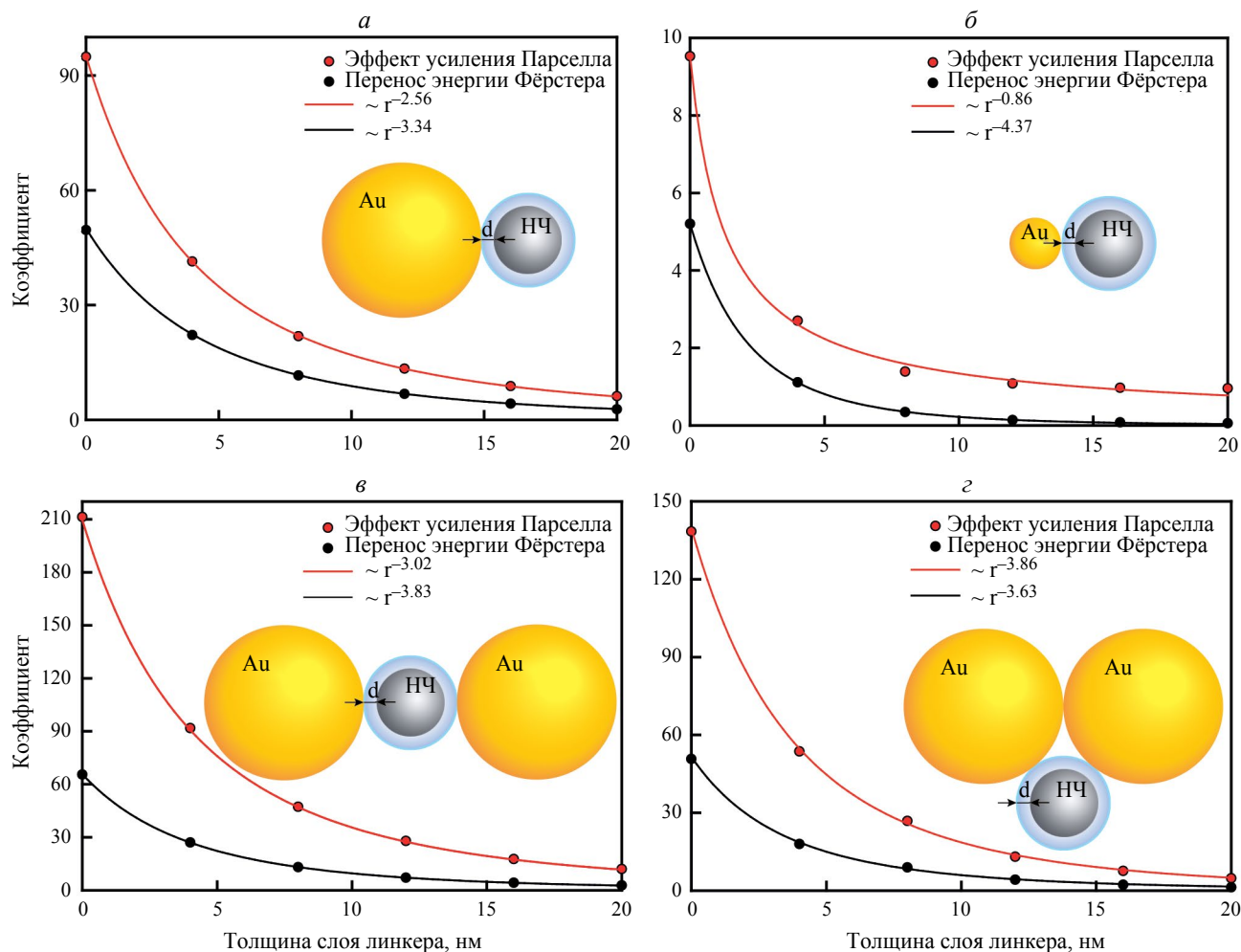


Рис. 2. Зависимость коэффициентов Парселла и Ферстера от толщины слоя линкера в конфигурации с одной золотой наночастицей диаметром 95 (а) и 10 нм (б), в параллельной конфигурации с двумя золотыми наночастицами диаметрами 95 нм (в) и в конфигурации, в которой люминофор связан с двумя соприкасающимися золотыми наночастицами (з). Во вставке представлены схематические изображения конфигураций системы.

резонанса в оранжевой области спектра при «боковом» расположении люминофора относительно оси димера. Однако, степень зависимости коэффициента усиления Парселла от расстояния меньше степени зависимости коэффициента Ферстера. Так как графики вычисленных коэффициентов не пересекаются и коэффициент Парселла больше коэффициента Ферстера, самой оптимальной является минимальная толщина слоя линкера.

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛ АНАЛИТА НА ПЛАЗМОННЫЙ РЕЗОНАНС НАНОЧАСТИЦЫ

Проводилось моделирование изменения плазмонного резонанса в системе, состоящей из диэлектрической частицы люминофора CeTbF_3 радиусом $r_L = 10$ нм и одной золотой наночастицы радиусом $r_{\text{Au}} = 25$ нм, покрытой оболочкой полиэтиленimina (ПЭИ) с толщиной $d = 4$ нм, при присутствии одной

или нескольких молекул аналита вблизи рассматриваемой системы. В качестве аналита тестировался радахлорин и краситель бенгальский розовый.

Моделирование проводилось для случаев отсутствия аналитов, а также наличия 1, 3, 5 аналитов, которые располагались симметрично оси системы в области ближнего поля, возбужденного локализованного плазмонного резонанса.

На рис. 3а показан результат моделирования. Как видно из рисунка наличие даже нескольких аналитов не приводит к какому-либо заметному изменению плазмонного резонанса. Однако детектирование сверхнизких концентраций аналита фактически означает значительное влияние отдельных молекул на плазмонный резонанс золотой наночастицы или их кластеров. Так как молекулы могут оказывать влияние на него главным образом посредством своей поляризуемости (что равносильно показателю преломления получившегося раствора), то наибольшего эффекта следует ожидать в случае, когда частота

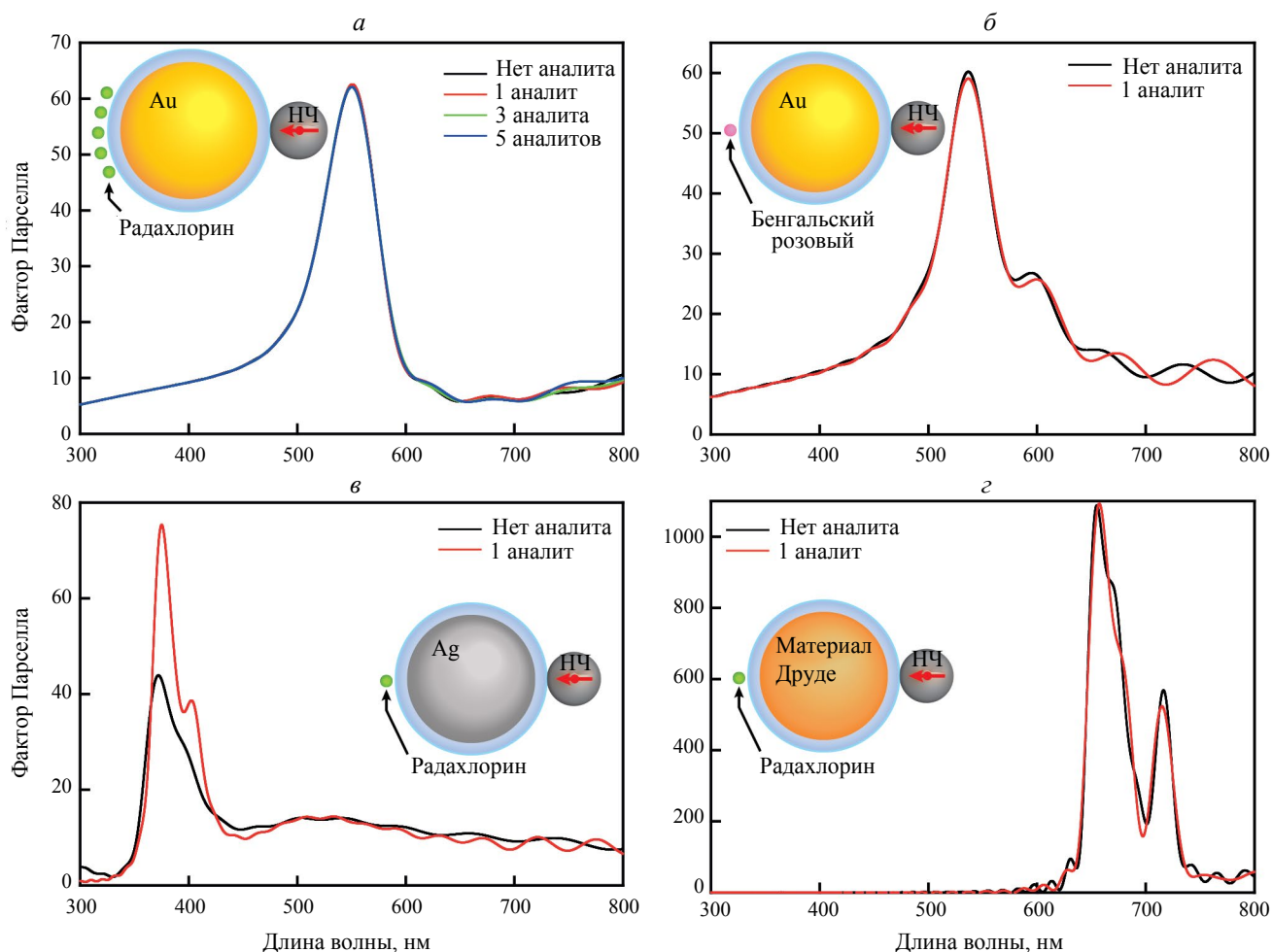


Рис. 3. Коэффициент усиления Парселла в случаях одиночной золотой наночастицы с различным числом молекул аналита (радахлорин) вблизи нее (а), одной молекулы аналита (радахлорин) с серебряной наночастицей (б) и частицей из друде-материала (в), и одной молекулы аналита (бенгальского розового) с золотой наночастицей (г).

электронного перехода в молекуле совпадает с частотой плазмонного резонанса. В этом случае поляризуемость молекулы достигает одного из своих максимумов, немаловажную роль также играет вероятность (или матричный элемент) молекулярного перехода.

Для того чтобы проверить эту гипотезу, было проведено моделирование, в котором материал плазмонной наночастицы подбирался так, чтобы плазмонный резонанс попадал в полосу поглощения аналита. В случае радахлорина использовалось серебро, т. к. плазмонный резонанс серебряной наночастицы находится в фиолетовой части спектра вблизи полосы поглощения радахлорина, и искусственный материал с диэлектрической проницаемостью по модели Друде:

$$\epsilon = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma}, \quad (6)$$

где $\omega_p = 5.35 \cdot 10^{15}$ рад/с — плазменная частота, $\gamma = 2 \cdot 10^{13}$ рад/с — частота столкновений. В случае золотой наночастицы была выбрана молекула красителя бенгальского розового, у которого полоса поглощения находится в зеленой части видимого спектра.

На основании представленных на рис. 3б–г результатов моделирования можно отметить, что воздействие даже одной молекулы аналита существенно влияет на плазмонный резонанс наночастиц. Наблюдаемый сдвиг плазмонного резонанса является подтверждением необходимости выбора оптимального плазмонного материала в зависимости от характеристик анализируемых молекул.

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛ АНАЛИТА НА ПЛАЗМОННЫЙ РЕЗОНАНС КЛАСТЕРА ЗОЛОТЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ЗОЛОТОЙ ПОДЛОЖКЕ

Проводилось моделирование изменения плазмонного резонанса в системе, состоящей из диэлектрической частицы люминофора CeTbF_3 радиусом $r_L = 10$ нм и 5 золотых наночастиц радиусом $r_{Au} = 47$ нм, покрытых оболочкой полиэтиленimina (ПЭИ) с толщиной $d = 4$ нм, на золотой подложке в форме правильной четырехугольной пирамиды при присутствии одной молекулы аналита вблизи рассматриваемой системы.

5 золотых наночастиц располагались на поверхности золотой подложки, образуя правильную четырехугольную пирамиду, люминофор находился в центре пирамиды. Внутри пирамиды из золотых наночастиц вблизи люминофора располагается сфера аналита. Схематичное изображение конфигурации системы (вид сбоку) представлено на рис. 4а. Моделирование проводилось для случаев отсутствия аналитов, а также наличия аналитов обоих видов. На рис. 4б приведены коэффициенты Парселла для всех трех случаев. Видно, что присутствие одной молекулы каждого типа приводит к модификации плотности электромагнитных состояний. Причина этого кроется в том, что данная геометрия кластера наночастиц поддерживает несколько мод плазмонного резонанса. Например, радахлорин также имеет переходы в красно-оранжевой части видимого спектра, что приводит к заметному влиянию на коэффициент Парселла в этой части спектра.

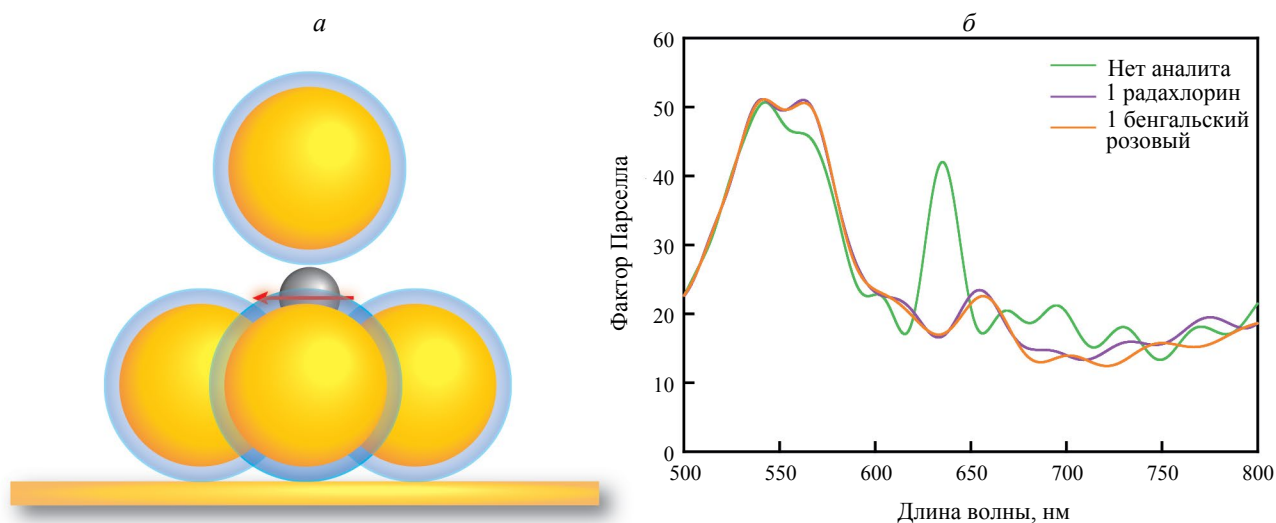


Рис. 4. Коэффициент усиления Парселла для конфигурации 5 золотых наночастиц на золотой подложке в форме пирамиды (а) для случаев отсутствия аналита и присутствия радахлорина или бенгальского розового (б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, изучена возможность обнаружения одиночной молекулы анализируемого вещества с помощью плазмонно-усиленной люминесценции фторидных наночастиц, играющих роль меток. Выполнено моделирование эффектов Ферстера и Парселла в коллоидном растворе люминесцентных наночастиц в присутствии наночастиц золота, которые ответственны за усиление и тушение люминесценции. Показано, что плазмонный резонанс для одночастичных и двухчастичных конфигураций золотых наночастиц, превышающих по размеру ЛНЧ, приводит к доминированию эффекта Парселла при любой толщине слоя полимерного покрытия ЛНЧ. С одной стороны покрытия позволяют регулировать эти эффекты, а с другой позволяют формировать в растворе кластеры плазмонных наночастиц, в которых величина коэффициента Парселла может достигать 200.

Рассмотрев одночастичную конфигурацию, мы показали, что для заметного изменения люминесценции необходимо, чтобы плазмонный резонанс совпадал по частоте с частотой электронного перехода молекулы. В этом случае молекула своим присутствием оказывает наибольшее влияние на плазмонный резонанс, который в свою очередь теснейшим образом связан с интенсивностью люминесценции. Следует отметить, что рассмотренный в работе люминофор содержит в видимом спектре четыре линии, тем самым обеспечивая гибкость в настройке частоты усиления люминесценции для обнаружения молекул, имеющих переход в разных частях спектра. Так, например, для обнаружения радахлорина более оптимальным является сенсор на основе серебряных наночастиц.

Конфигурации димера при которых, частица люминофора располагается между двумя золотыми наночастицами имеет плазмонный резонанс в зеленой области (пик 540 нм), в то время как «боковое» расположение люминофора относительно оси димера в случае наночастиц размером $r_{Au} = 47$ нм приводит к возбуждению дополнительной моды плазмонного резонанса в оранжевой области спектра. Нанокластеры с большим числом частиц или расположенные на золотой подложке поддерживают возбуждение плазмонного резонанса в других областях видимого спектра. Моделирование плазмонного резонанса в присутствии одной или нескольких молекул аналита вблизи люминофора в кластере золотых наночастиц на золотой подложке приводит к небольшому изменению спектральной зависимости коэффициента Парселла, что позволяет спроектировать биосенсор на основе коллоидных ЛНЧ и плазмонных наночастиц.

Исследование выполнено за счет субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету по государственному заданию в сфере научной деятельности (номер проекта FZSM-2022-0021). Авторы выражают благодарность к. ф.-м. н., доц.

Низамутдинову А. С. и к. ф.-м. н. Пудовкину М. С. за плодотворное обсуждение и предоставление экспериментальных спектров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cohen L., Cui N., Cai Y. et al. // ACS Nano. 2020. V. 14. No. 8. P. 9491.
2. Barik A., Otto L.M., Yoo D. et al. // Nano Lett. 2014. V. 14. No. 4. P. 2006.
3. Избасарова Э.А., Газизов А.Р., Харинцев С.С. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 12. С. 1788; Izbasarova E.A., Gazizov A.R., Kharintsev S.S. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 12. P. 1862.
4. Qin X., Xu J., Wu Y., Liu X. // ACS Cent. Sci. 2019. V. 5. P. 29.
5. Chen G., Ohulchanskyy T.Y., Liu S. et al. // ACS Nano. 2012. V. 6. No. 4. P. 2969.
6. Shah S.J., Li W., Tang Y. et al. // Appl. Catal. B. 2022. V. 315. Art. No. 121555.
7. Жарков Д.К., Шмелев А.Г., Леонтьев А.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 12. С. 1746; Zharkov D.K., Shmelev A.G., Leontyev A.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 12. P. 1486.
8. Mendez-Gonzalez D., Lopez-Cabarcos E., Rubio-Retama J., Laurenti M. // Adv. Colloid Interface Sci. 2017. V. 249. P. 66.
9. Yang B., Chen H., Zheng Z., Li G. // J. Luminescence. 2020. V. 223. Art. No. 117226.
10. Han Y., Noor M.O., Sedighi A. et al. // Langmuir. 2017. V. 33. No. 45. P. 12839.
11. Mendez-Gonzalez D., Melle S., Calderón O.G. et al. // Nanoscale. 2019. V. 11. No. 29. P. 13832.
12. Kushlyk M., Tsiunra V., Zhydashchuk Y. et al. // J. Alloys Compounds. 2019. V. 804. P. 202.
13. Lu D., Cho S.K., Ahn S. et al. // ACS Nano. 2014. V. 8. No. 8. P. 7780.
14. Sun Q.C., Munderoor H., Ribot J.C. et al. // ACS Nano. 2014. V. 14. No. 1. P. 101.
15. Saboktakin M., Ye X., Chettiar U.K. et al. // ACS Nano. 2013. V. 7. No. 8. P. 7186.
16. Greybush N.J., Saboktakin M., Ye X. et al. // ACS Nano. 2014. V. 8. No. 9. P. 9482.
17. Yi G., Moon B.S., Wen X. et al. // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. No. 24. P. 13047.
18. Das A., Mao C., Cho S. et al. // Nature Commun. 2018. V. 9. No. 1. P. 4828.
19. Zhang S.Z., Sun L.D., Tian H. et al. // Chem. Commun. 2009. No. 18. P. 2547.
20. Wu Q., Long Q., Li H. et al. // Talanta. 2015. V. 136. P. 47.

21. Li Z., Wang L., Wang Z. *et al.* // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. No. 8. P. 3291.
22. Seregina E.A., Seregin A.A., Tikhonov G.V. // Opt. Spectrosc. 2014. V. 116. No. 3. P. 438.
23. Terra I.A., Borrero-González L.J., Almeida J.M. *et al.* // Quim. Nova. 2020. V. 43. P. 188.
24. Ramble J.R. Handbook of chemistry and physics. CRC Press, 2021. 1550 p.
25. https://www.chemsrc.com/en/cas/9002-98-6_658402.html
26. Neese F. // Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci. 2012. V. 2. P. 73.
27. Weigend F., Ahlrichs R. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. P. 3297.
28. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648.
29. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 785.
30. Grimme S., Antony J., Ehrlich S. *et al.* // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. No. 15. P. 154104.
31. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. // J. Comput. Chem. 2011. V. 32. P. 1456.
32. Valueva S.V., Vylegzhanina M.E., Meleshko T.K. *et al.* // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. P. 89.
33. <https://omlc.org/spectra/PhotochemCAD/html/084.html>.
34. Pudovkin M.S., Kalinichenko S.I., Nizamutdinov A.S. // Opt. Mater. 2024. V. 148. Art. No. 114831.
35. Nizamutdinov A., Lukinova E., Shamsutdinov N. *et al.* // J. Compos. Sci. 2023. V. 7. P. 255.
36. Khusainova A.I., Nizamutdinov A.S., Shamsutdinov N.I. *et al.* // Materials. 2024. V. 17. P. 316.
37. Gazizov A.R., Salakhov M.Kh., Kharintsev S.S. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. Suppl. 1. P. S71.
38. Газизов А.Р., Салахов М.Х., Харинцев С.С. // Письма в ЖЭТФ. 2023. Т. 117. № 9. С. 670; Gazizov A.R., Salakhov M. Kh., Kharintsev S.S. // JETP Lett. 2023. V. 117. No. 9. P. 668.

Single molecules detection according to plasmon-enhanced photoluminescence in CeYbF₃ colloidal nanoparticles

E. A. Izbasarova^{1,*}, A. R. Gazizov¹

¹Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan, 420111 Russia

*e-mail: Izbasarova.E.A@mail.ru

The interaction of luminescent nanoparticles with plasmonic nanoparticles changes their luminescence, which is associated with the appearance of Förster and Purcell effects. To enhance luminescence, it is important to reduce the effect of the Förster effect. The finite difference method in the time domain made it possible to determine the conditions for the predominance of the Purcell effect and to develop a technique for analyzing the amplification of transitions, which increases the sensitivity of sensors based on fluorescent nanoparticles.

Keywords: plasmonic nanoparticles, Purcell effect, Förster resonant energy transfer, FDTD simulation, luminescent nanoparticles, molecule detection.

УДК 533.9...12:535.328:537.876.4

ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ДИСПЕРСИИ И ПОВЕРХНОСТНЫХ МОД ТОНКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК МЕТОДОМ КОНЕЧНЫХ РАЗНОСТЕЙ

© 2024 г. А. Р. Газизов¹*, Э. А. Избасарова¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», Институт физики, Казань, Россия

*E-mail: almargazizov@kpfu.ru

Поступила в редакцию 15.07.2024

После доработки 19.08.2024

Принята к публикации 30.08.2024

Алгоритмы моделирования пространственной дисперсии в средах с близкой к нулю диэлектрической проницаемостью (НДП) необходимы для проектирования компактных нелинейно-оптических устройств. Моделирование тонкой металлической пленки с помощью развитого метода конечных разностей во временной области показывает, что наличие пространственной дисперсии увеличивает групповую скорость поверхностной моды вблизи НДП.

Ключевые слова: пространственная дисперсия, гидродинамическая модель, близкий к нулю показатель преломления, метод конечных разностей во временной области, поверхностные плазмон-поляритоны, тонкие металлические пленки

DOI: 10.31857/S0367676524120158, EDN: EVTCZC

ВВЕДЕНИЕ

Прогресс в производственных и цифровых технологиях и дизайне новых материалов в настоящее время трудно представить без изучения закономерностей и управления взаимодействием фотонов с индивидуальными молекулами среды или различными возбуждениями в твердом теле. Материалы, в которых возбуждаются плазмонные и другие оптические резонансы, позволяют локализовать энергию электромагнитного поля и усилить оптический отклик вещества на несколько порядков по величине. Одними из такими материалов, являются среды с близкой к нулю диэлектрической проницаемостью (НДП, калька с англ. epsilon-near-zero, ENZ), у которых на некоторой частоте (называемой НДП-частотой ω_{ENZ}) действительная часть диэлектрической проницаемости равна нулю. Они обладают такими уникальными свойствами, как локализация в своем объеме электрического поля большой напряженности, малая инерция оптического отклика, большая фазовая скорость и малая групповая скорость [1,2], что может найти применение в интегрированной фотонике [3–6], нелинейной оптике [7–11], оптической микроскопии [1,2,11] и даже квантовых технологиях [12]. В этих средах весьма примечательны нелинейно-оптические эффекты генерации высших гармоник (вплоть до девятой) [13] и сверхконтинуума [14], а также гигантское изменение показателя преломления [15] и эффекты

преломления света во времени при сверхбыстрых переключениях диэлектрической проницаемости [16]. В отличие от традиционных плазмонных материалов (например золота), материалы с НДП в рабочем диапазоне длин волн обладают гораздо меньшими оптическими потерями [1,2,17], что позволяет их рассматривать и как перспективную платформу для реализации нелинейно-оптических преобразований. Более того, существуют материалы, НДП-частоту которых можно настраивать при синтезе [17]. В то же время развитие науки в данных направлениях привело к тому, что моделирование процессов взаимодействия света с веществом стало неотъемлемым шагом в исследовании. В частности, моделирование показывает в таких средах усиление комбинационного рассеяния света и возможность оптического охлаждения твердого тела [18–21].

При моделировании генерации гармоник и других нелинейно-оптических эффектов в средах с НДП развитие получил гидродинамический подход, при котором свободные электроны рассматриваются как заряженная жидкость. Эта модель учитывает конвекцию электронов, гидростатическое давление, магнитные силы. Также эта модель позволяет описывать существенную пространственную дисперсию материала с НДП [22–25], которая связана с гидростатическим давлением заряженной жидкости и сильно проявляется в тонких пленках. Пространственная дисперсия равносильна нелокальности

отклика диэлектрической проницаемости, при которой электрическое поле в некоторой области среды приводит к перераспределению заряда в другой части среды. Эта нелокальность приводит к смещению резонансной частоты генерации второй или третьей гармоники в фиолетовую сторону спектра [24], индуцированной анизотропии диэлектрической проницаемости [22], а также к ограничению максимального значения усиления электрического поля внутри материала [26]. Дополнительно к этому, метаматериалы с нулевой эффективной проницаемостью могут обладать наведенной оптической нелокальностью, связанной с вытекающими модами в ограниченных элементах наноструктуры. Связанные электроны и колебательные возбуждения могут быть смоделированы как осцилляторы Лоренца.

Целью данной работы является численное моделирование линейных эффектов пространственной дисперсии сред с НДП с помощью метода конечных разностей во временной области (англ. finite-difference time-domain, FDTD) [27]. На сегодняшний день ни одно существующее коммерческое или свободно распространяемое ПО для моделирования методом FDTD не содержит встроенной модели пространственной дисперсии. Более того, в средах с НДП очень актуально моделирование переходных процессов на временных интерфейсах, для которого необходимы расчеты во временной области. Разработка такой модели позволит в будущем включить в нее и моделировать различные нелинейно-оптические взаимодействия вблизи НДП при распространении коротких лазерных импульсов или при сверхбыстром переключении диэлектрической проницаемости, что является в конечном итоге важным шагом для развития элементной базы фотонных интегральных схем и оптических аналоговых вычислений [28].

ОПИСАНИЕ МЕТОДА И ПАРАМЕТРОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ

В работе [29] представлены основные уравнения гидродинамической модели пространственной дисперсии. Запишем эти уравнения в терминах объемной плотности тока проводимости:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \vec{D}}{\partial t} &= \text{rot } \vec{H} - \vec{J}, \\ \rho &= \text{div } \vec{D}, \\ \frac{\partial \vec{J}}{\partial t} + \gamma \vec{J} &= \omega_p^2 \epsilon_0 \vec{E} - \beta^2 \nabla \rho.\end{aligned}\quad (1)$$

Здесь ρ обозначает индуцированную плотность заряда, ω_p — плазменная частота, γ — параметр частоты столкновений электронов с решеткой из модели Друде, учитывающий затухание в среде, $\beta^2 = 3/5 v_F^2$ — коэффициент, появляющийся в выражении для давления идеального ферми-газа. Уравнения (1) записаны в таком виде и порядке для удобства их

дискретизации и встраивания в разностную схему FDTD. Как известно [30], в разностной схеме FDTD каждый шаг во времени происходит поочередное обновление электрического и магнитного полей в каждой точке рабочей области. При этом значения электрического поля рассчитываются следующим образом: (i) вначале, интегрируется во времени уравнение Максвелла для ротора магнитного поля, обновляется значение вектора \vec{D} электрического смещения; (ii) затем находится вектор \vec{E} , применяя разностную схему для материальных уравнений.

В нашей работе использовался подход, в котором дисперсионный (т. е. зависящий от частоты) отклик среды полностью выражается через вектор \vec{J} плотности полного тока проводимости [31]. Так как производная плотности тока определяется значением самого электрического поля \vec{E} (а не производной) и, наоборот, производная вектора \vec{D} по времени определяется значением плотности тока — то в разностной схеме FDTD значения тока отстоят на полшага по времени от значений \vec{E} подобно значениям магнитного поля \vec{H} . Таким образом, во втором порядке точности аппроксимации производных разностная схема приобретает вид (опуская дискретизацию полей в пространстве):

$$\begin{aligned}\vec{D}^{n+1} &= \vec{D}^n + \Delta t \cdot (\text{rot}_\Delta \vec{H}^{n+1/2} - \vec{J}^{n+1/2}), \\ \rho^{n+1} &= \text{div}_\Delta \vec{D}^{n+1}, \\ \vec{J}^{n+1/2} &= \frac{2 - \gamma \Delta t}{2 + \gamma \Delta t} \vec{J}^{n-1/2} + \\ &+ \frac{2 \Delta t}{2 + \gamma \Delta t} (\omega_p^2 \epsilon_0 \vec{E}^n - \beta^2 \text{grad}_\Delta \rho^n),\end{aligned}\quad (2)$$

где Δt — шаг по времени, верхними индексами указаны номера шагов, символами rot_Δ , div_Δ , grad_Δ обозначены пространственные конечно-разностные аппроксимации дифференциальных операторов ротора, дивергенции и градиента соответственно. Вектор \vec{D} в данной схеме содержит вклад только от связанных электронов. Так как данная модификация разностной схемы сопряжена с введением дополнительных пространственных производных (а именно градиента плотности заряда), то реализовать ее в имеющихся пакетах для моделирования нет возможности. Поэтому алгоритм FDTD в двумерной ТМ-формулировке (с векторами E_x , E_z , H_y) с применением данной разностной схемы для пространственной дисперсии был реализован самостоятельно.

Геометрия моделируемой системы показана на рис. 1. Тонкая металлическая пленка толщиной $d = 20$ нм, помещена на стеклянную подложку с показателем преломления 1.5 так, что границы пленки совпадают с плоскостью XY . Рабочая область моделирования составляла 5200×400 нм² с размером ячейки равномерной вычислительной сетки 4 нм. Граничными условиями выбраны идеально сочетающиеся слои (PML) в количестве 32 слоев в направлении оси X и 16 слоев в направлении оси Z со стандартными профилем в формулировке растяжения координат

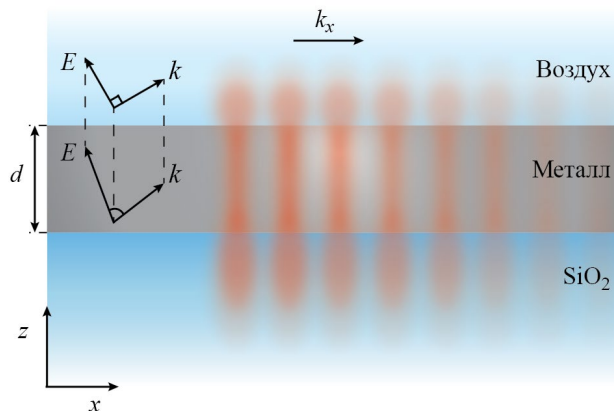


Рис. 1. Схематическое изображение моделируемой системы, состоящей из тонкой металлической пленки толщиной d , расположенной на подложке из SiO_2 и окруженной воздухом. Плоскость рисунка совпадает с плоскостью XZ . Распространяющийся плазмон-поляритон имеет ТМ-поляризацию (вектор E лежит в плоскости рисунка). Внутри пленки с пространственной дисперсией электрическое поле не перпендикулярно волновому вектору.

(stretched-coordinate). Источник представлял собой точечный магнитный диполь, расположенный в середине металлической пленки, и направление которого перпендикулярно плоскости моделирования. Импульс излучения диполя имел профиль огибающей во времени в виде первой производной функции Гаусса шириной 10 шагов во времени и центральную частоту несущей 500 ТГц. Моделирование осуществлялось 2000 шагов.

Параметры материала: проникаемость связанных электронов $\epsilon_b = 5.4$, плазменная частота $\omega_p = 1.38 \cdot 10^{16}$ рад/с, $\gamma = 25 \cdot 10^{12}$ рад/с, скорость Ферми $v_F = 3/137$ скорости света. В ходе моделирования сохранялись значения поля внутри металлической пленки [1].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проводилось моделирование собственных мод тонкой металлической пленки в двух случаях — отсутствия и наличия у пленки пространственной дисперсии. Для построения дисперсионных зависимостей осуществлялось двумерное пространственно-временное преобразование Фурье. На рис. 2 представлены результаты моделирования в виде дисперсионных диаграмм. Хорошо заметны поверхностные моды, локализованные внутри и вблизи тонкого металлического слоя. Как известно, в таких пленках вблизи НДП-частоты могут возбуждаться поверхностные моды, которые называют модами Берремана для области волновых чисел внутри светового конуса, и модами вблизи НДП, если волновой вектор лежит вне светового конуса [32]. Наклон дисперсионных кривых этих мод и величина нормальной компоненты электрического поля зависят от толщины пленки, и при достаточно малой величине последней наблюдается усиление нелинейно-оптических эффектов [33]. Оба этих явления, а именно малая групповая скорость и усиление нормальных к поверхности компонент поля, предлагаются в качестве механизмов усиления [34]. Асимптоты дисперсионных кривых высокочастотной и низкочастотной мод ниже

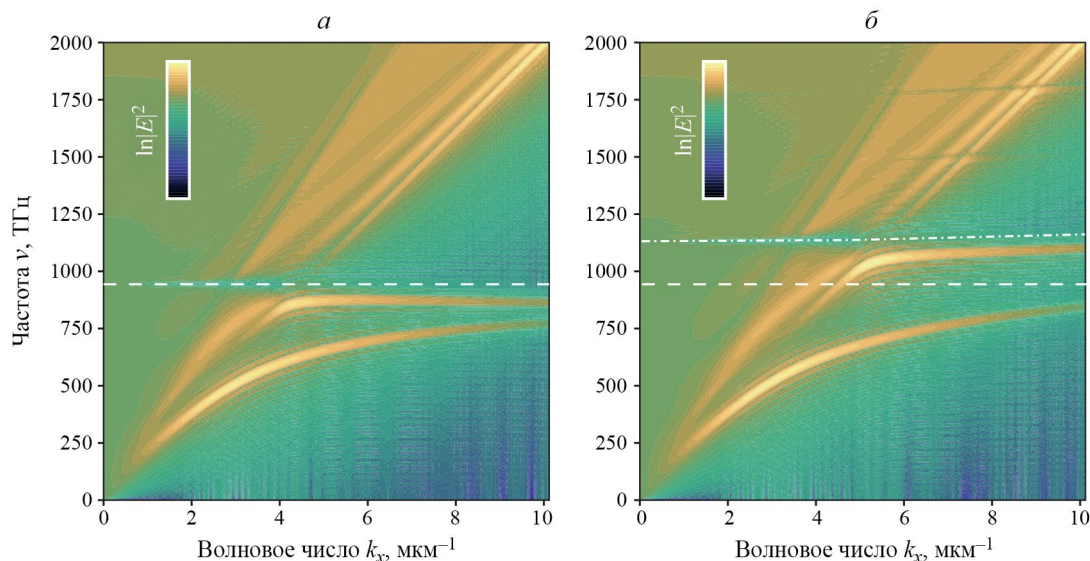


Рис. 2. Дисперсионные диаграммы собственных мод тонкой металлической пленки в случае отсутствия (а) и наличия (б) пространственной дисперсии, полученные с помощью моделирования. Параметры пленки: $d = 20$ нм, $\epsilon_b = 5.4$, $\omega_p = 1.38 \cdot 10^{16}$ рад/с, $\gamma = 25 \cdot 10^{12}$ рад/с, скорость Ферми $v_F = 3/137$ скорости света. Штриховой линией обозначено положение частоты НДП; штрихпунктирной линией обозначена кривая, определяющая положение моды Берремана (внутри светового конуса) и НДП-моды (вне светового конуса) в случае наличия пространственной дисперсии (б).

плазменной частоты также являются постоянными функциями на бесконечности, причем дисперсионная кривая высокочастотной моды в общем случае не монотонна [32].

Тем не менее, в случае наличия у материала пространственной дисперсии (рис. 2б) видно, что дисперсионные кривые поверхностных мод монотонно возрастают. Более того, их асимптоты имеют положительный наклон. Это означает, что групповая скорость НДП-моды перестает быть малой, что ограничивает усиление нелинейно-оптического отклика. Кроме того, как и другие моды, связанные с какой-либо неоднородностью, их невозможно возбудить падающим светом непосредственно — для возбуждения НДП-моды необходимо выполнение специальных условий фазового синхронизма или согласование поверхностных импедансов.

С другой стороны моды Берремана также обладают малой групповой скоростью, но их возбуждение не требует согласования поверхностных импедансов. Волновой вектор данной моды лежит внутри светового конуса, поэтому данная мода является вытекающей. Другим результатом, к которому приводит пространственная дисперсия, является увеличение частоты моды Берремана (рис 2б). Этот результат находится в согласии с экспериментами, в которых наблюдался сдвиг резонансной частоты генерации второй гармоники в фиолетовую сторону оптического спектра [23]. Существует также дополнительный сдвиг частоты максимума нелинейных эффектов из-за наличия у диэлектрической проницаемости мнимой части [35]. Поэтому при проектировании устройств

нелинейного преобразования света должны быть учтены все эти вклады.

Для проверки полученных результатов, дисперсионные соотношения были аналитически найдены из уравнений Максвелла. Дисперсионное уравнение любой моды имеет вид $g(\omega, k_x) = 0$, т. е. дисперсионные кривые соответствуют нулю функции $g(\omega, k_x)$. Поэтому для визуализации дисперсионных кривых был построен натуральный логарифм функции $g(\omega, k_x)^{-1}$, они соответствуют полюсам этой функции. Аналитический вид функции $g(\omega, k_x)$ для металлического слоя, ограниченного с обеих сторон диэлектриками, может быть найден в работах [18, 32]:

$$g(\omega, k_x) = i \operatorname{tg}(k_{2z} d) \left(\frac{\kappa_1 \kappa_3}{\kappa_2} + \kappa_2 \right) - (\kappa_1 + \kappa_3), \quad (3)$$

где $\kappa_j = k_{jz}/\epsilon_j = \sqrt{(\epsilon_j \omega^2/c^2 - k_x^2)}/\epsilon_j$, индекс $j=1,2,3$ для воздуха, металла и стекла соответственно, в случае металла $\epsilon_2 = \epsilon_b - \omega_p^2/(\omega^2 + i\omega\gamma)$, d — толщина металлической пленки. На рис. 3а показаны дисперсионные кривые собственных поверхностных мод плазмон-поляритонов для среды без пространственной дисперсии. Как видно в целом поведение дисперсионных кривых соответствует результатам численного моделирования, что говорит о корректности численного метода. Незначительные отклонения для мод выше плазменной частоты объясняются тем, что при моделировании записывалось поле только внутри металлического слоя, тем самым моды, локализованные преимущественно за пределами слоя, оказались менее проявлены.

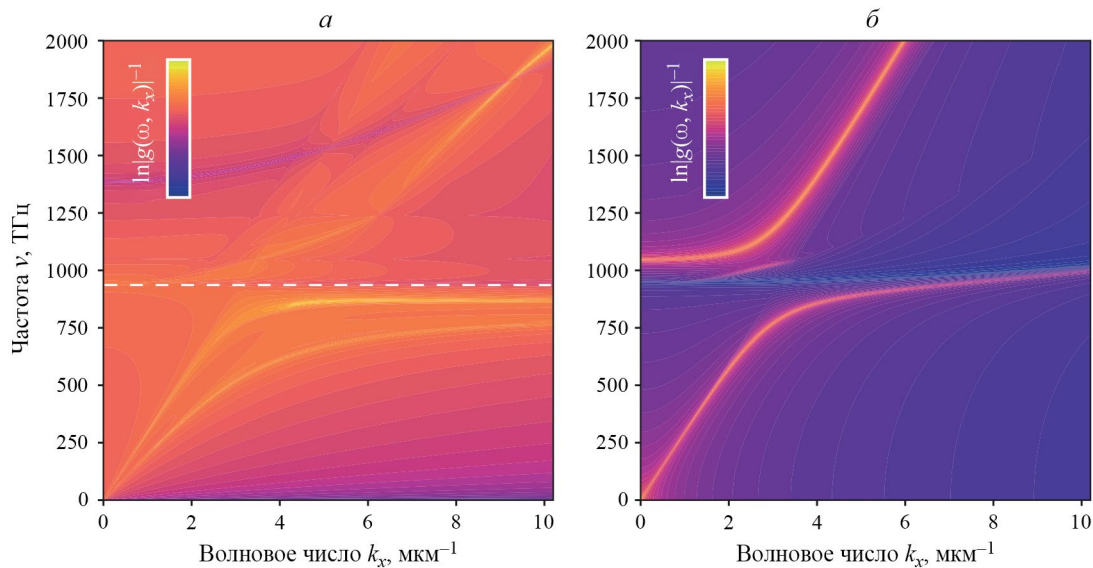


Рис. 3. Дисперсионные диаграммы (а) мод тонкой металлической пленки в случае отсутствия пространственной дисперсии и (б) поверхностного плазмон-поляритона, возбуждаемого на поверхности материала с пространственной дисперсией. Скорость Ферми $v_F = 24/137$ скорости света. Штриховой линией обозначено положение частоты НДП, которая определяет также положение моды Берремана (внутри светового конуса) и НДП-моды (вне светового конуса) при отсутствии пространственной дисперсии (а).

В случае наличия пространственной дисперсии функция $g(\omega, k_x)$ была найдена, решая уравнения Максвелла совместно с материальным уравнением (1) гидродинамической модели газа свободных электронов:

$$g(\omega, k_x) = \kappa_1 - \kappa_2 + \frac{\epsilon_2 - \epsilon_b}{\epsilon_b \epsilon_2} \frac{k_x^2}{k_z^{\parallel}}, \quad (4)$$

где $k_z^{\parallel} = \sqrt{\epsilon_2 / \epsilon_b (\omega^2 + i\omega\gamma) / \beta^2 - k_x^2}$ находится из условия $\epsilon_{\parallel}(\omega, k^{\parallel}) = 0$. При $\beta \rightarrow 0$ уравнение (4) переходит в дисперсионное соотношение для обычных поверхностных плазмонов. На рис. 3б построены дисперсионные кривые поверхностного плазмон-поляритона на одиночной границе материала с пространственной дисперсией. Для того чтобы подчеркнуть вклад от пространственной дисперсии, параметр β был искусственно увеличен в 8 раз по сравнению со случаем численного моделирования. Это говорит о том, что эффекты пространственной дисперсии сильнее проявляются в ограниченных материалах. Причина изменения наклона НДП-моды лежит в том, что пространственная дисперсия материала — следствие возбуждения в газе свободных электронов акустических волн. Плазменные колебания благодаря этому перестают быть стоячими. С данными колебаниями плотности заряда связана продольная электрическая волна, распространяющаяся в объеме среды со скоростью β . На границах материала происходит смешивание обычной поперечной световой волны и продольной плазменной волны, так как граничные условия выполняются для полного электрического поля. Поэтому чем больше пространственных границ у материала, тем больше происходит гибридизация продольной и поперечных волн. Заметим также, что сдвиг высокочастотной моды Берремана оказывается больше для металлической пленки по сравнению с одиночной границей полубесконечного материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, реализована гидродинамическая модель пространственной дисперсии материала при моделировании методом FDTD. С помощью данного численного метода были найдены дисперсионные кривые собственных поверхностных мод тонкой металлической пленки в случаях с пространственной дисперсией и без нее. Для проверки корректности метода дисперсионное уравнение также было найдено аналитически. В тонких пленках из материала с малым показателем преломления, вблизи частоты НДП существуют мода НДП и мода Берремана. В ходе моделирования было выявлено изменение наклона дисперсионных кривых НДП-моды тонкой пленки и сдвиг частоты моды Берремана в синюю сторону оптического спектра. Первый эффект приводит к увеличению групповой скорости, что негативно отражается на величине нелинейно-оптических

эффектов. Это ограничивает величину усиления электрического поля в объеме материала с близкой к НДП. Также пространственная дисперсия приводит к сдвигу частоты моды Берремана, что должно быть учтено при разработке компактных нелинейно-оптических устройств преобразования частоты света, использующих данные материалы. Моделирование показало, что в тонких пленках происходит возрастание величины данных эффектов. Большее пространственное ограничение материала с одной стороны приводит к возрастанию нелинейно-оптического отклика материала, с другой стороны — к более заметному проявлению пространственной дисперсии. Эти особенности должны быть учтены при проектировке соответствующих устройств или подготовке экспериментов. Данное исследование и представленный алгоритм является шагом на пути масштабного распространения материалов с НДП для их использования в нелинейно-оптических устройствах фотонных интегральных схем.

Работа финансировалась за счет средств программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» Казанского федерального университета при Правительстве Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kinsey N., DeVault C., Boltasseva A. et al. // Nature Rev. Mater. 2019. V. 4. P. 742.
2. Liberal I., Engheta N. // Nature Photon. 2017. V.11. P. 149.
3. Niu X., Hu X., Chu S. et al. // Adv. Opt. Mater. 2018. V. 6. Art. No. 1701292.
4. Jiang X., Lu H., Li Q. et al. // Nanophoton. 2018. V. 7. No. 11. P. 1835.
5. Chai Z., Hu X., Wang F. et al. // Adv. Opt. Mater. 2017. V. 5. Art. No. 1600665.
6. Pshenichnyuk I.A., Kosolobov S.S., Drachev V.P. // Appl. Sciences. 2019. V. 9. Art. No. 4834.
7. Caspani L., Kaipurath R.P.M., Clerici M. et al. // Phys. Rev. Lett. 2016. V. 116. Art. No. 233901.
8. Kaipurath R.M., Pietrzyk M., Caspani L. et al. // Sci. Reports. 2016. V. 6. Art. No. 27700.
9. Argyropoulos C., D'Aguanno G., Alu A. // Phys. Rev. B. 2014. V. 89. Art. No. 235401.
10. Vincenti M., de Ceglia D., Ciattoni A. et al. // Phys. Rev. A. 2011. V. 84. Art. No. 063826.
11. Kharintsev S.S., Kharintonov A.V., Gazizov A.R. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 12. P. 3862.
12. Vertchenko L., Akopian N., Lavrinenko A.V. // Sci. Reports. 2019. V. 9. Art. No. 6053.
13. Yang Y., Lu J., Manjavacas A. et al. // Nature Phys. 2019. V. 15. P. 1022.
14. Tian W., Liang F., Chi S. et al. // ACS Omega. 2020. V. 5. P. 2458.

15. Alam M.Z., De Leon I., Boyd R.W. // Science. 2016. V. 352. P. 795.
16. Zhou Y., Alam M.Z., Karimi M. et al. // Nature Commun. 2020. V. 11. Art. No. 2180.
17. Kharitonov A.V., Kharintsev S.S. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. Suppl. 1. P. S92.
18. Gazizov A.R., Salakhov M.Kh., Kharintsev S.S. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. Suppl. 1. P. S71.
19. Газизов А.Р., Харитонов А.В., Харинцев С.С. // Письма в ЖЭТФ. 2021. Т. 113. № 3. С. 152; Gazizov A.R., Kharitonov A.V., Kharintsev S.S. // JETP Lett. 2021. V. 113. No. 3. P. 140.
20. Газизов А.Р., Салахов М.Х. // Опт. и спектроск. 2023. Т. 131. № 11. С. 1515; Gazizov A.R., Salakhov M. Kh. // Opt. Spectrosc. 2023. V. 131. No. 11. P. 1437.
21. Газизов А.Р., Салахов М.Х., Харинцев С.С. // Письма в ЖЭТФ. 2023. Т. 117. № 9. С. 670; Gazizov A.R., Salakhov M.Kh., Kharintsev S.S. // JETP Lett. 2023. V. 117. No. 9. P. 668.
22. Scalora M., Trull J., de Ceglia D. et al. // Phys. Rev. A. 2020. V. 101. Art. No. 053828.
23. Scalora M., Vincenti M.A., de Ceglia D. et al. // Phys. Rev. A. 2018. V. 98. No. 2. Art. No. 023837.
24. Rodriguez-Sune L., Scalora M., Johnson A.S. et al. // APL Photonics. 2020. V. 5. Art. No. 010801.
25. de Ceglia D., Campione S., Vincenti M.A. et al. // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. Art. No. 155140.
26. Ciraci C., Hill R.T., Mock J.J. et al. // Science. 2012. V. 337. No. 6098. P. 1072.
27. Yee K. // IEEE Trans. Antennas Propag. 1966. V. 14. No. 3. P. 302.
28. Левковская В.М., Харитонов А.В., Харинцев С.С. // Опт. журн. 2024. Т. 91. № 5. С. 5.
29. Ciraci C., Pendry J.B., Smith D.R. // Chem. Phys. Chem. 2013. V. 14. P. 1109.
30. Sullivan D.M. Electromagnetic simulation using FDTD Method. IEEE Press, 2000. 165 p.
31. Taflov A., Hagness S.C. Computational eletrodynamics: the finite-difference time-domain method. Artech House, 2000. 852 p.
32. Vassant S., Hugonin J.-P., Marquier F. et al. // Opt. Express. 2012. V. 20. P. 23971.
33. Campione S., Brener I., Marquier F. // Phys. Rev. B. 2015. V. 91. Art. No. 121408.
34. Kinsey N., Khurgin J. // Opt. Mater. Express. 2019. V.9. P. 2793.
35. Харитонов А.В., Газизов А.Р., Харинцев С.С. // Письма в ЖЭТФ. 2021. Т. 114. № 6. С. 756; Kharitonov A.V., Gazizov A.R., Kharintsev S.S. // JETP Lett. 2021. V. 114. No. 6. P. 687.

Hydrodynamic finite-difference time-domain simulation of spatial dispersion and surface modes of thin metal films

A. R. Gazizov¹, *, E. A. Izbasarova¹

¹Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan, 420111 Russia

*e-mail: almargazizov@kpfu.ru

Algorithms for simulation of the spatial dispersion in epsilon-near-zero media are of the great importance for the design of compact nonlinear optical devices. Simulation of a thin metal film using the finite-difference time-domain method improved in this work shows that the presence of spatial dispersion increases the group velocity of the Berreman mode of this film.

Keywords: spatial dispersion, hydrodynamic model, epsilon-near-zero, finite-difference time-domain method, surface plasmon-polaritons, thin metal films, epsilon-near-zero-modes

УДК 535.14:681.586.5

АНАЛИЗ МОД ШМИДТА ДЛЯ СВЕРХШИРОКОПОЛОСНЫХ БИФОТОНОВ, ГЕНЕРИРУЕМЫХ В ФОТОННО-КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ВОЛОКНЕ

© 2024 г. М. А. Смирнов¹*, А. М. Смирнова¹, А. Ф. Хайруллин¹, О. А. Ермишев¹, С. А. Моисеев¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технический университет имени А.Н. Туполева-КАИ»,
Казанский квантовый центр, Казань, Россия

*E-mail: taxim@kazanqc.org

Поступила в редакцию 15.07.2024

После доработки 19.08.2024

Принята к публикации 30.08.2024

Выполнена оценка степени квантовой запутанности на основе анализа числа мод Шмидта сверхширокополосных бифотонных состояний, генерируемых в фотонно-кристаллическом волокне. Показано, что данные состояния могут иметь высокую степень квантовой запутанности даже в условии накачки источника широкополосными фемтосекундными лазерными импульсами.

Ключевые слова: пара фотонов, бифотон, фотонно-кристаллическое волокно, петлевое фазовое согласование, сверхширокополосный источник бифотонов

DOI: 10.31857/S0367676524120165, **EDN:** EVKVAO

ВВЕДЕНИЕ

Бифотоны (фотонные пары) представляют собой двухфотонное состояние света, которое характеризуется высокой степенью неклассических корреляций, например, между временами их детектирования, энергиями фотонов в паре [1]. Благодаря этим свойствам источники фотонных пар стали одним из ключевых инструментов во многих приложениях квантовых технологий, среди которых можно выделить квантовую визуализацию [2], квантовую оптическую когерентную томографию [3], квантовую спектроскопию и нелинейную микроскопию [4], оптическую квантовую память [5,6] и квантовые коммуникации [7]. Корреляции бифотонов обладают уникальным неклассическим свойством, называемую квантовой запутанностью [8], которую классически можно представить нелокальной связью между двумя частицами, выражаемую определенными количественными соотношениями между результатами измерения их параметров, при том, что до момента измерения значение этих параметров не было определено, т. е. не имело детерминированного значения.

Большое внимание в последние годы привлекли квантовые системы, способные обеспечить многоуровневую квантовую запутанность [9,10]. Данные системы перспективны для квантовых коммуникаций и квантовых вычислений. Так в квантовых коммуникациях они повышают резистентность системы

к внешним шумам [11, 12], а в квантовых вычислениях потенциально могут повысить производительность вычислений благодаря мультиплексированию со спектральным разделением.

На сегодняшний день, наиболее распространенные методы генерации бифотонов основаны на использовании явления спонтанного параметрического рассеяния в кристаллах с квадратичной восприимчивостью $\chi^{(2)}$ [13] и спонтанного четырехволнового смешения в оптических волокнах с кубической нелинейной восприимчивостью $\chi^{(3)}$. В случае оптических волокон генерация бифотонов происходит в небольшой сердцевине волокна на протяжении всей его длины, что помогает компенсировать более высокий порядок нелинейности кварцевой сердцевины, а также облегчает непосредственное сопряжение с другими оптическими волокнами. Применение микроструктурированных (МС) волокон, называемых также фотонно-кристаллическими (ФК) волокнами, позволяет использовать значительно модифицированную волноводную дисперсию, что является основанием для получения новых квантовых состояний света и активного развития в области квантовой инженерии, в создании источников, а также других квантовых устройств, например источников истинно-случайных чисел [17].

В работах [18, 20] была продемонстрирована генерация сверхширокополосных бифотонов в ФК

волокне, а в последующих затем работах [21] были продемонстрированы режимы генерации таких состояний с высокой яркостью, что делает подобные источники бифотонов интересными для использования в различных приложениях. В настоящей работе мы проводим численный анализ максимальной размерности квантовых состояний, которую способен обеспечить подобные квантовые источники излучения.

ВОЛНОВАЯ ФУНКЦИЯ БИФОТОНОВ И МЕТОДЫ ИХ ГЕНЕРАЦИИ

Четырехволновое смешение представляет собой нелинейно-оптический процесс третьего порядка, который реализуется в оптических материалах при их возбуждении интенсивным оптическим излучением (лазерной накачкой) [14–16, 22]. Спонтанное четырехволновое смешение (СЧВС) представляет собой вероятностный параметрический процесс, в результате которого два фотона из высокоинтенсивного поля накачки преобразуются в два дочерних фотона, (сигнальный и холостой) частоты которых ω_s и ω_i в случае одночастотной накачки ω_p могут сильно отличаться, но связаны с частотой лазерной накачки законом сохранения энергии $2\omega_p = \omega_s + \omega_i$. Принципиальная схема генерации фотонных пар в волокнах на основе СЧВС показана на рис. 1а. На рис. 1 приведена энергетическая диаграмма процесса СЧВС.

Частоты сигнальных и холостых фотонов определяются из условия фазового синхронизма. Это условие выполняется при равенстве нулю функции фазового рассогласования $\Delta\beta(\omega_s, \omega_i, \omega_p)$, которая в случае скалярного СЧВС (направление поляризации всех

взаимодействующих полей совпадает) описывается следующим выражением [14–16, 22]

$$\Delta\beta(\omega_s, \omega_i, \omega_p) = \beta(\omega_s) + \beta(\omega_i) - 2\beta(\omega_p) + 2\gamma P, \quad (1)$$

где $\beta(\omega_i)$ — постоянная распространения основной моды оптического волокна на частоте ω_i , γ — нелинейная постоянная материала сердцевины, P — пиковая мощность накачки в сердцевине световода.

Квантовое состояние, создаваемое на выходе из волокна, описывается с помощью волновой функции, которая в случае энергетически-временной запутанности может быть представлена, как [18]

$$|\Psi(\omega_s, \omega_i)\rangle = \iint d\omega_s d\omega_i F(\omega_s, \omega_i) \hat{a}_s^+(\omega_s) \hat{a}_i^+(\omega_i) |0\rangle_s |0\rangle_i, \quad (2)$$

где $|0\rangle_s |0\rangle_i$ — вакуумное состояние для спектральных мод s и i (сигнальный и холостой фотон), $F(\omega_s, \omega_i)$ — это функция совместной спектральной амплитуды (ССА), модуль квадрата которой имеет смысл плотности вероятности генерации фотонной пары с круговыми частотами фотонов ω_s и ω_i и называется совместной спектральной интенсивностью (ССИ). На рис. 1 представлены примеры функции ССИ, построенные в виде спектральных карт для различной степени частотно-временной запутанности между генерируемыми фотонами. Данные спектральные карты отображают частотные корреляции между генерируемыми фотонами. Функция ССА напрямую зависит от параметров ФК волокна, а именно от дисперсионных параметров, входящих в функцию фазового рассогласования $\Delta\beta(\omega_s, \omega_i, \omega_p)$, и от длины оптического волокна L [14–17, 23].

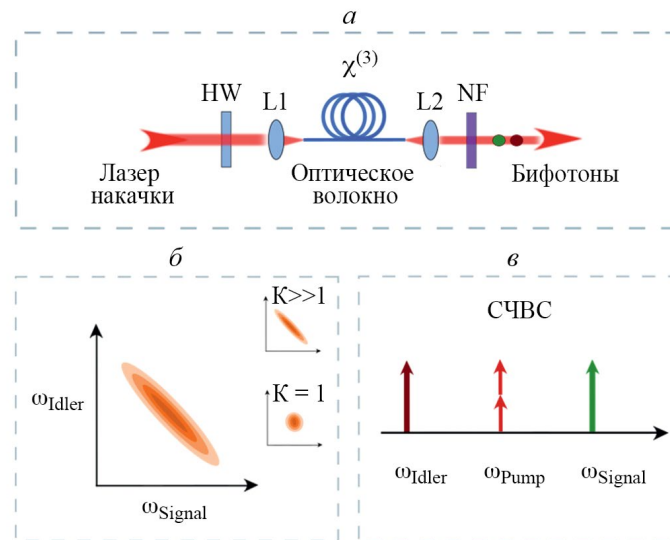


Рис. 1. Принципиальная схема генерации бифотонов в оптическом волокне с нелинейной восприимчивостью $\chi^{(3)}$ (а). Схематическое изображение функции совместной спектральной интенсивности генерируемых фотонов, K — параметр Шмидта (б). Энергетическая диаграмма процесса спонтанного четырехволнового смешения, при котором уже два фотона накачки преобразуются в два дочерних фотона на других частотах (в).

В случае разложения волновой функции по модам Шмидта состояние бифотонного поля принимает вид [23–26]

$$|\Psi\rangle = \sum_n \sqrt{\lambda_n} \hat{b}_n^+ \hat{b}_n^+ |0\rangle_{j1} |0\rangle_{j2}. \quad (3)$$

Такое разложение волновой функции дает возможность количественного описания квантовой запутанности с помощью полученных коэффициентов λ_n . Это описание можно осуществить либо в терминах энтропии как $S = -\sum_n \lambda_n \log_2 \lambda_n$, либо с помощью параметра Шмидта $K = 1/\sum_n \lambda_n^2$.

Параметр Шмидта показывает эффективное количество состояний (мод Шмидта), на которые может быть разложена волновая функция и, соответственно, этот параметр может служить оценкой многомерности квантового состояния бифотонного излучения. Величина, обратная параметру Шмидта, служит количественной мерой чистоты двухфотонного состояния. Коэффициенты в разложении по модам Шмидта λ_n находятся, как собственные значения и собственные функции следующих интегральных уравнений [23–26]

$$\int d\omega' K_1(\omega, \omega') \Psi_n(\omega') = \lambda_n \Psi_n(\omega), \quad (4)$$

$$\int d\omega' K_2(\omega, \omega') \Phi_n(\omega') = \lambda_n \Phi_n(\omega), \quad (5)$$

ядра которых имеют вид

$$K_1(\omega, \omega') = \int d\omega'' F(\omega, \omega'') F^*(\omega', \omega''), \quad (6)$$

$$K_2(\omega, \omega') = \int d\omega'' F(\omega'', \omega) F^*(\omega'', \omega'). \quad (7)$$

Особенностью мод Шмидта является то обстоятельство, что они позволяют также описать частотные корреляции, в частности, позволяют подобрать сигнальные и холостые моды таким образом, что измерения фотонов в этих модах будут сильно коррелировать [16]. Этот глубокий физический смысл делает разложение по модам Шмидта очень полезным инструментом в квантовой оптике. Однако контролируемая генерация, манипуляции и обнаружение таких состояний, несмотря на множество многообещающих экспериментов, по-прежнему представляет собой актуальную научную задачу.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [21] представлены экспериментальные данные по генерации сверхширокополосных бифотонных полей в ФК волокне (NL-PM 750, NKT Photonics). Это волокно с сохранением поляризации характеризуется высокой нелинейной постоянной ($\gamma \approx 90$), а также двумя значениями длины нулевой дисперсии вблизи 750 и 1230 нм. В той же работе

предложены параметры для модели оптического волокна с эффективным показателем преломления оболочки, которые позволяют наилучшим образом описать как дисперсию групповых скоростей волокна, так и непосредственно экспериментальные спектры. Данная модель характеризуется двумя основными параметрами — диаметром сердцевины a и степенью заполнения оболочки воздухом f . Показатель преломления оболочки при этом находится как $n_{\text{clad}} = f \cdot 1 + (1 - f) \cdot n_s$, где n_s — показатель преломления материала световода (кварц). На основе этих входных параметров вычисляется спектральные зависимости постоянной распространения основной моды волокна $\beta(\omega)$, которая необходима для вычисления функции ССА и соответствующих ей распределения спектральных мод (мод Шмидта). Используя данные на основе этой модели, мы и проводили расчеты функций ССА и дальнейшее разложение по модам Шмидта. Длину волокна L в расчетах мы использовали равной 10 см, а ширину спектральной линии накачки $\Delta\nu_p$ равной 1.0 ТГц. Используемое значение $\Delta\nu_p$ является сравнительно широкополосным и соответствует ультракоротким лазерным импульсам, длительность которых может лежать в диапазоне от сотен фемтосекунд до одной пикосекунды. Размер матрицы значений функции ССА в расчетах варьировался в диапазоне от 1000×1000 до 2000×2000 элементов.

Результаты расчетов представлены на рис. 2 в виде спектральных зависимостей функции ССИ (рис. 2а и 2в) и соответствующих им коэффициентов λ_n в разложении по спектральным модам Шмидта (рис. 2б и 2г). Вычисленные параметры Шмидта имеют значения $K \approx 50$, что говорит о высокой степени квантовой запутанности бифотонного поля, генерируемого на выходе из волокна. Предварительные данные показывают, что это число может быть увеличено с увеличением длины оптического волокна в несколько раз.

Важно заметить, что спектральные моды в разложении остаются широкополосными (ширина спектра ≈ 1 ТГц), а это значит, что их временные огибающие лежат в фемтосекундной (суб-пикосекундной) временной области. Это обстоятельство отличает полученные нами результаты от похожих теоретических работ [26] с волоконными источниками бифотонов, в которых получали состояния с сотнями спектральных мод, но более узкими по ширине спектра. Таким образом, генерируемые сверхширокополосные бифотонные состояния на выходе из волокна способны обеспечить запутанность между большим количеством спектральных мод с высокой временной локализацией, что может быть очень полезно, например, при изучении быстродействующих процессов.

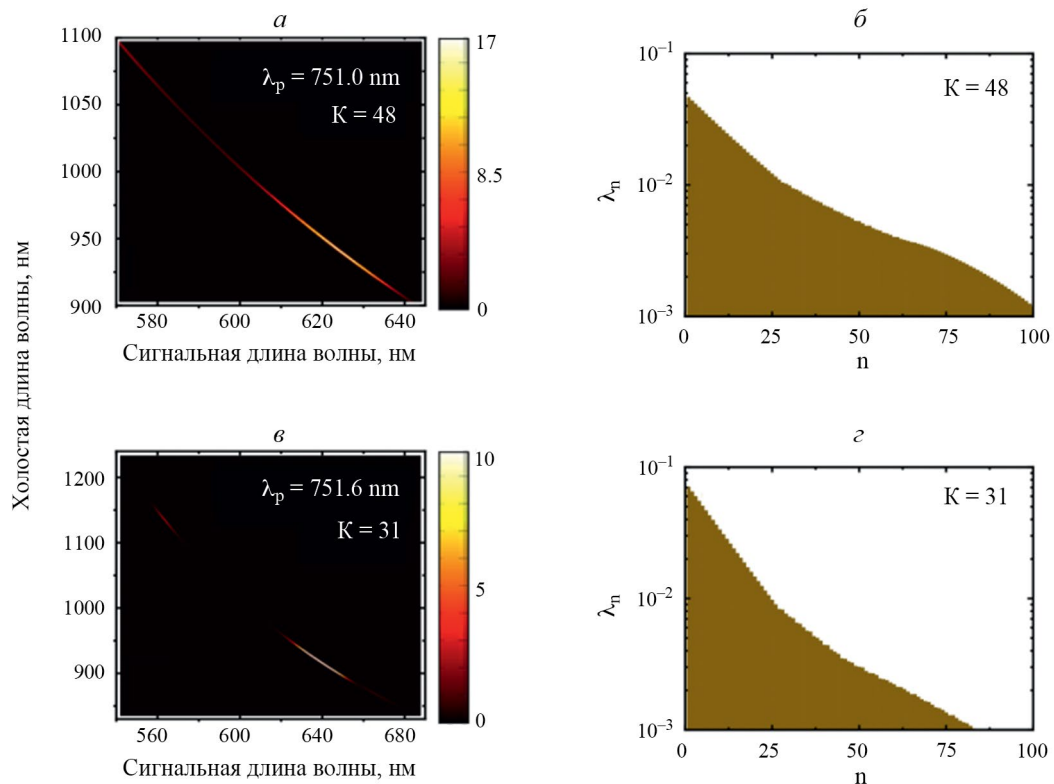


Рис. 2. Совместная спектральная интенсивность $|F(\omega_s, \omega_p)|^2$ и соответствующие распределения коэффициентов мод Шмидта для различных значений длин волн накачки вблизи точки экстремума фазового синхронизма: $\lambda_p = 751$ (а, б); 752 нм (в, г).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, представлены численные оценки степени квантовой запутанности на основе анализа мод Шмидта для сверхширокополосных бифотонных состояний, генерируемых в фотонно-кристаллическом волокне. Генерация сверхширокополосных состояний в оптических волокнах представляет интерес для различных квантовых технологий и, как было показано в недавних работах, может быть реализована при подборе параметров используемого фотонно-кристаллического волокна и точной подстройке параметров фемтосекундной накачки. Мы показываем, что данные состояния имеют высокую степень квантовой запутанности с параметром Шмидта ≈ 50 на небольшой длине волокна даже в условии широкополосной накачки источника фемтосекундными лазерными импульсами. Результаты данной работы будут особенно полезны для ученых и специалистов, занимающихся практическим применением источников бифотонов в области квантовой микроскопии и квантовых коммуникаций.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (регистрационный номер НИОКТР 121020400113-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Клышко Д.Н. // УФН. 1989. Т. 158. № 6. С. 327; Klyshko D.N. // Sov. Phys. Usp. 1989. V. 32. P. 555.
2. Moreau P.-A., Tonelli E., Gregori T., Padgett M.J. // Nature Rev. Phys. 2019. V. 1. No. 6. P. 367.
3. Vallés A., Jimenez G., Salazar-Serrano L.J., Torres J.P. // Phys. Rev. A. 2018. V. 97. No. 2. Art. No. 023824.
4. Schlawin F., Dorfman K.E., Mukamel S. // Acc. Chem. Res. 2018. V. 51. No. 9. P. 2207.
5. Бантыш Б.И., Катамадзе К.Г., Богданов Ю.И. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2022. Т. 116. № 1–2 (7). С. 33; Bantysh B.I., Katamadze K.G., Bogdanov Yu.I. et al. // JETP Lett. 2022. V. 116. No. 1. P. 29.
6. Миннегалиев М.М., Герасимов К.И., Моисеев С.А. // Письма в ЖЭТФ. 2023. Т. 117. № 11. С. 867; Minnegaliev M.M., Gerasimov K.I., Moiseev S.A. // JETP Lett. 2023. V. 117. No. 11. P. 865.
7. Melnik K.S., Moiseev E.S. // Phys. Rev. A. 2023. V. 107. No. 5. Art. No. 052607.
8. Федоров А.К., Киктенко Е.О., Хабарова К.Ю., Колачевский Н.Н. // УФН. 2023. Т. 193. № 11. С. 1162; Fedorov A.K., Kiktenko E.O., Khabarova K.Yu., Kolachevsky N.N. // Phys. Usp. 2023. V. 66. No. 11. P. 1095.

9. Cozzolino D., da Lio B., Bacco D., Oxenlowe L.K. // Adv. Quantum Technol. 2019. V. 2. No. 12. Art. No. 1900038.
10. Erhard M., Krenn M., Zeilinger A. // Natute Rev. Phys. 2020. V. 2. No. 7. P. 365.
11. Bechmann-Pasquinucci H., Peres A. // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85. No. 15. P. 3313.
12. Couteau C., Barz S., Durt T. et al. // Nature. Rev. Phys. 2023. V. 5. No. 6. P. 326.
13. Катамадзе К.Г., Пащенко А.В., Романова А.В., Кулик С.П. // Письма в ЖЭТФ. 2022. Т. 115. № 10. С. 613; Katamadze K.G., Pashchenko A.V., Romanova A.V., Kulik S.P. // JETP Lett. 2022. V. 115. No. 10. P. 581.
14. Petrovnnin K.V., Smirnov M.A., Fedotov I.V. et al. // Laser Phys. Lett. 2019. V. 16. No. 7. Art. No. 075401.
15. Хайруллин А.Ф., Смирнова А.М., Арсланов Н.М. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2024. Т. 119. № 5. С. 336; Khairullin A.F., Smirnova A.M., Arslanov N.M. et al. // JETP Lett. 2024. V. 119. No. 5. P. 345.
16. Hammer J., Chekhova M.V., Häupl D.R. et al. // Phys. Rev. Res. 2020. V. 2. No. 1. P. 012079.
17. Smirnov M.A., Petrovnnin K.V., Fedotov I.V. et al. // Laser Phys. Lett. 2019. V. 16. No. 11. Art. No. 115402.
18. Garay-Palmett K., Kim D.V., Zhang Y. et al. // JOSA B. 2023. V. 40. No. 3. P. 469.
19. Ермишев О.А., Смирнов М.А., Хайруллин А.Ф., Арсланов Н.М. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 12. С. 1764; Ermishev O.A., Smirnov M.A., Khairullin A.F., Arslanov N.M. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 12. P. 1502.
20. Lopez-Huidobro S., Lippl M., Joly N.Y., Chekhova M.V. // Opt. Letters. 2021. V. 46. No. 16. P. 4033.
21. Smirnov M.A., Fedotov I.V., Smirnova A.M. et al. // Opt. Letters. 2024. V. 49. No. 14. P. 3838.
22. Агравал Г. Нелинейная волоконная оптика. М.: Мир, 1996.
23. Law C.K., Walmsley I.A., Eberly J.H. // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. No. 23. P. 5304.
24. Migdall A., Polyakov S.V., Fan J., Bienfang J.C. Single-photon generation and detection: physics and applications. Experimental Methods in the Physical Sciences. V. 45. Acad. Press, 2013. 616 p.
25. Желтиков А.М., Скалли М.О. // УФН. 2020. Т. 190. № 7. С. 749; Zheltikov A.M., Scully M.O. // Phys. Usp. 2020. V. 63. No. 7. P. 698.
26. Petrov N.L., Voronin A.A., Fedotov A.B., Zheltikov A.M. // Phys. Rev. A. 2019. V. 100. No. 3. Art. No. 033837.

Analysis of Schmidt modes of ultra-broadband biphotons generated in a photonic crystal fiber

M. A. Smirnov^{1, *}, A. M. Smirnova¹, A. F. Khairullin¹, O. A. Ermishev¹, S. A. Moiseev¹

¹Kazan National Research Technical University, Kazan Quantum Center, Kazan, 420111 Russia

*e-mail: maxim@kazanqc.org

We presented numerical estimates of the degree of quantum entanglement based on Schmidt mode analysis for ultra-broadband biphotonic states generated in a photonic crystal fiber. We show that these states have a high degree of quantum entanglement even when the source is pumped broadband by femtosecond laser pulses.

Keywords: photon pair, biphotons, photonic crystal fiber, loop phase matching, ultra-broadband biphoton source.

УДК 535.2

АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОСТИ ПОВЫШЕНИЯ СТЕПЕНИ СЛУЧАЙНОСТИ ШУМА С ПОМОЩЬЮ НЕПРЕРЫВНОГО ВЕЙВЛЕТ-ПРЕОБРАЗОВАНИЯ НА ПРИМЕРЕ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ ЧИСЕЛ, ФОРМИРУЕМОЙ ОПТИЧЕСКИМ ГЕНЕРАТОРОМ СЛУЧАЙНОГО ШУМА

© 2024 г. М. Э. Сибгатуллин^{1, 2, *}, Д. А. Мавков¹, Л. Р. Гилязов¹, Н. М. Арсланов¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технический университет имени А.Н. Туполева – КАИ», Казанский квантовый центр, Казань, Россия

²Государственное научное бюджетное учреждение «Академия наук Республики Татарстан», Казань, Россия

*E-mail: sibmans@mail.ru

Поступила в редакцию 15.07.2024

После доработки 19.08.2024

Принята к публикации 30.08.2024

Изучены возможности управления параметрами последовательностей случайных чисел с помощью непрерывного вейвлет-преобразования. Показано, что изменение энергии масштабов непрерывного вейвлет преобразования может увеличивать процент прохождения тестов NIST LongestRun, FFT и Runs. Возможность увеличения вероятности прохождения тестов продемонстрирована для различных размеров исследуемой экспериментальной последовательности случайных чисел.

Ключевые слова: оптический генератор случайных чисел, непрерывный вейвлет-анализ, оптимизация, повышение степени случайности

DOI: 10.31857/S0367676524120174, **EDN:** EVKPBO

ВВЕДЕНИЕ

Получение случайных чисел является важной задачей в различных областях естественных наук, математики, экономики и статистики. В основе работы аппаратных генераторов случайных чисел (ГСЧ) в качестве источника случайности лежит использование разнообразных случайных физических процессов [1,2]. Например, для получения случайной последовательности может использоваться регистрация излучения радиоактивного распада частиц [3]. Также, в качестве источника случайности используют шумы, присутствующие в электронных схемах [4], при этом регистрируется дробовый шум, возникающий из-за квантовой природы носителей тока. Разрабатываются методы генерации случайных чисел с использованием атомарных систем. В работе [5], был предложен ГСЧ, основанный на спиновом шуме паров щелочного металла, случайность которого основана на процессе квантовых флуктуаций коллективного атомного спина, известном как спиновый шум. Оптические ГСЧ используют квантовую природу фотонов для генерации случайных битов. Существует несколько схем реализации оптических ГСЧ, одной из которых является схема с детектированием состояния одиночных

фотонов [6]. Еще одним подходом реализации ГСЧ в случае однофотонных событий является регистрация временных интервалов между однофотонными событиями, которые являются независимыми квантовыми случайными величинами [7]. При генерации последовательности случайных чисел на основе многофотонных процессов регистрируется интенсивность излучения, а не отдельные фотоны [8,9], что значительно увеличивает скорость генерации случайных чисел.

Одной из важных задач при генерации случайных чисел оптическими генераторами случайных чисел, основанными на квантовых принципах, является экстракция случайной битовой последовательности, которая формирует ряд истинно случайных чисел [10,11]. В работе [12] предложен подход к формированию случайных последовательностей на основе выравнивания значений мощности дискретного вейвлет-преобразования для оптимизации работы оптического ГСЧ. Полученный модифицированный ряд чисел исследовался с применением тестов NIST, используемых для оценки случайности последовательностей битов [13]. Было показано, что после применения подхода [12] происходит улучшение прохождения тестов LongestRun, FFT и Runs. При

этом, в случае LongestRun и FFT процент успешно прошедших тест последовательностей увеличивался с 7 % и 89 % до 81 % и 95 % соответственно. Однако при этом процент успешно проходящих тест Runs последовательностей составил всего лишь от 1 до 15 % в зависимости от различных комбинаций выравниваемых значений мощности. В отличие от дискретного вейвлет-преобразования, непрерывное вейвлет-преобразование [14] обеспечивает большее разрешение по частоте, что позволяет более детально анализировать и преобразовывать исследуемые сигналы. В данной работе представлены результаты эффективности применения непрерывного вейвлет-преобразования для экспериментальной последовательности случайных чисел, которая была получена ГСЧ, принцип работы которого состоит в следующем [12]. Лазерное излучение подается на вход светоделителя, разделяющего излучение на два одинаковых по мощности потока, которые детектируются на двух рпн фото-диодах. Электрические сигналы такого балансного детектора вычитаются, чтобы убрать из сигнала постоянную классическую компоненту сигнала. Полученная последовательность разностного сигнала оцифровывается и используется в настоящей работе. Исследования проводились при различных значениях размеров выборки случайных чисел и количества выравниваемых масштабов вейвлет-преобразования. Было показано, что при определенных размерах выборки варьирование параметров непрерывного вейвлет-преобразования позволяет увеличить процент успешного прохождения теста Runs при сохранении процента прохождения тестов LongestRun и FFT. На основе этого, предложено определять оптимальные параметры математической обработки данных ГСЧ путем оптимизации эффективности прохождения различных тестов NIST.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА С ПРИМЕНЕНИЕМ НЕПРЕРЫВНОГО ВЕЙВЛЕТ-АНАЛИЗА

Непрерывное вейвлет-преобразование $W(a, b)$ одномерного сигнала $f(t)$ представляет собой двумерный массив, отражающий изменение вклада различных частотных компонент с течением времени:

$$W(a, b) = |a|^{1/2} \int_R f(t) \psi\left(\frac{t-b}{a}\right) dt, \quad (1)$$

где a — масштаб, b — сдвиг, $\psi(t)$ — базисный вейвлет. По аналогии с мощностью фурье-преобразования, определяется энергия $E(a)$ непрерывного вейвлет-преобразования, которая характеризует относительный вклад вейвлет-коэффициентов на масштабах в общий сигнал:

$$E(a) = \int W^2(a, b) db \quad (2)$$

При проведении расчетов, исходный сгенерированный сигнал разбивался на последовательности, содержащие равное количество сгенерированных чисел. Для каждой последовательности выполнялось непрерывное вейвлет-преобразование. Затем проводилось выравнивание значений энергии на масштабах, путем итерационного уменьшения вейвлет коэффициентов на выравниваемых масштабах, по следующей схеме:

$$\begin{aligned} E(1) &= E(2), \\ E(1) &= E(2) = E(3), \\ E(1) &= E(2) = E(3) = E(4) \\ &\dots \\ E(1) &= E(2) = E(3) = E(4) = \dots E(a) \end{aligned} \quad (3)$$

После каждого выравнивания энергий производилось обратное непрерывное вейвлет-преобразование и оценка эффективности прохождения тестов NIST новой числовой последовательности. При этом применялось два подхода выравнивания энергий: по минимуму и по среднему. При выравнивании по минимуму среди значений энергий выравниваемых масштабов определялся масштаб с минимальным значением энергии $E_{\min}(a)$, после чего вейвлет-коэффициенты всех остальных масштабов уменьшались до значения $E_{\min}(a)$. При выравнивании по среднему, определялось среднее значение энергии $E_{\text{mean}}(a)$ между выравниваемыми масштабами, после чего вейвлет-коэффициенты масштабов, у которых $E < E_{\text{mean}}(a)$ увеличивались, а для масштабов с $E > E_{\text{mean}}(a)$ — уменьшались. При этом вводится числовой параметр D , определяющий границы интервала, в который должны попасть значения энергий выравниваемых масштабов. Нижняя граница интервала определяется как $E_{\text{mean}}(a) - E_{\text{mean}}(a)D$, верхняя граница $E_{\text{mean}}(a) + E_{\text{mean}}(a)D$. Выбор параметра D определяется исходя из соотношения между временем расчетов и размеров интервала энергий, в данной работе $D = 0.5$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Применяя предложенный алгоритм выравнивания энергий, были проведены исследования по влиянию способа выравнивания (по минимуму или по среднему) и количества выравниваемых масштабов. На рис. 1 изображены зависимости процента прохождения теста NIST от количества масштабов N , для которых проходило выравнивание энергий. При этом N меньше на единицу числа выравниваемых масштабов, то есть значение $N = 1$ означает, что выравнивались значения энергий для первого и второго масштабов $E(1) = E(2)$, $N = 2$ — для масштабов один, два и три $E(1) = E(2) = E(3)$, аналогично для всех остальных значений. Для сравнения, графики построены в одном масштабе, размер исследуемой последовательности 1000

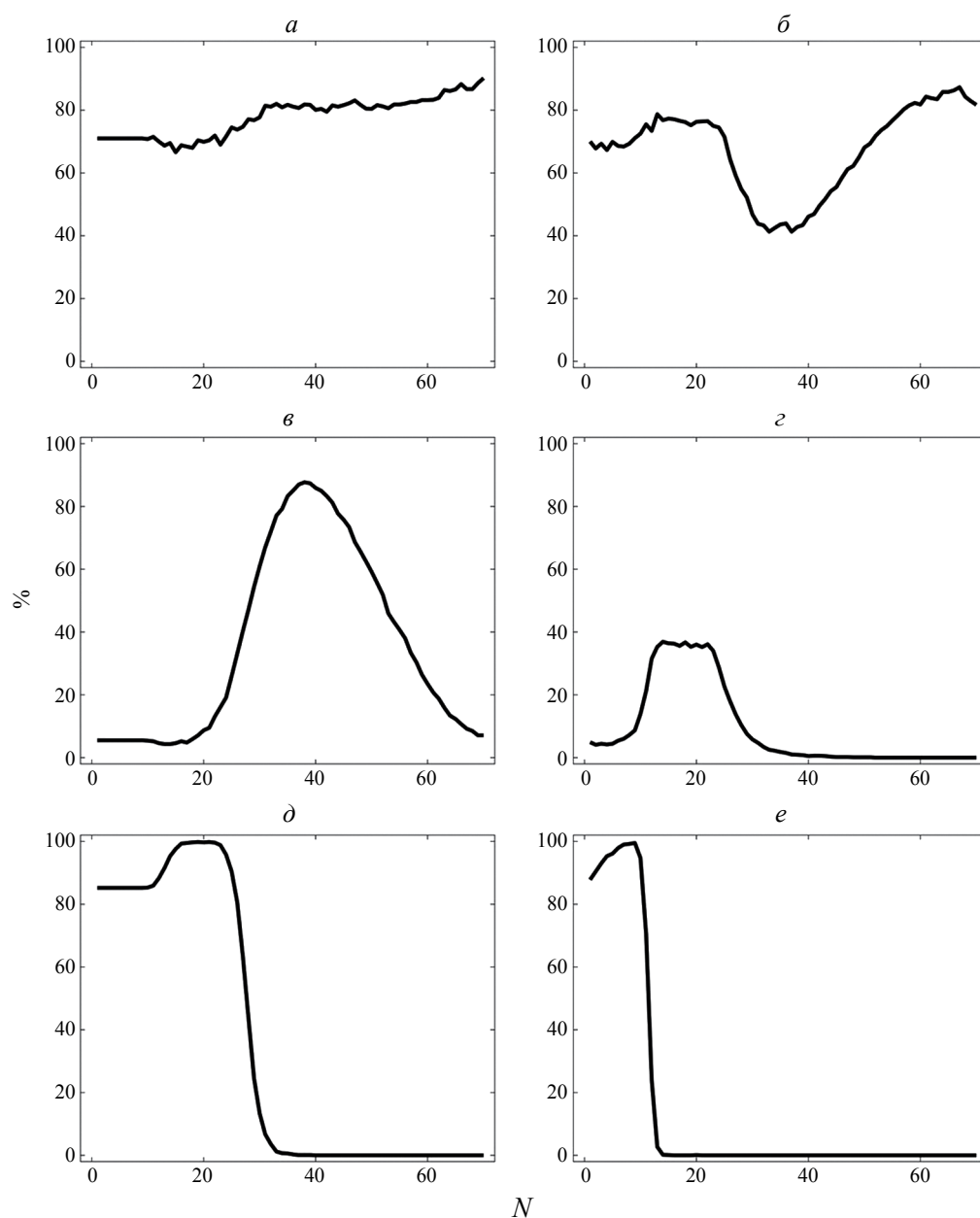


Рис. 1. Зависимость процента успешных прошедших тест NIST последовательностей в зависимости от количества масштабов непрерывного вейвлет-преобразования, для которых выполнялось выравнивание энергий: тест FFT, выравнивание по среднему (*a*); тест FFT, выравнивание по минимуму (*б*); тест LongestRun, выравнивание по среднему (*в*); тест LongestRun, выравнивание по минимуму (*г*); тест Runs, выравнивание по среднему (*д*); тест Runs, выравнивание по минимуму (*е*).

элементов Для теста FFT, выравнивание по среднему (рис. 1*a*), процент успешно прошедших последовательностей не опускается ниже 60 % при любом значении выравниваемых масштабов, достигая глобального максимума 90 % при выравнивании с 1 по 70 масштабы и локального максимума 83 % при выравнивании с 1 по 47 масштабы. В случае выравнивания по минимуму (рис. 1*б*) наблюдается локальный максимум 78 % при выравнивании 13 масштабов и глобальный максимум 87 % при

выравнивании 67 масштабов. Также при этом образуется область, в которой эффективность прохождения теста опускается ниже 60 % при выравнивании по 27 масштаб и по 46 масштаб. Тест FFT нацелен на выявление равномерности распределения мощности различных частот, присутствующих в генерируемой последовательности, выявление периодических структур, которые могут указывать на предсказуемость, по сути, определяя, насколько сбалансированы вклады от высокочастотных

и низкочастотных гармоник. Таким образом, случай выравнивания по минимуму для интервала масштабов с 1 по 27, с 1 по 28, ..., с 1 по 46 для рассматриваемого оптического ГСЧ приводит к появлению периодических структур в спектре сигнала и не должен выполняться для рассматриваемого ГСЧ. В случае выравнивания по среднему значению энергии подобных ограничений нет и возможно указывать практически любое значение выравниваемых масштабов. Тест LongestRun, выравнивание по среднему (рис. 1а), формирует ярко выраженный максимум 87 % при выравнивании масштабов с 1 по 38. При этом выше 60 % значения формируются в области выравнивания по 30 и по 49 масштабы. При выравнивании до 20 масштаба эффективность прохождения теста не превышает 10 %. В случае теста LongestRun и выравнивания по минимуму, эффективность прохождения теста при всех значениях выравниваемых масштабов не превышает 38 %, при этом область максимума эффективности наблюдается при значениях выравнивания с 1 по 14 и с 1 по 22 масштабы, тогда как при выравнивании по среднему значению в этих областях масштабов наблюдается минимум эффективности. Тест LongestRun тестирует последовательность чисел на то, как долго идут подряд одинаковые биты максимальной длины. Сравнивается длина самой длинной последовательности с ожидаемыми значениями для теоретической последовательности. Если значение существенно отличается от ожидаемого, это может свидетельствовать о наличии предсказуемости, что является нежелательным в криптографических приложениях. Фактически проверяется наличие существования самого длительного тренда в генерируемом сигнале, который будет являться коррелированным участком сигнала во временной области, снижая степень случайности генерируемой последовательности. Применение выравнивания по минимальному значению энергии увеличивает эффективность прохождения теста LongestRun с 7 % для исходной сгенерированной ГСЧ последовательности до 38 %, но при этом уступает в эффективности применения алгоритмов обработки с применением расчета по среднему значению для непрерывного вейвлет-анализа и дискретного вейвлет-анализа [12], которые дают сопоставимые значения эффективности в 87 % и 81 % соответственно. Тест Runs, эффективность которого не превышала 15 % при применении дискретного вейвлет преобразования [12], демонстрирует существенное увеличение эффективности выше 85 % уже при выравнивании первого и второго масштабов по среднему значению энергии (рис. 1д), достигая максимального значения 99 % при выравнивании в области с 1 по 16 и с 1 по 23 масштабы. Выше 60 % эффективности наблюдается при выравнивании по 27 масштаб. В случае выравнивания по минимальному значению энергии (рис. 1г) максимальное значение эффективности 99 % наблюдается при выравнивании до 9 масштаба,

область эффективности выше 60 % формируется при выравнивании по 11 масштаб, с резким спадом до 20 % при выравнивании по 12 масштаб. Тест Runs анализирует последовательность на наличие непрерывных последовательностей одинаковых битов. Если количество таких последовательностей велико, это означает присутствие большого количества коррелированных участков в сигнале. Результаты расчетов показывают, что тест Runs существенно зависит от влияния высокочастотных компонент, точнее от их соотношения, так как высокочастотные компоненты обладают большей разницей по значениям энергии от масштаба к масштабу и выравнивание их вклада в результирующий сигнал значительно улучшает прохождение теста, а добавление в процессе выравнивания более низкочастотных масштабных компонент приводит к ухудшению результатов. Существенное улучшение по сравнению с применением дискретного вейвлет-анализа можно объяснить особенностями практической реализации расчета дискретного преобразования. На каждом этапе преобразования исследуемый сигнал проходит через высокочастотный и низкочастотный фильтры, в результате чего сигнал разделяется на низкочастотную и высокочастотную компоненты, при этом разделение происходит посередине частотного диапазона. Таким образом, для исходного сигнала с областью частот от 1 до 1000 Гц, после первого этапа выполнения дискретного преобразования, будут соответствовать два сигнала, определенных на частотных областях от 1 до 500 Гц и от 500 до 1000 Гц. После чего низкочастотная составляющая опять пропускается через фильтры высоких и низких частот, давая два сигнала с областями от 1 до 250 Гц и от 250 до 500 Гц. При этом сигналы от 500 до 1000 Гц и от 250 до 500 Гц образуют, соответственно, первый $j=1$ и второй $j=2$ масштабы дискретного вейвлет-преобразования. В отличие от дискретного, непрерывное вейвлет-преобразование разделяет исследуемый сигнал на более детальные в частотной области компоненты благодаря возможности изменять параметр масштаба $a=1,2,3,\dots$ с заданным дискретным шагом. В результате непрерывное вейвлет-преобразование позволяет проводить выравнивание энергий на масштабах, которые в случае дискретного преобразования все находятся на $j=1$ масштабе.

Были проведены исследования влияния размеров последовательностей, которая принимала значения 300, 500, 700 и 1000 элементов, на эффективность прохождения тестов NIST. По графикам, приведенным на рис. 1 оценивались оптимальные, с точки зрения эффективности прохождения рассматриваемыми тестами, масштабы вейвлет-преобразования для которых выполнялось выравнивание значений энергий. Результаты приведены в табл. 1. Указаны результаты расчетов для различных длин последовательностей и различных выравниваемых масштабов. Через косую черту приведены значения

для вычислений выравнивания энергий по среднему / по минимуму. Как видно из таблицы, основные изменения по эффективности прохождения тестов затрагивают три теста: FFT, LongestRun и Runs. При этом эффективность прохождения теста FFT не опускается ниже 70 % для всех рассматриваемых длин последовательностей. При длине последовательности равной 300 чисел прохождение тестов дает хорошие результаты, кроме теста Linear Complexity, который исследуемая числовая последовательность не проходит. Этот тест оценивает количество предыдущих битов, необходимых для восстановления текущего бита в последовательности с помощью линейного рекуррентного соотношения. Чем длиннее последовательность, тем большую степень случайности она может продемонстрировать с точки зрения теста Linear Complexity. Это видно из табл. 1, где уже для последовательности длиной 500 элементов, после выравнивания энергий масштабов, эффективность прохождения данного теста составляет более 90 %. Также стоит отметить, что при увеличении длины исследуемой последовательности результаты прохождения тестов LongestRun и Runs демонстрируют обратную корреляцию. Например, для длины 700 элементов и при выравнивании с 1 по 29 масштаб относительно средней энергии, эффективность прохождения теста LongestRun составляет 68 %, а теста Runs — 72 %. При увеличении количества выравниваемых масштабов до 30, то есть на один масштаб, эффективность прохождения теста LongestRun вырастает до 75 %, а теста Runs падает до 57 %. Поэтому, при применении предлагаемого подхода, необходимо определиться с минимальным размером выборки, которая будет подходить для поставленных перед исследователем задач, а потом подобрать оптимальное количество масштабов, обеспечивающее удовлетворяющий, с точки зрения прохождения тестов NIST, результат.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрен подход на основе непрерывного вейвлет-анализа математической обработки сигнала, генерируемого оптическим ГСЧ, позволяющий увеличить процент прохождения тестов NIST LongestRun, FFT и Runs. Рассмотрена эффективность подхода в зависимости от размера выборки. В случае длительности последовательности генерируемых чисел до 300 элементов, рассматриваемые тесты NIST демонстрируют процент успешность прохождения тестов выше 90 %. При увеличении размеров выборки необходимо подбирать масштаб вейвлет-преобразования, относительно которого будет осуществляться выравнивание остальных значений энергии, для увеличения процента прохождения рассматриваемых тестов. Проведенные исследования необходимы при реализации аппаратного комплекса оптического ГСЧ на основе разрабатываемого нами алгоритма улучшения параметров случайных последовательностей с помощью вейвлет-преобразований на ПЛИС [15,16], что позволит избежать потерь при экстракции и увеличить скорость генерации ГСЧ

Исследование проведено при финансовой поддержке Минобрнауки России (рег. номер НИОКТР 121020400113-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Herrero-Collantes M., Garcia-Escartin J.C.* // Rev. Modern Phys. 2017. V. 89. No. 1. Art. No. 015004.
2. *Mannalatha V., Mishra S., Pathak A.* // Quantum Inf. Process. 2023. V. 22. Art. No. 439.
3. *Kim T., Lee S., Yun S. et al.* // Proc. 23rd Int. Conf. WISA 2022 (Jeju Island, 2022). P. 277.
4. *Petrie C.S., Connelly J.A.* // IEEE TCAS-I. 2000. V. 47. No. 5. P. 615.

Таблица 1. Тесты NIST для различных размеров исследуемой экспериментальной последовательности случайных чисел, полученных после выравнивания энергий вейвлет-коэффициентов

Тест NIST	300	500	700	1000
	1—30/1—12	1—29/1—12	1—29/1—12	1—28/1—12
Approximate Entropy	99 / 99	99 / 99	99 / 99	99 / 99
Block Frequency	99 / 99	99 / 99	99 / 99	99 / 99
Cumulative Sums	99 / 99	99 / 99	99 / 99	99 / 99
FFT	95 / 94	89 / 87	83 / 81	74 / 75
Frequency	99 / 99	99 / 99	99 / 99	99 / 99
Linear Complexity	0 / 0	93 / 93	93 / 93	90 / 92
NonOverlapping Template	90 / 93	90 / 93	89 / 93	91 / 93
LongestRun	94 / 86	83 / 67	68 / 44	40 / 21
Runs	94 / 95	86 / 98	72 / 84	63 / 70
Serial	92 / 90	92 / 89	92 / 89	90 / 88

5. *Katsoprinakis G., Polis M., Tavernarakis A. et al.* // Phys. Rev. A. 2008. V. 77. Art. No. 054101.
6. *Argillander J., Alarcón A., Xavier G.* // J. Optics. 2022. V. 24. Art. No. 064010.
7. *Khanmohammadi A., Enne R., Hofbauer M. et al.* // IEEE Photonics J. 2015. V. 7. No. 5. P. 1.
8. *Grosshans F., Van Assche G., Wenger J. et al.* // Nature. 2003. V. 421. P. 238.
9. *Symul T., Assad S.M., Lam P.K.* // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 98. Art. No. 231103.
10. *Балыгин К.А., Кулик С.П., Молотков С.Н.* // Письма в ЖЭТФ. 2024. Т. 119. № 7. С. 533; *Balygin K.A., Kulik S.P., Molotkov S.N.* // JETP Lett. 2024. V. 119. No. 7. P. 538.
11. *Bikos A., Nastou P., Petroudis G., Stamatiou Y.* // Cryptography. 2023. V. 7. No. 4. P. 54.
12. *Сибгатуллин М.Э., Гилязов Л.Р., Мавков Д.А., Арсланов Н.М.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 12. С. 1796; *Sibgatullin M.E., Gilyazov L.R., Mavkov D.A., Arslanov N.M.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 12. P. 1869.
13. *Strydom C., Soleymani S., Özdemir Ş.K., Tame M.S.* // New J. Phys. 2024. No. 26. Art. No. 043002.
14. *Евстифеев Е.В., Москаленко О.И.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 2. С. 300; *Evstifeev E.V., Moskalenko O.I.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 2. P. 230.
15. *Захаров В.М., Шалагин С.В., Гумиров А.И.* // Вест. Дагестан. гос. ун-та. Сер. 1. Естеств. науки. 2023. Т. 38. № 3. С. 28.
16. *Obadi A.B., Zeghid M., Kan P.L.E.* // IEEE Access. 2022. V. 10. P. 126767.

Analysis of the possibility of increasing the degree of randomness of noise using a continuous wavelet transform on the example of a sequence of numbers generated by an optical random noise generator

M. E. Sibgatullin^{1,2,*}, D. A. Mavkov¹, L. R. Gilyazov¹, N. M. Arslanov¹

¹ *Kazan National Research Technical University, Kazan Quantum Centre, Kazan, 420111 Russia*

² *Tatarstan Academy of Sciences, Kazan, 420111, Russia*

*e-mail: sibmans@mail.ru

The possibilities of controlling the parameters of random number sequences using a continuous wavelet transform are investigated. It is shown that changing the energy of the scales of the continuous wavelet transform can increase the percentage of passing the NIST LongestRun, FFT and Runs tests. The possibility of increasing the percentage of passing tests has been demonstrated for various sizes of the experimental sequence of random numbers under study.

Keywords: optical random number generator, continuous wavelet analysis, optimization, increasing the degree of randomness

УДК 535.37:53.086

ИМПРИНТИНГ АПКОНВЕРСИОННЫХ НАНОЧАСТИЦ МЕТОДАМИ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ

© 2024 г. А. П. Чукланов¹, *, А. С. Морозова¹, Е. О. Митюшкин¹, Л. А. Нуртдинова¹,
А. В. Леонтьев¹, В. Г. Никифоров¹, Н. И. Нургазизов¹

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

*E-mail: achuklanov@kfti.knc.ru

Поступила в редакцию 15.07.2024

После доработки 19.08.2024

Принята к публикации 30.08.2024

Проанализирована возможность использования апконверсионных фторидных наночастиц NaYF_4 , допированных ионами Yb^{3+} и Er^{3+} , в качестве упорядоченных неинвазивных скрытых меток. Синтезированные апконверсионные фторидные наночастицы осаждали из суспензии на поверхность подложки с метками, используемыми в качестве крупномасштабных маркеров, а затем при помощи сканирующего зондового микроскопа небольшие конгломераты апконверсионных наночастиц переносили на макроскопически значимые расстояния и контролируемо осаждали на чистую поверхность, осуществляя тем самым импринтинг нанообъектов. Процесс переноса и осаждения контролировали при помощи конвенционального оптического микроскопа. В оптическом конфокальном микроскопе были зарегистрированы люминесцентные сигналы от упорядоченно расположенных меток.

Ключевые слова: апконверсионные наночастицы, сканирующая зондовая микроскопия, люминесценция, импринтинг, конфокальная микроскопия

DOI: 10.31857/S0367676524120183, **EDN:** EVIBTZ

ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы, обладающие апконверсионной люминесценцией (когда, в отличие от обычной, даунконверсионной люминесценции, накачка производится квантами света меньших энергий, чем люминесцентный отклик), имеют перспективное применение [1–3] в биологии, микроэлектронике и других областях. Одно из возможных интересных применений подобного рода уникальных объектов — использование их в качестве меток, которые позволяют проверить подлинность какого-либо объекта или документа. Учитывая размеры апконверсионных наночастиц (АНЧ), они могут быть практически незаметны и сложно обнаружимы на поверхности объекта, подлинность которого необходимо зафиксировать. В качестве параметра, определяющего подлинность, может выступать форма спектра люминесценции АНЧ, высвечиваемой под действием апконверсионной лазерной накачки, зависимость спектра, от внешних параметров (например, от температуры) и расположение излучающих наночастиц в определенном порядке на поверхности. Порядок может быть как достаточно простым, например, точка в определенном углу объекта, последовательность из нескольких точек в виде

линии, треугольника, квадрата и т. п., так и достаточно сложным, повторяющим, например, печать организации, удостоверяющей подлинность.

Одной из уникальных возможностей сканирующего зондового микроскопа (СЗМ) является возможность манипулирования отдельными микро- и нанообъектами (вплоть до атомов) с очень высокой точностью, которая в отдельных случаях может достигать атомарного масштаба. Это открывает широкие перспективы по созданию микро- и наноструктур в заранее заданной области поверхности.

В данной работе с использованием атомно-силового микроскопа исследована возможность создания из фторидных наночастиц NaYF_4 , допированных ионами Yb^{3+} , Er^{3+} , $(\text{NaYF}_4:\text{Yb}, \text{Er})$ структур заранее определенной формы на поверхности. Такие структуры могут выступать в роли скрытой уникальной метки, подлинность которой можно подтвердить методами оптической спектроскопии.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ

Наночастицы $\text{NaYF}_4:\text{Yb}$ (18 %), Er (2 %) были синтезированы гидротермальным методом [4].

Сначала 1.2 г NaOH растворяли в деионизированной воде объемом 2 мл. При интенсивном перемешивании были добавлены 8 мл этанола и 20 мл олеиновой кислоты. Смесь перемешивали в течение 20 мин до получения прозрачной гомогенной системы. Затем к раствору при интенсивном перемешивании добавляли 0.8 ммоль $Y(NO_3)_3$, 0.18 ммоль $Y(NO_3)_3$ и 0.02 ммоль $Er(NO_3)_3$ (общее количество $Re(NO_3)_3$ — 1.0 ммоль). После чего было добавлено 8 мл водного раствора NaF с концентрацией 1.0 моль. Получившийся раствор перемешивали еще 30 мин. Далее смесь помещали в 50 мл автоклав из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием и выдерживали при 190 °C в течение 24 ч. Систему охлаждали до комнатной температуры естественным путем. Смесь разделяли центрифугированием при 6000 об./мин и несколько раз промывали этанолом и бидистиллированной деионизированной водой для удаления олеиновой кислоты и других остатков. После сушки на воздухе при 60 °C в течение 12 ч наночастицы растворяли в дистиллированной воде и подвергали ультразвуковой обработке для образования гомогенной коллоидной суспензии.

В качестве подложки использовали предметное стекло размером $20 \times 8 \times 0.4$ мм³. Подложки имели несимметричную форму для простоты определения рабочей поверхности. На их поверхности была сформирована система меток из нескольких перпендикулярных пересекающихся царапин (рис. 1). Метки позволяли идентифицировать область, в которой проводили манипуляции с АНЧ, и гарантированно находить одну и ту же область поверхности при исследованиях разными методами.

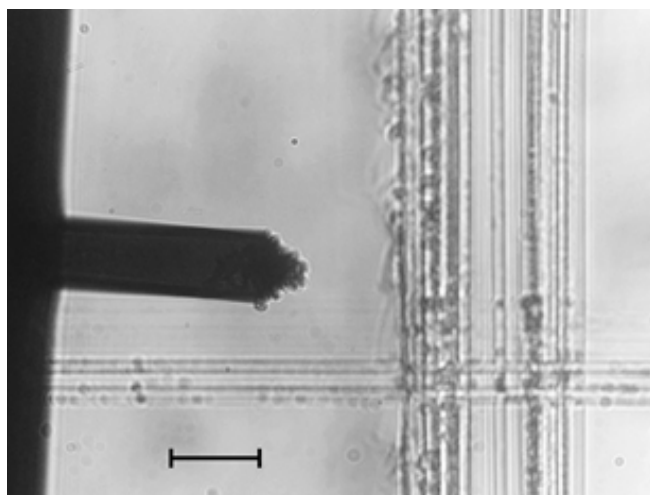


Рис. 1. Оптическое изображение АСМ-балки с зондом после процесса сканирования в контактном режиме. Балка с зондом покрыта агломератами наночастиц. Вид снизу вверх, подсветка сверху. Размер масштабного отрезка 45 мкм.

После нанесения меток-царапин подложки очищали от механических и органических загрязнений в ацетоне ЧДА в ультразвуковой ванне в течение 10 мин и в растворе «пиранья» (смесь H_2O_2 и H_2SO_4 в соотношении 3:7) в течение 20 мин, а после промывали дистиллированной водой 3 раза и высушивали. Каплю перемешанного в ультразвуковой ванне коллоидного водного раствора АНЧ объемом порядка 5 мкл наносили на поверхность подложки в область пересечения меток-царапин и высушивали.

ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

СЗМ Solver Bio (NT—MDT, Россия), работающий в режиме атомно-силового микроскопа (АСМ), оборудованный оптическим инвертированным микроскопом Биолам П2—1 использовали для манипуляций с АНЧ, определения их формы, размеров и контролируемого осаждения АНЧ на чистую поверхность. Метки-царапины подложки и балка зонда АСМ хорошо визуализировались в работающий на просвет оптический микроскоп. Точность позиционирования АСМ зонда над нужной областью составляла около 5 мкм. Это позволяло легко выбирать, и в дальнейшем повторно находить одну и ту же область поверхности образца в случае цикла исследований, предполагающего перенос изучаемых объектов в разные установки. Сканирование поверхности в СЗМ Solver Bio реализовано за счет перемещения зонда, сканирующая головка располагается сверху образца. Максимальное латеральное поле сканирования СЗМ составляет около 100×100 мкм², максимально возможное перемещение зонда по вертикали около 7 мкм.

Измерения и манипуляции с АНЧ проводили в воздушной атмосфере при комнатной температуре и влажности. Использовали стандартные кремниевые кантилеверы NSG-01 (НТ—МДТ, Россия), с силовой постоянной около 5 Н/м, (диапазон возможных значений, заявленный производителем: 1.45—15.1 Н/м), резонансной частотой около 150 кГц (диапазон возможных значений, заявленный производителем: 87—230 кГц). Выбор зондов АСМ был обусловлен их универсальностью: в контактном режиме работы они создают достаточное для перемещения АНЧ давление на поверхность, а в полуконтактном — используются для визуализации формы и размера АНЧ, не меняя их расположения. Таким образом одним и тем же зондом АСМ, без смены юстировки, можно осуществлять полный цикл манипуляции и контроля АНЧ.

В оптическом конфокальном микроскопе (ОКМ) для возбуждения сигнала использовался диодный лазер с длиной волны 980 нм. Фокусировка лазерного луча на объект и сбор излучения с объекта осуществлялся с помощью 40× объектива.

Объекты на поверхности подложки сканировали лазерным лучом с системой позиционирования на основе гальванометрического сканера. В результате детектирования формировался массив данных, представляющий собой зависимость интенсивности люминесценции от координат фокального пятна.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С помощью оптического микроскопа визуально идентифицировали область образца с пересечением меток и оценивали степень заполнения участка АНЧ. За основу был взят алгоритм манипуляции, разработанный для очистки участка поверхности с АНЧ с изолированием в высохшей капле раствора выбранного объекта или группы объектов [5, 6]. Зонд АСМ подвели к поверхности в полуконтактном режиме (когда зонд испытывает вынужденные колебания на резонансной частоте балки, и обратная связь работает по изменению амплитуды колебаний), поверхность сканировали и проверяли на наличие в этой области АНЧ, затем сканировали поверхность большой площади (порядка 90×90 мкм). Во время сканирования контролировали перемещения зонда и поведение пленки с АНЧ в области зонда с помощью оптического микроскопа. Как правило, на этом этапе не удавалось получать качественные АСМ изображения поверхности, наблюдали большое количество характерных полос, совпадающих с направлением сканирования (т. н. «брейков»), которые, по всей видимости, возникают из-за большого перепада высот и взаимодействия зонда с вязкими остатками раствора. Далее АСМ переводили в контактный режим (когда зонд не испытывает вынужденных колебаний, обратная связь работает по отклонению балки кантилевера от положения равновесия). Сила давления зонда на поверхность возрастала и по примерным оценкам составляла 50–100 нН для зондов марки NSG 01. В этом режиме запускали процесс сканирования достаточно большой области (квадрат с размером стороны 80–90 мкм). В оптический микроскоп при этом наблюдали утончение пленки в месте сканирования. Можно предположить, что происходило «соскребание» остатков раствора, содержащего АНЧ, с поверхности подложки. Часть вытесненной пленки и АНЧ выдавливались к краю поля сканирования, другая часть прилипала к балке и зонду, что наблюдалось визуально в оптический микроскоп (рис. 1).

Одной из особенностей реализации процесса сканирования в линейке СЗМ Solver является алгоритм остановки сканирования: зонд АСМ автоматически перемещается в центр сканируемой области, поэтому часть собранных зондом АНЧ могут вернуться на поверхность, если зонд будет перемещаться в контакте по уже расчищенной поверхности. Для того, чтобы сохранить прилипшие

АНЧ на зонде, непосредственно в процессе сканирования выключали обратную связь, а зонд, не прерывая сканирование, отходил от поверхности на расстояние несколько микрометров, и только после этого сканирование останавливали вручную. Далее зонд АСМ отводили от поверхности на большее расстояние при помощи механической системы подвода-отвода. Таким образом, в распоряжении оператора появлялся АСМ зонд, покрытый наночастицами, которые можно было перенести и осадить в любое другое место. Количество переносимых АНЧ можно было контролировать, варьируя площадь просканированной области с высушенным раствором. Чем больше была площадь сканирования, тем большее количество наночастиц оказывалось на поверхности АСМ зонда.

Для осаждения агломерата АНЧ был выбран участок той же самой подложки в области пересечения меток (для проведения нескольких циклов осаждения АНЧ и последующего исследования в ОКМ) на расстоянии 10–15 мм от края высохшей капли коллоидного раствора АНЧ, т. е. в этом месте гарантировано отсутствовали АНЧ.

Была создана тестовая метка, представляющая собой квадрат со стороной около 0.04 мм, в вершинах которого были осаждены агломераты АНЧ. Подробно процесс формирования квадрата представлен на рис. 2. На чистом участке поверхности (рис. 2а) был размещен первый агломерат наночастиц (рис. 2б). Для этого АСМ зонд с наночастицами, набранными по описанной выше методике, был приведен в контакт с поверхностью. Далее прибор переводили в полуконтактный режим (т. е. зонд начинал совершать вынужденные колебания), и выполняли перестройку частоты возбуждающего генератора от 0.05 до 2 МГц. Собственная частота колебаний зонда составляла около 0.15 МГц, на возбуждающем генераторе устанавливали максимальное напряжение (2 В). Во время перестройки по частоте амплитуда колебаний зонда резко возрастала в области резонанса (0.15 МГц), за счет этого агломерат АНЧ оставался на поверхности подложки («стряхивался» с зонда) в нужном месте. Далее зонд АСМ отводили от поверхности и перемещали в область с осажденными АНЧ для последующего набора агломерата. На втором и третьем шаге (рис. 2в, 2г) время сканирования было сокращено в два раза по сравнению с первым разом. Это визуально уменьшило размер осаждаемого агломерата примерно в два раза. На четвертом шаге время сканирования уменьшили еще в два раза и осажденный агломерат стал еще меньше (рис. 2е).

Апконверсионный люминесцентный отклик метки детектировали с оптического конфокального микроскопа. Вначале сканировали отраженное от поверхности излучение для определения

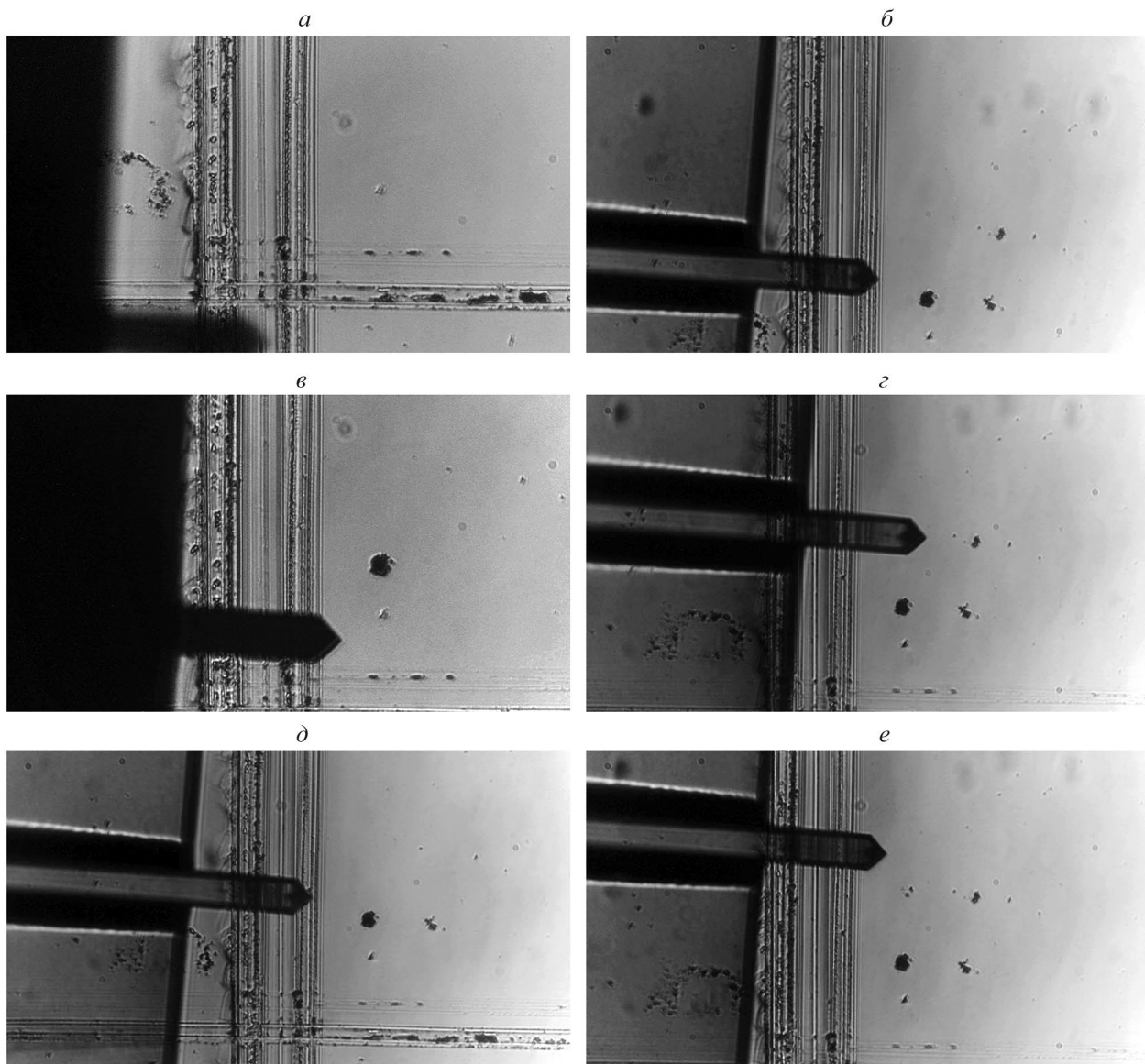


Рис. 2. Последовательность изображений, полученная при помощи оптического микроскопа, входящего в состав СЗМ Solver Bio, и иллюстрирующая этапы создания метки в виде агломерата из АНЧ, расположенных по углам квадрата. Область без частиц (а), область с одним агломератом (б), область с двумя агломератами (в), область с тремя агломератами (г), АСМ зонд находится в позиции для осаждения четвертого агломерата (д), четыре агломерата с частицами размещены по углам квадрата (е). Вид снизу вверх. Подсветка сверху и сбоку. Размер масштабного отрезка 45 мкм.

координат меток-царапин на поверхности подложки, что обеспечивало позиционирование с микронной точностью (см. рис. 3а). Затем перед детектором был установлен светофильтр, отсекающий излучение на длине волны лазера 980 нм. Это позволило получить сигнал апконверсионной люминесценции от наночастиц и определить их координаты (см. рис. 3б). На данном изображении хорошо видна сформированная метка апконверсионного излучения в углах квадрата. Следует отметить, что интенсивность люминесцентного

сигнала пропорциональна количеству материала, используемого для создания метки. Верификация апконверсионного излучения происходила следующим способом. Известно, что наночастицы поглощают лазерное излучение на длине волны 980 нм, и излучают в видимом диапазоне. Спектр их излучения представлен на рис. 3в. Он состоит из узких эмиссионных линий ионов эрбия Er^{3+} : полосы в областях 525, 550 и 660 нм соответствуют излучательным переходам $^2\text{H}_{11/2} - ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ и $^4\text{I}_{9/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ [7].

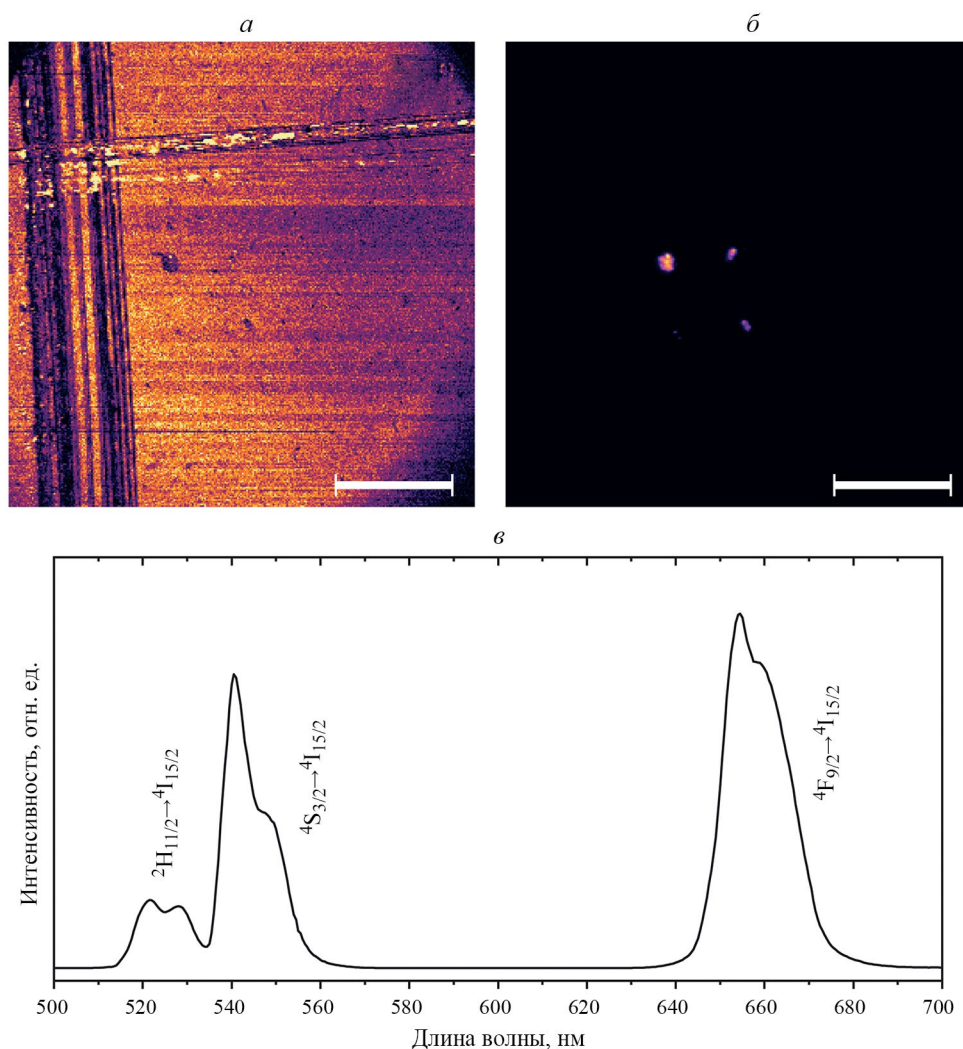


Рис. 3. Изображение, полученное с помощью конфокального микроскопа: отраженное от поверхности лазерное излучение (а); апконверсионная люминесценция наночастиц $\text{NaYF}_4:\text{Yb, Er}$ (б), длина масштабного отрезка 25 мкм. Спектры апконверсионной люминесценции при облучении наночастиц $\text{NaYF}_4:\text{Yb, Er}$ лазером на длине волны 980 нм (в).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, продемонстрировано, что с использованием сканирующего зондового микроскопа можно контролируемо осаждать небольшие группы и агломераты АНЧ (по нашим оценкам от нескольких единиц, до нескольких десятков в одной группе) на макроскопически чистые участки поверхности подложки, на которых предварительно не осаждали АНЧ из раствора. Показано, что агломераты можно осаждать по линиям простых геометрических фигур, например квадратов. При помощи оптического конфокального микроскопа установлено, что области апконверсионной люминесценции однозначно соответствуют скоплениям наночастиц $\text{NaYF}_4:\text{Yb, Er}$ и таким образом метка является функциональной.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-29-00516).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zaldo C.* // In: Lanthanide-based multifunctional materials. Elsevier, 2018. P. 335.
2. *Huang J., Yan L., Liu S., Tao L., Zhou B.* // Mater. Horiz. 2022. V. 9. P. 1167.
3. *Шмелев А.Г., Никифоров В.Г., Жарков Д.К. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 12. С. 1696; *Shmelev A.G., Nikiforov V.G., Zharkov D.D. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020 V. 84. No. 12. P. 1439.

4. Ren G., Zeng S., Hao J. // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. No. 41. P. 20141.
5. Чукланов А.П., Морозова А.С., Нургализов Н.И. и др. // ЖТФ. 2023. Т. 93. № 7. С. 1019; Chuklanov A.P., Morozova A.S., Nurgalizov N.I. et al. // Techn. Phys. 2023. V. 68. No. 7. P. 950.
6. Zharkov D.K., Leontyev A.V., Shmelev A.G. et al. // Micromachines. 2023. V. 14. Art. No. 1075.
7. Нукифоров В.Г. // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 85. № 12. С. 1734; Nikiforov V.G. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2021. V. 85. No. 12. P. 1383.

An imprinting of upconversion nanoparticles by using scanning probe microscopy methods

A. P. Chuklanov^{1, *}, A. S. Morozova¹, Ye. O. Mityushkin¹, L. A. Nurtdinova¹, A. V. Leontyev¹,
V. G. Nikiforov¹, N. I. Nurgagizov¹

¹Zavoisky Physical-Technical Institute, Federal Research Center “Kazan Scientific Center
of the Russian Academy of Sciences”, Kazan, 420029 Russia

*e-mail: achuklanov@kfti.knc.ru

We studied the possibility of using upconversion fluoride nanoparticles NaYF₄ doped with Yb³⁺ and Er³⁺ ions as ordered non-invasive hidden labels. The synthesized upconversion fluoride nanoparticles were first deposited from suspension onto the surface of the substrate with labels used as large-scale markers, and then, using a scanning probe microscope, small conglomerates of upconversion nanoparticles were transferred over macroscopically significant distances and controlled deposited onto a clean surface, thereby imprinting nanoobjects. The process of transfer and deposition was monitored using a conventional optical microscope. Luminescent signals from orderly located labels were recorded in an optical confocal microscope.

Keywords: upconversion nanoparticles, scanning probe microscopy, luminescence, imprinting, confocal microscopy.

УДК 535.37:53.086

ПРЕЦИЗИОННАЯ СЕЛЕКЦИЯ ИЗ АНСАМБЛЯ, ПЕРЕМЕЩЕНИЕ В НАНОМЕТРОВЫХ МАСШТАБАХ И УГЛОВОЕ ОРИЕНТИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ NaYF₄ И YVO₄, ДОПИРОВАННЫХ Yb И Er, МЕТОДАМИ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ

© 2024 г. А. П. Чукланов^{1, *}, А. С. Морозова¹, Е. О. Митюшкин¹,
В. Г. Никифоров¹, Н. И. Нургазизов¹

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

*E-mail: achuklanov@kfti.knc.ru

Поступила в редакцию 15.07.2024

После доработки 19.08.2024

Принята к публикации 30.08.2024

Показано, что сканирующий зондовый микроскоп позволяет проводить прецизионные манипуляции над ансамблем апконверсионных наночастиц, неконтролируемо осажденных на поверхность стеклянной подложки. Продemonстрирована возможность контролируемого перемещения таких частиц на расстояния несколько десятков микрометров, что позволило оставить на поверхности подложки площадью порядка 10⁴ мкм² несколько отдельно лежащих апконверсионных наночастиц и их небольших конгломератов. Система меток на подложке обеспечила позиционирование для многократных последовательных манипуляций, включая перемещения на субмикронные расстояния и вращение на заданный угол единичной апконверсионной наночастицы. Оценена сила адгезии отдельной апконверсионной наночастицы к поверхности подложки.

Ключевые слова: апконверсионные наночастицы, сканирующая зондовая микроскопия, люминесценция

DOI: 10.31857/S0367676524120194, **EDN:** EVEJXE

ВВЕДЕНИЕ

Явление апконверсионной люминесценции состоит в поглощении двух низкоэнергетических фотонов (как правило, в ближней ИК области) и испускании одного фотона более высокой энергии (в видимом диапазоне длин волн). Апконверсионную люминесценцию часто реализуют на редкоземельных ионах иттербия (Yb) и эрбия (Er). При этом ионы Yb поглощают низкоэнергетические кванты света, за счет близости энергетических уровней Yb и Er происходит безызлучательный перенос энергии, и возбужденный ион Er излучает квант более высокой энергии [1–4]. Как правило, апконверсионная система из ионов Yb и Er внедряется в оксидную или фторидную матрицу. Такие наночастицы являются перспективными объектами для решения многих фундаментальных и прикладных задач. Например, благодаря однозначной зависимости между интенсивностью люминесцентных линий от температуры апконверсионные наночастицы (АНЧ) могут использоваться как сверхчувствительные термометры с высоким пространственным

и временным разрешением [5]. Поскольку возбуждение происходит в ближнем ИК-диапазоне, возникает ряд вполне естественных преимуществ для применения в биологии и кремниевой микроэлектронике. Среди таких преимуществ необходимо отметить отсутствие паразитной люминесценции, уменьшение локального нагрева ИК-накачкой, высокую оптическую прозрачность в ближнем ИК биологических тканей и кремния.

Один из заметных недостатков АНЧ обусловлен способом их синтеза: при химическом синтезе в растворе (например, гидротермальным способом) наночастицы производятся в макроскопических количествах в объеме раствора. Из-за этого сложно контролировать рост каждой конкретной частицы, что приводит к заметному различию спектров апконверсионной люминесценции и трудностям калибровки. Одним из способов устранения данного недостатка является селекция АНЧ по размеру.

Сканирующие зондовые микроскопы исторически используются не только как средство визуализации

поверхности с ультравысоким (вплоть до атомарного) разрешением, но и, например, как литографы [6], когда зонд зачищает участки желаемой формы в тонком вязком слое полимера, и как прецизионные манипуляторы в микронном и нанометровом масштабе [7]. В данной работе была изучена возможность использования методов сканирующей зондовой микроскопии для контролируемого отбора и изолирования от ансамбля одиночных АНЧ NaYF_4 и $\text{YVO}_4:\text{Yb}^+, \text{Er}^+$ и их прецизионного перемещения (например, поворот на заданный угол) по поверхности. Была решена задача расчистки участков подложки размером до $80 \times 80 \text{ мкм}^2$ вблизи меток таким образом, чтобы на поверхности оставались единичные АНЧ, многократного выхода на один и тот же участок поверхности и поворот отдельных АНЧ.

ОБРАЗЦЫ, ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования в работе были выбраны наночастицы, представляющие собой ионы Yb и Er, допированные в два типа матриц. В качестве матрицы первого типа использовали YVO_4 (оксидная матрица), матрица второго типа — NaYF_4 (фторидная матрица). АНЧ на основе оксидной матрицы синтезировали золь-гель методом [8], наночастицы $\text{NaYF}_4:\text{Yb}, \text{Er}$ были синтезированы гидротермальным методом [9]. В качестве подложки использовали покровное стекло толщиной 0.45 мм с типичными латеральными размерами $20 \times 6 \text{ мм}^2$. По данным атомно-силовой микроскопии (АСМ) RMS (среднеквадратичная шероховатость) поверхности была менее 10 нм для поля сканирования $10 \times 10 \text{ мкм}^2$. На практике этого оказалось более чем достаточно для уверенной и однозначной идентификации АНЧ на поверхности во всех используемых методах исследования. На одну из поверхностей стекла механическим образом (при помощи алмазного стеклореза) наносили систему царапин в виде прямых линий, пересекающихся под углом примерно 90 градусов (рис. 1а). Как правило, вдоль длинной стороны подложки наносили одну или две линии, вдоль короткой — три линии. Подобного рода подходы применяли и ранее, например, в качестве меток служили естественные террасы слоев высокоориентированного пиролитического графита [10]. Метки имели такой размер, что могли однозначно идентифицироваться при исследованиях различными методами: при помощи АСМ, оптической микроскопии, в т. ч. конфокальной, и сканирующей электронной микроскопии. Это позволило изучать один и тот же участок поверхности (с точностью 1–2 мкм) любым из упомянутых выше методов в любом порядке нужное количество раз. Перед нанесением АНЧ подложки очищали в ЧДА ацетоне в ультразвуковой ванне и в свежеприготовленном растворе «пиранья» (3 части H_2O_2 концентрацией 22 % и 7 частей H_2SO_4) в течение 30 минут. Коллоидный водный раствор

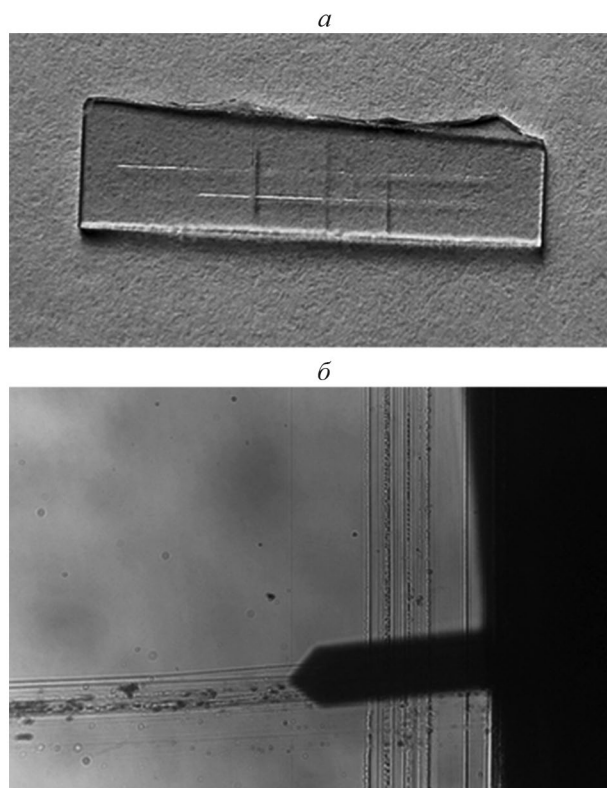


Рис. 1. Полученные в оптическом микроскопе изображения: стеклянной подложки длиной 20 мм с нанесенной системой меток (а); меток на подложке и балки АСМ зонда, подведенного к поверхности, ширина балки 30 мкм (б).

синтезированных АНЧ наносили на поверхность подложки и высушивали.

Для манипулирования АНЧ использовали АСМ Solver-Bio (NT-MDT). Максимальная площадь сканирования составляла $100 \times 100 \text{ мкм}^2$, запас хода по вертикали — 7 мкм. Благодаря встроенному в установку работающему на просвет оптическому микроскопу (Биолам П) была возможность позиционировать зонд над нужным участком поверхности, а именно в области пересечения меток, в реальном времени (рис. 1б). Для перемещения объектов по поверхности и контроля использовали зонды АСМ NSG01, силовая константа — 5 Н/м (при разбросе 1.45–15.1 Н/м), резонансная частота — 140 кГц (при разбросе 87–230 кГц), высота зонда — 15 мкм (при разбросе 14–16 мкм). Для оценки адгезии АНЧ к поверхности подложки использовали зонды марок HA_NC/FD Etalon и CSG11. Для зондов Etalon производитель гарантирует силовую константу в 3.5 Н/м ($\pm 20\%$). Силовая константа CSG11 находится в диапазоне 0.01–0.08 Н/м.

Оптический конфокальный микроскоп использовали для регистрации апконверсионных люминесцентных спектров и получения двумерных растровых оптических изображений. Люминесценцию

возбуждали лазером MicronLux с длиной волны 980 нм и мощностью 100 мВт. Луч накачки фокусировали 100× объективом, диаметр перетяжки составлял 1 мкм.

ОЦЕНКА СИЛЫ АДГЕЗИИ АПКОНВЕРСИОННЫХ НАНОЧАСТИЦ К ПОДЛОЖКЕ И ВЫБОР ЗОНДА АСМ

Методами АСМ была оценена сила адгезии одиночной АНЧ к поверхности. Под силой адгезии здесь понимается сила, которая необходима для смещения одной частицы вдоль поверхности подложки. Для этого измерялась сила прижатия АСМ зонда к поверхности, при которой начиналось перемещение АНЧ. При этом считалось, что можно пренебречь кручением балки (из-за ее высокой жесткости и направлением сканирования параллельно длине оси балки). Также предполагалось, что сила взаимодействия кончика зонда с поверхностью подложки эквивалентна силе, с которой зонд смещает АНЧ при сканировании.

При работе в контактном режиме постоянная сила взаимодействия зонда с поверхностью поддерживается за счет отклонения балки кантилевера зонда от положения равновесия на заранее заданную величину. Для этого используются лазер и четырехсекционный фотодиод. Луч лазера отражается от обратной стороны кантилевера и попадает на фотодиод. Сигнал, снимаемый с фотодиода, пропорционален току, этим током задается сила взаимодействия зонда с поверхностью [11]. Для того чтобы оценить силу взаимодействия необходимо ток рассогласования между верхними и нижними секциями фотодиода пересчитать в расстояние, на которое отклоняется балка с зондом. Обычно такая оценка осуществляется путем записи силовых кривых подвода зонда к поверхности, при этом по оси абсцисс отложено вертикальное перемещение пьезосканера, а по оси ординат — ток рассогласования между двумя верхними и двумя нижними секциями фотодиода. Предполагается,

что подложка и зонд достаточно твердые и не деформируются при надавливании. При сближении зонд соприкасается с поверхностью, и силовая кривая начинает линейно расти вверх (рис. 2а). В этом случае можно с хорошей точностью предположить: на сколько изменилось положение пьезосканера по вертикальной оси, на столько же изменилось положение зонда, и значит сигнал тока рассогласования с фотодиода прямо пропорционален перемещению (рис. 2б). Рассчитанная таким образом сила взаимодействия зонда НА_NC/FD Etalon с поверхностью составила около 300 нН при стандартном значении тока рассогласования 2 нА. Как показали выполненные эксперименты, при сканировании поверхности с такой силой взаимодействия АНЧ всегда сдвигаются. Из-за особенностей работы обратной связи АСМ Solver-Bio в контактном режиме снизить силу взаимодействия с образцом для зондов НА_NC/FD Etalon больше, чем в 2 раза не получается. Использование зондов CSG11 с меньшей силовой константой позволило уменьшить силу взаимодействия в 60 раз до 5 нН, однако даже в этом случае в процессе сканирования АНЧ сдвигались.

При записи силовых кривых на поверхности стеклянных подложек с осажденными АНЧ характер силовых кривых менялся. На рис. 2в показана типичная усредненная силовая кривая отвода. Усреднение проводили по 8 силовым кривым из серии в 10 кривых, полученных последовательно в одной точке. Первые две силовые кривые из набора не рассматривали из-за возможного наличия аппаратных искажений прибора. Начиная с расстояния 50 нм силовая кривая становится заметно нелинейной и имеет выпуклую вверх форму, такая зависимость наблюдается следующие 100 нм сближения, после чего кривая становится линейной, что свидетельствует об упругом взаимодействии. Подобное поведение может быть объяснено как отрывом от аморфных слоев с остатками высохшего раствора на подложке, так и загрязнением зонда после сканирования образца в контактном режиме.

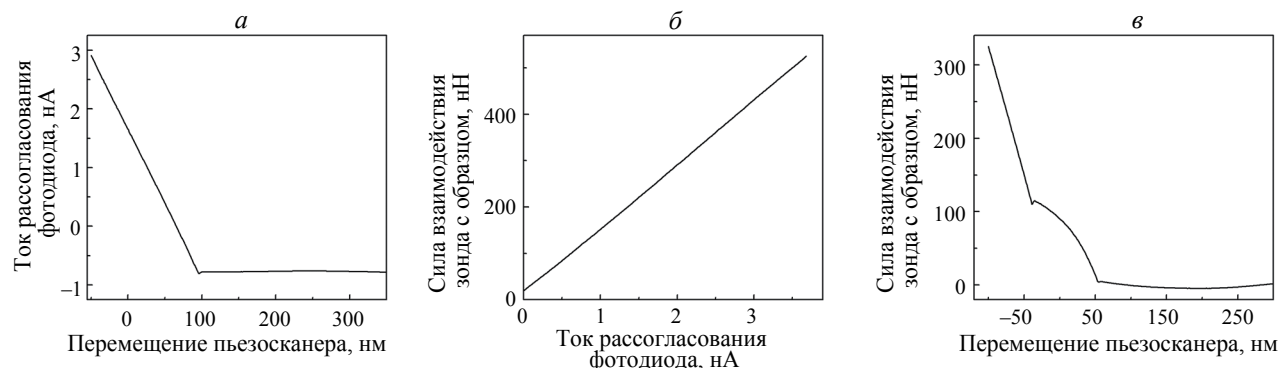


Рис. 2. Силовые кривые: зависимость тока рассогласования между верхними и нижними секциями фотодиода от перемещения пьезосканера, полученная на тестовой поверхности чистого стекла (а). Часть кривой в диапазоне —50—90 нм использована для пересчета тока фотодиода в силу взаимодействия зонда с образцом (б). Результат усреднения 8 силовых кривых отвода от поверхности стеклянной подложки с осажденными АНЧ $\text{NaYF}_4:\text{Yb, Er}$ (в).

Полуконтактный режим работы, при котором зонд в процессе сканирования совершает вынужденные колебания на резонансной частоте и регистрируется амплитуда и/или фаза колебаний, широко используется в зондовой микроскопии. Сила взаимодействия между зондом и образцом в этом случае меньше на несколько порядков в сравнении с контактным методом. Как показали эксперименты, в таком режиме сканирования АНЧ всегда остаются на месте. Поскольку добротность механических колебаний линейно зависит от частоты, использование зондов с большей резонансной частотой представляется более разумным. Поэтому для перемещения АНЧ и контроля за этим процессом были выбраны зонды NSG01, которые в первом случае работали в контактном режиме, а во-втором в полуконтактном. Важно отметить, что зонды NSG01 по своим параметрам близки к зондам HA_NC/FD Etalon, но имеют заметно меньшую цену.

ПРЕЦИЗИОННОЕ ПЕРЕМЕЩЕНИЕ АПКОНВЕРСИОННЫХ НАНОЧАСТИЦ ПО ПОВЕРХНОСТИ

Подложку с высушенными АНЧ помещали в АСМ и проводили первичное сканирование поверхности

в полуконтактном режиме. При этом обычно наблюдали хаотичное распределение разных объектов по поверхности (рис. 3а и 3б). За счет того, что фторидные АНЧ имели вытянутую форму и выраженные грани, они легко идентифицировались на АСМ изображении (рис. 3в и 3е). В зависимости от концентрации в коллоидном растворе АНЧ могли находиться на большом расстоянии друг от друга, располагаться рядом или собираться в небольшие агломераты (рис. 3е). Также на поверхности подложки наблюдаются различные структуры, по всей видимости, состоящие из остатков продуктов синтеза.

Полученные в полуконтактном режиме АСМ изображения (рис. 3б) анализировали, на выбранном участке поверхности выбирали несколько (1–5) наиболее интересных для дальнейших исследований объектов и начинали расчистку от всех остальных частиц и остатков раствора. Для этого АСМ переводили в контактный режим работы. Далее в исследуемой области поверхности выбирали такое поле сканирования (меньшей площадью) и задавали такое направление сканирования, которое позволяло отеснить все объекты в этом поле к краю. Обычно использовали прямоугольные поля сканирования размером в несколько десятков микрон. Скорость сканирования для поля размером $20 \times 10 \text{ мкм}^2$ составляла примерно

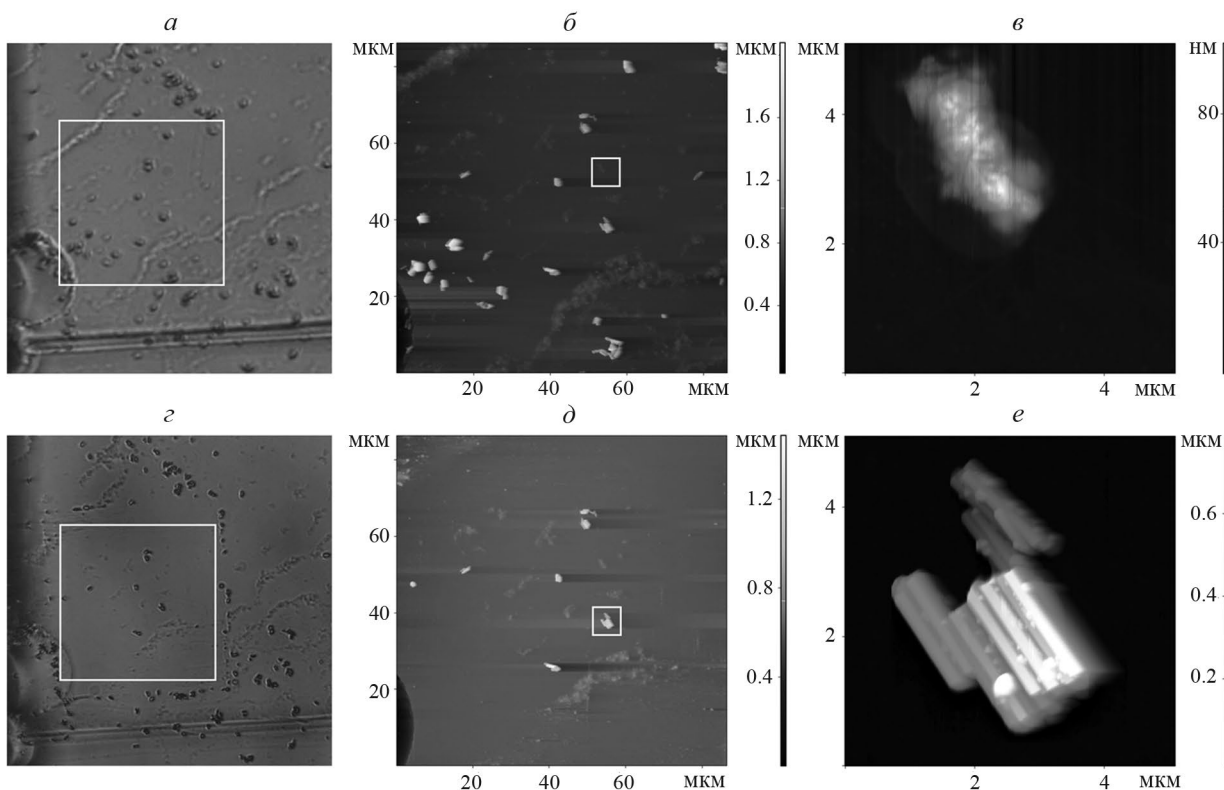


Рис. 3. Оптические изображения стеклянной подложки с осажденными наночастицами $\text{NaYF}_4\text{:Yb, Er}$ до (а) и после (с) очистки поверхности от лишних наночастиц. Соответствующие АСМ изображения этой области до (б) и после (д) очистки. АСМ изображения остатков раствора (е) и агломерата наночастиц (е). Соответствующие области сканирования показаны рамкой.

0.8 Гц. Сила давления зонда на поверхность составляла 0.2–0.7 мкН. Ток рассогласования фотодиода выставлялся около 2 нА (что соответствовало силе взаимодействия около 0.2 мкН) и при необходимости увеличивался до 5 нА (примерно 0.7 мкН). После сканирования в контактном режиме АСМ снова переводили в полуконтактный режим и сканировали область чуть больше расчищенной для проверки качества очистки. Если из данной области не были убраны все лишние объекты, то процедуру повторяли.

Если цель была достигнута, то выбирали следующую область в пределах максимального поля сканирования, и описанную в предыдущем абзаце последовательность действий повторяли. На данном этапе перемещение объектов и контрольные изображения выполняли с использованием одного и того же зонда, без его смены и переюстировки прибора, поэтому на АСМ изображениях наблюдается множество характерных для АСМ артефактов (уширение, двоящиеся объекты и т.д.). Тем не менее такого качества более чем достаточно для дальнейшего однозначного позиционирования и исследования оптических свойств образца в оптическом конфокальном микроскопе (ОКМ). Таким образом, на области размером около 80×80 мкм² (что немного меньше максимального поля сканирования АСМ) оставалось несколько частиц, которые можно было исследовать дальше методами ОКМ. Каждая из оставшихся в области исследования частиц (или небольших скоплений частиц) была просканирована с большим увеличением для того, чтобы можно было определить ее размеры, форму и ориентацию относительно подложки и меток (рис. 3е) и удостовериться, что частица по морфологии отличается от загрязнений подложки (рис. 3д). Такое сканирование обычно выполняли новым зондом, для того чтобы минимизировать приборные искажения. Это также позволило гарантировать, что в ОКМ наблюдается сигнал от конкретной АНЧ.

Система меток на подложке сделала возможным многократное позиционирование над одной и той же областью подложки с точностью менее 1 мкм. Были выполнены эксперименты по многократному повороту АНЧ в промежутке между получением спектров люминесценции и конфокальных изображений. На рис. 4а показано АСМ изображение единичной АНЧ после расчистки области поверхности описанным выше методом. Затем образец исследовали в ОКМ. Благодаря меткам АСМ-зонд позиционировали в ту же самую область поверхности и поворачивали АНЧ на угол 65° относительно начального положения (рис. 4б). Хорошо видно, что ряд морфологических особенностей подложки вокруг АНЧ остался неизменным.

Для поворота АНЧ на определенный угол использовали тот же подход, что при очистке поверхности. Отличие было в том, что при этом сдвигалась не вся частица, а только один из ее концов на расстояние, сопоставимое с размерами частицы. Например, для поворота АНЧ из положения на рис. 4а в положение на рис. 4б в контактном режиме было выбрано прямоугольное поле сканирования «по вертикали, сверху вниз» с начальной точкой {3.5, 5.5} (здесь и далее координаты даются в формате {X, Y}, где X, Y — числа в мкм, отложенные по горизонтали и вертикали сканов на рис. 4 соответственно) и конечной точкой {5.2, 3.0}. Число вертикальных линий сканирования составляло 300, скорость сканирования — 5 мкм/с, сила давления зонда — 2 мкН. После проведения ОКМ исследований частицу поворачивали еще раз и угол поворота составил 156° относительно первоначального положения частицы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение сканирующего зондового микроскопа позволило прецизионно, последовательно чередуя стадии перемещения и контроля, очищать

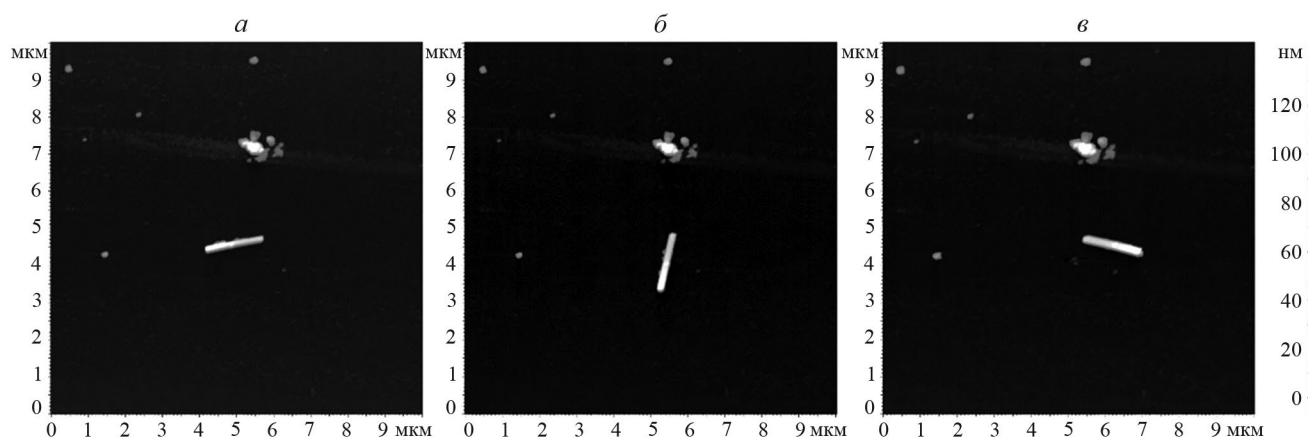


Рис. 4. АСМ изображения, содержащие одну и ту же АНЧ после первоначальной расчистки поверхности (а); после ОКМ измерений и поворота АНЧ на 65° (б) и на 156° (в).

на поверхности подложки площади, сопоставимые с максимальной областью сканирования прибора (порядка 80×80 мкм²), оставляя единичные АНЧ или небольшие конгломераты АНЧ на поверхности. Размер области перетяжки объектива ОКМ менее 1 мкм дает возможность детектировать спектры люминесценции от единичных АНЧ, а использование меток на поверхности и топографической карты расположения объектов на ней — получить взаимно-однозначное соответствие между морфологией поверхности и ее оптическими свойствами. Использование меток на поверхности подложки позволило многократно и последовательно находить ту же самую АНЧ на поверхности и поворачивать ее относительно подложки (перемещения при этом составляют доли микрометра). Оценки показали, что сила адгезии АНЧ к поверхности составляет менее 5 нН.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-29-00516).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Никифоров В.Г. // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 85. № 12. С. 1734; Nikiforov V.G. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2021. V. 85. No. 12. P. 1383.
2. Zaldo C. // In: Lanthanide-based multifunctional materials. Elsevier, 2018). P. 335.
3. Zharkov D.K., Shmelev A.G., Leontyev A.V. et al. // Laser Phys. Lett. 2020. V. 17. P. 075901.
4. Митюшкин Е.О., Жарков Д.К., Леонтьев А.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 12. С. 1724; Mityushkin E.O., Zharkov D.K., Leontyev A.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 12. P. 1806.
5. Жарков Д.К., Митюшкин Е.О., Леонтьев А.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 12. С. 1735; Zharkov D.K., Mityushkin E.O., Leontyev A.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 12. P. 1817.
6. Бухараев А.А., Бизяев Д.А., Нургазизов Н.И., Ханипов Т.Ф. // Микроэлектроника. 2012. Т. 41. № 2. С. 90.
7. Burger P., Singh G., Johansson C. et al. // ACS Nano. 2022. V. 16. P. 19253.
8. Шмелев А.Г., Никифоров В.Г., Жарков Д.К. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 12. С. 1744; Shmelev A.G., Nikiforov V.G., Zharkov D.K. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 12. P. 1439.
9. Ren G., Zeng S., Hao J. // J. Phys. Chem. C 2011. V. 115. No. 41. P. 20141.
10. Ziganshin M.A., Efimova I.G., Gorbachuk V.V. et al. // J. Peptide Sci. 2012. V. 18. No. 4. P. 209.
11. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. Н. Новгород: ИФМ РАН, 2004. 114 с.

The precision selection from an ensemble, movement on nanometer scale and angular orientation of nanoparticles based on NaYF₄ and YVO₄ doped with Yb and Er, showing upconversion luminescent properties. The scanning probe microscopy approach

A. P. Chuklanov^{1,*}, A. S. Morozova¹, Ye. O. Mityushkin¹, V. G. Nikiforov¹, N. I. Nurgagizov¹

¹Zavoisky Physical-Technical Institute, Federal Research Center “Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences”, Kazan, 420029 Russia

*e-mail: achuklanov@kfti.knc.ru

We show that a scanning probe microscope allows precision manipulation of an ensemble of upconversion nanoparticles uncontrolledly deposited on the surface of a glass substrate. The possibility of controlled movement of such particles over distances of several tens of micrometers was demonstrated, which made it possible to leave several separate from each other upconversion nanoparticles (or their small conglomerates) on a surface with an area of about 10^4 μm². The system of marks on the substrate made it possible to find and carry out multiple sequential manipulations, including movements over submicron distances and rotation at a given angle of a single upconversion nanoparticle. The adhesion force of an individual upconversion nanoparticle to the substrate surface was estimated.

Keywords: upconversion nanoparticles, scanning probe microscopy, luminescence.

УДК 53.05:53.06:53.097:53.098

НЕВЗАИМНОСТЬ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ YLiF_4 И LuLiF_4 С ПРИМЕСЯМИ ЭРБИЯ В ПОСТОЯННЫХ И ИМПУЛЬСНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

© 2024 г. А. М. Шегеда^{1,*}, С. Л. Кораблева², О. А. Морозов¹

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

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

*E-mail: shegedaam@gmail.com

Поступила в редакцию 15.07.2024

После доработки 19.08.2024

Принята к публикации 30.08.2024

При изучении влияния наносекундных импульсных магнитных полей на поведение фотонного эха в образцах $\text{YLiF}_4:\text{Er}^{3+}$ и $\text{LuLiF}_4:\text{Er}^{3+}$ обнаружено, что действие импульсного поля сильно зависит от величины и направления изменения постоянного магнитного поля. Наблюдается неожиданное усиление интенсивности фотонного эха при включении двух одинаковых магнитных импульсов, одного — после первого лазерного импульса, второго — после второго лазерного импульса.

Ключевые слова: фотонное эхо, память, гистерезис, импульсное магнитное поле

DOI: 10.31857/S0367676524120202, **EDN:** EVAJLZ

ВВЕДЕНИЕ

Диэлектрические кристаллы с примесями редкоземельных ионов рассматриваются в последнее время в качестве перспективных материалов для создания оптических элементов памяти, повторителей, преобразователей информации между оптическим и микроволновым диапазонами частот. Ионы эрбия являются одной из наиболее часто изучаемых редкоземельных примесей. В кристаллах с примесями эрбия изучали спектры поглощения, люминесценции, измеряли время жизни когерентности резонансных оптических и магнитных переходов (см., например [1–6]). В экспериментах по фотонному эхо (ФЭ) обычно изучается кривая спад интенсивности сигналов ФЭ в зависимости от времени и не рассматривается влияние на ФЭ постоянных и импульсных магнитных полей. В работе [7] в образцах YLiF_4 и LuLiF_4 с широким набором значений концентрации ионов эрбия впервые в диэлектрических кристаллах было обнаружено проявление памяти в виде гистерезиса-бабочки в зависимости от величины и изменения направления постоянного магнитного поля.

ЭКСПЕРИМЕНТ

В настоящей работе была изучена зависимость интенсивности ФЭ в диэлектрических монокристаллах

LuLiF_4 и YLiF_4 с ионами эрбия разной концентрации от напряженности и знака изменения (увеличение—уменьшение) внешнего постоянного магнитного поля H при подаче на образец импульсного магнитного поля h . Магнитные импульсы (МИ) длительностью 20—40 нс включались либо после первого, либо после второго лазерного импульса.

Обращенное двухимпульсное ФЭ наблюдали при температуре 2 К на в образцах $\text{YLiF}_4:\text{Er}^{3+}$ и $\text{LuLiF}_4:\text{Er}^{3+}$ на переходе $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$. Возбуждающие ФЭ лазерные импульсы длительностью $\tau = 12$ нс генерировались перестраиваемым лазером на красителе оксаин 17. Задержку t_{12} между лазерными импульсами меняли в пределах 33—60 нс. Угол между лазерными импульсами $\angle(k_1, k_2) = 2^\circ$. Первый лазерный импульс k_1 был направлен перпендикулярно направлению постоянного магнитного поля H . Образцы YLiF_4 и LuLiF_4 с естественным содержанием ионов эрбия разной концентрации вклеивали в соленоид, состоящий из двух одинаковых катушек из нескольких витков медного провода диаметром 0.2 мм. Образец вклеивали таким образом, чтобы ось соленоида была перпендикулярна оси C кристалла. Между катушками был зазор, в который, при необходимости, вводили лазерное излучение. Диаметр катушек и зазор между ними выбирали

для каждого образца индивидуально, в зависимости от его размеров. На соленоид подавали импульсы тока, амплитуду которых меняли при помощи ступенчатого аттенюатора. Импульсное магнитное поле h в соленоиде рассчитывали в программе MATLAB. Образец ориентировали в кристате так, чтобы выполнялись условия: $\vec{C} \parallel \vec{H}$, $\vec{C} \parallel \vec{h}$, $\vec{h} \parallel \vec{k}_1 \wedge \vec{C}$. Основные особенности приведенных ниже результатов наблюдались во всех исследованных образцах, но, в качестве примера, результаты приведены для образца $\text{YLiF}_4:\text{Er}^{3+}$ (0.025 %).

Ионы Er^{3+} в матрицах LiYF_4 и LiLuF_4 являются кramerсовыми ионами, поэтому нижние кристаллические уровни основного $^4\text{I}_{15/2}$ (I) и возбужденного $^4\text{F}_{9/2}$ (I) мультиплетов двукратно вырождены по спиновому числу. При подаче резонансного оптического импульса возбуждаются обе группы ионов Er^{3+} , имеющие в основном состоянии как проекцию спина $S_z = 1/2$, так и $S_z = -1/2$.

В магнитном поле \vec{H} , параллельном оси \vec{C} наших кристаллов, для р-поляризации лазерного импульса разрешены переходы без изменения знака спина. Оптические частоты переходов каждой из групп ионов изменяются на разную по знаку величину, зависящую от проекции спина:

$$\Delta\nu = S_z\beta/\hbar(g' - g)H,$$

где β — магнетон Бора, \hbar — постоянная Планка, g' и g — параллельные оси C компоненты g -факторов возбужденного $^4\text{F}_{9/2}$ (I) и основного $^4\text{I}_{15/2}$ (I)

состояний. В постоянном магнитном поле это не вызывает никаких осцилляций интенсивности ФЭ.

Однако, если магнитный импульс (МИ), параллельный оси \vec{C} , амплитудой h и длительностью τ_h действует в промежутках времени между первым и вторым лазерными импульсами или между вторым импульсом и сигналом эха, то дипольный момент для каждой из групп ионов за время τ_h в зависимости от частоты ν приобретает дополнительную фазу:

$$\alpha = \pm 2\pi \frac{\partial\nu}{\partial h} h\tau_h,$$

где

$$\frac{\partial\nu}{\partial h} = \frac{1}{2} \frac{\beta}{\hbar} (g' - g).$$

Тогда суммарный дипольный момент будет зависеть от разности фаз α двух прецессирующих дипольных моментов и пропорционален $\cos(\alpha)$, а относительное изменение интенсивности фотонного эха равно квадрату косинуса угла:

$$\frac{I}{I_0} = \cos^2(\alpha).$$

Это объясняет возникновение осцилляций интенсивности ФЭ под действием импульсного магнитного поля, а по периоду осцилляций интенсивности ФЭ легко определить величину g -фактора в возбужденном состоянии, если известна величина g -фактора в основном состоянии и известна площадь $h\tau_h$ магнитного импульса [8]. Отметим, что для π -поляризации лазерных импульсов магнитные импульсы

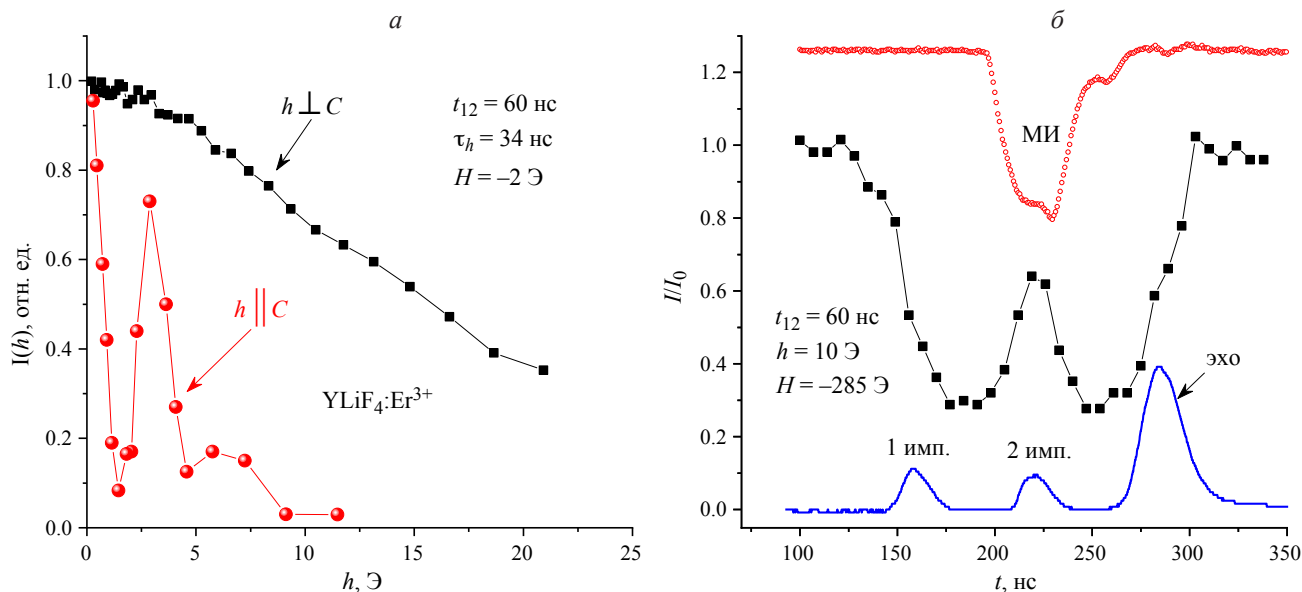


Рис. 1. Зависимость $I(h)$ интенсивности ФЭ от амплитуды h импульсного магнитного поля длительностью 34 нс, включенного после первого лазерного импульса (черные квадратики). Здесь же, для сравнения, красными кружочками показаны осцилляции интенсивности эха, когда $h \parallel \vec{C}$ [8] (а). Справа (б) черными квадратиками показано, как меняется относительная интенсивность ФЭ в зависимости от времени t включения МИ. Внизу сплошной линией показана осциллограмма наблюдаемых сигналов. Вверху кружочками показан МИ длительностью 34 нс, включенный одновременно со вторым лазерным импульсом.

амплитудой менее 10 Э вызывают несколько периодов осцилляций интенсивности эха [8].

В настоящей работе $\vec{C} \parallel \vec{H}$, но магнитный импульс $\vec{h} \perp \vec{C}$. Известно, что значения g_{\perp} в основном состоянии для $\text{YLiF}_4:\text{Er}^{3+}$ и для $\text{LuLiF}_4:\text{Er}^{3+}$ мало отличаются и для $\text{YLiF}_4:\text{Er}^{3+}$ $g_{\perp} = 8.105$ [9]. Для возбужденного состояния точных данных о величине g_{\perp} в доступной литературе нет. В любом случае, вследствие эффекта Зеемана, для каждой поляризации должны быть две частоты на переходе $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$. В этом случае при изменении амплитуды h должны наблюдаться осцилляции интенсивности ФЭ.

На рис. 1а мы видим, что в пределах погрешности измерений осцилляций интенсивности ФЭ нет, хотя амплитуда МИ меняется в диапазоне 0–20 Э. Для сравнения здесь приведена взятая из работы [8] картина осцилляций интенсивности ФЭ в образце $\text{YLiF}_4:\text{Er}^{3+}$, когда МИ направлен вдоль оси \vec{C} . На рис. 1б показано изменение интенсивности ФЭ в зависимости от времени включения МИ. Здесь мы видим, что МИ одинаковым образом меняет интенсивность ФЭ, независимо от того, включен ли он после первого или после второго лазерного импульса.

Однако наиболее интересные результаты получаются, когда при неизменной амплитуде h меняется величина и направление сканирования магнитного поля \vec{H} . На рис. 2 показано относительное изменение I/I_0 интенсивности ФЭ с включенными МИ

и с выключенными МИ в зависимости от величины и направления изменения поля \vec{H} . Важно отметить, что наблюдаемый здесь гистерезис-бабочка получен, когда ось \vec{C} строго параллельна внешнему полю \vec{H} . В такой ориентации без магнитного импульса гистерезиса в зависимости интенсивности ФЭ от полярности \vec{H} нет [7]. Тем не менее, мы получаем две разные зависимости I/I_0 при изменении направления внешнего магнитного поля. Как показали измерения, зависимости I/I_0 , полученные при уменьшении H по абсолютной величине от максимального значения до нуля (кривые *a* и *в*), остаются постоянными и повторяются, если не меняется полярность магнитного поля. В то же время, зависимости I/I_0 , полученные при возрастании H по абсолютной величине от нуля (кривые *б* и *г*) не повторяются при изменении H в обратном направлении.

Вообще говоря, отсутствие осцилляций в зависимости интенсивности эха от величины h может свидетельствовать в пользу релаксационного механизма действия МИ. Однако такому предположению полностью противоречат наши эксперименты с двумя магнитными импульсами, когда один МИ включается после первого лазерного импульса, а второй МИ — после второго лазерного импульса (см. рис. 3). На рис. 2 мы видим, что при $H = 0$ и включении одного МИ амплитудой 8 Э интенсивность эха падает в 5 раз. В то же время, как показано на рис. 3, при $H = 0$ два идентичных МИ восстанавливают

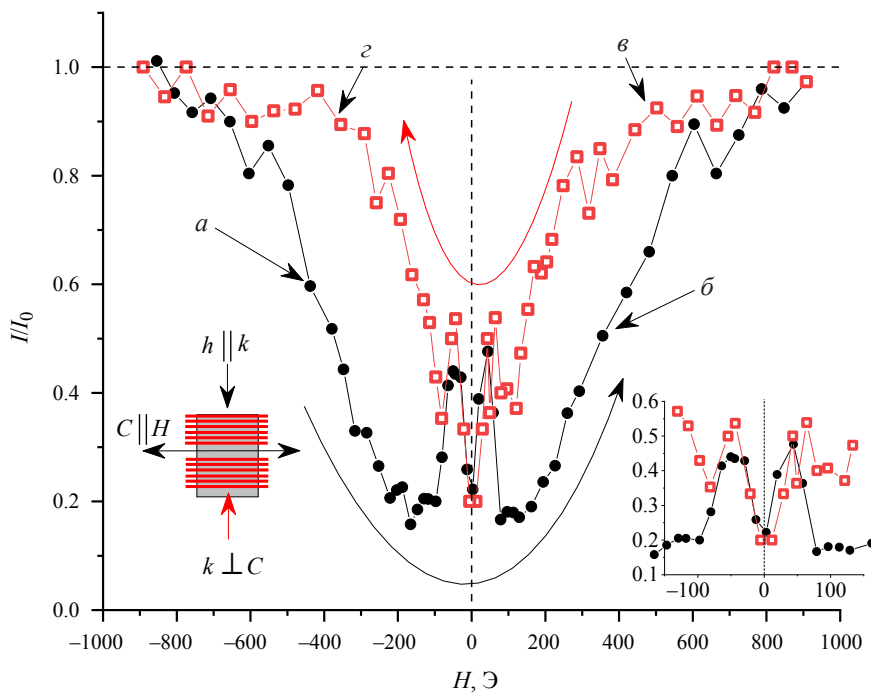


Рис. 2. Относительное изменение интенсивности ФЭ в образце $\text{YLiF}_4:\text{Er}^{3+}$ в зависимости от величины и направления сканирования магнитного поля \vec{H} . МИ амплитудой $h = 8$ Э и длительностью $\tau_h = 40$ нс включается после первого лазерного импульса. Черные точки показывают I/I_0 при изменении H от -900 Э до $+900$ Э, красные квадратики — при изменении H от $+900$ Э до -900 Э. На вставке справа внизу приведены зависимости I/I_0 вблизи $H = 0$.

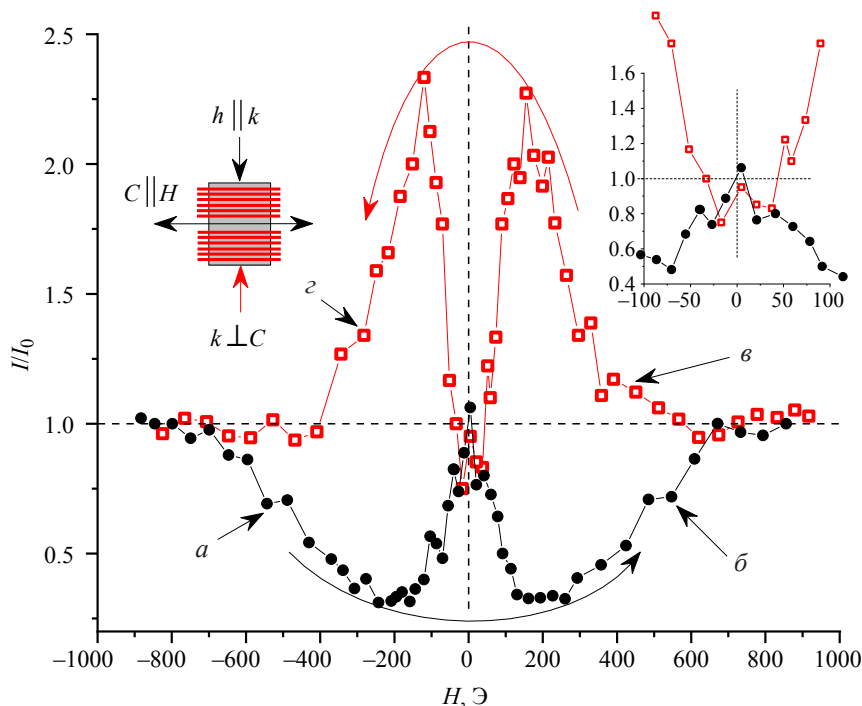


Рис. 3. Относительное изменение интенсивности ФЭ в образце $\text{YLiF}_4:\text{Er}^{3+}$ в зависимости от величины и направления сканирования магнитного поля H при включении двух одинаковых МИ амплитудой $h = 8$ Э и длительностью $\tau_h = 40$ нс. Первый МИ включается после первого лазерного импульса, второй МИ — после второго лазерного импульса. Черные точки показывают I/I_0 при изменении H от -900 до $+900$ Э, красные квадратики — при изменении H от $+900$ до -900 Э. На вставке справа вверху приведены зависимости I/I_0 вблизи $H = 0$.

интенсивность эха ($I/I_0 \approx 1$). Это легко объяснить, если допустить, что магнитные импульсы, включенные либо после первого, либо после второго лазерного импульса, вызывают сдвиги фаз прецессирующих дипольных моментов с разным знаком. В этом случае суммарный сдвиг фазы для двух МИ равен нулю и сигнал эха не меняется. Именно это наблюдали ранее, когда два идентичных МИ были направлены вдоль оси C . Однако в этом случае остается невыясненным вопрос, почему отсутствуют осцилляции ФЭ при изменении амплитуды МИ, когда $h \perp C$.

Наконец, в диапазоне $H = \pm 400$ Э, мы видим неожиданное сильное возрастание интенсивности ФЭ при включении двух импульсов, когда магнитного поле меняется от $+1$ до -1 кЭ. При изменении поля в противоположном направлении действие двух МИ только ослабляет сигнал ФЭ и отличается от действия одного МИ только в области (-200 Э \rightarrow $+200$ Э).

Так же, как и при подаче одного импульса, зависимости I/I_0 , полученные при уменьшении H по абсолютной величине от максимального значения до нуля (кривые a и b) остаются постоянными и повторяются, если не меняется полярность магнитного поля.

При изменении полярности МИ или при повороте образца на 180° вокруг вертикальной оси, зависимости I/I_0 , как на рис. 2, так и на рис. 3, полученные при увеличении и при уменьшении H по абсолютной

величине, меняются местами. В отличие от [10], где проявление памяти-гистерезиса критически зависит от угла между C и H , и бабочка не наблюдается если $C \parallel H$, полученные нами здесь результаты наилучшим образом проявляются именно при $C \parallel H$, а при наличии небольшого угла между C и H происходит только некоторая деформация приведенных на рис. 2 и 3 зависимостей.

Эти результаты демонстрируют проявление не-взаимности оптических свойств кристаллов во внешнем магнитном поле, т. е., зависимости оптических свойств от ориентации осей кристалла, направления импульсного магнитного поля и направления изменения постоянного магнитного поля.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кристаллы YLiF_4 и LuLiF_4 имеют тетрагональную структуру и принадлежат к пространственной группе C_{4h}^6 для которой отсутствует инверсионная симметрия. Поэтому в этих кристаллах возможен магнитоэлектрический эффект, заключающийся в том, что внешнее магнитное поле \vec{H} индуцирует электрическую поляризацию \vec{P} . Это подробно рассмотрено в обзоре А. Пятакова и А. Звездина [10]. На каждом из примесных ионов эрбия поля лазерных импульсов создают осциллирующие на резонансной частоте намагниченность и поляризацию. В этом

случае возможна интерференция электрических и магнитных дипольных переходов участвующих в формировании сигнала ФЭ. Вероятности таких переходов рассмотрены в [11]. Тип интерференции (конструктивная или деструктивная) зависит от взаимной ориентации векторов \vec{k} , \vec{H} , \vec{C} и \vec{P} [12]. Как показано в [7], если $\vec{C} \parallel \vec{H} \perp \vec{k}$, магнитоэлектрический эффект в образцах $\text{YLiF}_4:\text{Er}^{3+}$ и $\text{LuLiF}_4:\text{Er}^{3+}$ может появиться только при наличии перпендикулярной оси \vec{C} компоненты магнитного поля. В наших экспериментах магнитный импульс $\vec{h} \perp \vec{C}$, т. е., магнитоэлектрический эффект возможен. Поскольку при изменении полярности \vec{H} магнитный импульс \vec{h} не меняет своего направления, не меняется и тип интерференции при переходе через $H = 0$. Поэтому, в отличие от [7], здесь зависимости I/I_0 остаются симметричными относительно $H = 0$.

Такая упрощенная модель объясняет только часть приведенных выше результатов, но не поясняет, например, почему тип интерференции меняется только с изменением направления сканирования магнитного поля и не зависит от его полярности. Для полного описания требуется детальное теоретическое рассмотрение.

Результаты наших экспериментов позволяют по-новому взглянуть на работу в постоянных и импульсных магнитных полях оптических устройств с кристаллами $\text{LuLiF}_4:\text{Er}^{3+}$ и $\text{YLiF}_4:\text{Er}^{3+}$.

Исследования сотрудниками КФТИ проводились в рамках выполнения темы государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН (приоритетное направление: 1.3.5.4. Развитие методов спектроскопии, люминесценции и прецизионных оптических измерений).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Thiel C.W., Bottger T., Cone R.L. // J. Luminescence. 2011. V. 131. P. 353.
2. Lauk N., Sinclair N., Barzanjeh Sh. et al. // Quantum Sci. Technol. 2020. V. 5. Art. No. 02050.
3. MacFarlane R.M., Cassanho A., Meltzer R.S. // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 69. P. 54.
4. Gerasimov K.I., Minnegaliev M.M., Malkin B.Z. et al. // Phys. Rev. B. 2016. V. 94. Art. No. 054429.
5. Minnegaliev M.M., Dyakonov I.Y., Gerasimov K.I. et al. // Laser Phys. Lett. 2018. V. 15. Art. No. 045207.
6. Popova M.N., Klimin S.A., Moiseev S.A. et al. // Phys. Rev. B. 2019. V. 99. Art. No. 235151.
7. Шегада А.М., Кораблева С.Л., Морозов О.А. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2023. Т. 117. № 4. С. 264; Shegeda A.M., Korableva S.L., Morosov O.A. et al. // JETP Lett. 2023. V. 117. No. 4. P. 267.
8. Лусин В.Н., Шегада А.М., Герасимов К.И. // Письма в ЖЭТФ. 2012. Т. 95. № 2. С. 67; Lisin V.N., Shegeda A.M., Gerasimov K.I. // JETP Lett. 2012. V. 95. No. 2. P. 61.
9. Suttler J.P., Nemaich J. // Phys. Rev. B. 1971. V. 4. No. 1. P. 1.
10. Пятаков А.П., Звездин А.К. // УФН. 2012. Т. 182. С. 593; Pyatakov A.P., Zvezdin A.K. // Phys. Usp. 2012. V. 55. P. 557.
11. Нурмухаметов А.Р., Еремин М.В. // ЖЭТФ. 2022. Т. 162. С. 390; Nurmukhametov A.R., Eremin M.V. // J. Exp. Theor. Phys. 2022. V. 135. P. 339.
12. Shimada Y., Kiyama H., Tokura Y. // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. Art. No. 245125.

Nonreciprocity in the behavior of photon echo in constant and pulsed magnetic fields in $\text{YLiF}_4:\text{Er}^{3+}$ and $\text{LuLiF}_4:\text{Er}^{3+}$ crystals

A. M. Shegeda^{1,*}, S. L. Korableva², O. A. Morozov¹

¹Zavoisky Physical-Technical Institute, Federal Research Center "Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences", Kazan, 420029 Russia

²Kazan (Volga region) Federal University, Kazan, 420008 Russia

*e-mail: shegedaam@gmail.com

Studying the influence of nanosecond pulsed magnetic fields on the behavior of the photon echo in $\text{YLiF}_4:\text{Er}^{3+}$ and $\text{LuLiF}_4:\text{Er}^{3+}$ samples, it was found that the effect of the pulsed field strongly depends on the magnitude and direction of change of the constant magnetic field. An unexpected increase in the intensity of the photon echo is observed when two identical magnetic pulses are turned on, one after the first laser pulse, the second after the second laser pulse.

Keywords: photon echo, memory, hysteresis, pulsed magnetic field.

УДК 541.49:544.032.65

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ЭФФЕКТ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ПАМЯТИ В ЗАСТЕКЛОВАННОЙ ПЛЕНКЕ БЕТА-ДИКЕТОНАТНОГО КОМПЛЕКСА ЕВРОПИЯ(III)

© 2024 г. Д. В. Лапаев^{1, *}, В. Г. Никифоров¹, Д. К. Жарков¹, А. А. Князев², Ю. Г. Галяметдинов^{1, 2}

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

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия

*E-mail: d_lapaev@mail.ru

Поступила в редакцию 15.07.2024

После доработки 19.08.2024

Принята к публикации 30.08.2024

Представлены данные конфокальной оптической микроскопии с разрешением 1 мкм о пространственной неоднородности застеклованной пленки, приготовленной из расплава порошка анизометричного бета-дикетонатного комплекса европия(III). Показано, что неоднородность, связанная с кристаллическими включениями в аморфную структуру пленки, приводит к эффекту температурной памяти, когда пленка может находиться в разных состояниях при одной и той же температуре.

Ключевые слова: анизометричные бета-дикетонатные комплексы европия(III), фотостабильные люминесцентные материалы, застеклованные пленки, внутримолекулярный перенос энергии, люминесценция ионов Eu^{3+} , локальная структура пленки

DOI: 10.31857/S0367676524120218, EDN: EUZWIQ

ВВЕДЕНИЕ

Исследовательский интерес к бета-дикетонатным комплексам лантаноидов(III), особенно к комплексам E(III) и Tb(III) , существенно возрос после того, как Вейсман в 1942 году обнаружил интересную фотофизическую особенность данных соединений [1]. Энергия УФ-облучения поглощается хромофорными группами лигандного окружения, после чего возникает яркая люминесценция иона лантаноида. Возбуждение иона лантаноида происходит через внутримолекулярную передачу энергии от координированных лигандов. Благодаря сочетанию узкополосной оранжево-красной и зеленой люминесценции (характеризующейся высоким квантовым выходом и продолжительным временем затухания от десятков до сотен микросекунд) с относительно простым синтезом, хорошей растворимостью в базовых органических растворителях и возможностью синтетической модификации [2, 3] бета-дикетонатные комплексы Eu(III) и Tb(III) стали основой для создания люминесцентных материалов и устройств молекулярной фотоники: термометров [4–6], светотрансформирующих материалов [7], сенсоров кислорода [7–9] и т. д.

Главным недостатком, препятствующим широкому коммерческому распространению люминесцентных материалов на основе бета-дикетонатных комплексов лантаноидов(III), является довольно быстрая деградация под действием УФ-излучения из-за фотофрагментации бета-дикетонатных лигандов [10–15]. Традиционные подходы повышения фотостабильности путем допирования классических бета-дикетонатных комплексов лантаноидов(III) в различные твердые матрицы (например, полимеры) [12, 16–19] лишь частично решают проблему, и при этом часто приводят к значительному ухудшению оптического качества из-за неоднородного распределения комплексов в матрицах, связанного с их высокой склонностью к кристаллизации [2, 7].

Ранее нами было показано, что закрепление между кварцевыми пластинами застеклованных пленок (ЗП) [20–26], приготовленных из порошков анизометричных бета-дикетонатных комплексов лантаноидов(III) [27–29], полностью решает проблему фотостабильности и позволяет создавать новый тип люминесцентных материалов высокого оптического качества. Дополнительными преимуществами ЗП являются возможность тюнинга полосы поглощения и возбуждения на стадии изготовления, а также

возможность управления интенсивностью и временем затухания люминесценции непосредственно в процессе эксплуатации с помощью продолжительного лазерного УФ-облучения [20, 21, 30, 31] и температуры [20, 22–24, 26, 32].

В данной работе мы продолжаем серию исследований фотофизических свойств ЗП, приготовленной из расплава порошка анизометричного бета-дикетонатного комплекса $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$ [DK_{12-14} — 1-(4-(додецилокси)фенил)-3-(4-(тетрадецилокси)фенил)пропан-1,3-дион, а phen — 1,10-фенантролин]. Структурная формула данного соединения приведена на рис. 1а. Предыдущие работы показали мультифункциональные возможности данной ЗП [26, 31–33]. Так в работе [26] была показана способность ЗП $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$ эффективно трансформировать световую энергию из области 280–425 нм в узкополосную оранжево-красную люминесценцию ионов Eu^{3+} с внутренней квантовой эффективностью 42 % и одновременно менять время затухания люминесценции ионов Eu^{3+} в широком диапазоне температур 270–370 К с высокой средней абсолютной чувствительностью –5.4 мкс/К. Согласно работе [33], для закрепления ЗП $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$ можно использовать не только кварцевые пластины, но и пластины из таких материалов, как латунь или кремний, что важно с точки зрения прикладного применения данной пленки в качестве рабочего элемента многоразовых люминесцентных термометров. В работе [31] нами был описан необычный для немезогенных бета-дикетонатных комплексов европия(III) эффект уменьшения интенсивности люминесценции ионов Eu^{3+} в ЗП $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$ под действием продолжительного лазерного УФ-облучения и самопроизвольного восстановления исходной яркости люминесценции после нахождения образца в темноте в течение 19 ч. Отметим, что данное свойство может быть полезным для создания новых многоразовых люминесцентных датчиков и дозиметров УФ-излучения. Впервые в пленочных материалах на основе бета-дикетонатных комплексов лантаноидов(III) нами был обнаружен и описан эффект температурной памяти [32]. Он проявляется в ЗП $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$ как способность пленки находиться при одной и той же температуре в разных состояниях со своими макроскопическими люминесцентными параметрами. Анализ люминесцентных характеристик, представленный в работе [32], показал, что наиболее вероятный механизм температурной памяти — термоиндуцированный переход между различными локальными состояниями пленки. В данной работе приводятся прямые экспериментальные измерения люминесцентных характеристик ЗП $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$ с микрометровым пространственным разрешением, которые подтверждают наличие существенных неоднородностей в локальной структуре пленки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика синтеза порошка комплекса $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$ описана в работах [26, 33]. Данные ЯМР-, масс-, ИК-спектров, элементного анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), а также температуры фазовых переходов приведены в работе [26]. ЗП толщиной 20 мкм была получена путем охлаждения расплава порошка комплекса $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$ между двумя кварцевыми пластинами размером $7 \times 15 \times 0.5$ мм³ [26].

Спектр люминесценции при задержке 10 мкс относительно возбуждающего импульса, а также кинетика люминесценции на длине волны 610.5 нм были измерены на оптическом спектрометре [34]. В качестве источника возбуждения люминесценции использовали импульсный азотный лазер ЛГИ-21 с длиной волны 337 нм. Мощность лазерного пучка вблизи образца была уменьшена до 0.01 мВт для того, чтобы не приводить к изменению люминесцентных характеристик облучаемой поверхности пленки площадью 7 мм² за время, требуемое для регистрации спектра люминесценции.

Для анализа кинетики люминесценции $I(t)$ использовалась моноэкспоненциальная функция:

$$I(t) \propto e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (1)$$

где τ — время затухания люминесценции.

Микрофотография ЗП получена с помощью поляризационного оптического микроскопа Olympus BX51 в режиме скрещенных поляризаторов при 500-кратном увеличении. Исследования локальной неоднородности ЗП проводили на конфокальном микроскопе с регистрацией спектров люминесценции в диапазоне длин волн 350–1100 нм при лазерном возбуждении на длине волны 405 нм. Объектив 60× и соответствующий пинхол позволили достичь латерального разрешения 1 мкм. Для регистрации сигнала люминесценции применялись однофотонные детекторы. Сканирование поверхности образца выполняли гальвасканером, подстройка по глубине была реализована пьезодвигателем с закрепленным объективом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При комнатной температуре анизометричный бета-дикетонатный комплекс $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$ (химическая структура соединения приведена на рис. 1а) представляет собой аморфный порошок. Нагревание небольшого количества порошка между двумя кварцевыми пластинами до температуры 426 К приводит к его плавлению с переходом в изотропное жидкое состояние. Важно отметить, что в процессе плавления не происходит термического разложения комплекса. Значение температуры плавления было дополнительно подтверждено методом ДСК [26].

При охлаждении из изотропной жидкой фазы при температуре 376 К начинается стеклование, в результате чего образуется прозрачная ЗП толщиной около 20 мкм (рис. 1б). Она стабильна при комнатной температуре и имеет оптическое пропускание более 92 % в видимой области для длин волн 450—700 нм (рис. 1в). Данные поляризационной оптической микроскопии (ПОМ) на рис. 1г показывают наличие кристаллических включений размером около 3 мкм.

Согласно полученным нами ранее результатам [26, 31—33], ЗП $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$ обладает следующими фотофизическими характеристиками. Люминесценция ионов Eu^{3+} возникает при облучении светом в области 280—425 нм. Возбуждение ионов Eu^{3+} , как и в случае известных пленочных материалов на основе бета-дикетонатных комплексов европия(III) с ароматическими заместителями [2, 3, 35, 36], происходит посредством передачи энергии от координированных лигандов, выступающих в качестве сенсбилизаторов (рис. 2а). При облучении пленки азотным лазером на длине волны 337 нм, световая энергия поглощается хромофорными группами бета-дикетонатных лигандов DK_{12-14} [26], что сопровождается переходом из основного состояния S_0 в возбужденное синглетное

состояние S_1 ($S_0 \rightarrow S_1$). Затем следует быстрый процесс интеркомбинационной конверсии из S_1 состояния в нижнее триплетное состояние T_1 ($S_1 \rightarrow T_1$). Из T_1 состояния энергия каскадным образом передается через $^5\text{D}_1$ уровень на $^5\text{D}_0$ уровень иона Eu^{3+} ($T_1 \rightarrow ^5\text{D}_1 \rightarrow ^5\text{D}_0$). И, наконец, энергия возбуждения с $^5\text{D}_0$ уровня высвечивается в виде узкополосной люминесценции в результате переходов на подуровни основного мультиплета $^7\text{F}_J$ ($J = 0-4$ в наших экспериментах) [36]. Наиболее интенсивная полоса с максимумом на 610.5 нм соответствует $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ переходу (рис. 2б). Менее интенсивные полосы с максимумами около 579, 587.5, 651 и 704.5 нм соответствуют $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$, и $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ переходам (рис. 2б).

Из литературы хорошо известно использование иона Eu^{3+} в качестве люминесцентного зонда локального окружения [36]. Из спектра люминесценции комплексов европия(III), вид которого существенно зависит от природы локального окружения, можно извлечь полезную информацию о симметрии внутренней координационной сферы иона Eu^{3+} , геометрии координационного полиэдра и числа различных центров эмиссии ионов Eu^{3+} [36—38]. Данная информация особенно важна в случае ЗП

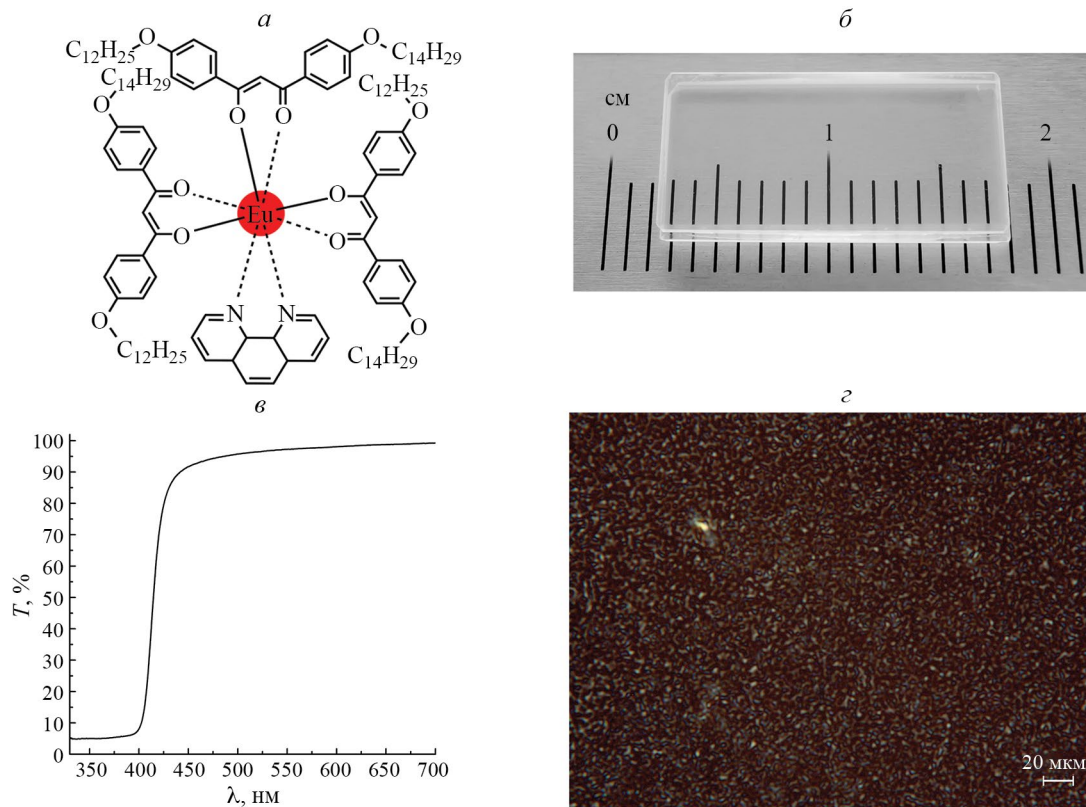


Рис. 1. Структурная формула мезогенного бета-дикетонатного комплекса $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$ (а). Фотография 20 мкм застеклованной пленки $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$ (закрепленной между двумя кварцевыми пластинами размером $7 \times 15 \times 0.5 \text{ мм}^3$) при дневном освещении (б). Спектр пропускания 20 мкм застеклованной пленки $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$ (в). Микрофотография поверхности застеклованной пленки $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$, полученная в режиме скрещенных поляризаторов при 500-кратном увеличении (г).

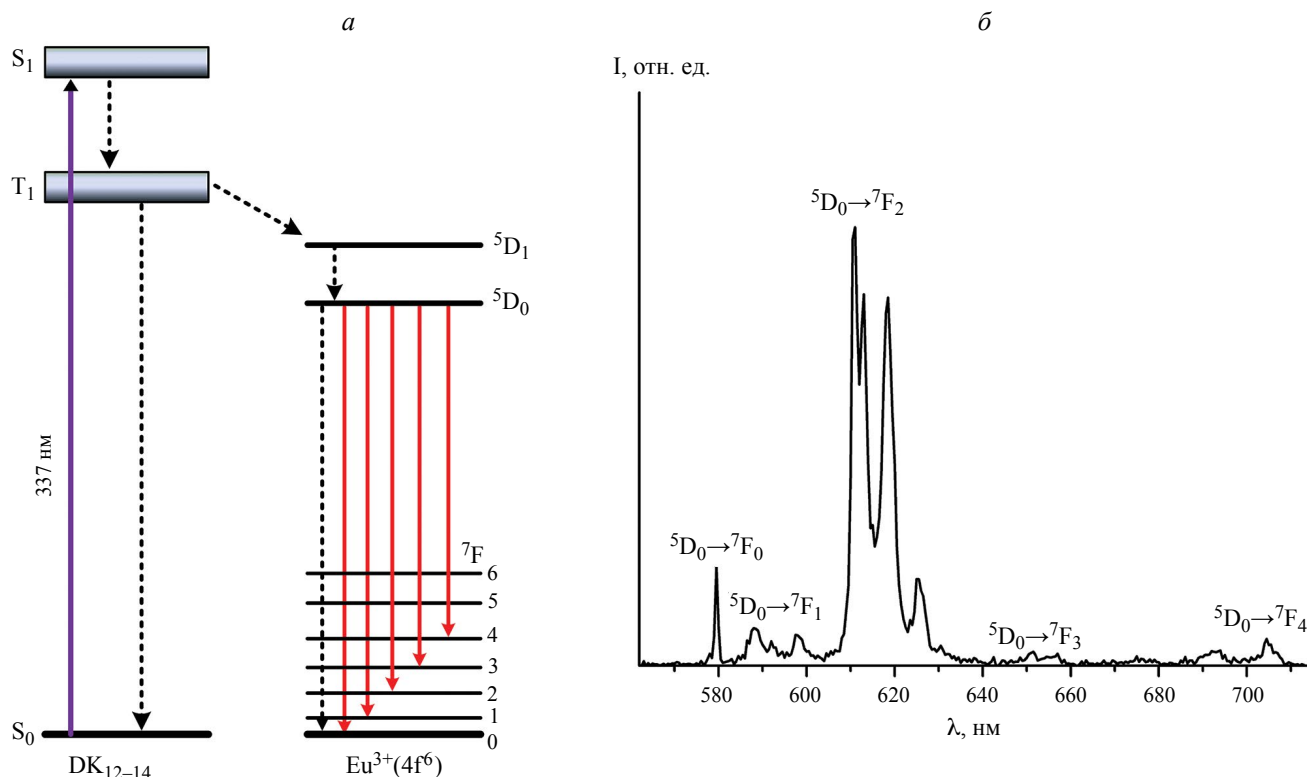


Рис. 2. Диаграмма энергетических уровней для застеклованной пленки $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$ (а). Сплошными и штриховыми стрелками показаны излучательные и безызлучательные переходы, соответственно. Спектр люминесценции застеклованной пленки $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$, полученный при задержке 10 мкс относительно возбуждающего лазерного импульса с длиной волны 337 нм (б).

$\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$, поскольку наличие длинных углеводородных цепочек в структуре бета-дикетонатных лигандов DK_{12-14} препятствует росту монокристалла комплекса $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$ и, следовательно, делает невозможным определение кристаллографической структуры данного соединения методом рентгеноструктурного анализа. Детальный анализ спектра люминесценции ЗП $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$ в сравнении с люминесцентными характеристиками близкого по химической структуре бета-дикетонатного комплекса $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ в кристаллическом порошке [39, 40] и в полимерных матрицах [10, 41–43] выявил присутствие в ЗП только одного преобладающего центра эмиссии ионов Eu^{3+} [32]. На это также указывает моноэкспоненциальная кинетика люминесценции ионов Eu^{3+} в данном образце (рис. 3).

Анализ спектра люминесценции, показанного на рис. 2б, также позволил заключить, что локальное координационное окружение иона Eu^{3+} в ЗП $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$ образует слегка искаженную квадратную антипризму, что согласуется с люминесцентными характеристиками и данными рентгеноструктурного анализа для структурно схожего немезогенного бета-дикетонатного комплекса $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ [39].

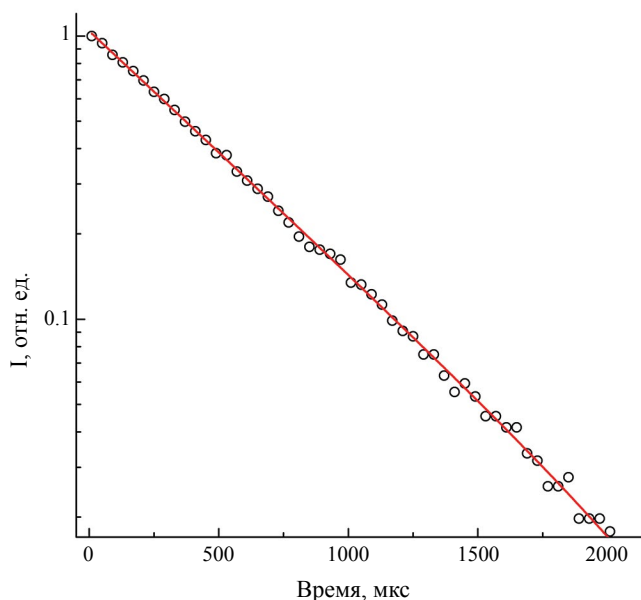


Рис. 3. Нормированная кинетика люминесценции ионов Eu^{3+} на длине волны 610.5 нм в застеклованной пленке $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$. Сплошная линия – одноэкспоненциальная аппроксимационная функция с коэффициентом корреляции $R^2 = 0.99959$.

Известно, что комплексы $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ в кристаллических порошках или в полимерных матрицах имеют большой разброс времен затухания люминесценции ионов Eu^{3+} , который главным образом зависит от степени асимметрии внутренних координационных сфер ионов Eu^{3+} . Поэтому, для сравнительного анализа мы выбрали из литературы только те образцы комплексов $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$, спектры люминесценции которых достаточно близки к спектру люминесценции ЗП $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$. Согласно литературным данным, время затухания люминесценции в диапазоне 250—320 мкс, можно отнести к кристаллическому состоянию [39, 40], а 486—523 мкс — к аморфной фазе [10, 41—43]. В случае ЗП $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$ время затухания люминесценции ионов Eu^{3+} составляет 509 мкс, что больше соответствует аморфной фазе.

Однако микрофотография поверхности ЗП $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$ (рис. 1г) свидетельствует о неоднородной структуре пленки. Очевидно, что светлые пятна размером около 3 мкм, представляют собой кристаллические включения, а разбросанные темные участки — аморфную фазу [26]. Этот факт указывает на присутствие в ЗП комплексов $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$ с двумя различными конфигурациями, связанными с кристаллической и аморфной структурами пленки. Важно отметить, что спектр люминесценции, представленный на рис. 2б, зарегистрирован с площади пленки размером 7 мм², в которую попадают как кристаллическая, так и аморфная фазы. Поэтому, в работе [32] нам не удалось экспериментально разделить вклады кристаллической и аморфной фаз в совокупный спектр люминесценции.

Конфокальная микроскопия с пространственным разрешением 1 мкм позволяет непосредственно измерить спектр люминесценции с аморфной области пленки и с кристаллических включений. На рис. 4а представлен скан конфокального микроскопа, где показана зависимость интегральной интенсивности люминесценции от координаты сканирования. Наиболее интенсивный сигнал обозначен синим цветом, наименее интенсивный — красным. Поскольку люминесцентные характеристики ионов Eu^{3+} сильно зависят от характера локального окружения, представленный на рис. 4а скан отражает пространственную неоднородность пленки. Следует заметить, что размеры неоднородных включений порядка 3 мкм, показанные светлыми тонами, согласуются с данными ПОМ на рис. 1г. Таким образом, из сравнительного анализа следует, что светлые области являются кристаллическими включениями в аморфной фазе. На это также указывают данные на рис. 4б, где видны разительные отличия спектров люминесценции в областях 1 и 2, которые мы и приписываем к кристаллической и аморфной фазам, соответственно. Отметим, что помимо скана конфокального микроскопа на рис. 4 были также исследованы другие наиболее выраженные светлые и темные области люминесцентных сигналов с поверхности пленок. Все они в деталях повторяют спектры светлой и темной областей на рис. 4, что говорит об установленном нами характере структуры пленки в целом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение конфокальной оптической микроскопии подтверждает наличие существенной

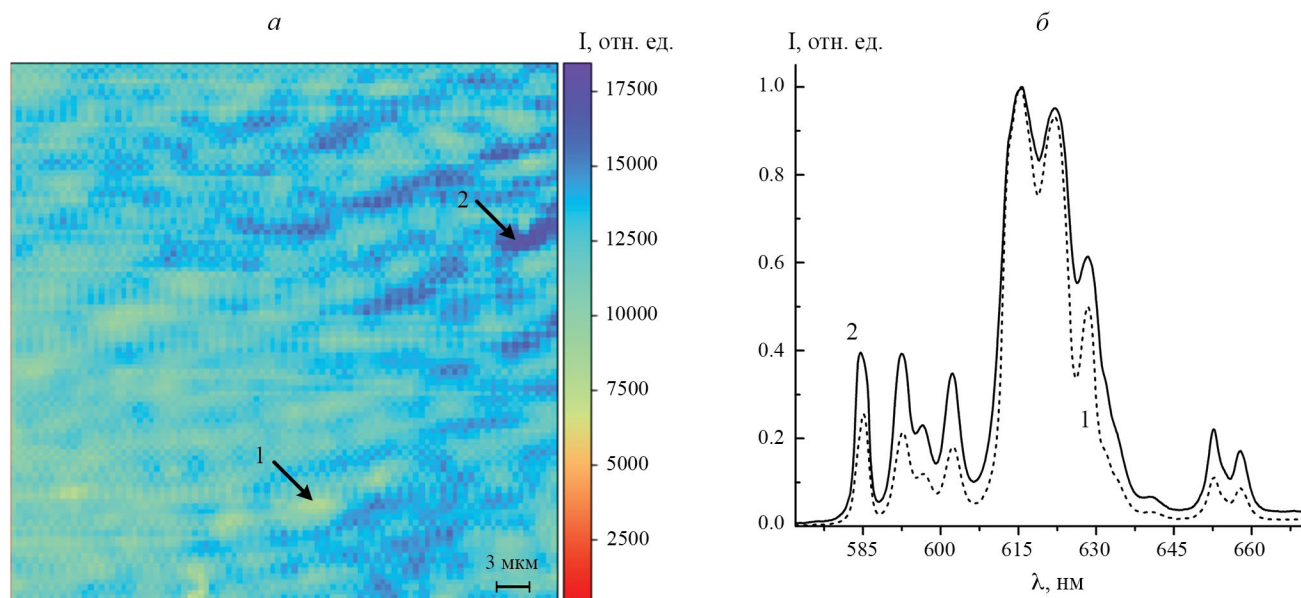


Рис. 4. Распределение интенсивности люминесценции на поверхности застеклованной пленки $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$ при лазерном возбуждении на длине волны 405 нм, полученное на конфокальном оптическом микроскопе (а). Спектры люминесценции застеклованной пленки $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$ (б), измеренные в положениях 1 и 2 на панели (а).

неоднородности пространственной структуры ЗП $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$, которая связана с кристаллическими включениями размерами порядка 3 мкм в аморфную фазу пленки. Прямое измерение показало существенную разницу в спектрах люминесценции кристаллической и аморфной областей ЗП, обусловленную разной организацией локального окружения ионов Eu^{3+} . Важно отметить, что данный экспериментальный факт полностью подтверждает предложенный нами в работе [32] механизм температурной памяти в ЗП $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$, который связывает изменения в макроскопических люминесцентных характеристиках с термоиндуцированными переходами между кристаллической и аморфной фазами в ЗП.

Исследования выполнены при финансовой поддержке по Соглашению с Министерством науки и высшего образования Российской Федерации № 075-15-2024-624 от 12.07.2024.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Weissman S.I. // J. Chem. Phys. 1942. V. 10. P. 214.
2. Binnemans K. Handbook on the physics and chemistry of rare earths. V. 35. Amsterdam: Elsevier, 2005. P. 107.
3. Brito H.F., Malta O.L., Felinto M.C.F.C., Teotonio E.E.S. The chemistry of metal enolates. V. 1. Chap. 3. John Wiley & Sons Ltd., 2009. P. 131.
4. Hasegawa Y., Kitagawa Y. // J. Mater. Chem. C. 2019. V. 7. P. 7494.
5. Li R., Xu F.-F., Gong Z.-L., Zhong Y.-W. // Inorg. Chem. Front. 2020. V. 7. P. 3258.
6. Bussche F.V., Kaczmarek A.M., Speybroeck V.V. et al. // Chem. Eur. J. 2021. V. 27. P. 7214.
7. Binnemans K. // Chem. Rev. 2009. V. 109. P. 4283.
8. Quaranta M., Borisov S.M., Klimant I. // Bioanalyt. Rev. 2012. V. 4. P. 115.
9. Borisov S.M., Fisher R., Saf R., Klimant I. // Adv. Funct. Mater. 2014. V. 24. P. 6548.
10. Liu H., Lee Y., Park S. et al. // J. Luminescence. 2004. V. 110. P. 11.
11. Wang Y., Qin W., Zhang J. et al. // Solid State Commun. 2007. V. 142. P. 689.
12. Kai J., Felinto M.C.F.C., Nunes L.A.O. et al. // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 3796.
13. Ilmi R., Anjum S., Haque A., Khan M.S. // J. Photochem. Photobiol. A. 2019. V. 383. P. 111968.
14. Mironov L.Y., Evstropiev S.K. // Opt. Engin. 2019. V. 58. P. 027113.
15. Emelina T., Zadorozhnaya A., Kalinovskaya I., Mirochnik A. // Spectrochim. Acta A. 2020. V. 225. P. 117481.
16. Kataoka H., Kitano T., Takizawa T. et al. // J. Alloys Compounds. 2014. V. 601. P. 293.
17. Ondrus V., Meier R.J., Klein C. et al. // Sens. Actuators A. 2015. V. 233. P. 434.
18. Dar W.A., Ganaie A.B., Iftikhar K. // J. Luminescence. 2018. V. 202. P. 438.
19. Francisco L.H.C., Felinto M.C.F.C., Brito H.F. et al. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2019. V. 30. P. 16922.
20. Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Safiullin G.M. et al. // Opt. Mater. 2014. V. 37. P. 593.
21. Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Safiullin G.M. et al. // J. Luminescence. 2016. V. 175. P. 106.
22. Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Lobkov V.S. et al. // Opt. Mater. 2018. V. 75. P. 787.
23. Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Lobkov V.S. et al. // J. Mater. Chem. C. 2018. V. 6. P. 9475.
24. Ланаев Д.В., Нукифоров В.Г., Лобков В.С. и др. // Опт. и спектроск. 2019. Т. 126. № 1. С. 42; Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Lobkov V.S. et al. // Opt. Spectrosc. 2019. V. 126. No. 1. P. 34.
25. Ланаев Д.В., Нукифоров В.Г., Лобков В.С. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 12. С. 1635; Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Lobkov V.S. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 12. P. 1475.
26. Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Lobkov V.S. et al. // J. Mater. Chem. C. 2020. V. 6. P. 6273.
27. Galyametdinov Yu.G., Knyazev A.A., Dzhabarov V.I. et al. // Adv. Mater. 2008. V. 20. P. 252.
28. Knyazev A.A., Krupin A.S., Molostova E.Yu. et al. // Inorg. Chem. 2015. V. 54. P. 8987.
29. Knyazev A.A., Karyakin M.E., Romanova K.A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. P. 639.
30. Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Lobkov V.S. et al. // J. Photochem. Photobiol. A. 2019. V. 382. P. 111962.
31. Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Lobkov V.S. et al. // J. Photochem. Photobiol. A. 2022. V. 427. P. 113821.
32. Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Lobkov V.S. et al. // J. Photochem. Photobiol. A. 2023. V. 435. P. 114333.
33. Ланаев Д.В., Нукифоров В.Г., Лобков В.С. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 12. С. 1702; Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Lobkov V.S. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 12. P. 1444.
34. Ланаев Д.В., Нукифоров В.Г., Сафиуллин Г.М. и др. // Журн. структ. химии 2009. Т. 50. № 4. С. 809; Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Safiullin G.M. et al. // J. Struct. Chem. 2009. V. 50. No. 4. P. 775.
35. De Sá G.F., Malta O.L., de Mello Donegá C. et al. // Coord. Chem. Rev. 2000. V. 196. P. 165.
36. Binnemans K. // Coord. Chem. Rev. 2015. V. 295. P. 1.
37. Frey S.T., Horrocks W.D.Jr. // Inorg. Chim. Acta 1995. V. 229. P. 383.
38. Marques L.F., Santos H.P., D'Oliveira K.A. et al. // Inorg. Chim. Acta 2017. V. 458. P. 28.
39. Kang J.-S., Jeong Y.-K., Shim Y.S. et al. // J. Luminescence. 2016. V. 178. P. 368.

40. *Seo S.-J., Zhao D., Suh K. et al.* // J. Luminescence. 2008. V. 128. P. 565.
41. *Liang H., Chen B., Guo F. et al.* // Phys. Stat. Sol. B. 2005. V. 242. P. 1087.
42. *Shahi P.K., Singh A.K., Rai S.B., Ullrich B.* // Sens. Actuators A. 2015. V. 222. P. 255.
43. *Zheng Y., Cardinali F., Armaroli N., Accorsi G.* // Europ. J. Inorg. Chem. 2008. P. 2075.

Structural features and the effect of temperature memory in a vitrified film of a europium(III) beta-diketonate complex

D. V. Lapaev^{1,*}, V. G. Nikiforov¹, D. K. Zharkov¹, A. A. Knyazev², Yu. G. Galyametdinov^{1,2}

¹Zavoisky Physical-Technical Institute, Federal Research Center "Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences», Kazan, 420029 Russia

²Kazan National Research Technological University, 420015, Kazan, Russia

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

Confocal optical microscopy data with a resolution of 1 μm on the spatial heterogeneity of a vitrified film prepared from a melt powder of an anisometric europium(III) beta-diketonate complex are presented. It has been shown that the heterogeneity caused by crystalline inclusions in the amorphous structure of the film, leads to a temperature memory effect, when the film can be in different states at the same temperature.

Keywords: anisometric europium(III) beta-diketonate complexes, photostable luminescent materials, vitrified films, intramolecular ligand-to-metal energy transfer, Eu^{3+} ions emission, local film structure.

УДК 53.096: 53.06

МУЛЬТИМОДАЛЬНЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ АПКОНВЕРСИОННЫЕ СЕНСОРЫ ТЕМПЕРАТУРЫ $\text{NaYF}_4:\text{Yb}, \text{Er}, \text{Tm}$ ДЛЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ

© 2024 г. Е. О. Митюшкин^{1, *}, А. Г. Шмелев¹, А. В. Леонтьев¹, Л. А. Нуртдинова¹,
Д. К. Жарков¹, В. Г. Никифоров¹

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

*E-mail: mItyushckIn@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.07.2024

После доработки 19.08.2024

Принята к публикации 30.08.2024

Синтезированы частицы $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ в форме стержней размерами $0.21 \times 0.77 \text{ мкм}^2$, характеризующиеся наличием апконверсионной люминесценцией в видимом и ближнем инфракрасном спектральных диапазонах при облучении на длине волны 980 нм. Показана возможность их применения в качестве мультимодальных люминесцентных сенсоров температуры в диапазоне 250–350 К на основе калибровки ратиометрическим методом спектральных полос на длинах волн 525, 545, 655, 700 и 805 нм, что представляет особый интерес для биологических приложений.

Ключевые слова: микрочастица, апконверсия, люминесцентный зонд, сенсоры температуры, ратиометрический метод, биовизуализация

DOI: 10.31857/S0367676524120221, **EDN:** EUYLIX

ВВЕДЕНИЕ

В последние несколько десятилетий внимание ученых сосредоточено на люминесцентных материалах, легированных редкоземельными металлами (РЗМ), в связи с возможностью их широкого применения в цветных дисплеях, солнечных панелях, средств защиты от подделок, хемо- и биосенсорах, для биовизуализации, адресной доставки лекарств, фотодинамической терапии и диагностики онкологических заболеваний и других приложений [1–7]. Оптические характеристики РЗМ определяются внутриконфигурационными переходами между $4f^n$ -состояниями [8, 9]. В результате кооперативных процессов возбуждения ионов РЗМ возможен нелинейный оптический процесс, называемый апконверсией, в котором поглощение двух или более низкоэнергетических фотонов ближнего инфракрасного излучения приводит к эмиссии одного фотона в ультрафиолетовой, видимой или инфракрасной области спектра [10]. Данная особенность открывает широкие перспективы применения апконверсионных микро- и наночастиц в биологии и медицине, поскольку длина волны лазерного возбуждения частиц попадает в «окно прозрачности» биологических

тканей, слабо рассеивается и не приводит к деструкции живых объектов [11].

Температура — один из важнейших параметров состояния живых систем [12]. Традиционные методы измерения температуры используют макроскопические термометры, термосопротивления, термопары и полупроводниковые датчики на основе физического контакта с исследуемым объектом. Такой способ не позволяет проводить малоинвазивные измерения температуры на клеточном уровне [13]. Для этой задачи больше подходят методы люминесцентной термометрии с бесконтактным измерением температуры. В них используются температурные зависимости люминесцентных характеристик (времени жизни возбужденного состояния, положения, ширины, формы, и интенсивности пиков люминесценции и т. д.) микро- и нанозондов, внедренных в интересующую область образца [14, 15]. Наиболее простым и точным является ратиометрический метод измерения температуры по отношению интенсивностей люминесценции в разных спектральных диапазонах [16, 17]. Он позволяет устранить влияние множества систематических экспериментальных ошибок (например, флуктуации мощности лазера), что обеспечивает стабильность, точность и надежность измерений [18–21].

Для измерения температуры с помощью апконверсионных материалов чаще всего используют кристаллы, легированные ионами Er^{3+} [22–25]. Диаграмма энергетических уровней показывает наличие у иона Er^{3+} двух близкорасположенных, температурно-связанных уровней $^2\text{H}_{11/2}$ и $^4\text{S}_{3/2}$, энергетическая щель между которыми соизмерима с тепловой энергией 200–2000 см^{-1} [13]. Излучательная релаксация с этих уровней приводит к зеленой люминесценции (525 и 545 нм), которую и используют как источник сигнала для люминесцентной термометрии в видимом диапазоне. Следует отметить, что зеленое излучение довольно хорошо рассеивается и поглощается биологическими тканями, что является негативным фактором применения таких люминофоров в роли биозондов [26, 27]. Для создания эффективного сенсора температуры в биологических средах необходимо, чтобы и возбуждающее излучение, и люминесценция не выходили из области 650–1100 нм — первого окна оптической прозрачности биологических тканей [27]. Люминесценцией в данном спектральном диапазоне обладают ионы Er^{3+} (655 нм) и Tm^{3+} (700 и 805 нм) при апконверсионном характере возбуждения на длине волны 980 нм. В этом случае эмиссия есть результат излучательной релаксации с температурно-несвязанных уровней ионов Er^{3+} и Tm^{3+} [28].

Отметим еще один важнейший метод исследований, терапии и диагностики в биологии и медицине — визуализацию. Зонды, внедренные в биопрепарат, позволяют с высокой точностью регистрировать их положение с помощью методов люминесцентной спектроскопии. Данная технология лежит в основе транспорта лекарств, создания тест-систем, а также прямого и малоинвазивного метода наблюдения за биологическими процессами в живых организмах и отдельных органах [29–31]. Апконверсионные люминофоры, длины волн возбуждения и эмиссии которых попадают в «окно прозрачности» биологических тканей, идеально подходят на роль зондов в задачах биовизуализации.

В работе предлагается мультимодальное применение апконверсионных микрочастиц $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ в роли люминесцентных сенсоров температуры и зондов для визуализации биологических объектов. В микрочастицах ионы Yb^{3+} выступают в качестве сенситизаторов лазерного излучения на длине волны 980 нм, а ионы Er^{3+} и Tm^{3+} являются излучающими центрами. Гексагональная фаза кристалла NaYF_4 выбрана в качестве матрицы для создания апконверсионных микрочастиц благодаря ее химической и термической стабильности, а также низкой энергии фононов решетки ($\approx 350 \text{ см}^{-1}$) [32–34]. Важно отметить, что, согласно работам [35–37], фторидные матрицы надежно обеспечивают функционал люминесцентных зондов в биологических средах и их малую инвазивность. Микрочастицы $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ в форме стержней $0.77 \times 0.21 \text{ мкм}^2$ были синтезированы

гидротермальным методом с использованием олеиновой кислоты в качестве стабилизирующего агента. В работе представлено систематическое исследование фотофизических свойств микрочастиц NaYF_4 , легированных ионами Yb^{3+} , Er^{3+} и Tm^{3+} , в спектральном диапазоне 500–900 нм при температуре 250–350 К. Показана высокая температурная чувствительность апконверсионной люминесценции для полос в зеленой области спектра и в области окна оптической прозрачности биологических тканей. Указанные характеристики апконверсионных микрочастиц $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ позволяют реализовать мультимодальное измерение температуры в биологических тканях. Кроме того, благодаря интенсивной эмиссии ионов Tm^{3+} на 805 нм, синтезированные люминофоры могут стать отличными зондами для биовизуализации.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Синтез микрочастиц $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$

Частицы $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/1\%\text{Er}^{3+}/1\%\text{Tm}^{3+}$ были получены гидротермальным методом синтеза в соответствии со следующей процедурой [38]. 1.2 г NaOH было растворено в 2 мл деионизованной воды. Затем при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке было добавлено к раствору 8 мл этилового спирта и 20 мл олеиновой кислоты. Смесь была перемешана в течение 20 мин до получения прозрачной гомогенной системы. Далее при интенсивном перемешивании к системе было добавлено 0.78 ммоль $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, 0.2 ммоль $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$, 0.01 ммоль $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ и 0.01 ммоль $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3$ (общее количество $\text{Re}(\text{NO}_3)_3$ — 1.0 ммоль, Re — РЗМ). Отдельно был приготовлен 1.0 М водный раствор NaF объемом 8 мл, который был прилит к системе, содержащей редкоземельные ионы. Наконец, после перемешивания в течение 30 мин смесь была помещена в 50 мл автоклав из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием и была выдержана в течение 24 ч при 190°C. Осадок был промыт несколько раз этанолом и деионизованной водой и высушен на воздухе при 60°C в течение 12 ч. Порошок микрочастиц был растворен в циклогексане и подвергнут ультразвуковой обработке для получения хорошо диспергированной суспензии.

Методы характеристики

Размер и морфология поверхности микрочастиц были исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) EVO 50 XVP (Carl Zeiss). После того как несколько капель суспензии микрочастиц было нанесено на подложку из высоколегированного проводящего кремния, а растворитель был испарен, порошок микрочастиц был исследован в камере микроскопа.

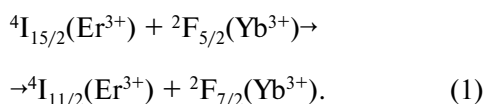
Спектры апконверсионной люминесценции были получены с использованием модульного спектрофлуориметра HORIBA FL-QM-8075-22-С с непрерывным возбуждением диодным лазером на длине волны 980 нм и регистрацией на ФЭУ R13456 (Hamamatsu) с мультищелочным катодом. Исследование температурной чувствительности люминесцентных характеристик выполнено в оптическом криостате ST-100 (Janise) с шагом 10 К в диапазоне температур 250—350 К при постоянной мощности возбуждающего излучения 675 мВт. Для изучения влияния мощности возбуждающего инфракрасного излучения на интенсивность и форму спектра апконверсионной люминесценции образец помещали в стандартный держатель образцов без температурной стабилизации. Образец был приготовлен следующим образом. Суспензию микрочастиц по одной капле наносили на две пластины покровного стекла. После испарения циклогексана пластины были склеены и помещены в камеру криостата спектрофлуориметра.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны изображения СЭМ микрочастиц $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$. Микрочастицы имеют форму стержней, средняя длина и ширина которых составляет 0.77 и 0.21 мкм, соответственно.

На рис. 2а представлен спектр излучения микрочастиц $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ под действием 980 нм лазерного возбуждения. Спектр эмиссии имеет характерные полосы с максимумами на 525, 545, 655, 700 и 805 нм, которые соответствуют излучательным переходам $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}(\text{Er}^{3+}: 525 \text{ нм})$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}(\text{Er}^{3+}: 545 \text{ нм})$, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}(\text{Er}^{3+}: 655 \text{ нм})$, $^3\text{F}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6(\text{Tm}^{3+}: 700 \text{ нм})$ и $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6(\text{Tm}^{3+}: 805 \text{ нм})$, соответственно. Отметим, что пиковая интенсивность полосы 805 нм на порядок превышает интенсивность остальных полос.

Схематическая диаграмма энергетических уровней и процессы переноса в апконверсионных микрочастицах $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ показаны на рис. 2в. Для начала рассмотрим процессы переноса, происходящие в системе $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$. Под действием лазерной накачки 980 нм происходит поглощения кванта ближнего инфракрасного излучения и переход иона Yb^{3+} из основного состояния $^2\text{F}_{7/2}$ в состояние $^2\text{F}_{5/2}$. Энергетический уровень $^4\text{F}_{7/2}(\text{Er}^{3+})$ оказывается заселен в результате процесса безызлучательной передачи энергии $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$:



Перенос второго кванта энергии от иона Yb^{3+} приводит к заселению энергетического уровня $^4\text{F}_{7/2}(\text{Er}^{3+})$:

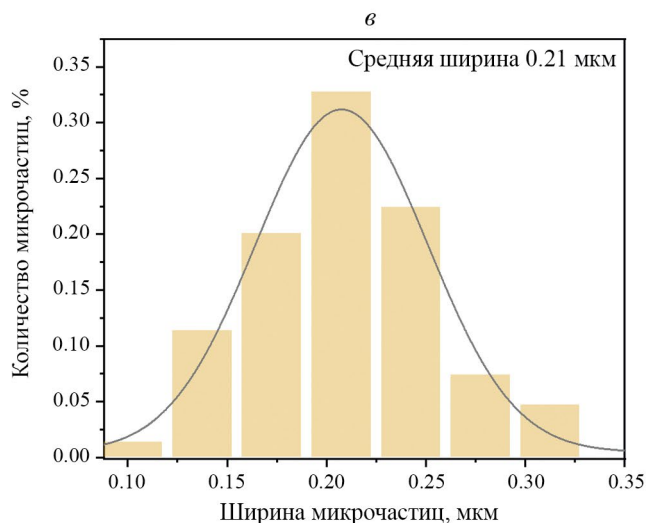
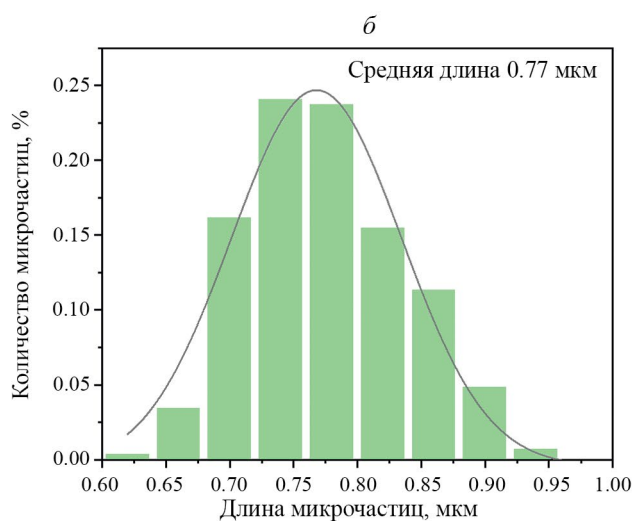
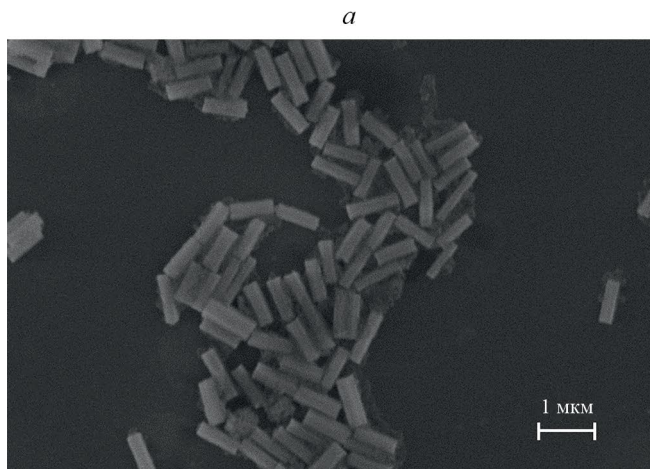


Рис. 1. СЭМ изображение микрочастиц $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ (а). Распределение микрочастиц по размерам: длина (б) и ширина (е).

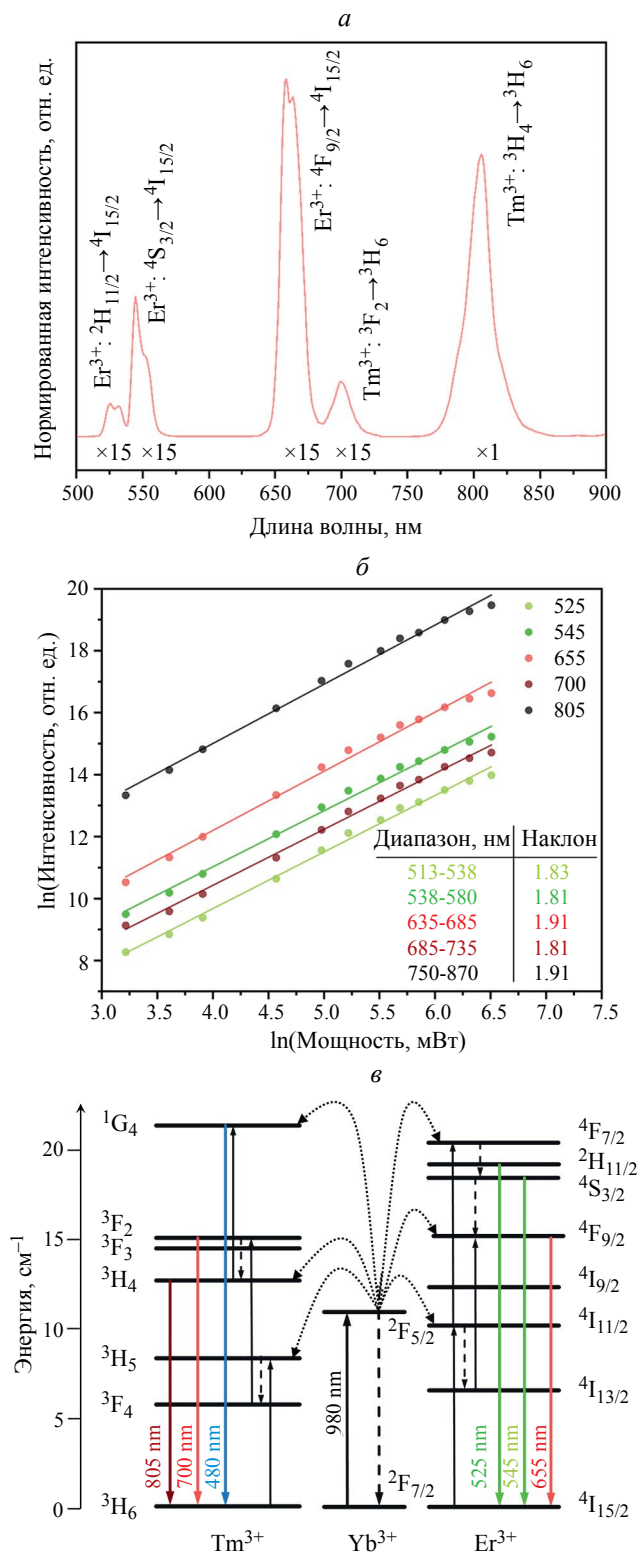
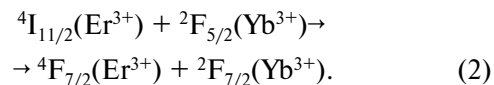
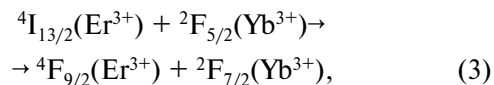


Рис. 2. Спектр апконверсионной люминесценции микрочастиц NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺/Tm³⁺ при возбуждении лазером с длиной волны 980 нм (а). Зависимость интенсивности люминесценции от мощности возбуждающего излучения (б). Схематическая диаграмма энергетических уровней и процессы переноса в апконверсионных наночастицах NaYF₄, легированных ионами Yb³⁺, Er³⁺ и Tm³⁺ (в).

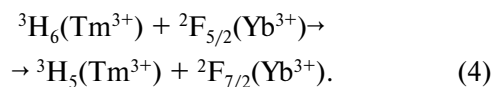


В результате безызлучательной релаксации с возбужденного состояния ${}^4F_{7/2}$ оказываются заселенными уровни ${}^2H_{11/2}$, ${}^4S_{3/2}$ и ${}^4F_{9/2}$ иона Er³⁺. Их излучательная релаксация приводит к люминесценции в зеленой (${}^2H_{11/2}$, ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) и красной (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) спектральных областях. Отметим, что уровень ${}^4F_{9/2}$ (Er³⁺) может быть заселен и иным путем:

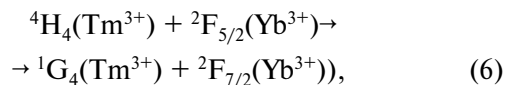
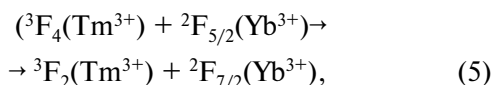


где ион Er³⁺ поглощает второй квант энергии, находясь в состоянии ${}^4I_{13/2}$, в которое он перешел из состояния ${}^4I_{11/2}$ по многофононному механизму.

Далее рассмотрим процессы апконверсии в системе Yb³⁺-Tm³⁺. Состояние 3H_6 (Tm³⁺) оказывается заселенным в результате безызлучательного переноса энергии от иона Yb³⁺ \rightarrow Tm³⁺:



Энергетические уровни 3F_2 (Tm³⁺) и 1G_4 (Tm³⁺) заселяются с последующим переносом энергии от итербия Yb³⁺:



Синяя полоса (которая не попала в спектральный диапазон на рис. 2а), красная и инфракрасная полосы на 480, 700 и 805 нм является результатом излучательных переходов: ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$, ${}^1G_4 \rightarrow {}^3F_4$, ${}^3F_2 \rightarrow {}^3H_6$ и ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$, соответственно.

Для подтверждения механизма апконверсии была измерена зависимость интенсивности люминесценции микрочастиц от мощности возбуждающего излучения. Вдали от насыщения интенсивность люминесценции I нелинейно зависит от мощности накачки P :

$$I \propto P^n, \quad (7)$$

где n — среднее число поглощенных фотонов накачки в совокупном апконверсионном процессе. По наклону аппроксимирующей прямой в двойном логарифмическом масштабе $\ln(I) - \ln(P)$ на рис. 2б определены значения n , которые составили 1.83, 1.81,

1.91, 1.81 и 1.91 для линий 525, 545/655, 700 и 805 нм, соответственно. Согласно [39, 40], степень нелинейности двухфотонного апконверсионного процесса лежит в диапазоне $1 < n \leq 2$, что хорошо согласуется с представленными данными.

Для исследования температурной чувствительности люминесцентных свойств были измерены спектры эмиссии микрочастиц $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ в диапазоне температур 250–350 К. Данные на рис. 3 нормированы на интенсивность полосы 525 нм. Видно, что рост температуры приводит к уменьшению

нормированных интенсивностей линий 545, 655, 700 и 805 нм. Эту особенность мы связываем с обеднением населенностей соответствующих уровней $^4\text{S}_{3/2}(\text{Er}^{3+})$, $^4\text{F}_{9/2}(\text{Er}^{3+})$, $^3\text{F}_2(\text{Tm}^{3+})$ и $^3\text{H}_4(\text{Tm}^{3+})$ из-за увеличения безызлучательной релаксации.

На основе анализа измеренной температурной зависимости люминесцентных свойств микрочастиц $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ можно сделать вывод о возможности их использовать в роли сенсоров температуры на основе ратиометрического метода для выбранных спектральных амплитуд люминесценции. Например, можно использовать температурно-связанные уровни ионов Er^{3+} ($^2\text{H}_{11/2}$ и $^4\text{S}_{3/2}$), для которых отношение интегральных интенсивностей I_{525} и I_{545} полос с максимумами на 525 нм (переход $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) и 545 нм ($^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) будет зависеть от температуры следующим образом:

$$R_{525/545}(T) = I_{525}/I_{545} = C \cdot \exp(-\Delta E/kT), \quad (8)$$

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

Для оценки эффективности сенсора используется параметр чувствительности $S(T)$, который показывает скорость изменения величины R с изменением температуры T :

$$S(T) = \frac{d}{dT} R(T). \quad (9)$$

На рис. 4 показана зависимость отношения интегральных интенсивностей $R_{525/545}$ от температуры.

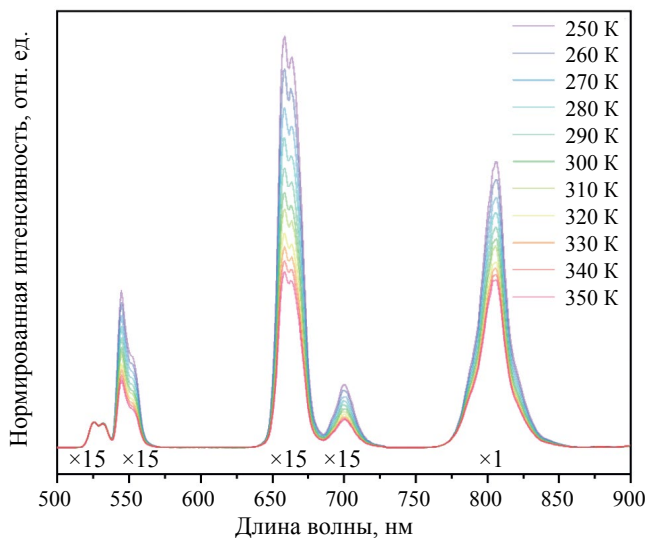


Рис. 3. Спектры апконверсионной люминесценции микрочастиц $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ при разной температуре.

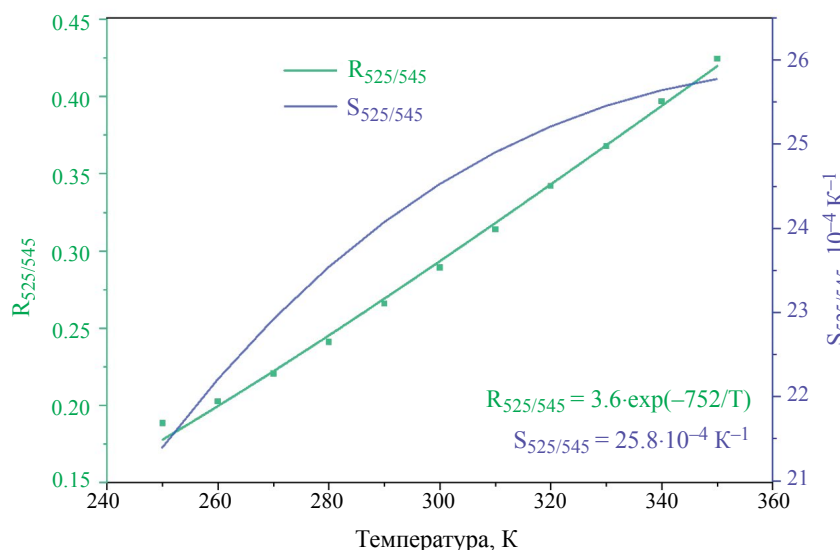


Рис. 4. Температурная зависимость $R_{525/545}(T)$ (зеленые квадраты — экспериментальные данные, зеленая сплошная линия — калибровочная кривая); зависимость абсолютной чувствительности $S_{525/545}$ от температуры T (синяя сплошная линия).

Выражение (8) хорошо описывает температурную зависимость микрочастиц со значениями констант:

$$R_{525/545}(T) = 3.6e^{-753/T}. \quad (10)$$

Для такой зависимости максимальная чувствительность $S_{525/545}$ составляет $25.8 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ при 350 К.

В биологических объектах предпочтительнее выбрать длинноволновое излучения в качестве рабочего диапазона. В область первого биологического «окна прозрачности» попадают эмиссионные полосы 655, 700 и 805 нм, соответствующие излучательным переходам с уровней $^4\text{F}_{9/2}(\text{Er}^{3+})$, $^3\text{F}_2$ и $^3\text{H}_4(\text{Tm}^{3+})$. В этом случае в роли калибровочной функции удобно использовать полиномиальную функцию третьей степени [41]:

$$R(T) = \sum_{i=0}^3 B_i T^i, \quad (11)$$

где B_i — коэффициенты разложения. Температурная чувствительность для (11) будет иметь вид:

$$S(T) = \sum_{i=1}^3 i B_i T^{i-1}. \quad (12)$$

На рис. 5 показаны зависимости $R_{805/655}(T)$ и $R_{805/700}(T)$, вычисленные для полос с максимумами на 805 и 655 нм, 805 и 700 нм, соответственно. Параметры аппроксимирующих кривых представлены в табл. 1. Максимальные значения чувствительностей $S_{805/655}$ и $S_{805/700}$ составляют $630 \cdot 10^{-4}$ и $3163 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ при температурах 350 и 290 К, соответственно.

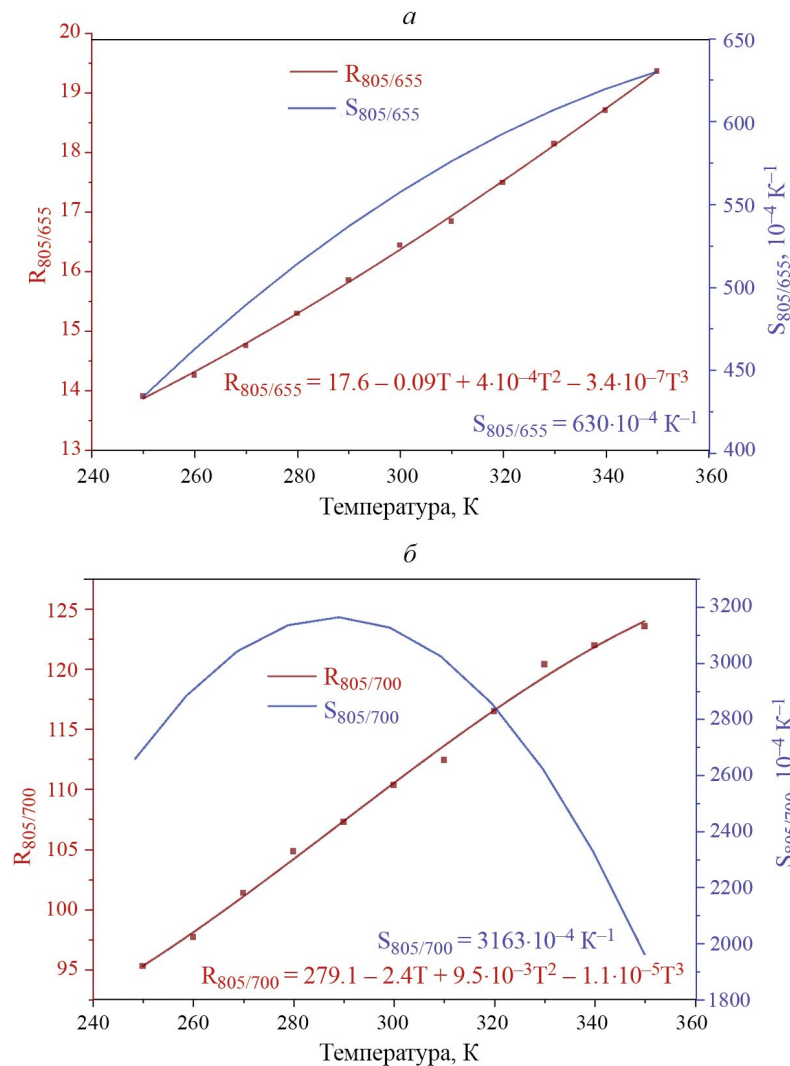


Рис. 5. Температурные зависимости $R_{805/655}(T)$ (а) и $R_{805/700}(T)$ (б) для излучательных переходов с уровней $^3\text{H}_4(\text{Tm}^{3+})$ и $^4\text{F}_{9/2}(\text{Er}^{3+})$, $^3\text{H}_4(\text{Tm}^{3+})$ и $^3\text{F}_2(\text{Tm}^{3+})$ (бордовые квадраты — экспериментальные данные, бордовая сплошная линия — аппроксимация); зависимость абсолютных чувствительностей $S_{805/655}$ и $S_{805/700}$ от температуры T (синие сплошные линии).

Таблица 1. Значения коэффициентов разложения B_i в (11) для симуляции температурных зависимостей $R(T)$ и максимальная температурная чувствительность $S(T)$.

Параметр	$R_{805/655}$	$R_{805/700}$	$R_{525/655}$	$R_{525/700}$	$R_{525/805}$	$R_{545/805}$
B_0	17.6	279.1	0.6	0.03	5.3	17.9
B_1	-0.09	-2.4	$-61.7 \cdot 10^{-4}$	$-3.3 \cdot 10^{-4}$	-0.06	-0.3
B_2	$4 \cdot 10^{-4}$	$9.5 \cdot 10^{-3}$	$2.2 \cdot 10^{-5}$	$1.2 \cdot 10^{-6}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$	$-1.2 \cdot 10^{-3}$
B_3	$-3.4 \cdot 10^{-7}$	$-1.1 \cdot 10^{-5}$	$2.3 \cdot 10^{-8}$	$-1.4 \cdot 10^{-9}$	$-2.2 \cdot 10^{-7}$	$2.4 \cdot 10^{-6}$
$S, 10^{-4} \text{K}^{-1}(T, \text{K})$	3163 (290)	630 (350)	6.7 (320)	41 (300)	0.25 (290)	3170 (350)

Следует отметить, что для калибровки температурных зависимостей можно использовать и другие сочетания интенсивностей полос из зеленой, красной и инфракрасной областей спектра люминесценции. Соответствующие результаты, полученные на основе выражений (11) и (12), показаны на рис. 6. Используемые при этом коэффициенты приведены в табл. 1. Заметим, что максимальная чувствительность $S_{545/805} = 3163 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$ достигается с использованием интенсивностей полос 545 и 805 нм при температуре 350 К.

Для сравнения полученных результатов с имеющимися литературными данными в табл. 2 приведены максимальные значения абсолютных чувствительностей для измерения температуры на основе оптических переходов в первом окне прозрачности биологических тканей для ряда аналогичных апконверсионных частиц. Как можно заметить, по этому показателю представленные нами сенсоры значительно превосходят большинство аналогов, описанных в литературе, и сопоставимы с наиболее чувствительными сенсорами [49]. Данное обстоятельство

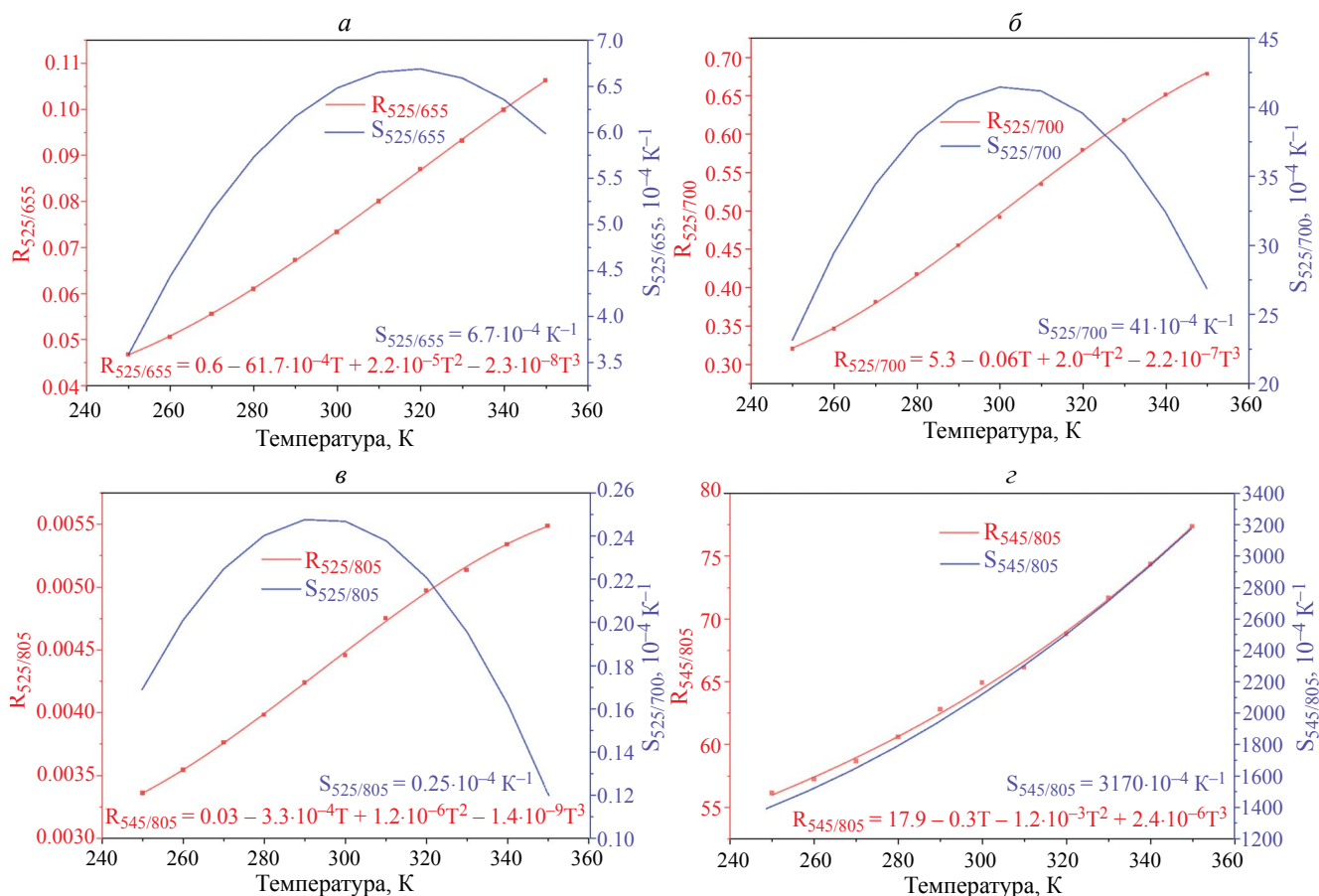
**Рис. 6.** Температурные зависимости $R_{525/655}(T)$ (а), $R_{525/700}(T)$ (б), $R_{525/805}(T)$ (в) и $R_{545/805}(T)$ (г) (красные квадраты — экспериментальные данные, красная сплошная линия — калибровочная кривая); зависимость абсолютных чувствительностей $S_{525/655}$, $S_{525/700}$, $S_{525/805}$ и $S_{545/805}$ от температуры T (синие сплошные линии).

Таблица 2. Сравнение максимальных значений абсолютных чувствительностей $S(T)$ апконверсионных сенсоров для ратиометрического метода измерения температуры $R(T)$ на основе оптических переходов в окне биологической прозрачности.

Состав	$R(T)$	Переходы	Температурный диапазон, К	$S, 10^{-4}\text{K}^{-1}$ (Т, К)	Ссылка
NaYF ₄ : Yb/Er/Tm	$R_{692/650}$	$\text{Tm}^{3+}(^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6) / \text{Er}^{3+}(^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2})$	297—560	18 (297)	[42]
NaYF ₄ : Yb/Er/Tm	$R_{692/800}$	$\text{Tm}^{3+}(^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6) / \text{Tm}^{3+}(^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6)$	297—560	10 (297)	[42]
Ba ₃ Y ₄ O ₉ : Yb/Ho/Tm	$R_{803/668}$	$\text{Tm}^{3+}(^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6) / \text{Ho}^{3+}(^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8)$	294—573	130 (573)	[43]
Ba ₃ Y ₄ O ₉ : Yb/Ho/Tm	$R_{693/668}$	$\text{Tm}^{3+}(^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6) / \text{Ho}^{3+}(^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8)$	294—573	31 (573)	[43]
Ba ₃ Y ₄ O ₉ : Yb/Er/Tm	$R_{803/663}$	$\text{Tm}^{3+}(^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6) / \text{Er}^{3+}(^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2})$	293—448	32 (370)	[43]
NaLuF ₄ : Yb/Er/Tm	$R_{695/650}$	$\text{Tm}^{3+}(^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6) / \text{Er}^{3+}(^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2})$	300—600	76 (600)	[44]
Gd ₂ (Wo ₄) ₃ : Yb/Tm/Ho	$R_{700/660}$	$\text{Tm}^{3+}(^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6) / \text{Ho}^{3+}(^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8)$	295—595	261 (600)	[45]
Na ₃ ZrF ₄ : Yb/Er/Tm	$R_{800/673}$	$\text{Tm}^{3+}(^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6) / \text{Er}^{3+}(^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2})$	313—393	1700 (313)	[46]
NaY ₂ F ₇ : Yb/Tm	$R_{678/700}$	$\text{Tm}^{3+}(^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6) / \text{Tm}^{3+}(^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6)$	307—567	1001 (567)	[47]
YF ₃ : Yb/Tm	$R_{940/800}$	$\text{Yb}^{3+}(^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}) / \text{Tm}^{3+}(^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6)$	303—345	892 (303)	[48]
YbPO ₄ : Tm	$R_{700/650}$	$\text{Tm}^{3+}(^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6) / \text{Tm}^{3+}(^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6)$	293—573	4490 (573)	[49]
NaYb(MoO ₄) ₂ :Tm	$R_{689/650}$	$\text{Tm}^{3+}(^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6) / \text{Tm}^{3+}(^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6)$	293—573	3880 (—)	[49]
BaTiO ₃ :Tm	$R_{701/654}$	$\text{Tm}^{3+}(^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6) / \text{Tm}^{3+}(^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6)$	293—573	2512 (—)	[49]
LaAlO ₃ :Tm	$R_{700/652}$	$\text{Tm}^{3+}(^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6) / \text{Tm}^{3+}(^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6)$	293—573	410 (—)	[49]
Y ₂ O ₃ :Tm	$R_{700/652}$	$\text{Tm}^{3+}(^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6) / \text{Tm}^{3+}(^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6)$	293—573	665 (—)	[49]
NaYF ₄ : Yb/Er/Tm	$R_{805/655}$	$\text{Tm}^{3+}(^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6) / \text{Er}^{3+}(^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2})$	250—350	630 (350)	Эта работа
NaYF ₄ : Yb/Er/Tm	$R_{805/700}$	$\text{Tm}^{3+}(^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6) / \text{Tm}^{3+}(^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6)$	250—350	3163 (290)	Эта работа

подчеркивает значимость предложенных нами сенсоров и перспективность их применения в биологических приложениях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированные нами микрочастицы NaYF₄: Yb³⁺/Er³⁺/Tm³⁺ размерами 0.21×0.77 мкм² обладают апконверсионными свойствами. Установлено, что за счет эффективного переноса энергии от ионов Yb³⁺ к ионам Er³⁺ и Tm³⁺ происходит конверсия двух фотонов излучения с длиной волны 980 нм в один фотон зеленой, красной или ближней инфракрасной областей оптического спектра. Широкий набор узких эмиссионных полос ионов Er³⁺ и Tm³⁺ позволяет реализовать удаленное измерение температуры на основе ратиометрического принципа. Проведенная температурная калибровка показала возможность мультимодального измерения температуры в диапазоне 250—350 К. Наибольший интерес для биологических задач представляет калибровка на основе полос 805 и 700 нм, попадающих в «окно прозрачности» биологических тканей. Важно отметить, что в этом случае абсолютная температурная чувствительность 3163·10⁻⁴К⁻¹ сопоставима с лучшими аналогами среди апконверсионных сенсоров.

Синтез частиц NaYF₄: Yb³⁺/Er³⁺/Tm³⁺ выполнен в рамках работ по гранту Российского научного фонда

№ 23-42-10012, <https://rscf.ru/project/23-42-10012/>. Эксперименты по люминесцентной спектроскопии выполнены при поддержке Минобрнауки России в рамках Федерального проекта «Подготовка кадров и научного фундамента для электронной промышленности» государственной программы Российской Федерации «Научно-технологическое развитие Российской Федерации» при реализации Программы развития «Технологии атомно-слоевого осаждения и разработки прекурсоров для микроэлектроники и фотоники» (соглашения 075-02-2024-1503 от 29.02.2024 и 075-02-2024-1499 от 29.02.2024) в ФИЦ КазНЦ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gao L., Shan X., Xu X. et al. // Nanoscale. 2020. V. 12. P. 18595.
2. Ghazy A., Safdar M., Lastusaari M. et al. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2021. V. 230. Art. No. 111234.
3. Suo H., Zhu Q., Zhang X. et al. // Mater. Today Phys. 2021. V. 21. Art. No. 100520.
4. Arai M.S., de Camargo S.S. // Nanoscale Adv. 2021. V. 3. P. 5135.
5. Zhang L., Jin D., Stenzel M.H. // Biomacromolecules. 2021. V. 22. P. 3168.

6. Zhang Y., Zhu X., Zhang J. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2021. V. 600. P. 513.
7. Li Y., Chen G. // Adv. Biomed. Res. 2022. V. 2. Art. No. 2200092.
8. Bloembergen N. // Phys. Rev. Lett. 1959. V. 2. No. 3. P. 84.
9. Auzel F. // J. Luminescence. 1990. V. 45. P. 341.
10. Dong H., Sun L.-D., Yan C.-H. // Nanoscale. 2013. V. 5. P. 5703.
11. Gao C., Zheng P., Liu Q. et al. // Nanomaterials. 2021. V. 11. No. 10. P. 2474.
12. Fan J., Zhang S., Li F. et al. // Cellulose. 2020. V. 27. P. 9157.
13. Skwierczynska M., Stopikowska N., Kulpinski P. et al. // Nanomaterials. 2022. V. 12. No. 11. P. 1926.
14. Brites C.D.S., Lima P.P., Silva N.J.O. et al. // Nanoscale. 2012. V. 4. P. 4799.
15. Suo H., Zhao X., Zhang Z. et al. // Laser Photon. Rev. 2021. V. 15. No. 1. P. 2000319.
16. Jin H., Yang M., Gui R. // Nanoscale. 2023. V. 15. No. 24. P. 859.
17. Brites C.D.S., Balabhadra S., Carlos L.D. // Adv. Opt. Mater. 2019. V. 7. P. 1801239.
18. Zhou Y. // Opt. Letters. 2015. V. 40. P. 4544.
19. Li H., Yu M., Dai J. et al. // Nanomaterials. 2023. V. 13. No. 11. P. 1704.
20. Runowski M., Wozny P., Martin I.R. // J. Mater. Chem. C. 2021. V. 9. P. 4643.
21. Guo J., Zhou B., Yang C. et al. // Adv. Funct. Mater. 2019. V. 29. No. 33. Art. No. 1902898.
22. Gao X., Song F., Ju D. // CrystEngComm. 2020. V. 22. P. 7066.
23. Zhang G., Qiang Q., Du S. et al. // RSC Advances. 2018. V. 8. P. 9512.
24. Zhang J., An S., Zhang Y. et al. // Spectrochim. Acta A. 2022. V. 265. P. 120402.
25. Ying W., He J., Fan X. et al. // J. Mater. Chem. C. 2023. V. 11. P. 8758.
26. Wang Y., Song S., Zhang S. et al. // Nano Today. 2019. V. 25. P. 38.
27. Xu L., Li J., Lu K. et al. // ACS Appl. Nano Mater. 2020. V. 3. V. 2517.
28. Li P., Jia M., Liu G. et al. // ACS Appl. Bio Mater. 2019. V. 4. No. 7. P. 1732.
29. Bon P., Cognet L. // ACS Photonics. 2022. V. 9. No. 8. P. 2538.
30. Lahoti H.S., Jogdand S.D. // Cureus. 2022. V. 14. No. 9. Art. No. 28923.
31. Wallyn J., Anton N., Akram S. et al. // Pharm Res. 2019. V. 36. No. 6. Art. No. 78.
32. Huang J., Wang X., Shao A. et al. // Materials. 2019. V. 12. P. 3711.
33. Jin X., Leow S.W., Fang Y., Wong L.H. // J. Mater. Chem. A. 2023. V. 11. P. 12992.
34. Bastos V., Oskoei P., Andresen E. et al. // Sci. Reports. 2022. V. 12. P. 3770.
35. Liang X., Fan J., Zhao Y., Jin R. // J. Rare Earths. 2021. V. 39. No 5. P. 579.
36. Rabouw F.T., Prins P.T., Villanueva-Delgado P. et al. // ACS Nano. 2018. V. 12. No. 5. P. 4812.
37. MacKenzie L. E., Alvarez-Ruiz D., Pal R. // Royal. Soc. Open Sci. 2022. V. 9. Art. No. 211508.
38. Митюшкин Е.О., Жарков Д.К., Леонтьев А.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2024. Т. 87. № 12. С. 1724; Mityushkin E.O., Zharkov D.K., Leontyev A.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 12. P. 1806.
39. Nikiforov V.G. // Chem. Phys. 2021. V. 551. Art. No. 111337.
40. Pollnau M., Gamelin D.R., Luthi S.R. et al. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. No. 5. P. 3337.
41. Lu H., Hao H., Gao Y. et al. // Microchim. Acta. 2017. V. 184. P. 641.
42. Li J., Wang Y., Zhang X. et al. // Nanomaterials. 2021. V. 11. P. 2660.
43. Liu S., Cui J., Jia J. et al. // Ceram. Int. 2019. V. 45. No. 1. P. 1.
44. Lu H., Hao H., Shi G. et al. // RSC Advances. 2016. V. 6. P. 55307.
45. Lu H., Hao H., Gao Y. et al. // Microchim. Acta. 2017. V. 184. P. 641.
46. Xia H., Lei L., Xia J. et al. // J. Luminescence. 2019. V. 209. P. 8.
47. Chen S., Song W., Cao J. et al. // J. Alloys Compounds. 2020. V. 825. Art. No. 154011.
48. Stopikowska N., Runowski M., Wozny P. et al. // J. Luminescence. 2020. V. 228. Art. No. 117643.
49. Li P., Jia M., Liu G. et al. // ACS Appl. Bio Mater. 2019. V. 2. P. 1732.

Multimodal luminescent upconversive temperature sensors NaYF₄: Yb, Er, Tm for biological applications

E. O. Mityushkin^{1, *}, A. G. Shmelev¹, A. V. Leontyev¹, L. A. Nurtdinova¹,
D. K. Zharkov¹, V. G. Nikiforov¹

¹*Zavoisky Physical-Technical Institute, Federal Research Center “Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences”, Kazan, 420029 Russia*

**e-mail: mityushckIn@yandex.ru*

NaYF₄: Yb³⁺ /Er³⁺ /Tm³⁺ particles were synthesized in the form of rods with dimensions of 0.21×0.77 μm². They exhibit upconversion luminescence in the visible and near-infrared spectral ranges when irradiated at a wavelength of 980 nm. The possibility of their use as multimodal luminescent sensors with temperatures in the range of 250–350 K is shown based on the appearance of spectral bands at wavelengths of 525, 545, 655, 700 and 805 nm by the ratiometric method, which is of particular interest for biological applications.

Keywords: microparticle, upconversion, luminescent probe, temperature sensors, ratiometric method, bioimaging.

УДК 538.94

ОРИЕНТАЦИОННАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ФЕРРОМАГНИТНЫХ АНИЗОТРОПНЫХ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ В МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ

© 2024 г. Ю. А. Филиппова^{1, 2, *}, О. А. Якушева¹, А. В. Папугаева¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский педагогический государственный университет», Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», Москва, Россия

*E-mail: yufi26@list.ru

Поступила в редакцию 15.07.2024

После доработки 19.08.2024

Принята к публикации 30.08.2024

Для изучения ориентационной релаксации в полиметилсилоксановой магнитной жидкости использованы пермаллоевые стержнеобразные анизотропные наночастицы. Получен магнитореологический эффект при различной величине и частоте воздействия магнитного поля, проведена оценка времени структурной релаксации после снятия поля.

Ключевые слова: магнитные жидкости, ферромагнитные стержневые наночастицы, магнитореологический эффект, релаксация

DOI: 10.31857/S0367676524120235, **EDN:** EUUNRY

ВВЕДЕНИЕ

При рассмотрении свойств магнитной жидкости (МЖ) первоначально использовалось представление сплошной среды, позволяющее рассматривать магнитный коллоид как систему невзаимодействующих дипольных частиц. Однако впоследствии было установлено, что наблюдающиеся в МЖ эффекты во многом определяются гранулометрическим составом магнитных частиц, их взаимодействием и воздействием внешних полей на всю структурную организацию системы. С определенным типом структуры, возникающей в МЖ, связан ряд приложений таких сред в технике и медицине [1], в передовых космических системах [2], мягкой робототехнике и других [3].

Классические магнитные жидкости наполняются частицами почти сферической формы. Активно развиваемым направлением в области МЖ является синтез суспензий со стержнеобразными (палочкообразными) частицами, в которых обнаруживаются нестандартные вязкоупругие эффекты. Отмечается, что структурообразование в них протекает легче, чем в системах, содержащих сферические частицы [4], а магнитореологические эффекты в таких системах в разы сильнее, чем в традиционных суспензиях [5,6].

Одним из ключевых аспектов изучения подобных систем, важных для различных технологических приложений, является изучение ориентационной

релаксации намагниченных частиц. В случае с магнитной жидкостью она представляет собой сложную задачу, требующую учета как магнитных, так и гидродинамических взаимодействий частиц. Между тем, именно скорость установления той или иной структуры в постоянном или переменном магнитном поле, скорость ее релаксации при отключении поля лимитируют приложения МЖ.

Основная причина выраженного магнитореологического эффекта в МЖ — это перестройка пространственного расположения частиц под действием внешнего поля, когда они, преодолевая упругое сопротивление несущей основы, образуют неоднородные анизотропные структуры — цепочки [7].

Сам процесс образования структуры происходит во времени, при чем он обусловлен набором фактов: влияние внешнего МП, взаимное притяжение частиц, тепловое движение, мешающее созданию структуры и т. д. Очевидно, что на процесс структурной релаксации должна влиять геометрия частиц наполнителя. На фотографии рис. 1 наглядно показано, как ведут себя пермаллоевые стержнеобразные наночастицы (СНЧ) длиной 9 мкм, в дистиллированной воде при приближении неодимового магнита, анизотропные частицы выстраиваются вдоль линий магнитной индукции. Ввиду собственной спонтанной намагниченности частиц образуются агломераты СНЧ.

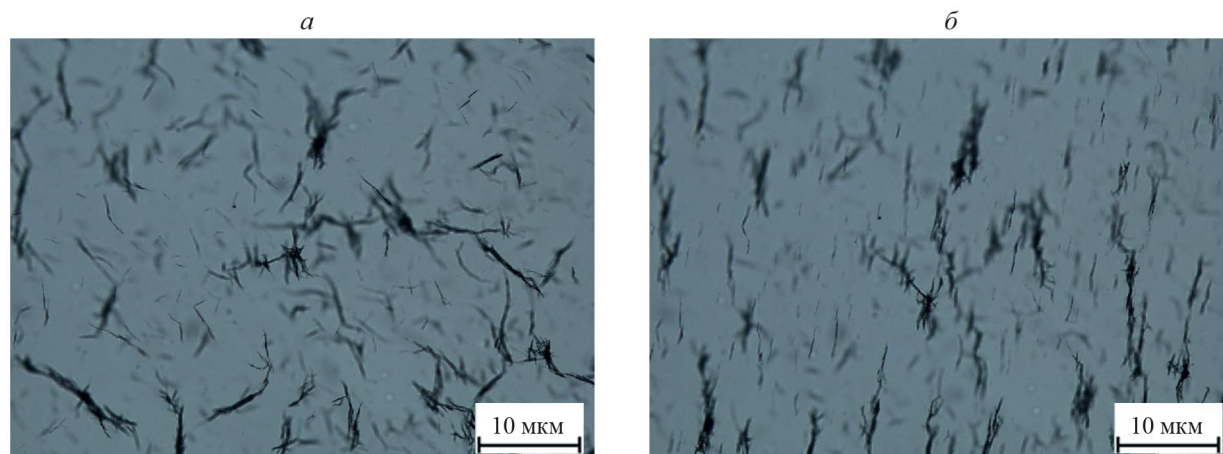


Рис. 1. Фотографии ориентации агрегатов FeNi СНЧ в дистиллированной воде в оптическом микроскопе Nikon Eclipse LV100: без внешнего магнитного поля (а); при воздействии магнитного поля (б).

Наличие таких агрегатов в МЖ влияет на формирование ее структуры под воздействием магнитного поля. [8].

В данной работе для изучения релаксации структуры, образованной частицами наполнителя в МЖ, были использованы ферромагнитные пермаллоевые СНЧ. В качестве несущей основы МЖ был выбран хорошо охарактеризованный полиметилсилоксановый полимер (Rexant ПМС-1000), т. к. он термоустойчив и стабилен.

Процесс получения МЖ состоит из синтеза СНЧ и их внедрения в жидкость-носитель. В этом отношении наиболее перспективным методом получения СНЧ с возможностью вариации их анизотропии является шаблонный синтез СНЧ на полимерных трековых мембранах (ТМ).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Метод шаблонного синтеза в общем случае заключается в заполнении заданным веществом пор в каком-либо пористом материале, служащем шаблоном. В данной работе в качестве матрицы для получения наполнителя (СНЧ) использовали коммерческие ТМ, полученные в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ (г. Дубна) на основе пленок ПЭТФ (полиэтилентерефталат), которые подвергались облучению ионами Кг энергией 2–4 МэВ/а. е. м. Начальная толщина пленок составляла 12 мкм, поверхностная плотность пор для системы пересекающихся пор равна $1.3 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ (для синтеза СНЧ длиной 1.3 мкм), для непересекающихся параллельных — $5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ (для синтеза СНЧ длиной 6 и 9 мкм), диаметр пор — 100 нм.

Синтез СНЧ проводился по известной методике [9] и состоял из:

1) термического вакуумного напыления токопроводящего медного слоя толщиной около 60 нм с помощью «Универсальной вакуумной установки Saha»;

2) укрепления контактного слоя гальваническим способом. Использовался электролит $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

с концентрация 200 г/л, H_2SO_4 (10 г/л); укрепление проводилось при потенциале 0.6 В с ограничением по току 400 мА;

3) электрохимического осаждения металла в поры ТМ; осаждение пермаллоя FeNi в поры ТМ проводили при комнатной температуре электролита, и значению pH 2.8–5.8 в потенциостатическом режиме $U=1.5 \text{ В}$; площадь осаждения составляла 2 см^2 , использовался железный анод, электролит следующего состава: H_3BO_3 — 25 г/л; $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 16 г/л; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — 40 г/л; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 8 г/л; $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$ — <1 г/л; $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ — 1 г/л; Осаждение пермаллоя (FeNi) в поры ТМ необходимо проводить при комнатной температуре электролита, и значению pH 2.8–5.8. Осаждение проводят в потенциостатическом режиме ($U=\text{const}$);

4) селективного удаления медной подложки (H_2O_2 3% 1л; $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 300 г/л; NaCl 50 г/л.);

5) удаления полимерной матрицы с помощью 6 моль раствора едкого натрия NaOH при температуре 60°C в течение 6 ч с последующим выделением взвеси частиц в дистиллированную воду.

В результате была получена в дистиллированной воде взвесь СНЧ, которые могут быть отнесены к коллоидным частицам [10], поскольку наследуют геометрию пор ТМ, т. е. имеют диаметр 100 нм и максимальную длину до 12 мкм (толщина ТМ). Длина СНЧ регулировалась степенью заполнения пор ТМ, которая зависит от времени осаждения. Подобные образцы пермаллоевых СНЧ нами внедрялись в полимерный гель в работе [11].

Для получения равномерного распределения наполнителя в полиметилсилоксановой несущей основе применяли гомогенизатор SH Scientific SH-HZD, в котором образец выдерживался несколько минут.

Реологические измерения проводились на ротационном реометре Anton Paar MCR-301 в режиме колебаний с фиксированной амплитудой 3 %

и переменной угловой частотой $\omega = 0.05\text{--}50\text{ с}^{-1}$ при температуре 22°C (измерительная система «плоскость-плоскость»). Для измерений использовалась специальная магнито-реологическая ячейка из немагнитного материала, магнитное поле генерировалось в направлении перпендикулярно сдвигу. Диаметр верхней измерительной пластины 20 мм, зазор 0.5 мм. Пределы допускаемой относительной погрешности измерений динамической вязкости $\pm 5\%$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С помощью оптической микроскопии была оценена длина полученных СНЧ: 1.3, 6 и 9 мкм. Нами ранее в работе [9] полученные СНЧ были исследованы методом EDX и рентгенофазовым анализом.

Определены соотношения атомов Fe и Ni в СНЧ: Fe: Ni = 46: 54; рассчитанная плотность СНЧ составила 8.4 г/см^3 . Рентгенофазовый анализ образцов свидетельствовал о преобладании кристаллической структуры СНЧ. Обнаруженная кристаллическая структура принадлежит FeNi с ГЦК структурой.

Влияние анизотропии наполнителя на магнито-реологический эффект

Как показано в работе [9], в образцах с более анизотропными СНЧ магнито-реологический эффект более выражен (увеличение вязкости вплоть до 4 раз). Для подтверждения этого в данной работе были синтезированы методом шаблонного синтеза анизотропные FeNi СНЧ длиной 9, 6 и 1.3 мкм. Для сравнения и оценки влияния анизотропии наполнителя построены следующие кривые (рис. 2). Очевидно,

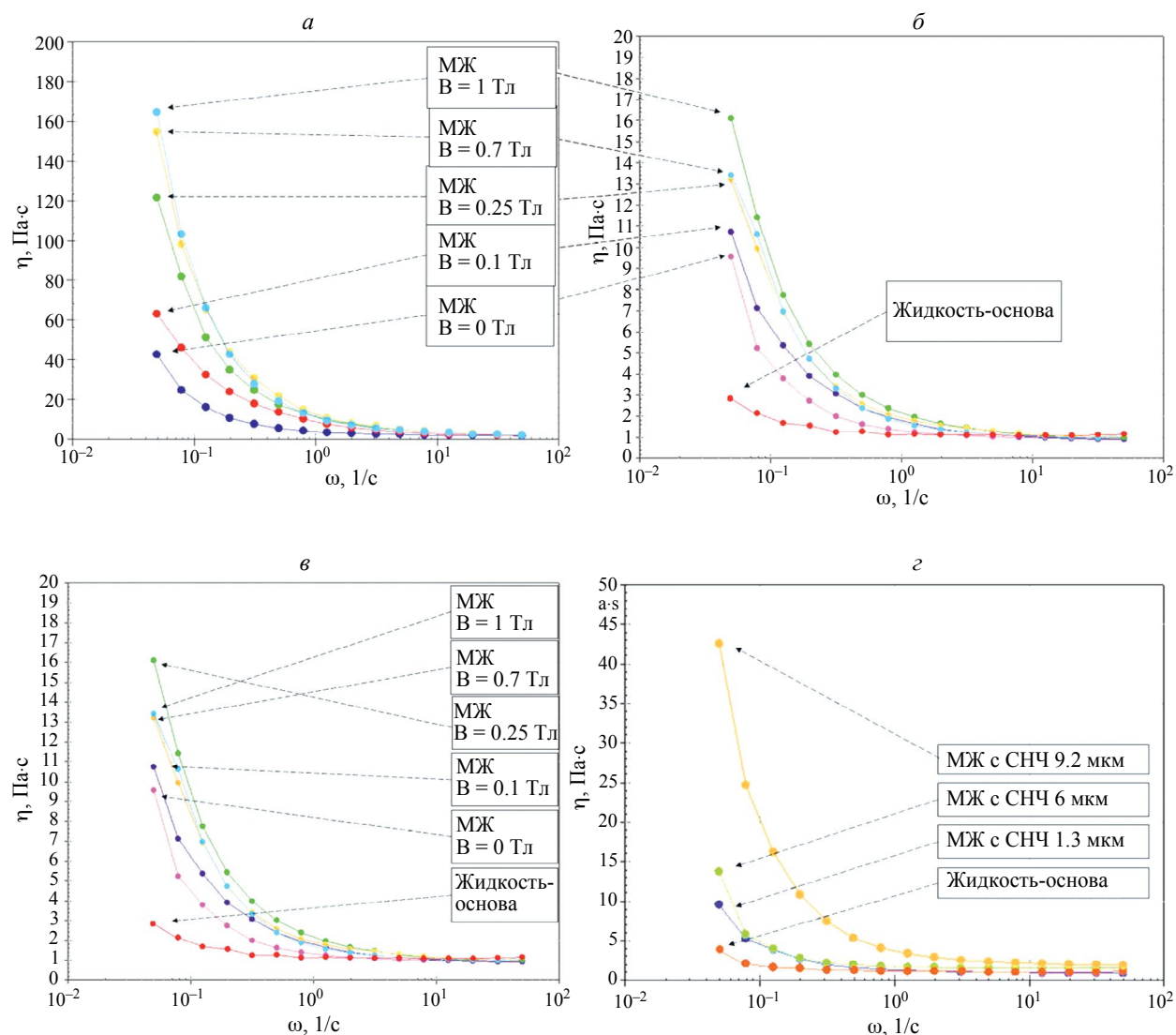


Рис. 2. Зависимость динамической вязкости η от угловой частоты ω для образцов с СНЧ различной длины: 9 (а); 6 (б) и 1.3 мкм (в). Величина напряженности магнитного поля B менялась от 0 до 1 Тл. Сравнение начальных значений вязкости для образцов с разной степенью анизотропии при $B = 0$ Тл (г). Массовая концентрация СНЧ равна 0.25 %.

что магнитное поле перестает влиять для МЖ с СНЧ длиной 1.3 мкм при $\omega = 0.05 \text{ с}^{-1}$, $B = 0.25 \text{ Тл}$ (рис. 2в). Видимо, начиная с $B = 0.25 \text{ Тл}$ поведение МЖ и распределение СНЧ уже не меняется.

У образцов с СНЧ длиной 1.3 и 6 мкм продемонстрирован менее выраженный магнитореологический эффект по сравнению с наполнителем СНЧ длиной 9 мкм. Очевидно, что магнитореологический эффект зависит от анизотропии наполнителя — СНЧ.

Концентрационная зависимость магнитореологического эффекта

При большей концентрации СНЧ растет начальное значение вязкости МЖ, и магнитореологический эффект также более выражен (рис. 3). Для СНЧ длиной 9 мкм наблюдается увеличение вязкости в 2.5 раза по сравнению с начальной вязкостью МЖ и $B = 0 \text{ Тл}$.

В табл. 1 представлена зависимость вязкости МЖ от концентрации n (масс.%) СНЧ длиной 9 мкм при воздействии магнитного поля $B = 1 \text{ Тл}$ для разных угловых частот ω . При всех использованных частотах значения вязкости для $n = 0.5 \%$ примерно в 6 раз больше, чем для $n = 0.25 \%$.

Влияние магнитного поля

Для более анизотропных СНЧ длиной 9 мкм при малой угловой частоте $\omega = 0.05 \text{ с}^{-1}$ получена практически линейная зависимость динамической вязкости МЖ от величины магнитного поля при обоих значениях концентрации СНЧ (рис. 4). Выбор малой частоты обусловлен более выраженным магнитореологическим эффектом.

После снятия магнитного поля наблюдается релаксация структуры МЖ, что проявляется в изменении реологических кривых. Значения вязкости уменьшаются со временем почти до первоначальных значений в случае с наполнителем СНЧ длиной 1.3 мкм (рис. 5).

Показано, что в начальный момент времени для образца МЖ без воздействия магнитного поля вязкость равна почти 10 Па·с; максимальная вязкость 16 Па·с достигалась при наложении $B = 0.25 \text{ Тл}$.

В простейшем случае для всех выше описанных случаев можно записать следующие выражения для одного времени релаксации:

$$\eta(t) = (\eta_0 - \eta_\infty)e^{-\frac{t}{\theta}} + \eta_\infty \tag{1}$$

$$\ln[\eta(t) - \eta_\infty] = \ln(\eta_0 - \eta_\infty) - t/\theta, \tag{2}$$

где η_0 — значение вязкости в момент снятия поля; η_∞ — значение вязкости МЖ при $B = 0 \text{ Тл}$.

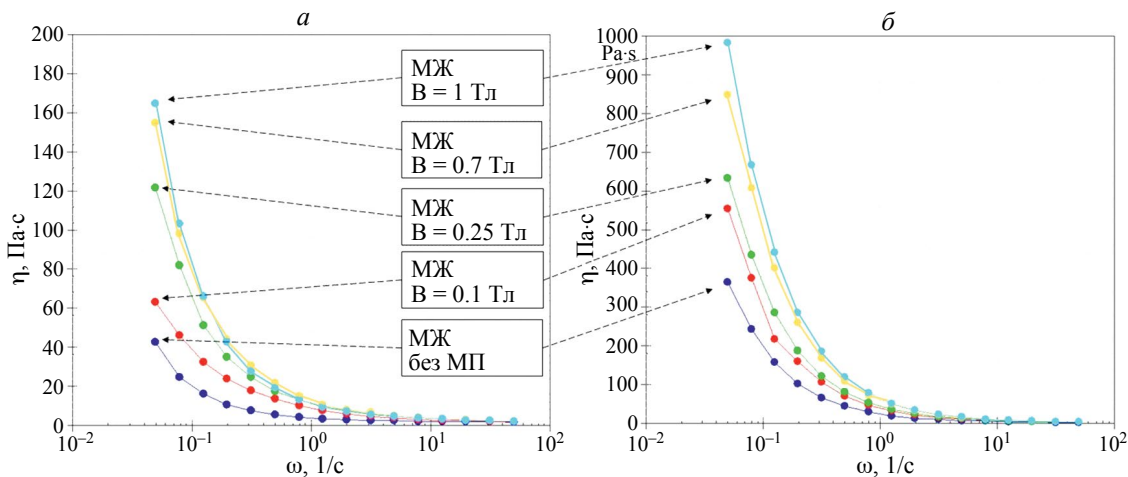


Рис. 3. Зависимость динамической вязкости η от угловой частоты ω для образца с СНЧ длиной 9 мкм при двух значениях массовой концентрации: 0.25 (а) и 0.5 масс.% (б). Величина напряженности магнитного поля B менялась от 0 до 1 Тл.

Таблица 1. Зависимость вязкости МЖ от концентрации СНЧ при наложении магнитного поля $B = 1 \text{ Тл}$ для угловой частоты $\omega = 0.05, 0.08, 0.1, 0.2$ и 0.3 с^{-1} .

η , Па·с	$\omega = 0.05 \text{ с}^{-1}$	$\omega = 0.08 \text{ с}^{-1}$	$\omega = 0.1 \text{ с}^{-1}$	$\omega = 0.2 \text{ с}^{-1}$	$\omega = 0.3 \text{ с}^{-1}$
$n = 0$	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
$n = 0.25$	164	105	67,5	44	29
$n = 0.5$	985	670	442	285	185

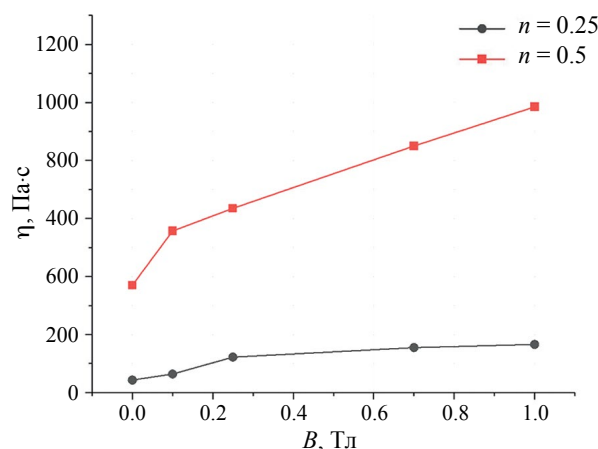


Рис. 4. Зависимость динамической вязкости от величины магнитного поля при частоте $\omega = 0.05 \text{ с}^{-1}$ для СНЧ длиной 9 мкм и двух значениях концентрации СНЧ.

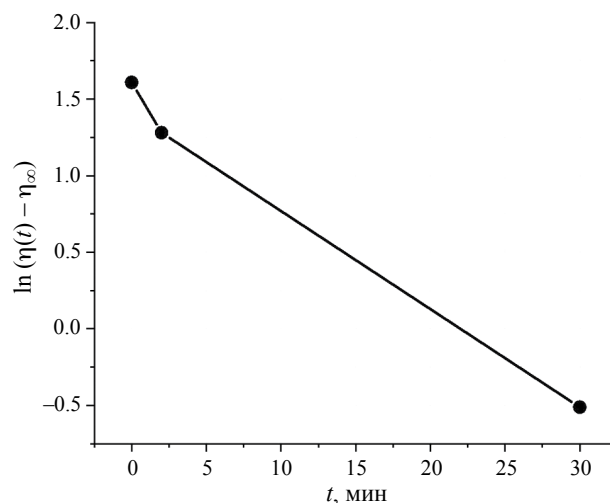


Рис. 6. Зависимость $\ln(\eta(t) - \eta_\infty)$ от времени t .

магнитного поля кривые зависимости вязкости от частоты (рис. 2) сходятся на частотах 10^1 – 10^2 с^{-1} . При этих частотах независимо от величины поля СНЧ не успевают следовать изменениям поля, и вязкость имеет то же значение, что в отсутствии поля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены образцы МЖ с наполнителем в виде пермаллоевых СНЧ с разной степенью анизотропии, синтезированных методом шаблонного синтеза.

Показано, что степень анизотропии СНЧ существенно влияет на величину магнитореологического эффекта, что косвенно свидетельствует о влиянии на время структурной релаксации.

При увеличении массовой концентрации СНЧ растет начальное значение вязкости МЖ, магнитореологический эффект также более выражен: при всех использованных частотах значения вязкости для $n=0.5\%$ примерно в 6 раз больше, чем для $n=0.25\%$.

Проведено предварительное исследование релаксации структуры МЖ с наполнителем СНЧ длиной 1.3 мкм (масс. концентрация равна 0.25%). Оценка времени релаксации дала величину порядка 30 мин.

Показано что, развитый метод шаблонного синтеза СНЧ представляется перспективным для получения различных МЖ с варьируемыми параметрами под конкретные задачи. Понимание процессов релаксации критически важно для оптимизации свойств МЖ и для достижения их максимальной эффективности. Время релаксации играет одну из ключевых ролей для биомедицинских приложений, в электронике и материалах с изменяемыми свойствами.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства просвещения Российской Федерации «Физика наноструктурированных материалов и высокочувствительная сенсорика: синтез,

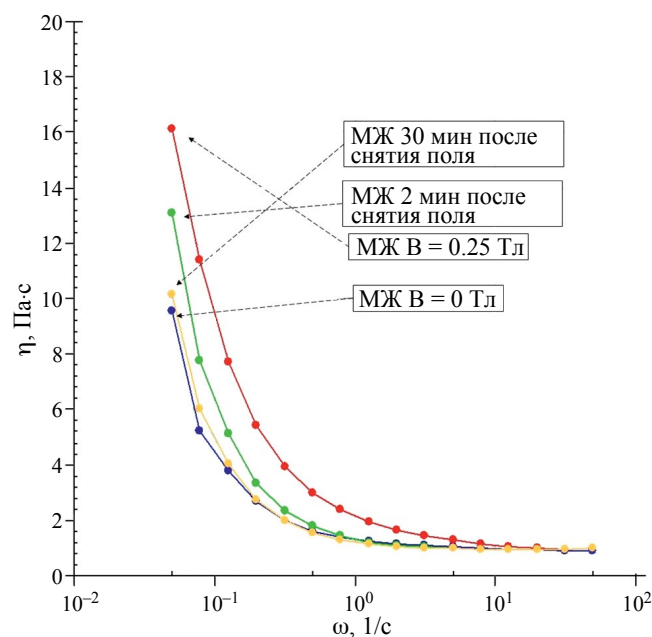


Рис. 5. Зависимость динамической вязкости η МЖ от угловой частоты ω для образца с СНЧ длиной 1.3 мкм: без приложения магнитного поля; при $B = 0.25 \text{ Тл}$; после снятия магнитного поля: через 2 и 30 мин. Масс. содержание СНЧ% = 0.25.

На рис. 6 приведен график зависимости логарифма разности $\ln(\eta(t) - \eta_\infty)$ для МЖ с СНЧ длиной 1.3 мкм и $\omega = 0.05 \text{ с}^{-1}$. Выбрана частота для наиболее выраженного магнитореологического эффекта при $B = 0.25 \text{ Тл}$. Практически линейная зависимость графика позволяет оценить время релаксации $\theta \approx 30 \text{ мин}$.

Схожее по порядку время релаксации можно также оценить исходя из того, что при всех значениях

фундаментальные исследования и приложения в фотонике, науках о жизни, квантовых и нанотехнологиях» (тема № 124031100005-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Такетоми С., Тикатзуми С.* Магнитные жидкости. М.: Мир, 1993. 272 с.
2. *Sütterlin S., Bölke D., Ehresmann M. et al.* // CEAS Space J. 2024. DOI: 10.1007/s12567-024-00539-x.
3. *Sabzi Dizajyekan B., Jafary A., Vafaie-Sefti V. et al.* // Sci. Reports. 2024. V. 14. No. 1. Art. No.1296.
4. *Немцева М.П., Филиппов Д.В., Федорова А.А.* Реологические свойства коллоидных систем. Иваново: ИГХТУ, 2016. 80 с.
5. *López-López M. T., Kuzhir P., Bossis G.* // J. Rheology. 2009. V. 53. No. 1. P. 115.
6. *Ерин К.В., Вивчарь В.И., Шевченко Е.И.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 3. С. 315; *Yerin C.V., Vivchar V.I., Shevchenko E.I.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 3. P. 272.
7. *Zubarev A.Y., Iskakova L.Y.* // J. Magn. Magn. Mater. 2023. V. 588. P. 171448.
8. *Испирян А.Г.* // Наука. Инновации. Технологии. 2018. № 2. P. 49.
9. *Филиппова Ю.А., Папугаева А.В., Панов Д.В. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 12. С. 1813; *Filippova Y.A., Papugaeva A.V., Panov D.V. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 12. P. 1885.
10. *Шлюмис М.И.* // УФН. 974. Т. 112. № 3. С. 427.
11. *Филиппова Ю.А., Бижецкий А.С., Папугаева А.В. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 10. С. 1452; *Filippova Y.A., Bizhetskiy A.S., Popugaeva A.V. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2015. V. 87. No. 10. P. 1483.

Orientational relaxation of ferromagnetic anisotropic colloidal particles in a magnetic fluid

Y. A. Filippova^{1, 2, *}, O. A. Yakusheva¹, A. V. Papugaeva¹

¹Moscow State Pedagogical University, Moscow, 119435 Russia

²Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: yufi26@list.ru

Permalloy rod-shaped anisotropic nanoparticles were used to study orientational relaxation in polymethylsiloxane magnetic fluid. A magnetorheological effect was obtained at different magnitudes and frequencies of exposure to a magnetic field, and the time of structural relaxation after removal of the field was assessed.

Keywords: magnetic fluids, ferromagnetic rod-shaped nanoparticles, magnetorheological effect, relaxation.

УДК 621.3.048

КОМПЛЕКСНОЕ ДИСТАНЦИОННОЕ ДИАГНОСТИРОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ В ИЗОЛЯЦИИ ВЫСОКОВОЛЬТНОГО ОБОРУДОВАНИЯ

© 2024 г. В. А. Голенищев-Кутузов¹, А. В. Голенищев-Кутузов¹, А. В. Семенников^{1, *}, Р. И. Калимуллин¹, Д. А. Иванов¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский государственный энергетический университет», Казань, Россия

*E-mail: camrosebe@gmail.com

Поступила в редакцию 15.07.2024

После доработки 19.08.2024

Принята к публикации 30.08.2024

Разработана методика и система комплексной дистанционной диагностики элементов изоляции высоковольтного оборудования подстанций и линий электропередачи, в том числе опорных, подвесных и проходных изоляторов. В основу системы положен принцип одновременного измерения и последующего анализа набора характеристик частичных разрядов высокочастотным (400—800 МГц) и акустическим (30 кГц) датчиками. Выполнено обследование более 50 экземпляров полимерных (ЛК 70/35) и фарфоровых (ИОС 110/400) изоляторов на двух подстанциях ОАО «Сетевая компания» в процессе их функционирования в рабочем режиме. Получены наборы амплитудно-фазовых диаграмм параметров частичных разрядов, по которым можно определять вид и степень влияния дефекта на объект изоляции. Установлены особенности дефектов для электрических сетей 35 и 110 кВ.

DOI: 10.31857/S0367676524120246, EDN: EUTMCQ

ВВЕДЕНИЕ

Устойчивость функционирования высоковольтного электроэнергетического оборудования во многом определяется работоспособностью его изоляционных элементов [1]. Их старение, перенапряжение в электрической сети, природные воздействия и другие причины сопровождаются возникновением внутренних (полости, трещины, неплотные контакты «металл-диэлектрик») или поверхностных частичных разрядов (ЧР). Они происходят в местах локального увеличения напряженности электрического поля.

Уже несколько десятилетий сами ЧР являются основой одного из главных методов дистанционной диагностики таких элементов, как высоковольтные трансформаторы, кабели, вводы, вращающиеся электрические машины. Регистрация характеристик ЧР основана на таких видах разрядных излучений, как короткие (10^{-6} — 10^{-11} с) электромагнитные импульсы в оптическом и радиодиапазонах и упругие (акустические) импульсы (10^4 — 10^8 Гц) [2—5]. Ранее применение этих методов для проведения диагностики было рекомендовано рядом международных и отечественных стандартов, в т. ч. ГОСТ [6—10]. Однако, на наш взгляд, в этих документах практически не рассматривается проблема диагностики одних из наиболее важных и сложных элементов

высоковольтной изоляции — высоковольтных изоляторов (ВИ), которые являются составной частью линий электропередачи (ЛЭП), подстанций и других элементов высоковольтных сетей [11].

Если в конце XX века внимание исследователей и практиков в диагностировании было разделено между разработкой новых методов дистанционного диагностирования реальных высоковольтных элементов и разработкой теорий электрофизических процессов в них [12], то к настоящему времени интерес сместился в сферу более глубокого изучения электрофизики в модельных дефектах, сформированных в полимерных образцах. Однако сложность процессов старения полимерных диэлектрических элементов и малые размеры дефектов в них не позволили значительно продвинуться в создании универсальной физической модели развития ЧР и, в особенности, поверхностных ЧР. Таким образом, к началу XX века на практике оказалось, что (по крайней мере в России) отсутствует как аппаратура, так и методики надежного дистанционного диагностирования ВИ [13]. Более того, для дистанционной диагностики до сих пор не разработаны предельно допустимые параметры ЧР в ВИ в сетях до 110 кВ и выше, хотя выявленные в них дефекты [14] составляют более 30 % от общего количества дефектов на ЛЭП и подстанциях.

ВЛИЯНИЕ ЧАСТИЧНЫХ РАЗРЯДОВ НА ОБРАЗОВАНИЕ И РАЗВИТИЕ ДЕФЕКТОВ В ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ ИЗОЛЯТОРАХ

В конце 1990-х годов перед коллективом кафедры промышленной электроники Казанского государственного энергетического университета (КГЭУ) была поставлена задача улучшения метрологических, технико-экономических и функциональных возможностей дистанционной диагностики ВИ на ЛЭП и подстанциях на основе использования набора характеристик ЧР. В основу выполненной разработки было положено совместное использование уже известных электронных приборов и узлов, а также самостоятельно изготовленной аппаратуры и программ цифровой записи, обработки и представления параметров характеристик ЧР, измеряемых различными методами [15].

Дистанционную регистрацию импульсов ЧР осуществляли электромагнитным методом (перестраиваемый приемник (10—650 МГц) AOR5000A с антенной H111; акустический приемник SDT270 (20—60 кГц) с антенной Paradish2; электронно-оптический дефектоскоп CoroCAM; тепловизор TESTO 890-2; оригинальный лазерно-электрический измеритель напряженности поля). На основе этих приборов был разработан комплексный метод измерения набора характеристик ЧР одновременно электромагнитным, акустическим и оптическим датчиками с предварительным измерением ряда характеристик ЧР контактными электрическим и лазерно-электрическим методами на эталонных образцах ВИ. Разработанная методика позволила установить наиболее эффективные диагностические признаки для выявления дефектов и неисправностей, а также впоследствии более глубоко изучить электрофизические процессы на дефектах в ВИ [16, 17].

Затем был разработан аппаратно-программный комплекс дистанционного диагностирования ВИ на основе анализа параметров ЧР в стендовом и полевом режимах [18]. В его основу были положены такие параметры ЧР, как интенсивность (q , Кл), количество ЧР за временной интервал, обеспечивающий условие стохастичности процесса ЧР (N_c), напряженность электрического поля на дефекте (E_g , В/м), фазовое распределение интенсивности ЧР и их количества, а также сопоставление относительных значений этих параметров, измеренных электромагнитным и акустическим датчиками на одном и том же ВИ. Основная сложность в этом процессе заключалась в сопоставлении значений этих параметров, измеренных традиционным (согласно ГОСТ) контактными электрическим методом с отключением оборудования от сети и бесконтактными методами, и последующем выстраивании диагностических параметров по достоверности и информативности. Выполнение работы усложнялось не только многозначностью и изменчивостью процессов развития ЧР, но, более того, — сложностью процесса развития

самых дефектов изоляции и их связью с диагностическими параметрами ЧР. Поэтому, на наш взгляд, использование отдельных сформированных дефектов в этом случае мало полезно и только при анализе результатов изучения характеристик ЧР большого количества ВИ каждого вида можно эффективно развивать комплексную систему диагностики.

При обследовании мы изучили два наиболее распространенных в энергосистемах типа ВИ — фарфоровые изоляторы ИОС 110/400 и полимерные ВИ ЛК 70/35. Всего было обследовано более 60 экземпляров, из которых более 40 находились в эксплуатации на подстанциях и ЛЭП. Остальные уже были выведены из работы вследствие дефектности. Однако подробный анализ полученных наборов характеристик ЧР от всех 60 ВИ показал ряд расхождений в их значениях, полученных с помощью различных физических датчиков. Причем наиболее информативными оказались характеристики, полученные с помощью электромагнитных и акустических датчиков [19]. Позднее наш вывод нашел подтверждение в международном стандарте 2016 года [8].

Также нами было установлено влияние осевших на диэлектрических стенках дефектов зарядов предыдущих ЧР в процессе эксплуатации ВИ. Этот эффект ранее был обнаружен только в модельных экспериментах и послужил основой для разработки плазменной модели ЧР [20]. Для объяснения особенностей и противоречий в полученных данных по параметрам ЧР нами также были привлечены основы теории плазмы в твердых телах и теории поверхностных газовых разрядов [21].

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ДЕФЕКТАХ

В современном представлении для ВИ любых видов наиболее опасны дефекты в газовых полостях и неплотных контактах между диэлектриком и электродами. ЧР в них можно условно, в этом случае, отнести к двухсвязному плазменному процессу. Первоначально ЧР в ВИ возникают вследствие ионизации достаточно большого количества свободных электронов на катоде ВИ и последующего их распространения в канале разряда вдоль газового промежутка в стримерном режиме, причем наиболее важной их характеристикой является высокая скорость распространения ($V \sim 10^6$ м/с), на два порядка превышающая скорость дрейфа свободных электронов. Поэтому стример можно отнести к случаю распространения газовой плазмы. Процесс распространения для малых дефектов заканчивается на электрической границе дефекта с поглощением свободных электронов, положительных и отрицательных индуцированных ионов.

С увеличением интенсивности и количества ЧР возникает процесс накопления заряженных индуцированных частиц на диэлектрических поверхностях

(или одной) дефекта, что приводит к изменению суммарной напряженности поля E_g в области дефекта:

$$E_g = (E_i \pm E_a),$$

где E_i — поле индуцированных зарядов, противоположное по знаку приложенному полю E_a .

Вследствие малой электропроводности диэлектрика поле E_i частично сохраняется в интервале между последующими ЧР. После смены фазы приложенного напряжения при 180° поля E_i и E_a становятся одного знака, и интенсивность ЧР значительно возрастает. Их суммы могут достигать значений выше $5\text{--}7$ нКл в интервале фазы $180^\circ\text{--}240^\circ$ E_a . Для дефекта с одной диэлектрической поверхностью (контакт «стержень-оконцеватель») процесс излучения «сверхбольших» ЧР на этом фазовом интервале заканчивается, а для дефекта с двумя поверхностями при дальнейшем увеличении фазы E_a вблизи 360° возникает накопление зарядов ЧР и образование поля E_i противоположного знака (рис. 1).

Нами было установлено, что для обследованных образцов с относительно малыми дефектами ($1.5 \leq q \leq 2.5$ нКл) значения интенсивностей и количества ЧР, измеренные электромагнитным и акустическим датчиками, качественно соответствуют друг другу. Это обстоятельство вполне соответствует положению, что приведенные выше диагностические параметры, в данном случае, определяются физическими свойствами газового канала, в котором распространяются в стримерном режиме импульсы ЧР.

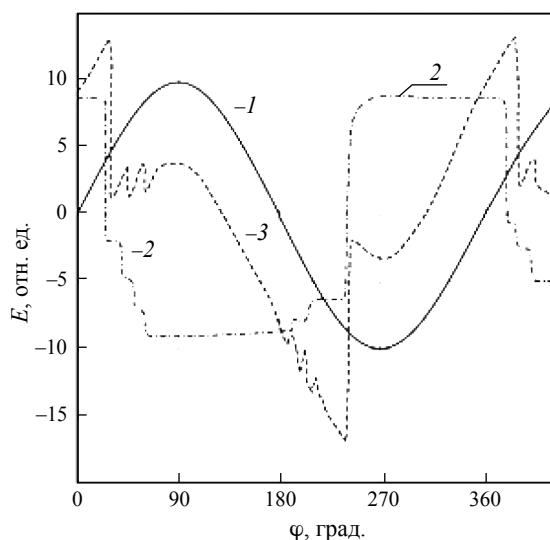


Рис. 1. Диаграмма распределения электрического поля в полости дефекта в зависимости от фазы приложенного поля E_a : 1 — приложение поля E_a в полости дефекта, 2 — поле индуцированных зарядов E_i на диэлектрических поверхностях полости, 3 — суммарное поле в полости $E_g = E_i \pm E_a$.

Также нами было установлено нелинейное возрастание интенсивности сигналов ЧР, детектируемых акустическим датчиком, с ростом дефектов по сравнению с электромагнитным датчиком. На нелинейный характер повышения интенсивности ранее указывалось в монографии В. А. Ушакова [1].

На основе собранных данных по амплитудно-фазовым характеристикам ЧР, полученным лазерно-акустическим методом [22], впервые была построена схема электрофизических процессов в реальных высоковольтных изоляторах для одного периода фазы высокого напряжения. Таким образом, можно полагать, что под действием осевших на диэлектрических поверхностях дефекта индуцированных зарядов возникает согласованное увеличение и соответствующее уменьшение различных ветвей в интенсивности ЧР от различных фаз приложенного напряжения, которые проявляются одинаково при измерениях электромагнитным и акустическим методами соответственно.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЧАСТИЧНЫЕ РАЗРЯДЫ

При накоплении определенного количества индуцированных электронов на части диэлектрической поверхности, соприкасающейся со стримерным пучком в газовой полости дефекта, вследствие диффузии начинается их распространение вдоль диэлектрической поверхности в виде отдельных узких пучков [23]. Пучки взаимодействуют друг с другом посредством кулоновских сил, представляющих собой процесс плазмы твердого тела. В отличие от газовой плазмы в последней все зарядовые компоненты (ионы и дырки) совершают лишь малые колебания относительно положения равновесия, а в качестве подвижных носителей выступает лишь часть индуцированных электронов. Последние движутся в самосогласованном поле в условиях сильного взаимодействия с ионами кристаллической решетки, формирующими их энергетический спектр. Вследствие более высокой температуры, на поверхности полости возрастает и электропроводность, что в целом может приводить к повышенной скорости распространения электронного пучка, сопровождающегося поверхностными частичными разрядами. Такие разряды относятся к разновидности импульсного искрового разряда, который впервые наблюдался еще в 1777 году Лихтенбергом в виде фигур, запечатленных непосредственно на поверхности диэлектрика при сильных разрядах, получивших название «фигуры Лихтенберга». Научное объяснение они получили только в XX веке на основе теории плазмы твердого тела — совокупности заряженных частиц, участвующих в электронном переносе заряда.

Вследствие временных флуктуаций заряда возникают плазменные колебания, электронная частота которых определяется параметрами поверхностных ЧР, а не стримерным процессом, как для обычных

ЧР. Как уже отмечалось в работе [24], поверхностные ЧР представляют собой более сложные и более быстрые процессы (10^{12} В/с — скорость нарастания ЧР), отличающиеся от стримерных и таундсеновских процессов. Времена этих процессов практически совпадают с временами элементарных процессов в плазме [25]. Однако, невзирая на столь большую скорость, процесс образования поверхностных ЧР сохраняет диффузный характер, не переходя в дуговой разряд.

Следует отметить, что в использованном нами физическом плазменном процессе, ранее разработанном для искусственно созданных дефектов [26], уже использовалось понятие «плазменный процесс», а с другой стороны — еще с 1980-х годов для определения параметров ЧР применяли оптическое излучение в ультрафиолетовом (УФ) диапазоне с помощью УФ камер различного типа [27]. В современном представлении в этих приборах, по существу, регистрируется последний завершающий этап процесса разряда на дефекте в ВИ, начинающийся с ионизации подвижных носителей заряда на дефекте, продолжающийся через стримерное перемещение их в газовой полости дефекта, накопление на диэлектрической поверхности дефекта и диффузное распространение вдоль поверхности. На последнем этапе в процессе развития поверхностных ЧР их излучение становится многокомпонентным и многочастотным [28]: от относительно низкочастотных ленгмюровских и ионно-звуковых излучений до ультрафиолетовых и рентгеновских. Поскольку, в целом, излучение имеет нормальную и тангенциальную компоненты относительно поверхности диэлектрика, то это обстоятельство позволяет создавать высокие электрические поля, способствующие как генерации более многочисленных поверхностных ЧР, так и, наоборот, — растеканию зарядов после поверхностных ЧР.

ОСНОВНЫЕ ДИАГНОСТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ МОДЕЛИ ОБРАЗОВАНИЯ ЧАСТИЧНЫХ РАЗРЯДОВ

На основе анализа характеристик ЧР, измеренных стендовым и дистанционным методами одновременно электромагнитным и акустическим датчиками в диапазонах рабочих напряжений (30—40 и 110 кВ) полимерных и фарфоровых изоляторов, были уточнены схемы электрофизических процессов, отображающих текущее состояние ВИ. Согласно предложенной схеме, техническое состояние каждого ВИ, соответственно набору его параметров ЧР, можно отнести к одной из четырех групп. К первой и самой простой группе относятся ВИ как полимерные (ПВИ), так и фарфоровые (ФВИ), в которых электрофизические процессы ЧР ограничиваются распространением подвижных носителей заряда: положительных и отрицательных ионов и электронов,

распространяющихся в стримерном режиме в пределах плоскости дефекта [29].

В соответствии с международными и отечественными стандартами [6—10] к основным характеристикам ЧР относятся: кажущийся заряд (q_k); количество ЧР за определенный временной интервал (N), учитывающий стохастичность разрядных процессов; распределенные количества и интенсивность ЧР по фазам генерации ЧР, согласованным с фазой приложенного напряжения ($q(\varphi)$, $N(\varphi)$).

Главной особенностью изоляторов первой группы (ПВИ) является их идентичное изменение или сопоставление указанных выше параметров, измеренных электромагнитным и акустическим датчиками. Примеры измеренных для одного из представителей ПВИ и ФВИ этой группы диагностических параметров приведены на рис. 2 и 3 соответственно. Диапазон значений интенсивности на рис. 2 ограничен для всех ПВИ и ФВИ значениями $q \leq 1.5\text{--}1.8$ нКл. В этих пределах образцы ПВИ и ФВИ считаются полностью работоспособными, вплоть до следующего планового освидетельствования. На рис. 3 показаны характеристики для дефектного фарфорового изолятора.

Разработанный комплексный метод и устройство вначале были освидетельствованы в стендовом варианте на кафедре промышленной электроники КГЭУ на серии снятых с эксплуатации работоспособных, а также имевших различную степень дефектности полимерных изоляторов типа ЛК 70/35. Ряд ПВИ содержал различные макроразмерные дефекты: сквозные пробой защитной оболочки, разрядные треки вдоль стержней, между стержнем и оконцевателем, что свидетельствовало о наличии серьезных дефектов и невозможности их дальнейшей эксплуатации.

Набор характеристик ЧР, измеренных электромагнитным и акустическим датчиками, показал полное совпадение для измерений обоими методами максимальных фазовых интервалов генерации ЧР и хорошую сопоставимость в значениях интенсивности и количества ЧР, что позволило одинаково оценивать рабочее состояние при освидетельствовании всех ПВИ и отнести их к первой группе.

Ко второй группе отнесены более дефектные ФВИ — образцы с интенсивностью ЧР, не превышающей 3.0 нКл. В этой группе уже более явно начинают проявляться различия в параметрах интенсивности и количества ЧР, измеренных электромагнитным и акустическим датчиками, а также увеличение параметров интенсивности и количества для отрицательных полупериодов приложенного напряжения. При увеличении размеров и интенсивности дефектов возрастает влияние индуцированных полей E_i , наведенных предыдущими ЧР, на диэлектрические поверхности. Причем для определенного предела дефектности структуры характеристики ЧР для обоих видов измерений (акустических и электромагнитных) в целом близки по своим параметрам (рис. 4).

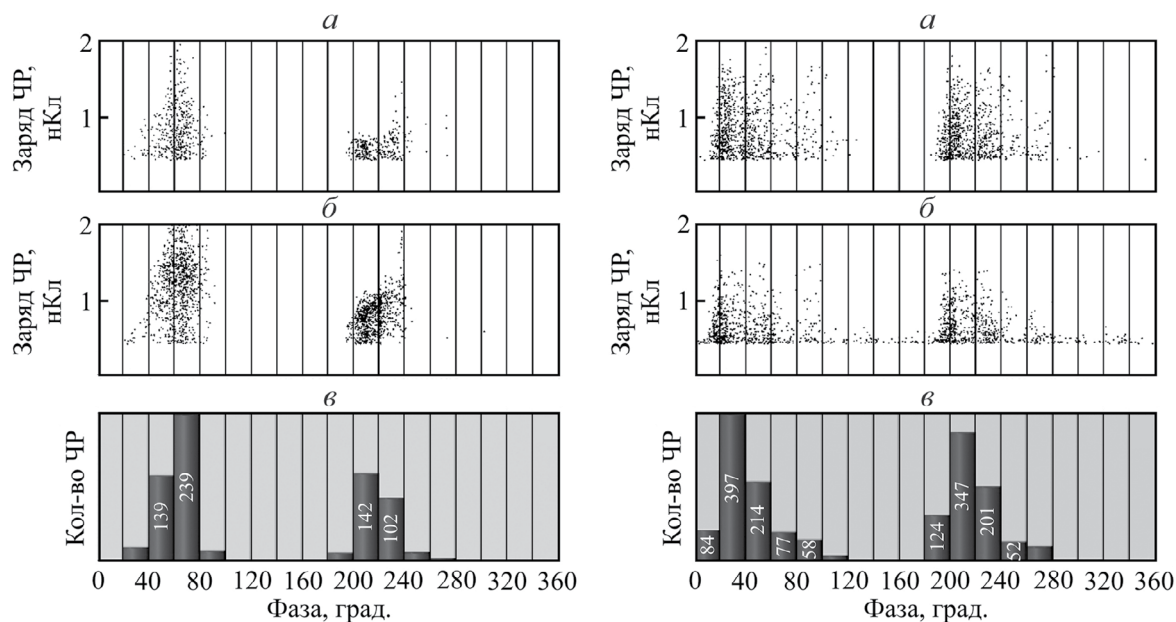


Рис. 2. Амплитудно-фазовые характеристики ЧР, детектированные электромагнитным (а) и акустическим (б) датчиками, и фазовое распределение количества ЧР (в), детектированных электромагнитным датчиком, для бездефектного работоспособного полимерного изолятора (слева), а также для бездефектного фарфорового изолятора (справа).

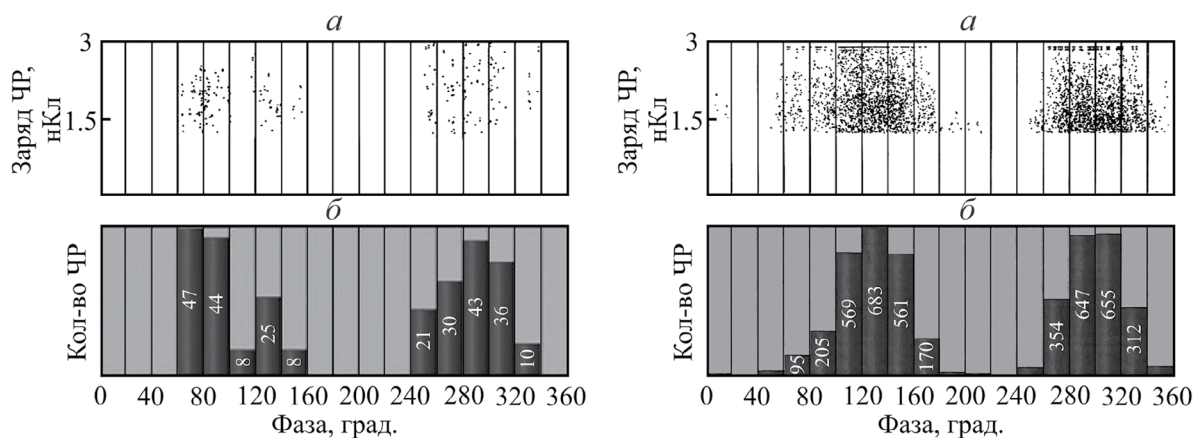


Рис. 3. Амплитудно-фазовые характеристики ЧР (а) и фазовое распределение количества ЧР (б), детектированные электромагнитным (слева) и акустическим (справа) датчиками для дефектного фарфорового изолятора.

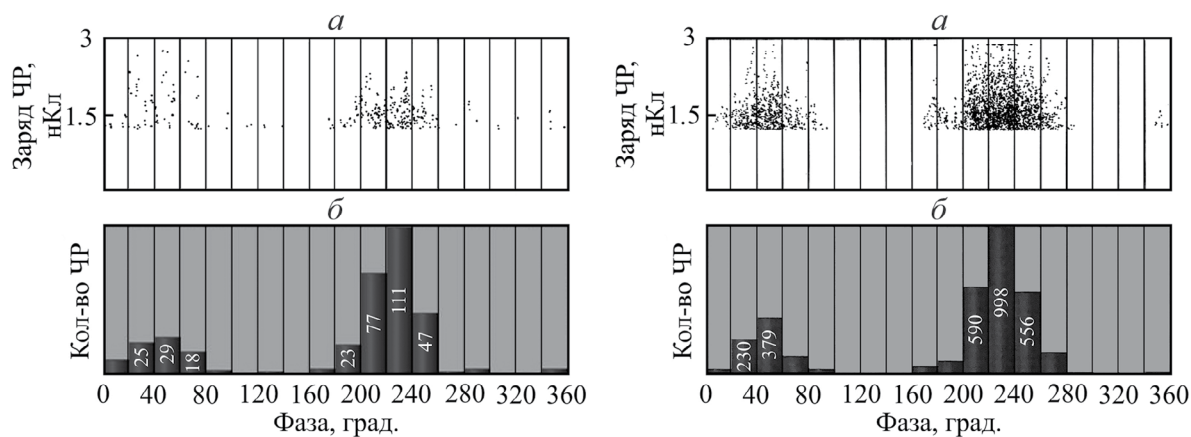


Рис. 4. Амплитудно-фазовые характеристики ЧР (а) и фазовое распределение количества ЧР (б), детектированные электромагнитным (слева) и акустическим (справа) датчиками, для полимерного изолятора, близкого по состоянию к дефектному.

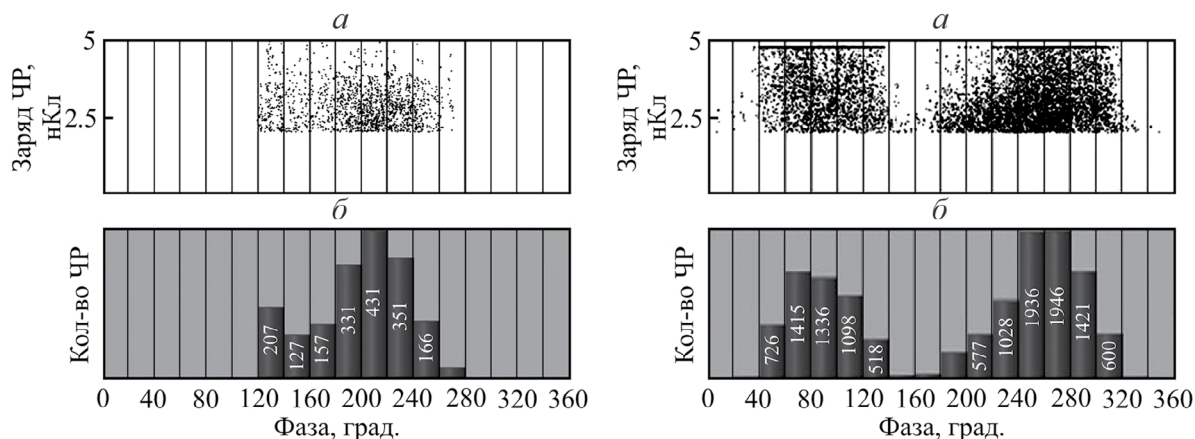


Рис. 5. Амплитудно-фазовые характеристики ЧР (а) и фазовое распределение количества ЧР (б), детектированные электромагнитным (слева) и акустическим (справа) датчиками для дефектного фарфорового изолятора.

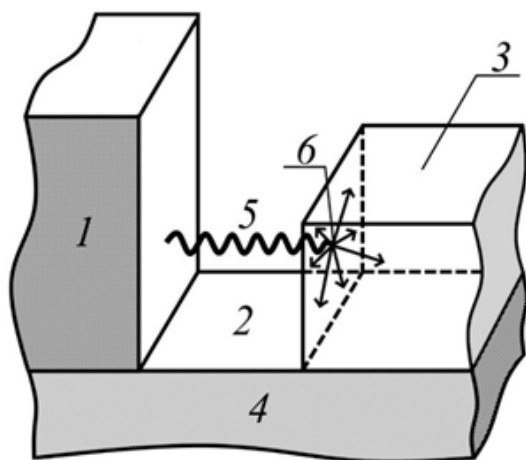


Рис. 6. Конфигурация дефекта между фланцем и оболочкой ВИ: 1 — металлический фланец, 2 — полость дефекта, 3 — защитная диэлектрическая оболочка, 4 — стеклопластиковый стержень, 5 — стример, 6 — распространение ЧР по диэлектрической поверхности дефекта.

Третья группа образцов ФВИ начинается с еще более дефектных экземпляров, реальные параметры характеристик ЧР которых, можно оценивать только при одновременном освидетельствовании их обоими методами. При таком подходе значительное уменьшение количества и интенсивности ЧР, измеренное электромагнитным датчиком (рис. 5), вызвано влиянием поля осевших зарядов от предыдущих ЧР на диэлектрических поверхностях (или одной) дефекта, а резкое увеличение тех же параметров, измеренное акустическим датчиком, — началом распространения потока индуцированных электронов вдоль диэлектрической поверхности (рис. 6). Как отмечалось выше [28], в таком процессе вдоль поверхности дефекта возникает распространение весьма интенсивных акустических импульсов. Их интенсивность и концентрация определяются скоростью распространения вдоль поверхности и прерываются, как указывается в работе [14], возникновением генерации последующего процесса разряда в виде УФ компоненты. Такие образцы мы отнесли к четвертой группе (рис. 7).

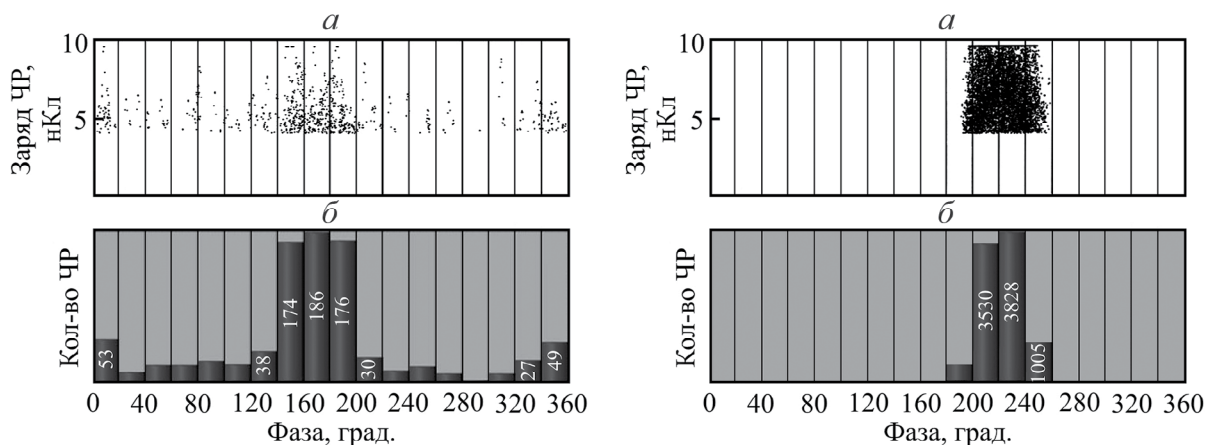


Рис. 7. Амплитудно-фазовые характеристики ЧР (а) и фазовое распределение количества ЧР (б), детектированные электромагнитным (слева) и акустическим (справа) датчиками для дефектного фарфорового изолятора.

Представленные в ней измерения характеристик ЧР, выполненные обоими методами, указывают на наличие дефекта с одной диэлектрической поверхностью и дополнительным снижением интенсивности и количества ЧР, измеренных электромагнитным датчиком. Одновременно измерения, выполненные акустическим методом, наоборот указывают на сужение фазового интервала генерации ультразвуковых импульсов и повышение их интенсивности и количества.

Итак, на основе обсужденных наборов характеристик ЧР образцов ПВИ и ФВИ, распределенных нами в четыре группы по степеням дефектности, было установлено, что все образцы можно отнести к разряду условно работоспособных в условиях приложения нормального рабочего напряжения.

В электрических сетях с рабочим напряжением до 35 кВ, как показывают полученные характеристики ЧР, вполне достаточно для диагностики применения одного из трех наиболее распространенных методов (электромагнитного, оптического (ультрафиолетовая инспекция) или акустического).

Однако для высоковольтных сетей с напряжением 110 кВ и выше, то есть для ФВИ, расположенных в группах три и четыре, имеющих интенсивности ЧР больше 3.4 нКл и, особенно, получивших в процессе эксплуатации поверхностные ЧР со значениями кажущихся зарядов порядка 10 нКл и выше с различным фазовым распределением, необходимо, на наш взгляд, проведение освидетельствования ФВИ одновременно электромагнитным и акустическим датчиками. Использование именно этих двух методов обосновано двумя обстоятельствами. Во-первых, при разработке начального варианта комплексного дистанционного диагностического метода (2008—2010 годы) нами было установлено, что эти методы (электромагнитный и акустический) обладают наибольшей чувствительностью по обнаружению и измерению набора диагностических параметров. Во-вторых, позднее (уже в 2016 году) был издан новый международный стандарт [8], также рекомендующий одновременное использование при обследовании разнообразных высоковольтных изоляционных элементов электромагнитного и акустического датчиков. Однако, на наш взгляд, наиболее важным результатом наших экспериментов по разработке комплексного метода дистанционной диагностики высоковольтных изоляторов в процессе эксплуатации стало обнаружение развития поверхностных ЧР при накоплении осевших зарядов на диэлектрических поверхностях дефекта и их влияния на процессы ускоренного старения изоляторов. При предположении [29] можно сказать, что завершающей стадией поверхностного ЧР является процесс генерации поверхностных плазмонов в широком частотном спектре вплоть до ультрафиолета и мягкого рентгена, но с меньшей энергией. Это обстоятельство подтверждает полученные нами результаты [30], что режим незавершенного поверхностного

ЧР позволяет генерировать наибольшую плотность акустических колебаний даже по сравнению с ультрафиолетовой инспекцией.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, были рассмотрены характеристики высоковольтных полимерных и фарфоровых изоляторов, измеренные в процессе их эксплуатации комплексным методом с одновременным использованием электромагнитных и акустических методов. На основе выполненных обследований на ряде подстанций ОАО «Сетевая компания» установлено, что в сетях до 35 кВ в обоих видах изоляторов (полимерных ЛК 70/35 и фарфоровых ИОС 110/400) оба датчика показали сходные по диагностическим параметрам наборы характеристик ЧР. Причем в этом наборе при рабочих напряжениях электромагнитный датчик обладает значительно большей чувствительностью, что позволило определить пороговую интенсивность ЧР. Однако при увеличении напряжения до 110 кВ и обследовании фарфоровых изоляторов параметры ЧР резко изменяются, что на наш взгляд связано с возникновением поверхностных ЧР при таких напряжениях на боковых диэлектрических поверхностях дефекта. Для этого случая интенсивность ЧР и их количество могут более точно измеряться только акустическим датчиком. Показано, что наиболее опасные дефекты можно более точно определять при одновременном измерении параметров ЧР двумя методами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ушаков В.Я. Изоляция установок высокого напряжения. М.: Энергоатомиздат, 1994. 496 с.
2. Кучинский Г.С. Частичные разряды в высоковольтных конструкциях. М.-Л.: Энергия, 1979. 270 с.
3. Kreuger F.H. Partial discharge detection in high voltage equipment. London, Boston: Butterworths, 1989. 193 p.
4. Вдовико В.П. Частичные разряды в диагностировании высоковольтного оборудования. Новосибирск: Наука, 2008. 156 с.
5. Русов В.А. Измерение частичных разрядов в изоляции высоковольтного оборудования. Екатеринбург: Изд-во УрГУПС, 2011. 368 с.
6. ГОСТ 27.002-2015. Надежность в технике (ССНТ). Термины и определения (с поправкой). Официальное издание. М.: Стандартинформ, 2016.
7. ГОСТ 20074-83 (СТ СЭВ 20074-83). Электрооборудование и электроустановки. Метод измерения характеристик и частичных разрядов. М.: Издательство стандартов, 1983.
8. IEC TS62478:2016 High voltage test techniques — Measurement of partial discharges by electromagnetic and acoustic methods. Technical Specification. 2016.

9. Knowledge rules for partial discharge diagnosis in service: CIGRE TF 15.11/33.03.02. Technical Brochure CIGRE; 226. Paris, 2003.
10. Туржун А.В. // Электроэнергия. Передача и распределение. 2017. № 3(42). С. 120.
11. СТО 34.01-1.3-018-2020 Изоляторы полимерные подвесные и опорные на напряжение 6—750 кВ. Стандарт организации ПАО “Россети”, 2020. 77 с.
12. Heitz Ch. // J. Phys. D. Appl. Phys. 1999. V. 32. P. 1012.
13. Захаров А.А., Голенищев-Кутузов А.В., Федоров Г.С. // Изв. вузов. Пробл. энергетики. 2005. № 11—12. С. 93.
14. Овсянников А.Г. Частичные разряды и диагностирование оборудования высокого напряжения. Новосибирск: Изд. НГТУ, 2023. 256 с.
15. Аввакумов М.В., Голенищев-Кутузов А.В. // Изв. вузов. Пробл. энергетики. 2003. № 5—6. С. 130.
16. Голенищев-Кутузов А.В., Иванов Д.А., Калимуллин Р.И., Семенников А.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 12. С. 1763; Golenishchev-Kutuzov A.V., Ivanov D.A., Kalimullin R.I., Semennikov A.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 12. P. 1502.
17. Голенищев-Кутузов В.А., Голенищев-Кутузов А.В., Семенников А.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 11. С. 1660; Golenishchev-Kutuzov V.A., Golenishchev-Kutuzov A.V., Semennikov A.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 11. P. 1376.
18. Иванов Д.А., Садыков М.Ф., Ярославский Д.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 85. № 11. С. 1596; Ivanov D.A., Sadykov M.F., Yaroslavsky D.A. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2021. V. 85. No. 11. P. 1258.
19. Голенищев-Кутузов А.В., Голенищев-Кутузов В.А., Иванов Д.А. и др. // Изв. вузов. Пробл. энергетики. 2016. № 5—6. С. 87.
20. Callender G., Golosnoy I., Rapisarda P., Lewin P. // J. Phys. D. Appl. Phys. 2018. V. 51. No. 12. Art. No. 125601.
21. Месяц Г.А. // УФН. 2006. Т. 176. № 10. С. 1069; Mesyats G.A. // Phys. Usp. 2006. V. 49. No. 10. P. 1045.
22. Голенищев-Кутузов А.В., Голенищев-Кутузов В.А., Иванов Д.А., Марданов Г.Д. // Изв. вузов. Пробл. энергетики. 2018. Т. 20. № 3—4. С. 99.
23. Коробейников С.М., Овсянников А.Г. Физические механизмы частичных разрядов. Новосибирск: Изд. НГТУ, 2022. 266 с.
24. Rodríguez-Serna J.M., Albarracín-Sánchez R. // Polymers. 2021. V. 13. Art. No. 324.
25. Borghei M., Ghassemi M., Rodríguez-Serna J.M., Albarracín-Sánchez R. // IEEE Trans. Power Deliv. 2021. V. 36. No. 4. P. 2570.
26. Sekii Y. // IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. 2010. V. 17. No. 1. P. 116.
27. Ильина Е.В., Растегняев Д.Ю. // Энергоэксперт. 2014. № 4. С. 70.
28. Pan C., Wu K., Chen G. et al. // IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. 2020. V. 27. No. 6. P. 1951.
29. Голенищев-Кутузов В.А., Абдуллазянов Э.Ю., Голенищев-Кутузов А.В. и др. // В кн.: Новые технологии, материалы и оборудование в энергетике. Т. III. Качество энергоснабжения, энергоэффективность и экология. Казань: КГЭУ, 2018. С. 44.
30. Голенищев-Кутузов В.А., Голенищев-Кутузов А.В., Семенников А.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 12. С. 1823; Golenishchev-Kutuzov V.A., Golenishchev-Kutuzov A.V., Semennikov A.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 12. P. 1894.

Complex remote diagnostics of defects in the insulation of high-voltage equipment

V.A. Golenishchev-Kutuzov¹, A.V. Golenishchev-Kutuzov¹, A.V. Semennikov^{1,*},
R.I. Kalimullin¹, D.A. Ivanov¹

¹Kazan State Power Engineering University, Kazan, 420066 Russia

*e-mail: campoce6e@gmail.com

A methodology and a system for complex remote diagnostics of insulation elements of high-voltage equipment of substations and power transmission lines, including support, suspended and through-pass insulators, have been developed. The developed system is based on the principle of simultaneous measurement and subsequent analysis of a set of characteristics of partial discharges by high-frequency (400—800 MHz) and acoustic (30 kHz) sensors. Using this system, more than 50 specimens of polymer (LC70/35) and porcelain (IOS110/400) insulators were examined during their operating mode. As a result, the amplitude-phase diagrams of partial discharge parameters were obtained, which can be used to determine the type and degree of influence of the defect on the insulation object. The features of defects for 35 and 110 kV electrical networks have been studied.

УДК 535.8

3D-МИКРОСТРУКТУРЫ ДЛЯ ВВОДА ИЗЛУЧЕНИЯ В ФОТОННЫЕ ИНТЕГРАЛЬНЫЕ СХЕМЫ

© 2024 г. Д. А. Колымагин^{1,*}, А. И. Проходцов^{1,2}, Д. А. Чубич¹, Р. П. Матитал¹, А. В. Казанцева¹,
Д. П. Емельянов¹, В. В. Ковалюк^{2,3}, А. Г. Витухновский^{1,4}, Г. Н. Гольцман^{3,5}

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

² Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

³ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия

⁴ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Физический институт имени П.Н. Лебедева
Российской академии наук», Москва, Россия

⁵ Общество с ограниченной ответственностью «Российский квантовый центр», Москва, Россия

*E-mail: kolymagin@phystech.edu

Поступила в редакцию 15.07.2024

После доработки 19.08.2024

Принята к публикации 30.08.2024

Изучены спектральные зависимости созданных методом двухфотонной полимеризации 3D-микроструктур для ввода излучения в диапазоне от 1480 до 1640 нм в фотонные интегральные схемы и выполнено сравнение их параметров с дифракционными решетками.

Ключевые слова: двухфотонная фотополимеризация, прямая (3+1)D лазерная запись, фотонные интегральные схемы, соединители, 3D микроструктуры

DOI: 10.31857/S0367676524120254, EDN: EUKZUT

ВВЕДЕНИЕ

Оптические технологии и развитие фотонных интегральных схем (ФИС-ПИС) произвели революцию в области создания недорогих и высокопроизводительных компонент для устройств передачи и обработки больших объемов данных [1,2] и манипулирования микрочастицами на микроскопических масштабах [3]. Несмотря на все преимущества, совместимость ФИС с оптоволоконными компонентами все еще относительно ограничена. Данные ограничения в основном являются результатом большого несоответствия размеров оптических волокон и планарных фотонных волноводов. Из-за этого ввод и вывод излучения в ФИС с большой эффективностью по-прежнему остается актуальной проблемой. Для решения этой проблемы обычно применяется один из двух типов соединения: «торцевое» соединение, при котором оптоволокна соединяются с волноводами ФИС с торцевой стороны чипа [4]; и «вертикальное» соединение, при котором излучение падает почти перпендикулярно поверхности ФИС и с помощью специальной структуры перенаправляется в волновод ФИС [5]. При «торцевом»

соединении требуется реализация прецизионного совмещения оптоволокон и торцов волноводов ФИС, чтобы обеспечить высокую эффективность соединения. «Вертикальное» соединение, как правило, обладает менее строгими ограничениями по точности совмещения, но может накладывать существенные ограничения на тип падающего излучения. Наиболее распространенной реализацией такого соединения являются дифракционные решетки [6]. Такое соединение обладает преимуществом относительно простотой реализации литографического процесса изготовления и морфологической характеристики структур. С другой стороны, простейшие формы этих структур по своей природе чувствительны к поляризации и длине волны, и для уменьшения влияния этих ограничений требуются тщательное проектирование дизайна структуры.

В данной работе предложена реализация «вертикального» соединения посредством 3D-микроструктур для ввода излучения в фотонные чипы. Также посредством данных структур можно выводить излучение из системы. Наиболее эффективным методом для создания 3D-микроэлементов ФИС является

аддитивный метод двухфотонной фотополимеризации (Direct Laser Writing — DLW-фотолитография). Данный метод основан на инициации фотохимической реакции двухфотонной фотополимеризации (Two Photon Polymerization — TPP), вызванной эффектом двухфотонного поглощения (Two Photon Absorption — TPA) вблизи перетяжки сфокусированного фемтосекундного лазерного излучения [7]. С помощью метода DLW-фотолитографии создаются фотонные микроструктуры, важные для практических применений: устройства на основе массива микролинз [8]; фазовые маски для изменения волнового фронта [9]; соединения фотонных чипов и устройства ввода излучения в чип [10, 11]; фотонные разветвители на их основе [12].

Нами были созданы 3D-микроструктуры для ввода излучения в ФИС. Эффективность 3D-микроструктур для заведения излучения в фотонные чипы была исследована на основе данных пропускания излучения ФИС в диапазоне длин волн от 1480 до 1640 нм.

МЕТОДЫ

DLW-фотолитография

Для формирования полимерных 3D-микроструктур для ввода/вывода излучения использовали метод DLW-фотолитографии, реализованный на базе коммерческой установки Nanoscribe Professional (Nanoscribe, Германия). Реакцию двухфотонной фотополимеризации инициировали фемтосекундным лазерным излучением с частотой повторения 80 МГц на длине волны 780 нм. Излучение фокусировали

высокоапертурным планопохроматическим 63× объективом с числовой апертурой $NA = 1.4$ (Zeiss, Германия). Для DLW-литографии использовали негативный фоторезист для двухфотонной фотополимеризации Nanoscribe Ip-Dip (Nanoscribe, Германия). Полученные образцы проявляли в ацетате монометилевого эфира пропиленгликоля (PEGMA) в течение 25 мин и в изопропиловом спирте (IPA) — 5 мин.

Морфология

Для исследования морфологии структур и получения карты люминесценции использовали конфокальный микроскоп LSM 510 Meta (Zeiss, Германия) с масляным иммерсионным 40× объективом с числовой апертурой $NA=1.3$ (Zeiss, Германия) [13]. Возбуждение люминесценции осуществляли аргонным лазером с длиной волны 458 нм. Для морфологического исследования 3D-микроструктур использовали режим покадрового сканирования и получения Z-стека планарных карт люминесценции. При сканировании размер точечной диафрагмы для конфокальной схемы составлял 100 мкм.

Стенд пропускания

Для определения эффективности ввода излучения в ФИС измеряли спектры пропускания ФИС со структурами для ввода излучения. Спектры пропускания измеряли с помощью экспериментальной установки на основе перестраиваемого в диапазоне от 1480 до 1640 нм лазерного источника излучения (рис. 1). Посредством массива оптических волокон излучение направляли на исследуемую структуру,

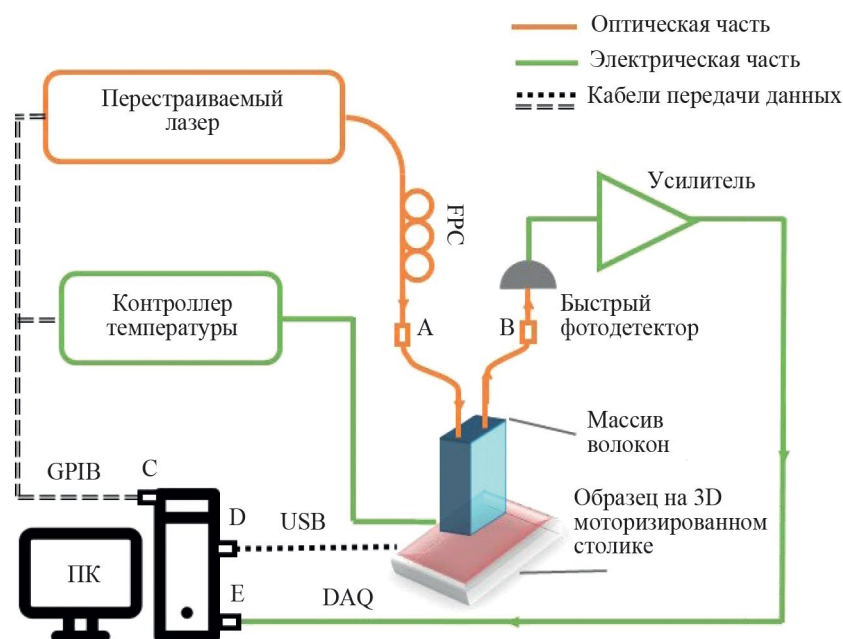


Рис. 1. Схематическое изображение экспериментальной установки для измерения спектра пропускания. Синим цветом, показан путь оптических волокон, серым, электрический, черным, удаленное управление лазером.

закрепленную на подвижном столике с XY-пьезоподвижками, и регистрировали на выходе фотодетектором. Для достижения максимальной мощности на фотодетекторе, исследуемую структуру позиционировали с помощью XY-пьезоподвижек, а также с помощью изменения высоты массива волокон.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Нами был разработан дизайн 3D-микроструктур для ввода/вывода излучения в фотонные чипы, который состоял из трех частей: 1) верхняя часть в виде сегмента сферы, выполняющая роль линзы, согласованной с используемым в работе оптоволоконном с числовой апертурой $NA = 0.2$; 2) адиабатический переход от круглого сечения волноведущей части к прямоугольному сечению; 3) полимерный конус (тейпер) для конвертации излучения из полимерной структуры в планарный волновод из нитрида кремния.

При создании модели 3D-микроструктур для ввода/вывода оптического излучения в ФИС было рассмотрено влияние эффекта полного внутреннего отражения для оптимизации параметров модели, а также учтены геометрические размеры микроструктуры для создания структуры методом прямого (3+1)D лазерного письма в рамках одного литографического (объемного) поля. Для дизайна 3D-микроструктур для ввода/вывода оптического излучения в ФИС рассматривали сферические сегменты толщиной не меньше 1 мкм, и волноведущие части с характерными размерами сечения не меньше 0.5 мкм. Для упрощения расчета структуры использовали адиабатический переход от круглого сечения к прямоугольному в виде сегмента кольца с переменным сечением. Для оценок параметров оптимальных для распространения излучения в 3D-структуре использовали значение коэффициента преломления, равное 1.5, соответствующее показателю преломления экспонированного фотополимера [14]. Угол полного внутреннего отражения для границы фотополимер-воздух равен 41.3° . Это значение в дальнейшем было использовано для оценки связи высоты структуры и размера апертуры. В процессе проведенных оценок было установлено, что для достижения наименьших потерь радиус закругления адиабатического перехода от круглого сечения волноведущей части к прямоугольному сечению должен быть примерно равен диаметру апертуры верхней части в виде сегмента сферы, выполняющего роль линзы. Длина полимерного тейпера для конвертации излучения из полимерной структуры в планарный волновод из нитрида кремния была выбрана равной 50 мкм. На основе разработанного дизайна и выполненных расчетов были подготовлены шаблоны структур 3D-микромикровыводов ввода/вывода оптического излучения в ФИС с квазистационарным переходом от круглого сечения волноведущей части с апертурой большей от 50 до 100 мкм к прямоугольному с сечением 0.5×1 мкм². Далее

была выполнена оптимизация параметров структуры: дистанции между планарными слоями печати от 100 до 400 нм; высоты от 50 до 100 мкм и апертуры — от 18 до 35 мкм (рис. 2).

Тестовый чип для сравнения эффективности структур для ввода/вывода излучения в ФИС был изготовлен на подложке, состоящей из кремния, оксида кремния и нитрида кремния, методами фотолитографии с помощью негативных фоторезистов. На данном чипе было подготовлено два типа структур: 1) дифракционные решетки, совмещенные с планарным волноводом; 2) выходы для 3D-коннекторов, совмещенные с планарным волноводом (рис. 3а). На макетах с выходами для 3D-коннекторов были созданы структуры для ввода/вывода излучения в диапазоне длин волн от 1480 до 1640 нм, с вариацией параметров: высоты (от 50 до 100 мкм) и апертуры (от 18 до 35 мкм) (рис. 3б). Для обоих типов структур были проведены исследования эффективности ввода/вывода излучения.

Морфология 3D-микроструктур для ввода/вывода оптического излучения в ФИС исследовалась методами лазерной конфокальной микроскопии (рис. 4). В ходе исследований были определены величины дистанций смещения 3D-коннекторов относительно планарных волноводов, которые принимали значение не более 0.3 мкм. Также, в рамках морфологических исследований было выявлено, что микроструктуры с высотой от 75 до 100 мкм были сильно деформированы за счет эффекта усадки полимера, при котором все незафиксированные подложкой участки полимера сжимались на величину порядка 10 %. В результате

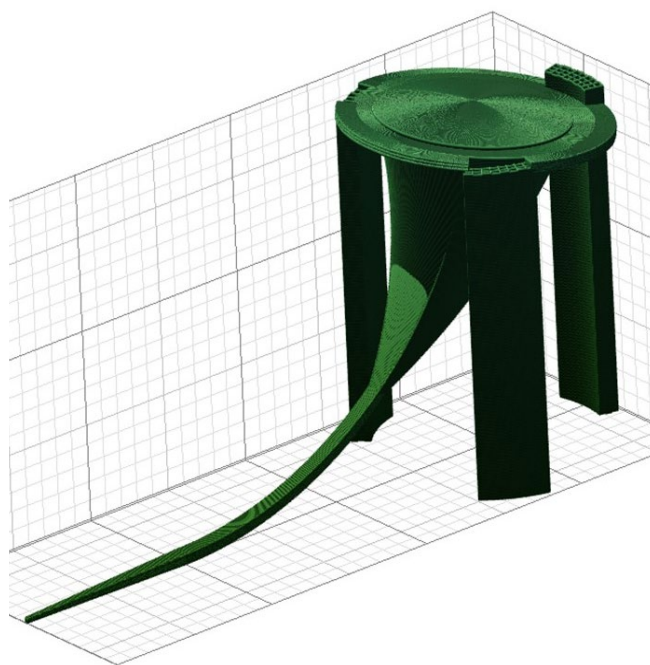


Рис. 2. Модель 3D-коннекторов, подготовленная в программном обеспечении DeScribe.

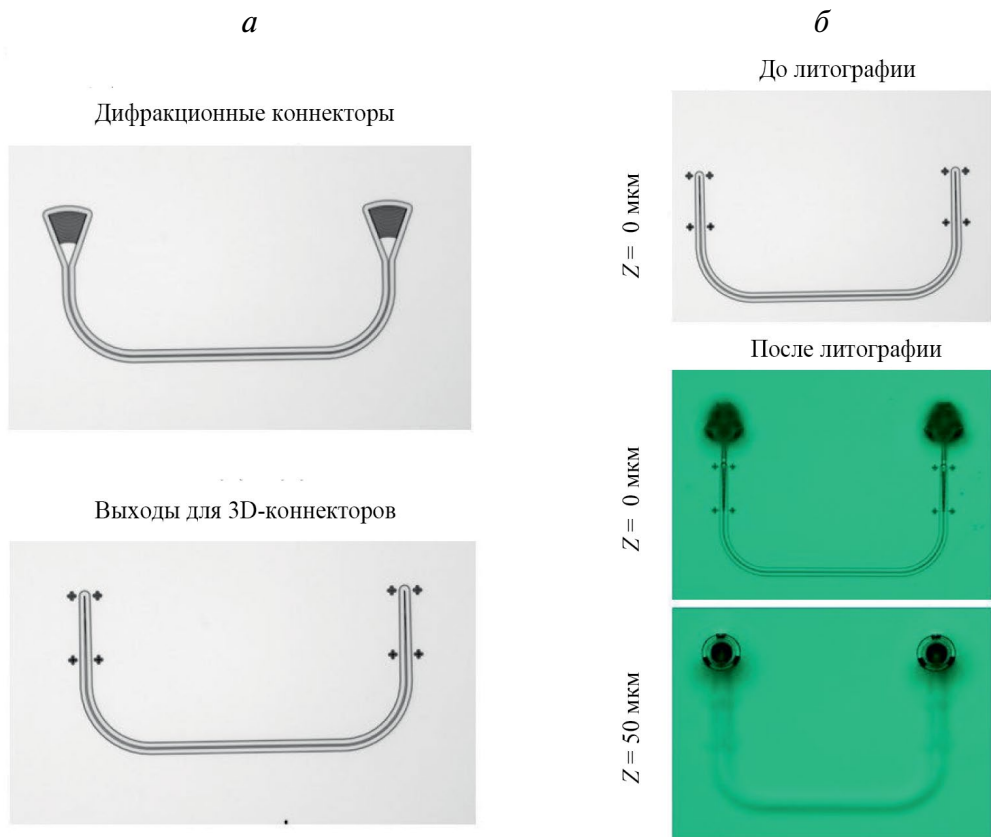


Рис. 3. Изображения фрагментов чипа для исследования эффективности ввода оптических коннекторов, полученные с помощью методов оптической микроскопии. Изображения дифракционных коннекторов и входов для 3D-микроструктур до поведения DLW-фотолитографии (*a*). Изображения выходов для 3D коннекторов до и после прямого (3+1) D лазерного письма (*б*).

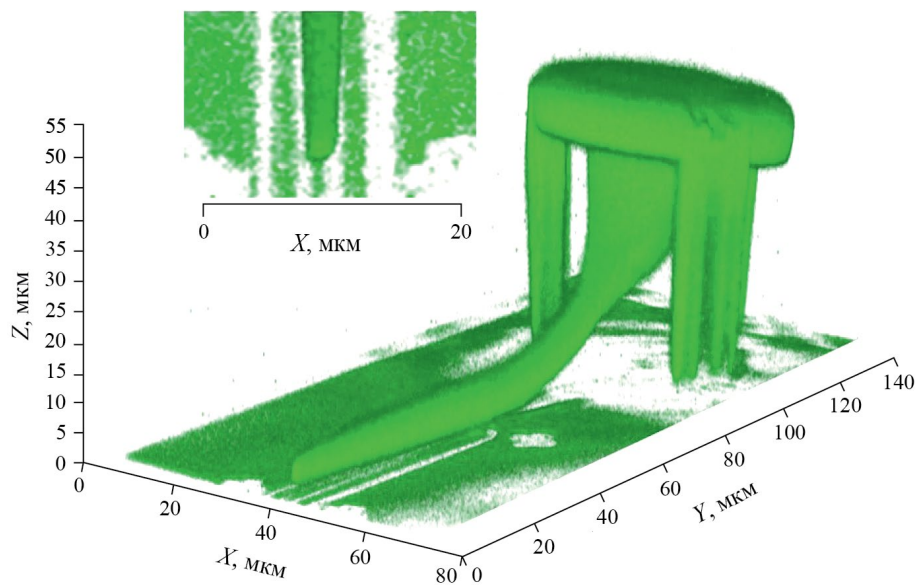


Рис. 4. Изображение с конфокального микроскопа созданных 3D структур.

деформации нарушалась заданная геометрия (выпрямление закругленного участка 3D-коннектора), что существенно влияло на эффективность ввода/вывода излучения 3D-микроструктур.

Эффективность 3D-микроструктур для ввода/вывода оптического излучения в ФИС была исследована с помощью оптического измерительного стенда. Было установлено, что наилучшим пропусканием обладали структуры с высотой 50 мкм, которые были меньше подвергнуты эффекту усадки, описанному выше. Также в ходе исследований пропускания 3D-коннекторов было проведено сравнение эффективности 3D-микроструктур и дифракционных решеток в диапазоне длин волн от 1480 до 1640 нм (рис. 5). Для изготовленных 3D-микроструктур для ввода/вывода оптического излучения в ФИС максимальная эффективность была сопоставима с эффективностью дифракционных коннекторов. Разница пропускания в 1.5 раза определена для прохождения излучения через две структуры и существенно зависит от положения массива оптоволокон относительно подложки. Представленные спектры были получены при положении массива оптоволокон на расстоянии порядка 100 мкм от поверхности тестового чипа ФИС. В результате проведенных исследований было показано, что эффективность ввода/вывода 3D-коннекторов слабо зависит от длины волны падающего излучения по сравнению с дифракционными коннекторами. Разработанный подход в перспективе позволит создавать эффективные элементы ФИС для ввода/вывода излучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, были созданы 3D-микроструктуры для ввода/вывода излучения в ФИС методом DLW-фотолитографии. Показано, что наименьшее влияние эффекта усадки полимера наблюдается для структур (подготовленного дизайна) с высотой не более 50 мкм. Морфология созданных структур была исследована методами сканирующей конфокальной микроскопии. Изучено пропускание 3D-микроструктур ввода/вывода излучения. Изменение эффективности ввода излучения в диапазоне длин волн от 1480 до 1640 нм меняется не более чем на 30 %, а максимальная эффективность ввода излучения полученных структур превосходит эффективность дифракционных решеток более чем в 1.5 раза.

На основе предложенного в данной работе подхода могут быть созданы высокоэффективные спектрально не селективные элементы для ввода излучения с мягкими требованиями к точности совмещения оптоволокон и ФИС. Ослабление требований к точности совмещения оптоволокон и ФИС позволит использовать системы на основе ФИС не только при комнатных условиях, но и в условиях использования с криостатом. Такие системы в перспективе могут быть использованы как для создания высокопроизводительные компонент для устройств передачи и обработки больших объемов данных, так и для квантовых технологий.

Исследования 3D-микроструктур для заведения излучения в фотонные чипы выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда

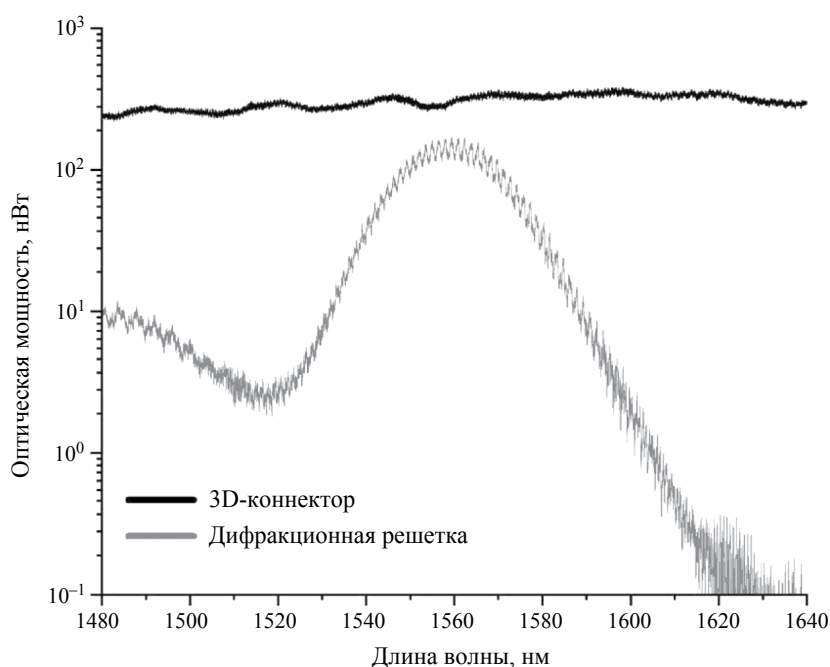


Рис. 5. Графики пропускания коннекторов. Серая кривая пропускание волновода с решеткой. Черная — волновода с двумя изготовленными 3D коннекторами для ввода/вывода излучения.

(проект № 22-79-10153). Разработка технологий прямого лазерного письма выполняется в соответствии с Соглашением о предоставлении из федерального бюджета субсидии № 075-03-2024-117/8 от 23 мая 2024 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jalali B., Fathpour S. // J. Lightwave Technol. 2006. V. 24. P. 4600.
2. Мусорин А.И., Шорохов А.С., Чежегов А.А. и др. // УФН. 2023. Т. 193. № 12. С. 1284; Musorin A.I., Shorokhov A.S., Chezhegov A.A. et al. // Phys. Usp. 2023. V. 66. No. 12. P. 1211.
3. Бессонов В.О., Розанов А.Д., Федянин А.А. // Письма в ЖЭТФ. 2024. Т. 119. № 3–4. С. 257; Bessonov V.O., Rozanov A.D., Fedyanin A.A. // JETP Lett. 2024. V. 119. No. 4. P. 261.
4. Mu X., Wu S., Cheng L., Fu H.Y. // Appl. Sciences. 2020. V. 10. P. 1538.
5. Marchetti R., Lacava C., Carroll L. et al. // Photon. Res. 2019. V. 7. No. 2. P. 201.
6. Cheng L., Mao S., Li Z. et al. // Micromachines. 2020. V. 11. P. 666.
7. Camposo A., Persano L., Farsari M. et al. // Adv. Opt. Mater. 2019. V. 7. No. 1. Art. No.1800419.
8. Matital R.P., Kolymagin D.A., Pisarenko A.V. et al. // Phys. Wave Phenom. 2023. V. 31. No. 4. P. 217.
9. Деменив А.А., Ковальчук А.В., Полушкин Е.А., Шаповал С.Ю. // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 85. № 2. С. 212; Demenev A.A., Kovalchuk A.V., Polushkin E.A., Shapoval S.Yu. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2021. V. 85. No. 2. P. 159.
10. Gehring H., Eich A., Schuck C., Pernice W.H. // Opt. Letters. 2019. V. 44. No. 20. P. 5089.
11. Витухновский А.Г., Звагельский Р.Д., Колымагин Д.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 7. С. 927; Vitukhnovsky A.G., Zvagelsky R.D., Kolymagin D.A. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 7. P. 760.
12. Колымагин Д.А., Чубич Д.А., Шербаков Д.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 12. С. 1695; Kolymagin D.A., Chubich D.A., Shcherbakov D.A. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 12. P. 1779.
13. Matital R.P., Kolymagin D.A., Chubich D.A. et al. // J. Sci. Adv. Mater. Dev. 2022. V. 7. No. 2. Art. No. 100413.
14. Schmid M., Ludescher D., Giessen H. // Opt. Mater. Express. 2019. V. 9. No. 12. P. 4564.

3D microstructures for introducing radiation into photonic integrated circuits

D. A. Kolymagin^{1,*}, A. I. Prokhotsov^{1,2}, D. A. Chubich¹, R. P. Matital¹, A. V. Kazantseva¹, D. P. Emelyanov¹, V. V. Kovalyuk^{2,3}, A. G. Vitukhnovsky^{1,4}, G. N. Goltsman^{3,5}

¹Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University), Dolgoprudny, 141700 Russia

²National University of Science and Technology MISIS, Moscow, 119049 Russia

³HSE University, Moscow, 101000 Russia

⁴Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

⁵Russian Quantum Center, Skolkovo, 143025 Russia

*e-mail: kolymagin@phystech.edu

One of the ways to implement high-performance data transmission and processing systems is photonic integrated circuits with improved optical input. The work examines the spectral dependences of 3D microstructures created by two-photon polymerization for inputting radiation in the range from 1480 to 1640 nm into photonic integrated circuits and makes a comparison with diffraction gratings.

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